УДК 536:669

Касіяненко В.Х.[1]

ЕЛЕКТРОННА БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АПАТИТОПОДІБНИХ СТРУКТУР КАЛЬЦІЯ

[1] Вінницький національний технічний університет;

Анотація

Методом рентгенівського спектрального аналізу досліджено поведінку локальної електронної густини на атомах кисню, кальцію і фосфору при ізоморфних заміщеннях аніоних груп.

Ключові слова: апатити, енергія зв'язку, ізоморфне заміщення, аніонна группа, рентгенівські спектри.

Abstract

The behavior of local electron density on oxygen atoms of calcium and phosphorus during isomorphic substitution of anionic groups was investigated by the method of X-ray spectral analysis.

Keywords: apatites, binding, energy, isomorphic substitution, X-ray spectra.

Вступ

В даній роботі досліджено вплив аніоних ізоморфних заміщень в апатитоподібних структурах кальція на їх електронну будову. Спектральними методами виявлені зміни в електронній підсистемі з'єднань: $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(VO_4.)_xY$; Y=OH,F,C l(x=0,1,3,5,6)

.

Результати дослідження

В таблиці 1 представлені енергії зв'язку основних рівнів досліджуваних з'єднань.

Таблиця 1.

зразок	Ols	Ca2s	$Ca2p_{3/2}$	$Ca2p_{1/2}$	P2p
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	531.2	439.2	347.3	-	133.3
$Ca_{10}(PO_4)_5(VO_4)(OH)_2$	531.2	439.2	347.3	-	133.4
$Ca_{10}(PO_4)_3(VO_4)_3(OH)_2$	531.0	439.0	347.2	-	133.2
$Ca_{10}(PO_4)(VO_4)_5(OH)_2$	530.2	438.8	346.8	-	132.8
$Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$	530.1	438.7	346.8	-	-
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	531.5	439.2	347.5	351.1	133.6
$Ca_{10}(PO_4)_5(VO_4)F_2$	531.4	439.4	347.6	351.1	133.4
$Ca_{10}(PO_4)_3(VO_4)_3F_2$	531.3	439.2	347.2	350.8	133.5
$Ca_{10}(PO_4)(VO_4)_5F_2$	530.3	438.7	347.1	350.7	133.5
$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	531.7	439.2	347.6	351.2	133.5
$Ca_{10}(PO_4)_5(VO_4)Cl_2$	531.2	439.2	347.4	351.0	133.6
$Ca_{10}(PO_4)_3(VO_4)_3Cl_2$	531.2	439.2	347.7	351.2	133.3
$Ca_{10}(PO_4)(VO_4)_5Cl_2$	530.3	439.1	347.1	350.7	133.5
$Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$	530.1	438.8	347.0	350.5	-

Енергія зв'язку наведена відносно E(Cls)=285.0eB

Спектри валентної полоси вказаних з'єднань (рис.1) мають мало інтенсивну структуру, що можна пояснити малою величиною перерізу фотоіонізації валентних електронів для даного інтервалу випромінювання [1].

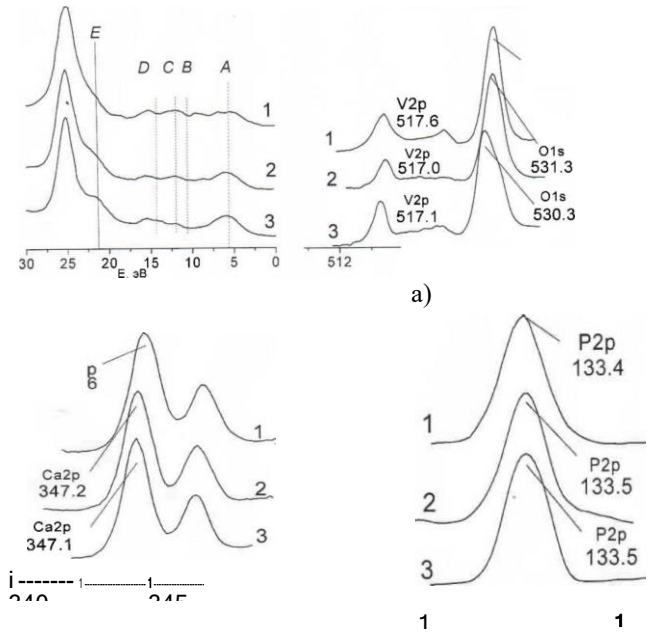

Рис. 1. Рентгенівські спектри з'єднання $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(VO_4)_xF_2$, (1-x=1;2-x=3;3-x=5). а) валентної полоси; б) основних рівнів.

Головний максимум лінії 01_s кисню не виявляє помітного зміщення, в той час як $Ca2p_{3/2}$ лінії зміщується в сторону більших значень енергії на 0,5 еВ, а лінія $P2p_{1/2}$ не змінює енергії зв'язку[2]. Це означає, що при заміщеннях 1,2,3 відбувається невеликий зсув по енергії зв'язку електронних рівнів Са і Р. Це означає, що електронна структура $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(VO_4)_xY$ зазнає суттєвих зміні свідчить про появу нових енергетичних станів Са і Р. $Ca2p_{3/2}$ зміщується в сторону менших енергій зв'язку, що очевидно дає можливість зробити висновок про те, що кристалічна решітка «розрихляється».

При заміні п'яти аніонних груп відбуваються ще більш помітні зміни в електронній структурі апатиту. 01_s лінія зсувається на 0,5еВ в сторону менших енергій зв'язку. Це означає, нові кисневі стани мають помітно більший негативний заряд на атомах, що свідчить про значні зміни в кисневому оточенні атомів кальцію і ванадію в кристалічній решітці.

Таким чином, для двох різних рядів з'єднань із фторо- і хлоровмісними спостерігається практично однакова поведінка локальної електронної густини на атомах кальцію і фосфору при зміні кількості аніонних груп, що свідчить про незалежність електронної структури від типу аніонних груп.

Висновки

Дослідження зміни в електронній підсистемі при ізоморфних аніонних заміщеннях. $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(VO_4)_xY$; Y=F, Cl(x=0,1,3,5,6). Для усіх досліджуваних з'єднань спостерігається особливість валентної полоси в прифермієвській області.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Карбовский В.Л.. Электронное и атомное строение апатитов и апатитоподобных структур: дис. доктора физ.-мат. наук 01.04.07 / Карбовський Владимир Леонидович. — К., 2005. — 313 с.

2. Карбовский В.Л., Сорока А.П., Касияненко В.Х., Шпак А.П. Электронно-енергетический ландшафт валентных електронов арсенатных апатитов кальция и кадмия // Доповыды НАН Украъни – 2011, №5, с. 99-107.

Касіяненко Василь Харитонович – док.фіз.-мат. наук, професор кафедри загальної фізики, Вінницький національний технічний університет, Вінниця

Kasianenko Vasyl Kharitonovich - doctor of physical and mathematical sciences, Professor of the Department of General Physics, Vinnitsa National Technical University, Vinnytsia