

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

Estudio por espectroscopía infrarroja de hidroxilapatitas y derivados

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Pedro Félix González Díaz

Madrid, 2015

T1

544
GON

INSTITUTO DE OPTICA
"DAZA DE VALDES"
C. S. I. C.
MADRID



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322355894

b 2360914X

i 35036643

ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA
DE HIDROXILAPATITAS Y DERIVADOS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro 3.30.63

*Memoria presentada por
PEDRO FELIX GONZALEZ DIAZ
a la Facultad de Ciencias
Sección de Químicas, de la
Universidad Complutense de Madrid
para aspirar al
Grado de Doctor*

Madrid, Mayo, 1974

A Paquilla.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo se ha realizado en el Laboratorio de Espectroscopía Molecular del Instituto de Optica "Daza de Valdés", del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Expreso mi gratitud al Dr. A. Hidalgo por la dirección de este trabajo, y por sus continuas orientaciones durante la realización del mismo. Al Dr. L. Plaza, Director del Instituto de Optica, por las facilidades encontradas en su Centro para la realización de este trabajo.

Al Dr. Y. Smeyers del Instituto "Rocasolano", y al Dr. E. Diez de la Universidad Autónoma, por sus ayudas en la elaboración de la parte teórica; y especialmente, al Dr. J. Rios, por sus críticas y sugerencias para la redacción de este manuscrito.

Asímismo debo mi gratitud al Prof. Dr. J. Morcillo, por haber aceptado ser ponente de esta Tesis.

Quiero además expresar mi agradecimiento a los Doctores J. Aznarez del Instituto de Optica por sus orientaciones en la realización de los diagramas de difracción de electrónes, J. García - Vicente del Instituto de Edafología y Biología Vegetal por haber puesto a mi disposición el difractómetro de rayos X, y T. Fernández, del mismo Centro, por la medida de las superficies específicas de las muestras.

Este trabajo se ha llevado a cabo gracias a una Beca del Plan de Desarrollo.

S U M A R I O

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUCCION.. | 1 |
| 2. SINTESIS DE SUSTANCIAS. | |
| 2.1. Hidroxilapatita estequiométrica | 12 |
| 2.2. Hidroxilapatita no-estequiométrica | 13 |
| 2.3. Fosfato octacálcico | 13 |
| 2.4. Pirofosfato cálcico | 14 |
| 2.5. Carbonato-apatita B | 15 |
| 2.6. Carbonato-apatita A - B | 15 |
| 2.7. Halogenos-apatitas | 15 |
| 3. TECNICAS EXPERIMENTALES. | |
| 3.1. Espectroscopía de absorción infrarroja | 17 |
| 3.2. Difracción de rayos X | 17 |
| 3.3. Microscopía electrónica y difracción de electrones | 18 |
| 3.4. Adsorción volumétrica de nitrógeno. | 18 |
| 4. METODOS DE CALCULO. | |
| 4.1. Método CNDO/2. | 20 |
| 4.1.1. Aproximaciones del CNDO. | 25 |
| 4.1.2. Elección de parámetros en el CNDO. | 33 |
| 4.1.3. Programa de cálculo CNDO/2 | 35 |
| 4.2. Cálculo de las constantes de fuerza y frecuencias de vibración de valencia del grupo OH. | 36 |
| 4.3. Cálculo de las frecuencias de libración de los grupos oxhidrilos y del agua. | 37 |

| | |
|--|----|
| 4.3.1. Mediante la aproximación armónica. | 37 |
| 4.3.2. Mediante la determinación de los niveles de rotación. | 38 |
| 4.3.2.1. Expresión de la energía cinética. | 39 |
| 4.3.2.2. Expresión de la energía cinética en función de los momentos. | 42 |
| 4.3.2.3. Energía potencial. | 46 |
| 4.3.2.4. Funciones propias del Hamiltoniano | 46 |
| 4.3.2.5. Valores propios del Hamiltoniano | 47 |
| 4.3.2.6. Programa de cálculo. | 49 |
| 4.3.2.7. Reglas de selección y transiciones | 51 |
| | |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSION. | |
| 5.1. Determinación espectroscópica de deficiencia en <u>hi</u> droxilapatita deficiente. | 54 |
| 5.2. Estudio de la estructura de la HADEF. | 60 |
| 5.2.1. Cálculo de superficies específicas en HADEF | 70 |
| 5.3. Cálculo de la frecuencia de vibración de valencia del grupo OH en HADEF. | 71 |
| 5.4. Estudio de la libración del grupo oxhidrilo y del agua en la HADEF. | 73 |
| 5.4.1. Estudio del grupo OH. | 74 |
| 5.4.1.1. Cálculo de la función potencial de rotación. | 74 |
| 5.4.1.2. Determinación de la frecuencia de libración mediante la aproximación armónica. | 77 |

| | |
|---|-----|
| 5.4.1.3.Determinación de los niveles de rotación interna. | 79 |
| 5.4.1.4.Variación de la probabilidad del ángulo de rotación con la temperatura | 79 |
| 5.4.1.5.Funciones de rotación. | 82 |
| 5.4.1.6.Reglas de selección. | 83 |
| 5.4.2.Estudio del agua. | 87 |
| 5.4.2.1.Cálculo de las funciones potenciales y constantes de rotación. | 88 |
| 5.4.2.2.Determinación de las frecuencias libracionales mediante la aproximación armónica. | 92 |
| 5.4.2.3.Determinación de los niveles de rotación interna. | 93 |
| 5.4.2.4.Variación de la probabilidad del ángulo de rotación con la temperatura | 93 |
| 5.4.2.5.Funciones de rotación. | 94 |
| 5.4.2.6.Reglas de selección. | 94 |
| 5.4.2.7.Resumen de los resultados obtenidos | 109 |
| 5.5.Efectos de la temperatura en la HADEF. | 114 |
| 5.6.Efectos de la temperatura en el fosfato octacálcico. | 127 |
| 5.7.Estudio de las sustituciones en la HADEF. | |
| 5.7.1.Derivados carbonatados. | 129 |
| 5.7.1.1.Contribución al estudio estructural de las carbonato-apatitas. | |
| 5.7.1.1.1.Determinación de la orientación | |

| | |
|--|-----|
| tación del ión CO_3^{2-} en la carbonato-apatita A. | 130 |
| 5.7.1.1.2. Estudio de los grupos OH y del agua. | 132 |
| 5.7.1.2. Estudio de la carbonato-apatita C. | 137 |
| 5.7.2. Derivados halogenados | |
| 5.7.2.1. Fluoroapatita. | 141 |
| 5.7.2.1.1. Estudio de los puentes de hidrógeno O - H - - - F. | 142 |
| 5.7.2.1.2. Fluoroapatita B. | 144 |
| 5.7.2.2. Cloroapatita. | 148 |
| 5.7.2.2.1. Estudio de los puentes de hidrógeno O - H - - - Cl. | 149 |
| 5.7.2.2.2. Cloroapatita deficiente | 151 |
| 5.7.2.2.3. Cloroapatita B. | 154 |
| 5.7.2.2.4. Cloroapatita C. | 155 |
| 5.7.2.3. Bromoapatita. | 157 |
| 5.8. Estudio de las libraciones del agua en las ha- logeno-apatitas. | 160 |
| 5.8.1. Fluoroapatita. | |
| 5.8.1.1. Cálculo de las funciones poten- ciales de rotación. | 160 |
| 5.8.1.2. Determinación de las frecuencias libracionales mediante la apro- ximación armónica. | 161 |

| | |
|--|-----|
| 5.8.1.3. Estudio de los niveles de rotación. Reglas de selección y transiciones. | 163 |
| 5.8.2. Cloroapatita. | |
| 5.8.2.1. Cálculo de las funciones potenciales de rotación. | 168 |
| 5.8.2.2. Determinación de las frecuencias libracionales mediante la aproxi- mación armónica. | 168 |
| 5.8.2.3. Estudio de los niveles de rotación. Reglas de selección y transiciones. | 170 |
| 6. CONCLUSIONES. | 176 |
| 7. BIBLIOGRAFIA | 179 |

1. INTRODUCCION.

Existe una serie de compuestos, identificados como fosfatos cálcicos, cuyos términos se caracterizan por los valores de sus parámetros estructurales y por la proporción de los grupos funcionales que contienen. Todos estos fosfatos se denominan "apatíticos" y se clasifican considerando, en orden creciente, su relación Ca/P.

El primer término de esta serie (Ca/P = 1,66...) es la hidroxilapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). La estructura de este compuesto ha sido estudiada por difracción de rayos X (1,2) y de electrones (3). Así, se ha llegado a establecer que este compuesto cristaliza en el sistema hexagonal y tiene una celdilla estructural perteneciente al grupo espacial $P6_3/m$, cuyos parámetros fundamentales son: $a = b = 9,423 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ y $V = 529,9 \text{ \AA}^3$.

En la figura 1 hemos representado la celdilla unidad de la hidroxilapatita. En esta figura, se puede observar que en cada plano perpendicular al eje z ($z = c/2, c, 2c/3, \dots$) existen dos triángulos: uno formado por los iones de Ca y otro por los átomos de fosforo pertenecientes a los iones PO_4^{3-} de manera que sus centros coincidan formando un hexágono irregular que, al girar alrededor del eje z, origina los canales hexágono-helicoidales (4-7).

Los grupos OH están situados sobre el eje z, con los oxígenos a 0,3 Å del correspondiente plano z (Fig. 2).

El espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita ha sido ya estudiado (1,8-20). En la Tabla I damos la posición de las bandas en cm^{-1} y su asignación a los distintos modos de vibración realizada por BERRY y col. (9).

La banda situada a 3572 cm^{-1} se debe a la vibración de valencia de los grupos OH. La forma de esta banda (8) indica que los grupos OH sufren fenómenos de difusión a lo largo de los canales; y el desplazamiento observado en su posición respecto a la de los OH no perturbados, pone en evidencia la formación de puentes de hidrógeno (6,7,9) con los oxígenos de los PO_4^{3-} que los rodean. La distancia O-O calculada a partir de los datos espectroscópicos es de $3,068 \text{ \AA}$ (11-13).

Por la consideración del efecto dicroico de las bandas infrarrojas registradas con radiación polarizada (14), se deduce que los grupos OH se sitúan sobre el eje z. ARENDS y col. (15) han determinado que la longitud de cadena formada por los grupos OH (Fig.2) con la misma orientación, va-

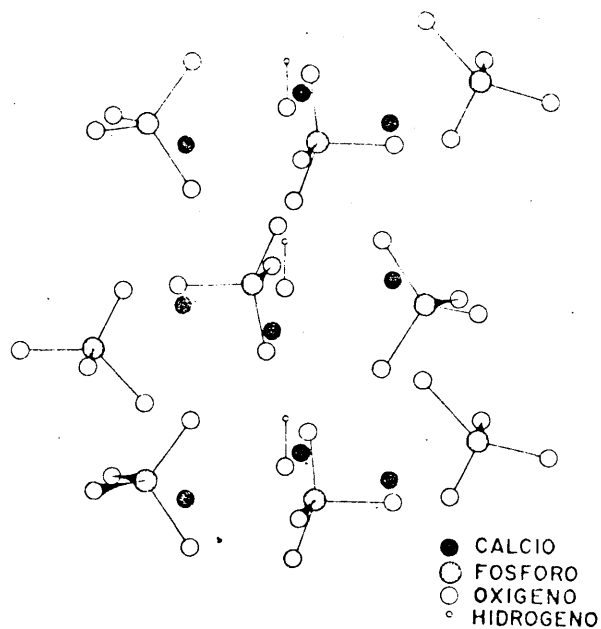


Fig. 1.- Celdilla unidad de la hidroxilapatita.

TABLA I

frecuencias y asignaciones de las bandas del espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita (9).

| Frecuencia (cm^{-1}) | Asignación | Frecuencia (cm^{-1}) | Asignación |
|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------|
| 270 (w) | ν_2' | 1.028 (v.s) | ν_3' |
| 280 (w.sh) | ? | 1.065 (sh) | ν_3'' |
| 350 (b) | ν_2'' | 1.092 (s) | ν_3''' |
| 360 (w.sh) | ? | 1.154 (w) | $2\nu_4''$ |
| 472 (v.w) | ? | 1.185 (w) | $\nu_4''' + \nu_4''''$ |
| 564 (s) | ν_4' | 1.208 (w) | $2\nu_4'''$ |
| 574 (sh) | ν_4'' | 1.985 (w.b) | $\nu_3' + \nu_1$ |
| 603 (m) | ν_4''' | 1.998 (w.b) | $\nu_3'' + \nu_1$ |
| 633 (w) | $\nu_{L(OH)}$ | 2.040 (w.b) | $\nu_3'''' + \nu_1$ |
| 725 (w) | ? | 2.070 (w.b) | $2\nu_3'$ |
| 950 (w) | $\nu_2'' + \nu_4''''$ | 2.140 (W.b) | $2\nu_3''$ |
| 962 (w.shp) | ν_1 | 3.566 (shp) | $\nu_{s(OH)}$ |
| 980 (w) | ? | | |

w (debil), m (media), s (fuerte), v (muy), sh (hombro), shp (aguda) y b (ancha).

ria entre 1000 y 5000 A.
La orientación se invierte a partir del lugar donde hay una vacante OH.

El ión PO_4^{3-} , cuando se encuentra libre de interacciones, tiene simetría tetraédrica (T_d). En la Tabla II se dan las frecuencias calculadas y sus asignaciones para el grupo PO_4^{3-} con simetría T_d (9, 16-20).

En la hidroxilapatita disminuye la simetría del ión PO_4^{3-} , pasando del grupo T_d a uno de los subgrupos: C_{3v} , C_{2v} , C_2 , C_s o C_1 . La disminución de la simetría puede conducir a la aparición de las bandas prohibidas por las reglas de selección, y a la desaparición de la degeneración.

Las bandas correspondientes a los modos normales de vibración del ión PO_4^{3-} en la hidroxilapatita se encuentran en la Tabla I. Del número de bandas registradas puede deducirse que el ión PO_4^{3-} en la hidroxilapatita pertenece al grupo

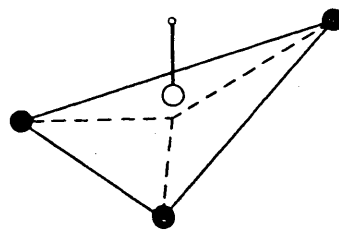
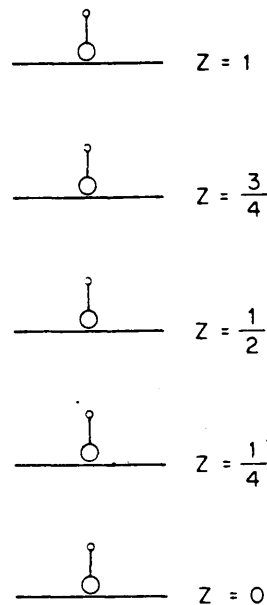


Fig. 2.- Grupos OH en la hidroxilapatita.

TABLA II

modos normales de vibración del ión PO_4^{3-} con simetría T_d .

| Modo normal | Frecuencia (cm^{-1}) | Actividad IR | Especie |
|--|------------------------------------|--------------|---------|
| P - 0 vibrac. val. simétrico. | 980 | Inactivo | A_1 |
| P - 0 flexión sim. doblem. degen. | 363 | Inactivo | E |
| P - 0 vibrac. val. antisim. tripletem. degen. | 1.082 | Activo | T_2 |
| P - 0 flexión antisim. tripletem. degen. | 515 | Activo | T_2 |

C_s (Tabla III).

TABLA III

Número de vibraciones activas en el infrarrojo del ión PO_4^{3-} para distintos tipos de simetría.

| Grupo puntual | Nº de vibraciones IR activas. | | | |
|---------------|-------------------------------|-------|-------|---|
| | T_2 | A_1 | T_2 | E |
| T_d | 1 | 0 | 1 | 0 |
| C_{3v} | 2 | 1 | 2 | 1 |
| C_{2v} | 3 | 1 | 3 | 1 |
| C_s | 3 | 1 | 3 | 2 |

Además de las bandas ya indicadas, existe otra a 633 cm^{-1} (Tabla I), cuya asignación es dudosa (7,19,20). Esta banda puede corresponder a una combinación lineal o a un modo libracional del grupo OH (6,16).

El último término de la serie apatítica ($Ca/P = 1,33..$) es el fosfato octacálcico ($Ca_8(PO_4)_4(PO_4H)_2 \cdot 2H_2O$) (21-24). Su estructura determinada por difracción de rayos X (25), es análoga a la de la hidroxilapatita (5,26). Se sabe además que la celdilla unidad contiene dos unidades estructurales (Fig.3).

El fosfato octacálcico cristaliza en el sistema triclinico y sus parámetros estructurales son los siguientes:

$a = 19,87 \text{ \AA}$, $b = 9,65 \text{ \AA}$,
 $c = 6,87 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 17'$,
 $\beta = 99^\circ 13'$ y $\gamma = 108^\circ 57'$.

Al calentar el fosfato octacálcico a 200°C pasa a tener una estructura hexagonal.

El espectro de absorción infrarroja del fosfato octacálcico (Tabla IV) puede interpretarse considerando de manera aislada los grupos que lo integran. De

acuerdo con este planteamiento las bandas observadas pueden asignarse a tres grupos de vibraciones correspondientes a los iones PO_4^{3-} , PO_4H^{2-} y a la molécula de agua (16,27-32).

El ión PO_4H^{2-} pertenece al grupo puntual C_{3v} , y posee doce modos de vibración; de ellos, 9 originados por el grupo PO_4^{3-} ; estando permitidas en infrarrojo, 3 de la clase A_1 y 3 de la E; y las tres restantes por el grupo OH.

CHAPMAN y col. (28), han calculado las frecuencias de estas vibraciones y las han comparado con las observadas en los espectros infrarrojo y Raman de compuestos conteniendo iones PO_4H^{2-} (Tabla V).

Además de las frecuencias dadas en la Tabla V, aparecen

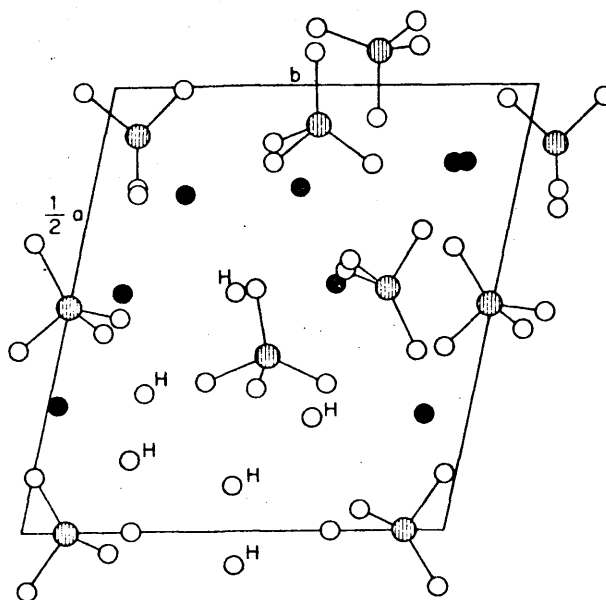


Fig.3.- Celdilla unidad del fosfato octacálcico.

TABLA IV

frecuencias y asignaciones de las bandas del espectro de absorción infrarroja del fosfato octacálcico (16).

| Frecuencia (cm^{-1}) | Asignación | Frecuencia (cm^{-1}) | Asignación |
|------------------------------------|--|------------------------------------|---|
| 3.470 (w) | $\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$ | 917 (w) | $\nu_{\text{OH}}(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ |
| 3.280 (w) | $\nu_{\text{OH}}^y(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ | 864 (w-m) | $\nu_5(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ |
| 3.100 (s.b) | | 804 (v.w.sh) | $\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$ |
| 2.440 (w.b) | $\nu_{\text{OH}}(\text{PO}_4\text{H}^{2-})(1)$ | 633 (w) | $\nu_{\text{L}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1.635 (m.b) | $\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$ | 606 (s.shp) | $\nu_4^i(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 1.250 (m.sh) | $\nu_{\text{OH}}(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ | 576 (m.sh) | $\nu_4^{ii}(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 1.185 (w) | $\nu_{\text{OH}}(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ | 566 (s.sh) | $\nu_4^{iii}(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 1.130 (w.sh) | $\nu_3^i(a)(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ | 528 (w.sh) | $\nu_4(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ |
| 1.123 (s.shp) | $\nu_3^i(b)(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ | 525 (w) | $\nu_6^i(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ |
| 1.105 (w.sh) | $\nu_3^{ii}(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ | 465 (w) | vib. red |
| 1.080 (w.sh) | $\nu_3^i(\text{PO}_4^{3-})$ | 450 (w) | $\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1.058 (w.shp) | $\nu_3^{ii}(\text{PO}_4^{3-})$ | 350 (b) | $\nu_2^i(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 1.038 (v.s.shp) | $\nu_3^{iii}(a)(\text{PO}_4^{3-})$ | 335 (b) | $\nu_2(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ |
| 1.025 (v.s.shp) | $\nu_3^{iii}(b)(\text{PO}_4^{3-})$ | 275 (b) | $\nu_2^{ii}(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 1.005 (w.sh) | $\nu_1(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ | 262 (b) | $\nu_2^{iii}(\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ |
| 963 (m-s.shp) | $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ | 225 (w) | O - H - O st |

(1) con posible efecto tunel.

TABLA V

Comparación entre las frecuencias observadas y calculadas para el ión PO_4H^{2-} (28).

| Frecuencia (cm^{-1}) | | Asignación | Clase de simetría |
|---------------------------------|-----------|-----------------|-------------------|
| Observada | Calculada | | |
| 2900 | 2900 | OH vib. val. | |
| 1230 | 1231 | POH deform. | |
| 1076 | 1079 | PO vib. val. | E |
| 1076 | 1060 | " | E |
| 988 | 997 | " | A_1 |
| 862 | 859 | PO(H) vib. val. | A_1 |
| 537 | 542 | OPO deform. | E |
| 537 | 541 | " | E |
| 537 | 527 | " | A_1 |
| 394 | 398 | " | E |
| 394 | 390 | " | E |

cen en los espectros infrarrojos de compuestos conteniendo iones PO_4H^{2-} , otras dos bandas. La primera entre 2.280 y 2380 cm^{-1} , puede asignarse a una vibración de valencia del grupo OH del ión PO_4H^{2-} producida por el efecto tunel del protón asociado por puentes de hidrógeno. La otra, situada entre 1780 y 1900, se atribuye a una combinación lineal $\nu_5 + \nu_1$.

En los compuestos en estado sólido, CHAPMAN y col. (29) encuentran un hombro a 970 cm^{-1} que atribuyen a la vibración de deformación fuera del plano del grupo OH en el ión PO_4H^{2-} .

Las analogías existentes entre el fosfato octacálcico y la hidroxilapatita permiten suponer que el estudio de los componentes intermedios, que se denominan hidroxilapatitas deficientes o no-estequiométricas, puede proporcionar información sobre las características generales de la serie. Por ello, los objetivos fundamentales que nos propusimos son:

- 1º. Determinar las condiciones de formación de cada uno de los términos de la serie.
- 2º. Estudiar las características comunes y las diferencias entre ellos.
- 3º. Establecer un modelo estructural completo de estos compuestos, determinando la posición de los átomos de hidrógeno.
- 4º. Considerar el efecto de la temperatura en los diferentes términos de la serie apatítica para obtener datos que apoyen el modelo que proponemos.
- 5º. Sintetizar derivados sustituidos de la hidroxilapatita estequiométrica y no-estequiométrica y estudiar algunos aspectos de su estructuras.

Para alcanzar estos objetivos es necesario considerar estos sistemas atómicos desde el punto de vista dinámico. Hemos elegido como técnica experimental básica la espectroscopía infrarroja, y aplicado métodos teóricos que nos perm

tiran confirmar los resultados empíricos.

Cuando existe la necesidad de confirmar ciertos aspectos estructurales sobre los que la espectroscopía no nos puede informar o lo hace en forma no concluyente, hemos empleado otras técnicas tales como: isotérmias de absorción y difracción de rayos X y de electrones.

2. SINTESIS DE SUSTANCIAS.

Los diferentes compuestos objeto de nuestro estudio se han sintetizado siguiendo los procedimientos que se describen seguidamente:

2.1. Hidroxilapatita estequiométrica.

Existen varios métodos en la literatura (33-36) para la obtención de la hidroxilapatita estequiométrica. Nosotros hemos ensayado los dos siguientes:

1º. Procedimiento de BONEL y col. (37) para la obtención de la carbonato-apatita modificado. Se disuelven primero 3,64 grs. de fosfato disódico en 50 cc. de agua y se añade a esta disolución 1 cc. de amoniaco. Por otra parte, se disuelven 3,4 grs. de cloruro cálcico en 200 cc. de agua, añadiéndose a la disolución así formada 0,5 cc. de amoniaco.

Se vierte gota a gota la primera disolución en la segunda de forma que el proceso de precipitación no se termine antes de tres horas. El precipitado resultante se filtra y se lava varias veces con agua con el fin de eliminar los iones Cl^- que se hayan adsorbido en la superficie. Se seca después a 60°C durante una hora.

2º. Procedimiento de CARSEN y col. (33). A 7,85 grs. de nitrato cálcico disuelto en 30 cc. de agua se le añade amoniaco hasta alcanzar un pH 12; luego se diluye hasta 60 cc. con agua. La disolución así obtenida se vierte lenta

mente, con agitación vigorosa, a otra disolución formada por 2,64 grs. de fosfato diamónico en 50 cc. de agua, que después de llevada a un pH 12 por adicción de NH_3 , se diluye hasta 80 cc. con agua.

El precipitado obtenido se filtra a vacío, se lava con unos 200 cc. de agua a 100°C , se calienta a 240°C durante una hora y luego, durante otra hora, a 800°C .

2.2. Hidroxilapatita no-estequiométrica.

Para la obtención de la hidroxilapatita no-estequiométrica, se ha utilizado el procedimiento de CARSEN y col. (33) modificado:

A 3,925 grs. de nitrato cálcico disueltos en 15 cc. de agua se le añade amoníaco hasta alcanzar un pH comprendido entre 12 y 7, se diluye a 30 cc. y la disolución así obtenida se añade lentamente, con agitación vigorosa, a otra disolución de 1,32 grs. de fosfato diamónico en 25 cc. de agua, que después de llevada hasta un pH igual al de la primera disolución por adicción de amoníaco, se diluye a 40 cc.

El precipitado obtenido se filtra a vacío y se lava varias veces con agua caliente a fin de eliminar los iones nitrato adsorbidos en la superficie.

2.3. Fosfato octacálcico.

Hemos ensayado tres métodos diferentes (34,36,38) para la obtención de fosfato octacálcico, eligiendo el que se detalla a continuación (36) por ser el que mejores resultados

nos ha proporcionado:

Se añade lentamente, con agitación vigorosa, una disolución 0,5 M de cloruro cálcico sobre otra 0,1 M de fosfato disódico. La adicción debe acabarse cuando el pH alcance un valor ligeramente inferior a 7.

El inconveniente de este método consiste en que frecuentemente coprecipita fosfato bicálcico junto al fosfato octacálcico. Para minimizar la cantidad de fosfato bicálcico formado, el pH final no debe ser inferior a 6,9.

Hemos empleado además otro método que consiste en:

A 100 cc. de una disolución 0,5 M de cloruro cálcico, se le añade lentamente y con agitación, otra disolución 0,1 M de fosfato disódico hasta que el pH resultante sea al rededor de 6,65.

El precipitado resultante se filtra y lava con agua en ebullición, dejándose secar en estufa a 80-100°C.

2.4. Pirofosfato cálcico.

Para obtener pirofosfato cálcico basta calentar en un horno una muestra de fosfato bicálcico a temperaturas superiores a 250°C

La estructura del pirofosfato formado depende de la temperatura a que se caliente la muestra de fosfato bicálcico. Así, hasta 800°C, se genera la forma δ ; Por encima de esta temperatura y hasta 1140°C, la forma β ; y a partir de 1140°C la forma α .

2.5. Carbonato-apatita B.

La obtención de la carbonato-apatita B la hemos realizado siguiendo el método descrito por BONEL y col. (37). Este método consiste en lo siguiente:

Se preparan dos disoluciones. Una (S_1), obtenida al disolver 0,9 grs. de fosfato disódico y 0,138 grs de carbonato sódico en 25 cc. de agua y 0,5 cc. de amoníaco. La otra (S_2), se obtiene al disolver 1,7 grs. de cloruro cálcico en 100 cc. de agua y 0,25 cc. de amoníaco.

Después se vierte gota a gota la disolución S_1 en la disolución S_2 , de manera que la operación dure unas tres horas. El precipitado así obtenido se lava con agua en ebullición y se seca a 60°C en estufa.

2.6. Carbonato-apatita A-B.

Se pulveriza finamente una muestra de hidroxilapatita y se prepara con ella una suspensión en una disolución 0,3 M de carbonato sódico. Se calienta a ebullición esta suspensión durante 10 o 15 minutos y después se filtra el sólido resultante y se lava varias veces con agua.

2.7. Halógenos-apatitas.

Se pulveriza finamente una muestra de hidroxilapatita y se prepara con ella una suspensión en una disolución del haluro alcalino o alcalino-térreo correspondiente (en nuestro caso F^- , Cl^- o Br^-).

Esta suspensión se calienta a ebullición durante 10 o 15 minutos, a vacío para tratar de evitar la captación del

CO₂ atmosférico. Después se separa por filtración el sólido resultante, se lava con agua varias veces y se calienta a 850-900°C para permitir la difusión de los iones haluros por toda la muestra (10).

Cuando la reacción anterior se realiza en medio amoniacal (5 o 6 cc. de amoniaco) se favorece la formación de otras halogeno-apatitas distintas.

3. TECNICAS EXPERIMENTALES.

3.1. Espectroscopia de absorción infrarroja.

Los espectros de absorción infrarroja se han registrado entre 4000 y 250 cm^{-1} , en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 457.

Para la preparación de células de absorción, se han utilizado las siguientes técnicas:

- Comprimidos de BrK.
- Agregados cristalinos.
- Pasta de Nujol.

La obtención de agregados cristalinos se realizó de la siguiente forma: Se prepara una suspensión en agua del material finamente pulverizado, a continuación se toman unas gotas de esta suspensión que se dejan evaporar sobre un cristal de F_2Ca hasta conseguir una capa de espesor suficiente para el registro del espectro.

Las muestras deuteradas se prepararon introduciéndolas en una corriente de vapor de agua pesada en caliente y a vacío.

3.2. Difracción de rayos X.

Para la obtención de los difractogramas se ha seguido el método del polvo; el aparato utilizado es el difractómetro Philips tipo PW 1010, equipado con un goniómetro automático tipo PW 1050.

Las condiciones instrumentales utilizadas fueron:

Anticátodo - - - - - Cu (40 KV, 20 mA)

Contador - - - - - Centelleo (tensión de trabajo 820 V)

3.3. Microscopía electrónica y difracción de electrones.

Las muestras en seco y suspendidas en agua, han sido depositadas sobre rejillas de cobre recubiertas de una finísima película de Collodión reforzada a carbón. Cuando la precisión de las medidas necesitaba ser considerable, se realizaba un depósito de cloruro de talio (sustancia patrón) sobre la rejilla.

Los difractogramas de área seleccionada se han obtenido a 20.000 aumentos.

El microscopio utilizado es el modelo Elmiscop 1A de Siemens.

3.4. Adsorción volumétrica de nitrógeno.

En el montaje utilizado se mide el espacio muerto con gas de helio y la superficie específica con nitrógeno.

Esta técnica ha sido utilizada para medir superficies específicas de las muestras, empleando el método de B.E.T. (39). En este método, la ecuación simplificada para una monocapa, viene dada por:

$$p/(X(p_0 - p)) = 1/(X_m C) + ((C - 1)/(X_m C))p/p_0 \quad (3.1)$$

donde $X = p/p_0$; X_m es la cantidad adsorbida al completarse una monocapa y C es la constante de la ecuación de B.E.T.

A partir de la ecuación 3.1 obtenemos el valor de X_m , que llevamos a la ecuación:

$$S = (X_m/M)NA_m 10^{-20} \quad (3.2)$$

donde M es el peso molecular; N , el número de Avogadro y A_m , la superficie cubierta por una molécula en estado adsorbido.

El valor de A_m se calcula mediante la expresión:

$$A_m = 1,091(M/\rho N)^{2/3} 10^{-16} \quad (3.3)$$

siendo ρ , la densidad

4. MÉTODOS DE CÁLCULO.

Para tratar de confirmar los resultados experimentales obtenidos mediante el uso de las técnicas descritas en 3, hemos empleado los siguientes métodos de cálculo:

4.1. Método CNDO/2.

Este método, basado en la teoría de orbitales moleculares, permite, introduciendo ciertas aproximaciones, su aplicación a moléculas o iones de un gran número de átomos.

Para aplicar el método CNDO/2 a moléculas complejas es preciso establecer unidades estructurales, estudiándolas por separado y relacionándolas después entre sí. SMEYERS y col. (40) han demostrado que este método es aplicable a moléculas en las que no exista delocalización electrónica.

El método CNDO/2 (Complete Neglect Differential Overlap) parte de la ecuación de Roothaan (41), que toma como base para calcular los orbitales moleculares (MO) de una molécula de simetría arbitraria; considerando únicamente los electrones que se encuentren en la capa de valencia. Las capas inertes se tratan como parte de un corazón molecular no-polarizable. De esta forma los electrones de valencia están asignados a un LCAO MO (orbital molecular formado por una combinación lineal de orbitales atómicos):

$$\Psi_i = \sum_{\nu} \phi_{\nu} C_{\nu i}$$

donde Φ_ν es un orbital atómico de valencia.

Para el caso de configuraciones de capa cerrada, la ecuación de Roothaan, se puede expresar:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \epsilon_i \quad (4.2)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (4.3)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} \left[-\frac{1}{2} \Delta - \sum_A V_A(r) \right] \Phi_{\nu} dV \quad (4.4)$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\nu\lambda) \right] \quad (4.5)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \bar{\Phi}_{\mu}(1) \Phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{ij}} \bar{\Phi}_{\lambda}(2) \Phi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2 \quad (4.6)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \bar{\Phi}_{\mu} \Phi_{\nu} dV \quad (4.7)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{occ}} \bar{C}_{i\lambda} C_{i\sigma} \quad (4.8)$$

En estas ecuaciones, ϵ_i es la energía del orbital molecular Ψ_i ; $H_{\mu\nu}$, el elemento de matriz del operador Hamiltoniano que incluye la energía cinética y la energía potencial, siendo ésta la suma de los potenciales $V_A(r)$ para cada átomo A de la molécula en el campo electrostático de los corazones moleculares. $G_{\mu\nu}$ es el elemento de matriz del potencial debido a los otros electrones de valencia. Por último, $P_{\lambda\sigma}$ es la población de los MO.

La energía electrónica total para los electrones de valencia, sería:

$$E_{\text{electrónica}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (4.9)$$

y la energía total de la molécula (suma de la energía de los electrones de valencia más la parte correspondiente al corazón), se obtiene sumando las energías de repulsión entre los corazones, evaluadas a partir de la aproximación de las cargas puntuales.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electrónica}} + \sum_{A < B} \sum Z_A Z_B / R_{AB} \quad (4.10)$$

donde Z_A es la carga del corazón del átomo A; R_{AB} , la distancia internuclear A - B.

Los orbitales moleculares, formado por un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas, son invariantes respecto a una transformación unitaria de los orbitales moleculares ocupados (42). De la misma forma, la función de onda formada por un LCAO MO de funciones antisimetrizadas, tiene esta misma propiedad respecto a una transformación de los orbitales moleculares de base. Esta invarianza es extensiva, en todo caso, a la energía de los LCAO MO.

Como quiera que cualquier aproximación realizada sobre los LCAO MO necesita, para que sea aplicable, conservar esta ley de invarianza, será preciso hacer un estudio más detallado de ésta. Así, si tenemos un conjunto de orbitales de base Φ_{μ} y lo sometemos a una transformación unitaria O , obtendremos un nuevo conjunto de t_m funciones de base, tal que:

$$t = O \Phi \quad (4.11)$$

Para las matrices que intervienen en la ecuación de Roothaan, se tendrá:

$$(\mathbf{OHO}^{-1} + \mathbf{OG}\mathbf{O}^{-1})\mathbf{C}_i = \mathbf{OSO}^{-1}\mathbf{C}_i\mathbf{E}_i \quad (4.12)$$

o bien

$$(\mathbf{O}^{-1}\mathbf{H}'\mathbf{O} + \mathbf{O}^{-1}\mathbf{G}'\mathbf{O})\mathbf{C}_i = \mathbf{O}^{-1}\mathbf{S}'\mathbf{O}\mathbf{C}_i\mathbf{E}_i \quad (4.13)$$

En esta última expresión, las matrices de los operadores \mathbf{H} , \mathbf{G} , y \mathbf{S} , están referidas al nuevo sistema de bases.

Siendo,

$$\begin{aligned} G'_{mn} &= \sum_{\mu, \nu} O_{m\mu} O_{n\nu} G_{\mu\nu} \\ &= \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(m\mu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(m\sigma|\mu\lambda)] \\ &= \sum_{\ell, s} P'_{\ell s} [(m\mu|\ell s) - \frac{1}{2}(m\mu|\ell s)] \end{aligned} \quad (4.14)$$

donde las letras griegas se usan para el primitivo sistema de bases, y

$$P'_{\ell s} = \sum_{\lambda, \sigma} O_{\ell\lambda} O_{s\sigma} P_{\lambda\sigma} \quad (4.15)$$

De la ecuación 4.13 obtenemos, al multiplicar a la izquierda por \mathbf{O} , la expresión:

$$[\mathbf{H}' + \mathbf{G}'](\mathbf{OC}_i) = \mathbf{S}'(\mathbf{OC}_i)\mathbf{E}_i \quad (4.16)$$

siendo (\mathbf{OC}_i) los nuevos coeficientes de la solución de la ecuación de Roothaan. Como la energía, \mathbf{E}_i , es la misma que la energía \mathbf{E}_i , de la ecuación de Roothaan sin transformar, podemos decir que esta ecuación es invariante.

La expresión 4.9 de la energía electrónica, teniendo en cuenta que

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} F_{\mu\nu} = \sum_{\mu, \nu} \sum_i^{\text{occ.}} \bar{C}_{i\mu} C_{i\nu} F_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{occ.}} \epsilon_i$$

podemos escribirla como sigue:

$$E_{\text{electrónica}} = \sum_i^{\text{occ.}} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}$$

y aplicándole una transformación unitaria, tomará la forma:

$$E_{\text{electrónica}} = \sum_i \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{m, n} P'_{mn} H'_{mn} \quad (4.17)$$

lo cual prueba que la energía electrónica es invariante.

Las consecuencias más importantes de esta invarianza es que las integrales mono- y dielectrónicas se transforman de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$H'_{mn} = \sum_{\mu, \nu} O_{m\mu} O_{n\nu} H_{\mu\nu} \quad (4.18)$$

$$(mn|es) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} O_{m\mu} O_{n\nu} O_{e\lambda} O_{s\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (4.19)$$

De esta manera cualquier cálculo en el que se use una aproximación LCAO SCF (autoconsistente) será invariante sólo cuando las condiciones 4.18 y 4.19 estén satisfechas.

Las transformaciones unitarias O , pueden ser de varios tipos:

I. Transformaciones en las que sólo intervienen orbitales 2p del mismo átomo. Físicamente, representan una rotación de estos orbitales.

II. Transformaciones en las que sólo se usan orbitales 2s y 2p del mismo átomo, que representan una hibridación de orbitales.

III. Transformación general en la que se mezclan diversos orbitales de varios átomos.

4.1.1. Aproximaciones del CNDO.

1ª Aproximación.

Los $\phi_{\mu}(\text{AO})$ se consideran como ortonormalizados; es decir:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

y de esta forma,

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \int \psi_i \psi_j dV = \int \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} \sum_{\nu} C_{\nu j} \phi_{\nu} dV \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i} C_{\nu j} \int \phi_{\mu} \phi_{\nu} dV = \sum_{\mu} C_{\mu i} C_{\mu j} \end{aligned}$$

Sin embargo, teniendo en cuenta que los MO son ortogonales, resultará:

$$\sum_{\mu} C_{\mu i} C_{\mu j} = \delta_{ij} \quad (4.20)$$

Por ello, para AO (orbitales atómicos) diferentes del mismo átomo, la integral de recubrimiento es cero. Para AO de átomos diferentes también se considera nula esta integral; pero esto último no es rigurosamente exacto, dado que para un átomo aislado se puede definir sin dificultad un conjunto ortonormal completo de funciones de base, pero esto entraña mayor dificultad para dos átomos. Así, los ele-

mentos diagonales de la matriz de población para Φ_μ tendrá la forma:

$$P_{\mu\mu} = 2 \sum_i^{\text{occ.}} \bar{C}_{i\mu} C_{i\mu} = 2$$

y

$$\sum_\mu P_{\mu\mu} = 2N \quad (4.21)$$

donde $2N$ es el número de electrones de valencia. Los elementos no-diagonales serán:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ.}} \bar{C}_{i\mu} C_{i\nu} \quad (4.22)$$

donde $P_{\mu\nu}$ representa la magnitud orden de enlace de los orbitales moleculares.

2ª Aproximación.

Se desprecian todas las integrales bielectrónicas donde haya solapamiento de diferentes funciones de base. De esta forma $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ es cero, salvo que $\mu=\nu$ y $\lambda=\sigma$, en cuyo caso las integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ se pueden desarrollar,

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\lambda\sigma) &= \int \Phi_\mu^*(1) \Phi_\lambda^*(2) (1/r_{12}) \Phi_\nu(1) \Phi_\sigma(2) dV \\ &= \int \Omega_{\mu\nu}(1) (1/r_{12}) \Omega_{\lambda\sigma}(2) dV \end{aligned} \quad (4.23)$$

donde los $\Omega_{\mu\nu}(1)$ representan la distribución de carga del electrón 1 y los $\Omega_{\lambda\sigma}(2)$, la del electrón 2. De la primera aproximación se puede deducir que la distribución de carga de un electrón i entre dos orbitales distintos es nula; o dicho de otra forma, que la probabilidad de encontrar al electrón es nula en puntos intermedios a los dos orbitales.

En esta situación, la teoría no es invariante bajo una transformación unitaria, como por ejemplo una rotación de 45° alrededor del eje z del eje del átomo A, que daría lugar a:

$$\begin{aligned} & 2(2P'_{xA}, 2P'_{yA} | 2S_B, 2S_B) \\ & = (2P_{yA}, 2P_{yA} | 2S_B, 2S_B) - (2P_{xA}, 2P_{xA} | 2S_B, 2S_B) \end{aligned}$$

Según las aproximaciones 1ª y 2ª, esta igualdad rompe las condiciones de invarianza, ya que el primer término del segundo miembro es igual a cero, mientras que el segundo no lo es.

3ª Aproximación.

En esta nueva aproximación se postula que la integral $\delta_{\mu\nu}$ depende únicamente de los átomos a los que pertenecen los orbitales atómicos Φ_μ y Φ_ν . Como consecuencia aparece sólo un conjunto de integrales δ_{AB} , que nos da la repulsión media entre dos electrones situados en un orbital de valencia del átomo A y otro del átomo B.

El objeto de esta aproximación es asegurar el cumplimiento de la invarianza que quedaba roto en la aproximación anterior. El conjunto de orbitales atómicos de un átomo (A) se reemplaza por otro conjunto alternativo t_m :

$$t_m = \sum_{\mu} O_{m\mu} \Phi_{\mu} \quad (4.24)$$

Así, una integral bielectrónica, toma la forma:

$$(t_m t_n | \Phi_{\lambda} \Phi_{\sigma}) = \sum_{\mu\nu} O_{m\mu} O_{n\nu} (\Phi_{\mu} \Phi_{\nu} | \Phi_{\lambda} \Phi_{\sigma}) \quad (4.25)$$

y aplicando las aproximaciones 1ª y 2ª,

$$(t_m t_n | \Phi_\lambda \Phi_\lambda) = \sum_{\mu} O_{m\mu} O_{n\mu} (O_{\mu} \Phi_{\mu} | \Phi_\lambda \Phi_\lambda) \quad (4.26)$$

y 3ª,

$$(t_m t_n | \Phi_\lambda \Phi_\lambda) = \delta_{AB} \sum_{\mu} O_{m\mu} O_{n\mu} = \delta_{AB} \delta_{mn} \quad (4.27)$$

restaurándose la invarianza.

Aplicando de nuevo las aproximaciones 1ª y 2ª, los elementos de la matriz $F_{\mu\nu}$ toman la forma:

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} &= H_{\mu\mu} + G_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\sigma} [P_{\sigma\sigma}(\mu\mu|\sigma\sigma) - P_{\sigma\sigma}(\mu\mu|\sigma\sigma)] \\ &= H_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \delta_{\mu\mu} + \sum_{\sigma \neq \mu} P_{\sigma\sigma} \delta_{\mu\sigma} \end{aligned} \quad (4.28)$$

e, igualmente

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \delta_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu) \quad (4.29)$$

Al considerar ahora la aproximación 3ª, los anteriores elementos de matriz pueden escribirse:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \delta_{AA} + P_{AA} \delta_{AA} + \sum_{(B \neq A)} P_{BB} \delta_{AB} \quad (4.30)$$

donde P_{BB} es la matriz densidad total de carga eléctrica de valencia del átomo B

$$P_{BB} = \sum_{\nu}^B P_{\nu\nu} \quad (4.31)$$

Para evaluar $H_{\mu\mu}$, donde existe un término de interacción del electrón perteneciente al orbital Φ_{μ} con los coraciones de los otros átomos, desarrollaremos la ecuación 4.4:

$$H_{\mu\mu} = \int \bar{\Phi}_{\mu} [-\frac{1}{2} \Delta - \sum_A V_A(r)] \Phi_{\mu} dV$$

$$\begin{aligned}
&= (\mu | -\frac{1}{2} \Delta - \sum_A V_A(\sigma) | \mu) \\
&= (\mu | -\frac{1}{2} \Delta - V_A(\sigma) | \mu) - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu) \\
&= U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu) \tag{4.32}
\end{aligned}$$

En la ecuación 4.32, $U_{\mu\mu}$ es el elemento de matriz diagonal de interacción entre el orbital atómico Φ_μ con el corazón del átomo al que pertenece. Podemos admitir que $U_{\mu\mu}$ representa la energía del orbital atómico, mientras que el segundo término representa la interacción de un electrón en el orbital Φ_μ con los corazones de los demás átomos.

En el estudio de los elementos no-diagonales $H_{\mu\nu}$ de la matriz, pueden presentarse dos casos según que Φ_μ y Φ_ν pertenezcan a un mismo átomo o a átomos distintos. En el primer caso, se puede escribir:

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \nu) \tag{4.33}$$

$U_{\mu\nu}$ es la energía de interacción entre la carga de un electrón distribuida entre los orbitales Φ_μ y Φ_ν y el corazón del átomo al que pertenecen. Por consideraciones de simetría, $U_{\mu\nu}$ resulta nulo cuando se usan orbitales s, p, d; pero no lo es cuando se trabaja con orbitales híbridos.

El otro término de 4.33 representa la energía de interacción entre la carga de un electrón distribuida entre los orbitales Φ_μ y Φ_ν con los corazones de los demás átomos. Este término se considera nulo por analogía con la aproximación 2ª.

4ª Aproximación.

Las integrales $(\mu|V_B|\nu)$, cuando μ y ν pertenecen al mismo átomo son nulas; salvo si $\mu = \nu$, en cuyo caso se consideran iguales para todos los orbitales atómicos de valencia del mismo átomo.

$$(\mu|V_B|\mu) = V_{AB} \quad (4.34)$$

Para poder transformar correctamente $H_{\mu\nu}$ según 4.18, es preciso que la matriz V_{AB} no sea simétrica. En consecuencia:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad (\text{en } A) \quad (4.35)$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad (\mu \neq \nu, \text{ pero los dos en el mismo átomo}) \quad (4.36)$$

5ª Aproximación.

Cuando ϕ_μ y ϕ_ν pertenecen a átomos distintos, el elemento de matriz $H_{\mu\nu}$ se puede expresar:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^\circ S_{\mu\nu} \quad (4.37)$$

donde $S_{\mu\nu}$ es la integral de recubrimiento y β_{AB}° , un parámetro que depende únicamente de la naturaleza de los átomos A y B.

La formulación de la ecuación 4.37 presupone que se ha despreciado las interacciones entre la carga de los electrones distribuidas entre ϕ_μ y ϕ_ν con los corazones. En la misma se postula que el factor de proporcionalidad entre $H_{\mu\nu}$ y $S_{\mu\nu}$ debe ser igual para todos los orbitales de cada par de átomos. Estas restricciones se establecen como consecuencia

de la invarianza que es preciso admitir para desarrollar estos cálculos. La única flexibilidad que se permite a β_{AB}° es que dependa de la distancia A - B.

$F_{\mu\nu}$ se reduce (siendo ϕ_{μ} del átomo A y ϕ_{ν} del B) a:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \delta_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \delta_{AB} - V_{AB}) \quad (4.38)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^{\circ} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \delta_{AB} \quad (\mu \neq \nu) \quad (4.39)$$

Utilizando las aproximaciones ya estudiadas, obtendremos como expresión de la energía total:

$$E_{\text{total}} = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB} \quad (4.40)$$

siendo,

$$E_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2) \delta_{AA} \quad (4.41)$$

y,

$$E_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B (2 P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \delta_{AB}) + (Z_A Z_B R_{AB}^{-1} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} + P_{AA} P_{BB} \delta_{AB}) \quad (4.42)$$

donde R_{AB} es la distancia internuclear.

Cuando la distancia entre los átomos es grande, las cantidades δ_{AB} , $Z_B^{-1} V_{AB}$ y $Z_A^{-1} V_{BA}$ se aproximan a R_{AB}^{-1} , de manera que el último grupo de términos de 4.42 queda reducido a $Q_A Q_B R_{AB}^{-1}$; donde Q es la carga neta del átomo A.

$$Q_A = Z_A - P_{AA} \quad (4.43)$$

Lo expuesto hasta ahora constituye la base del método

CNDO, tal como lo presentaron J.A.POPLE, D.P.SANTRY y G.A.SEGAL a finales del año 1.965. A este método se le denomina CNDO/1. Un año después J.A.POPLE y G.A.SEGAL (43), introdujeron ciertas modificaciones para dar lugar al actual CNDO/2.

Una de las principales limitaciones del CNDO/1, es que para moléculas diatómicas, no permite calcular longitudes ni energías de enlace cuando los átomos están muy próximos o las energías son muy grandes. SEGAL y POPLE atribuyen esta limitación a un efecto de penetración. Un electrón perteneciente a un orbital de un átomo dado, penetra en otro orbital de otro átomo y perturba la atracción neta entre ambos, con la natural variación de la energía y distancia de enlace.

Para soslayar esta dificultad, SEGAL y POPLE (44) suman y restan la cantidad $Z_B \delta_{AB}$ al segundo término de la ecuación 4.30, con lo que ésta tomará la siguiente forma:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \delta_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \delta_{AB} + \sum_{B \neq A} (Z_B \delta_{AB} - V_{AB}) \quad (4.44)$$

El último término de 4.44 (Integral de penetración) representa la proporción de carga de los demás átomos que hay en un orbital de A. En el método CNDO/2, se postula que $Z_B \delta_{AB} = V_{AB}$; eliminándose así el efecto de penetración.

4.1.2. Elección de parámetros en el CNDO.

Los criterios seguidos en la elección de los parámetros que resuelven la ecuación 4.44 son:

I. El sistema de bases elegido es un conjunto de STO para los electrones de la capa de valencia; es decir, 1s para el H, 2s y 2p para el Li - - - F, etc.

La expresión analítica de estos orbitales es:

$$\left. \begin{aligned} 1s &= (Z^3/\pi)^{1/2} \exp(-Zr) \\ 2s &= (Z^5/96\pi)^{1/2} \exp(-Zr/2) \\ 2p_z &= (Z^5/32\pi)^{1/2} \exp(-Zr/2) r \cos\theta \end{aligned} \right\} \quad (4.45)$$

donde Z es la carga efectiva de Slater (45).

II. Las integrales de recubrimiento β_{ij} se evalúan mediante las fórmulas tabuladas por MULLIKEN, RIEKE, ORLOFF y ORLOFF (46) y las de interacción electrónicas, γ_{AB} , tomándolas como bicéntricas, según fórmulas dadas por Roothaan (47).

III. Los parámetros enlazantes β_{AB}^0 se obtienen de la ecuación:

$$\beta_{AB}^0 = 1/2 (\beta_A^0 + \beta_B^0) \quad (4.46)$$

donde β_A^0 y β_B^0 se determinan empíricamente mediante la optimización requerida por el método CNDO (43).

IV. Los parámetros V_{AB} ($V_{AB} = \int S_A^2(\mathbf{r}) Z_A/Z_B dV$), se calculan mediante las fórmulas dadas en la referencia (47).

V. La estimación de los elementos de matriz U_{pp} se realiza mediante un promedio de los potenciales de ionización y de

las afinidades electrónicas de los átomos, dado que en la teoría de OM la probabilidad para un átomo de ganar o perder e electrones es la misma (48).

Como el potencial de ionización está relacionado con $U_{\mu\mu}$ por la expresión:

$$-I_{\mu} = U_{\mu\mu} + (\sum_A - 1) \gamma_{AA} \quad (4.47)$$

y la afinidad electrónica, por:

$$-A_{\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_A \gamma_{AA} \quad (4.48)$$

Resultará:

$$-1/2 (I_{\mu} + A_{\mu}) = U_{\mu\mu} + (\sum_A - 1/2) \gamma_{AA} \quad (4.49)$$

donde los I_{μ} se calculan mediante el promedio de los potenciales de ionización correspondientes a los átomos que intervienen (43), excepto en el caso del hidrógeno, en el que se toma el valor experimental. Las afinidades electrónicas, A_{μ} , se calculan por extrapolación (49).

Considerando las ecuaciones 4.44 y 4.49 y teniendo en cuenta la aproximación $\sum_A \gamma_{AB} = V_{AB}$, los elementos diagonales de la matriz F llegan a ser:

$$F_{\mu\mu} = -1/2 (I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{AA} - \sum_A) - 1/2 (P_{\mu\mu} - 1)] \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - \sum_B) \gamma_{AB} \quad (4.50)$$

Si usamos las ecuaciones 4.49 y 4.29 y dicha aproximación,

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^0 S_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (4.51)$$

que son las ecuaciones fundamentales del método CNDO/2.

4.1.3. Programa de cálculo CNDO/2.

El programa que hemos usado, escrito en lenguaje FORTRAN IV, precisa los siguientes datos de entrada:

- Coordenadas y números atómicos de los átomos.
- Número de átomos.
- Carga total de la molécula o ión.
- Multiplicidad que deseamos.

Los resultados que suministra son:

- Energía total de la molécula o ión en u.a.
- Momento dipolar en D.
- Densidad de carga.
- Orden de enlace.

El ordenador utilizado para este programa de cálculo ha sido el UNIVAC 1108.

4.2. Cálculo de constantes de fuerza y frecuencias de vibración de valencia del grupo OH.

Para el cálculo de las constantes de fuerza hemos empleado dos métodos:

1º. Aplicación de la relación aproximada que liga a la constante de fuerza con el orden de enlace (50). Esta relación es:

$$K = 1,67N_{xy} (E_x E_y / d_{xy}^2)^{3/4} + 0,30 \quad (4.52)$$

siendo,

K la constante de fuerza en dinas/cm.

N_{xy} el orden de enlace entre los átomos x e y.

E_x, E_y , las electronegatividades de los átomos x e y

d_{xy} la distancia entre los átomos x e y en A.

2º. Construcción de la curva de optimización de la distancia interatómica y cálculo de la segunda derivada de la ecuación que representa a esta curva en la distancia de equilibrio.

Para el cálculo de las frecuencias de vibración de valencia del grupo OH, recurrimos a la ley de Hooke (51):

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (2\pi c)^{-1} (K/\mu)^{\frac{1}{2}} \quad (4.53)$$

donde μ es la masa reducida de los átomos que forman el enlace, c es la velocidad de la luz en el vacío y K es la constante de fuerza.

4.3. Cálculo de las frecuencias de libración del agua y de los grupos oxhidrilos.

4.1.3. Mediante la aproximación armónica.

La función potencial de rotación interna impedida la calculamos mediante la aplicación del método CNDO/2. De esta forma obtenemos las energías totales para cada una de las conformaciones que van resultando de la rotación del rotor, desde una posición inicial (ángulo 0°) hasta que haya realizado una rotación completa (ángulo 360°). Así obtenemos una función potencial que tiene la forma general:

$$V = \sum_n V_n \cos n\phi \quad (4.54)$$

donde los V_n son los coeficientes de la expansión; n , la periodicidad y ϕ , el ángulo de rotación.

Definimos ahora las magnitudes:

$$\hat{V} = \sum_n n^2 V_n \quad (4.55)$$

y

$$B \text{ (cm}^{-1}\text{)} = h / (8\pi c I_r) \quad (4.56)$$

donde la constante de rotación B se expresa en cm^{-1} , h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío e I_r , el momento de inercia reducido (52).

Si desarrollamos ahora la ecuación 4.54 en serie de potencias del ángulo de rotación ϕ (53,54), resultará:

$$V = 1/4 \left(\sum_n n^2 V_n \right) \phi^2 - 1/48 \left(\sum_n n^4 V_n \right) \phi^4 \quad (4.57)$$

que en la aproximación armónica se reduce a:

$$V = 1/4\hat{V}\phi^2 \quad (4.58)$$

La ecuación 4.58 corresponde al oscilador armónico. Podemos expresar el valor de \hat{V} como sigue (53):

$$\hat{V} \text{ (ergios)} = 8\pi^2 c^2 \nu_L^2 I_r \quad (4.59)$$

que al dividir por hc , queda:

$$\hat{V} = \nu_L^2 / B \quad (4.60)$$

donde \hat{V} está expresada en cm^{-1} y ν_L es la frecuencia de libración.

4.3.2. Mediante la determinación de los niveles de rotación.

El cálculo de los niveles de rotación interna (62) lo describimos a continuación:

El operador Hamiltoniano que representa la energía rotacional de una molécula, es el siguiente:

$$H = T + V \quad (4.61)$$

donde T es el operador de energía cinética y V el potencial para la rotación total de la molécula. Para obtener la expresión de la energía cinética T , es preciso construir un modelo (Fig.4), donde O es el centro de masas de la molécula y C , el del rotor interno; y r_j y σ_j , vectores. r_j , liga a un átomo dado del rotor con el centro de masas de la molécula y σ_j , al mismo átomo con el centro del rotor. El vector de posición (considerando O como el origen del sistema) de un átomo no perteneciente al rotor es r_i y el vec-

tor que une los centros de masas O y C , $\vec{\rho}$. De esta forma,

$$\vec{r}_j = \vec{\rho} + \vec{\sigma}_j \quad (4.62)$$

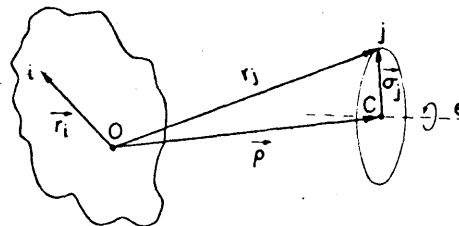


Fig.4.- Modelo del rotor rígido.

4.3.2.1. Expresión de la energía cinética.

La expresión clásica de la energía cinética (55), puede escribirse:

$$T = 1/2 \sum_i m_i (\partial \vec{r}_i / \partial t) \cdot (\partial \vec{r}_i / \partial t) + 1/2 \sum_j m_j (\partial \vec{r}_j / \partial t) \cdot (\partial \vec{r}_j / \partial t) \quad (4.63)$$

y

$$\left. \begin{aligned} \partial \vec{r}_i / \partial t &= \vec{\omega} \times \vec{r}_i \\ \partial \vec{r}_j / \partial t &= \vec{\omega} \times \vec{r}_j + (\partial \alpha / \partial t) \times \vec{\sigma}_j \end{aligned} \right\} \quad (4.64)$$

donde α es el ángulo de rotación del rotor alrededor del eje \underline{e} , y $\vec{\omega}$, la velocidad angular de la molécula, resultante del resto de las rotaciones. Haciendo uso de la ecuación 4.64 en la ecuación 4.63, resultará:

$$T = 1/2 \sum_i m_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i)^2 + 1/2 \sum_j m_j [(\vec{\omega} \times \vec{r}_j) + (\partial \alpha / \partial t) \times \vec{\sigma}_j]^2$$

que también podemos expresar como,

$$T = 1/2 \sum m_i [(\omega r_i)^2 - (\vec{\omega} \cdot \vec{r}_i)^2] + 1/2 \sum_j m_j [(\omega r_j)^2 - (\vec{\omega} \cdot \vec{r}_j)^2] \\ + 1/2 \sum_j m_j [(\dot{\alpha} \sigma_j)^2 - ((\partial \alpha / \partial t) \cdot \vec{\sigma}_j)^2] + \sum_j m_j (\vec{\omega} \times \vec{r}_j) \cdot ((\partial \alpha / \partial t) \times \vec{\sigma}_j) \quad (4.65)$$

Los dos primeros términos del segundo miembro de la ecuación 4.65 representan la contribución del resto de las rotaciones moleculares a la energía cinética. El tercer y cuarto término del segundo miembro, están referidos al rotor. Dado que $(\vec{\omega} \cdot \vec{r}_i)^2 = (\vec{\omega} \cdot \vec{r}_i) \cdot (\vec{\omega} \cdot \vec{r}_i) = (\vec{\omega} \cdot \vec{r}_i)(\vec{\omega} \cdot \vec{r}_i) = \omega r_i \omega$, se pueden escribir como $1/2 \omega \cdot \mathbf{I} \cdot \omega$. Donde \mathbf{I} es el tensor de inercia de la molécula entera. De la misma forma, teniendo en cuenta que $\dot{\alpha}$ es la velocidad angular del rotor, el tercer término se puede expresar como $1/2 I_\alpha \cdot \dot{\alpha}^2$. Donde I_α es el momento de inercia del rotor alrededor de su propio eje de simetría. Por último, el cuarto término lo podemos desarrollar en la forma:

$$\sum_j m_j (\vec{\omega} \times \vec{r}_j) \cdot ((\partial \alpha / \partial t) \times \vec{\sigma}_j) = \sum_j m_j \{ [\vec{\omega} \times (\vec{\rho} + \vec{\sigma}_j)] \cdot [(\partial \alpha / \partial t) \times \vec{\sigma}_j] \} \\ = \sum_j m_j \{ [\vec{\omega} \cdot (\partial \alpha / \partial t)] \cdot [(\vec{\rho} + \vec{\sigma}_j) \cdot \vec{\sigma}_j] - (\vec{\omega} \cdot \vec{\sigma}_j) \cdot [(\vec{\rho} + \vec{\sigma}_j) \cdot \partial \alpha / \partial t] \} \\ = \sum_j m_j [\sigma_j^2 (\vec{\omega} \cdot \partial \alpha / \partial t) - (\vec{\omega} \cdot \vec{\sigma}_j) (\vec{\sigma}_j \cdot \partial \alpha / \partial t)] \quad (4.66)$$

donde hemos hecho uso de la relación $\sum_j m_j \sigma_j = 0$.

Ahora bien, si elegimos un sistema de coordenadas de origen C, y cuyo eje coincida con el eje de simetría del rotor, resultará:

$$\vec{\sigma}_j = x_j \vec{i} + y_j \vec{j} + z_j \vec{k}$$

y

$$\sum_j m_j \cdot x_j z_j = \sum_j m_j y_j z_j = 0$$

Teniendo en cuenta que la velocidad angular $\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial t}$, está dirigida paralelamente al eje z, la ecuación 4.66 tomará la forma:

$$\begin{aligned} \sum_j m_j [(x_j^2 + y_j^2 + z_j^2) \cdot (\vec{\omega} \cdot \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial t}) - (\omega_x \cdot x_j + \omega_y \cdot y_j + \omega_z \cdot z_j) \cdot |\partial \alpha / \partial t|] &= \sum_j m_j [(x_j^2 + y_j^2 + z_j^2) (\vec{\omega} \cdot \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial t}) - z_j^2 \omega_z \cdot |\partial \alpha / \partial t|] \\ &= \sum_j m_j (x_j^2 + y_j^2) (\vec{\omega} \cdot \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial t}) = I_\alpha (\vec{\omega} \times \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial t}) \end{aligned}$$

y, así, la energía cinética llega a ser:

$$T = \frac{1}{2} \vec{\omega} \cdot \mathbf{I} \cdot \vec{\omega} + \frac{1}{2} I_\alpha \cdot \dot{\alpha}^2 + I_\alpha (\vec{\omega} \cdot \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial t}) \quad (4.67)$$

Si llamamos $\dot{\alpha} = \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial t} = \vec{\Phi}$, los dos últimos términos de 4.67 toman la forma:

$$\frac{1}{2} I_\alpha \cdot \vec{\Phi} \cdot \vec{\Phi} + I_\alpha \cdot \vec{\omega} \cdot \vec{\Phi} = \frac{1}{2} \vec{\Phi} \cdot \mathbf{I}_\alpha \cdot \vec{\Phi} + \vec{\omega} \cdot \mathbf{I}_\alpha \cdot \vec{\Phi}$$

El tensor de inercia para el caso en que existan rotaciones internas, tomará la forma de un quadri-tensor dependiente de las componentes inerciales del movimiento de rotación interna (56):

$$\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{I} + \mathbf{I}_\alpha = \begin{bmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} & I_{x\alpha} \\ -I_{yx} & I_{yy} & -I_{yz} & I_{y\alpha} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{zz} & I_{z\alpha} \\ I_{\alpha x} & I_{\alpha y} & I_{\alpha z} & I_{\alpha\alpha} \end{bmatrix} \quad (4.68)$$

donde

$$I_{\alpha\alpha} = \sum_{i,j} m_{j,i} (\partial \dot{r}_i / \partial \Phi) \cdot (\partial r_i / \partial \Phi)$$

$$I_{\kappa\alpha} = \sum_{i,j} m_{j,i} [(\vec{r}_i \times (\partial r_i / \partial \Phi))]_{\kappa} = I_{\alpha\kappa} \quad (\kappa = x, y, z)$$

Resultando de esta manera,

$$\begin{aligned} T &= 1/2 \dot{\omega}^+ \cdot \mathbf{I} \cdot \dot{\omega} + 1/2 \dot{\Phi}^+ \cdot \mathbf{I}_{\alpha} \cdot \dot{\Phi} + \dot{\omega}^+ \cdot \mathbf{I}_{\alpha} \cdot \dot{\Phi} \\ &= 1/2 \dot{\omega}^+ \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \dot{\omega} \end{aligned} \quad (4.69)$$

donde $[\dot{\omega}_x \dot{\omega}_y \dot{\omega}_z, \dot{\Phi}] = \dot{\omega}$

4.3.2.2. Expresión de la energía cinética en función de los momentos.

El momento angular clásico P, viene dado por la expresión general (55),

$$\begin{aligned} P &= \sum_i m_i (\vec{r}_i \times \partial \vec{r}_i / \partial t) + \sum_j m_j (\vec{r}_j \times \partial \vec{r}_j / \partial t) \\ &= \sum_i m_i [\vec{r}_i \times (\vec{\omega} \times \vec{r}_i)] + \sum_j m_j [\vec{r}_j \times (\vec{\omega} \times \vec{r}_j)] + \sum_j m_j [\vec{r}_j \times (\partial \vec{\alpha} / \partial t \times \vec{\sigma}_j)] \end{aligned} \quad (4.70)$$

cuyos dos primeros términos representan el momento angular de la molécula entera para el resto de las rotaciones, y los podemos escribir tensorialmente como $\mathbf{I} \cdot \dot{\omega}$. El último término es:

$$\begin{aligned} \sum_j m_j [\vec{r}_j \times (\partial \vec{\alpha} / \partial t \times \vec{\sigma}_j)] &= \sum_j m_j [(\vec{P} + \vec{\sigma}_j) \times (\partial \vec{\alpha} / \partial t) \times \vec{\sigma}_j] \\ &= \sum_j m_j [\vec{\sigma}_j \times (\partial \vec{\alpha} / \partial t \times \vec{\sigma}_j)] = \left\{ \sum_j m_j [\sigma_j^2 \partial \vec{\alpha} / \partial t - (\vec{\sigma}_j \cdot \partial \vec{\alpha} / \partial t) \vec{\sigma}_j] \right\} \\ &= \sum_j m_j [\sigma_j^2 \cdot \vec{k} |\partial \alpha / \partial t| - z_j^2 \vec{k} |\partial \alpha / \partial t|] = I_{\alpha} \partial \alpha / \partial t = I_{\alpha} \dot{\Phi} \end{aligned}$$

y, finalmente

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} \cdot \vec{\omega} + I_{\alpha} \cdot \vec{\Phi} \quad (4.71)$$

o bien,

$$\mathbf{P} = \mathbf{G}^{-1} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (4.72)$$

$$\boldsymbol{\omega}^{\dagger} = \mathbf{P}^{\dagger} \cdot \mathbf{G} \quad (4.73)$$

Por uso de 4.72 y 4.73 en 4.69, resultará:

$$T = 1/2 \mathbf{P}^{\dagger} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{P} \quad (4.74)$$

donde $\mathbf{P}^{\dagger} = [P_1 P_2 P_3 P_{\Phi}]$. El operador de energía cinética mecano-cuántico se obtiene del clásico por el principio de correspondencia (57), mediante el cual a los momentos angulares p , P_i y P_j , se les representa por operadores y se les liga por las relaciones de conmutación siguientes:

$$\left. \begin{aligned} p &= i \partial T / \partial \alpha \quad [\text{siendo } \mathbf{P} = \begin{pmatrix} P \\ p \end{pmatrix}] \\ [P_i, P_j] &= -P_k \\ [P_i, p] &= [P_i, \alpha] = 0 \\ [p, \alpha] &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (4.75)$$

Si consideramos $g = \text{Det} (G)$, podemos escribir:

$$\begin{aligned} T &= 1/2 g^{-1/4} \left(\sum_{k,e} P_k^+ g^{ke} g^{1/2} P_e \right) g^{-1/4} \\ &= 1/2 g^{-1/4} \left[\sum_{k,e} (P_k^+ p) g^{ke} g^{1/2} \begin{pmatrix} P_e \\ p \end{pmatrix} \right] g^{-1/4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 1/2 g^{-1/4} g^{-1/4} g^{1/2} \sum_{k,e} g^{ke} P_k P_e + 1/2 g^{-1/4} \left[\sum_k g^{k4} g^{1/2} p g^{-1/4} \right] \\
& + 1/2 g^{-1/4} \left[\sum_e p g^{4e} g^{1/2} g^{-1/4} \right] P_e + 1/2 g^{-1/4} p g^{44} g^{1/2} p g^{-1/4} \\
& = 1/2 \sum_{k,e} g^{ke} P_k P_e + 1/2 \sum_k g^{4k} p P_k + 1/2 \sum_e p g^{4e} P_e \\
& \quad + 1/2 g^{-1/4} p g^{44} p g^{-1/4} \tag{4.76}
\end{aligned}$$

donde los g^{ke} , P_k , P_e y p son los operadores mecano-cuánticos correspondientes a las magnitudes físicas que representan. Ahora bien, el último término de 4.76 se puede representar también como,

$$1/2 (g^{-1/4} p g^{1/4}) g^{44} (g^{1/4} p g^{-1/4})$$

lo que hace posible (62) el empleo de las relaciones:

$$\left. \begin{aligned}
g^{-1/4} p g^{1/4} &= p + 1/4 (p \cdot \ln g) \\
g^{1/4} p g^{-1/4} &= p - 1/4 (p \cdot \ln g)
\end{aligned} \right\} \tag{4.77}$$

y, de esta manera:

$$\begin{aligned}
T &= 1/2 \sum_{k,e} g^{ke} P_k P_e + 1/2 \sum_k g^{4k} p P_k + 1/2 \sum_e p g^{4e} P_e \\
& \quad + 1/2 (p + 1/4 (p \ln g)) g^{44} (p - 1/4 (p \ln g)) \tag{4.78}
\end{aligned}$$

El primer término del segundo miembro de la ecuación 4.78, representa la energía cinética debida a la rotación pura; el segundo, el acoplamiento entre la rotación interna y las restantes rotaciones; mientras que los dos últimos términos, describen la rotación interna aisladamente. Ahora

bien, dado que nuestro problema es el estudio del espectro vibracional, omitiremos de este Hamiltoniano el término de rotación pura. Por otra parte, como en nuestro caso los momentos de inercia totales del rotor (OH o H_2O) y del resto de la molécula ($(\text{PO}_4)_3\text{Ca}_5$) son, en extremo, desiguales; los términos de interacción entre la rotación total y la rotación interna van a ser prácticamente nulos, de manera que el segundo término de la ecuación 4.78 también puede desprejarse. Así, el operador de energía cinética que emplearemos será:

$$T = 1/2 (p + 1/4 (p \cdot \ln g)) g^{44} (p - 1/4 \ln g) \quad (4.79)$$

que podemos desarrollar haciendo uso de las relaciones

$$p = \hbar/i \, d/d\alpha ; \quad g^{44} = (I_\alpha)^{-1}$$

de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} T &= 1/2 g^{44} [pp - p 1/4 (p \cdot \ln g) + 1/4 (p \cdot \ln g) p - 1/16 (p \cdot \ln g)^2] \\ &= -d/d\alpha (\hbar^2/2I_\alpha) (d/d\alpha) + 1/4 (d/d\alpha) (\hbar^2/2I_\alpha) d \ln g/d\alpha \\ &\quad + (\hbar^2/2I_\alpha i) (d \ln g/d\alpha) (d/i d\alpha) + 1/16 (\hbar^2/2I_\alpha) (d \ln g/d\alpha)^2 \end{aligned}$$

Si definimos $\hbar^2/2I = B$, como la constante de rotación, nos quedará:

$$\begin{aligned} T &= -(d/d\alpha) B (d/d\alpha) - 1/4 (d/d\alpha) B (d \ln g/d\alpha) \quad (4.80) \\ &\quad + 1/16 B (d \ln g/d\alpha)^2 \end{aligned}$$

4.3.2.3. Energía potencial.

Una vez resuelto el problema de separación de términos en la parte cinética del Hamiltoniano, el estudio de la contribución potencial al mismo queda reducido a encontrar la forma de la función potencial de rotación interna. La única condición que debe imponerse a ésta es que sea periódica respecto del ángulo de rotación interna; es decir, que se repita n veces dentro del intervalo $0 - 2\pi$. En este caso n es el número de conformaciones equivalentes que aparecen en una revolución interna completa (59) y que denominamos periodicidad.

De esta manera, la forma analítica de la función potencial de rotación interna es (62, 59-61):

$$V = V(\alpha) = \sum_n V_n (1 - \cos(n\alpha))/2 \quad (4.81)$$

4.3.2.4. Funciones propias del Hamiltoniano.

Partiendo de las ecuaciones 4.80 y 4.81, el Hamiltoniano puede ser escrito,

$$H = -(d/d\alpha) B (d/d\alpha) - 1/4 (d/d\alpha) B (d \ln g / d\alpha) + 1/16 \cdot B (d \ln g / d\alpha)^2 + \sum_n V_n / 2 (1 - \cos(n\alpha))$$

donde el segundo y tercer términos (62) pueden ser expandidos en una serie trigonométrica análoga a la de la función potencial. A la serie obtenida por expansión de los términos intermedios del Hamiltoniano, se le denomina Pseudopotencial:

$$V_{\text{pseudopotencial}} = 1/2 \sum_n V_n^{\text{pseudop}} (1 - \cos(n\alpha)) \quad (4.82)$$

El potencial efectivo se define por,

$$V_n^{\text{ef}} = V_n + V_n^{\text{pseudop}}$$

En el caso de rotadores asimétricos, la constante de rotación también se desarrolla en una serie trigonométrica:

$$B = B_0 + \sum_n B_n \cos(n\alpha) \quad (4.83)$$

De esta manera, el Hamiltoniano adquiere la forma:

$$H = -(d/d\alpha)(B_0 + \sum_n B_n \cos(n\alpha))(d/d\alpha) + 1/2 \sum_n V_n^{\text{ef}} (1 - \cos(n\alpha)) \quad (4.84)$$

4.3.2.5. Valores propios del Hamiltoniano.

La obtención de los valores propios del Hamiltoniano se simplifica usando la teoría de grupos.

El grupo de simetría al que pertenece el Hamiltoniano de la ecuación 4.78 es isomorfo (58) al obtenido por el producto directo de los grupos $O^+(3)$ y V ; siendo $O^+(3)$ el subgrupo de valores propios positivos del grupo de las rotaciones tridimensionales, y V , el grupo cuadrimensional de las rotaciones.

En nuestro caso sólo consideraremos la parte correspondiente a la rotación interna, y por ello sólo vamos a fijarnos en el efecto de los operadores del grupo V sobre el operador p . Las sustituciones (α') del grupo V son las siguientes:

| Operador | α' |
|-----------|-----------------|
| $V_1 = E$ | α |
| V_2 | $\alpha + \pi$ |
| V_3 | $-\alpha$ |
| V_4 | $-\alpha + \pi$ |

(4.85)

De la acción de cada uno de estos operadores sobre p , resultará:

| | |
|------------------|------|
| $V_1 p V_1^{-1}$ | p |
| $V_2 p V_2^{-1}$ | p |
| $V_3 p V_3^{-1}$ | $-p$ |
| $V_4 p V_4^{-1}$ | $-p$ |

(4.86)

Como se deduce de la ecuación 4.84, las funciones propias del operador Hamiltoniano de rotación interna $\Psi_n(\alpha)$, son funciones trigonométricas. Dichas funciones se transforman conforme a las representaciones Γ_m (Tabla VI).

TABLA VI

| E | V ₂ | V ₃ | V ₄ | Oper. | $\Psi_n(\alpha)$ | n |
|---|----------------|----------------|----------------|-------|--|-----------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | | $(2\pi)^{-1/2} (2\pi)^{-1/2} \cos n\alpha$ | 0, 2, 4.. |
| 1 | 1 | -1 | -1 | p | $(\pi)^{-1/2} \text{sen } n\alpha$ | 2, 4, 6.. |
| 1 | -1 | 1 | -1 | | $(\pi)^{-1/2} \cos n\alpha$ | 1, 3, 5.. |
| 1 | -1 | -1 | 1 | | $(\pi)^{-1/2} \text{sen } n\alpha$ | 1, 3, 5.. |

Aplicando el Hamiltoniano de rotación interna a las funciones de base dadas en la Tabla VI, se obtienen los elementos de matriz de la energía:

$$H_{ke} = \int \Psi_k^* H \Psi_e d\alpha \quad (4.87)$$

Para calcular los niveles $\lambda = E/B_0$, se diagonaliza la matriz H_{KL} , usando el método de Givens - Heuscholder. Las funciones de onda usadas en esta diagonalización, son combinaciones lineales de las dadas en la Tabla VI.

$$\Psi_V = \sum_i^N t_{iv} \Psi_i(\alpha) \quad (4.88)$$

donde N es el número de funciones $\Psi_i(\alpha)$ que se usen y t_{iv} , los coeficientes de la combinación lineal.

4.3.2.6. Programa de cálculo.

El programa de cálculo utilizado permite el uso de 8 términos en el desarrollo de la función potencial e igualmente de otros 8 términos en el de la constante de rotación

Este programa precisa los siguientes datos de entrada:

- Constante de rotación (B_0) en cm^{-1} .
- Coeficientes (V_i) del desarrollo de la función potencial en cm^{-1} .
- Coeficientes (B_i) del desarrollo de la constante de rotación en cm^{-1} .
- Número de funciones de base (50 en nuestro caso).
- Temperatura inicial y valor del incremento de la misma.

y suministra los siguientes resultados:

- Niveles de energía en cm^{-1} .
- Funciones propias de rotación.
- Probabilidad del ángulo de rotación con la temperatura.

El ordenador utilizado ha sido el modelo IBM 360/44.

4.3.2.7. Reglas de selección y transiciones.

Para el cálculo de las frecuencias de las transiciones es preciso conocer, además de los niveles, la regla de selección general y las específicas para una rotación de periodicidad n . Entonces conociendo la probabilidad del ángulo de rotación con la temperatura, podemos obtener las transiciones permitidas en el espectro de absorción infrarroja.

La intensidad de una banda de absorción (63) es proporcional a la variación del momento dipolar, de la molécula, durante la transición:

$$I^{1/2} = \int \psi_i M \psi_f d\tau \quad (4.89)$$

donde ψ_i y ψ_f son las funciones de onda de los estados inicial y final de la transición; $d\tau$, el producto de los elementos de volumen de todos los núcleos y M , el momento dipolar.

La integral 4.89 puede anularse. Si ésto ocurre, la transición se llama prohibida. Si no se anula, la transición está permitida. Las propiedades de simetría de las funciones de onda permiten predecir cuando la integral 4.89 se anulará. $\int \psi_i M \psi_f d\tau = 0$, si las funciones ψ_i y ψ_f asociadas a los niveles E_i y E_f generaran las representaciones irreducibles Γ_i y Γ_f , respectivamente. El operador momento dipolar M , genera a su vez otra representación irreducible Γ_M . El producto directo de estas representaciones irreducibles dará lugar a una representación reducible Γ :

$$\Gamma = \Gamma_i \otimes \Gamma_M \otimes \Gamma_f \quad (4.90)$$

El espacio Γ podemos dividirlo en subespacios invariantes $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \dots$, ya que se trata del espacio representado por una representación reducible, y por tanto:

$$\Gamma = a \Gamma_1 + b \Gamma_2 + c \Gamma_3 + \dots$$

Si llamamos Q al producto $\Psi_i M \Psi_f$, éste puede expresarse como una suma de sus componentes en cada subespacio invariante:

$$Q = f^1 + f^2 + f^3 + \dots \quad (4.91)$$

donde $f^i = P^i Q$, y P^i es el proyector sobre el subespacio f^i .

Supongamos ahora que la representación totalmente simétrica es la Γ_1 . Si el proyector P^1 , lo hacemos operar sobre Q y se verifica que $P^1 Q = 0$, esta condición implica que la no existencia del componente f_i y, por consiguiente, tampoco existirá la representación irreducible totalmente simétrica Γ_1 . El proyector P^1 tiene la forma:

$$P^1 = \sum_R X^1(R) \cdot Q_R$$

Como la representación totalmente simétrica $X^1(R) = 1$, tendremos:

$$P^1 = \sum_R Q_R$$

Si Q es función de una configuración X , $Q = Q(X)$, tendremos que

$$\int Q(X) d\tau = \int (Q_R \cdot Q)(X) d\tau = \int (Q_R \cdot Q)(X) d\tau \quad (4.92)$$

puesto que la función Q es invariante bajo todas las operaciones de simetría del grupo.

Al aplicar P^A sobre $Q(X)$ tendremos:

$$P^A Q(X) = \sum_R Q_R \cdot Q(X)$$

que en el caso de no existir componente f^A , será:

$$\sum_R Q_R \cdot Q(X) = 0$$

Si en la ecuación 4.92 efectuamos una suma sobre todas las operaciones del grupo, tendremos:

$$\sum_R \int Q(X) d\tau = \sum_R \int (Q_R \cdot Q)(X) d\tau$$

y si h es el número de operaciones del grupo,

$$h \int Q(X) d\tau = \int \sum_R (Q_R \cdot Q)(X) d\tau$$

$$\int Q(X) d\tau = 1/h \int \sum_R (Q_R \cdot Q)(X) d\tau$$

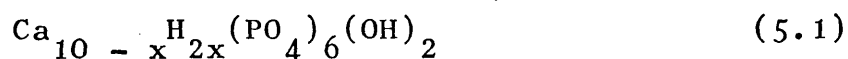
donde la integral del segundo miembro será nula si $Q(X)$ no contiene a f^A . Dicho de otro modo, es condición suficiente para que la integral sea nula que al descomponer el producto directo de las representaciones $\Gamma_i, \Gamma_M, \Gamma_f$, no aparezca la representación totalmente simétrica Γ_1 , en cuyo caso la transición estará prohibida.

5. RESULTADOS Y DISCUSION.

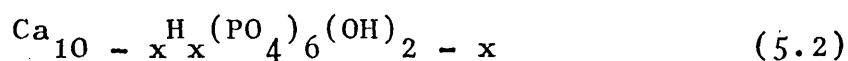
5.1. Determinación espectroscópica de la deficiencia en la hidroxilapatita deficiente.

La hidroxilapatita puede presentar desviaciones en su composición respecto a la estequiométrica $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$. F.k:KAMERON y col. (64) consideran que ésto es debido a una adsorción de iones PO_4^{3-} en la superficie de la hidroxilapatita; sin embargo, cuando una hidroxilapatita es de muy pequeña superficie específica (65,66), también presenta las mismas desviaciones. Por tanto, parece que la hipótesis de la adsorción de iones PO_4^{3-} no es probable. MC CONNEL (67) propone una explicación en la cual los defectos de composición de la hidroxilapatita se atribuyen a la coexistencia de ésta con otras especies como la Brusita ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), Monotita ($CaHPO_4$) y fosfato octacálcico.

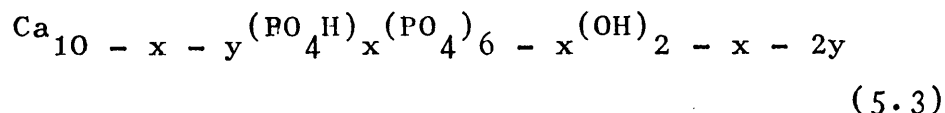
Otros investigadores han asignado fórmulas estructurales generales para la composición de estos compuestos. POSNER (68) da como fórmula representativa de las hidroxilapatitas deficientes:



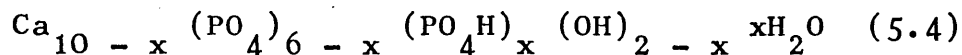
WINAND (69),



KUHL (70),



y por último BERRY (71),



BROWN (72), ha propuesto un modelo estructural basado en la interacción de la hidroxilapatita con el fosfato octacálcico, cuya composición sería la de la fórmula 5.3.

La fórmula 5.4 parece que es la que mejor representa la composición de estos fosfatos; sin embargo, no existe absoluta seguridad de que el agua permanezca en la red cristalina de la hidroxilapatita.

En cualquier caso lo que si parece claro es que la no-estequiometría de estos compuestos se debe a la adsorción de protones que se fijan en los iones OH^- y PO_4^{3-} .

Generalmente la clasificación de los fosfatos no-estequiométricos se realiza atendiendo a su relación Ca/P (73-75) que puede variar entre 1,67 para la hidroxilapatita estequiométrica, y 1,33, cuando la adsorción de protones es máxima. En adelante, para simplificar la escritura, cuando nos refiramos a la hidroxilapatita no-estequiométrica (deficiente), lo haremos con las siglas HADEF.

La síntesis de este tipo de compuestos ha sido realizada usando el método descrito en 2.2, para pH iniciales de precipitación 8, 9, 10 y 11. En las figuras 5, 6 y 7 se dan los espectros de adsorción infrarroja de la hidroxilapatita estequiométrica y de dos HADEF obtenidas a pH 11 y 8.

La determinación del grado de deficiencia puede realizarse por análisis térmico diferencial y termogravimétrico

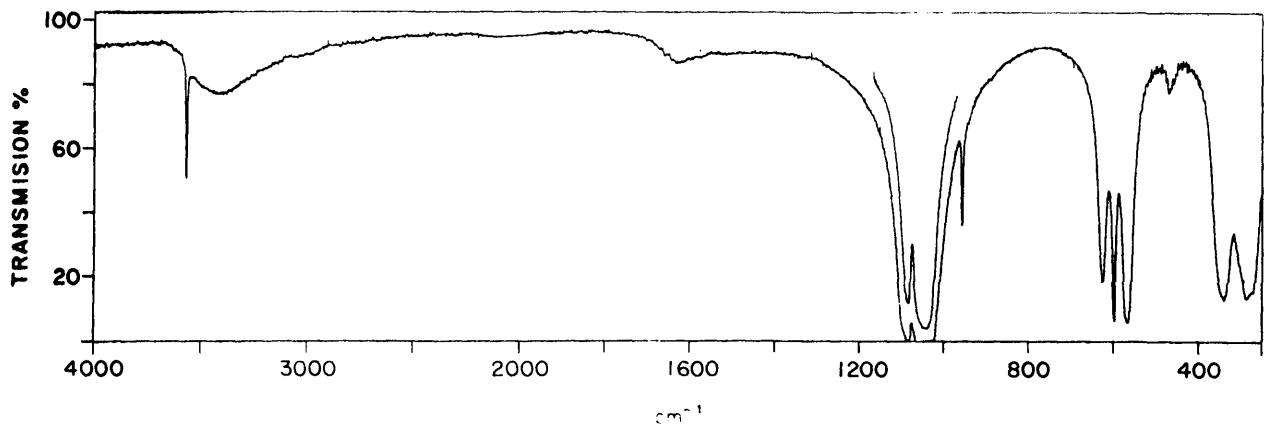


Fig. 5.— Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita estequiométrica.

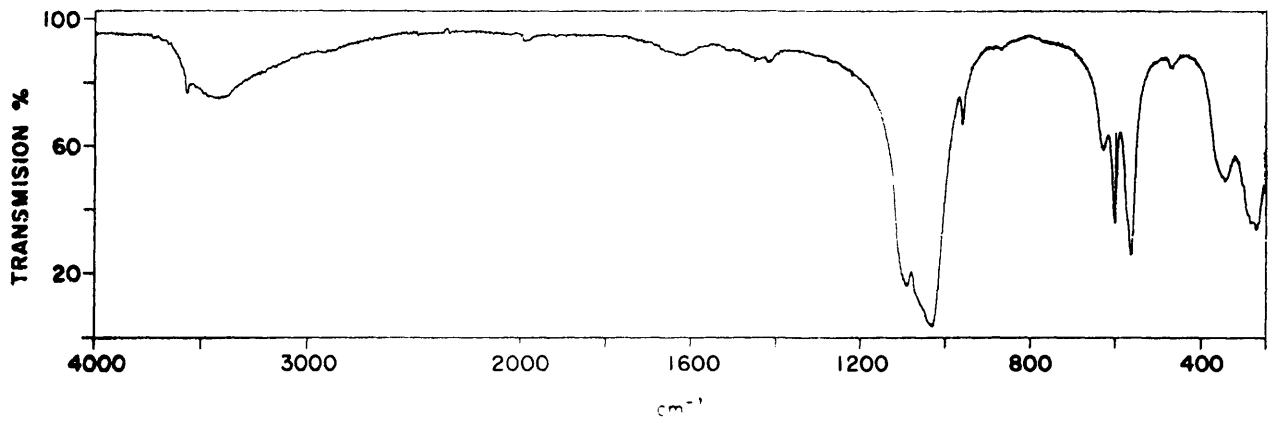


Fig. 6.— Espectro de absorción infrarroja de una hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 11.

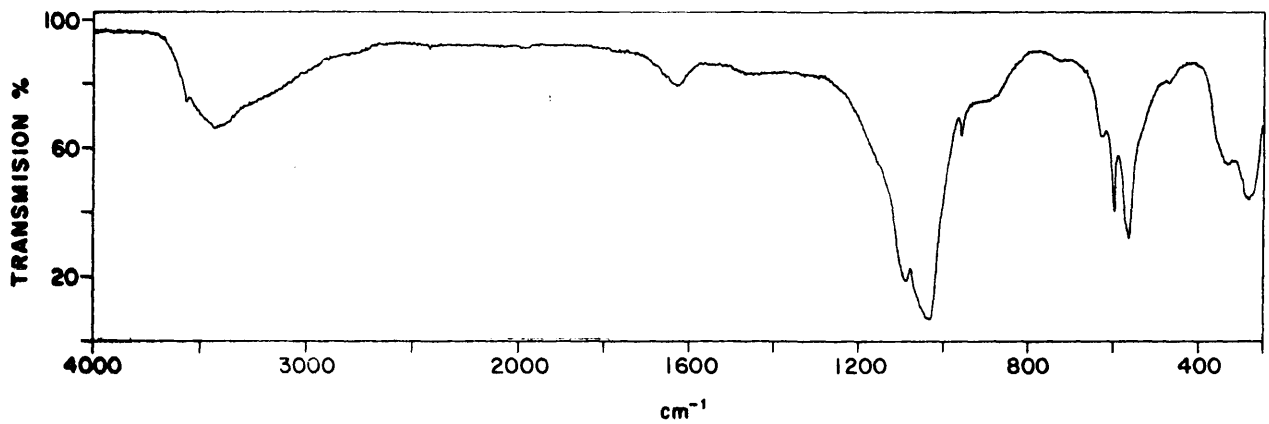


Fig. 7.— Espectro de absorción infrarroja de una hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 8.

(71-75). Nosotros empleamos un método espectroscópico.

Para determinar los pesos de hidroxilapatita estequiométrica hemos empleado, como bandas claves, las situadas a 960 y 606 cm^{-1} , que corresponden a dos modos vibracionales del ión PO_4^{3-} . Las curvas de calibrado se han trazado tomando en abscisas el producto del peso del comprimido por la concentración de hidroxilapatita, y en ordenadas, las absor**u**bancias. Los comprimidos empleados se han preparado con la misma concentración (6/1500) y valores crecientes del peso entre 200 y 400, aumentando de 50 en 50 mgrs. A las curvas de calibrado así obtenidas, se ajustaron sendas ecuaciones por mínimos cuadrados, que se dan en la Tabla VII, en la que figura el error medio en % calculado mediante el estudio de 5 muestras de concentración conocida.

TABLA VII

| Banda clave (cm^{-1}) | Error medio (%) | Ecuación |
|----------------------------------|-----------------|---------------------|
| 606 | 0,74 | $y = 0,224x + 0,03$ |
| 960 | 0,50 | $y = 0,044x + 0,01$ |

En las cinco muestras de HADEF preparadas a pH 12, 11, 10, 9 y 8 se han determinado, mediante las ecuaciones anteriores, los pesos de hidroxilapatita estequiométrica contenidas en cada una de ellas. Estos pesos permiten, al compararlos con los totales en cada una de las muestras como ve-

remos más adelante, determinar el grado de deficiencia y el valor de la relación Ca/P.

Admitida como fórmula estructural de las hidroxilapatitas la dada por BERRY, podemos escribir la siguiente relación:

$$\frac{\text{Peso de hidroxilapatita estequiométrica}}{40(10 - x) + 95(6 - x) + 17(2 - x) + 90} =$$

$$\frac{\text{Peso total}}{40(10 - x) + 95(6 - x) + 17(2 - x) + 96x + 18x + 90} \quad (5.5)$$

a partir de la cual calcularemos el valor de x y de la relación Ca/P. Los valores así obtenidos se dan en la Tabla VIII.

TABLA VIII

| pH | Peso real (mg.) | Peso cal. (mg.) | Valor X | Ca/P |
|----|-----------------|-----------------|---------|-------|
| 12 | 1,212 | 1,211 | ~0,0 | ~1,67 |
| 11 | 1,913 | 1,894 | 0,114 | 1,65 |
| 10 | 1,907 | 1,783 | 0,710 | 1,55 |
| 9 | 2,872 | 2,507 | 1,800 | 1,37 |
| 8 | 1,837 | 1,602 | 1,942 | 1,34 |

Para la construcción de esta tabla hemos introducido una corrección debida a la presencia de una pequeña cantidad de iones CO_3^{2-} . Esta corrección se ha realizado calculando la concentración de dichos iones por espectroscopía infrarroja

utilizando como banda clave la situada a 1.410 cm^{-1} .

En la figura 8 se representa la relación Ca/P así obtenida frente a los pH iniciales. La curva es coherente con la determinada por otros autores (71-75) por análisis térmico diferencial y termogravimétrico.

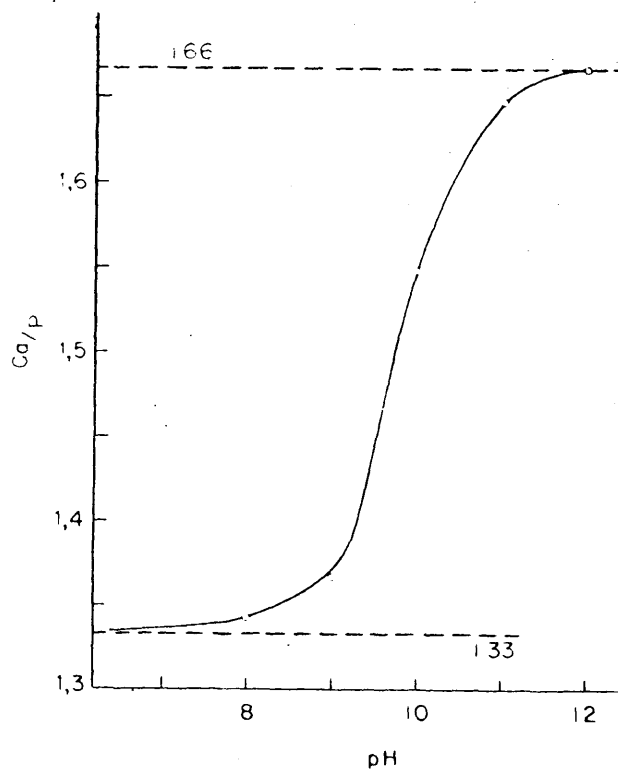


Fig.8.- Relación Ca/P frente a los pH de precipitación.

5.2. Estudio de la estructura de la HADEF.

En el espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita, existe una banda a 3.572 cm^{-1} que corresponde a la vibración de valencia del enlace OH y otra banda a 635 cm^{-1} cuya asignación es un poco dudosa (7,17), ya que puede estar originada por una combinación lineal de las vibraciones ν_2' y ν_2'' del ión PO_4^{3-} (20) o por un movimiento libracional del OH (9). En el espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita deuterada (7,20,76) aparece una nueva banda a 460 cm^{-1} , mientras que la de 635 cm^{-1} desaparece o es muy débil, lo que indica que de las dos posibles asignaciones, la última es la más probable.

El modo libracional del OH de la hidroxilapatita corresponde a una rotación impedida del protón situado entre los átomos de oxígeno más próximos, y equidistantes de ellos. Estos tres átomos de oxígeno pertenecen a los tres grupos PO_4^{3-} que rodean al OH (Fig.1).

El desplazamiento de la banda correspondiente a la vibración de valencia del OH (3.572 cm^{-1}) respecto del OH libre, indica que el protón del grupo oxhidrilo forma puentes de hidrógeno (17) con dichos oxígenos de los PO_4^{3-} . La probabilidad de formación de estos puentes de hidrógeno con cada uno de dichos oxígenos debe ser la misma. Por otra parte la distancia a que debe situarse el protón para justificar el desplazamiento de la frecuencia ν_{OH} observado, es menor que la que corresponde a una posición centrada sobre el eje c; todo ello induce a postular la delocalización del protón.

Estudios realizados con radiación infrarroja polarizada (77,78) y por difracción de rayos X, indican que el resultado promediado de esta rotación equivale a mantener al grupo OH sobre el eje c del cristal.

En el caso de las HADEF la orientación del grupo OH probablemente no sea la del eje c, ya que de los tres grupos PO_4^{3-} que lo rodean, uno está sustituido por un PO_4H^{2-} .

Estudiando la variación de la relación de las absorbancias de las bandas características del grupo OH a 3.572 y 635 cm^{-1} con el pH (Tabla IX, Fig.9), se observa el aumento gradual de dicha relación a medida que disminuye el pH y aumenta la deficiencia. Como quiera que la relación entre las absorbancias de las bandas consideradas debería ser constante, esta variación puede explicarse como sigue:

En el proceso de formación de las HADEF, la captación de iones H^+ se realiza siguiendo el siguiente esquema:

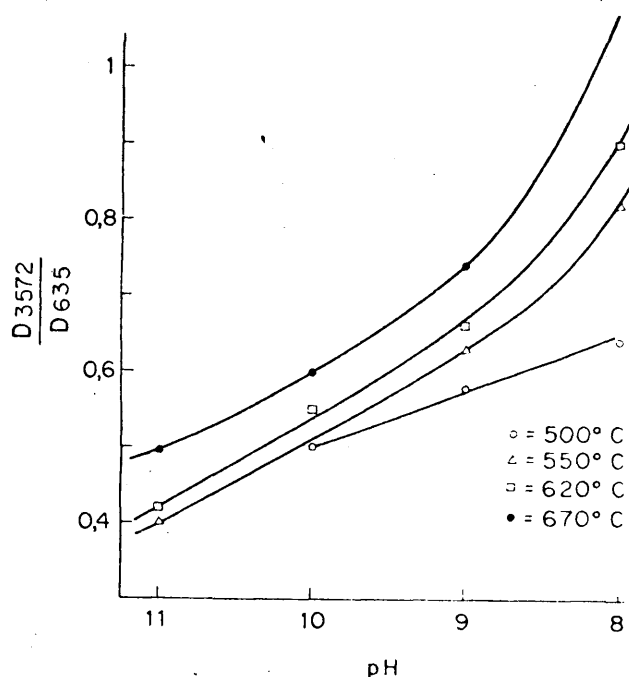
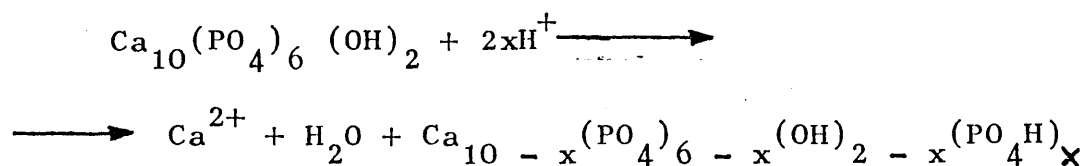


Fig.9.- Variación de la relación de absorbancias de las bandas OH a 3.572 y 635 cm^{-1} con el pH a diferentes temperaturas.

TABLA IX

| pH de precipitación. | $D_{3.572}/D_{635}$ |
|----------------------|---------------------|
| 12 | 0,249 |
| 11 | 0,380 |
| 10 | 0,504 |
| 9 | 0,581 |
| 8 | — |

La celdilla unidad de la hidroxilapatita está formada por dos grupos $((\text{PO}_4)_3\text{Ca}_3(\text{OH}))^{4-}$ unidos a través de los cuatro iones Ca^{2+} restantes. Para formar la HADEF según el proceso antes descrito, se fijaran dos átomos de hidrógeno por celdilla unidad. Si suponemos que cada átomo se fija sobre cada uno de los grupos $((\text{PO}_4)_3\text{Ca}_3(\text{OH}))^{4-}$ obtendremos la siguiente configuración: un radical OH centrado en un triángulo formado por dos iones PO_4^{3-} y un ión PO_4H^{2-} : $((\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{H})\text{Ca}_3(\text{OH}))^{3-}$, mientras que en el otro grupo se habrá formado una molécula de agua que quedará situada entre los tres PO_4^{3-} : $((\text{PO}_4)_3\text{Ca}_3(\text{H}_2\text{O}))^{3-}$.

En el primer caso, la existencia de un grupo PO_4H^{2-} impide la rotación del OH y, por tanto, la banda a 635 cm^{-1} debe disminuir a medida que aumenta la deficiencia, lo que corresponde a una disminución del pH.

En el segundo, la formación de una molécula de agua debe hacer desaparecer las bandas a 3.572 y 635 cm^{-1} caracte-

rísticas del grupo OH.

En total ámbos efectos se traduciran en el aumento de la relación $D_{3.572}/D_{635}$ a medida que la deficiencia es mayor.

Nosotros hemos calculado por el método CNDO/2 los diferentes órdenes de los enlaces $O^{III} - H^I$, $O^{III} - H^{II}$ y $O^{IV} - H^{II}$ para las dos posiciones extremas de la molécula de agua que se dan en la figura 10, tomando el valor de la distancia P - O^{III}

obtenido por difracción de rayos X. También hemos calculado el orden de enlace del OH en el ión PO_4H^{2-} sin interacción. Los valores así obtenidos se dan en las Tablas X y XI.

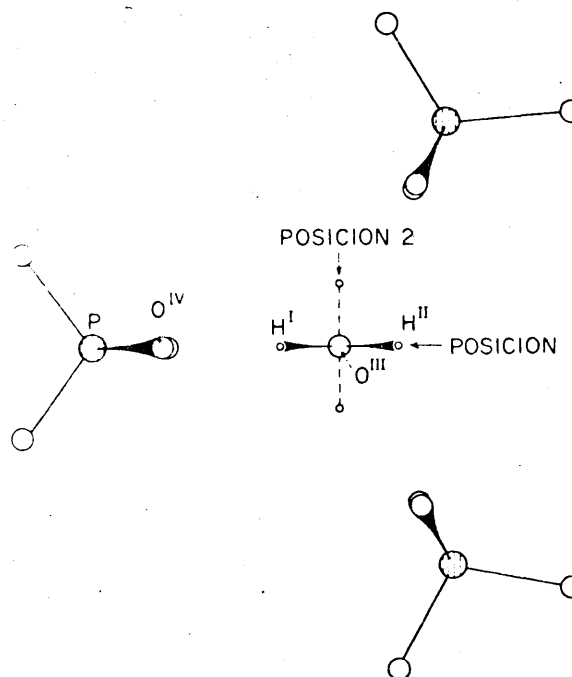


Fig.10.- Posiciones de la molécula de agua en el canal de la HADEF.

TABLA X

ordenes de enlace de la molécula de agua rodeada de iones PO_4^{3-} en la posición 1

| Enlace | Orden de enlace |
|---------------------|-----------------|
| $O^{III} - H^I$ | 1,24362 |
| $O^{III} - H^{II}$ | 1,26872 |
| $O^{IV} - H^I$ | 0,40999 |
| OH (PO_4H^{2-}) | 0,60520 |

TABLA XI

ordenes de enlace de la molécula de agua rodeada de iones PO_4^{3-} en la posición 2.

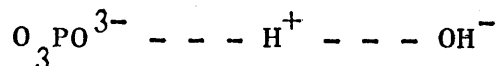
| Enlace | Orden de enlace |
|--|-----------------|
| $\text{O}^{\text{III}} - \text{H}^{\text{I}}$ | 1,2427 |
| $\text{O}^{\text{III}} - \text{H}^{\text{II}}$ | 1,2427 |
| $\text{O}^{\text{IV}} - \text{H}^{\text{I}}$ | 0,0339 |
| $\text{O}^{\text{IV}} - \text{H}^{\text{II}}$ | 0,0339 |
| $\text{OH} (\text{PO}_4\text{H}^{2-})$ | 0,6052 |

En la Tabla X, correspondiente a la posición, en la que el protón está enfrentado directamente a un ión fosfato se observa que el orden de enlace $\text{O}^{\text{III}} - \text{H}^{\text{I}}$ experimenta una disminución respecto al del $\text{O}^{\text{III}} - \text{H}^{\text{II}}$ y el del enlace $\text{O}^{\text{IV}} - \text{H}^{\text{I}}$ está próximo al correspondiente al del OH en el PO_4H^{2-} aislado.

En el caso de la posición 2 de la molécula de agua, los órdenes de enlace $\text{O}^{\text{III}} - \text{H}^{\text{I}}$ y $\text{O}^{\text{III}} - \text{H}^{\text{II}}$ son iguales, y los correspondientes a los enlaces $\text{O}^{\text{IV}} - \text{H}^{\text{I}}$ y $\text{O}^{\text{IV}} - \text{H}^{\text{II}}$ son muy pequeños.

Estos resultados parecen indicar que en los dos casos descritos anteriormente, con la formación de grupos $((\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{H})\text{Ca}_3(\text{OH}))^{3-}$ y $((\text{PO}_4)_3\text{Ca}_3(\text{H}_2\text{O}))^{3-}$, la posición del protón fijado es la misma y que, admitida esta situación, la rotación del agua equivale a una protonotropía entre el

PO_4^{3-} y el H_2O ; de manera que:



Para confirmar este mecanismo, hemos optimizado, usando el método CNDO/2, la posición del protón H^{I} cuando está enfrentado directamente a un ión PO_4^{3-} (Fig.11) haciendo variar la distancia $\text{O}^{\text{III}} - \text{H}^{\text{I}}$ desde 1 a 2,2 Å. Como quiera que la posición más estable en la que se encuentra el protón H^{I} es a unos 2 Å del O^{III} , es decir, a 1,1 Å del O^{IV} , podemos admitir que, en la posición 1, la molécula de agua se ha transformado en un grupo oxhidrilo, y el ión PO_4^{3-} en un PO_4H^{2-} (*).

Por tanto, el resultado global de la adicción de 2 H^+ a la hidroxilapatita, es que, en los dos grupos de la celdilla, hay una formación

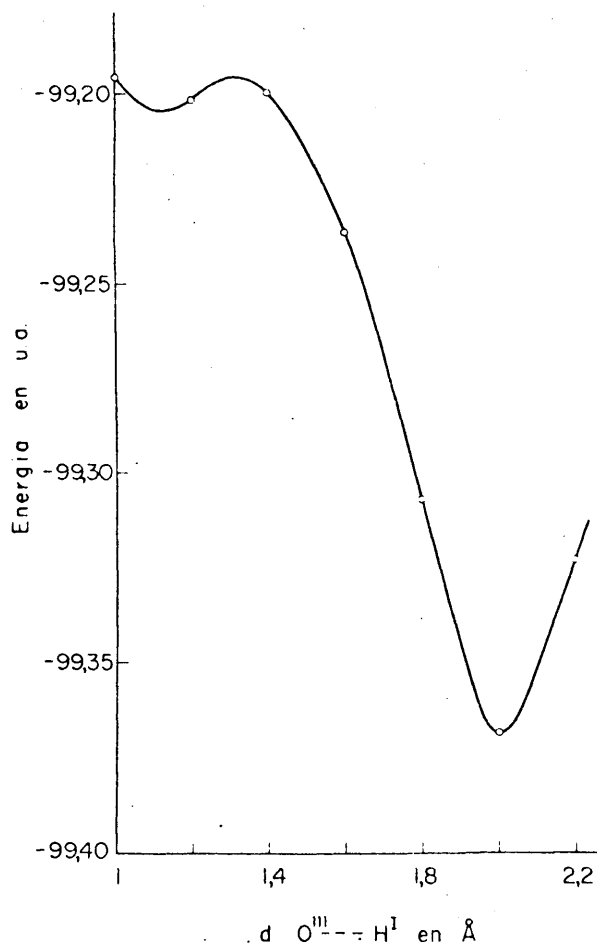


Fig.11.- Curva de potencial del protón H^{I} enfrentado directamente al ión PO_4^{3-} .

parcial de agua y PO_4H^{2-} .

Sin embargo, si los dos protones, fijados para la formación de la HADEF, se situaran en uno de los dos grupos de la celdilla, el radical OH perteneciente al otro grupo permanecería sin cambio, dirigido según el eje c. Mientras que si la fijación de los dos protones se realiza en la forma indicada por nosotros, la dirección de los enlaces O - H formará un ángulo con la de dicho eje c.

Para determinar cual de las dos hipótesis es la correcta, hemos preparado agregados cristalinos de

HADEF pH 10 y medido el dicroísmo de la banda OH (3.572 cm^{-1}). En la figura 12 se representa la intensidad de esta banda frente al ángulo formado por la dirección de la radiación incidente y el plano de la muestra. El máximo parece corresponder a un ángulo entre 15 y 20° ; sin embargo, este resultado no puede considerarse decisivo, dada la pequeña intensidad de la banda y la variación de los caminos ópticos pro

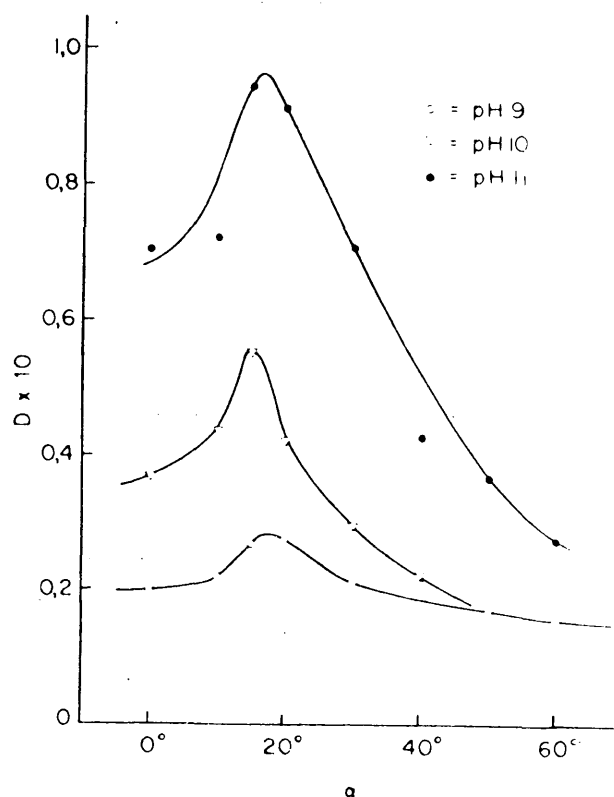


Fig.12.- Efecto dicroico de la banda ν_{OH} a 3.572 cm^{-1} .

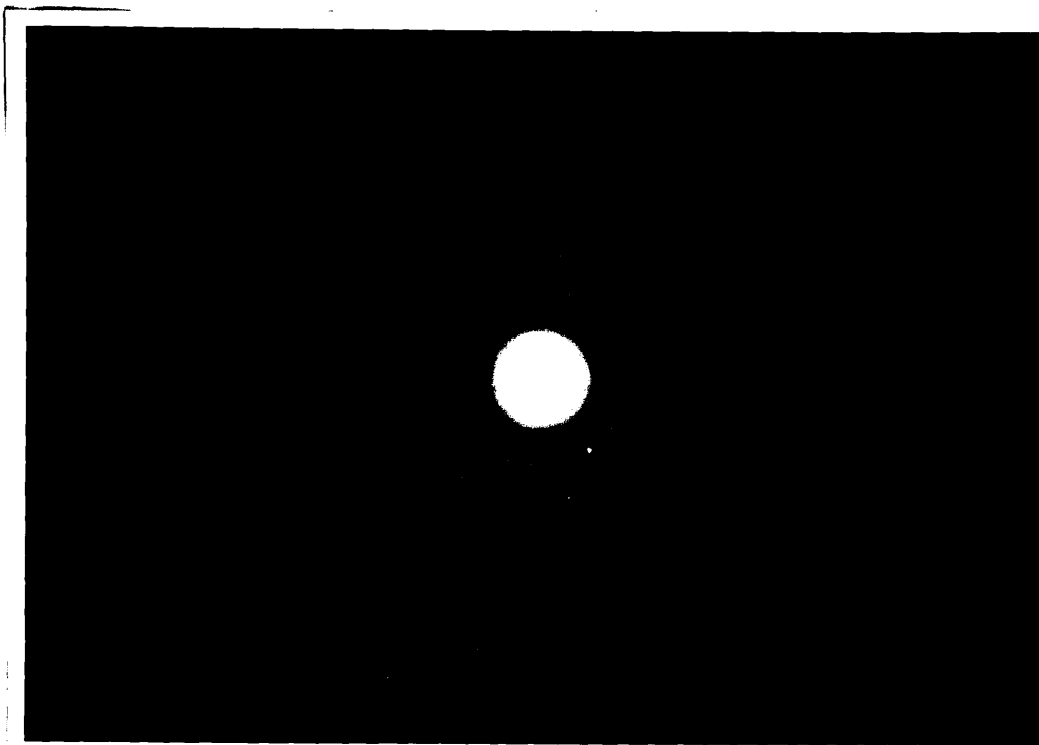


Fig.13.- Diagrama de difracción de electrones en área seleccionada de una muestra de HADEF depositada sobre CITI.

ducida al inclinar la muestra.

Para tratar de confirmar este resultado, se ha recurrido al estudio por difracción de electrones de área seleccionada (DAS) de la HADEF empleando como patrón el CITI (Fig.13). La constante del microscopio para las medidas realizadas era, $K = 25,2672$ y los compuestos identificados fueron los siguientes:

- Trazas de fosfato octacálcico.

- Trazas de hidroxilapatita.

- Hidroxilapatita con eje $c/2$ de valor igual a 3,40 - 3,41 Å y $a = b = 9,44 - 9,45$ Å.

La última especie identificada debe corresponder a la HADEF, y en ella, el valor del parámetro c es menor que en la hidroxilapatita estequiométrica ($c/2 = 3,4405$ Å) (**). En la HADEF el parámetro c es aproximadamente igual al del fosfato octacálcico hexagonal ($c/2 = 3,40$ Å); la estructura de este compuesto es semejante a la de la hidroxilapatita, pero con dos moléculas de agua en lugar de los dos grupos OH. En estas moléculas de agua, los enlaces O - H no están dirigidos según el eje c ; podemos pues considerar como **muy probable**, una estructura de la HADEF en la que los OH **estén orientados oblicuamente al eje c , lo que está** en buen acuerdo con los resultados obtenidos en la medida del dicroísmo de la banda ν_{OH} .

Todos los resultados de cálculo de los órdenes de enlace, así como los obtenidos por espectroscopía infrarroja y por DAS, conducen a confirmar la conformación propuesta por nosotros para la HADEF.

(*) Efectivamente, cuando la curva potencial de la figura 11 se ajusta a una ecuación del tipo $a_0 + a_1x + a_2x^2 = y$, y se calcula $\partial^2y/\partial x^2$, obtenemos, al restar al valor obtenido la K_{OIII-H}^I , calculada por medio de la ecuación 4.52 (según se describe más detalladamente en 5.7.2.1.1.) obtendremos una frecuencia para el OH del ión PO_4H^{2-} de 3.179

cm^{-1} , que está en buen acuerdo con lo encontrado por E.E. BERRY (16).

(**). Como quiera que el valor del parámetro $c/2$ para el fosfato octacálcico hexagonal es de 3,40 Å, podría pensarse que los puntos del diagrama de difracción medidos como de la HADEF, son debidos al fosfato octacálcico. Esta posibilidad queda excluida, ya que en las muestras medidas, con teniendo HADEF, no se presentan los demás puntos propios del octacálcico.

5.2.1. Cálculo de superficies específicas.

Hemos calculado, usando el método de B.E.T., las superficies específicas de dos HADEF obtenidas a pH 8 y 9.

La superficie específica en la hidroxilapatita estequiométrica es aproximadamente $60 \text{ m}^2/\text{gr}$ (10,79,80). Para las HADEF, los resultados encontrados por nosotros han sido:

| pH formación | Superficie específica ($\text{m}^2/\text{gr.}$) |
|--------------|--|
| 9 | 44 |
| 8 | 45 |

Estos resultados indican que la superficie específica de la HADEF es menor que la de la hidroxilapatita estequiométrica (71), lo que está de acuerdo con el mecanismo propuesto para la formación de HADEF a partir de la hidroxilapatita por fijación de protones; puesto que éste origina una disminución del número de centros activos.

5.3. Cálculo de la frecuencia de la vibración de valencia del grupo OH en la HADEF.

Para calcular la frecuencia de la vibración de valencia del grupo OH, empleando el método CNDO/2 y las ecuaciones y métodos descritos en la parte 4 de este trabajo para la obtención de las constantes de fuerza y frecuencias, pueden seguirse dos procedimientos: en el primero

se optimiza el enlace O - H, haciendo variar su distancia interatómica desde 0,86 Å hasta 1,26 Å, obteniendo así la curva de energía potencial de la figura 14.

Si en la ecuación semiempírica 4.52, se sustituyen los valores de la distancia de equilibrio, obtenida en la curva de la figura 14, y el del orden de enlace calculado por el método CNDO/2 para esta distancia, resulta un valor de la constante de fuerza igual a $8,26 \cdot 10^5$ dinas/cm.

El segundo procedimiento consiste en ajustar la curva de energía potencial a la ecuación $a_0 + a_1x + a_2x^2 = y$, y

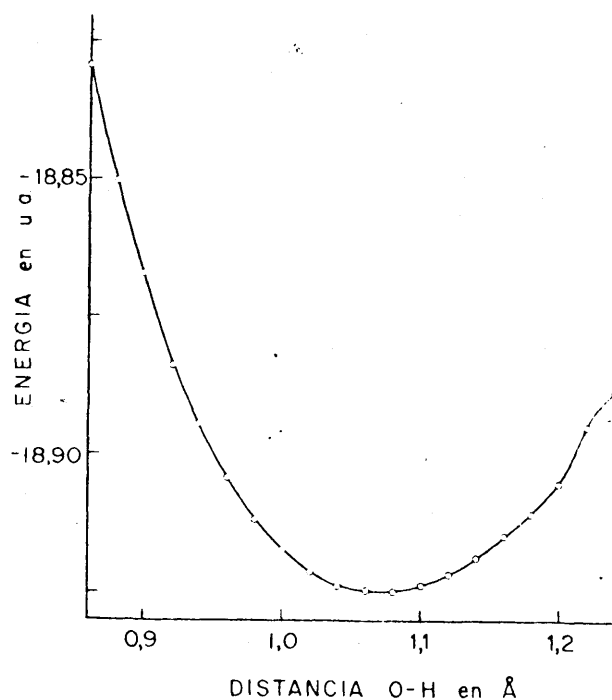


Fig.14.- Curva de energía potencial del grupo OH.

calcular su segunda derivada. De esta forma el valor de la constante de fuerza resulta ser $7,59 \cdot 10^5$ dinas/cm.

El valor calculado por otros autores (81) de la constante de fuerza para el OH es de $7,66 \cdot 10^5$ dinas/cm. Se ve que de los dos procedimientos empleados por nosotros, el segundo es el que proporciona un valor más próximo.

Por otra parte, el valor de la frecuencia de la vibración de valencia del grupo OH calculado por la ecuación 4.53 a partir de la constante de fuerza obtenida por el primer procedimiento, es 3.856 cm^{-1} ; mientras que el obtenido empleando el valor de la constante de fuerza calculado por el segundo, es de 3.696 cm^{-1} . El valor experimental es aproximadamente de 3.700 cm^{-1} (82).

A partir de los valores de los parámetros a y b que hemos obtenido por difracción de área seleccionada, es posible calcular la distancia 0 - 0 en la HADEF. Con este valor que resulta ser de 3,1 Å, y la curva que da la variación de ν_{OH} en función de la distancia 0 - 0 (12), obtenemos el $\Delta \nu$ correspondiente a dicha distancia, encontrando un valor de unos 130 cm^{-1} . Si tomamos como valor de la frecuencia ν_{OH} sin perturbar 3696 cm^{-1} y le restamos $\Delta \nu$, obtendremos la frecuencia ν_{OH} de la HADEF:

$$\nu_{\text{OH}} = 3.696 - 130 = 3.566 \text{ cm}^{-1}$$

que está en buen acuerdo con el registrado en nuestros espectros (3.572 cm^{-1}).

5.4. Estudio de la libración del grupo oxhidrilo y del agua en la HADEF.

Ya hemos visto que, en los espectros de absorción infrarroja de la HADEF, la intensidad de la banda a 635 cm^{-1} propia de la libración de los grupos OH, disminuye al aumentar la deficiencia como consecuencia de una formación parcial de agua. El agua así formada, debido a efectos resonantes, es muy improbable salga de la malla; en trabajos recientes (32,71,83) se duda sin embargo de la permanencia de este agua en el interior de la estructura. En nuestros espectros de absorción infrarroja de la HADEF aparece una banda muy débil a 730 cm^{-1} , no asignada en la literatura (16) o atribuida a impurezas (32), cuya intensidad disminuye por una deuteración parcial de la muestra (Fig.15), como también han observado otros autores (76). Este hecho induce a pensar que dicha banda está originada por el agua retenida en la estructura.

Por otra parte, cabe esperar que la banda a 730 cm^{-1}

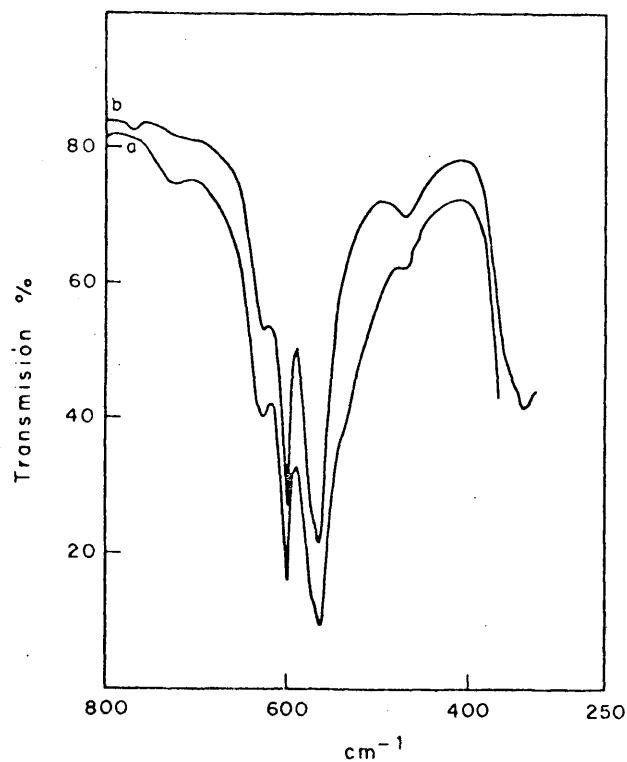


Fig.15.- Espectro de absorción de una muestra de HADEF a) Sin deuterar, b) Deuterada.

se deba a una libración del agua formada en la HADEF o, al menos, del OH parcialmente hidrogenado, ya que como hemos visto el protón adsorbido resuena entre los grupos OH^- y PO_4^{3-} , de forma que si el OH rota entre los tres iones PO_4^{3-} , también lo hará la molécula de agua que se forme, pues en estas condiciones el estado entrópico del sistema es más alto, y la situación resonante, más estable. El estudio de este movimiento de rotación será objeto de nuestra atención una vez confirmada la asignación de la banda a 635 cm^{-1} como propia del modo libracional del grupo OH.

5.4.1. Estudio del grupo OH.

Para confirmar la banda a 635 cm^{-1} como correspondiente a una libración del grupo OH, calcularemos mediante el método CNDO/2, la curva de energía potencial correspondiente al movimiento de rotación del grupo OH en el campo de los iones PO_4^{3-} que lo rodean. A partir de la función potencial así obtenida se utilizarán dos métodos para llegar a obtener el valor de la frecuencia de rotación: en el primero, haciendo uso de la aproximación armónica, se determinarán las frecuencias libracionales; en el segundo, se obtendrán los niveles de rotación interna, estableciendo las reglas de selección y, a partir de aquellos y de la aplicación de éstas, se calcularán las frecuencias correspondientes a las rotaciones permitidas.

5.4.1.1. Cálculo de la función potencial de rotación.

Mediante el método CNDO/2, hemos calculado la curva de

energía potencial correspondiente al movimiento de rotación del grupo OH. El uso del método CNDO/2 para el estudio de este problema está justificado por los siguientes hechos:

- a). Como hemos demostrado anteriormente la interacción fundamental que tiene lugar entre el grupo OH y el resto de la estructura se realiza por puentes de hidrógeno.
- b). La interacción entre los grupos OH y los iones Ca^{2+} que lo rodean es de naturaleza coordinada; es decir, a través de los pares electrónicos del oxígeno. Como quiera que el método CNDO/2 utiliza orbitales de base de simetría esférica, la rotación de este oxígeno dejará invariante la energía electrónica de estos enlaces; de manera que sin pérdida sensible de rigor, podemos omitir a los iones Ca^{2+} de este cálculo.
- c). Los iones estudiados no tienen prácticamente delocalización electrónica (40).

Basándonos en estas premisas y usando la geometría admitida para los iones PO_4^{3-} y OH^- en la hidroxilapatita (1,2), se ha trazado la curva de variación de la energía total frente a la variación del ángulo de rotación del grupo OH entre los tres iones PO_4^{3-} (Fig.16).

La periodicidad de la función potencial es $n = 3$, correspondiente a las tres conformaciones equivalentes que aparecen en una rotación completa del OH. La barrera de rotación interna medida en la curva de potencial es de $2217,60 \text{ cm}^{-1}$. Para la periodicidad $n = 3$, la función potencial puede escribirse:

$$V = 2.217,60/2 (1 - \cos 3\phi) \quad (5.6)$$

donde ϕ es el ángulo de rotación.

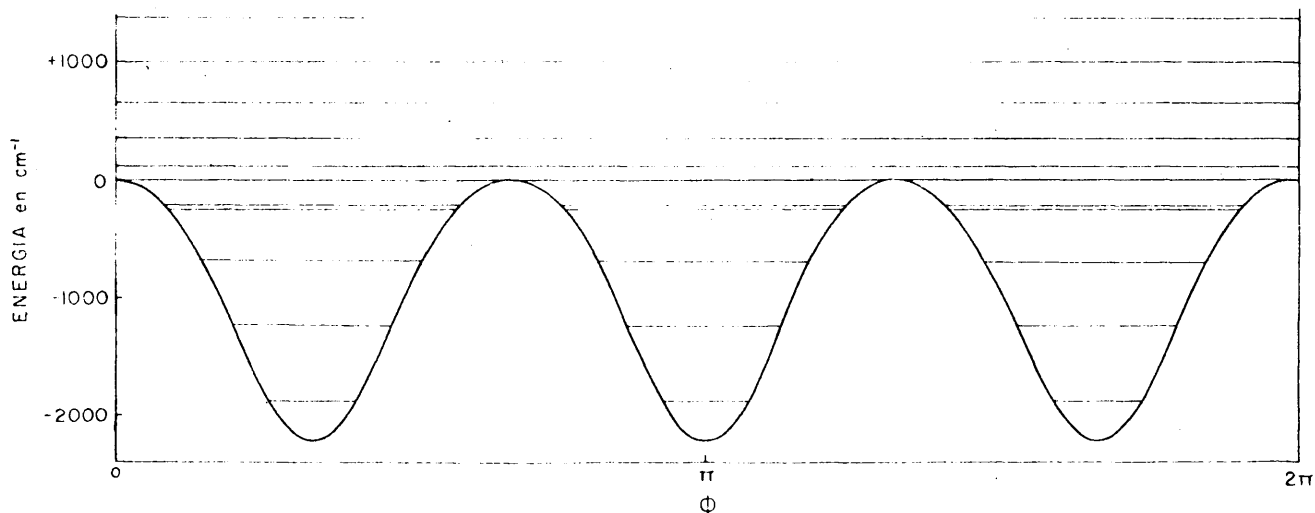


Fig. 16.— Función potencial y niveles de rotación del grupo OH en la hidroxilapatita.

Sin embargo, la curva (Fig.16) obtenida por nosotros no corresponde exactamente a la función 5.6. Para obtener una función que corresponda más exactamente a la forma de dicha curva, es preciso desarrollar la función potencial en una serie de funciones de periodicidad 3, 6, 9, Los 2 primeros términos del desarrollo son suficientes para obtener una función potencial total:

$$V = V_3/2 (1 - \cos 3\phi) + V_6/2 (1 - \cos 6\phi) \quad (5.7)$$

donde los coeficientes son:

$$V_3 = 2.220,02 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_6 = 29,90 \text{ cm}^{-1}$$

que corresponde a la forma de la curva.

5.4.1.2. Determinación de la frecuencia libraciónal mediante la aproximación armónica.

Haciendo uso de la función potencial obtenida para la rotación del grupo OH en la hidroxilapatita 5.7, la ecuación 4.55 toma la forma:

$$\hat{V} = 9V_3 + 36V_6 \quad (5.8)$$

Para la rotación de un grupo OH, la ecuación 4.60, se escribe:

$$\hat{V} = v_L^2 / B_{OH} \quad (5.9)$$

Mediante el uso de las ecuaciones 5.8 y 5.9 podemos calcular la frecuencia de libración del grupo OH en la hidroxilapatita. Para ello es preciso conocer el valor de la constante B_{OH} de rotación del OH. Esta constante no puede ser obtenida usando la ecuación 4.56, dado que el rotor interno OH no es simétrico (58,84,85). En este caso el eje principal de inercia del grupo $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ no coincide con el eje de rotación del rotor, de manera que el momento de inercia reducido no se mantiene constante a lo largo de una rotación completa.

Para solucionar este problema (86-89) se emplea un desarrollo en serie de la constante de rotación de la forma:

$$B = B_0 + \sum_n B_n \cos n\phi \quad (5.10)$$

TABLA XII

coeficientes del desarrollo en serie de la constante de rotación B.

$$B_0 = \frac{1}{2} (I_{oyy} I_{ozz} - I_{oyz}^2 - I_x^2) (D)^{-1}$$

$$B_1 = (I_{oyy} I_{1xx} - I_{oyx} I_x) (D)^{-1}$$

.

.

.

$$D = I (I_{oyy} I_{ozz} + I_x^2 - I_{oyz}^2) - I_{oyy} (I^2 + I_{1xx})^2 - I_{ozz} I_x^2 + 2I_{oyz} I_{1xx} I_x$$

siendo,

$$(I_{CM})_{xx} = a (I_{CM})_{xxa} = I_{oxx} + 2I_{1xx} \cos \phi - I \sin^2 \phi$$

$$(I_{CM})_{yy} = a (I_{CM})_{yya} = I_{oyy} + I \sin^2 \phi$$

$$(I_{CM})_{zz} = a (I_{CM})_{zza} = I_{ozz} + 2I_{1xx} \cos \phi$$

$$(I_{CM})_{xy} = a (I_{CM})_{xya} = -I \sin \phi \cos \phi - I_{1xx} \sin \phi$$

$$(I_{CM})_{xz} = a (I_{CM})_{xza} = -I_x \sin \phi$$

$$(I_{CM})_{yz} = a (I_{CM})_{yza} = I_{oyz} + I_x \cos \phi$$

La sumatoria se realiza sobre todos los átomos del grupo

donde los coeficientes del desarrollo se dan en la Tabla XII.

Apartir del B_1 , los valores de los coeficientes del desarrollo son muy pequeños; de manera que para el cálculo de la constante de rotación podemos considerar únicamente B_0 y B_1 . Los valores encontrados para éstos, son:

$$B_0 = 19,16 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_1 = - 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión 5.9, B_{OH} por $\hat{B}_{OH} = B_0 + B_1$, tendremos:

$$\hat{V} (\text{cm}^{-1}) = v_L^2 / \hat{B}_{OH} \quad (5.11)$$

Mediante el uso de las ecuaciones 5.8 y 5.11, obtendremos el valor de la frecuencia libracional del grupo OH en la hidroxilapatita, que resulta ser 621 cm^{-1} .

5.4.1.3. Determinación de los niveles de rotación interna.

El cálculo de los niveles de rotación interna mediante el uso del programa reseñado en la parte 4 de este trabajo, da los resultados expuestos en la Tabla XIII. En la figura 16 se representa la energía total de rotación frente al ángulo de rotación, así como los niveles correspondientes.

5.4.1.4. Variación de la probabilidad del ángulo de rotación con la temperatura.

En la figura 17 se ha representado la probabilidad, calculada con el mismo programa del ángulo de rotación con

TABLA XIII

niveles de energía de rotación interna del grupo OH en la hidroxilapatita. (*)

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 1 | E | - 1.872,650 | E | - 1.872,684 |
| 2 | E | - 1.872,524 | E | - 1.222,873 |
| 3 | E | - 1.222,934 | E | - 1.222,447 |
| 4 | A | - 671,341 | E | - 668,146 |
| 5 | E | - 667,748 | E | - 244,596 |
| 6 | E | + 244,938 | A | - 203,983 |
| 7 | A | 4,639 | E | 122,287 |
| 8 | E | 122,488 | E | 364,309 |
| 9 | E | 364,230 | A | 657,353 |
| 10 | A | 660,064 | E | 1.002,410 |
| 11 | E | 1.002,404 | E | 1.390,191 |
| 12 | E | 1.390,194 | E | 1.819,957 |
| 13 | E | 1.819,944 | E | 2.290,516 |
| 14 | E | 2.290,506 | E | 2.801,148 |
| 15 | E | 2.801,146 | E | 3.351,392 |

(*) Se ha tomado como nivel de energía 0, el situado tangencialmente al máximo de la curva de energía potencial.

TABLA XIII (continuación)

niveles de energía de rotación interna del grupo OH en la hidroxilapatita.

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 16 | E | 3.351,393 | E | 3.940,905 |
| 17 | E | 3.940,910 | E | 4.569,492 |
| 18 | E | 4.569,492 | E | 5.236,863 |

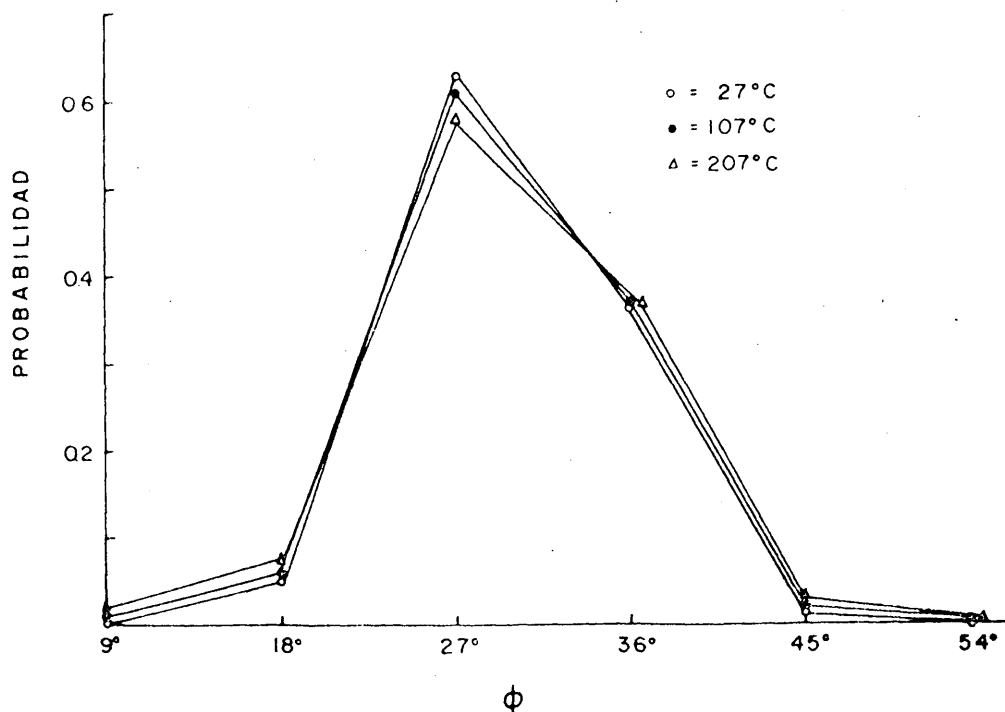


Fig.17.- Probabilidad del ángulo de rotación del grupo OH con la temperatura en la hidroxilapatita.

la temperatura, observándose que el ángulo más probable a temperatura ambiente es alrededor de 30°. En la curva de energía potencial (Fig.16) se observa que para dicho ángulo, el grupo OH no se encuentra en el nivel fundamental sino en un nivel situado a -1.222 cm^{-1} .

5.4.1.5. Funciones de rotación.

Las funciones de onda que corresponden a los niveles

de rotación han sido determinadas a partir de los valores de la amplitud calculados con el mismo programa. Estas funciones se presentan en las figuras 18 y 19. En estas se observa que en ciertos niveles situados por debajo de la barrera de rotación, el valor de la amplitud de la función de onda no es nulo para ángulos mayores que el correspondientes a dicha barrera. Este fenómeno puede explicarse por la existencia de un efecto túnel.

5.4.1.6. Reglas de selección.

Empleando el procedimiento descrito en la parte 4 de este trabajo, hemos determinado las reglas de selección correspondientes a una rotación de periodicidad 3. Para ello es preciso conocer el grupo puntual de simetría a que pertenece la rotación del grupo OH en la hidroxilapatita. En general, la rotación interna pertenece al grupo de las cuadirotaciones V , pero como el potencial que nosotros manejamos es de periodicidad 3 (84), el grupo puntual a que pertenece la rotación del grupo OH en la hidroxilapatita es el C_3 , cuya tabla de caracteres y elementos generadores están dados en la Tabla XIV; considerando como tales, las funciones de base de orden par e impar y las componentes del momento dipolar.

Utilizando la Tabla XIV y teniendo en cuenta las consideraciones expuestas en la parte 4 de este trabajo, obtenemos las transiciones permitidas para la rotación del OH en la hidroxilapatita:

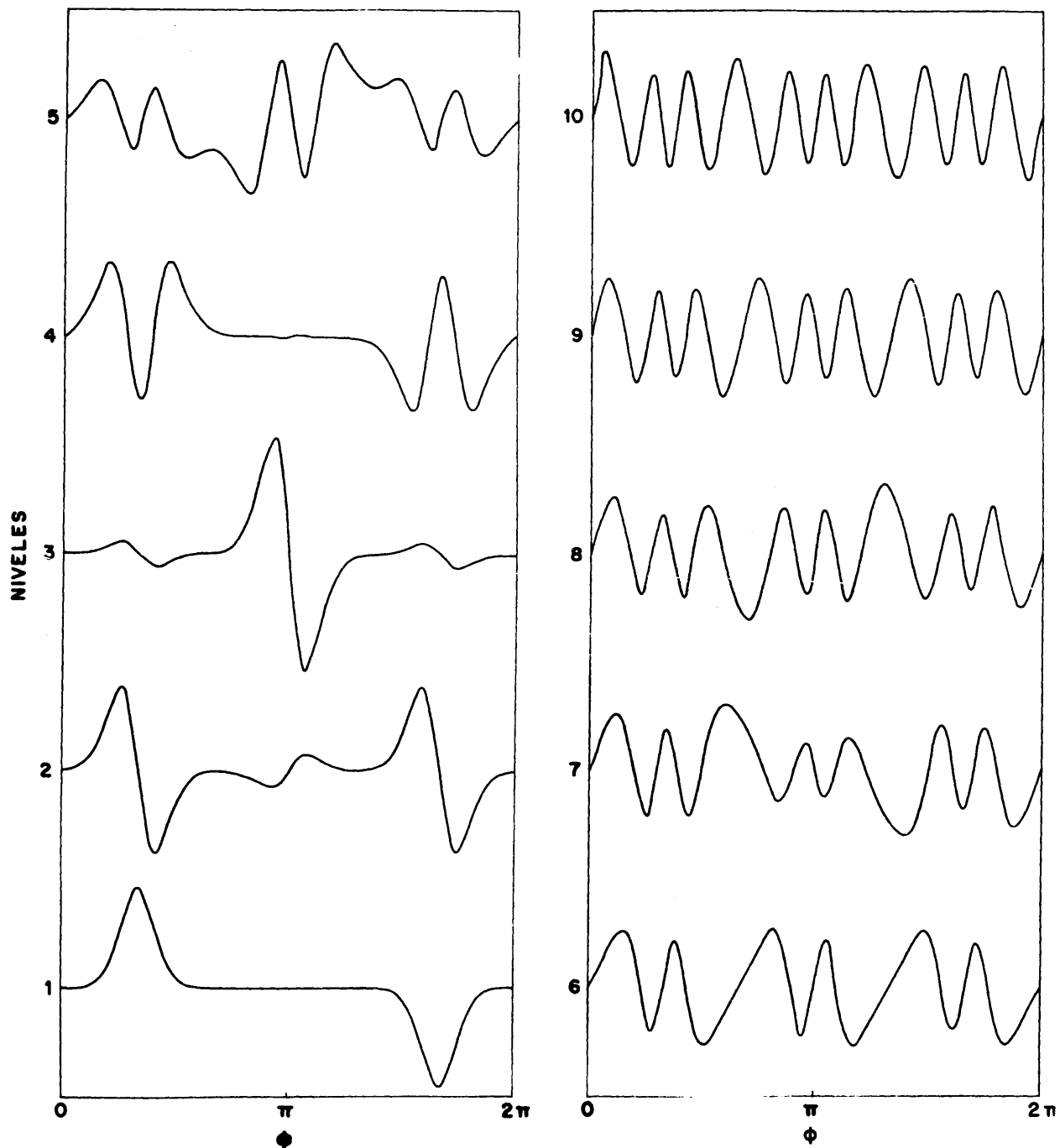


Fig. 18.— Funciones bloque seno correspondientes a la rotación del OH en la hidroxilapatita.

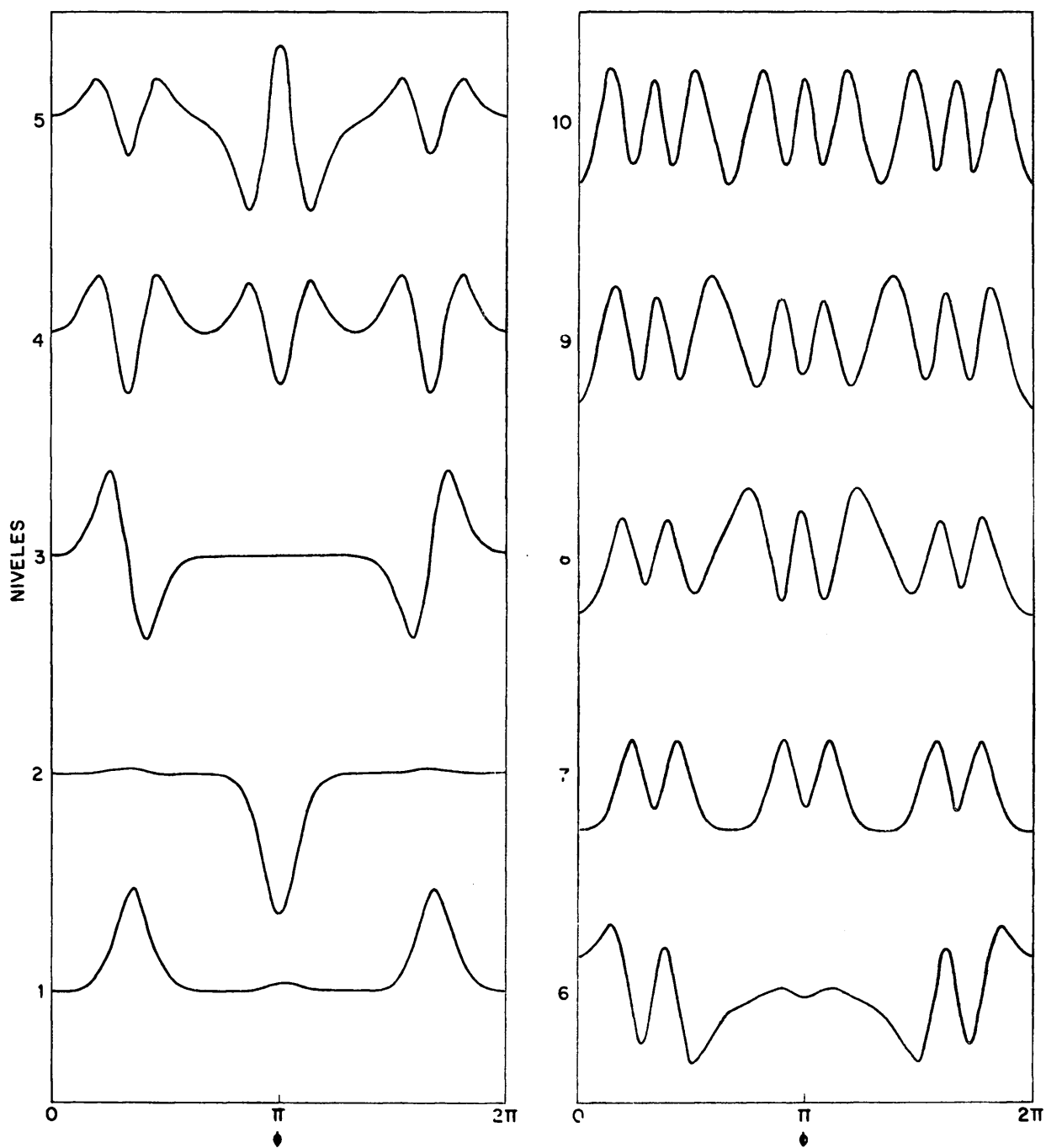


Fig. 19.- Funciones bloque coseno correspondientes a la rotación del OH en la hidroxilapatita.

TABLA XIV

tabla de caracteres y elementos generadores del grupo puntual C_3 (90).

| C_3 | I | C_3 | C_3^2 | El. generadores |
|-------|---|-------------|-------------|-----------------|
| A | 1 | 1 | 1 | M_z |
| E' | 1 | $e^{2i/3}$ | $e^{-2i/3}$ | M_x, M_y |
| E'' | 1 | $e^{-2i/3}$ | $e^{2i/3}$ | |

$$A \longleftrightarrow A$$

$$E \longleftrightarrow E$$

$$A \longleftrightarrow E$$

(5.12)

En la figura 16 la primera transición permitida a partir del nivel de máxima población (-1.222 cm^{-1}) es del tipo $E \longleftrightarrow E$ y corresponde a un valor de la frecuencia de:

$$1.872,524 - 1.222,934 = 649 \text{ cm}^{-1}$$

Este resultado, así como el obtenido por la aproximación armónica (621 cm^{-1}), están en buen acuerdo con el valor medido en el espectro (635 cm^{-1}) y confirman la asignación que hemos hecho para esta banda.

5.4.2. Estudio del agua.

En los espectros de la figura 15 se observan dos bandas a 730 y 635 cm^{-1} que son sensibles a la deuteración. Acabamos de demostrar que la banda a 635 cm^{-1} corresponde a la libración del grupo OH, por lo que se puede suponer que la situada a 730 cm^{-1} debe estar originada por una rotación impedida de la molécula de agua.

Cuanto mayor sea la frecuencia libracional, menor será la frecuencia de vibración de valencia OH (91). Como quiera que en caso del agua, esta última frecuencia, comprendida entre 3.550 y 3.200 cm^{-1} , es menor (16) que la del OH a 3.572 cm^{-1} , la frecuencia libracional del agua será mayor que la del OH. Este razonamiento está de acuerdo con la asignación hecha para la banda a 730 cm^{-1} .

La molécula de agua en ausencia de desorden o rotación, pertenece al grupo C_{2v} . La representación vibracional del agua con simetría C_{2v} es la siguiente:

$$3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

y los modos de vibración y el intervalo de frecuencia a que se encuentran las bandas de absorción correspondientes, son:

| | |
|----------------------------|--------------------------------------|
| 2 vibraciones de valencia | entre 3.625 y 2.850 cm^{-1} |
| 1 vibración de deformación | entre 1.732 y 1.498 cm^{-1} |
| 3 libraciones | entre 1.200 y 300 cm^{-1} |
| 3 traslaciones impedidas | entre 500 y 200 cm^{-1} |

Cuando la molécula de agua está incluida en un cristal

tiene lugar una disminución de su simetría hasta alguno de los subgrupos C_2 , C_s o C_1 . En el 86% de los casos estudiado (92), la molécula de agua pertenece al subgrupo C_1 .

Nuestro interés se centrará en la consideración de las libraciones de la molécula de agua en la HADEF. Otros autores han dedicado sus investigaciones al estudio de estas libraciones en el caso del hielo (93-96) y en el caso del agua oculta en otros minerales (97-101).

5.4.2.1. Cálculo de las funciones potenciales y constantes de rotación.

Basándonos en las mismas promisas establecidas para el caso del grupo OH, hemos calculado mediante el método CNDO/2, las energías potenciales correspondientes a las rotaciones alrededor de los ejes A, B y C (Fig.20) de la molécula de agua rodeada por tres grupos PO_4^{3-} ; tomando $r_{OH} = 1,04 \text{ \AA}$ y $\hat{H}OH = 105^\circ$.

En las figuras 21a, 22 y 23a hemos representado los valores de las energías potenciales frente a los ángulos de rotación.

Para obtener las funciones correspondientes a dichas curvas, se han descompuesto aquellas en sumas de otras de diferentes periodicidades: En la figura 21a: 1, 2

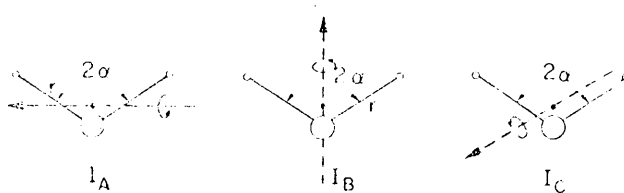


Fig.20.- Momentos de inercia de la molécula de agua.

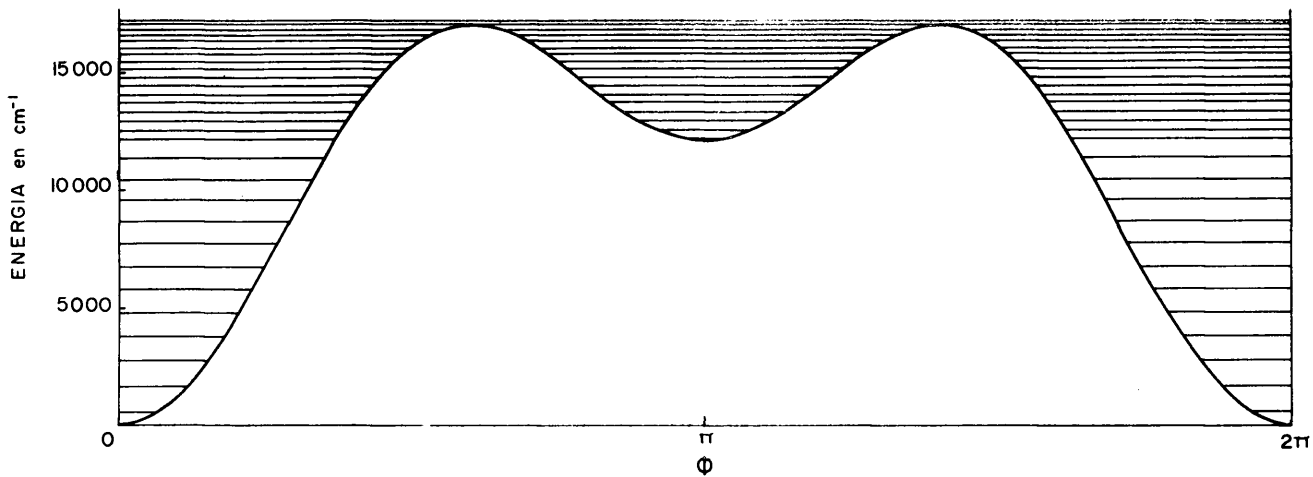


Fig. 21 a.— Función potencial y niveles de la rotación alrededor del eje I_A del agua en la hidroxilapatita deficiente.

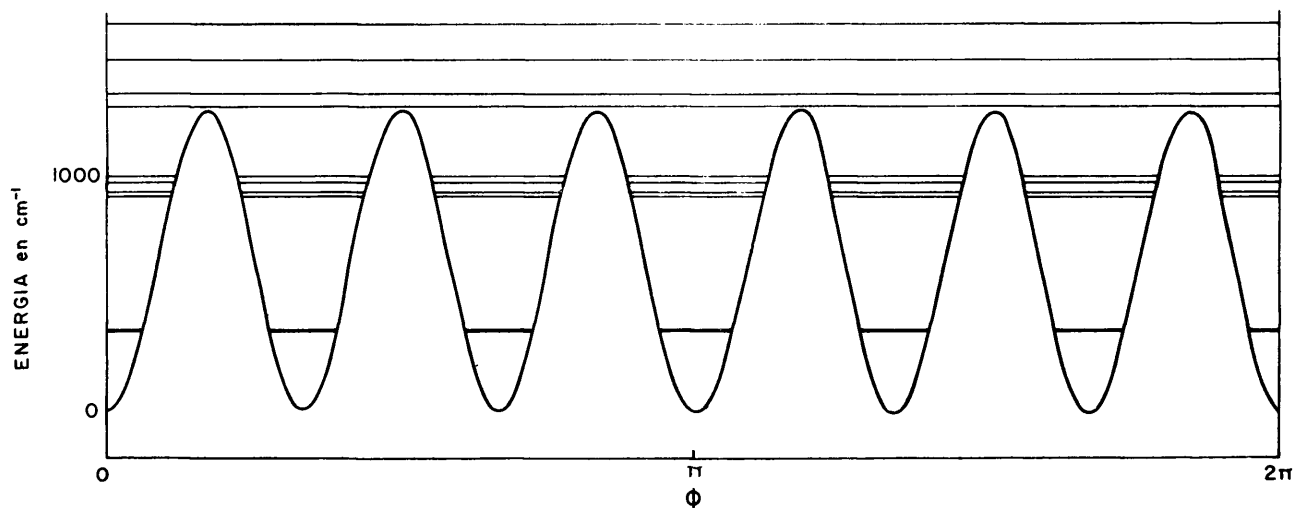


Fig. 22.— Función potencial y niveles de la rotación alrededor del eje I_B del agua en la hidroxilapatita deficiente.

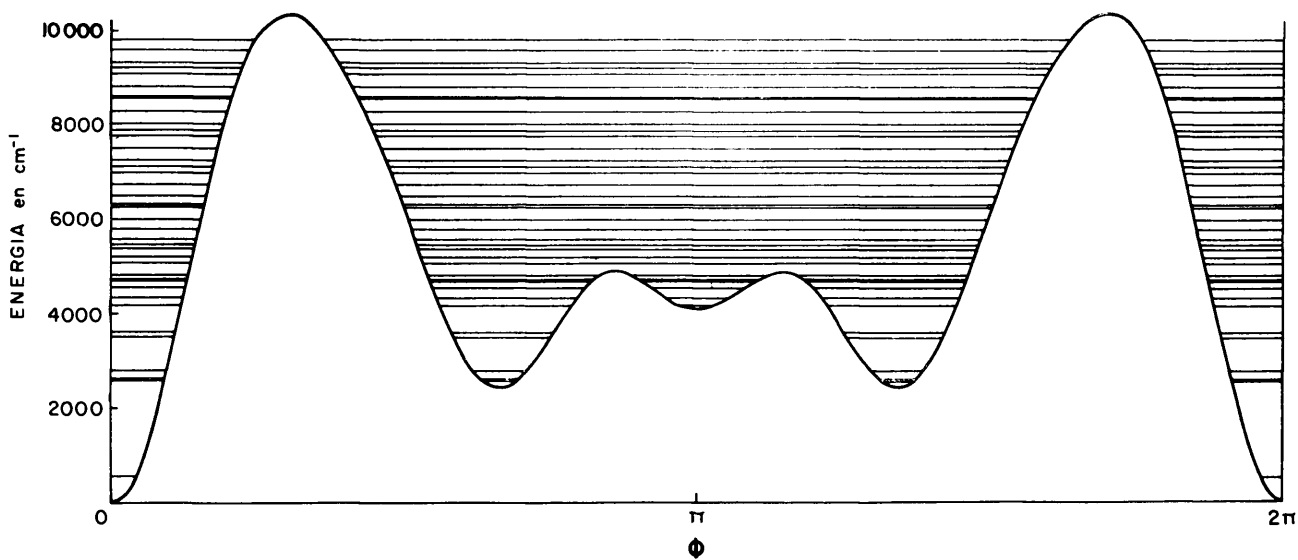


Fig. 23 a.— Función potencial y niveles de la rotación alrededor del eje I_C del agua en la hidroxilapatita deficiente.

(Fig. 21b); en la 22: 6 y en la 23a: 1, 2, 3, 4 y 6 (Fig. 23b). Las ecuaciones correspondientes son:

Para el eje A:

$$V = 12.124,53/2 (1 - \cos \phi) + 10.084,00/2 (1 - \cos 2\phi) \quad (5.13)$$

Para el eje B:

$$V = 1.282,07/2 (1 - \cos 6\phi) \quad (5.14)$$

Para el eje C:

$$\begin{aligned} V = & 2.461,76/2 (1 - \cos \phi) + 3.028,50/2 (1 - \cos 2\phi) \\ & + 6.556,80/2 (1 - \cos 3\phi) + 2.675,01/2 (1 - \cos 4\phi) \\ & + 1.075,41/2 (1 - \cos 6\phi) \end{aligned} \quad (5.15)$$

donde los valores de los coeficientes estan dados en cm^{-1} .

Los valores de los tres momentos de inercia principales (98), de la molécula de agua, al rotar alrededor de cada uno de los tres ejes principales de inercia, son:

$$I_A = 2m_H r^2 (m_O/M_{H_2O}) \cos^2 = 0,71 \text{ gr.cm}^2$$

$$I_B = 2m_H r^2 \sin^2 = 1,36 \text{ gr.cm}^2$$

$$I_C = I_A + I_B = 2,07 \text{ gr.cm}^2$$

La molécula de agua se comporta como un rotor simétrico alrededor del eje B y asimétrico respecto a los ejes A y C. Por tanto, aplicando las ecuaciones 4.56 para el primer caso y las dadas en la Tabla XII, para los otros dos, a

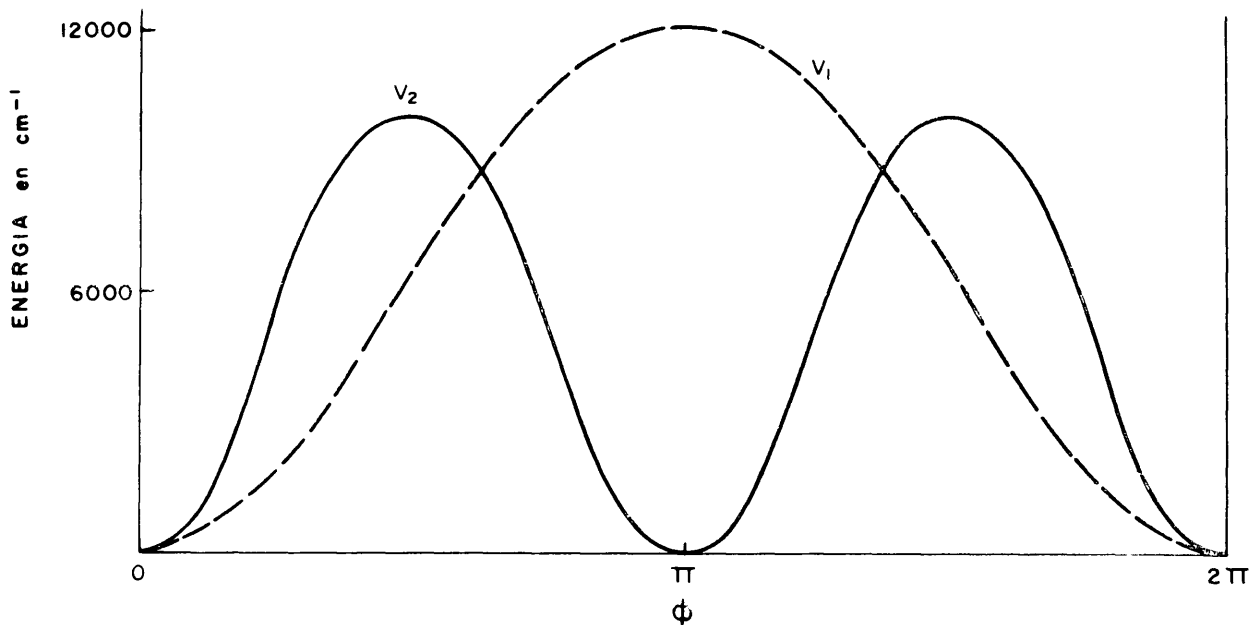


Fig. 21 b.- Descomposición en serie de la función potencial de rotación alrededor del eje I_A del agua en la hidroxilapatita deficiente.

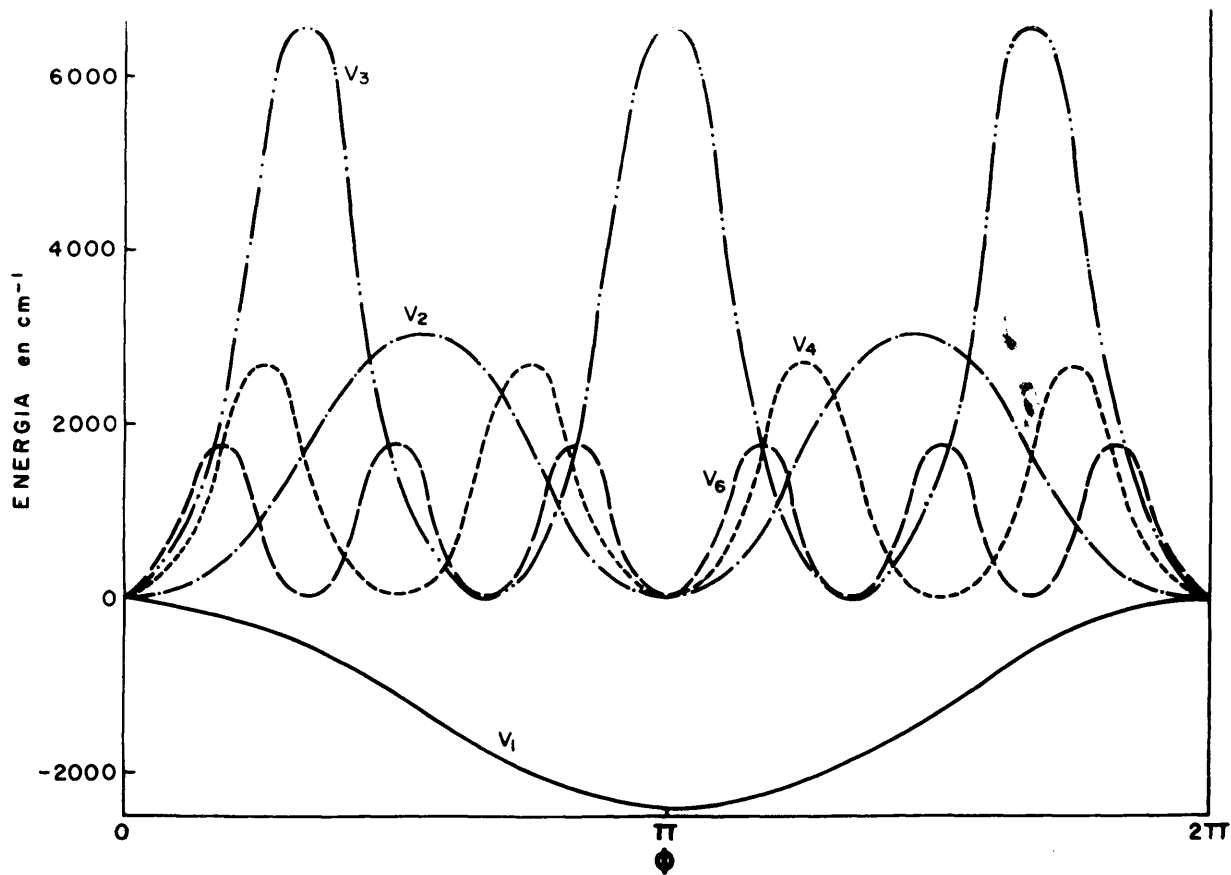


Fig. 23 b.- Descomposición en serie de la función potencial de rotación alrededor del eje I_C del agua en la hidroxilapatita deficiente.

sí como los valores de los momentos de inercia calculados, obtendremos las siguientes constantes de rotación:

$$B_{oA} = 23,46 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{1A} = -0,0033 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_B = 12,26 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{oC} = 8,07 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{1C} = -0,02 \text{ cm}^{-1}$$

5.4.2.2. Determinación de las frecuencias libracionales por el uso de la aproximación armónica.

Usando las ecuaciones 4.55, 4.56 y 5.11 para la rotación alrededor de los ejes A y C y las 4.55, 4.56 y 4.60 para la rotación alrededor del eje B, hemos calculado los valores de las frecuencias libracionales del agua en la HADEF para dos geometrías distintas (Tabla XV).

De las dos frecuencias ν_{LB} calculadas para las geometrías I y II, la segunda a 728 cm^{-1} se encuentra más próxima a la obtenida experimentalmente en el espectro de la HADEF a 730 cm^{-1} , lo que nos indica que el ángulo $\hat{H}OH$ debe ser mayor de 105° y muy próximo a 110° ; lo que está en buen acuerdo con los valores de los parámetros \underline{a} y \underline{c} obtenidos por difracción de área seleccionada. Por otra parte, es

TABLA XV

| Asignación | Frecuencia (cm^{-1}) | |
|-----------------------|---------------------------------|--------------|
| | Geometría I | Geometría II |
| ν_{LA} (aleteo) | 1.109 | 1.176 |
| ν_{LB} (torsión) | 749 | 728 |
| ν_{LC} (balanceo) | 1.099 | 1.100 |

Geometría I. $r_{OH} = 1,04 \text{ \AA}$, $\hat{HOH} = 105^\circ$
 Geometría II. $r_{OH} = 1,04 \text{ \AA}$, $\hat{HOH} = 110^\circ$

te resultado confirma que la banda a 730 cm^{-1} debe corresponder a una rotación impedida del agua.

5.4.2.3. Determinación de los niveles de rotación interna.

El cálculo de los niveles de rotación interna, para cada uno de los modos de rotación de la molécula de agua, mediante el uso del programa reseñado en la parte 4 de este trabajo, da los resultados expuestos en las Tablas XVI, XVII y XVIII. En las figuras 21a, 22, 23a, que representan las energías totales de rotación frente al ángulo, se dan también los niveles correspondientes.

5.4.2.4. Variación de la probabilidad del ángulo de rotación con la temperatura.

En las figuras 24, 25 y 26 se han representado las pro

babilidades calculadas con el mismo programa, del ángulo de rotación con la temperatura; observándose que, para la temperatura ambiente, en el caso de la rotación del agua alrededor del eje A, el ángulo más probable es 0° . En el caso del eje B, existen dos ángulos de máxima probabilidad a 0° y 30° ; y en el caso del eje C, vuelve a ser el ángulo 0° el más probable.

5.4.2.5. Funciones de rotación.

Las funciones de onda para cada uno de los niveles de rotación interna impedida, han sido determinados a partir de los valores de las amplitudes calculadas por el programa descrito en la parte 4 de este trabajo. Estas funciones se representan en las figuras 27-32.

5.4.2.6. Reglas de selección.

Las reglas de selección correspondientes a las rotaciones sobre los ejes de inercia A, B y C, se obtienen empleando el procedimiento ya descrito en la parte 4 de este trabajo.

Para las rotaciones alrededor de los ejes A y C, la molécula de agua pertenece al grupo puntual C_1 , que sólo contiene como elemento a la identidad (I), y como única especie de simetría, A. Las reglas de selección para este tipo de simetría serán:

$$A \longleftrightarrow A \quad (5.16)$$

Para las rotaciones alrededor del eje B, la molécula de

TABLA XVI

niveles de rotación interna I_{Λ} del agua en la RADEF.

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 1 | A | 549,953 | A | 1.639,612 |
| 2 | A | 2.709,198 | A | 3.758,131 |
| 3 | A | 4.785,941 | A | 5.791,813 |
| 4 | A | 6.774,570 | A | 7.734,871 |
| 5 | A | 8.670,793 | A | 9.580,992 |
| 6 | A | 10.465,473 | A | 11.322,527 |
| 7 | A | 12.149,844 | A | 12.945,496 |
| 8 | A | 12.522,629 | A | 13.303,719 |
| 9 | A | 13.708,176 | A | 14.423,988 |
| 10 | A | 14.049,703 | A | 14.755,168 |
| 11 | A | 15.119,250 | A | 15.756,188 |
| 12 | A | 15.420,980 | A | 16.032,738 |
| 13 | A | 16.332,859 | A | 16.813,578 |
| 14 | A | 17.194,348 | A | 17.066,133 |
| 15 | A | 17.588,801 | A | 17.627,125 |

TABLA XVII

niveles de rotación interna I_B del agua en la HADEF.

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 1 | A | 342,205 | E_1 | 343,620 |
| 2 | E_1 | 343,620 | E_2 | 346,510 |
| 3 | E_2 | 346,509 | B | 917,929 |
| 4 | B | 347,978 | E_2 | 934,906 |
| 5 | E_2 | 934,908 | E_1 | 976,770 |
| 6 | E_1 | 976,770 | A | 1.005,005 |
| 7 | A | 1.297,318 | E_1 | 1.358,470 |
| 8 | E_1 | 1.358,470 | E_2 | 1.499,408 |
| 9 | E_2 | 1.499,407 | B | 1.724,073 |
| 10 | B | 1.653,293 | E_2 | 1.910,425 |
| 11 | E_2 | 1.910,428 | E_1 | 2.156,168 |
| 12 | E_1 | 2.156,168 | A | 2.426,581 |
| 13 | A | 2.433,098 | E_2 | 2.729,774 |
| 14 | E_1 | 2.729,774 | E_1 | 3.055,278 |
| 15 | E_2 | 3.055,280 | B | 3.406,158 |
| 16 | B | 3.405,854 | | |

TABLA XVIII

niveles de rotación interna I_C del agua en la HADEF.

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 1 | A | 540,834 | A | 1.603,808 |
| 2 | A | 2.629,428 | A | 2.793,867 |
| 3 | A | 2.793,822 | A | 3.515,856 |
| 4 | A | 3.515,811 | A | 3.616,174 |
| 5 | A | 4.175,086 | A | 4.175,074 |
| 6 | A | 4.343,531 | A | 4.713,883 |
| 7 | A | 4.562,602 | A | 4.813,863 |
| 8 | A | 4.739,551 | A | 5.214,648 |
| 9 | A | 5.071,223 | A | 5.466,219 |
| 10 | A | 5.377,891 | A | 5.590,719 |
| 11 | A | 5.802,191 | A | 6.023,883 |
| 12 | A | 6.257,340 | A | 6.497,801 |
| 13 | A | 6.325,715 | A | 6.996,828 |
| 14 | A | 6.744,379 | A | 7.136,762 |
| 15 | A | 7.253,164 | A | 7.512,902 |

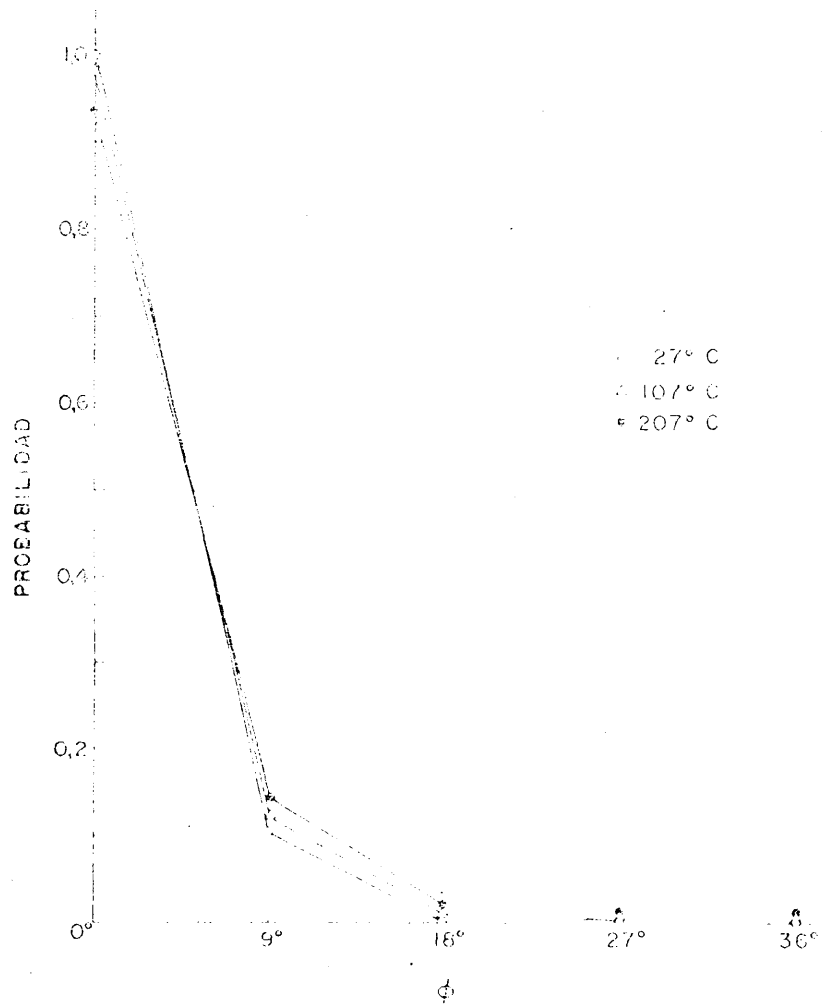


Fig.24.- Probabilidad de los ángulos de rotación alrededor del eje I_{Λ} del agua en la HADEF.

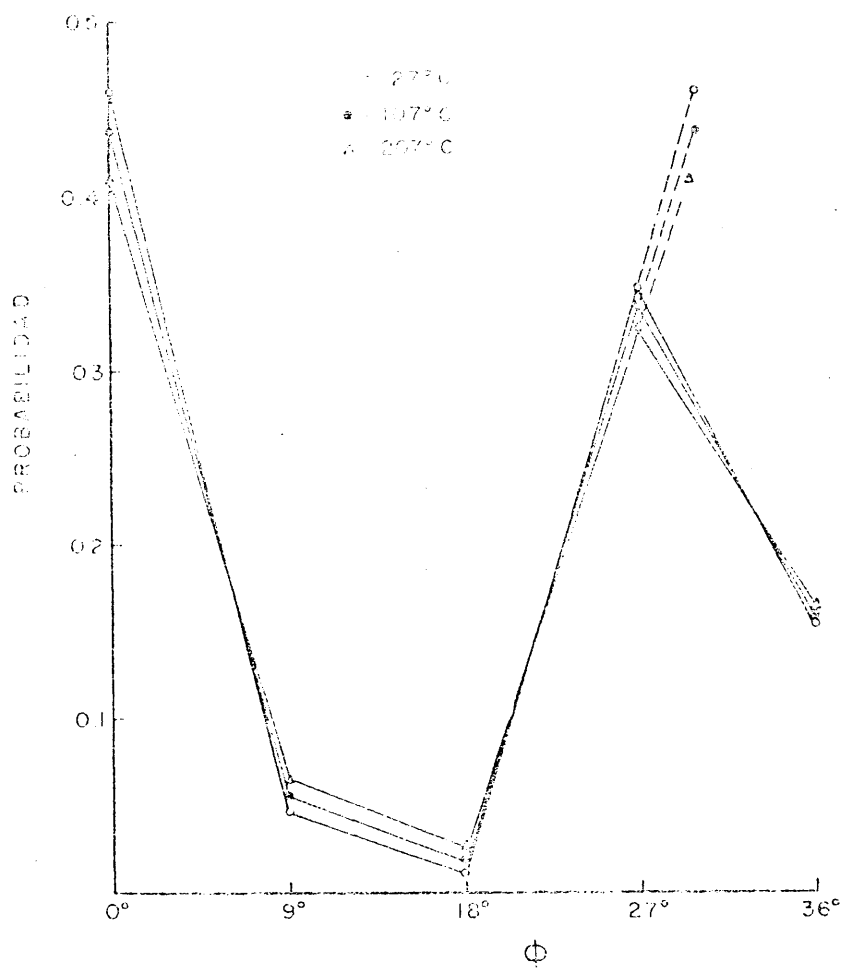


Fig.25.- Probabilidad de los ángulos de rotación alrededor del eje I_B del agua en la HADEP.

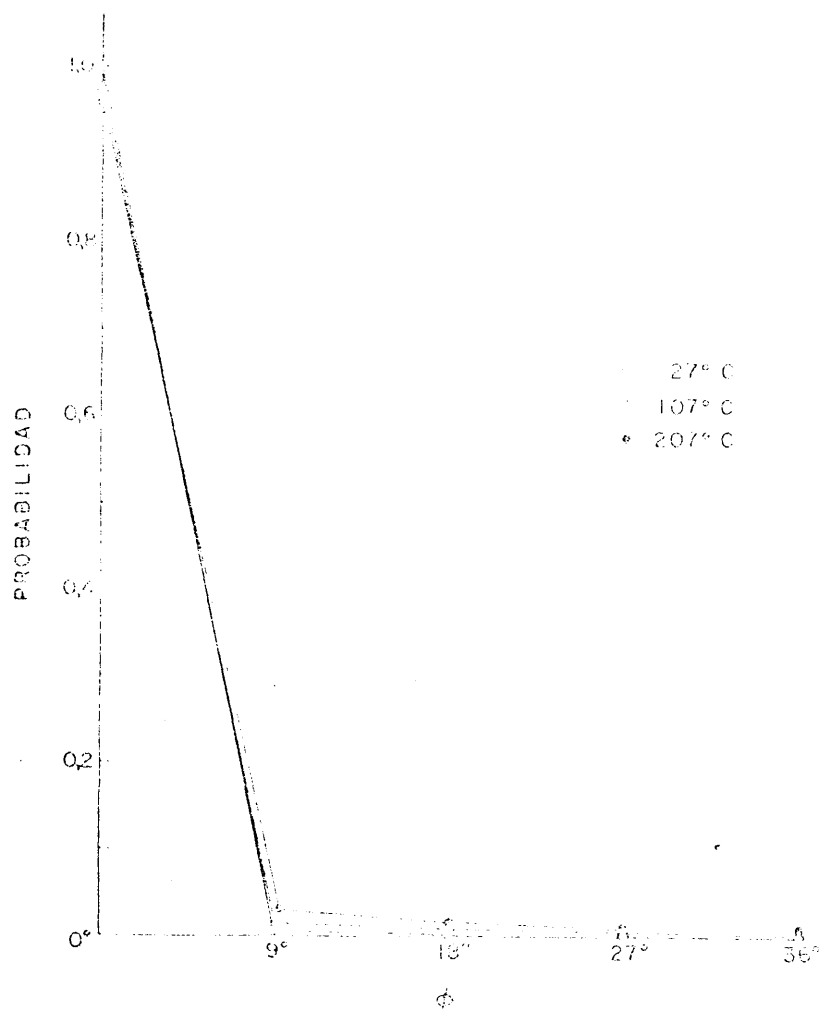


Fig.26.- Probabilidad de los ángulos de rotación alrededor del eje I_C del agua en la HADEF.

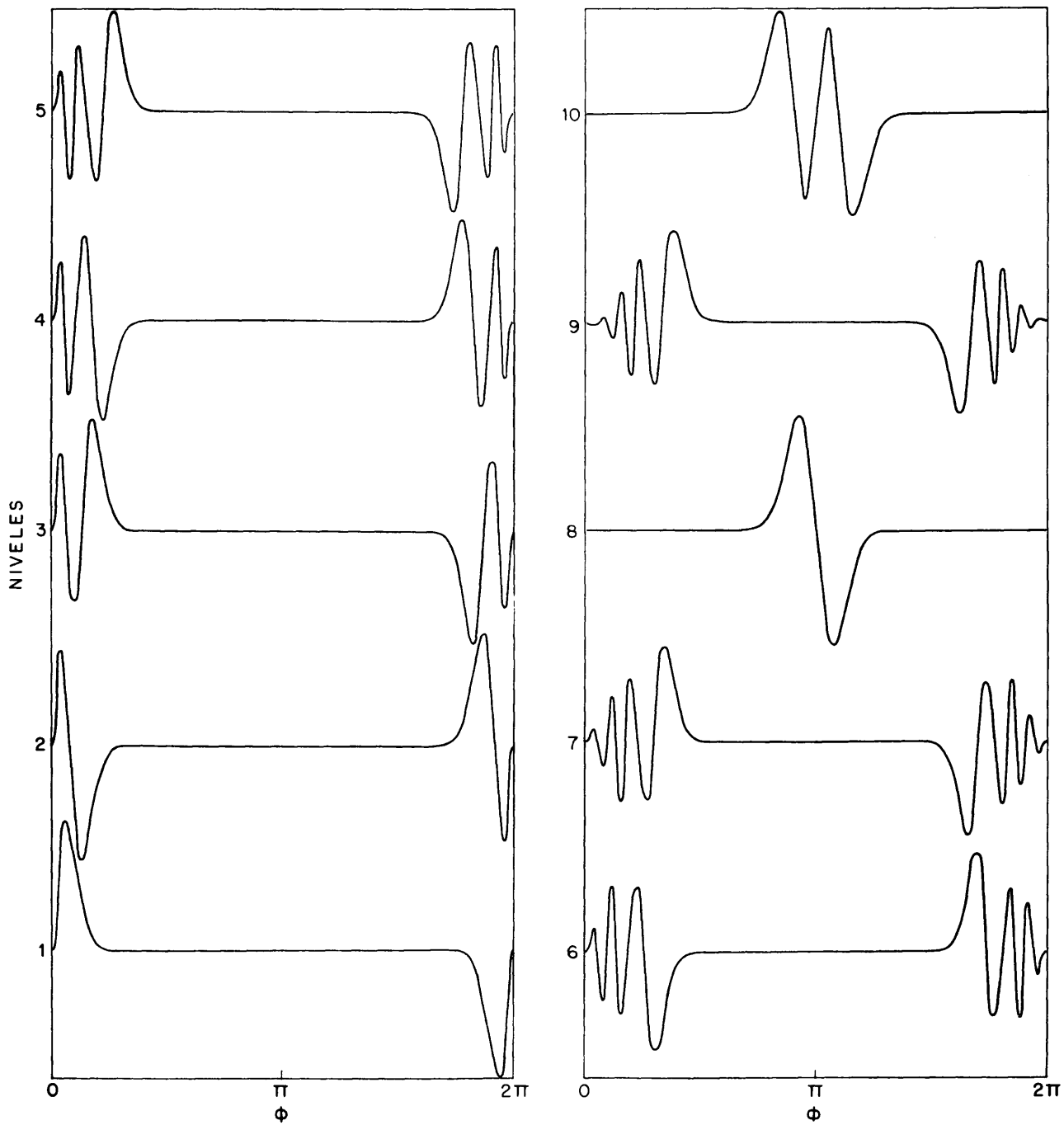


Fig. 27.— Funciones bloque seno correspondientes a la rotación alrededor del eje I_A del agua en la hidroxilapatita deficiente.

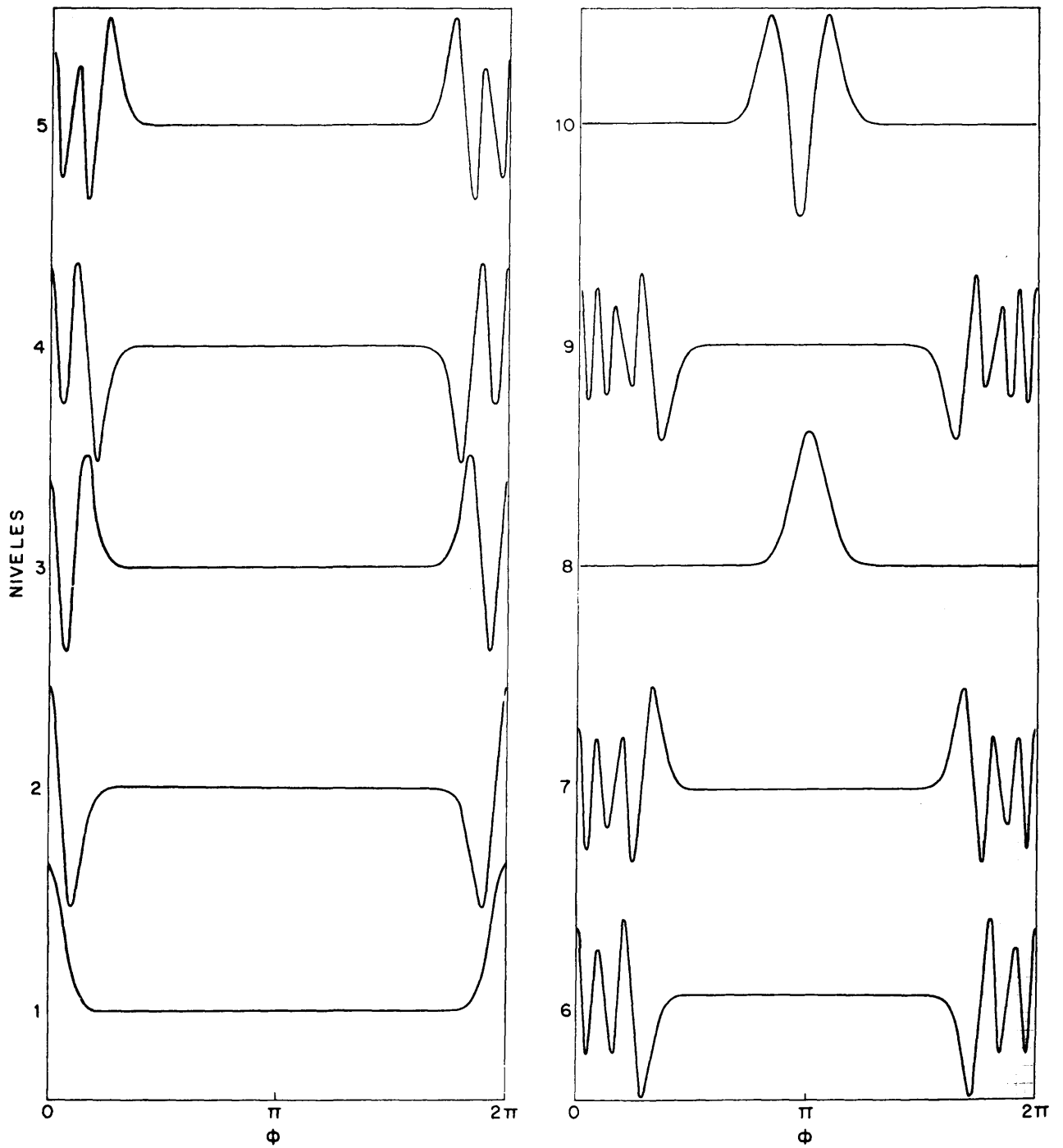


Fig. 28.— Funciones bloque coseno correspondientes a la rotación alrededor del eje I_A del agua en la hidroxilapatita deficiente.

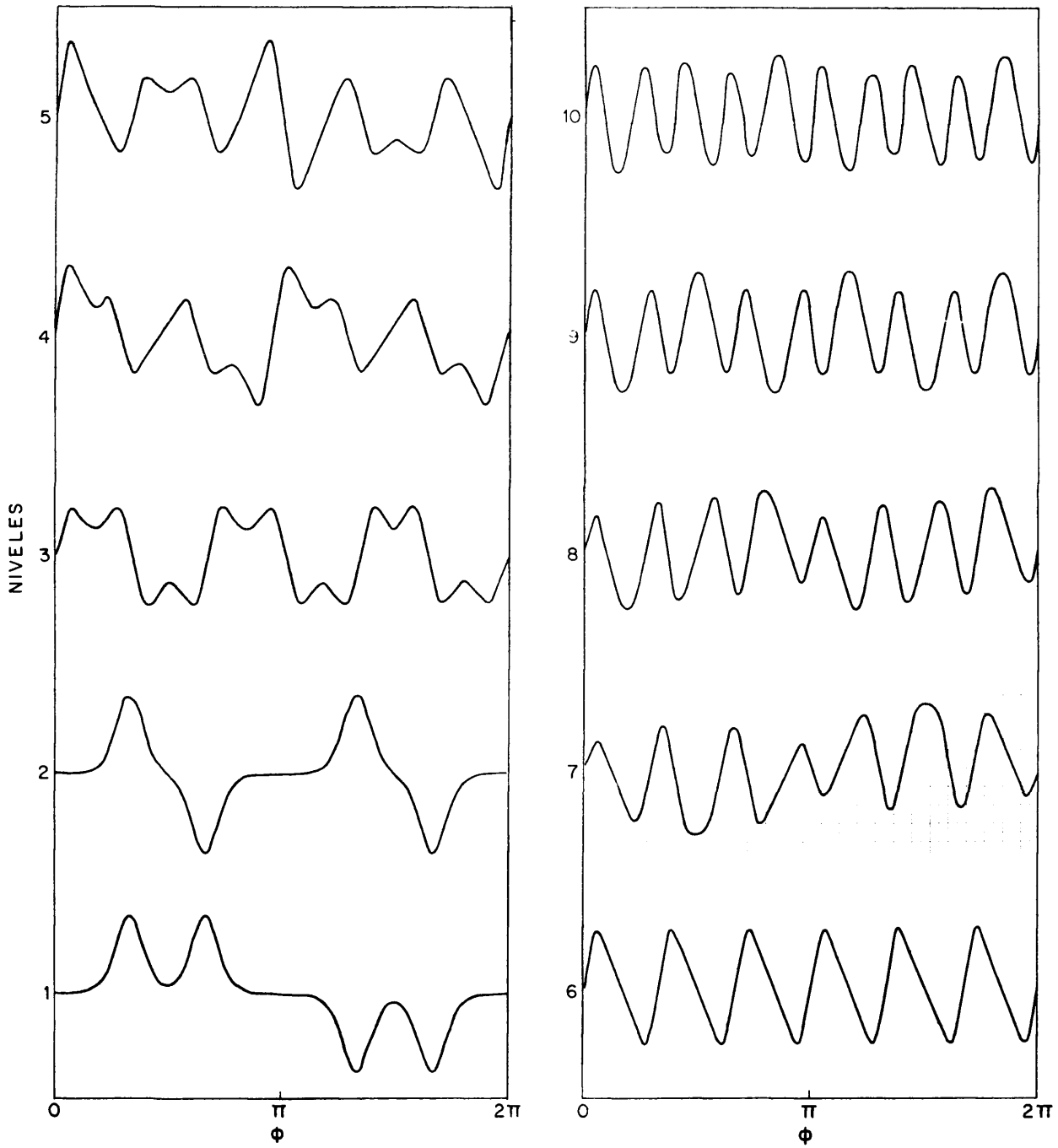


Fig. 29.— Funciones bloque seno correspondientes a la rotación alrededor del eje I_B del agua en la hidroxilapatita deficientes.

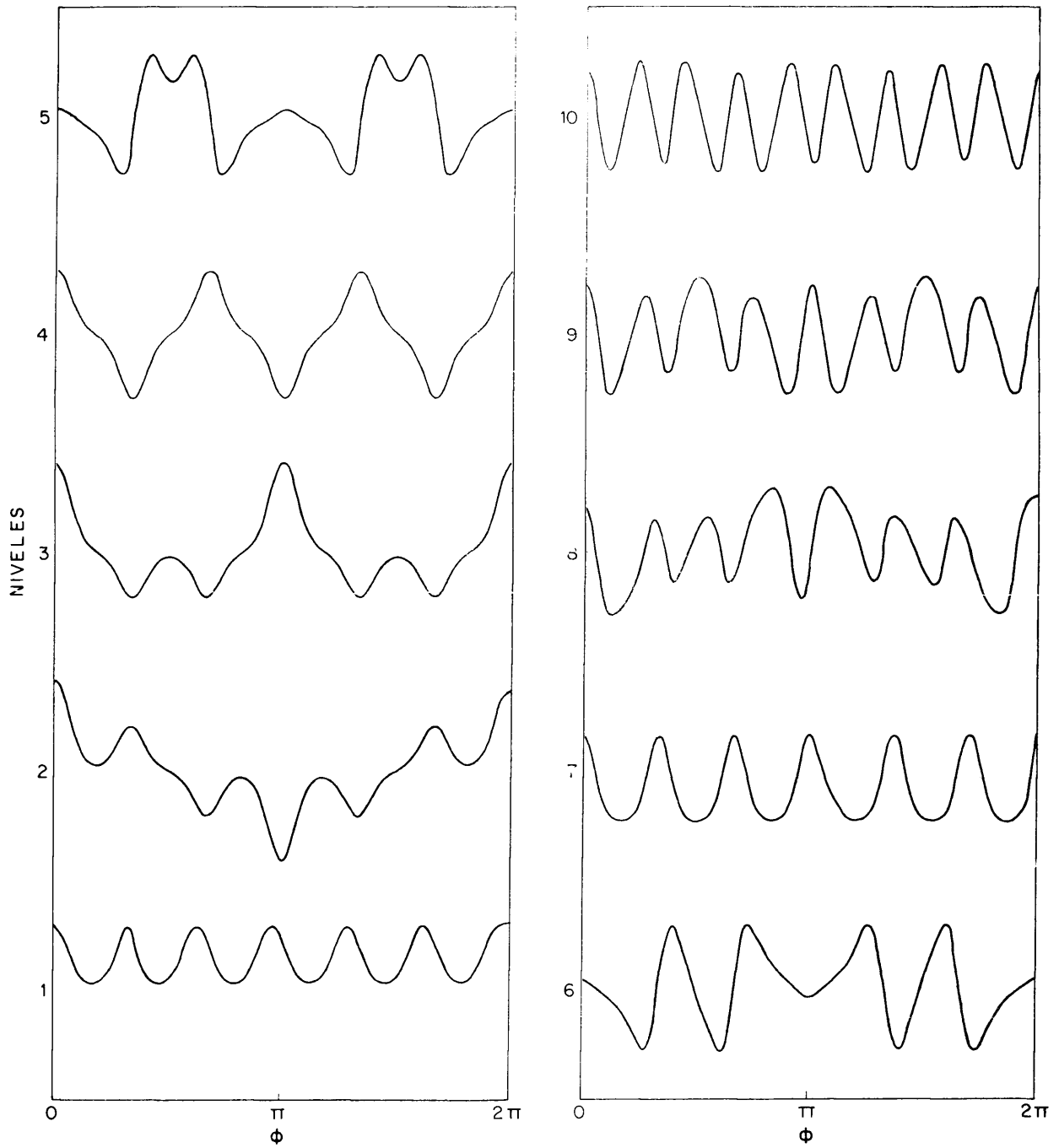


Fig. 30.— Funciones bloque coseno correspondientes a la rotación alrededor del eje I_3 del agua en la hidroxilapatita deficiente.

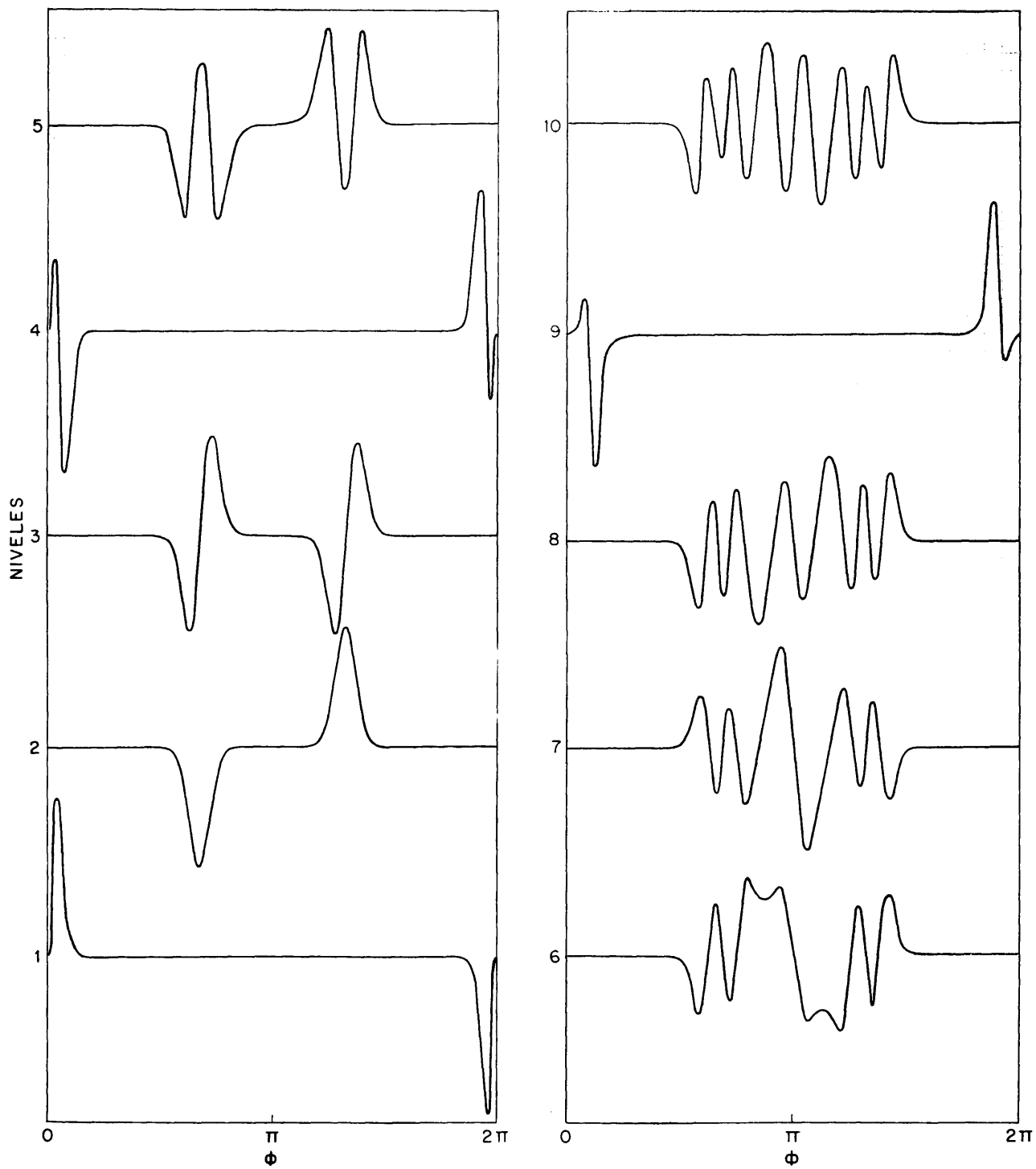


Fig. 31.— Funciones bloque seno correspondientes a la rotación alrededor del eje I_C del agua en la hidroxilapatita deficiente.

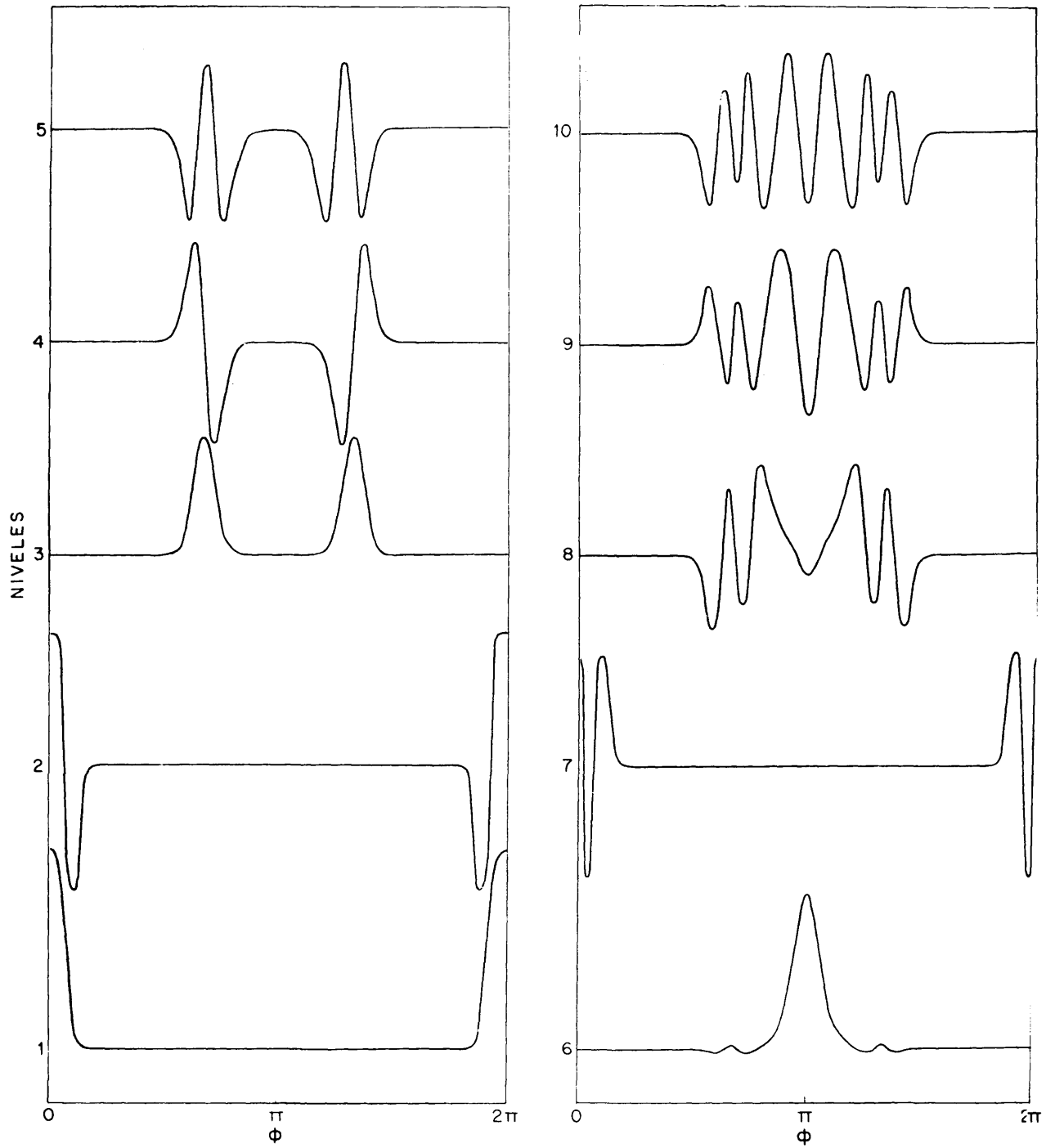


Fig. 32.— Funciones bloque coseno correspondientes a la rotación alrededor del eje I_C del agua en la hidroxilapatita deficiente.

agua de la HADEF pertenece al grupo puntual C_6 , cuya tabla de caracteres y elementos generadores se dan en la Tabla XIX. Usando las consideraciones expuestas en la parte 4 de

TABLA XIX

tabla de caracteres y elementos generadores del grupo puntual C_6 (90)

| C_6 | I | C_6 | C_3 | $C_6 = C_2'$ | El. gener. |
|-------|---|-------|-------|--------------|------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | M_z |
| B | 1 | - 1 | 1 | - 1 | |
| E_1 | 2 | 1 | - 1 | - 2 | M_x, M_y |
| E_2 | 2 | - 1 | - 1 | 2 | |

este trabajo, obtenemos las siguientes transiciones permitidas:

$$\begin{aligned}
 A &\longleftrightarrow A \\
 B &\longleftrightarrow B \\
 E_1 &\longleftrightarrow E_1 \\
 E_2 &\longleftrightarrow E_2
 \end{aligned}
 \tag{5.17}$$

Para el caso de la rotación del agua alrededor del eje A, las transiciones permitidas son las que se dan en 5.16. Teniendo en cuenta éstas y que, a temperatura ordinaria, la molécula de agua se encuentra en el nivel fundamental, ve-

mos que la primera transición corresponde al tipo A \longleftrightarrow A y resulta ser de:

$$1.639,612 - 549,953 = 1.090 \text{ cm}^{-1}$$

que está en buen acuerdo con la obtenida por el procedimiento de la aproximación armónica a 1.109 cm^{-1} .

Para el caso de la rotación alrededor del eje B, los niveles que la molécula de agua ocupa son el nivel fundamental, correspondiente a $\phi = 0^\circ$, y el situado inmediatamente por encima de la barrera, correspondiente a $\phi = 30^\circ$ (Fig.2); Las transiciones permitidas se dan en 5.17. Teniendo todo esto en cuenta, deducimos que las transiciones permitidas en este caso son:

$$917,929 - 347,978 = 570 \text{ cm}^{-1}$$

$$1.499,407 - 1.358,470 = 141 \text{ cm}^{-1}$$

la primera del tipo B \longleftrightarrow B, y la segunda del tipo E \longleftrightarrow E. Como la población de los niveles es la misma, estará también permitida su combinación lineal cuya frecuencia es de 711 cm^{-1} aproximadamente y corresponde a la calculada en la aproximación armónica (728 cm^{-1}).

El hecho de que el sistema pueda encontrarse con la misma probabilidad (Fig.25) en dos niveles diferentes puede explicarse suponiendo que la velocidad de rotación de la molécula de agua no es constante. Esta velocidad varía entre un valor máximo correspondiente a $\phi = 0^\circ$ y un mínimo correspondiente al nivel situado por encima de la ba-

rrera de rotación. En estas condiciones, el tiempo que el sistema permanecería en la última posición sería mayor que el correspondería al estado fundamental, pudiendo así igualarse la probabilidad de ámbos estados.

Las transiciones permitidas en la rotación alrededor del eje C, se dan en 5.16. Teniendo en cuenta éstas y que, a temperatura ambiente, la molécula de agua se encuentra en el nivel fundamental, vemos que la primera transición permitida corresponde al tipo $A \longleftrightarrow A$ y resulta ser de:

$$1.603,808 - 540,832 = 1.063 \text{ cm}^{-1}$$

en buen acuerdo con la obtenida aplicando la aproximación armónica (1.099 cm^{-1}).

Dado que en el espectro de absorción infrarroja de la HADEF, la zona en que teóricamente deben aparecer las bandas correspondientes a ν_{LA} y ν_{LC} está ocupada por las intensas bandas de los iones PO_4^{3-} y PO_4H^{2-} no es posible su identificación; sin embargo, la banda correspondiente a ν_{LB} se observa en nuestro espectro a 730 cm^{-1} .

5.4.2.7. Resumen de los resultados obtenidos.

El resumen de los resultados obtenidos para las frecuencias libracionales del agua en la HADEF está dado en la Tabla XX. En dicha Tabla figuran: su asignación, la posición de las bandas que ha sido posible medir en nuestros espectros y los valores de las frecuencias calculadas por la aproximación armónica y a partir de los niveles de rotación determinados aplicando las reglas de selección establecidas.

TABLA XX

frecuencias libracionales del agua en la HADEF.

| Asignación | Frecuencias (cm^{-1}) | | |
|------------------------------|----------------------------------|-------------|---------|
| | Experimentales | Calculadas | |
| | | A. armónica | Niveles |
| ν_{LA} (aleteo) | --- | 1.109 | 1.090 |
| ν_{LB} (torsión) | 730 | 728 | 711 |
| ν_{LC} (balanceo) | --- | 1.099 | 1.065 |

Ya dijimos que la molécula de agua retenida en la estructura de la HADEF participa en un mecanismo resonante con el ión PO_4^{3-} , cuyas formas extremas son: $\text{PO}_4\text{H}^{2-} \text{---} \text{OH}^-$ y $\text{PO}_4^{3-} \text{---} \text{H}_2\text{O}$. En la primera de ellas (Fig.10, posición 1), el movimiento de libración coincidirá con el del grupo OH; y en la segunda (Fig.10, posición 2), con el de la molécula de agua. El ángulo HOH debe de aumentar desde unos 110° en la posición 2 hasta el que corresponde a la posición más favorable para la formación de un puente de hidrógeno a través del cual el protón correspondiente pasará a formar parte de un ión PO_4H^{2-} . Usando una barrera de rotación de 1.282 cm^{-1} que es la que corresponde a una $\nu_{\text{LB}} = 730 \text{ cm}^{-1}$ para un ángulo HOH de $109,4^\circ$, hemos calculado me-

diante la aproximación armónica, los valores de la frecuencia libracional de la molécula de agua correspondientes a diferentes ángulos $\hat{H}OH$ (Fig.33). Se observa que para un valor de este ángulo de 140° , la frecuencia ν_{LB} obtenida es de 635 cm^{-1} que coincide con la frecuencia libracional del grupo OH medida en nuestros espectros.

Este resultado está de acuerdo con el aumento de la relación entre las absorbanzas de las bandas situadas a 3.572 cm^{-1} y 635 cm^{-1} que hemos observado en los espectros. La frecuencia a 3.572 cm^{-1} , asignada a la vibración de valencia del grupo OH formado por la emigración de un protón hacia un grupo PO_4^{3-} , coincide con la correspondiente a la vibración de valencia del grupo OH en la hidroxilapatita estequiométrica y deficiente. La absorbancia de esta banda disminuirá por tanto al aumentar la deficiencia, puesto que en ciertas estructuras resonantes, sufrirá un desplazamiento hacia frecuencias más bajas. Por otra parte la banda a 635 cm^{-1} , asignada a

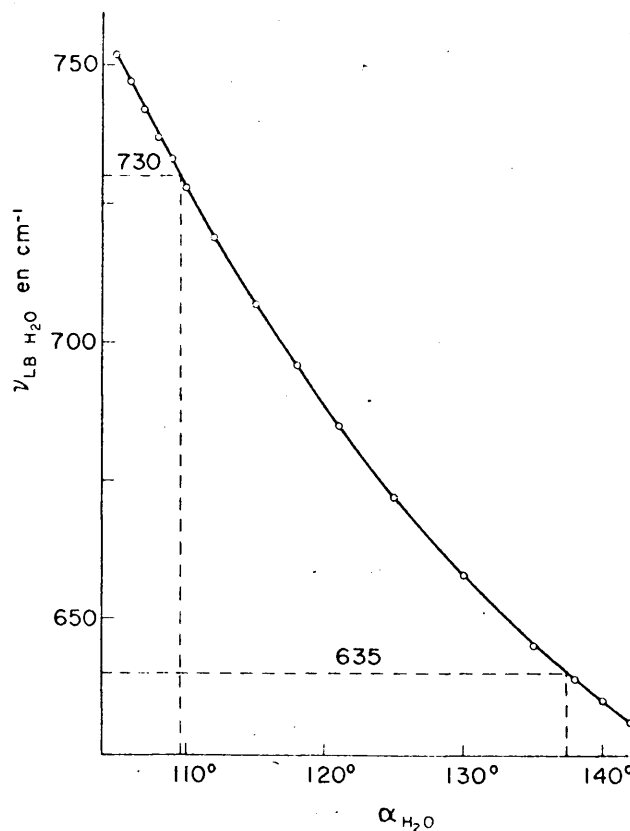


Fig.33.- Valores de la $\nu_{LB H_2O}$ a diferentes ángulos $H\hat{O}H$.

la rotación impedida del grupo OH, disminuirá por dos causas. La primera similar a la que origina la disminución de la absorbancia de la banda a 3.572 cm^{-1} ; y la segunda, debido a que el grupo OH situado entre dos grupos PO_4^{3-} y un grupo PO_4H^{2-} , ve disminuída su posibilidad de rotación, puesto que sólo podrá hacerlo entre dos de los oxígenos.

Por otra parte, este razonamiento explica que la disminución de la intensidad de la banda a 635 cm^{-1} no sea proporcional al aumento de la deficiencia, tal como ya observaron JORIS y col. (102). La aparición de una banda debil a 633 cm^{-1} en el espectro de absorción infrarroja del fosfato octacálcico (16), puede también explicarse por el mecanismo resonante que nosotros proponemos.

Hemos visto que la probabilidad de los ángulos de rotación a la temperatura ambiente, era máxima para 0° y 30° , es decir para las situaciones extremas: $\text{PO}_4\text{H}^{2-} \cdots \text{OH}^-$ y $\text{PO}_4^{3-} \cdots \text{H}_2\text{O}$ del sistema ($\text{PO}_4^{3-} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{OH}^-$). Además vimos que esta probabilidad tiende a anularse fuera de dichas posiciones extremas, lo que justifica la existencia de dos bandas definidas a 635 y 730 cm^{-1} (Fig.15).

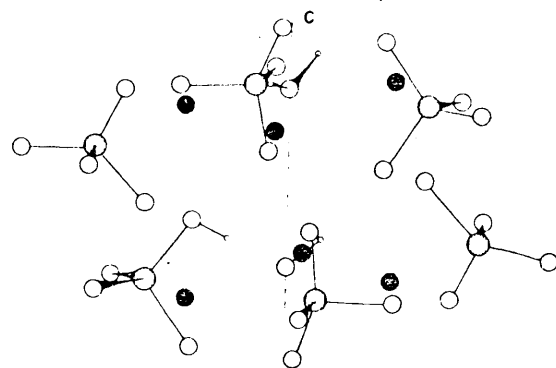


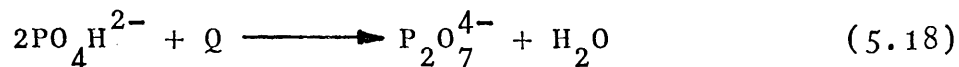
Fig.34.- Esquema de la estructura de la hidroxilapatita deficiente.

Si consideramos que la probabilidad de que el protón

se una a cada uno de los tres iones PO_4^{3-} que lo rodean, debe ser la misma, esta situación equivale a una rotación impedida del grupo OH o de la molécula de agua. En la figura 34 damos un esquema de la estructura que nosotros proponemos como más probable en las HADEF.

5.5. Efectos de la temperatura en la HADEF.

Como es sabido los iones PO_4H^{2-} se deshidratan por calentamiento, según la siguiente reacción:



originándose iones γ - pirofosfato cuando la temperatura se mantiene por debajo de 800°C y β - pirofosfato, por encima de esta temperatura.

Como en la estructura de la HADEF existen iones PO_4H^{2-} , en mayor o menor proporción según su grado de deficiencia, es lógico suponer que en su calentamiento se originan también iones γ o β pirofosfato. Por tanto, la reacción 5.18 puede ser utilizada para estimar el grado de deficiencia de la HADEF, determinando la cantidad de iones pirofosfato formados y teniendo en cuenta que habrá dos iones PO_4H^{2-} por cada ión $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Para determinar la proporción de iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ utilizaremos el método analítico por espectroscopía infrarroja ya descrito en 5.1. Para ello, comenzaremos por obtener una muestra de γ - pirofosfato, a partir del fosfato bicálcico, por el procedimiento descrito en la parte 2.4 de este trabajo. El espectro de absorción infrarroja (Tabla XXI, Fig. 35) y el difractograma de rayos X de esta muestra (Tabla XXII, Fig. 36) han permitido su identificación. Empleando como banda clave la registrada a 715 cm^{-1} , se obtuvo la curva de calibrado a la que se ajustó una ecuación por mínimos cuadrados que resultó ser:

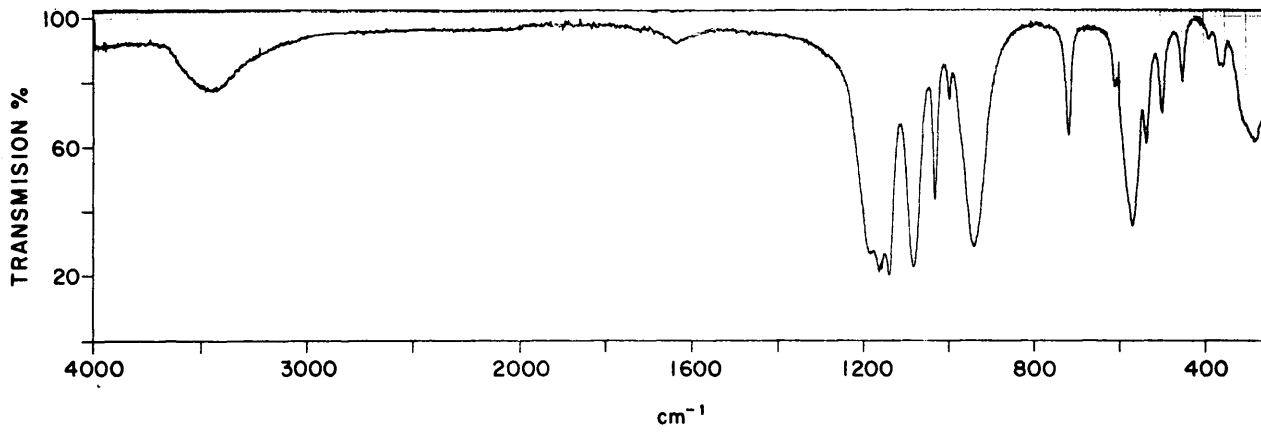


Fig. 35.— Espectro de absorción infrarroja del γ -pirofosfato cálcico.

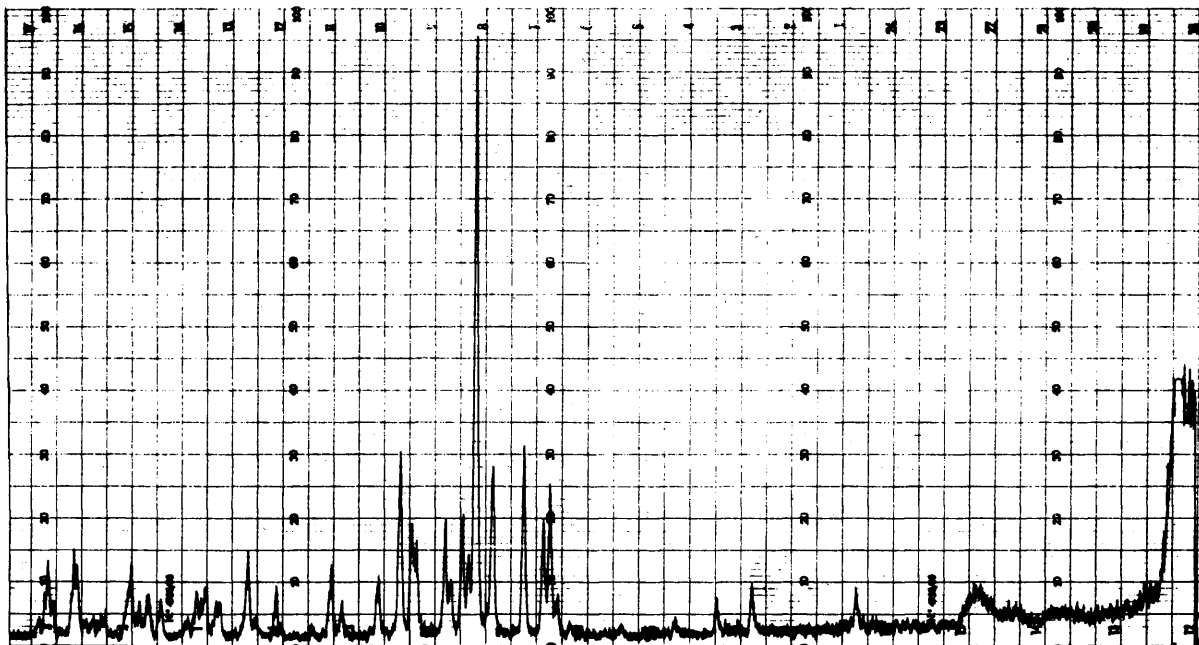


Fig. 36.— Difractograma de rayos X del γ -pirofosfato cálcico.

TABLA XXI

frecuencias e intensidades de las bandas en el espectro de absorción infrarroja del β - pirofosfato cálcico.

| Frecuencia (cm^{-1}) | Intensidad |
|---------------------------------|------------|
| 1.173 | fuerte |
| 1.162 | muy fuerte |
| 1.138 | muy fuerte |
| 1.081 | muy fuerte |
| 1.030 | fuerte |
| 997 | debil |
| 940 | muy fuerte |
| 715 | media |
| 608 | debil |
| 568 | media |
| 535 | media |
| 498 | media |
| 449 | debil |
| 388 | muy debil |
| 360 | debil |
| 280 | media |

TABLA XXII

espaciados e intensidades relativas del difractograma de rayos X del δ - pirofosfato cálcico.

| Espaciado (en A) | Intensidad rel. (I/I_1) | Espaciado (en A) | Intensidad rel. (I/I_1) |
|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| 5,67 | 20 | 2,34 | 20 |
| 4,67 | 20 | 2,25 | 30 |
| 4,50 | 40 | 2,23 | 60 |
| 4,33 | 20 | 2,21 | 30 |
| 4,18 | 40 | 2,17 | 50 |
| 3,34 | 60 | 2,14 | 30 |
| 3,13 | 20 | 2,09 | 30 |
| 3,10 | 80 | 2,08 | 30 |
| 3,06 | 80 | 2,03 | 20 |
| 2,93 | 100 | 2,01 | 20 |
| 2,84 | 20 | 1,975 | 30 |
| 2,78 | 30 | 1,945 | 30 |
| 2,74 | 10 | 1,93 | 10 |
| 2,69 | 60 | 1,91 | 10 |
| 2,54 | 50 | 1,87 | 10 |
| 2,51 | 10 | 1,86 | 20 |
| 2,40 | 50 | 1,83 | 30 |
| 2,36 | 30 | 1,81 | 50 |

$$y = 2,093x - 0,091 \quad (5.19)$$

Los espectros de absorción infrarroja de la HADEF obtenidos a pH 8, 9, 10, 11 y 12 y calentadas a temperaturas comprendidas entre 500 y 720°C, presentan en el caso de las cuatro primeras (Fig.37a,b,c,d), bandas correspondientes al γ - pirofosfato, que no aparecen en el de la muestra a pH 12 (Fig.5) indicando se trata de hidroxilapatita estequiométrica. En los espectros de las HADEF, se observa que la proporción de γ - pirofosfato formado disminuye al aumentar el pH inicial, o sea al disminuir la deficiencia.

Cuando el calentamiento de las HADEF se prosigue a temperaturas de 720 a 900°C, a partir de 720°C, tanto en los espectros infrarrojos (Fig.38a,b,c,d) como en los difractogramas de rayos X (Fig.39), empiezan a aparecer bandas y picos que no pertenecen ni a la HADEF ni a ninguno de los pirofosfatos estudiados. Estas bandas y picos corresponden al α - ortofosfato cálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) como puede comprobarse comparando dichos espectros y difractogramas con los de este compuesto (Fig.40,41).

La formación de α - ortofosfato cálcico puede explicarse según dos reacciones distintas:

1ª. Ya hemos visto que el γ - pirofosfato se obtiene por dehidratación de dos grupos PO_4H^{2-} . El resto de la unidad estructural de la HADEF puede originar el α - ortofosfato cálcico.

2ª. Reacción entre el γ - pirofosfato formado a temperatura

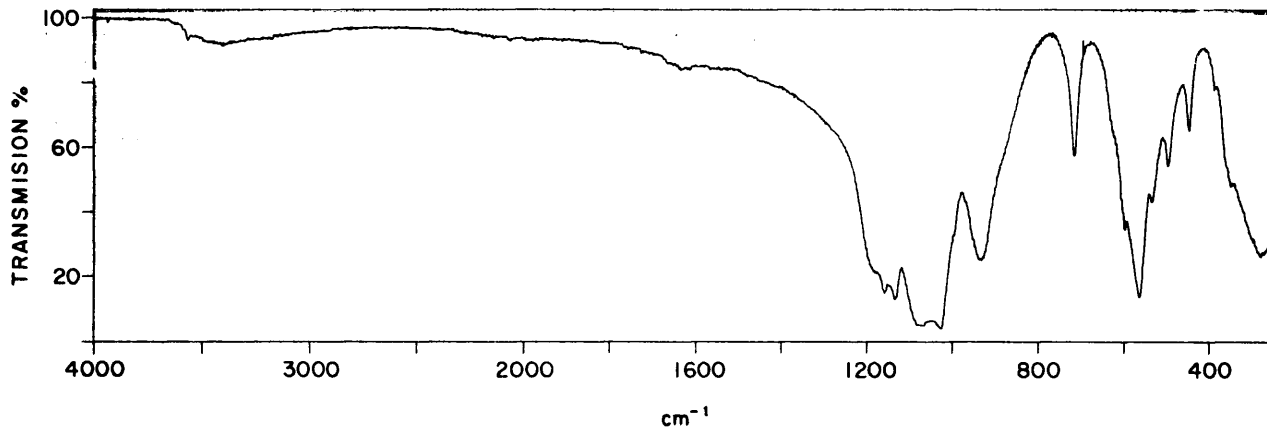


Fig. 37 a.— Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 8 y calentada a 670°C.

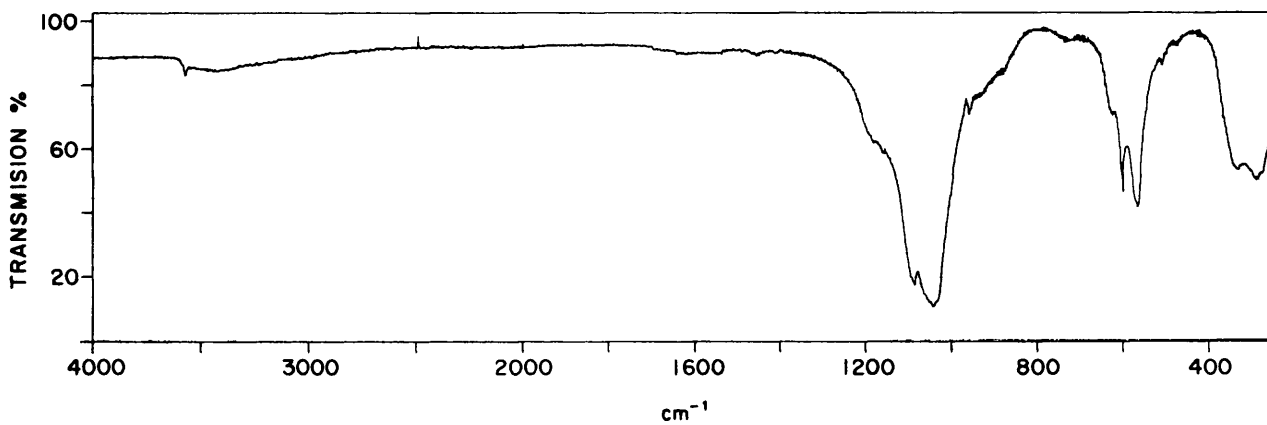


Fig. 37 b.— Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 9 y calentada a 670°C.

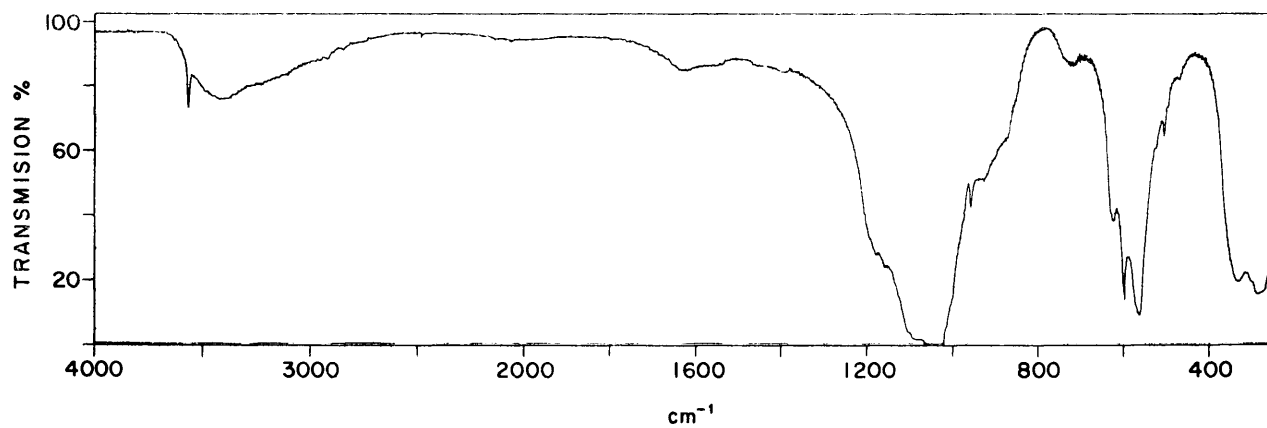


Fig. 37 c.— Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 10 y calentada a 670°C.

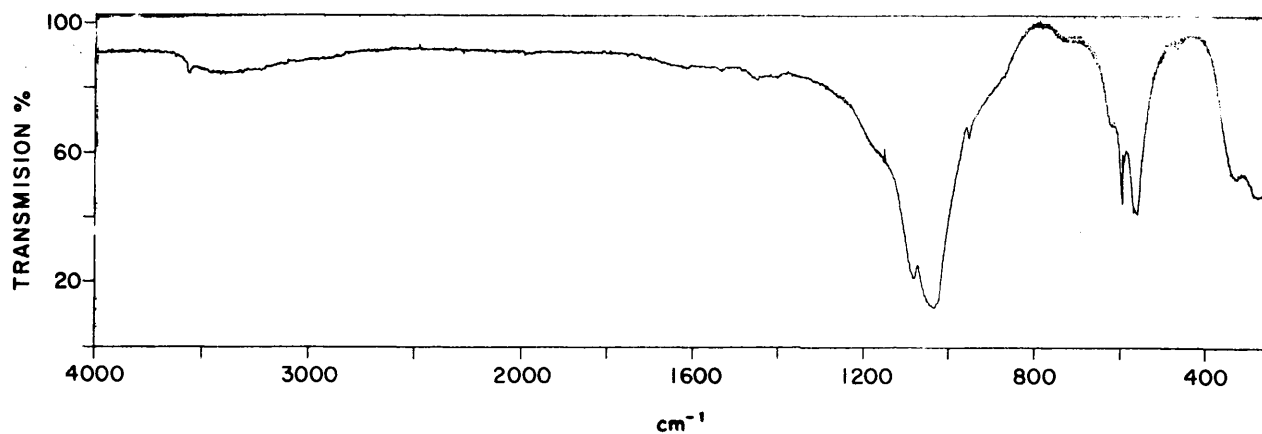


Fig. 37 d.— Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 11 y calentada a 670°C.

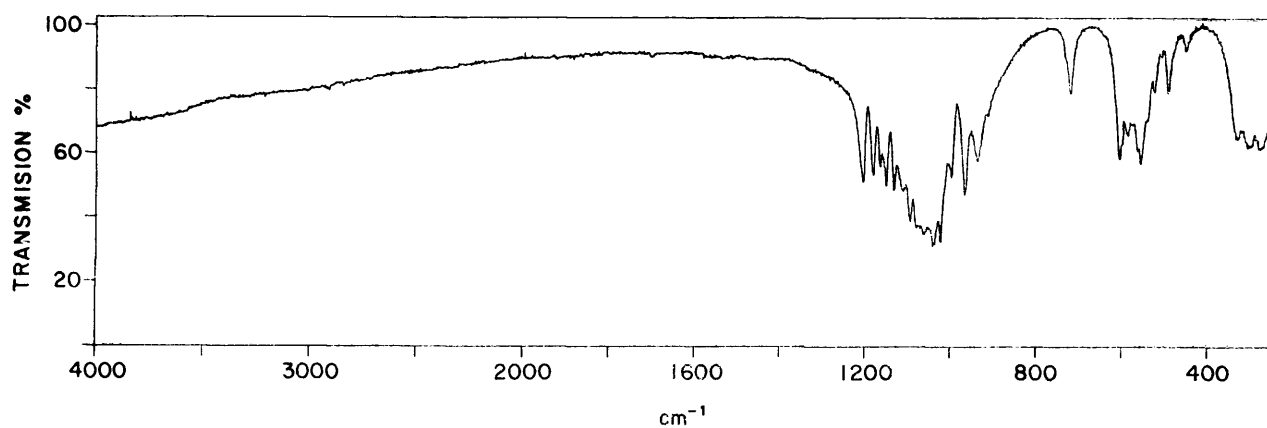


Fig. 38 a.— Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 8 y calentada a 820°C.

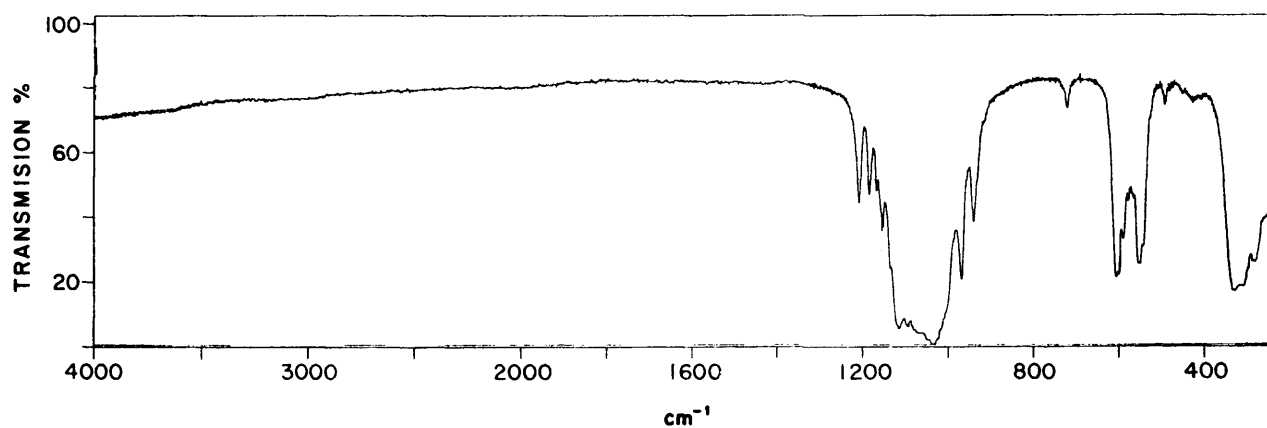


Fig. 38 b.— Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 9 y calentada a 820°C.

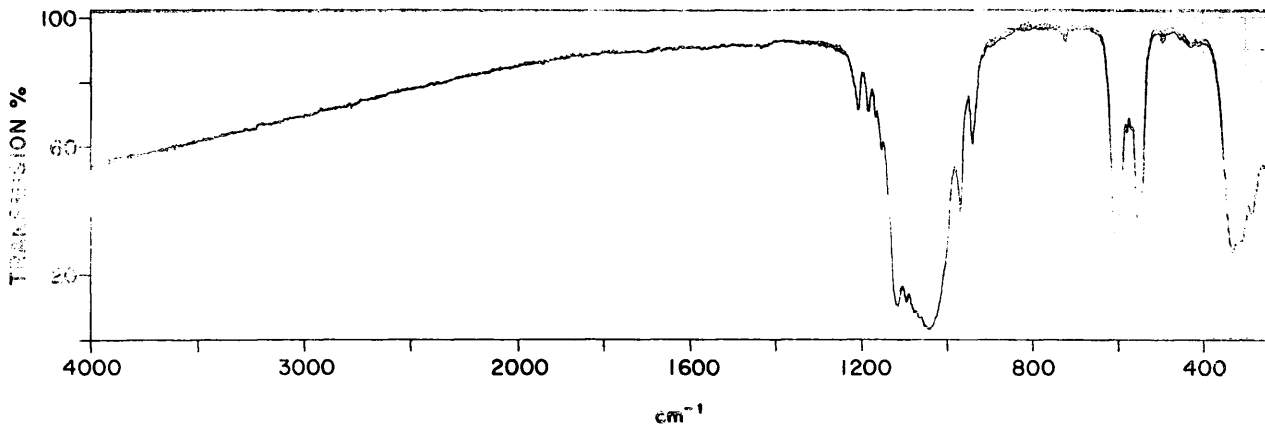


Fig. 38 c.— Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 10 y calentada a 820°C.

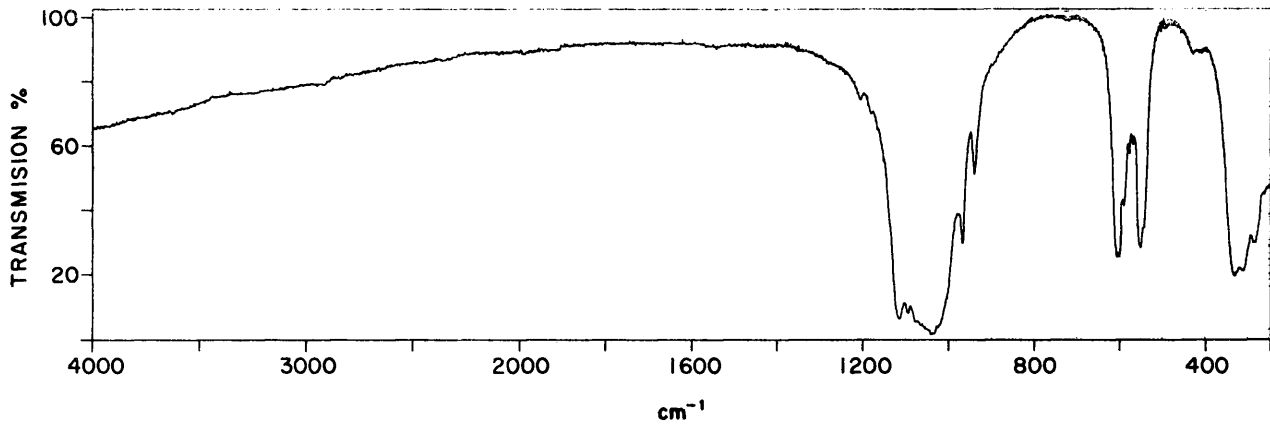


Fig. 38 d.— Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 11 y calentada a 820°C.

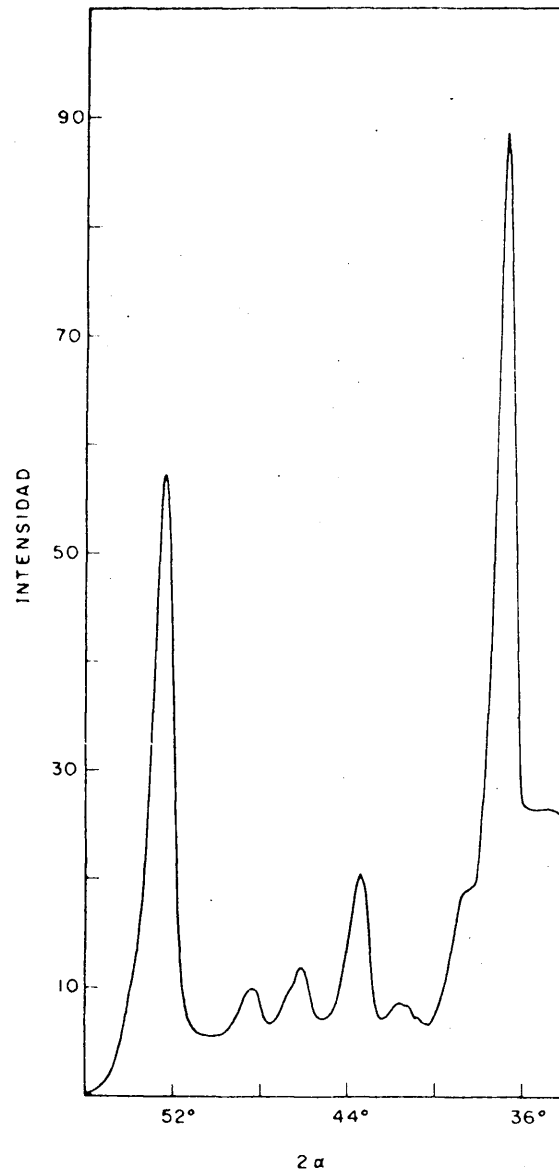


Fig. 39.- Difractograma de rayos X de una hidroxilapatita deficiente obtenida a pH 10 y calentada a 720°C.

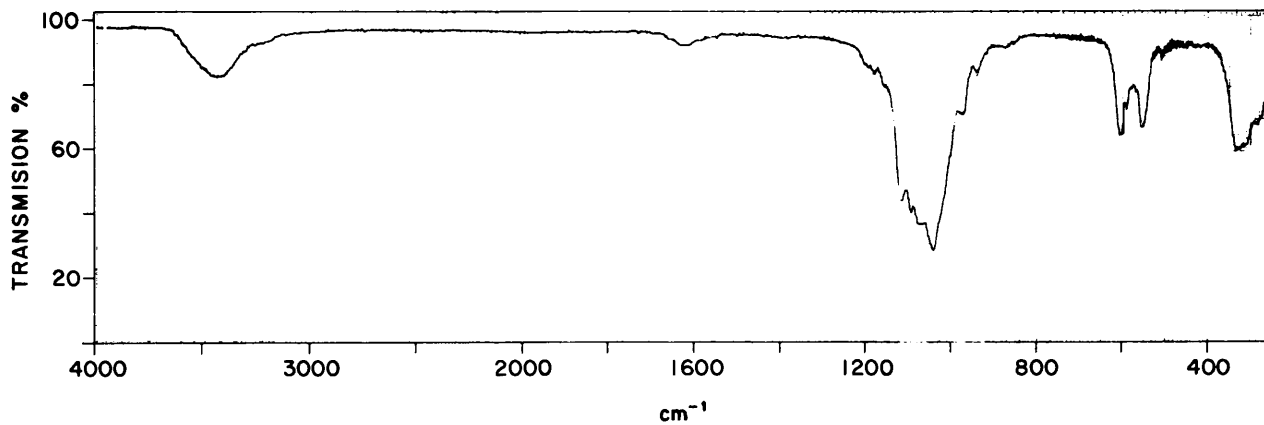


Fig. 40.— Espectro de absorción infrarroja del fosfato α -ortocálcico.

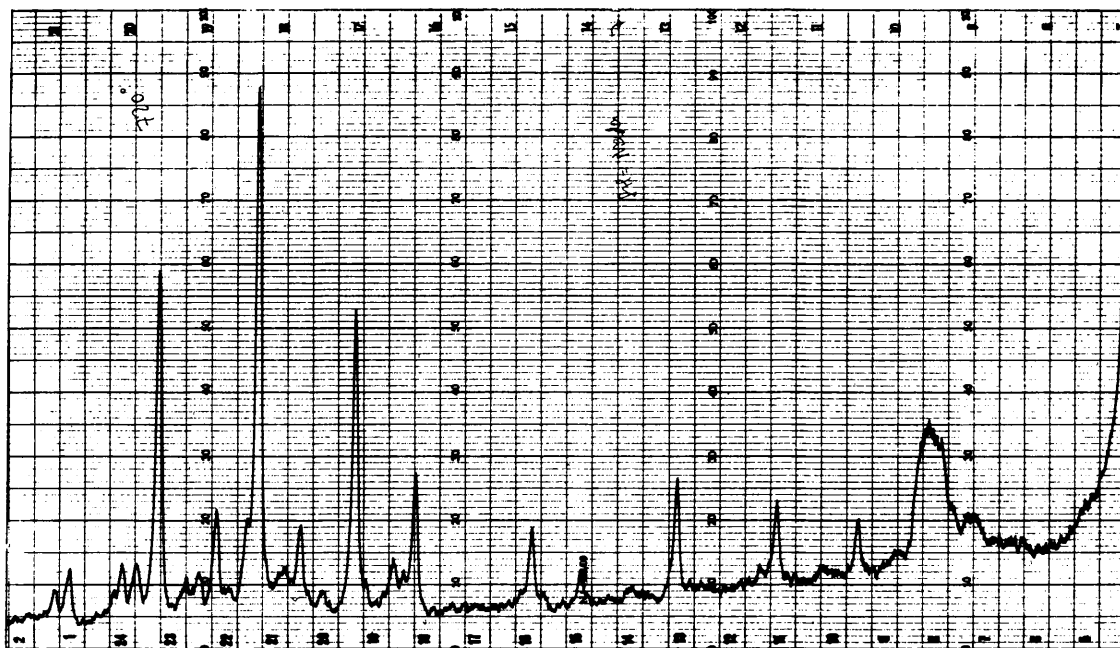


Fig. 41.— Difractograma de rayos X del fosfato α -ortocálcico.

inferior a 800°C con el citado resto de la HADEF.

Lo que diferencia fundamentalmente ámbas reacciones es que en la primera no debe disminuir la proporción de δ - pirofosfato, mientras que en la segunda, debido a que éste interviene en la reacción, debe producirse una disminución sustancial del mismo. Por tanto para determinar cual de estos dos mecanismos opera, i

bastará con determinar la cantidad de δ - pirofosfato existente antes y después de producirse la aparición del α - ortofosfato.

De todas las muestras de HADEF estudiadas, la obtenida a pH 8 es la que origina por calentamiento mayores cantidades de δ - pirofosfato. Por esta razón hemos representado en la figura 42 el % de δ - $P_2O_7^{4-}$ formado frente a la temperatura. En dicha curva se observa que a partir

de 550°C, disminuye la proporción de δ - pirofosfato, que alcanza un valor mínimo hacia 700°C; hay después un nuevo aumento hasta 800°C y, de nuevo, vuelve a disminuir por en-

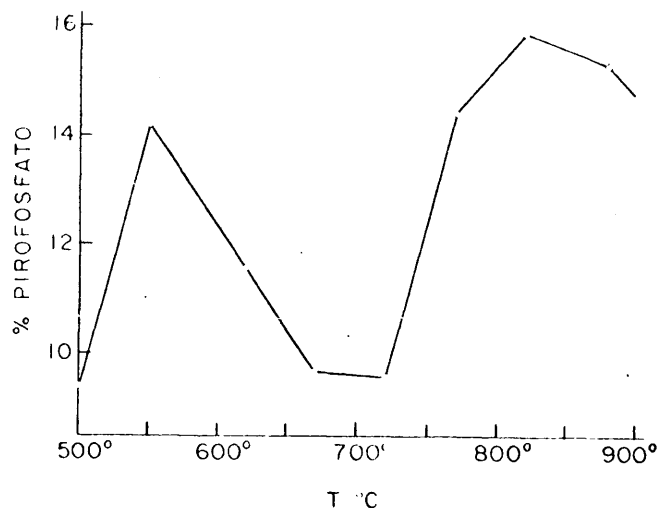
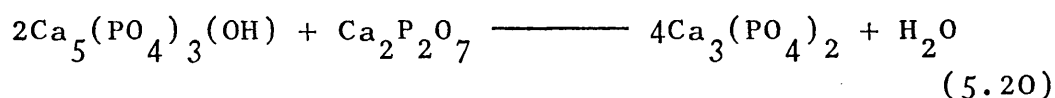


Fig.42.- % de δ - pirofosfato cálcico formado frente a la temperatura.

cima de esta ótima temperatura.

La variación del % de δ - pirofoafato observada en la curva puede explicarse de la siguiente forma: como ya dijimos el δ - pirofosfato se origina por la reacción 5.18 al calentar la HADEF. A 550°C tendremos en presencia una cierta cantidad de HADEF no transformada, el δ - pirofosfato y el resto estructural de la HADEF que originó la formación del δ - pirofosfato. Al pasar de 550°C, continuando la formación de δ - pirofosfato, comenzará la del α - ortofosfato, según el siguiente esquema (9,13):



Como el % de pirofosfato disminuye, puede suponerse que la velocidad de la reacción 5.20 supera a la de la 5.19. Esta situación continuará hasta 700°C. A partir de esta temperatura se invierte la situación, superando la velocidad de la reacción 5.19 a la de la 5.20; lo que hace aumentar el % de pirofosfato. Este proceso se prosigue hasta unos 800°C, a cuya temperatura vuelve a producirse el mismo mecanismo ya descrito para el intervalo 550 - 700°C, con la consiguiente disminución del % de δ - pirofosfato.

La variación del % de δ - pirofosfato durante el calentamiento de la HADEF, así como la explicación propuesta, parecen indicar que, la segunda de las reacciones posibles para la formación del δ - ortofosfato cálcico, es la más probable.

Como veremos más adelante, los resultados obtenidos al

estudiar el proceso de calentamiento de la carbonato-apatita C confirman también como más probable el mecanismo de formación del α - ortofosfato cálcico aquí propuesto.

5.6. Efectos de la temperatura en el fosfato octacálcico.

Hemos calentado muestras de fosfato octacálcico, obtenido mediante el procedimiento descrito en la parte 2.3, desde 500 a 900°C. Los espectros de absorción infrarroja de las muestras así tratadas se dan en las figuras 43a,b. En ellas se observa la aparición de bandas correspondientes al δ - pirofosfato y al α - ortofosfato cálcico. La secuencia de formación de estos compuestos es similar a la observada en las HADEF; sin embargo, su proporción es mayor. Estos resultados parecen indicar que el fosfato octacálcico puede considerarse como el miembro de la familia de las HADEF con mayor contenido de iones PO_4H^{2-} ; es decir, el de mayor deficiencia.

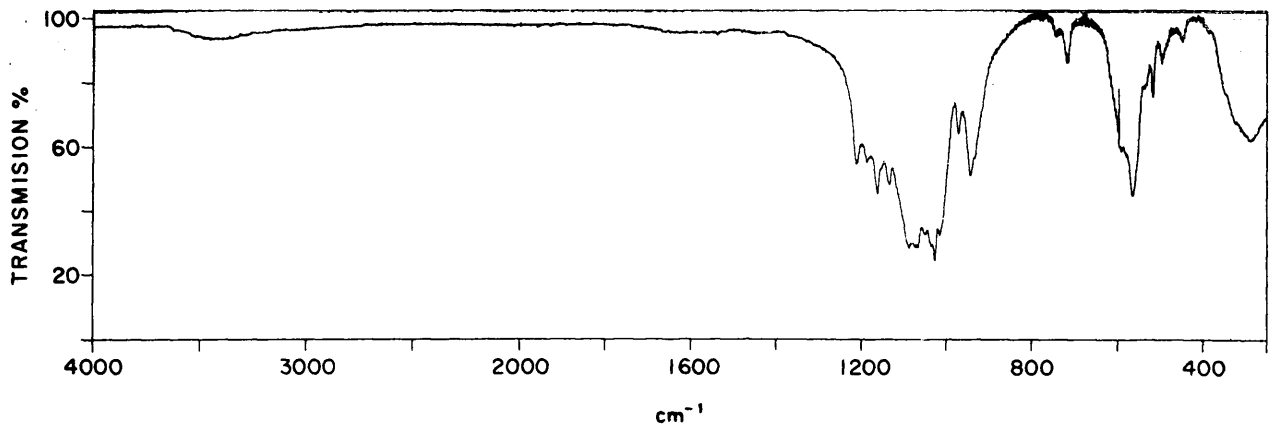


Fig. 43 a.— Espectro de absorción infrarroja del fosfato octacálcico calentado a 630°C.

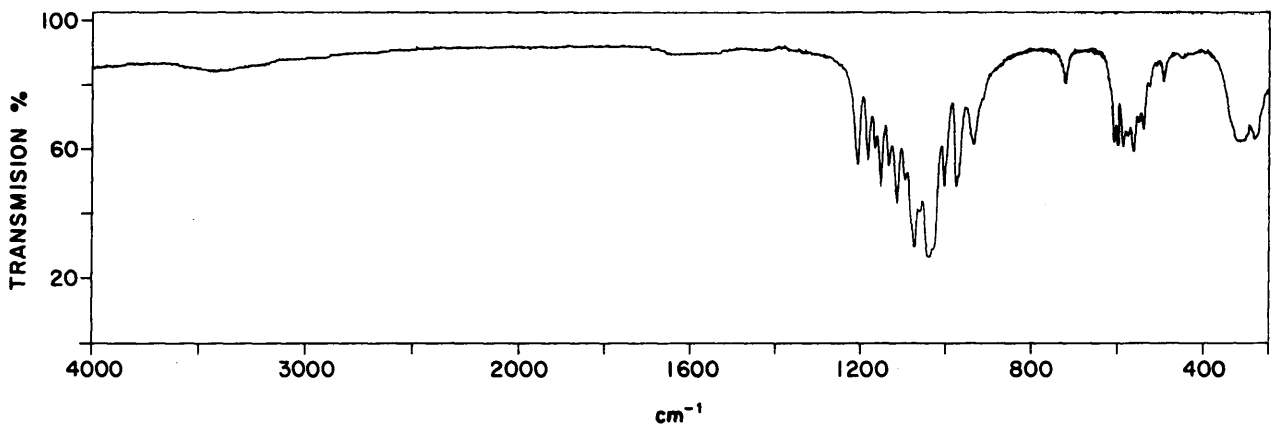


Fig. 43 b.— Espectro de absorción infrarroja del fosfato octacálcico calentado a 870°C.

5.7. Estudio de las sustituciones en la HADEF.

5.7.1. Derivados carbonatados.

Se conocen muchos ejemplos de apatitas naturales con iones CO_3^{2-} . El interés cristalográfico, mineralógico y bioquímico de estas apatitas carbonatadas, justifica el gran número de investigaciones (103-107) que se les ha consagrado. La mayor parte de estos trabajos se han encaminado a determinar los lugares del cristal donde se fijan los iones CO_3^{2-} .

R. WALLAEYS (108) fué el primero que obtuvo una carbonato-apatita sintética.

Posteriormente (109-118), se ha demostrado la existencia de dos tipos de carbonato-apatitas, A y B.

Carbonato-apatita A. La carbonato-apatita A resulta cuando, en la estructura de la hidroxilapatita, dos iones OH^- situados sobre el eje c, se sustituyen por un ión CO_3^{2-} . Este compuesto tiene el parámetro a mayor que el de la hidroxilapatita, mientras que el c, es menor (111). El espectro de absorción infrarroja (112) de la carbonato-apatita A presenta, además de las bandas de ión PO_4^{3-} en la hidroxilapatita, las debidas al ión CO_3^{2-} a: 883, 1.465 y 1.542 cm^{-1} .

Carbonato-apatita B. La carbonato-apatita B se obtiene cuando, en la hidroxilapatita, un ión PO_4^{3-} se sustituye por una agrupación $\text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^-$. La asociación de estos dos iones se realiza por puentes de hidrógeno. En la carbonato-

apatita B, el parámetro cristalográfico a es menor que en la hidroxilapatita; y el c , mayor (111).

En el espectro de absorción infrarroja de este compuesto, no puede observarse la banda correspondiente a la vibración de valencia ν_{OH} de la agrupación $CO_3^{2-} - OH^-$ por estar solapada con las del agua. Las bandas debidas al ión CO_3^{2-} se encuentran a: 864, 1.430 y 1.455 cm^{-1} (112).

Medidas del difracción realizadas, utilizando radiación infrarroja polarizada (119), demuestran que el plano del ión CO_3^{2-} en la carbonato-apatita A, es paralelo al eje senario helicoidal c .

5.7.1.1. Contribución al estudio estructural de las carbonato-apatitas.

5.7.1.1.1. Determinación de la orientación del ión CO_3^{2-} en la carbonato-apatita A.

Hemos dicho que en la carbonato-apatita A, el ión CO_3^{2-} sustituye a dos grupos OH situados sobre el eje c . Vamos ahora a determinar cual es la orientación de este grupo. Para ello aplicaremos el método CNDO/2, procediendo de la siguiente forma: se optimiza la longitud del enlace C - O del ión CO_3^{2-} . El valor óptimo de esta longitud es 1,33 Å (Fig. 44). Utilizando este valor se calcula la energía total de la agrupación formada por el ión CO_3^{2-} y uno de los grupos OH del canal, para las dos orientaciones del ión CO_3^{2-} representadas en la figura 45. Los valores de la energía to-

tal para estas dos conformaciones son:

$$E_A = - 80,35925 \text{ u.a.}$$

$$E_B = - 80,34903 \text{ u.a.}$$

La orientación A corresponde a la conformación más estable. Por otra parte, teniendo en cuenta que los planos de los iones CO_3^{2-} , situados en el canal, contienen al eje c (119), podemos deducir que el ión CO_3^{2-} se sitúa en la posición representada en la figura 46.

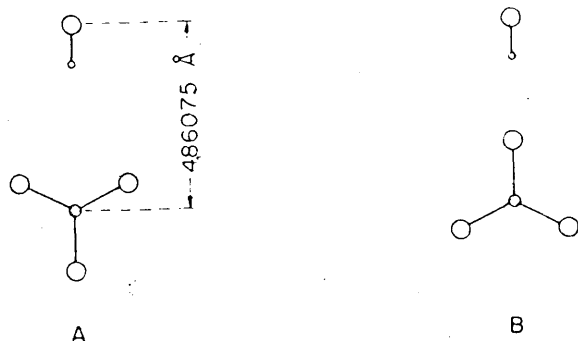


Fig.45.- Orientaciones del CO_3^{2-} en el interior de los canales.

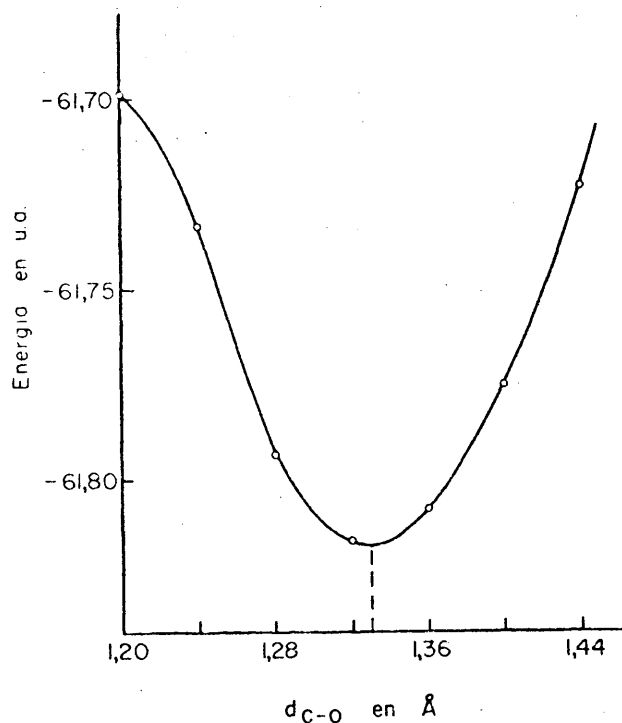


Fig.44.- Función potencial del enlace C - O en el ión CO_3^{2-} .

5.7.1.1.2. Estudio de los grupos

OH y del agua.

Al intentar obtener la carbonato-apatita B, mediante el procedimiento de síntesis descrito en la parte 2.5 de este trabajo, obtuvimos un compuesto en cuyo espectro de absorción infrarroja (Fig.47) aparecen bandas, atribuibles al CO_3^{2-} , a: 1.542, 1.462, 1.412, 880 y 872 cm^{-1} . La posición de las bandas a 1.412 y 872 cm^{-1} indica (111) la existencia simultánea, en el compuesto así obtenido, de los dos tipos de sustituciones correspondientes a las carbonato-apatitas A y B. Por

otra parte, los dos debiles hombros a 1.545 y 880 cm^{-1} , parecen sugerir que la proporción de la forma A es pequeña.

Para estudiar los grupos OH, trataremos de eliminar, por calentamiento, el agua, cuyas bandas de absorción se solapan con las de estos grupos. En este proceso, los grupos CO_3^{2-} también serán eliminados. Al calentar hasta 700°C, en el espectro de absorción infrarroja de la muestra así tratada (Fig.48), se observa la aparición de dos bandas a 3.640 y 3.570 cm^{-1} y la persistencia de las correspondientes a los grupos CO_3^{2-} . Se prosigue el proceso de calenta-

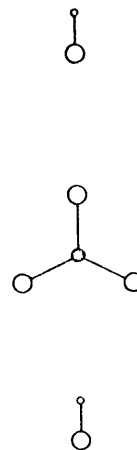


Fig.46.- Posición del ión CO_3^{2-} en el canal.

miento hasta 900°C, y en el espectro (Fig.49) las bandas a 3.640 y 3.570 cm^{-1} , se conservan; mientras que las correspondientes al grupo CO_3^{2-} han desaparecido prácticamente. La banda a 3.570 cm^{-1} corresponde a los OH de la hidroxilapatita, y su existencia indica que la sustitución de los iones OH por CO_3^{2-} no es completa. La banda a 3.640 cm^{-1} corresponde a grupos OH situados en posiciones externas al canal (111-118), libres de interacción con iones CO_3^{2-} .

Por otra parte, si se comparan los espectros de la muestra original con los registrados en las muestras calentadas a 700 y 900°C, se observan los siguientes hechos:

a). Existen en el espectro de la muestra original dos banda hacia 3.400 y 1.600 cm^{-1} del agua que van desapareciendo al calentar. La asimetría de la primera de estas bandas y la complejidad de la segunda, parecen indicar que existen dos o más tipos de moléculas de agua dentro de la estructura de la carbonato-apatita A - B.

b). No se observan en el espectro de la muestra original las bandas a 3.570 y 635 cm^{-1} correspondientes a los grupos OH situados en el interior de los canales. Sin embargo, en las muestras calentadas si se observan estas bandas. Para explicar este hecho, podría suponerse que la banda ν_{OH} a 3.570 cm^{-1} en el espectro de la muestra original, se encuentra oculta por las del agua; pero esta explicación no es válida para la banda ν_{LOH} a 635 cm^{-1} . Por tanto parece lógico suponer que los grupos OH en los canales de la muestra ori-

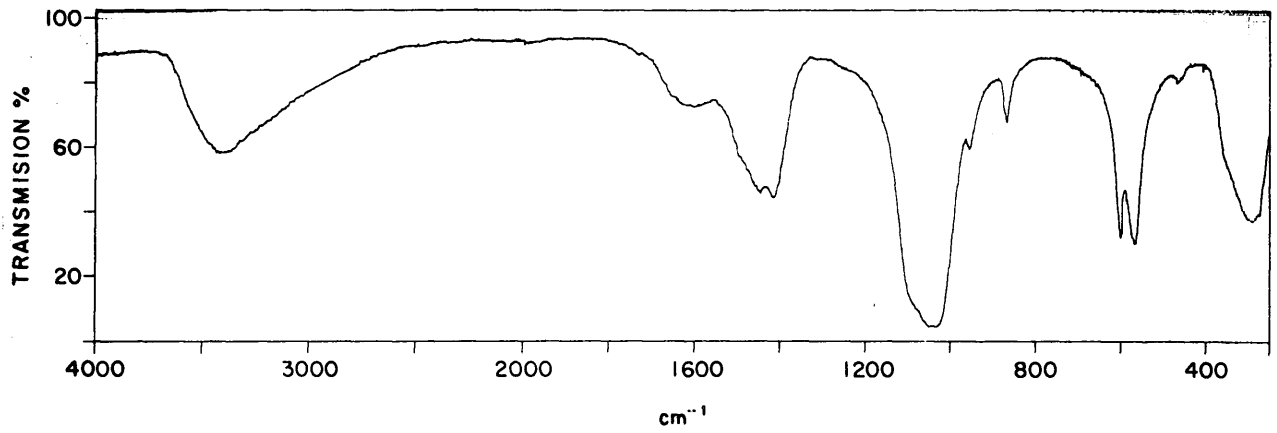


Fig. 47.— Espectro de absorción infrarroja de la carbonato-apatita.

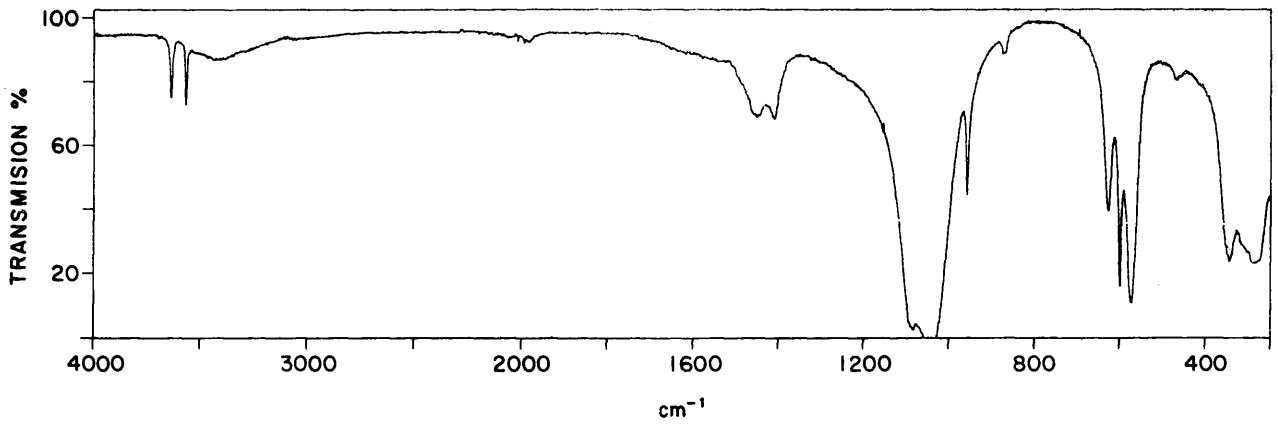


Fig. 48.— Espectro de absorción infrarroja de la carbonato-apatita calentada a 700°C.

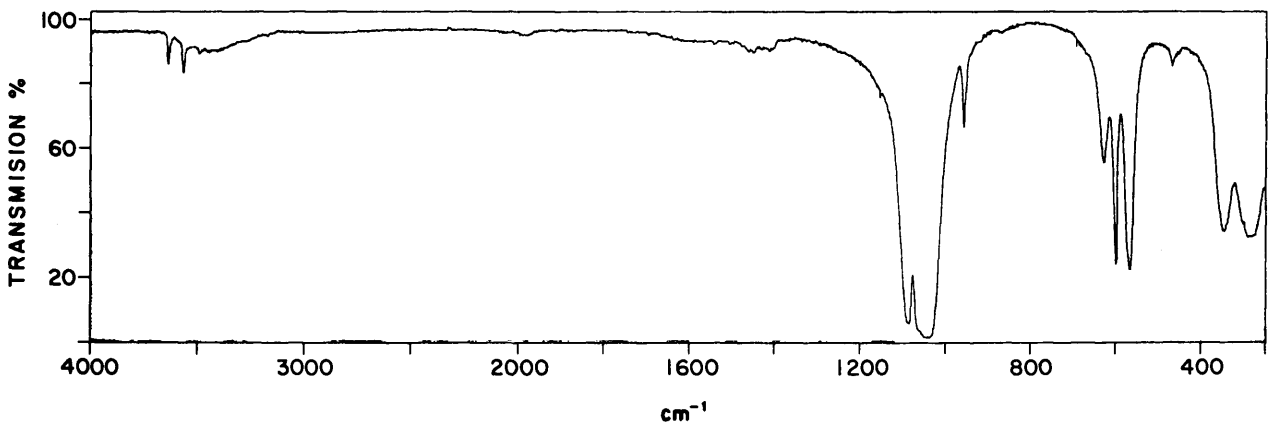


Fig. 49.— Espectro de absorción infrarroja de la carbonato-apatita calentada a 900°C.

ginal se encuentran en una situación diferente a la que tienen en las muestras calentadas.

c). La relación entre las intensidades de las bandas a 3.640 y 3.570 cm^{-1} es aproximadamente la misma en los espectros de las muestras calentadas a 700 y 900°C. La banda a 3.570 cm^{-1} , como hemos dicho, corresponde a la vibración de valencia de los grupos OH situados dentro del canal. En el caso de la carbonato-apatita A, la situación de los iones CO_3^{2-} es tal que elimina la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno con los grupos OH. Por tanto, en el proceso de calentamiento no es lógico esperar una variación de la intensidad de esta banda, al irse eliminando los iones CO_3^{2-} . La banda a 3.640 cm^{-1} corresponde a los OH externos al canal y aparecen cuando se eliminan los iones CO_3^{2-} por calentamiento. Según este razonamiento la intensidad de la banda a 3.640 cm^{-1} debería de aumentar con la temperatura, y por tanto variar la relación entre las intensidades de ambas bandas.

Ya hemos señalado que la relación entre las intensidades de las bandas a 3.640 y 3.570 cm^{-1} permanece sin cambio en los espectros de las muestras calentadas. Por otra parte los razonamientos anteriores inducen a concluir que la intensidad de la banda a 3.640 cm^{-1} debiera aumentar permaneciendo sin cambio la de 3.570 cm^{-1} .

Para explicar la constancia de esta relación de intensidades es preciso admitir que también la intensidad de la

banda a 3.570 cm^{-1} aumenta al calentar. Ahora bien ya hemos demostrado que este aumento de intensidad no es atribuible a la eliminación de los iones CO_3^{2-} ; por tanto, teniendo en cuenta que esta eliminación va acompañada de la deshidratación de la muestra, parece lógico suponer que el aumento de la intensidad de la banda a 3.570 cm^{-1} es debido a la pérdida de moléculas de agua.

La situación que explicaría mejor los resultados experimentales es la que damos en la figura 50. En ella se observa que los grupos OH del canal están ligados a través de puentes de hidrógeno al oxígeno de la molécula de agua; y ésta, unida a su vez por el mismo mecanismo a dos de los oxígenos de los iones CO_3^{2-} del canal. Esta situación justificaría:

1º. Las bandas correspondientes al agua en el espectro de la muestra original.

2º. Que la frecuencia de vibración de valencia de los

OH del canal estuviera desplazada a una frecuencia menor de 3.570 cm^{-1} , y por tanto, oculta por la banda del agua situada hacia 3.400 cm^{-1} .

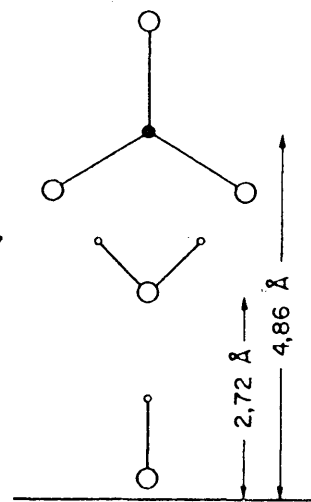


Fig.50.- Posición de la molécula de agua y de los iones OH^- y CO_3^{2-} en la carbonato-apatita A.

3º. Que no aparezca la banda de libración de los grupos OH; puesto que, en el modelo admitido, los puentes de hidrógeno de estos grupos con las moléculas de agua adyacentes, impedirán la rotación del protón.

4º. La eliminación simultánea de los iones CO_3^{2-} de las posiciones correspondientes a las estructuras A y B que se observa en los espectros de las muestras calentadas, indica que estos iones poseen una estabilidad comparable. Según el modelo propuesto, los iones CO_3^{2-} situados en el interior del canal están estabilizados por los puentes de hidrógeno que forman con las moléculas de agua.

5.7.1.2. Estudio de la carbonato-apatita C.

Mediante el procedimiento descrito en la segunda parte de este trabajo para la obtención de carbonato-apatitas, usando como sustrato HADEF pH 10 en medio amoniacal, hemos sintetizado un compuesto cuyo espectro de absorción infrarroja damos en la figura 51. En este espectro, se observa que se ha producido una carbonato-apatita, ya que las bandas atribuidas al ión CO_3^{2-} aparecen a: 867, 875, 1.408, 1.450, y 1.540 cm^{-1} . La banda a 867 cm^{-1} de este espectro está muy próxima a la de la carbonato-apatita B a 864 cm^{-1} ; mientras que la situada a 875 cm^{-1} se ha desviado apreciablemente de la que aparece a 883 cm^{-1} en el espectro de la carbonato-apatita A. Además, las intensidades de las bandas a 867 y 1.450 cm^{-1} son mayores que las correspondientes a las bandas a 875 y 1.408 cm^{-1} respectivamente. Estos resultados in

que existe una mayor proporción de iones CO_3^{2-} en posiciones externas que internas al canal.

El espectro de absorción de la muestra calentada a 900°C (Fig.52) presenta las siguientes características:

- Han desaparecido las bandas del agua.
- Existe una banda ν_{OH} a 3.570 cm^{-1} muy aguda.
- La relación entre las intensidades de las bandas a 1.408 y 1.450 cm^{-1} es inversa a la que se observa en el espectro de la muestra sin calentar, y se hace muy parecida a la que se presenta en los espectros de absorción infrarroja de la carbonato-apatita A - B calentada a 700°C (Fig.48). Lo mismo ocurre con la relación entre las bandas a 867 y 875 cm^{-1} .

Parece pues que, en el proceso térmico, la eliminación de los iones CO_3^{2-} situados en posiciones externas al canal, predomina sobre la de los internos. Como esta eliminación no se ha visto acompañada de la aparición de la banda ν_{OH} a 3.640 cm^{-1} de los grupos OH externos al canal, podemos admitir que los iones CO_3^{2-} eliminados están en una posición distinta a los de la carbonato-apatita B, lo que justifica el hecho ya señalado de que la disminución de la intensidad de las bandas a 1.450 y 867 cm^{-1} sea más rápida que en el caso de la carbonato-apatita B.

Por otra parte, considerando que el sustrato del que partimos en la síntesis del compuesto que estamos estudiando era HADDF, se podría esperar la presencia de iones PO_4^{2-} , que al calentar a 900°C hubieran producido pirofosfato cálc-

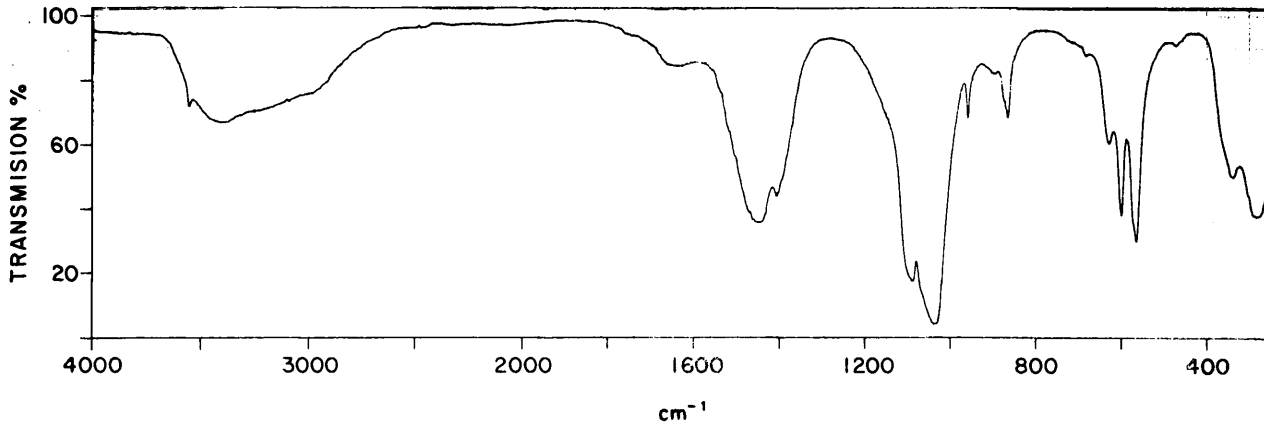


Fig. 51.— Espectro de absorción infrarroja de la carbonato-apatita C.

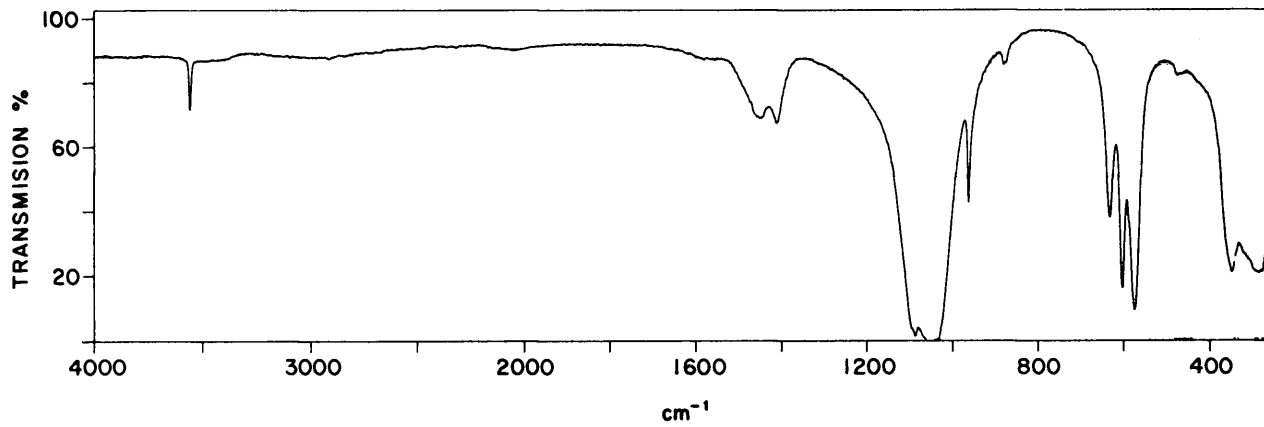


Fig. 52.— Espectro de absorción infrarroja de la carbonato-apatita C calentada a 900°C.

cico y α - ortofosfato cálcico. La ausencia de estos dos tipos de compuestos en la muestra calcinada, indica que no existían iones PO_4H^{2-} en la muestra original. Para explicar estos resultados admitiremos que estos iones se han sustituido por grupos CO_3^{2-} . Como consecuencia de este mecanismo, las moléculas de agua de la HADEF quedan reducidas a grupos OH; de aquí que en el espectro de absorción infrarroja de la muestra calentada a 900°C , aparezca la banda de vibración de valencia de los grupos OH, simétrica y aguda.

Admitido el modelo propuesto en el que existen iones CO_3^{2-} que ocupan las mismas posiciones que ocupaban los iones PO_4H^{2-} en la HADEF, este tipo de sustitución sólo estaría justificado por un mecanismo de difusión, y el producto resultante, al que denominamos carbonato-apatita C, sería menos estable que las carbonato-apatitas A y B.

5.7.2. Derivados halogenados.

5.7.2.1. Fluoroapatita.

La sustitución de grupos OH en la hidroxilapatita por iones F^- , origina derivados que se denominan fluoroapatitas (10,120-127). Estos compuestos se encuentran en dientes y huesos humanos (128,129) y también en rocas.

La estructura de la fluoroapatita ha sido estudiada por difracción de rayos X y de electrones, así como por resonancia magnética nuclear (8, 126, 128-131). Mediante estos estudios se ha llegado a determinar que cristaliza en el mismo sistema (hexagonal) y pertenece al mismo grupo puntual ($P6_{3/m}$) que la hidroxilapatita, así como que el ión F^- se encuentra en el centro del triángulo equilátero de iones Ca^{2+} situados en el plano reticular (Fig.53). Las constantes cristalográficas de la red cuando la sustitución es completa, son:

$$a = b = 9,36 \text{ \AA}$$

$$c = 6,88 \text{ \AA}$$

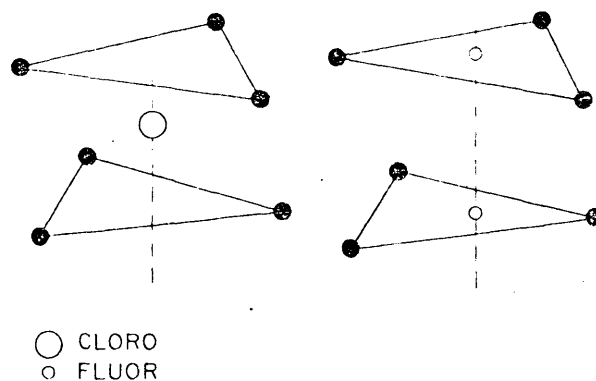


Fig.53.- Posiciones de los iones F^- y Cl^- en la estructura apatítica.

$\nu_{\text{FH}} + (F_{12})_{\text{FH}}$). Las frecuencias ν_{OH} se obtienen entonces por aplicación de la ecuación 4.53.

d). Hemos obtenido los desplazamientos $\Delta\nu$ utilizando las frecuencias ν_{OH} calculadas anteriormente y tomando como origen la de la vibración O - H no perturbada (3.696 cm^{-1}). Representando $\Delta\nu$ frente a la variación de la distancia O - - - F obtuvimos la curva que se da en la figura 55. En dicha curva se observa que a la banda a 3.545 cm^{-1} , registrada en el espectro de la fluorapatita, corresponde una distancia F - - - O de aproximadamente 3,12 Å. Este resultado está en buen acuerdo con el obtenido por difracción de rayos X (3,1405) (8,128).

5.7.2.1.2. Fluoroapatita B.

Cuando la reacción indicada en 2.7, para la obtención de halogenos-apatitas, se realiza usando carbonato-apatita B como sustrato, y fluoruro magnésico como haluro, el espectro de absorción infrarroja de la muestra así obtenida, va-

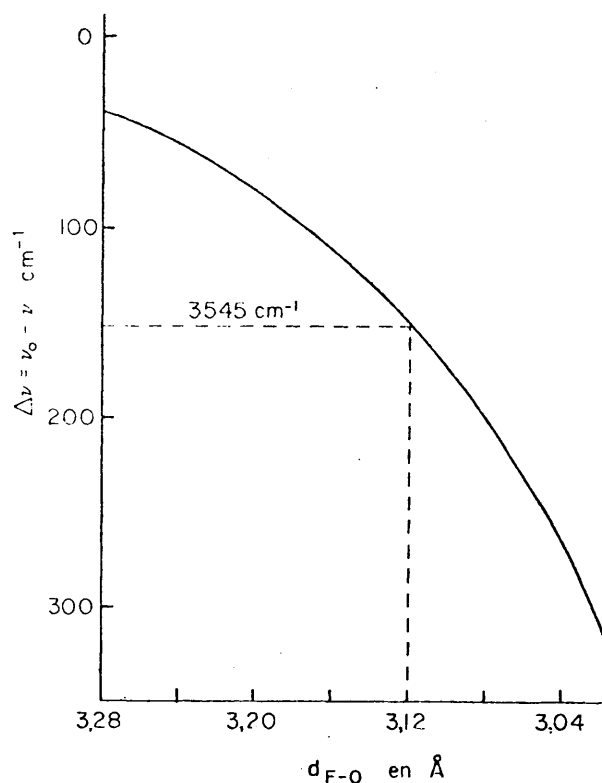


Fig.55.- Variación de ν frente a la distancia O - - - F.

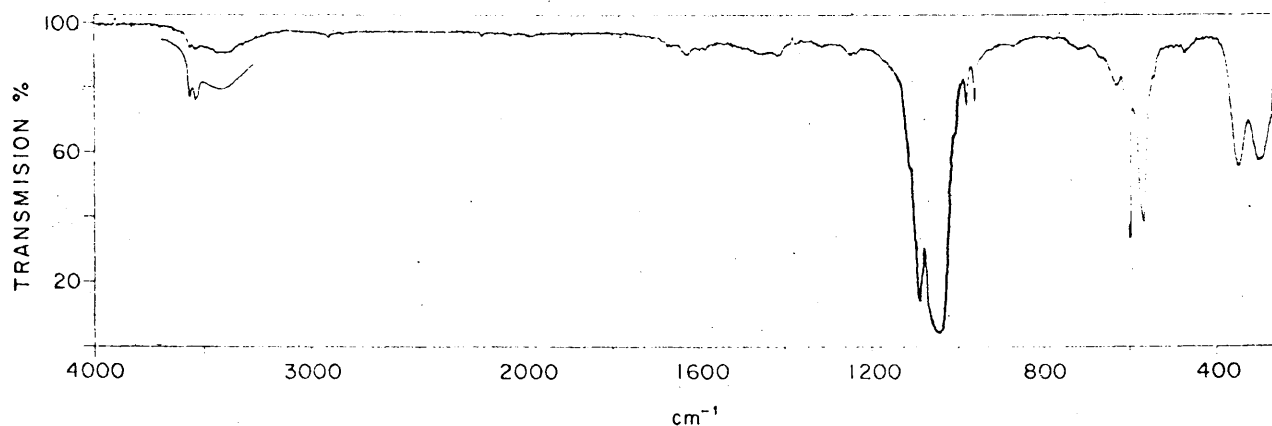


Fig. 56.-- Espectro de absorción infrarroja de la fluoroapatita B.

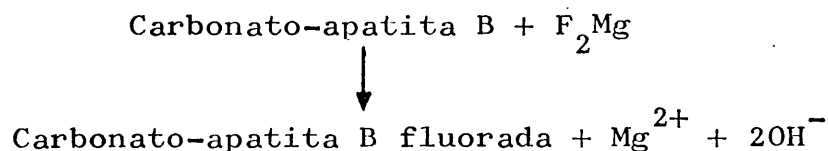
ría sensiblemente del de una muestra de carbonato-apatita B, calcinada a la misma temperatura y durante el mismo tiempo (Fig. 56):

El espectro de la muestra tratada con F_2Mg y calcinada presenta, en la zona de vibración de valencia de los grupos OH, dos bandas: a 3.572 y 3.545 cm^{-1} , cuya asignación hemos ya realizado. En este espectro no aparece la banda a 3.640 cm^{-1} de la carbonato-apatita B calcinada a 900°C que, como vimos en 5.7.1.1.2., es debida a grupos OH situados en posiciones externas al canal, por lo que podemos admitir que estos OH han sido sustituidos por iones F^- . Además, aparecen una banda a 985 cm^{-1} y un hombro a 670 cm^{-1} que no se encuentran en los espectros de la hidroxilapatita, carbonato-apatita B calcinada ni fluoroapatita. La banda a 985 cm^{-1} puede atribuirse al modo normal ν_1 de la clase A_1 del gru-

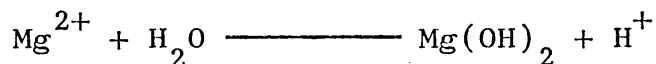
po PO_4^{3-} rodeado por iones F^- en posiciones internas y externas al canal, puesto que en caso de la fluoroapatita donde no existen F^- en posiciones externas no aparece esta banda. Por otra parte, la banda a 985 cm^{-1} no puede atribuirse ni a la hidroxilapatita ni a la carbonato-apatita B calcinada.

En resumen, la desaparición de la banda ν_{OH} a 3.640 cm^{-1} , así como la existencia de la banda situada a 985 cm^{-1} parecen confirmar la existencia de iones F^- exteriores al canal.

Para poder asignar el hombro a 670 cm^{-1} , hay que tener en cuenta que, en el proceso de formación del derivado fluorado, se forma agua según el siguiente esquema:



Por otra parte, en la disolución acuosa se tiene:



y el OH desplazado por el F^- , se protona formando agua.

El agua así formada ocuparía los huecos del canal. Cuando esta agua está situada en posición contigua a un F^- , la interacción con éste dará lugar a un desplazamiento de la frecuencia libracional $\nu_{\text{LBH}_2\text{O}}$ a 670 cm^{-1} . Aparece también otra banda a 720 cm^{-1} que puede corresponder a esta misma asignación sin interacción con el F^- .

TABLA XXIII

frecuencias y asignaciones de las bandas del espectro de absorción infrarroja de la fluoroapatita.

| Frecuencias (cm^{-1}) | Asignación. |
|----------------------------------|---|
| 285 (w) | $\nu_2' \text{PO}_4^{3-}$ |
| 315 (w) | $\nu_2'' \text{PO}_4^{3-}$ |
| 435 (w) | $\nu_3 - \nu_4$ |
| 475 (w) | $\nu_3 - \nu_4$ |
| 572 (s) | $\nu_4' \text{PO}_4^{3-}$ |
| 608 (s) | $\nu_4'' \text{PO}_4^{3-}$ |
| 635 (w) | ν_{LOH} |
| 968 (w) | $\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$ |
| 1.045 (s) | $\nu_3' \text{PO}_4^{3-}$ |
| 1.060 (w) | $\nu_3'' \text{PO}_4^{3-}$ |
| 1.098 (s) | $\nu_3''' \text{PO}_4^{3-}$ |
| 3.545 (w) | $\nu_{\text{S}} \text{OH}$ puente hidr. |
| 3.572 (w) | $\nu_{\text{S}} \text{OH}$. |

La fluoroapatita obtenida de la forma indicada más arriba contiene iones F^- en el exterior de los canales, característica que la diferencia de la ya conocida. Por esta razón, denominamos a la primera fluoroapatita B y la segunda, A.

5.7.2.2. Cloroapatita.

Existe en la naturaleza un derivado clorado de la hidroxilapatita que resulta de la sustitución de grupos OH por iones Cl^- . A este compuesto se le denomina cloroapatita (129-138).

La estructura de la cloroapatita ha sido estudiada por difracción de rayos X (129), espectroscopía infrarroja (130) y resonancia magnética nuclear (139), determinándose que cristaliza en el sistema hexagonal y pertenece al grupo $P2_1/a$, así como que los iones Cl^- ocupan una posición intermedia, sobre el eje c (Fig.53), entre dos planos reticulares consecutivos en el interior de los canales (7,20). Sus parámetros estructurales son:

$$a = b = 9,63 \text{ \AA}$$

$$c = 6,78 \text{ \AA}$$

El espectro de la cloroapatita ha sido estudiado por diferentes autores (20,132,138,140). En dicho espectro aparecen dos bandas en la región de las vibraciones de valencia OH, a 3.570 y 3.498 cm^{-1} . La primera, que ocupa una posición análoga a la de la banda ν_{OH} de la hidroxilapatita, debe estar originada por los grupos OH que no in-

teraccionan con el cloro; la segunda se deberá a los hidroxilos unidos por puentes de hidrógeno con dichos iones Cl^- . Las asignaciones de las demas bandas se dan en la Tabla XXIV.

5.7.2.2.1. Estudio de los puentes de hidrógeno O - H - - - Cl.

Hemos abordado el estudio de los puentes de hidrógeno desde el punto de vista teórico. Empleando el mismo método de cálculo que en el caso de la fluoroapatita, hemos calculado los valores de la energía total y dibujado las curvas de energía potencial (Fig.57). En dichas curvas se observa que la distancia O - H que corresponde a la conformación más estable es aproximadamente 1,05 Å para todos los casos.

Se han calculado los desplazamientos $\Delta\nu$ de las frecuencias correspondientes a las vibraciones de valencia OH, empleando el método descrito en 5.7.2.1.1., y dibujado las curvas que representan $\Delta\nu$ frente a las distancias O - - - Cl -

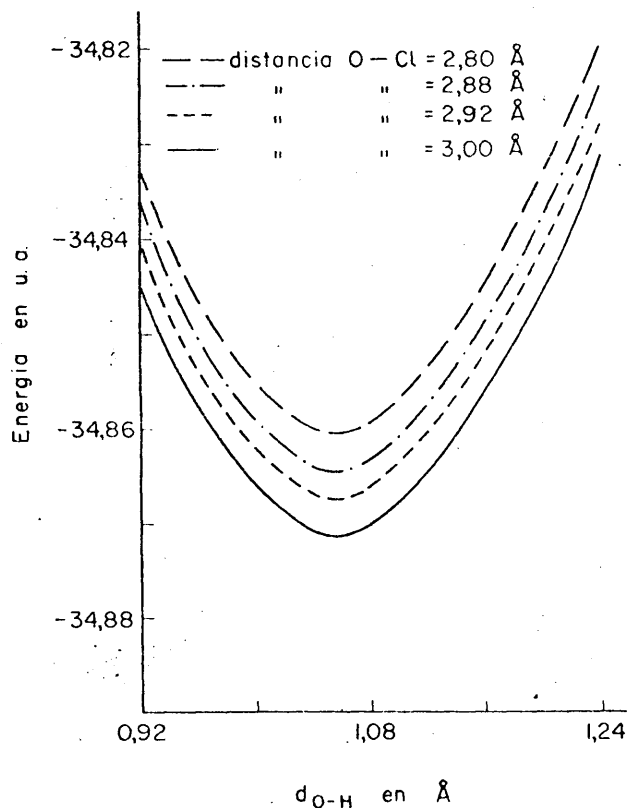


Fig.57.- Funciones potenciales del enlace O - H para distintas distancias O - - - Cl.

TABLA XXIV

frecuencias y asignaciones de las bandas del espectro de absorción infrarroja de la cloroapatita (20).

| Frecuencia (cm^{-1}) | Asignación |
|------------------------------------|--|
| 305 (m) | $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 415 (w) | $\nu_3 - \nu_4(?)$ |
| 465 (m) | $\nu_3 - \nu_4(?)$ |
| 560 (s) | $\nu_4^{\prime}(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 600 (s) | $\nu_4^{\prime\prime}(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 635 (w) | $\nu_{\text{L}}(\text{OH})$ |
| 960 (w) | $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 1.040 (s) | $\nu_3^{\prime}(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 1.082 (s) | $\nu_3^{\prime\prime}(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 1.095 (s) | $\nu_3^{\prime\prime\prime}(\text{PO}_4^{3-})$ |
| 3.498 (w) | $\nu_{\text{S}}(\text{OH})$ |
| 3.570 (w) | $\nu_{\text{S}}(\text{OH})$ |

(Fig.58). Por el uso de este método, se obtiene que la distancia $O - - - Cl$ correspondiente a la banda a 3.498 cm^{-1} , medida en el espectro, es $2,78 \text{ \AA}$. Este valor supone un desplazamiento de los grupos OH que interaccionan con los iones Cl^- a lo largo del eje c del cristal hasta situarse a $2,38 \text{ \AA}$ por encima del plano reticular.

5.7.2.2.2. Cloroapatita deficiente.

Usando el procedimiento descrito en 2.7. para la obtención de halogeno-apatitas, emplando Cl_2Ca como haluro e HADEF obtenida a pH 10 como sustrato, hemos intentado obtener la cloroapatita deficiente.

En el espectro de absorción infrarroja (Fig. 59) de la muestra así obtenida se observa que la banda a 3.570 cm^{-1} , correspondiente a los grupos OH de la HADEF, casi desaparece mientras que aparecen tres nuevas bandas débiles a 3.640 , 3.540 y 3.498 cm^{-1} . La marcada disminución de la intensidad

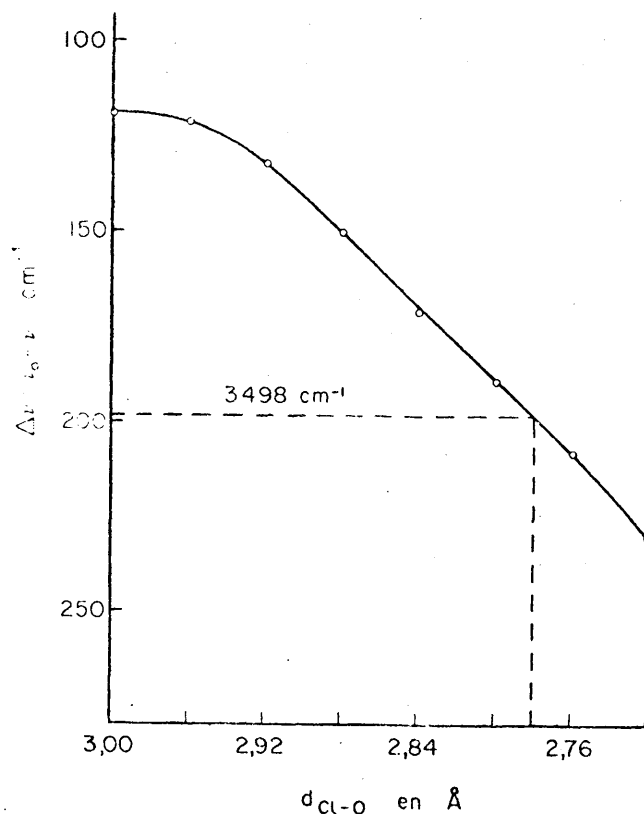


Fig.58.- Variación de ν frente a la distancia $O - - - Cl$.

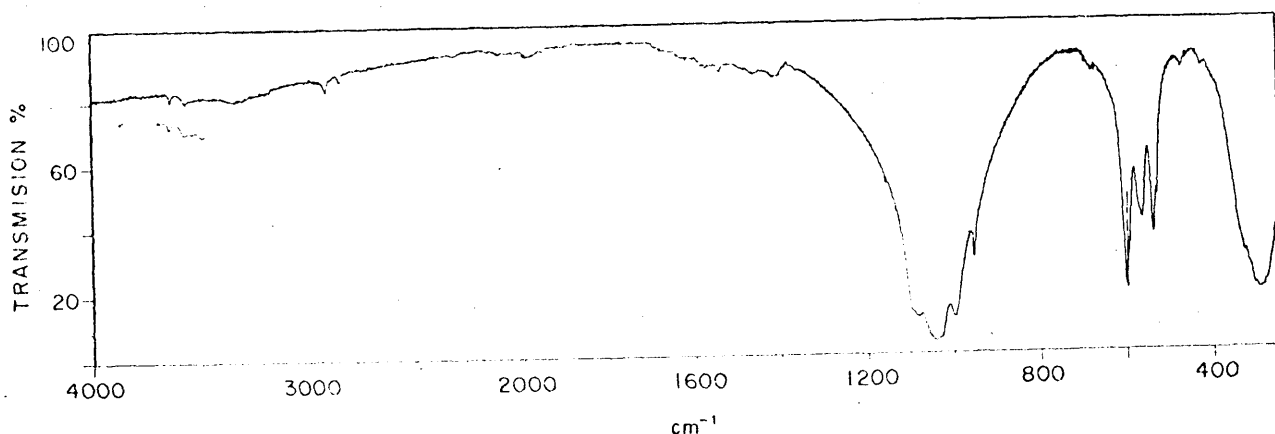


Fig. 59.— Espectro de absorción infrarroja de la cloroapatita deficiente.

de la banda a 3.570 cm^{-1} parece probar la sustitución de los oxhidrilos por Cl^- , que se encuentra en la misma posición que en la cloroapatita, lo que se confirma por la presencia de la banda a 3.498 cm^{-1} . La banda a 3.540 puede atribuirse a la vibración de valencia de los grupos OH no orientados paralelamente al eje c , y la 3.498 cm^{-1} a los situados según dicho eje e interaccionando en ambos casos con los iones Cl^- . La banda a 3.640 cm^{-1} se atribuye a la vibración de valencia de los grupos OH situados en el exterior del canal, lugar al que han sido desplazados por la introducción de los iones Cl^- en la estructura, en la posición antes indicada.

Para tratar de confirmar la asignación de la banda a 3.540 cm^{-1} , hemos calculado, mediante el método CNDO/2, las energías totales de la asociación $\text{PO}_4^{3-} \text{ --- OH}^- \text{ --- Cl}^-$, variando la orientación del grupo OH. Los resultados obtenidos se dan en la figura 60, en la que se representan los valores de las energías totales así calculadas frente al án

gulo que forma la dirección del enlace O - H con el plano reticular. En dicha figura, se observa que las energías disminuyen en forma continua hasta que el OH alcanza la posición que ocupa en la HADEF, lo que parece indicar que en la cloroapatita deficiente los grupos OH no cambian su posición respecto a la que presentan en la HADEF.

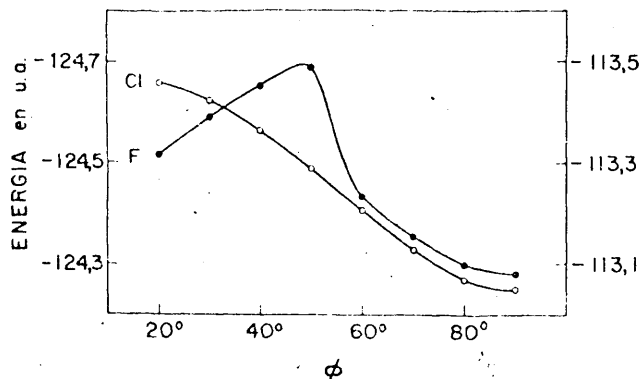


Fig. 60.- Curvas de energía potencial de las asociaciones $\text{PO}_3^- - \text{OH}^- - \text{Cl}^-$ y $\text{PO}_4^{3-} - \text{OH}^- - \text{F}^-$ obtenidas al variar el ángulo de la dirección del enlace O - H con el plano reticular.

Las particularidades

más interesantes del resto del espectro son las siguientes:

- No existen bandas α - ortofosfato cálcico.
- Aparecen bandas a 1.100, 998 y 670 cm^{-1} .
- El resto del espectro coincide con el de la cloroapatita.

La ausencia de α - ortofosfato cálcico parece indicar que el ion Cl^- es inhibidor de las reacciones que conducen a la formación de este compuesto.

Los hombros situados sobre 1.180, 860 y 670 cm^{-1} pueden atribuirse a las rotaciones alrededor de los ejes A, B y C de inercia de la molécula de agua interaccionando con el ión Cl^- , atribución que trataremos de confirmar en 5.8.

5.7.2.2.3. Cloroapatita B.

Hemos intentado obtener una cloroapatita análoga a la fluoroapatita B, usando el mismo procedimiento en el que sólo hemos cambiado el F_2Mg por Cl_2Ca .

En el espectro de absorción infrarroja (Fig.61) de la

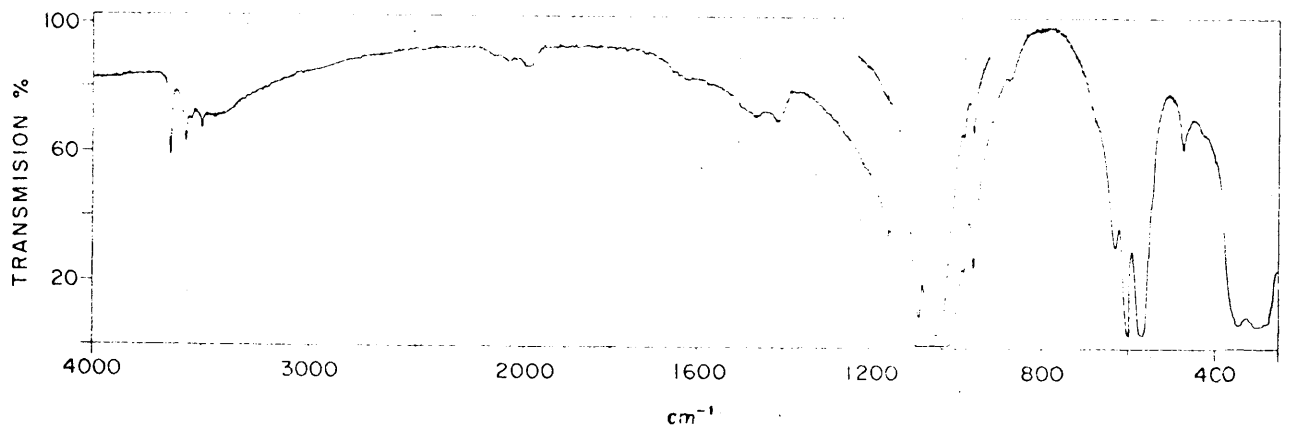


Fig. 61.- Espectro de absorción infrarroja de la cloroapatita B.

muestra así obtenida, aparecen las siguientes bandas:

Zona de vibración de valencia OH: bandas a 3.640, 3.570, 3.540 y 3.498 cm^{-1} , todas ellas asignadas. La presencia de la banda a 3.640 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de valencia de los grupos OH situados fuera del canal, parece indicar que no existen iones cloro en esta posición; sin embargo, teniendo en cuenta que la introducción de iones Cl^{-} en el interior de los canales provoca la salida de grupos OH al exterior, este mecanismo podría explicar la persistencia de dicha banda, aunque parte de los OH externos al canal hubieran sido sustituidos por iones Cl^{-} . Por otra parte, la pre

sencia de la banda a 980 cm^{-1} que atribuimos en el caso de la fluoroapatita B, a una vibración de los grupos PO_4^{-3} rodeados por F^- en posiciones externas e internas, parece indicar que existe una sustitución análoga y que parte de los OH externos han sido sustituidos por iones Cl^- .

Todos los resultados anteriores conducen a admitir que el derivado clorado obtenido presenta una estructura análoga a la de la fluoroapatita B, por lo que lo denominamos, cloroapatita B.

5.7.2.2.4. Cloroapatita C.

Hemos intentado la síntesis de una cloroapatita por el procedimiento descrito en la parte 2.7. de este trabajo, empleando HADEF pH 10 como sustrato y operando en medio amoniacal.

En el espectro de absorción infrarroja (Fig.62) de la

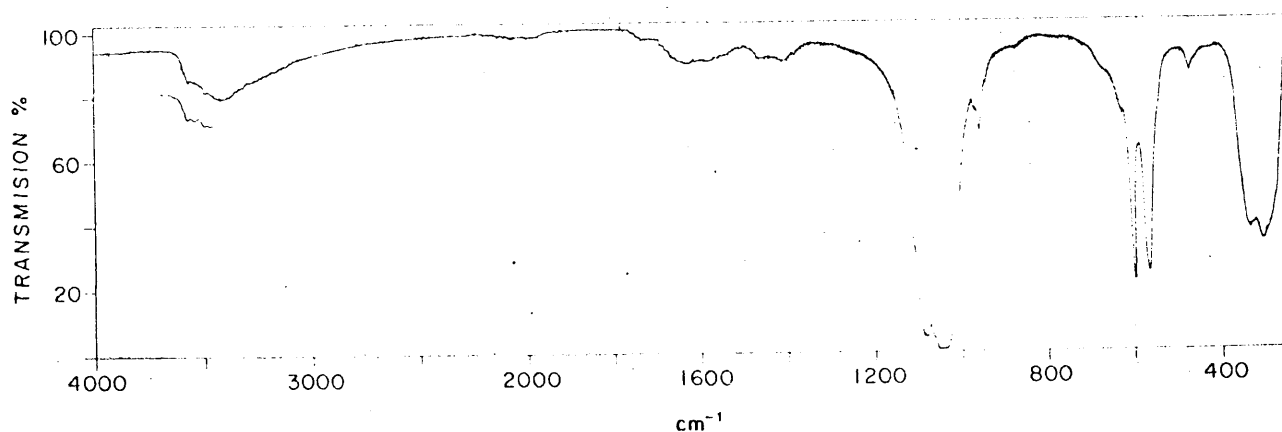


Fig. 62.— Espectro de absorción infrarroja de la cloroapatita C.

muestra así obtenida, aparecen las bandas del α - ortofosfato cálcico como hombros muy débiles, indicando que esta compuesta se encuentra en proporción muy pequeña.

Existe un hombro a 975 cm^{-1} que debe corresponder a la vibración de valencia ν_1 de los grupos PO_4^{3-} . Esta banda se encuentra desplazada con respecto a la posición que ocupa en la HADEF (960 cm^{-1}) debido a la interacción con los iones Cl^- situados fuera de los canales.

En la zona de vibración de valencia de los grupos OH, aparecen tres bandas a 3.570 , 3.540 y 3.498 cm^{-1} , que pueden asignarse de la misma forma a como lo hicimos en el caso de la cloroapatita deficiente y cloroapatita B. Sin embargo, la banda a 3.640 cm^{-1} que hemos atribuido a los OH desplazados fuera del canal por la interacción del cloro, no se observa en este espectro. Por último, se observa un hombro situado a 680 cm^{-1} que puede atribuirse a la rotación impedida del agua.

El espectro aquí estudiado, distinto a los correspondientes a la cloroapatita, cloroapatita deficiente y cloroapatita B, evidencia la formación de un compuesto clorado distinto, al que llamaremos cloroapatita C.

5.7.2.3. Bromoapatita.

Para completar el estudio de los derivados halogenados de la hidroxilapatita, hemos sintetizado la bromoapatita mediante los procedimientos ya descritos, usando BrK en lugar de F_2Mg o Cl_2Ca .

El derivado bromado de la hidroxilapatita resulta de la sustitución de grupos OH por iones Br^- . En este compuesto los Br^- se sitúan en posiciones análogas a las que ocupan los iones Cl^- en la cloroapatita; es decir, en el centro del espacio comprendido entre dos planos reticulares consecutivos (132, 133).

Este compuesto ha sido estudiado por espectroscopía infrarroja por E. ENGEL (138), poniendo en evidencia que en la bromoapatita se forman puentes de hidrógeno $Br^- \cdots H - O$, pues aparece una banda a 3.496 cm^{-1} que se atribuye a los grupos OH perturbados por los iones Br^- .

En el espectro de absorción infrarroja de la bromoapatita deficiente obtenida por nosotros (Fig. 63), observamos la aparición de una banda a 3.540 cm^{-1} que atribuimos a la vibración de valencia de los grupos OH no dirigidos según el eje c y que interaccionan con el Br^- . Se observan además, las bandas del α -ortofosfato cálcico. La banda situada a 978 cm^{-1} parece indicar la existencia de alguna cantidad de Br^- situado en posiciones externas al canal.

Cuando el derivado bromado se obtiene en medio amoniacal, el espectro de absorción infrarroja (Fig. 64) de la muestra así obtenida indica la formación de α -ortofosfato cálcico. La banda a 978 cm^{-1} se ha hecho más in-

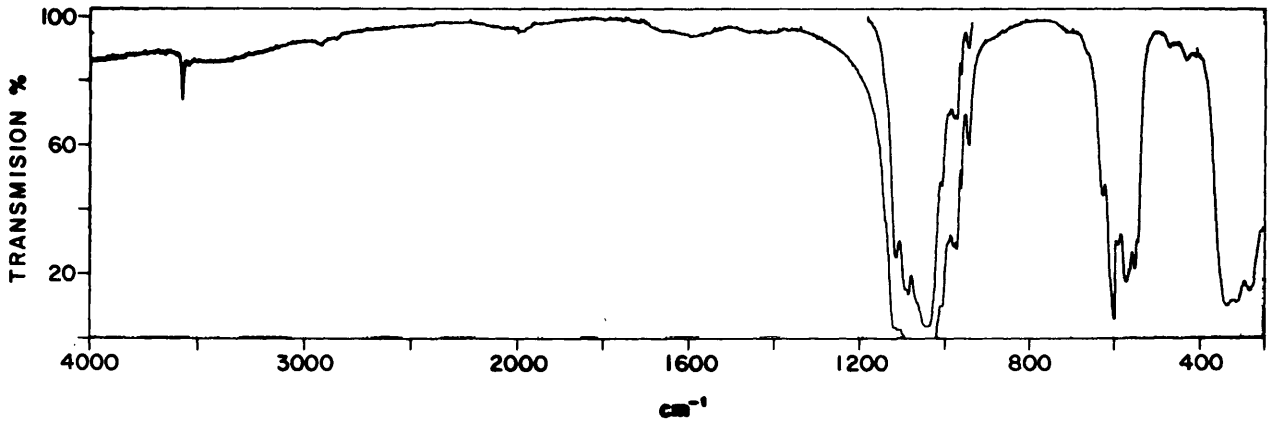


Fig. 63.— Espectro de absorción infrarroja de la bromapatita deficiente.

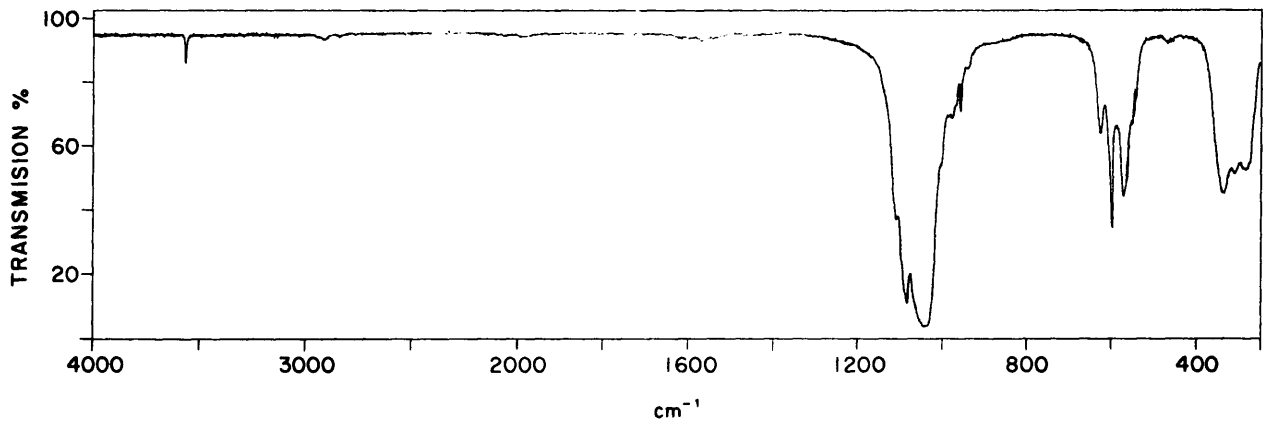


Fig. 64.— Espectro de absorción infrarroja de la bromapatita obtenida en medio amoniacal.

tensa, lo que parece indicar que existen más iones Br^- en posiciones externas al canal.

La existencia en las dos especies estudiadas, del halógeno en posiciones exteriores al canal puede atribuirse al gran volúmen del anión, que se estabiliza al ocupar posiciones más desahogadas que las que corresponden a las posiciones internas al canal.

5.8. Estudio de las libraciones del agua en las halogeno-apatitas.

Hemos asignado los hombros situados a 680 cm^{-1} en el espectro de la cloroapatita deficiente y a 670 cm^{-1} en el de la fluoroapatita B, a la rotación impedida I_B del agua en interacción con el correspondiente halógeno.

Para tratar de confirmar estas asignaciones, hemos calculado mediante los métodos ya descritos en 4.3., las frecuencias libracionales del agua rodeada de iones PO_4^{3-} en interacción con el F^- y Cl^- .

5.8.1. Fluoroapatita.

5.8.1.1. Cálculo de las funciones potenciales de rotación.

Usando la distancia F - - - O(OH), 3,1405 Å, determinada por rayos X, hemos establecido las funciones potenciales de rotación. Estas son:

Para la rotación alrededor del eje A:

$$V_A = 13.197,30/2 (1 - \cos \phi) + 8.929,28/2 (1 - \cos 2\phi) \quad (5.21)$$

Para la rotación alrededor del eje B:

$$V_B = 978,49/2 (1 - \cos 6\phi) \quad (5.22)$$

Para la rotación alrededor del eje C:

$$V_C = 3.922,43/2 (1 - \cos \phi) + 2.857,13/2 (1 - \cos 2\phi)$$

$$3.829,28/2 (1 - \cos 3\phi) + 825,83/2 (1 - \cos 4\phi)$$

$$+ 158,18/2 (1 - \cos 6\phi) + 1.134,29/2 (1 - \cos 8\phi) \quad (5.23)$$

En las figuras 65-67 hemos representado los valores de la energía total en función del ángulo de rotación ϕ .

5.8.1.2. Determinación de las frecuencias libracionales mediante la aproximación armónica.

Para el cálculo de las frecuencias de libración del agua mediante la aproximación armónica, hemos utilizado las ecuaciones 4.55, 4.56, 4.60 y 5.11; tomando como valores de la constante de rotación B, los mismos que en el caso del agua sin interacción con los halógenos: $B_{oA} = 23,46$; $B_{1A} = -0,003$; $B_B = 12,26$; $B_{oC} = 8,07$ y $B_{1C} = -0,02 \text{ cm}^{-1}$. Los resultados obtenidos, considerando las dos geometrías distintas propuestas en 5.4.2.2., son:

| Asignación | Frecuencia (cm^{-1}) | |
|------------|---------------------------------|--------------|
| | Geometría I | Geometría II |
| ν_{LA} | 1.071 | 1.136 |
| ν_{LB} | 655 | 636 |
| ν_{LC} | 1.066 | 1.070 |

Las frecuencias calculadas en la geometría I son las que están en mejor acuerdo con los datos experimentales. Esto parece lógico, dado que cuando existe un F^- situado sobre

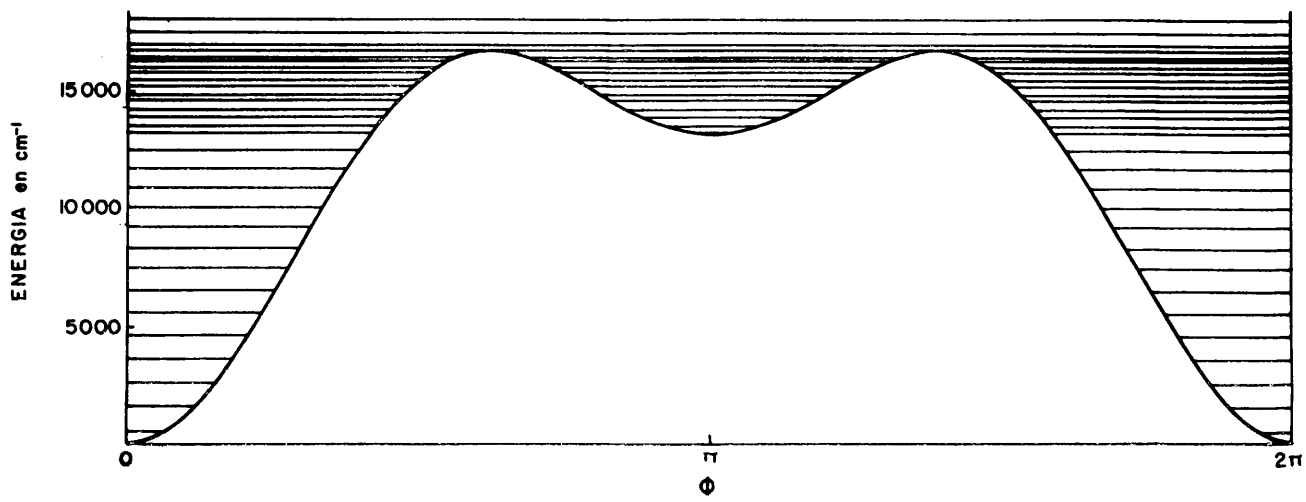


Fig. 65.— Función potencial y niveles de la rotación alrededor del eje I_A del agua en la fluorapatita.

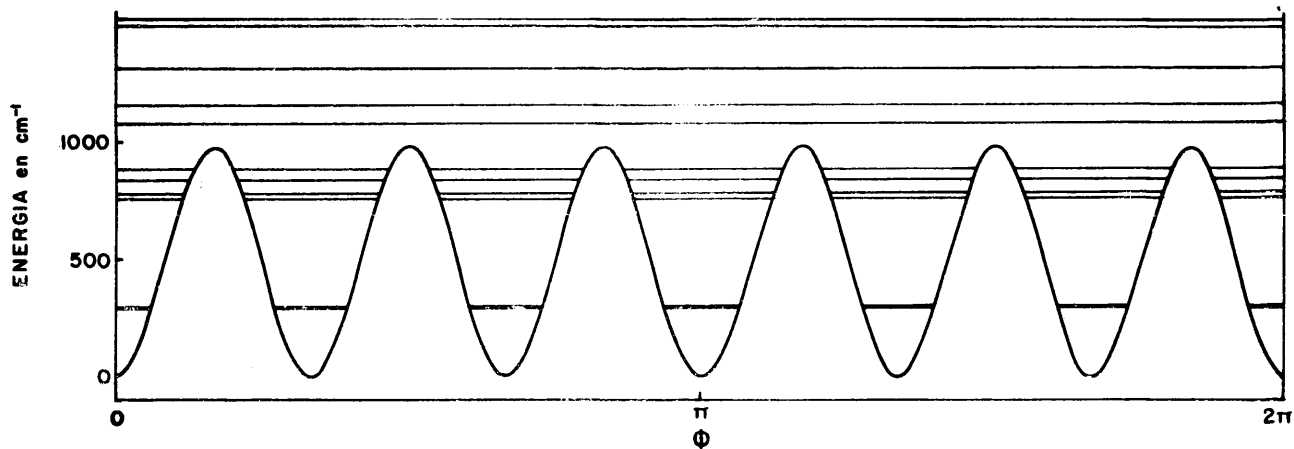


Fig. 66.— Función potencial y niveles de la rotación alrededor del eje I_B del agua en la fluorapatita.

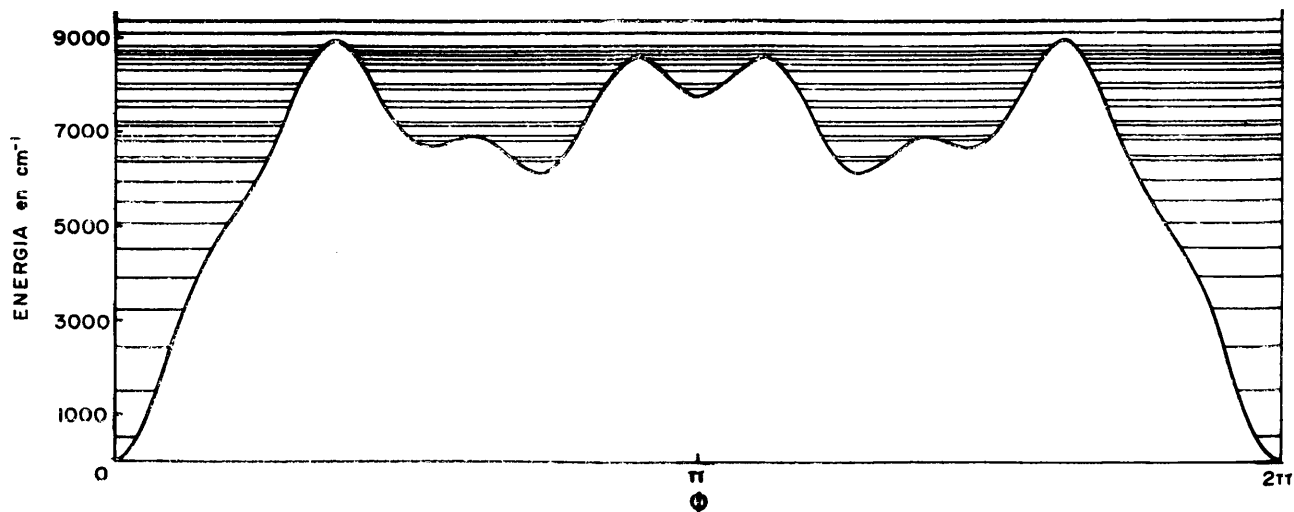


Fig. 67.— Función potencial y niveles de la rotación alrededor del eje I_C del agua en la fluorapatita.

el eje C_2 de la molécula de agua y próximo a los hidrógenos de la misma, el halógeno compite con los oxígenos de los PO_4^{3-} en la formación de puentes de hidrógeno y tiende a hacer menor el ángulo $\hat{H}OH$ (Fig.60), lo que ocurre en la geometría I.

5.8.1.3. Estudio de los niveles de rotación. Reglas de selección y transiciones.

También hemos calculado las funciones y los niveles de rotación. Las funciones de rotación tienen el mismo hábito que en el caso del agua sin perturbar por los halógenos, aunque cambiando ligeramente su amplitud. Por tanto las reglas de selección son las mismas. Los valores de los niveles de rotación se dan en las Tablas XXV, XXVI y XXVII.

Hemos calculado las probabilidades del ángulo de rotación con la temperatura. Al representar éstas frente a la variación del ángulo de rotación se obtiene una curva de la misma forma (Fig.68) que la correspondiente a la rotación del agua sin interacción con halógenos. Aplicando las reglas de selección ya estudiadas, obtenemos las frecuencias:

$$v_{LA} = 1.053 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_{LB} = 637 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_{LC} = 987 \text{ cm}^{-1}$$

Estos resultados difieren de los datos experimentales. Esto era de esperar dado que en nuestro cálculo, se ha considerado el F^- como componente de una unidad estructural

TABLA XXV

niveles de rotación I_A para el agua en interacción con el fluor.

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 1 | A | 531,030 | A | 1.583,260 |
| 2 | A | 2.616,149 | A | 3.629,121 |
| 3 | A | 4.621,703 | A | 5.593,309 |
| 4 | A | 6.542,922 | A | 7.470,328 |
| 5 | A | 8.374,723 | A | 9.254,961 |
| 6 | A | 10.110,563 | A | 10.939,691 |
| 7 | A | 11.741,094 | A | 12.512,602 |
| 8 | A | 13.252,332 | A | 13.958,672 |
| 9 | A | 13.551,164 | A | 14.242,227 |
| 10 | A | 14.627,012 | A | 15.252,711 |
| 11 | A | 14.893,359 | A | 15.498,664 |
| 12 | A | 15.826,723 | A | 16.327,188 |
| 13 | A | 16.047,715 | A | 16.529,582 |
| 14 | A | 16.713,582 | A | 17.073,742 |
| 15 | A | 17.000,855 | A | 17.531,328 |

TABLA XXVI

niveles de rotación I_B para el agua en interacción con el fluor.

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 1 | A | 291,372 | E_1 | 293,981 |
| 2 | E_1 | 293,981 | E_2 | 299,432 |
| 3 | E_2 | 299,435 | B | 756,541 |
| 4 | B | 302,293 | E_2 | 778,685 |
| 5 | E_2 | 778,687 | E_1 | 836,618 |
| 6 | E_1 | 836,618 | A | 883,213 |
| 7 | A | 1.077,836 | E_1 | 1.157,203 |
| 8 | E_1 | 1.157,203 | E_2 | 1.315,442 |
| 9 | E_2 | 1.315,442 | B | 1.528,229 |
| 10 | B | 1.494,316 | E_2 | 1.736,167 |
| 11 | E_2 | 1.736,167 | E_1 | 1.986,838 |
| 12 | E_1 | 1.986,838 | A | 2.262,455 |
| 13 | A | 2.264,704 | E_2 | 2.565,717 |
| 14 | E_1 | 2.565,717 | E_1 | 2.892,910 |
| 15 | E_2 | 2.892,910 | B | 3.244,993 |

TABLA XXVII

niveles de rotación I_C para el agua en interacción con el fluor.

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 1 | A | 513,813 | A | 1.500,050 |
| 2 | A | 2.401,178 | A | 3.210,392 |
| 3 | A | 3.921,921 | A | 4.532,617 |
| 4 | A | 5.053,586 | A | 5.510,633 |
| 5 | A | 5.941,371 | A | 6.367,422 |
| 6 | A | 6.473,273 | A | 6.473,273 |
| 7 | A | 6.793,715 | A | 6.907,355 |
| 8 | A | 6.907,328 | A | 7.142,113 |
| 9 | A | 7.142,141 | A | 7.219,320 |
| 10 | A | 7.535,324 | A | 7.535,379 |
| 11 | A | 7.640,918 | A | 7.926,000 |
| 12 | A | 7.925,441 | A | 8.051,520 |
| 13 | A | 8.067,578 | A | 8.315,473 |
| 14 | A | 8.322,563 | A | 8.563,836 |
| 15 | A | 8.442,789 | A | 8.735,637 |

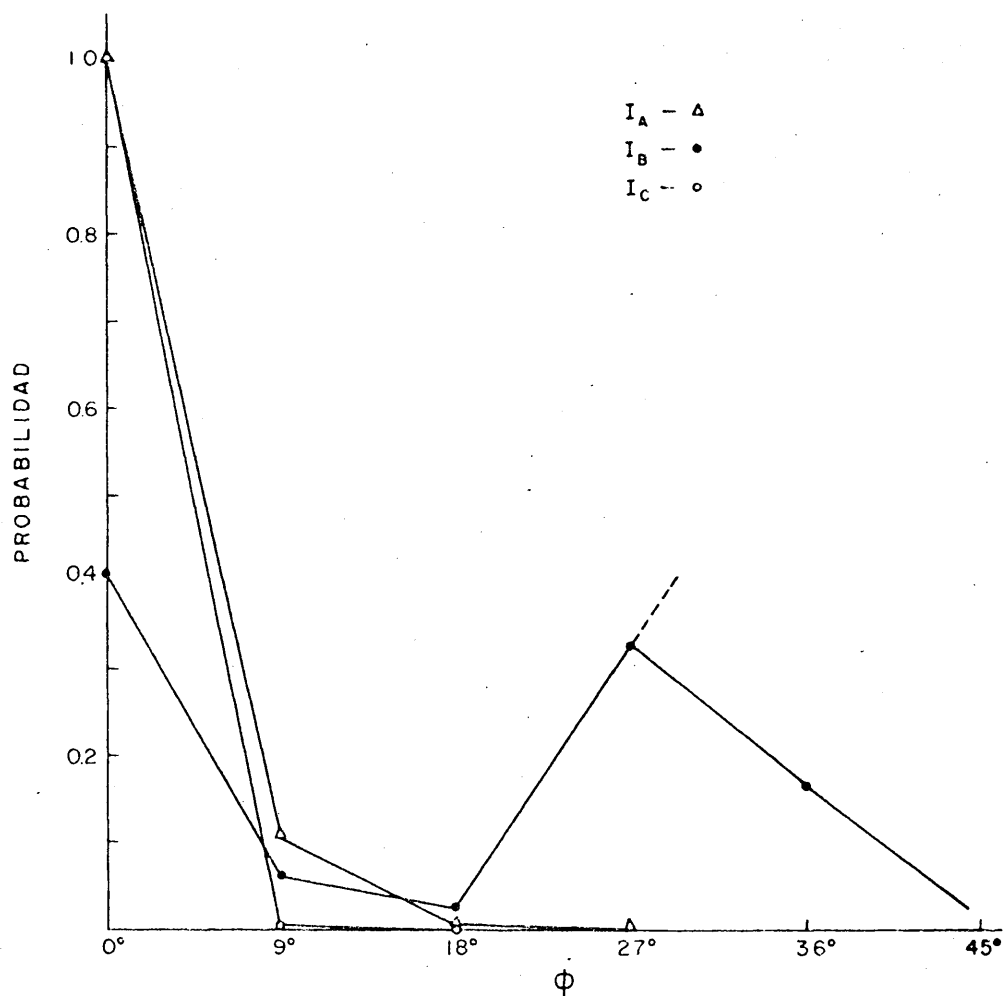


Fig. 68.- Probabilidad de los ángulos de rotación alrededor de los ejes I_A , I_B e I_C del agua en la fluoroapatita.

formada por: 3 iones PO_4^{3-} , una molécula de agua y el mismo F^- , despreciando la interacción de éste último con el resto del cristal.

5.8.2. Cloroapatita.

5.8.2.1. Cálculo de las funciones potenciales de rotación.

De la misma forma, hemos calculado también las funciones potenciales de rotación del agua en interacción con el Cl^- . Estas son:

Para la rotación alrededor del eje A:

$$V_A = 13.120,40/2 (1 - \cos \phi) + 9.755,18/2 (1 - \cos 2\phi) \quad (5.24)$$

Para la rotación alrededor del eje B:

$$V_B = 1.142,27/2 (1 - \cos 6\phi) \quad (5.25)$$

Para la rotación alrededor del eje C:

$$\begin{aligned} V_C = & 1.863,23/2 (1 - \cos \phi) + 1.675,39/2 (1 - \cos 2\phi) \\ & + 3.371,94/2 (1 - \cos 3\phi) + 2.949,84/2 (1 - \cos 4\phi) \\ & + 322,29/2 (1 - \cos 6\phi) \quad (5.26) \end{aligned}$$

Estas funciones las hemos representado en las figuras 69-71.

5.8.2.2. Determinación de las frecuencias de libración mediante la aproximación armónica.

Las frecuencias libracionales obtenidas por la aproximación armónica, del agua interactuando con el cloro, son:

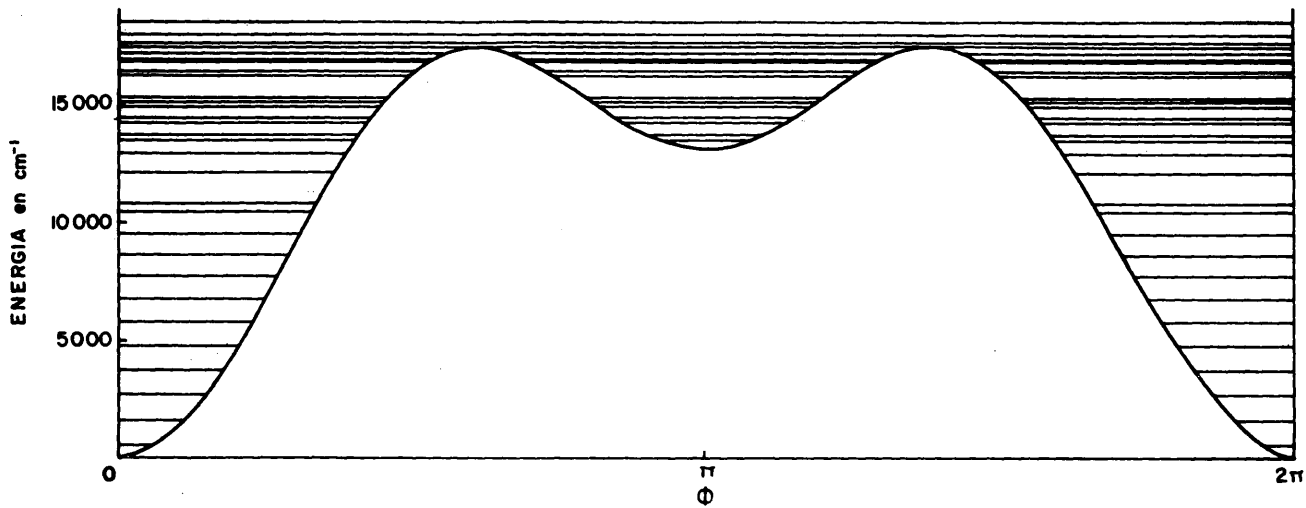


Fig. 69.— Función potencial y niveles de la rotación alrededor del eje I_A del agua en la cloroapatita.

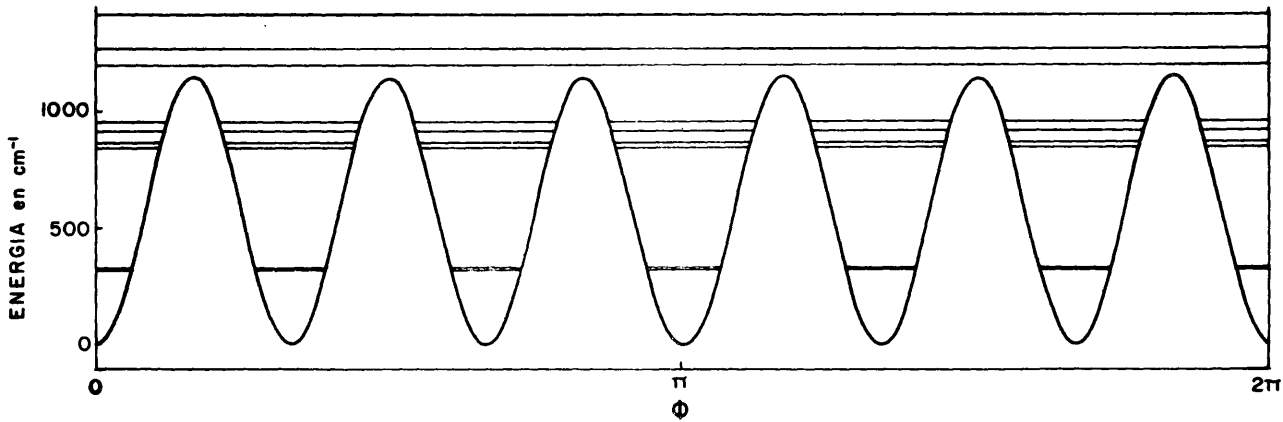


Fig. 70.— Función potencial y niveles de la rotación alrededor del eje I_B del agua en la cloroapatita.

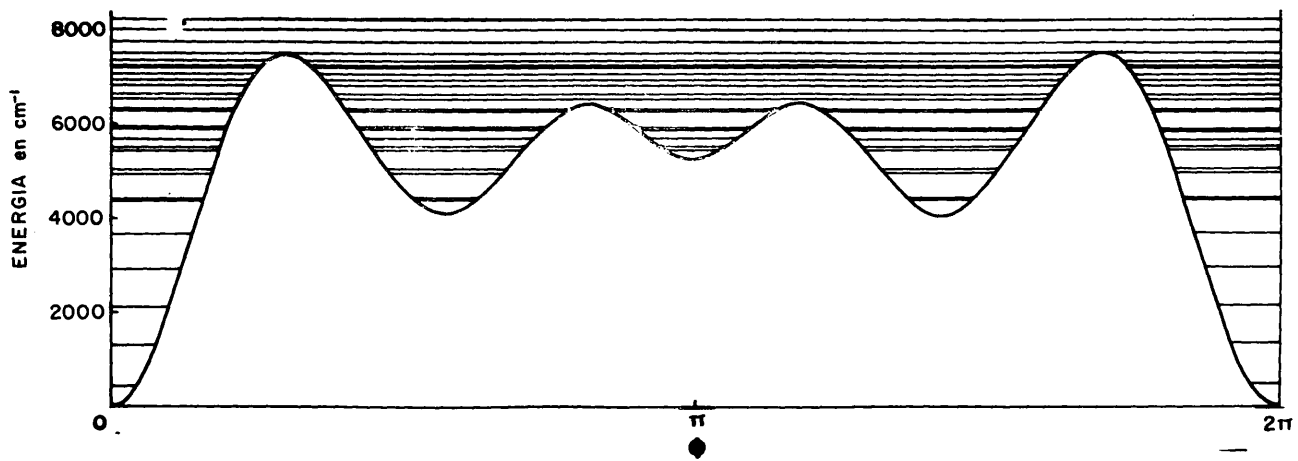


Fig. 71.— Función potencial y niveles de la rotación alrededor del eje I_C del agua en la cloroapatita.

| Asignaciones | Frecuencias (cm^{-1}) | |
|-------------------|----------------------------------|--------------|
| | Geometría I | Geometría II |
| ν_{LA} | 1.105 | 1.173 |
| ν_{LB} | 708 | 687 |
| ν_{LC} | 887 | 890 |

Las frecuencias calculadas para la Geometría II son las que están en mejor acuerdo con los datos experimentales --- ($\nu_{\text{LB}} = 680 \text{ cm}^{-1}$) y con la posición del grupo OH en la configuración más estable en el caso del cloro (Fig.60).

5.8.2.3. Estudio de los niveles de rotación. Reglas de selección y transiciones.

Usando las funciones potenciales (V_{A} , V_{B} y V_{C}) y las constantes de rotación correspondientes al caso del agua sin perturbar por el cloro, se obtienen los niveles que se dan en las Tablas XXVIII, XXIX y XXX.

Las probabilidades del ángulo de rotación a temperatura ordinaria (Fig.72) son las mismas que en los casos ya estudiados. Aplicando las reglas de selección (5.16 y 5.17) a los niveles de las Tablas XXVIII-XXX obtendremos las transiciones permitidas y los siguientes valores de las frecuencias

TABLA XXVIII

niveles de rotación I_A para el agua en interacción con el cloro.

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 1 | A | 548,339 | A | 1.634,999 |
| 2 | A | 2.701,975 | A | 3.748,756 |
| 3 | A | 4.774,777 | A | 5.779,402 |
| 4 | A | 6.761,816 | A | 7.721,723 |
| 5 | A | 8.657,859 | A | 9.569,746 |
| 6 | A | 10.456,578 | A | 11.316,211 |
| 7 | A | 12.147,293 | A | 12.948,980 |
| 8 | A | 13.500,977 | A | 14.246,389 |
| 9 | A | 13.719,105 | A | 14.453,965 |
| 10 | A | 14.954,504 | A | 15.621,371 |
| 11 | A | 15.150,289 | A | 15.803,930 |
| 12 | A | 16.239,324 | A | 16.793,188 |
| 13 | A | 16.406,520 | A | 16,945,387 |
| 14 | A | 17.235,711 | A | 17.590,508 |
| 15 | A | 17.444,773 | A | 17.978,113 |

TABLA XXIX

niveles de rotación I_B para el agua en interacción con el cloro.

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 1 | A | 319,991 | E_1 | 321,861 |
| 2 | E_1 | 321,861 | E_2 | 325,696 |
| 3 | E_2 | 325,698 | B | 846,542 |
| 4 | B | 327,677 | E_2 | 865,812 |
| 5 | E_2 | 865,814 | E_1 | 914,738 |
| 6 | E_1 | 914,739 | A | 950,221 |
| 7 | A | 1.197,206 | E_1 | 1.265,688 |
| 8 | E_1 | 1.265,689 | E_2 | 1.414,698 |
| 9 | E_2 | 1.414,699 | B | 1.632,874 |
| 10 | B | 1.580,781 | E_2 | 1.829,825 |
| 11 | E_2 | 1.829,823 | E_1 | 2.078,097 |
| 12 | E_1 | 2.078,097 | A | 2.351,215 |
| 13 | A | 2.355,378 | E_2 | 2.654,314 |
| 14 | E_1 | 2.654,314 | E_1 | 2.980,664 |
| 15 | E_2 | 2.980,665 | B | 3.332,140 |

TABLA XXX

niveles de rotación I_C para el agua en interacción con el cloro.

| Nivel | Especie | Bloque coseno (cm^{-1}) | Especie | Bloque seno (cm^{-1}) |
|-------|---------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 1 | A | 435,831 | A | 1.291,414 |
| 2 | A | 2.114,796 | A | 2.904,334 |
| 3 | A | 3.658,752 | A | 4.374,789 |
| 4 | A | 4.392,375 | A | 4.392,395 |
| 5 | A | 4.926,082 | A | 4.926,211 |
| 6 | A | 5.050,598 | A | 5.426,953 |
| 7 | A | 5.426,898 | A | 5.681,387 |
| 8 | A | 5.479,281 | A | 5.886,852 |
| 9 | A | 5.887,234 | A | 5.932,566 |
| 10 | A | 6.259,148 | A | 6.287,734 |
| 11 | A | 6.262,688 | A | 6.540,164 |
| 12 | A | 6.334,988 | A | 6.751,914 |
| 13 | A | 6.638,020 | A | 6.783,703 |
| 14 | A | 6.906,016 | A | 7.045,645 |
| 15 | A | 7.180,137 | A | 7.333,684 |

libracionales:

$$\nu_{LA} = 1.086 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{LB} = 670 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{LC} = 855 \text{ cm}^{-1}$$

La discrepancia con los datos experimentales en el caso del cloro ($\nu_{LB} = 680 \text{ cm}^{-1}$) es menor que en el del fluor. Ello puede ser debido a que el cloro se sitúa en los canales entre dos planos reticulares, por lo que la interacción con los iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} debe ser menor.

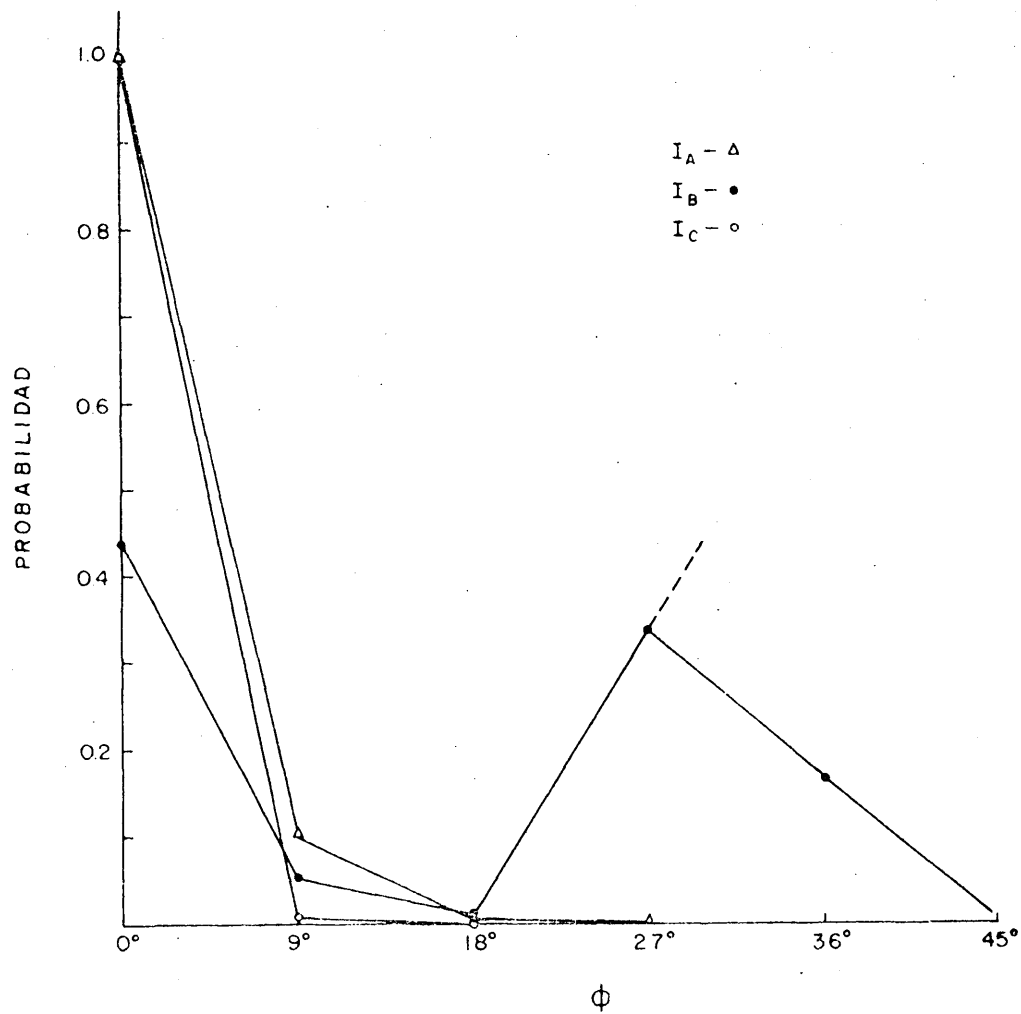


Fig.72.- Probabilidad de los ángulos de rotación alrededor de los ejes I_A , I_B e I_C del agua en la cloroapatita.

6.- CONCLUSIONES.

- 1^a.- La estructura cristalográfica fundamental de todos los términos de la familia de fosfatos cálcicos apatíticos es la misma, diferenciándose en los valores de los parámetros que disminuyen al aumentar la deficiencia.
- 2^a.- Demostramos que el grado de deficiencia en la hidroxilapatita deficiente puede determinarse mediante un método por espectroscopía infrarroja puesto a punto por nosotros.
- 3^a.- En las hidroxilapatitas deficientes, hemos observado que la proporción de los iones OH disminuye con la deficiencia, mientras que aumenta el número de moléculas de agua retenidas en red. Este hecho se explica mediante un mecanismo de adsorción de protones que da lugar a la formación de moléculas de agua y de iones PO_4H^{2-} .
- 4^a.- Para completar el modelo estructural conocido de estos compuestos hemos estudiado las libraciones de los grupos oxhidrilos y del agua mediante la aplicación de diferentes métodos de cálculo y comparados los resultados obtenidos con los experimentales (Infrarrojo, Difracción de electrones, Adsorción de N_2). De este estudio se deduce:
- a) Los grupos OH se encuentran retenidos en la estructura por puentes de hidrógeno con los oxígenos de los iones PO_4^{3-} ($\text{O}_3\text{PO} - - - \text{OH}$) y están orientados según el eje c en la hidroxilapatita

y formando un ángulo de alrededor de 15° , en la hidroxilapatita deficiente.

- b) Las moléculas de agua retenidas en el interior de los canales hexagono-helicoidales, pueden rotar - alrededor del eje c. Las posiciones de máxima probabilidad corresponden a dos situaciones. En la primera, uno de los hidrógenos de la molécula de agua se sitúa a la menor distancia posible de un oxígeno de uno de los grupos PO_4^{3-} es captado por éste para formar un ión PO_4H^{2-} que se mantiene - unido por puentes de hidrógeno al OH resultante. En la segunda posición, los dos protones de la molécula de agua se sitúan a la mayor distancia posible de los oxígenos de los grupos PO_4^{3-} . En este caso, se conserva la molécula de agua como tal, aunque aumentando el valor del ángulo $\overset{\sim}{\text{H}}\text{OH}$ hasta aproximadamente 110° .

5ª.- Al calentar las muestras de hidroxilapatita deficientes hasta 700°C se forma γ - pirofosfato cálcico ($\text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2$) que hemos caracterizado por infrarrojo y difracción de rayos X. Según hemos comprobado, la proporción de este producto depende del grado de deficiencia y puede ser por tanto, un método para la determinación de ésta.

6ª.- Se discute el mecanismo de formación de α - ortofosfato cálcico ($\alpha - (\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$) en el calentamiento de la hidroxilapatita deficiente, llegándose a la conclusión de que en la reacción que da lugar a este compuesto, intervienen el

δ - pirofosfato formado a partir de los iones PO_4H^{2-} y el resto estructural de la hidroxilapatita deficiente.

- 7^a. - La carbonato-apatita A contiene moléculas de agua alojadas en los canales hexágono-helicoidales y retenidas mediante puentes de hidrógeno por los iones CO_3^{2-} y OH^- . La posición de los grupos CO_3^{2-} la hemos establecido mediante la aplicación del método CNDO/2.
- 8^a. - Los resultados espectroscópicos confirman la existencia de una carbonato-apatita C en la que los iones CO_3^{2-} sustituyen a los iones PO_4H^{2-} de la hidroxilapatita deficiente.
- 9^a. - Existen varios tipos de sustituciones de los iones OH^- por halógenos en las hidroxilapatitas deficientes, en las que el halógeno se sitúa en el interior o exterior de los canales hexágono-helicoidales; cuando el halógeno es el bromo, debido a su gran volumen, tiende a situarse en el exterior de los canales.
- 10^a. - Los halógenos se estabilizan en la estructura mediante puentes de hidrógenos como se ha comprobado por el estudio teórico de éstos.
- 11^a. - Se han determinado mediante la aplicación de diversos métodos de cálculo, la frecuencia de libración del agua en las halogeno-apatitas. Los resultados teóricos están en buen acuerdo con los experimentales.

7. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- A. S. Posner, A. Perloff y A. F. Diorio: Acta Cryst., 11, 308 (1.958).
- 2.- M. A. Kay y R. A. Young: Nature, 204, 1.050 (1.964):
- 3.- R. J. Hanwick y P. Hoffmann: J. Chem. Phys., 17, 1.166 (1.949).
- 4.- J. L. Meyer, J. S. Erick y G. H. Namcollas: Calcif. Tissue Res., 10, 91 (1.972).
- 5.- D. R. Tavaes: Nature, 200, 1.312 (1.963).
- 6.- W. M. Bhatnagar: Experientia, 24, 765 (1.968).
- 7.- W. M. Bhatnagar: Experientia, 23, 10 (1.967).
- 8.- R. A. Young, V. vander Lugt y J. C. Elliot: Nature, 223, 729 (1.969).
- 9.- C. B. Baddiel y E. E. Berry: Spectrochem. Acta 22, 1.407 (1.966).
- 10.- B. B. Menzel y C. H. Amberg: J. Collid. and Interface Sci., 38, 256 (1.972).
- 11.- R. E. Rundle y M. Parasol: J. Chem. Phys., 20, 1.487 (1.952).
- 12.- R. C. Lord y R. E. Merrifield: J. Chem. Phys., 21, 166 (1.953).
- 13.- K. Nakamoto, M. Margoshes y R. E. Rundle: J. Am. Chem. Soc., 77, 6.480 (1.955).
- 14.- J. C. Elliot: J. Dent. Res., 41, 1.251 (1.962).
- 15.- J. Arends, B. S. H. Royce y J. Siegel: Phys. Letters, A27, 720 (1.968).
- 16.- C. B. Baddiel y E. E. Berry: Spectrochem. Acta, 23, 1.781 (1.967).
- 17.- W. M. Bhatnagar: Bull. Soc. Chim. Fr., 1.771, (Nº especial) (1.968).

- 18.- H. A. Hans: Am. Mineralogist., 49, 1.002 (1.964).
- 19.- W. M. Bhatnagar: Technology (Sindri), 4, 148 (1.967).
- 20.- W. M. Bhatnagar: Chim. Anal., 49, 406 (1.967).
- 21.- L. Cifuentes: Rev. Clin. Esp., 94, 345 (1.965).
- 22.- W. G. Robertson: Proc. Renal Stones Res. Symp., 221 - 32
(1.968).
- 23.- P. Haux: Microchem. J., 15, 126 (1.970).
- 24.- W. E. Brown: Tooth. Enamel, 11 - 14, Wright (1.965).
- 25.- W. E. Brown: Nature, 196, 1.048 (1.962).
- 26.- H. Newsly: Monatsh., 95, 94 (1.963).
- 27.- B. O. Flower y E. C. Moreno: Arch. Oral. Biol., 11, 477 (1.965).
- 28.- A. C. Chapman y D. A. Long: Spectrochem. Acta, 21, 633 (1.965).
- 29.- A. C. Chapman y D. A. Long: Spectrochem. Acta, 20, 937 (1.965).
- 30.- I. Ryskin y G. P. Stavitskaya: Optic and Spectroscopy, 7,
488 (1.959).
- 31.- L. C. Thomas, R. A. Chittenden y H. A. R. Hartley: Nature,
192, 1.283 (1.961).
- 32.- L. Winand y G. Duyckaerts: Bull. Soc. Chim. Belg., 71, 142
(1.962).
- 33.- L. Winand: Ann. de Chim., 941 (1.961).
- 34.- Y. Lizuca, K. Ohashi: Bull. Tokyo Dent. Coll., 10, 183 (1.965).
- 35.- J. C. Heugebaert: Bull. Soc. Chim. Fr., 2.923 (1.970).
- 36.- P. W. Arnold: Trans. of Farad. Soc., 46, 1.061 (1.950).
- 37.- G. Bonel y G. Montel: Reactivity of Solid (5th International
Symposium, Munich, 1.964).
- 38.- E. E. Berry: Bull. Chim. Soc. Fr., 1.765 (1.968).
- 39.- S. Brumauer, P. M. Emmett y E. Teller: J. Am. Chem. Soc.,
60, 309 (1.938).

- 40.- Y. Smeyers, P. González - Díaz y C. Sieiro: J. Mol. Structure, (en prensa).
- 41.- C.C.J. Roothaan: Rev. of Mod. Phys., 23, 69 (1.951).
- 42.- J.E. Lennard - Jones: Proc. Roy Soc. (London), A198, 1 (1.949).
- 43.- J.A. Pople y G.A. Segal: J. Chem. Phys., 43, S136 (1.965).
- 44.- J.A. Pople, D.P. Santry y G.A. Segal: J. Chem. Phys., 43, S129 (1.965).
- 45.- Y. Smeyers: Apuntes de Química Cuántica. Cap. VIII.
- 46.- R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff y Orloff: J. Chem. Phys., 17, 1.248 (1.949).
- 47.- C.C.J. Roothaan: J. Chem. Phys., 19, 1.445 (1.951).
- 48.- J.A. Pople y G.A. Segal: J. Chem. Phys., 44, 3.289 (1.966).
- 49.- B. Edlen: J. Chem. Phys., 33, 98 (1.960).
- 50.- W. Gordy: J. Chem. Phys., 14, 304 (1.946).
- 51.- J.H. van der Maas: Basic Infrared Spectroscopy. Heyden/Sadtler London; pag. 7 (1.969).
- 52.- K.S. Pitzer: J. Chem. Phys., 14, 239 (1.946).
- 53.- W.A. Fateley, R.K. Harris, F.A. Miller y R.E. Witkowski: Spectrochem. Acta, 21, 231 (1.965).
- 54.- A. Hezel y S.D. Ross: Spectrochem. Acta, 24, 131 (1.968).
- 55.- J.W. Leech: Mecánica Clásica. Uthea. Buenos Aires; Cap. I.
- 56.- L.D. Landau y E.M. Lifshitz: Física teórica. I. Mecánica clásica. Mezhdunarodnaya. Kniga. Moscou; Cap.VII(1.966)
- 57.- Idem. III. Mecánica cuántica. Teoría no-relativista. Cap I.
- 58.- A. Brauler, E. Mathier, R. Meyr, M. Ribeaud y H.H. Günthard: Mol. Phys., 15, 597 (1.968).

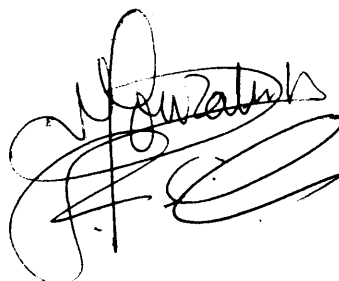
- 59.- C.C. Lin y J.D. Swalen: Rev. of Mod. Phys., 31, 841 (1.959).
- 60.- W.G. Fateley, R.K. Harris, F.A. Miller y R.E. Witkowski: Spectrochem. Acta, 17, 857 (1.961).
- 61.- W.G. Fateley, R.K. Harris, F.A. Miller y R.E. Witkowski: Spectrochem. Acta, 21, 231 (1.965).
- 62.- J.D. Lewis, T.B. Malloy, J.R. Taina, H. Chao y J. Laane: J. Mol. Structure, 12, 427 (1.972).
- 63.- J.P. Mathieu: Spectres de Vibration et Symétrie, Cap. VIII.
- 64.- F.K. Kameron y J.M. Bell: J. Am. Chem. Soc., 27, 1.512 (1.95
- 65.- A.S. Posner y R.S. Sthephenson: J. Dent. Res., 31, 371 (1952
- 66.- S.L. Rowles: J. Dent. Res., 42, 1.110 (1.963).
- 67.- D. McConnell: Arch. Oral. Biol., 10, 421 (1.965).
- 68.- A.S. Posner, J.M. Stutman y E.R. Lippincott: Nature, 188, 48 (1.960).
- 69.- L. Winand: Annals. Chim., 6, 941 (1.961).
- 70.- G. Kunhly y W. H. Nabergall: Z. Anorg. Allg. Chem., 324, 313 (1.963).
- 71.- E.E. Berry: J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 317 (1.967).
- 72.- W.E. Brown: Nature, 196, 1.050 (1.962).
- 73.- M.U. Nylén, E.D. Eanes y J.D. Termines: Calc. Tissue Res., 9, 108 (1.972).
- 74.- D.J. Greenfield y E.D. Eanes: Calc. Tissue Res., 5, 133 (1.9
- 75.- D.E. Greenfield y E.D. Eanes: Calc. Tissue Res., 9, 152 (1.9
- 76.- N.W. Cant, J.S. Bett, G.r. Wilson y R.K. Hall: Spectrochem. Acta, 27, 425 (1.971).
- 77.- I. Rhiskin: Optic and Spectroscopy, 29, 32 (1.970).
- 78.- S.R. Lewitt y R.A. Condrate: Appl. Spectroscopy, 24, 288 (1.970).

- 79.- A.S. Posner: *Calc. Tissue Res.*, 7, 163 (1.971).
- 80.- J.M. Holmes, R.A. Beebe, A.S. Posner y R.A. Harper: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 133, 1.250 (1.970).
- 81.- G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand. London; pag. 193 (1.945).
- 82.- G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand. London; pag. 195 (1.945).
- 83.- E.E. Berry: *Bull. Chim. Soc. Fr.*, 1.765 (1.968).
- 84.- C.C. Lin y J.D. Swalen: *Rev. of Mod. Phys.*, 31, 841 (1.959)
- 85.- J.D. Lewis, T.B. Malloy, T.H. Chao y J. Laane: *J. Mol. Structure*, 12, 427 (1.972).
- 86.- C.R. Quade y C.C. Lin: *J. Chem. Phys.*, 38, 540 (1.963).
- 87.- C.R. Quade: *J. Chem. Phys.*, 44, 2.512 (1.966).
- 88.- C.R. Quade: *J. Chem. Phys.*, 47, 1.073 (1.967).
- 89.- J.V. Knopp y C.R. Quade: *J. Chem. Phys.*, 48, 5.490 (1.968).
- 90.- G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand. London; pag. 119 (1.945).
- 91.- H.R. Oswald: *Helv. Chim. Acta*, 48, 600 (1.965).
- 92.- F. Franks: *Water. Vol. 2: Water in Crystalline Hydrates Aqueous Solutions of Simple Nonelectrolytes*. Unilever Res. Laboratory. London; pag. 57.
- 93.- F. Fujita, K. Nakamoto y M. Kabayashi: *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3.963 (1.956).
- 94.- P.A. Giguere y K.B. Harvey: *Can. J. Chem.*, 34, 798 (1.956).

- 95.- K.B. Harvey: *Advan. Phys.*, 7, 199 (1.961).
- 96.- J. van der Elsken y D.W. Robinson: *Spectrochem. Acta*, 17, 1.249 (1.961).
- 97.- J.E. Bertie y E. Whalley: *J. Chem. Phys.*, 40, 1.637 (1.964).
- 98.- T. Niyazawa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 202 (1.961).
- 99.- I. Nakagawa y T. Shimonouchi: *Spectrochem. Acta*, 20, 429 (1.964).
- 100.- C. Posmus y J.R. Ferraro: *J. Chem. Phys.*, 48, 3.605 (1.968).
- 101.- S.I. Ikawa y S. Maeda: *Spectrochem. Acta*, 24, 655 (1.968).
- 102.- S.J. Joris y C.H. Amberg: *J. Phys. Chem.*, 75, 3.167 (1.971).
- 103.- M.J. Dallemagne y H. Brasseur: *Experientia*, 3, 469 (1.947).
- 104.- J.W. Gruner y D. McConnell: *Z. Cryst.*, 97, 208 (1.937).
- 105.- D. McConnell: *Bull. Soc. Fr. Mineral.*, 75, 428 (1.952).
- 106.- O.R. Trautz: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 60, 696 (1.955).
- 107.- O.R. Trautz: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 85, 145 (1.960).
- 108.- R. Wallaey: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 183 (1.954).
- 109.- J.C. Labharte y G. Bonel: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 273C, 349 (1.958).
- 110.- Mm. Alf - Naghi, G. Montel y R. Wallaey: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 246C, 1.999 (1.958).
- 111.- G. Bonel y G. Montel: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 258C, 923 (1.964).
- 112.- G. Bonel y G. Montel: *C.R. Acad. Sci. Paris*, 263C, 1.010 (1.966).
- 113.- S. Mosheni y G. Montel: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 252C, 1.161 (1.961).
- 114.- A.K. Chakravorty: *Technology (Sindri)*, 3, 148 (1.966).

- 115.- L. Winand: Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 32, 575 (1.963).
- 116.- E. Hayek: Angew. Chem., 5, 669 (1.966).
- 117.- M. Massuyes: C. R. Acad. Sci. Paris, 268C, 941 (1.969).
- 118.- G. Montel: Bull. Soc. Chim. Fr., 1.968, 1.693.
- 119.- J.C. Elliot: Tooth Enamel, Its Composition, Properties, Fund. Struct., Rept., Proc., Intern. Sympo., London 1.964, 20 (1.965).
- 120.- D.R. Wier y S.H. Chien: Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36, 285 (1.972).
- 121.- R.I. Stearns: J. Dent. Res., 50, 1.575 (1.971).
- 122.- T.S.B. Nasaraju y R.P. Singh: Indian J. Chem., 8, 296 (1.970)
- 123.- J.L. Meyer y G.H. Namcollas: J. Dent. Res., 51, 1.443 (1.972)
- 124.- J.L. Meyer y G.H. Namcollas: Arch. Oral. Biol., 17, 1.623 (1.972).
- 125.- P.V. Ribaud: C. R. Acad. Sci. Paris, 269C, 691 (1.969).
- 126.- W. van der Lugt y R.A. Young: Proc. Kon. Ned. Akad., 62B, 246 (1.969).
- 127.- E. Klein y L.P. LeGeros: Develop. Appl. Spectroscopy, 7B, 13 (1.969).
- 128.- W. van der Lugh y D.I.M. Knottnerus: Tooth. Enamel, Its. Comps., Propert., Fundam., Struct., Rep. Proc. Int. Symp. 2nd 1.969, 24.
- 129.- R.A. Young: Trans. N. Y. Acad. Sci., 29, 947 (1.967).
- 130.- R.A. Young y K.M. Sudarsamon: Bull. Soc. Chim. Fr., 1.760 (1.968).
- 131.- W. van der Lugh y D.M.I. Knottnerus: Caries Res., 4, 89 (1.970).

- 132.- W.E. Klee y G. Engel: J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1.837 (1.970).
- 133.- W. van der Lugh y D.M.I. Knottnerus: Acta Cryst., B27, 1.509 (1.971).
- 134.- S.R. Levitt y R.A. Condrate, Jr., Appl. Spectroscopy, 24, 28 (1.970).
- 135.- L.C. Kravitz y L.D. Kingaley: J. Chem. Phys., 49, 4.600 (1970).
- 136.- W.M. Bhatnagar: Bull. Soc. Chim. Fr., 1.760 (1.968).
- 137.- F.K. Taborszky: Monatsh., 5, 79 (1.972).
- 138.- G. Engel y E.W. Klee: J. Solid State Chem., 5, 28 (1.972).
- 139.- H.H. Adler: Am. Mineralogist., 49, 1.002 (1.964).
- 140.- G. Montel: Bull. Soc. Chim. Fr., 1.963 (1.968).
- 141.- E.B. Wilson, Jr, R.C. Decius y P.C. Cross: Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Spectra. Mc. Graw - Hill Book Company, inc. New York; Cap. 8 (1.955).

A handwritten signature in black ink, appearing to read "F. C. Cross". The signature is highly stylized and cursive, with the first name "F." and last name "Cross" clearly distinguishable.