

PACS numbers: 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.20.Ps, 78.70.En, 82.80.Pv, 87.64.Aa, 87.85.Qr

Особенности электронной структуры фосфатных и ванадатных апатитов кальция и кадмия

А. П. Сорока, В. Х. Касияненко, В. Л. Карбовский

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Полнопотенциальным методом ППВ+ло исследовано электронное строение соединений $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, где $Me=Ca$ или Cd , $Z=P$ или V , а $X=F, Cl, OH$. Установлено, что переход от фосфатных апатитов к ванадатным аналогам сопровождается увеличением энергии $O2s$ -состояний на 1–2 эВ. В ванадатных апатитах ряда $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где $Me=Ca$ или Cd , а $X=F, Cl, OH$, обнаружена сильная корреляция между $V3d-O2p$ -электронами. Для соединений $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ смоделированы рентгеновские эмиссионные полосы и проведён сравнительный анализ полученных результатов с экспериментальными данными.

Повнопотенціальним методом ППВ+ло досліджено електронну будову сполук $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, де $Me=Ca$ або Cd , $Z=P$ або V , а $X=F, Cl, OH$. Встановлено, що перехід від фосфатних апатитів до ванадатних аналогів супроводжується збільшенням енергії $O2s$ -станів на 1–2 еВ. У ванадатних апатитах ряду $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, де $Me=Ca$ або Cd , а $X=F, Cl, OH$, виявлено сильну кореляцію між $V3d-O2p$ -електронами. Для сполук $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ змодельовано рентгенівські емісійні смуги і проведено порівняльний аналіз одержаних результатів з експериментальними даними.

The electronic structures of $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$ compounds, where $Me=Ca$ or Cd , $Z=P$ or V , and $X=F, Cl, OH$ are investigated using the full-potential APW + lo method. The transitions from phosphate apatites to vanadate ones is found to be accompanied by an increase of energies of the $O2s$ states by about 1–2 eV. Strong correlation between $V3d-O2p$ electrons in apatites in the form of $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, where $Me=Ca$ or Cd , and $X=F, Cl, OH$ is revealed. For compounds $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, X-ray emission spectra are simulated, and the comparative analysis of obtained results with the experimental data is performed.

Ключевые слова: апатит, теория функционала плотности, электронная

структура, рентгеновские эмиссионные спектры.

(Получено 24 декабря 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Апатиты — класс соединений, которые имеют химическую формулу $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, где Me^{n+} с $n = 1-3$ (например, Ca, Pb, Sr), Z^{m+} с $m = 1-3$ (например, P, V, As), а X^{k-} — электроотрицательный элемент, например, галоген или OH-группа, и относятся, в основном, к пространственной группе $R\bar{6}_3/m$. Данные соединения давно привлекают внимание исследователей ввиду широкого спектра их практического применения, в частности, в качестве искусственных биоактивных материалов, совместимых с костной тканью, сенсоров влаги и алкоголя, матриц для захоронения радиоактивных отходов и накопителей экологически вредных веществ [1–5]. Кальцийсодержащие апатиты близки по химическому составу к неорганической составляющей кости, следовательно, имеют близкие по характеристикам физико-химические и механические свойства и поэтому перспективны в качестве естественных имплантатов. Широкий спектр изо- и гетеровалентных замещений обуславливает возможность вариации электронной структуры и свойств таких соединений. Замещение фосфатных групп на ванадатные должно привести к существенному изменению электронной структуры апатитов, поскольку валентная электронная оболочка атомарного ванадия содержит три $3d$ -электрона, в отличие от атомов фосфора, и сильная корреляция электронов $O2p-V3d$ должна существенным образом повлиять на электронную структуру апатитов. Кроме того, переход от фосфатных апатитов к их ванадатным аналогам сопровождается значительным увеличением объёма элементарной ячейки, что должно привести к разрыхлению структуры апатитов и уменьшению силы связи Ca–O.

3. МЕТОДИКА РАСЧЁТА

Основной целью этих исследований был теоретический расчёт электронного строения соединений $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , $Z = P$ и V , а $X = F, Cl, Br, OH$, методом полнопотенциального ППВ + ло с набором базисных функций ППВ + ло + ЛО (APW + lo + LO) и учётом релаксации атомных позиций. Для обменно-корреляционной части потенциала использовался метод обобщённого градиентного приближения (GGA) [6]. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на сетке 2–2–3 с центром в точке Г (4 неэквивалентные k-точки) [7]. Для гидроксилapatитов использовалась сетка 2–1–3,

что соответствует такой же плотности k -точек в обратном пространстве. Для расчёта релаксации атомных позиций использовались начальные координаты атомных позиций из работы [8]. При расчёте молекулярных уровней изолированных молекул $(\text{PO}_4)^{3-}$ и $(\text{VO}_4)^{3-}$ использовалась кубическая решётка с параметром элементарной ячейки $a = 20 \text{ \AA}$.

Расчётные рентгеновские эмиссионные полосы были получены, используя модель слабозаимодействующих электронов. Это значит, что аналитический вид кривых рентгеновских эмиссионных полос будет определяться как произведение соответствующих парциальных плотностей электронных состояний, которые участвуют в переходе с валентной зоны на остоновый уровень и функции вероятности перехода между уровнями. Последняя определяется всеми зонами, которые попадают в заданный интервал энергий, и волновой функцией соответствующего остонового уровня, которая также определяется с расчёта. Для этой цели использовалась полноэлектронная полнопотенциальная ЛППВ+ЛЮ методика в рамках теории функционала плотности и обобщённое градиентное приближение (обменно-корреляционный потенциал Пердю–Бурке–Эрнзерхофа).

3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФОСФАТНЫХ АПАТИТОВ КАЛЬЦИЯ И КАДМИЯ

Для установления основных закономерностей электронного строения тетраэдрических комплексов в апатитах рассчитаны полные и парциальные плотности электронных состояний изолированного $(\text{PO}_4)^{3-}$ -тетраэдра и в исследуемых соединениях, а также проведён их сравнительный анализ.

Полные и парциальные плотности электронных состояний изолированного $(\text{PO}_4)^{3-}$ -тетраэдра приведены на рис. 1. Графики наглядно демонстрируют, что наибольший вклад в ППС вносят электронные $2s$ - и $2p$ -состояния кислорода, а сложение аналитического вида описывающих их кривых в основном определяет форму кривой ППС.

Кривая $2s$ -состояний кислорода имеет два интенсивных пика. Пик на $\cong -22 \text{ эВ}$ отображает гибридизацию $2s$ -состояний кислорода с $3s$ -состояниями фосфора, ввиду наличия в этой же области особенности на кривой $P3s$. Кривая $O2p$ -состояний имеет 5 особенностей (рис. 1), причём особенности 1, 2 соответствуют гибридизации $2p$ -состояний кислорода с $3s$ - и $3p$ -состояниями фосфора соответственно. Особенности 3, 4 отражают гибридизацию с $3d$ -состояниями фосфора, которые возникают в молекуле PO_4 . Такой же характер гибридизаций наблюдается во всех исследуемых апатитах. При этом электронная $3d$ -плотность фосфора изолированного $(\text{PO}_4)^{3-}$ -тетраэдра приблизительно равна $1/4$ электронной $3s$ -

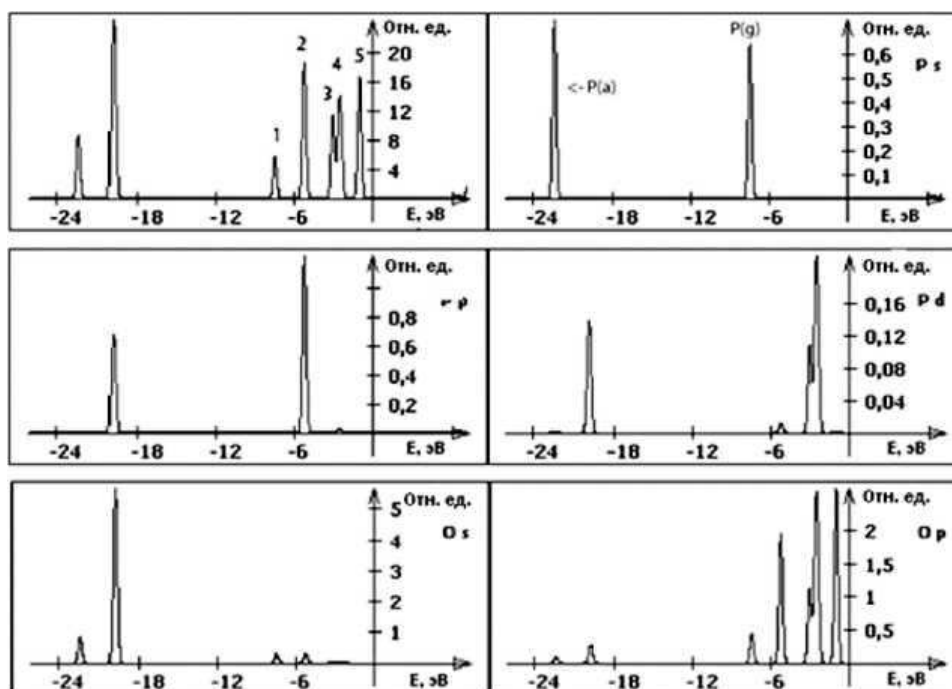


Рис. 1. Полная и парциальные плотности электронных состояний изолированного тетраэдра $(\text{PO}_4)^{3-}$.

плотности фосфора. Для PO_4 -тетраэдров исследуемых соединений $3d$ -плотность фосфора увеличивается и может составлять 0,7 от $3s$ -плотности фосфора. Кривая парциальных электронных $3s$ -состояний атомов фосфора состоит из двух интенсивных пиков. Первый пик локализован около -23 эВ на шкале энергий и соответствует электронному состоянию $\text{P}3s$, которое характерно для изолированного атома, а второй, который расположен на $\cong -7$ эВ, соответствует взаимодействию $\text{O}2p-\text{P}3s$. Приблизительная равенность интенсивностей этих пиков указывает на сильное ковалентное взаимодействие $3s$ -состояний атомов фосфора с $2p$ -состояниями атомов кислорода. Кривая $3p$ -состояний атомов фосфора также состоит из двух интенсивных пиков. Первый расположен на $\cong -7$ эВ и соответствует состоянию, которое характерно для изолированного атома, а второй, локализованный около -20 эВ, соответствует взаимодействию $2s$ -состояний атомов кислорода с $3p$ -состояниями атомов фосфора.

Таким образом, взаимодействие фосфор–кислород определяется взаимодействием $2s$ -состояний атомов кислорода с $3p$ -состояниями атомов фосфора, взаимодействием $2p$ -состояний атомов кислорода с $3s$ -состояниями атомов фосфора, а также взаимодействием $\text{O}2p-$

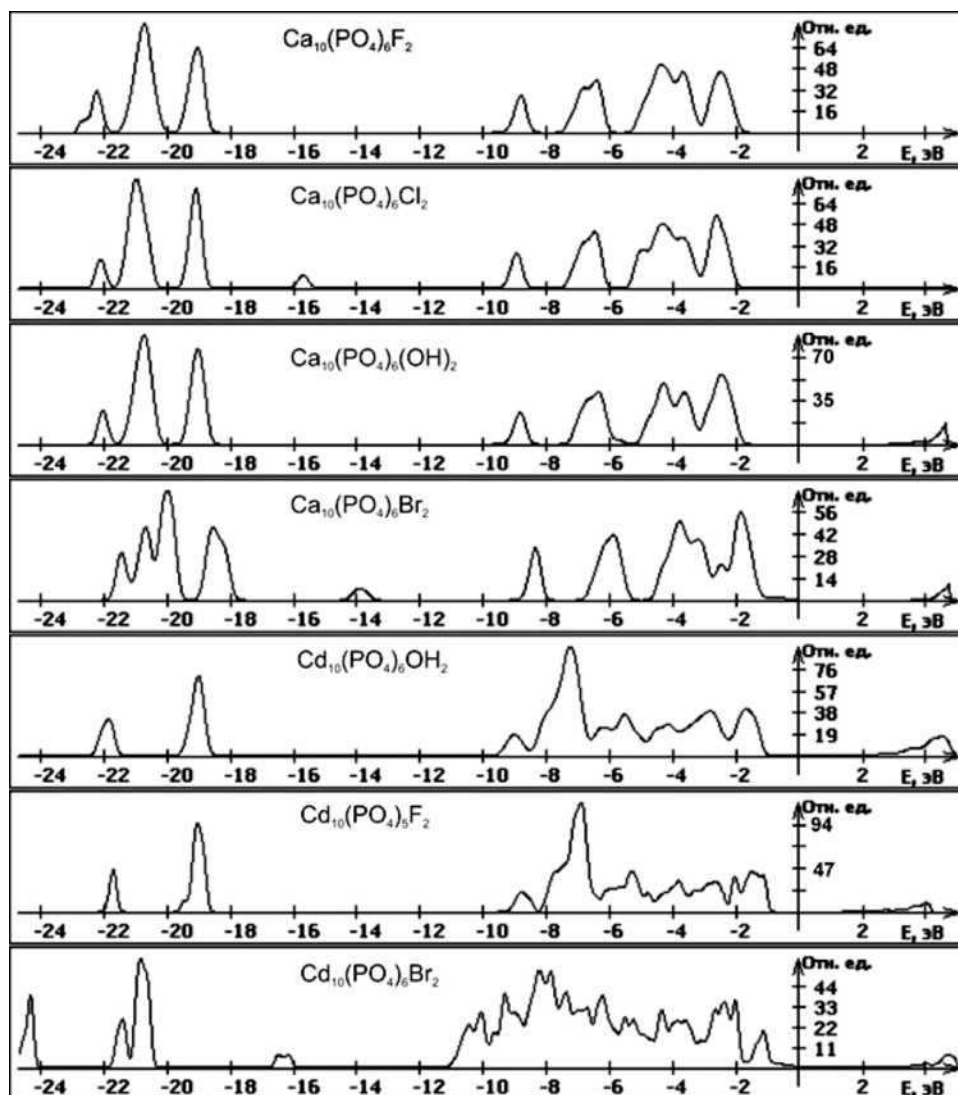


Рис. 2. Полные плотности состояний апатитов $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, Br, OH$.

РЗр. Характер взаимодействия атомов кислорода с атомами фосфора PO_4 -тетраэдров в апатитах ряда $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, Br, OH$, аналогичен таковому для изолированного $(PO_4)^{3-}$ тетраэдра (рис. 2).

Сопоставление расчётных данных исследуемых соединений апатитного ряда $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, Br, OH$, показало (рис. 2) общие закономерности формирования заполненной

части валентной полосы, которая имеет зонный характер с различной протяжённостью отдельных подполос.

Выявлены две разделяемые по энергии структурные области — верхняя часть валентной полосы и нижняя часть валентной полосы — субвалентные состояния. Из расчётных данных (рис. 2), принимая во внимание ранее приведённые данные парциальных плотностей электронных состояний (рис. 1), и с учётом количества атомов данного сорта в элементарной ячейке видно, что наибольший вклад в ППС вносят электронные состояния кислорода $O2s$ и $O2p$ тетраэдрической подрешётки. Для кадмиевых апатитов отмечается некоторое уширение «прифермиевской» области, обусловленное вкладом $4d$ -состояний кадмия. Некоторые изменения в области субвалентных состояний наблюдаются для бромоапатитов кальция и кадмия по сравнению с хлоро-, фторо- и гидроксоаналогами. Это связано с энергетическим расщеплением $O2s$ -состояний атомов кислорода в PO_4 -тетраэдрах.

4. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ВАНАДАТНЫХ АПАТИТОВ

Электронное строение изолированного атома ванадия — $[Ar]4s^23d^3$, но при образовании $V-O$ -связи заряд $4s$ -электронов почти полностью переходит на атомы кислорода, в то время как $3d$ -состояния, которые, как известно, проявляют большую локализацию, остаются на атомах ванадия. Поэтому отток заряда с атомов ванадия на атомы кислорода в ванадатных апатитах существенно меньше, чем отток электронного заряда с атома фосфора на атомы кислорода для фосфатных апатитов. При образовании $V-O$ -связи возникают электронные $4p$ -состояния ванадия, которые почти в 3 раза по интенсивности больше, чем $4s$ -состояния ванадия (рис. 3).

Самым сильным взаимодействием, характерным для всех оксидов ванадия [9], является $O2p-V3d$ -взаимодействие. При сравнении кривых парциальных плотностей электронных состояний $O2p$ и $V3d$ в области от $-8,5$ эВ до $-7,0$ эВ можно сделать вывод, что обе кривые идентичные по форме и имеют большую интенсивность. Это, очевидно, означает, что эта часть электронного заряда ванадия сильно взаимодействует с электронной плотностью кислорода.

Кривая электронных $O2p$ -состояний имеет 6 особенностей. Первые три из них, в области от $-8,5$ эВ до -7 эВ, являются следствием гибридизации $O2p$ - с $V3d$ -электронными состояниями. В рассчитанных апатитах кальция и кадмия эта область слегка «размазывалась» так, что в результате три пика сливались в один. Два максимума от -7 эВ до $-5,5$ эВ соответствуют гибридизации электронных $O2p$ -орбиталей с $V4p$ -орбиталями, которые отсутствуют в атомарном ванадии, но возникают при образовании $V-O$ -связи.

Полные плотности электронных состояний исследуемых соеди-

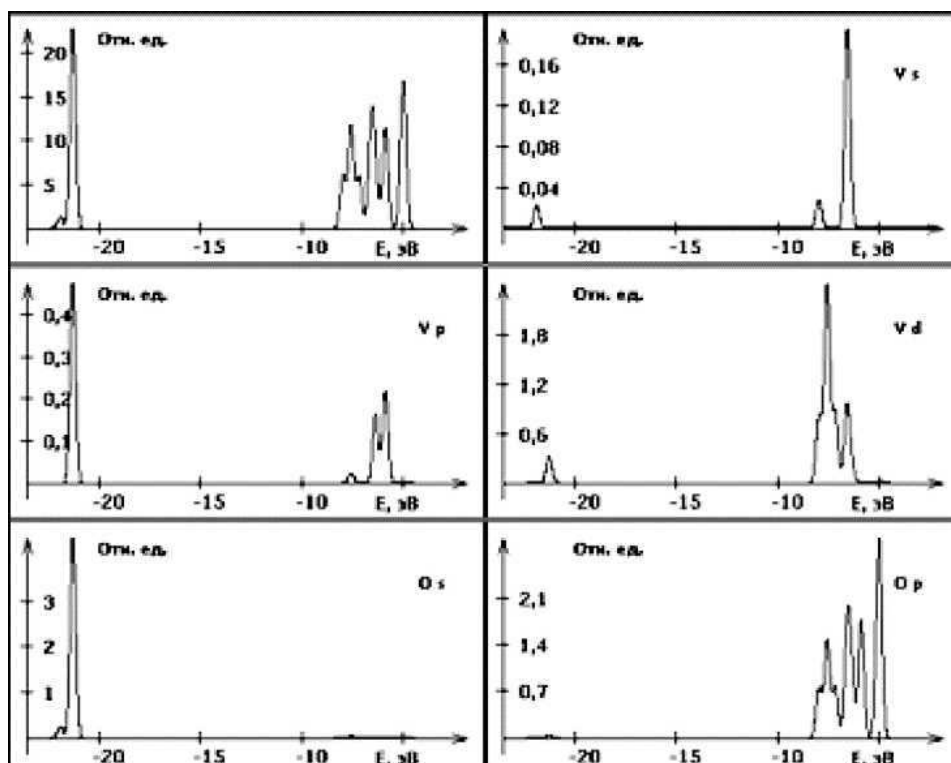


Рис. 3. Полная и парциальные плотности электронных состояний изолированной молекулы $(VO_4)^{3-}$.

нений апатитного ряда $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, Br, OH$ представлены на рис. 4.

Аналогично до фосфатных апатитов основные особенности этих кривых для кальциевых апатитов главным образом определяются кислородными состояниями, в частности, «прифермиевская» область формируется электронными $2p$ -состояниями кислорода, а зона субвалентных состояний — $2s$ -состояниями кислорода. Небольшой вклад в полные плотности состояний вносят также электронные $3d$ -состояния ванадия, что является одним из отличий ванадатных апатитов от фосфатных. Для кадмиевых апатитов существенный вклад в «прифермиевскую» область ППС вносят основные $4d$ -состояния кадмия (штриховые линии на рис. 4), которые сохраняют атомный характер и слабо взаимодействуют с другими состояниями.

При сравнении кривых полных и парциальных плотностей электронных состояний кальциевых фосфатных и кальциевых ванадатных апатитов (сравнение рис. 2 и 4) бросается в глаза различное по-

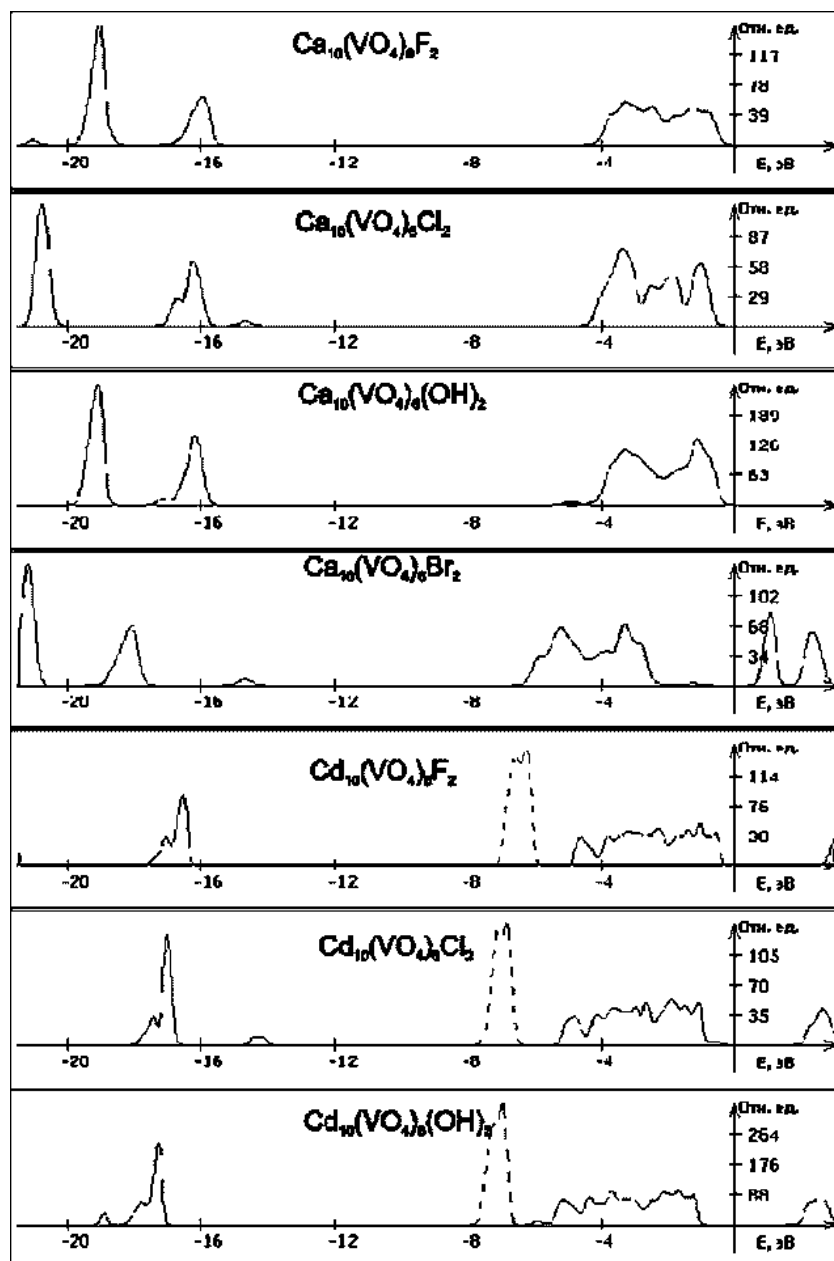


Рис. 4. Полные плотности состояний апатитов $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, Br, OH$.

ложение остовных $Ca3p$ -состояний.

Если для фосфатных апатитов данные состояния попадают в суб-

валентную зону, т.е. имеют близкую энергию к электронным $O2s$ -состояниям, то для ванадатных апатитов они занимают положение с несколько меньшей энергией (отсчитанное относительно уровня НОМО). Это вызвано тем фактом, что замещения всех фосфатных групп на ванадатные в структуре исследованных соединений приводит к смещению энергий уровней $O2s$ -атомов кислорода тетраэдрических комплексов в сторону больших энергий на несколько электронвольт.

5. РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ ПОЛОСЫ КАЛЬЦИЕВЫХ АПАТИТОВ

На рисунке 5 представлены экспериментальные [1] рентгеновские эмиссионные K_{β} -полосы ванадия для соединений $Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$ и $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, а под ними соответствующие расчётные аналоги.

Как видно из рисунка, рентгеновские эмиссионные K_{β} -спектры

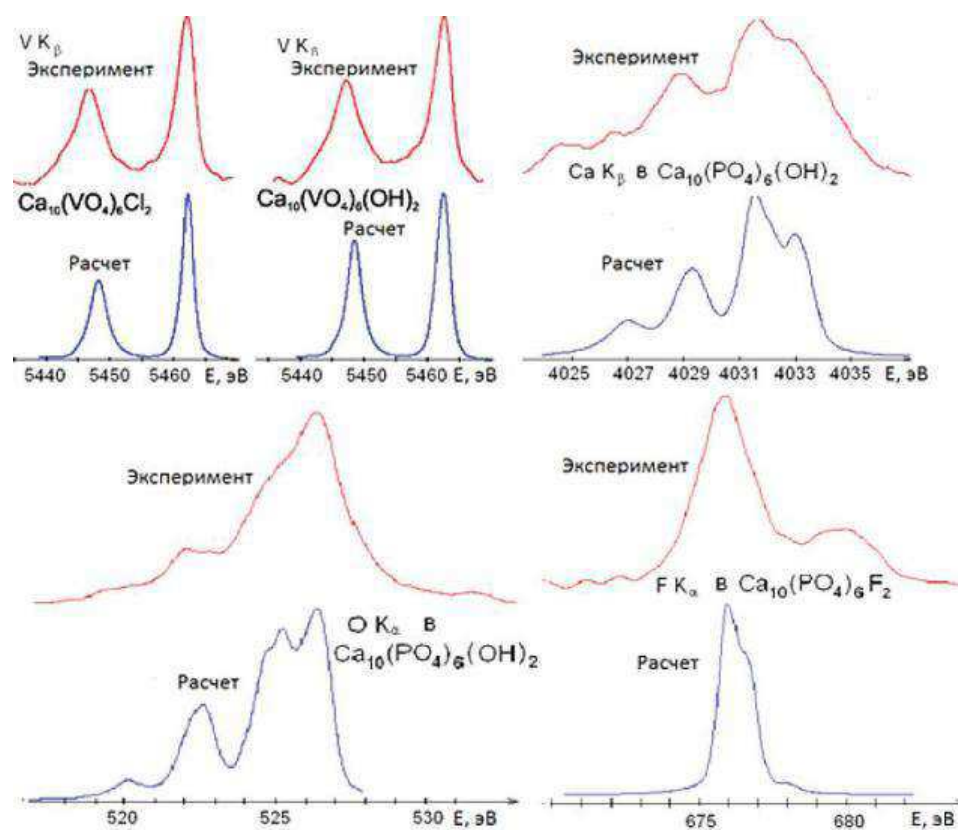


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные полосы исследуемых соединений.

ванадия состоят из двух максимумов, расстояние между которыми одинаково для соединений $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ и равно 15,5 эВ. Расстояние между этими двумя пиками на кривых теоретических рентгеновских эмиссионных K_β -полосах ванадия также одинаково для соединений $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ и равно 14,1 эВ. Таким образом, наблюдается расхождение между экспериментальным и расчётным энергетическим расстоянием между пиками на 1,4 эВ. Замещение всех ионов хлора на гидроксильные группы в структуре ванадатного хлороапатита приводит к небольшому увеличению интенсивности пика с меньшей энергией в сравнении с интенсивностью пика большей энергии на кривой рентгеновской K_β -полосы ванадия. Для теоретических рентгеновских K_β -спектров ванадия этот эффект также просматривается, но с гораздо большим эффектом.

На рисунке 5 также приведены теоретический и экспериментальный [1] рентгеновские эмиссионные K_β -спектры фосфора соединения $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Эти кривые состоят из двух пиков, при этом наблюдается существенное расхождение эксперимента и расчёта для расстояний между ними. Расчёт существенно занижает расстояние между этими двумя максимумами интенсивности. Все дело в том, что атом фосфора координирован атомами кислорода очень короткими связями, с длинами связи около 1,53 Å. Это означает, что радиус МТ-сферы для атома фосфора при расчёте должен быть маленьким — 0,76 Å. Тем не менее, как уже было показано выше, электронная плотность атома фосфора (особенно валентная p -плотность, которая и участвует в формировании K_β -полосы фосфора) выходит за пределы геометрического PO_4 -тетраэдра. Выбирая малый радиус МТ-сферы для атома фосфора, мы этой электронной плотностью пренебрегаем при расчёте рентгеновских эмиссионных полос. Подойдём к этому вопросу с другой стороны. Как было уже отмечено, ключевым регулируемым параметром при расчёте рентгеновских эмиссионных полос в приближении слабозаимодействующих электронов является радиус МТ-сферы, в которую проецируются парциальные плотности электронных состояний. Поэтому радиус МТ-сферы при построении парциальных плотностей электронных состояний должен определяться из условия, что суммарный электронный заряд, заключённый в МТ-сфере, равен заряду валентных электронов Бадера. Заряд валентных электронов на атоме фосфора в ГАП равен 1,345 заряда электрона. В то же время суммирование валентной s -, p - и d -электронной плотности внутри МТ-сферы атома фосфора дает заряд 1,054 (0,387 $3s$ -, 0,493 $3p$ - и 0,174 $3d$ -заряда электрона заключено внутри МТ-сферы атома фосфора). Таким образом, при построении кривых парциальных плотностей электронных состояний атомов фосфора радиус МТ-сферы должен быть увеличен, но это исключается формализмом непере-

кающихся МТ-сфер в рамках ЛППВ + ЛЮ метода.

При построении теоретических рентгеновских эмиссионных полос атома кальция необходимо учитывать наличие в него двух неэквивалентных позиций. Вклады от $\text{Ca}_{(1)}$ и $\text{Ca}_{(2)}$ должны складываться с учётом их веса, но при этом предварительно должны быть сдвинуты на величину разности энергии электронных остовных $1s$ -уровней для $\text{Ca}_{(2)}$ и $\text{Ca}_{(1)}$. Энергии электронных $\text{Ca}_{(2)}1s$ - и $\text{Ca}_{(1)}1s$ -уровней отличаются на величину 0,1 эВ, поэтому вышеуказанный сдвиг будет незначительным. На рисунке 5 мы приводим теоретическую и экспериментальную [1] рентгеновские эмиссионные K -полосы кальция соединения $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Для этой полосы мы наблюдаем хорошее согласование эксперимента и расчёта.

На рисунке 5 представлены теоретическая и экспериментальная [1] рентгеновские эмиссионные K_α -полосы фтора в соединении $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Как и для других теоретически рассчитанных рентгеновских эмиссионных полос, в данном случае расчёт занижает расстояния между пиками на кривой K_α -полосы фтора. Данный факт указывает на существенную недооценку расчётом ковалентного взаимодействия фтор–кальций.

При построении теоретических рентгеновских эмиссионных полос атома кислорода соединения $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ необходимо учесть вклад трёх неэквивалентных атомов кислорода PO_4 -тетраэдров. При этом полученные графики должны сдвигаться друг относительно друга на величину теоретически рассчитанной разности энергии остовных уровней $01s$, которые соответствуют различным неэквивалентным позициям атомов кислорода. Согласно результатам расчётов самой меньшей энергией $01s$ обладает первый неэквивалентный атом кислорода. Положения остовных уровней $01s$ на шкале энергий для второй и третьей неэквивалентной позиции атома кислорода находятся ближе к уровню вакуума в сравнении с первой неэквивалентной позицией, однако эта разница небольшая, в пределах 0,2 эВ. На рисунке 5 приводится сравнение теоретической и экспериментальной [1] K_α -полосы кислорода в соединении $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Аналогично другим теоретически рассчитанным рентгеновским эмиссионным полосам расчёт несколько занижает расстояние между пиками, особенно в области 520 эВ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, В. В. Трачевский, *Апатиты* (Киев: Академперіодика: 2002).
2. Т. Каназава, *Неорганические фосфатные материалы* (Ред. А. П. Шпак, В. Л. Карбовский) (Киев: Наукова думка: 1998) (пер. с япон.).
3. J. C. Elliot, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Studies in Inorganic Chemistry* (Amsterdam: Elsevier: 1994).
4. F. Fernane, M. Mecherri, P. Sharrock et al., *Mater. Characterization*, **59**: 554

- (2008).
5. A. Yasukawa, T. Yokoyama et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **299**: 203 (2007).
 6. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, Iss. 18: 3865 (1996).
 7. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**: 5188 (1976).
 8. N. Leroy and E. Bres, *European Cells and Materials*, **2**: 36 (2001).
 9. G. Matteo, F. Bruneval, V. Olevano, and L. Reining, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, Iss. 26: 266402 (2007).

REFERENCES

1. A. P. Shpak, V. L. Karbovskij, and V. V. Trachevskij, *Apatity* (Kiev: Akadempriodika: 2002) (in Russian).
2. T. Kanazava, *Neorganicheskie Fosfatnyye Materialy* (Eds. A. P. Shpak, V. L. Karbovskij) (Kiev: Naukova Dumka: 1998) (Russian translation).
3. J. C. Elliot, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Studies in Inorganic Chemistry* (Amsterdam: Elsevier: 1994).
4. F. Fernane, M. Mecherri, P. Sharrock et al., *Mater. Characterization*, **59**: 554 (2008).
5. A. Yasukawa, T. Yokoyama et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **299**: 203 (2007).
6. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, Iss. 18: 3865 (1996).
7. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**: 5188 (1976).
8. N. Leroy and E. Bres, *European Cells and Materials*, **2**: 36 (2001).
9. G. Matteo, F. Bruneval, V. Olevano, and L. Reining, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, Iss. 26: 266402 (2007).