

PACS numbers: 07.85.Nc, 79.60.Jv, 81.05.Zx, 82.75.Fq, 82.80.Pv, 87.64.-t

Закономерности формирования электронной структуры нанодисперсных апатитов кальция различной генеалогии

Н. А. Курган, Л. И. Карбовская, В. Л. Карбовский, С. С. Смоляк

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Теоретическими и спектральными методами исследованы закономерности формирования электронной структуры гидроксоапатитов кальция различной генеалогии. Описана эволюция валентных полос и зарядовых состояний атомов исследуемых соединений. Установлено, что основными особенностями электронного строения рассмотренных соединений являются подобие K -спектров кальция нанодисперсного апатита, составляющего основу костной ткани и синтетического кальциевого апатита, а также существенная локализация d -оболочки кальция (во внутренней области эффективного потенциала), что определяет её атомный характер. Между образцами биологического и синтетического происхождения наблюдаются отличия в характере химической связи, которые могут объясняться нестехиометричностью и, как следствие, искажением PO_4 -тетраэдров или их смещением в результате различных замещений.

Теоретичними та спектральними методами досліджено закономірності формування електронної структури гідроксоапатитів кальцію різної генеалогії. Описано еволюцію валентних смуг і зарядових станів атомів досліджуваних сполук. Встановлено, що основними особливостями електронної будови розглянутих сполук є подібність K -спектрів Кальцію нанодисперсного апатиту, що становить основу кісткової тканини та синтетичного кальційового апатиту, а також істотна локалізація d -оболонки Кальцію (у внутрішній області ефективного потенціалу), що визначає її атомний характер. Між зразками біологічного та синтетичного походжень спостерігаються відмінності в характері хемічного зв'язку, які можуть пояснюватися нестехіометричністю і, як наслідок, спотворенням PO_4 -тетраєдрів або їх зміщенням в результаті різних заміщень.

Regularities of electronic-structure formation in the calcium hydroxyapatites of various genealogies are studied by means of the theoretical and spectral methods. The evolution of both valence bands and charge states of the atoms in the compounds is described. As found, the main features of the elec-

tronic structure of the examined compounds are the similarity of calcium K -spectra of nanodispersed apatite, which forms the base of bone tissue and synthetic calcium apatite, and the substantial localization of the calcium d -shell (in the inner region of the effective potential) that determines its atomic nature. Between samples of the biological and synthetic origins, there are differences in the chemical-bond nature, which can be explained by non-stoichiometry and, as a result, distortion of the PO_4 -tetrahedra or their displacement because of various substitutions.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, нанодисперсный гидроксоапатит кальция, биологический апатит, коллапс волновой функции, электронное строение.

Ключові слова: рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, нанодисперсний гідроксоапатит кальцію, біологічний апатит, колапс хвильової функції, електронна будова.

Key words: x-ray photoelectron spectroscopy, nanodispersed calcium hydroxyapatite, biological apatite, wave-function collapse, electronic structure.

(Получено 22 октября 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Минерализованные биологические ткани представляют собой биогенные композиционные материалы, состоящие из наноразмерных минеральных частиц, связанных с органической матрицей. Согласно ряду работ, в частности [1–2], размеры кристаллов кости не превышают $500 \times 80 \times 80 \text{ \AA}^3$ и состоят в основном из гидроксоапатита кальция (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Костные кристаллы обладают специфической поверхностью, содержащей лабильные химические группы и склонны к ионным вакансиям и замещениям. В подобных кристаллах более 25% атомов находятся в поверхностных положениях, весьма пригодных для химического обмена [3–5]. Такой кристалл обладает удельной поверхностью более $500 \text{ м}^2/\text{г}$, что является чрезвычайно интересным в плане рентгеноспектральных исследований, т.к. значительно возрастает отношение концентраций атомов поверхности и объёма. Формирование кристалла апатита в естественных условиях имеет ряд общих закономерностей, как для биологического, так и для минерального апатита [6]. Глубокие знания об электронной подсистеме апатитов природного происхождения важны не только для описания метаболизма в костной ткани и понимания процессов роста биологических твёрдых образований, но и в плане практического выхода на синтез биоматериалов с заданными свойствами [7–10].

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Рентгеноспектральные исследования были проведены вторичным флуоресцентным методом, который гарантировал неизменность фазового и химического состава исследуемых образцов в ходе эксперимента. Для исследований были использованы модернизированный флуоресцентный спектрограф ДРС-2М с трубкой 5BXV7-Cr, рентгеновский спектрометр САРФ-1, а также рентгеновский спектрометр-монохроматор РСМ-500. Рентгеновские спектры получены по стандартной методике, описанной в [11–12]. Все спектры приводятся после сложения и усреднения результатов нескольких сканов. Для устранения попадания оптической люминесценции образцов на плёнку, время экспозиции *K*-спектров кальция составило $\cong 250$ ч.

Спектры ЯМР регистрировались на спектрометре фирмы 'Bruker' серии Avance 400, при комнатной температуре и получены с вращением образца под магическим углом (MAS ЯМР) на частотах 10 кГц и 15 кГц, что позволяет исключить эффекты, связанные с анизотропией и диполь-дипольным взаимодействием, но не исключает квадрупольные взаимодействия второго порядка. Магнитное поле было выставлено по ^{13}C -ЯМР-спектру адмантана, который использовался в качестве внешнего стандарта для калибровки магнитного поля.

Расчётные рентгеновские эмиссионные полосы были получены, используя модель слабозаимодействующих электронов, что определяло аналитический вид кривых рентгеновских эмиссионных полос как произведение соответствующих парциальных плотностей электронных состояний и функции вероятности перехода между уровнями. Последняя определяется всеми зонами, которые попадают в заданный интервал энергий, и волновой функцией соответствующего основного уровня, которая также определяется из расчёта. Для этой цели использовалась полноэлектронная полнопотенциальная ЛППВ + ЛО методика в рамках теории функционала плотности и обобщённое градиентное приближение (обменно-корреляционный потенциал Пердью–Бурке–Эрнзерхофа).

Исследуемые образцы представляли собой синтетический нанодисперсный апатит, полученный по методике, описанной в [13] и фрагменты костной ткани и желчных камней в виде порошка.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Совместное рассмотрение *K*-спектров кальция для синтетического $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, кости и апатита минерального происхождения (оксоапатит) (рис. 1) демонстрирует их подобие с некоторым смещением главного максимума. Форму *K*-спектра кальция в основном определяют две особенности: главный максимум, формируемый *d*- и *p*-

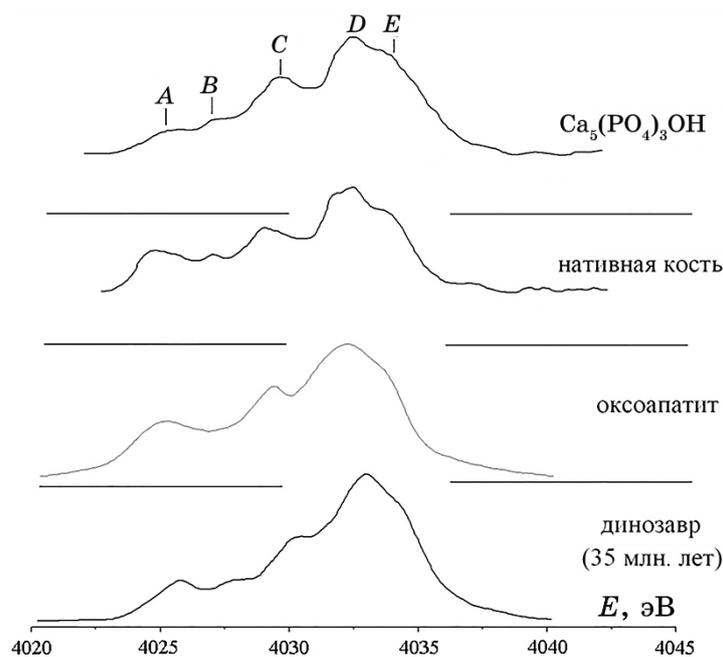


Рис. 1. Рентгеновские K_{β} -полосы кальция в соединениях.¹

состояниями кальция и низкоэнергетический, связанный с проявлением p -состояний кислорода и углерода. Пики A , B и C характеризуют гибридные $3p$ -состояния фосфора и $2p$ -состояния кислорода. Наблюдаемая форма главного максимума K -полосы кальция (пики D и E) во всех исследуемых соединениях, скорее всего, связана с существованием двух различных структурных положений кальция, отличающихся лигандным окружением, ввиду того что в структуре апатита существует два неэквивалентных кристаллографических узла для кальция, а именно, $\text{Ca}_{(1)}$ (Ca в колонке) при $z = 0$ и $1/2$, и $\text{Ca}_{(2)}$ (винтовая ось кальция) при $z = 1/4$ и $1/2$ [1]. Каждый ион $\text{Ca}_{(1)}$ окружен 9 атомами кислорода из 6 PO_4 -групп и вместе с окружением образует координационные комплексы CaO_9 , а ион $\text{Ca}_{(2)}$ — 7 атомами кислорода из 5 PO_4 -групп и 1 из группы OH, и образует комплекс $\text{CaO}_6(\text{OH})$.

Данное предположение подтверждается теоретическими расчётами рентгеновских эмиссионных полос атома кальция с учётом наличия двух неэквивалентных позиций атомов кальция, которые показали хорошее согласование с экспериментом (рис. 2, 3).

Анализ K -спектра кальция совместно со спектрами CaL_{α} , OK_{α} и PK_{β} (рис. 4) позволяет однозначно интерпретировать особенности C , D и E как d -состояния кальция и p -состояния кислорода. Главный максимум сформирован p -состояниями кислорода и валентными состояниями кальция. В особенность C вносят вклад гибридные

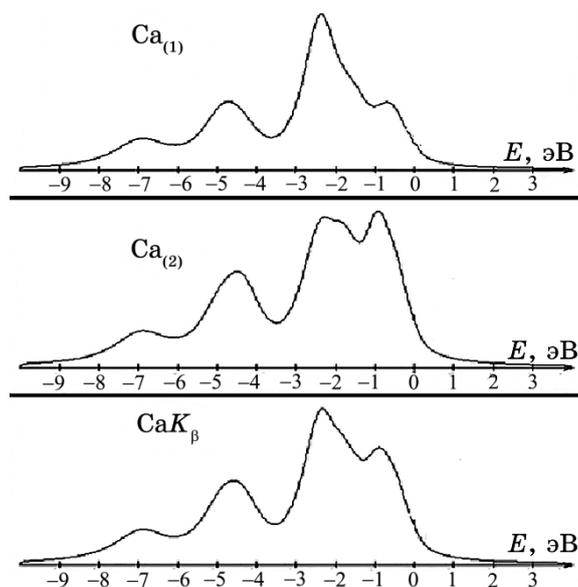


Рис. 2. Вклады первого и второго неэквивалентных атомов кальция и теоретическая K -полоса кальция в соединении $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.²

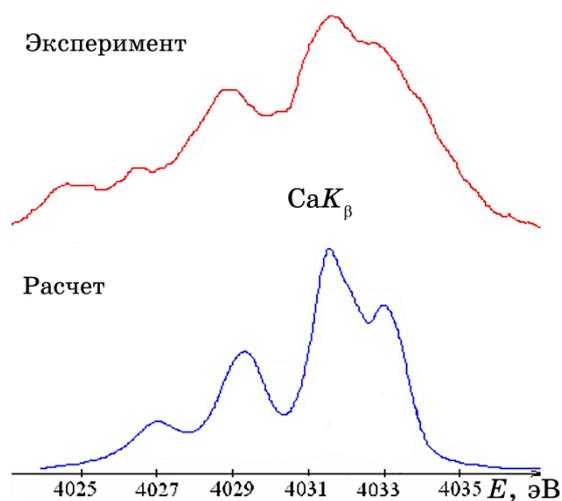


Рис. 3. Теоретическая и экспериментальная K -полосы кальция в соединении $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.³

p -, d -состояния кальция и p -состояния фосфора и кислорода.

Наблюдается более выраженная форма особенности E в спектре нативной кости, основной минеральной компонентой которой яв-

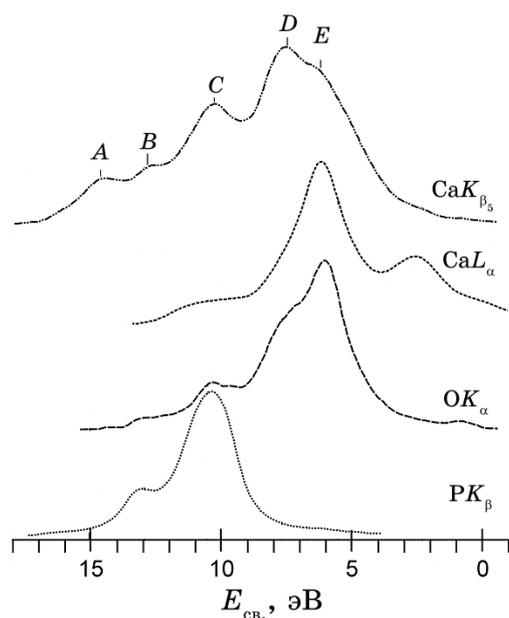


Рис. 4. Совмещённые в единой энергетической шкале рентгеновские спектры ГАП.⁴

ляется гидроксоапатит кальция, соответствующая пику L_{α} -спектра кальция, указывающая на существенную составляющую ионной связи кальций–кислород.

Совместное изучение $L_{\alpha_{1,2}}$ -спектров кальция полученных для металла и золы, в которой отсутствуют ОН-группы (рис. 5), показало практически идентичное поведение интенсивности $L_{\alpha_{1,2}}$ -спектров в области низких энергий, где находятся d -состояния кальция [14], ответственные за взаимодействие Ca–ОН. Похожее поведение наблюдается и в области расположенной в направлении коротких волн от основного максимума, в которой располагаются слабосвязующие $3d$ -орбитали кальция [15, 16]. С другой стороны, в образцах нативной кости и вулканического апатита в области низких энергий присутствует выраженная особенность, которая связана с перестройкой химической связи при вхождении ОН-групп в структуру соединения.

Учитывая, отсутствие d -оболочки у кальция в невозбуждённом состоянии, можно полагать, что в формировании L_{α} -спектра кальция значительное участие принимают s -состояния, имеющие значительную пространственную протяжённость, которая может обеспечивать металл–металл-взаимодействие. Однако в возбуждённом состоянии кальций может стимулировать электроны в d -оболочку, из-за чего обладает металлическими свойствами. Из-

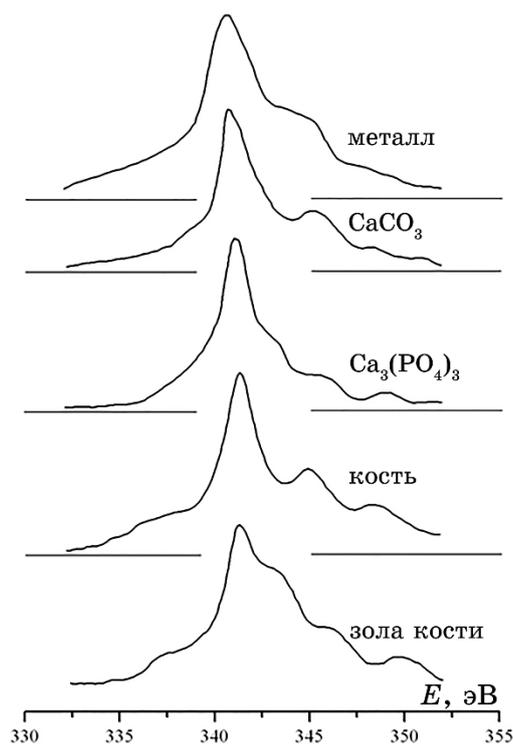


Рис. 5. Рентгеновские L -спектры кальция в металле, CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, человеческой кости и золе кости.⁵

вестно [14], что коллапс электрона происходит в случае элемента, который в периодической таблице предшествует элементу, содержащему этот электрон в нормальной конфигурации атома. Кальций, предшествуя скандию, у которого d -электрон имеется в нормальной конфигурации, является элементом с возможным коллапсом d -электрона в решётке кристалла.

Для d -электрона кальция (рис. 6) минимум внешней ямы эффективного потенциала находится около 6 а.е., и коллапс его волновой функции приводит к малым изменениям среднего расстояния и энергии связи электрона.

При коллапсе d -электрона значительно увеличивается перекрытие радиальной волновой функции $3d$ с функцией $3p$ -электрона. Это приводит к возрастанию электростатического взаимодействия между этими оболочками. Следовательно, коллапс d -электрона в изоэлектронном ряду $3p^5 3d$ приводит к возрастанию роли электростатического взаимодействия по сравнению со спин-орбитальным.

Таким образом, основными особенностями электронного строения рассмотренных соединений является соответствие K -спектров каль-

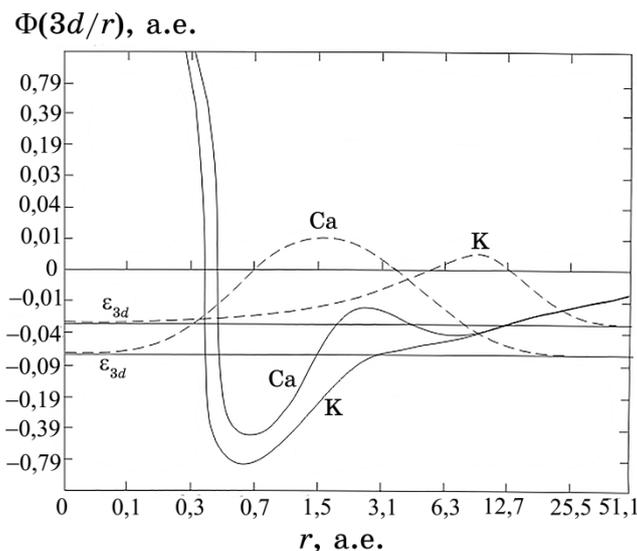


Рис. 6. Коллапс волновой функции $3d$ -электрона кальция и калия [14]. Сплошная линия — эффективный потенциал, штриховая — радиальная волновая функция.⁶

ция полученных для нанодисперсного апатита, составляющего основу костной ткани и синтетического кальциевого апатита, а также существенная локализация d -оболочки кальция (во внутренней области эффективного потенциала), что определяет её атомарный характер. Атомарный характер d -оболочки кальция может быть фактором, во многом определяющим ряд аномальных физико-химических свойств неорганических фосфатных материалов на основе кальция. В связи с тем, что у кальция в основном состоянии отсутствует d -оболочка [17], которая подзаселяется при его вхождении в ряд соединений используемых животным миром, кальций становится связующим звеном между живой природой и неорганическими соединениями.

Для детального изучения вклада фосфора и кислорода в особенности K - и L -спектров исследуемых образцов, методом ЯМР на ядрах ^{31}P были определены зарядовые состояния фосфора для биологических образцов (кость и желчные камни) и синтетического ГАП (рис. 7).

Согласно данным ЯМР, для образцов биологического происхождения наблюдается увеличение химического сдвига, что говорит об уменьшении экранирования внешнего магнитного поля электронной оболочкой фосфора и, как следствие, уменьшении электронной плотности на атомах фосфора. Подобное уменьшение электронной плотности на фосфоре может указывать на то, что степень ионности химической связи между фосфором и кислородом в апатите биологического происхождения несколько выше, чем в синтезированном

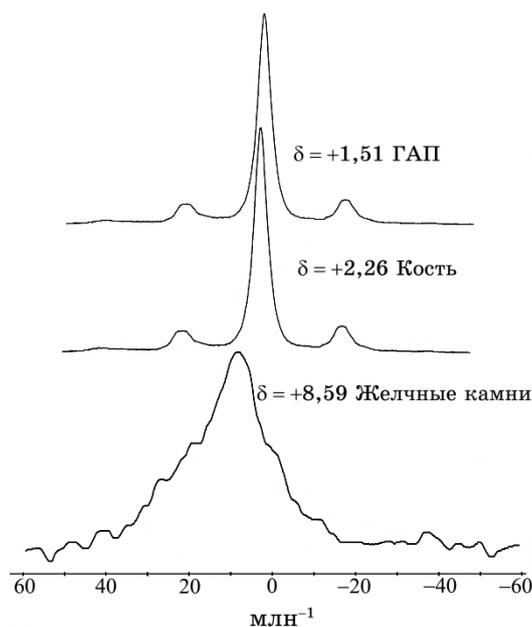


Рис. 7. Спектры ЯМР ^{31}P в соединениях.⁷

образце, что свидетельствует о значительном увеличении ионной составляющей химической связи в кристалле в целом. Такое изменение характера химической связи может объясняться несовершенством структуры апатита биологического происхождения, которое приводит как к искажению PO_4 -тетраэдров, так и их смещению в результате различных замещений в структуре апатита. Как уже было указано выше, особенности *A* и *B* в *K*-спектрах кальция сформированы в основном валентными электронами, относящимся к атомам фосфора и различным атомам кислорода в PO_4 -тетраэдре. Существенное уширение данных особенностей для образцов биологического происхождения свидетельствует о существовании PO_4 -тетраэдров с различным распределением электронной плотности между атомами кислорода, что подтверждает предположение о несовершенстве структуры апатитов биологического происхождения вследствие различных замещений.

Для фосфатных образований желчных камней наблюдается существенно большая ширина спектра (рис. 7), что говорит о присутствии большого количества различных фаз в данных соединениях. Положение химического сдвига главного максимума линии ^{31}P указывает на то, что фосфор находится не в тетраэдрическом окружении и его окружение, возможно, состоит не только из атомов кислорода. Данное предположение подтверждается исследованиями, приведёнными в [18–20].

4. ВЫВОДЫ

Установлено подобие K -спектров кальция, полученных для нанодисперсного апатита, составляющего основу костной ткани и синтетического кальциевого апатита, а также существенная локализация d -оболочки кальция (во внутренней области эффективного потенциала), что определяет её атомарный характер. Атомарный характер d -оболочки кальция может быть фактором, во многом определяющим ряд аномальных физико-химических свойств неорганических фосфатных материалов на основе кальция. В связи с тем, что у кальция в основном состоянии отсутствует d -оболочка, которая подзаселяется при его вхождении в ряд соединений используемых животным миром, кальций становится связующим звеном между живой природой и неорганическими соединениями.

Для образцов биологического происхождения наблюдается увеличение химического сдвига ЯМР-спектров, указывающее на уменьшение электронной плотности на атомах фосфора и увеличение ионной составляющей химической связи в кристалле в целом. Такое изменение характера химической связи может объясняться нестехиометричностью структуры апатита биологического происхождения, которое приводит как к искажению PO_4 -тетраэдров, так и их смещению в результате различных замещений в структуре апатита.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Карбовский, А. П. Шпак, *Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронное строение и свойства* (Киев: Наукова думка: 2010).
2. S. N. Danilchenko, A. V. Koropov, I. Yu. Protsenko, B. Sulcio-Cleff, and L. F. Sukhodub, *Cryst. Res. Technol.*, **41**, No. 3: 268 (2006); <https://doi.org/10.1002/crat.200510572>.
3. A. P. Shpak, A. B. Brik, V. L. Karbovskiy, and L. G. Rosenfeld, *Usp. Fiz. Met.*, **4**, No. 4: 303 (2003); doi: 10.15407/ufm.04.04.303.
4. L. Wang, Z. J. Henneman, E. Klein, and S. Weiner, *Biointerphases*, **1**: 106 (2006); doi: 10.1116/1.2354575.
5. M. J. Olszta, X. Cheng, S. S. Jee, R. Kumar, Yi-Y. Kim, M. J. Kaufman, E. P. Douglas, and L. B. Gower, *Mater. Sci. Eng. R*, **58**, Nos. 3–5: 77 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.mser.2007.05.001>.
6. Б. С. Касавина, В. П. Торбенко, *Жизнь костной ткани* (Москва: Наука: 1979).
7. H. Zhou and J. Lee, *Acta Biomaterialia*, **7**, No. 7: 2769 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.019>.
8. P. Kalia, G. Vizcay-Barrena, J. P. Fan, A. Warley, L. Di Silvio, and J. Huang, *J. R. Soc. Interface*, **11**, No. 93: 20140004 (2014); doi: 10.1098/rsif.2014.0004.
9. X. Yang, Y. Li, X. Liu, R. Zhang, and Q. Feng, *Stem Cells Int.*, **2018**: 2036176 (2018); doi: 10.1155/2018/2036176.
10. P. Turon, L. J. del Valle, C. Alemán, and J. Puiggali, *Appl. Sci.*, **7**, No. 1: 60

- (2017); doi: [10.3390/app7010060](https://doi.org/10.3390/app7010060).
11. М. А. Блохин, *Методы рентгеноспектральных исследований* (Москва: Физматгиз: 1959).
 12. В. И. Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений* (Москва: Химия: 1984).
 13. N. A. Kurgan, V. L. Karbivskyy, and V. Kh. Kasyanenko, *Nanoscale Research Letters*, **10**, No. 41: (2015); doi: [10.1186/s11671-015-0770-1](https://doi.org/10.1186/s11671-015-0770-1).
 14. Р. И. Каразия, *Усп. физ. наук*, **135**, № 1: 79 (1981).
 15. Р. Э. Руус, А. А. Майсте, Ю. А. Максимов, *Изв. АН СССР*, **46**, № 4: 789 (1982).
 16. А. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Сарган, *Рентгеновские спектры и химическая связь* (Киев: Наукова думка: 1981) (пер. с нем.).
 17. М. А. Ельяшевич, *Атомная и молекулярная спектроскопия* (Москва: ГИФМЛ: 1962).
 18. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения* (Москва: Мир: 1968) (пер. с англ.).
 19. S. Hayakawa, K. Tsuru, and H. Iida, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **104**, No. 1215: 1000 (1996); <https://doi.org/10.2109/jcersj.104.1000>.
 20. Y. Pan, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **146**, No. 1: 413 (1999); doi: [10.1080/10426509908546269](https://doi.org/10.1080/10426509908546269).

REFERENCES

1. V. L. Karbovskiy and A. P. Shpak, *Apatity i Apatitopodobnyye Soedineniya. Elektronnoye Stroenie i Svoystva* (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
2. S. N. Danilchenko, A. V. Koropov, I. Yu. Protsenko, B. Sulikio-Cleff, and L. F. Sukhodub, *Cryst. Res. Technol.*, **41**, No. 3: 268 (2006); <https://doi.org/10.1002/crat.200510572>.
3. A. P. Shpak, A. B. Brik, V. L. Karbovskiy, and L. G. Rosenfeld, *Usp. Fiz. Met.*, **4**, No. 4: 303 (2003); doi: [10.15407/ufm.04.04.303](https://doi.org/10.15407/ufm.04.04.303).
4. L. Wang, Z. J. Henneman, E. Klein, and S. Weiner, *Biointerphases*, **1**: 106 (2006); doi: [10.1116/1.2354575](https://doi.org/10.1116/1.2354575).
5. M. J. Olszta, X. Cheng, S. S. Jee, R. Kumar, Yi-Y. Kim, M. J. Kaufman, E. P. Douglas, and L. B. Gower, *Mater. Sci. Eng. R*, **58**, Nos. 3–5: 77 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.mser.2007.05.001>.
6. B. S. Kasavina and V. P. Torbenko, *Zhyzn' Kostnoy Tkani* (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
7. H. Zhou and J. Lee, *Acta Biomaterialia*, **7**, No. 7: 2769 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.019>.
8. P. Kalia, G. Vizcay-Barrena, J. P. Fan, A. Warley, L. Di Silvio, and J. Huang, *J. R. Soc. Interface*, **11**, No. 93: 20140004 (2014); doi: [10.1098/rsif.2014.0004](https://doi.org/10.1098/rsif.2014.0004).
9. X. Yang, Y. Li, X. Liu, R. Zhang, and Q. Feng, *Stem Cells Int.*, **2018**: 2036176 (2018); doi: [10.1155/2018/2036176](https://doi.org/10.1155/2018/2036176).
10. P. Turon, L. J. del Valle, C. Alemán, and J. Puiggali, *Appl. Sci.*, **7**, No. 1: 60 (2017); doi: [10.3390/app7010060](https://doi.org/10.3390/app7010060).
11. М. А. Блохин, *Методы рентгеноспектральных исследований* (Москва: Физматгиз: 1959) (in Russian).
12. V. I. Nefedov, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*

- (Moscow: Khimiya: 1984) (in Russian).
13. N. A. Kurgan, V. L. Karbivskyy, and V. Kh. Kasyanenko, *Nanoscale Research Letters*, **10**, No. 41: (2015); doi: [10.1186/s11671-015-0770-1](https://doi.org/10.1186/s11671-015-0770-1).
 14. R. I. Karaziya, *Usp. Fiz. Nauk*, **135**, No. 1: 79 (1981) (in Russian).
 15. R. E. Ruus, A. A. Maiste, and Yu. A. Maksimov, *Izv. AN SSSR*, **46**, No. 4: 789 (1982) (in Russian).
 16. A. Maizel, H. Leonhardt, and R. Sargan, *Rentgenovskie Spektry i Khimicheskaya Svyaz'* (Kiev: Naukova Dumka: 1981) (Russian translation).
 17. M. A. Elyashevich, *Atomnaya i Molekulyarnaya Spektroskopiya* (Moscow: GIFML: 1962) (in Russian).
 18. J. Emsley, J. Feeney, and L. Sutcliffe, *Spektroskopiya YaMR Vysokogo Razresheniya* (Moscow: Mir: 1968) (Russian translation).
 19. S. Hayakawa, K. Tsuru, and H. Iida, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **104**, No. 1215: 1000 (1996); <https://doi.org/10.2109/jcersj.104.1000>.
 20. Y. Pan, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **146**, No. 1: 413 (1999); doi: [10.1080/10426509908546269](https://doi.org/10.1080/10426509908546269).

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. X-ray K_{β} -bands of calcium in the compounds.

² Fig. 2. The contributions of the first and second non-equivalent calcium atoms and the theoretical K -band of calcium in the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ compound.

³ Fig. 3. The theoretical and experimental K -bands of calcium in the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ compound.

⁴ Fig. 4. Combined x-ray spectra of the HAP in a single energy scale.

⁵ Fig. 5. X-ray L -spectra of calcium in metal, CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, human bone, and bone ash.

⁶ Fig. 6. Collapse of the wave function of the $3d$ -electron of calcium and potassium [14]. The solid line is the effective potential; the dashed line is the radial wave function.

⁷ Fig. 7. NMR ^{31}P spectra in compounds.