تهیه مونوکریستالهای فلوئورو آپاتیت کلسیک که شامل مقدار اندکی از ایونهای Mn^{2+} است و بررسی بوسیله لومی نسانس و RPE

نوشتهٔ :

ترابعلی براتعلی

دانشیار دانشکده علوم

چکیده :

مونوکریستالهای فلوئورو آپاتیت کلسیک که درآنها مقدار اندکی از ایونهای Mn^{2+} بجای Ca^{2+} قرار گرفته است بااستفاده از روش سنتز تهیه شد. این روش موجب می‌شود که بتوان تمرکز ضعیفی از لحاظ مواضع خالی در طول محور سنر مارپیچی بدست آورد. دراین شرایط بررسی طیفی و RPE نشان می‌دهند که ایونهای Mn^{2+} فقط در مواضع Ca(I) قرارمی‌گیرند[۱].

میدانیم که فلوئوروآپاتیت کلسیک $Ca_{۱۰}(PO_{۴})_{۶}F_{۲}$ (گروه فضایی $P6_3/m$) دارای دو نوع وضعیت کاتیونی است: چهار موضع Ca(I) باتقارن C_s وشش موضع Ca(II) باتقارن C_{1h} در هر واحد شبکه [(۲) و (۳)] .

در بررسیهای ریان(٤) و وارن [(٥)و(٦)] روی آپاتیت‌هایی که درآنها مواضع خالی نسبتاً زیاد است(استخلاف جزئی، غیر استوکیومتری) مشاهده شده‌است که ایونهای Mn^{2+} میتوانند در هر دوموضع قرارگیرند.

دراین مقاله به‌تعیین ایونهای Mn^{2+} در شبکه مونوکریستال فلوئورو آپاتیت که مواضع خالی‌آن کم‌است بااستفاده ازیک‌روش سنتز جدید می‌پردازیم.

کریستال از پودر فلوئور وآپاتیت حاصل از واکنش فسفات‌تری کلسیک انیدرید β بسیار خالص(۷) وفلوئورور کلسیم خالص(۸) در ۱۲۰۰°C واتمسفر آرگون خالص مطابق واکنش:

$$۳Ca_۳(PO_۴)_۲ + CaF_۲ \longrightarrow Ca_{۱۰}(PO_۴)_۶F_۲$$

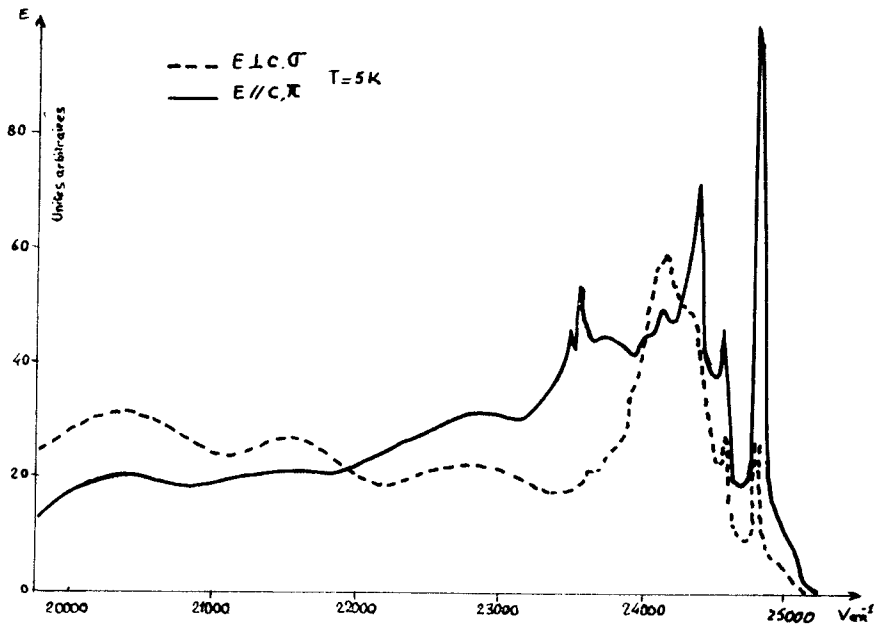
تهیه شد.

آپاتیتی‌راکه بدین ترتیب تهیه شد بحالت ذوب درآورده وآنگاه ایونهای Mn^{2+} را باافزودن‌فلوئورورمنگانز (II)وارد کردیم، سپس کریستال‌را باروش‌چشرالسکی Czochralski در ۱۶۵۰°C در آتمسفر آرگون خالص ودرمجاورت مقدارکمی فلوئورورکلسیم برای جبران نقصان بوسیله تبخیر، تهیه کردیم.

---

(۱) - excitation تحریک

بررسی بوسیله آنالیز شیمیائی، دیفراکسیون اشعه X واندازه‌گیری‌دانسیته این بلورنشان میدهد که یک فلوئورو آپاتیت استوکیومتریک میباشد و۹/۰٪ ایونهای Ca^{2+} بوسیله Mn^{2+} جایگزین شده‌اند.



شکل ۱- طیف تحریک Mn^{2+} در بلور فلوئورو آپـــاتیت

این بلور بوسیله لومی‌نسانس وبوسیله RPE بررسی‌شد .

بررسی بوسیله لومی‌نسانس بااستفاده از طیف صادره وتحریک در نور قطبی انجام‌گرفته است.

طیف صادره، بوسیله تاباندن اشعه ماوراء بنفش $2537A^{\circ}$ ایجادگردید وفقط هنگامی‌قابل مشاهده بود که میدان‌الکتریکی E وابسته به‌تابش به‌محور C واحد شبکه (پلاریزاسیون σ) عمود بود. این طیف بصورت یک نوار پهن نامتقارن‌ظاهر می‌شود که بین $5300A^{\circ}$ و $5400A^{\circ}$ قرار دارد، ودر حدود $5780A^{\circ}$ متمرکز یافته است، وفاقدهرگونه سازمان می‌باشد: فلوئورسانس معرف آنست که ایون Mn^{2+} در محل Ca(I) قرارگرفته است(٤) .

فقدان طیف هنگامی که میدان الکتریکی E موازی باحورC(پلاریزاسیون π) است، نشان می‌دهد که دراینجا مرکزهای X که وارن یافته‌است (٥) موجود نیست: این مرکزها بوسیله یک باند پولاریزاسیون π که در $7200A^{\circ}$ متمرکز است مشخص می‌شوند(٤).

طیفهائی که در پولاریزاسیون σ وپلاریزاسیون π بدست آمد(شکل ۱)، تعبیر آنها ، وهمچنین مقادیری که ریان (٤) منتشر کرده در جدول زیر درج‌گردیده است. برخلاف مشاهدات این مؤلف در پولاریزاسیون π بالاتراز $20000cm^{-1}$ باند تحریک وجود ندارد.

علاوه براین جدول نشان می‌دهد ، که عبور $^6A_1 \longrightarrow {}^4E(^4G)$ بایک انرژی دوتایی ۲٤۷٦٤ و $24766cm^{-1}$ مشخص کنندهٔایون Mn^{2+} واقع دریک موضع Ca(I) متناظر است(٤)وبالاخره عبورانرژی $2494.cm^{-1}$ که مشخص کننده ایون Mn^{2+} در موضع Ca(II) است مشاهده نمی‌شود (٤).

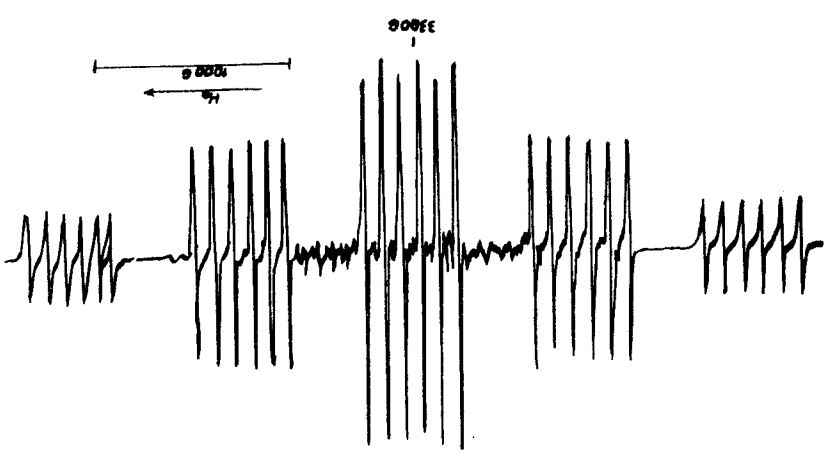
محاسبات نظری براساس پارامترهای انتشار یافته درباره ایون Mn^{2+} و بااحتساب نتایج تجربی انجام گرفته است(۹).

بااستفاده از رزونانس پارامغنیتیک الکترونی میتوان تعبیر دقیقتری یافت. طیف RPE (شکل ۲) مونوکریستال فلوئوروآپاتیت مزبورکه موازی قرار دادن محور C آن باحوزه مغناطیسی $\vec{B}$ بدست‌آمده است اساساً از ٥دسته که هریک

جدول

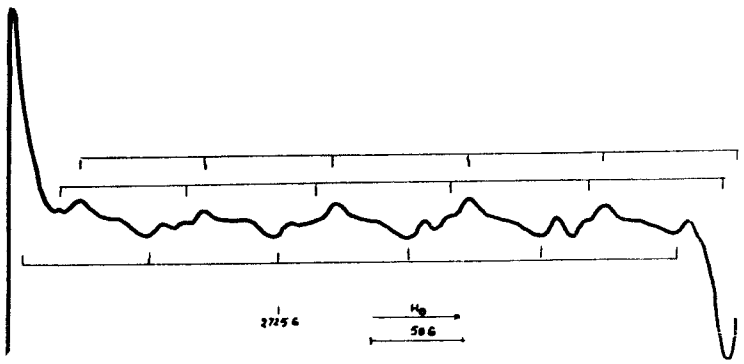
انرژی محاسبه شده (cm^{-1})	حالت	انرژی بنابرنظریه ریان(٤)	پلاریزاسیون	شدت	انرژی (cm^{-1})	مواضع اصلی (A°)
٢٠٤٧٠	$^4T_1(^4G)$	٢٠٥٣٠	σ	متوسط، پهن	٢٠٤٠٠	٤٩٠٠
»	»	٢١٦٩٠	σ	متوسط، پهن	٢١٥٠٠	٤٦٥٠
		—	np	متوسط ، پهن	٢٢٩٠٥	٤٣٦٥
		٢٣٣٤٠	np	ضعیف	٢٣٤٧٣	٤٢٥٩
		—	np	متوسط	٢٣٥٧٣	٤٢٤١
٢٤١١٠	$^4T_2(^4G)$	٢٣٦٩٠	np	متوسط ، پهن	٢٣٧١٨	٤٢١٥
		٢٣٩٢٠	σ	خیلی ضعیف	٢٣٨٧٧	٤١٨٧
		—	π	خیلی ضعیف	٢٤٠٢٠	٤١٦٢
		٢٤٢٠٠	σ	قوی ، پهن	٢٤١٢٤	٤١٤٤
		٢٤٣٩٠	π	قوی	٢٤٣٣٦	٤١٠٨
		٢٤٥٧٠	np	قوی	٢٤٥٢٧	٤٠٧٦
		٢٤٧٧٠	π	خیلی‌قوی	٢٤٧٧٦	٤٠٣٥
٢٤٧٧٠	$^4E(^4G)$	٢٤٧٧٠	π	خیلی قوی	٢٤٧٦٤	٤٠٣٧
—	—	٢٥٠٩٠	np	خیلی ضعیف	٢٤٩٩٥	٤٠٠٠

np = non Polarisée



شکل ٢- طیف RPE یک نمونه فلوئورو آپاتیت که محور C آن موازی با حوزه مغناطیسی $\vec{B}$ می‌باشد .

شامل ٦ خط(Raie) می‌باشد تشکیل گردیده‌است،و مشخص کننده‌ایون Mn^{2+} که‌درموضع Ca(I) قرار دارد،می‌باشد. درشکل ٣ قسمتی از مرکز طیف را که درآن سه‌تایی‌هائی بافواصل V_0Gs دیده می‌شود بزرگ (آگراندیسمان) کرده‌ایم. این سه‌تایی‌هارا نمی‌توان بااجتماع دوتائیها [بافوصل $9\frac{1}{2}Gs$ و مشخص کننده ،یونهای Mn^{2+} درموضع



شکل ۳- مرکز طیف RPE در شکل ۲.

Ca(II)] ویک تائیها [بافوصل V_0Gs ومشخص کننده یونهای Mn^{2+} در موضع Ca(II) که درنزدیک مرکز X قرار دارند] تعبیر کرد

برعکس میتوان آنرا بصورت تأثیر متقابل ایون Mn^{2+} بایک یون مجاور که گشتاور مغناطیسی هسته‌ای آن $I=1$ است یا بادو ایون مجاور که فواصل متساوی وگشتاور $I=\frac{1}{2}$ در نظرگرفت وسه‌تائی مزبور را تعبیر کرد. در ساختمان فلوئورو آپاتیت دیده می‌شود که دواتم فسفر در صفحه‌های $z=\frac{1}{4}$ و $z=\frac{3}{4}$ قرار دارند و گشتاور آنها برابر $\frac{1}{2}$ است. وجود این دواتم باآنکه ازایون Mn^{2+} (صفحه $z=\frac{1}{2}$) دوراند (۳/۲ و ۳/۶ A°) می‌تواند تأثیر متقابل راکه برای تعبیر سه‌تائی‌ها لازم است ایجاد کند.

منابع

1) T. Baratali, J.C. Heughebaert, J. Seriot et G.Montel, Comptes rendus , 282 , Serie C, 1976, p. 31 – 33.

2) St. Naray - Szabo, Zeit., Krist., 75,1930, p. 387 – 398.

3) P.D. Johnson, dans Luminescence of Organic and Inorganic Materials , edité par H.P.Kallmann et G.M.Spruch, Wiley, New Kork, P. 563 a 575.

4) F.M.Ryan, C. R.Ohlmann, F.Murphy, R.Mazelsky, G.R. Wagner et R.W. Warren, Physical Review, B, (7), 1970, p. 2341 – 2352.

5) R.W.Warren, Physical Review, B.Z,(11), 1970, P. 4383 – 4388.

6) R.W.Warren et R. Mazelsky, Physical Review, B, 10, (1), 1974, p. 19 – 25.

7) J.C.Heughebaert et G.Montel, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970 d. 2923 – 2924.

8) G. Petit - le - du, Rev. Intern. Hause Temperatures et Refractaires , 7, 1970, p. 100-105.

9) J. Seriot, These de Doctorat ès - Sciences physiques, Lyon, 1975.

10) MM. pierre Miahle et Bernard Tribollet de l' Université Claude - Bernard de Lyon, nous ont aidés pour la réalisation et l' interpréattion des spectres de RPE.