

PACS numbers: 61.46.Hk, 61.50.Lt, 61.66.Fn, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 87.85.Qr

Атомная архитектура ванадатных и арсенатных апатитов кальция и кадмия

В. Л. Карбовский, А. П. Сорока

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

Полнопотенциальным методом ППВ с набором базисных функций ППВ + ло + ЛО (APW + lo + LO), используя обобщённое градиентное приближение, рассчитаны атомные структуры апатитов ряда $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, где $X = F, Cl, OH, Z = V, As$, а $Me = Ca$ или Cd . Установлено, что для всех кальциевых апатитов ряда $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, где $X = F, Cl, OH$, замещение всех ванадатных групп на арсенатные сопровождается уменьшением всех длин связей $Ca_{(1)}-O$. Установлено, что для апатитов ряда $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, где $X = F, Cl, OH, Z = V, As, Me = Ca$ или Cd , самой короткой связью $O-O_{(соседний тетраэдр)}$ является связь $O_{(1)}-O_{(1)c}$. Установлено, что в ряду соединений $Me_{10}(ZO_4)_6F_2 \rightarrow Me_{10}(ZO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Me_{10}(ZO_4)_6Cl_2$, где $Me = Ca$ или Cd , а $Z = V$ или As , длины связей $Me_{(2)}-X$, где $X = F, Cl, O_{(OH)}$, увеличиваются. Для всех кальциевых апатитов ряда $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, где $X = F, Cl, OH$, замещение всех ванадатных групп на арсенатные сопровождается уменьшением всех длин связей $Ca_{(1)}-O$.

Повнопотенціальним методом ППХ із набором базисних функцій ППХ + ло + ЛО (APW + lo + LO), використовуючи узагальнене градієнтне наближення, розраховано атомні структури апатитів ряду $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, де $X = F, Cl, OH, Z = V, As$, а $Me = Ca$ або Cd . Встановлено, що для всіх кальцієвих апатитів ряду $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, де $X = F, Cl, OH$, заміщення всіх ванадатних груп на арсенатні супроводжується зменшенням всіх довжин зв'язків $Ca_{(1)}-O$. Встановлено, що для апатитів ряду $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, де $X = F, Cl, OH, Z = V, As, Me = Ca$ або Cd , найкоротшим зв'язком $O-O_{(сосідний тетраэдр)}$ є зв'язок $O_{(1)}-O_{(1)c}$. Встановлено, що в ряду сполук $Me_{10}(ZO_4)_6F_2 \rightarrow Me_{10}(ZO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Me_{10}(ZO_4)_6Cl_2$, де $Me = Ca$ або Cd , а $Z = V$ або As , довжини зв'язків $Me_{(2)}-X$, де $X = F, Cl, O_{(OH)}$, збільшуються. Для всіх кальцієвих апатитів ряду $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, де $X = F, Cl, OH$, заміщення всіх ванадатних груп на арсенатні супроводжується зменшенням всіх довжин зв'язків $Ca_{(1)}-O$.

Using both the APW method with the APW + lo + LO basis functions and the generalized gradient approximation, the atomic structures of $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$

apatite series, where $X = \text{F, Cl, OH}$, $Z = \text{V, As}$, and $Me = \text{Ca or Cd}$, are calculated. The substitutions of all vanadate groups for arsenate ones in the structures of calcium apatite of the $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$ series, where $X = \text{F, Cl, OH}$, are found to be accompanied by a decrease of the $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}$ -bond lengths. As found for $Me_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$ apatites, where $X = \text{F, Cl, OH}$, $Z = \text{V, As}$, and $Me = \text{Ca or Cd}$, the shortest $\text{O-O}_{(\text{neighbouring tetrahedron})}$ bond is the $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$ bond. The $Me_{(2)}\text{-X}$ -bond lengths are found to increase in the $Me_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow Me_{10}(\text{ZO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow Me_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{Cl}_2$ series, where $Me = \text{Ca or Cd}$, $Z = \text{V or As}$, and $X = \text{F, Cl, O}_{(\text{OH})}$. The substitutions of all vanadate groups for arsenate ones in $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$ calcium apatites, where $X = \text{F, Cl, OH}$, cause the decrease of the $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}$ -bond lengths.

Ключевые слова: апатит, атомная структура, теория функционала электронной плотности.

(Получено 29 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Апатиты — класс соединений со структурой, принадлежащей, в основном, к гексагональной пространственной группе $P6_3/m$ и химическим составом $Me_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$, где Me^{n+} , $n = 1-3$ (например, Ca, Cd, Pb, Sr, Ba); Z^{m+} , $m = 1-3$ (например, P, V, As, Cr); X^{k-} — электроотрицательный элемент, например, галоген или OH-группа.

Кристаллографические данные фосфатных апатитов кальция хорошо изучены и приведены в работах [1–3]. Структура апатитов характеризуется наличием винтовой оси шестого порядка и плоскостями отражения, которые перпендикулярны данной оси. Оба этих фактора приводят к возникновению двенадцати преобразованиям симметрии, характерных для точечной группы $P6_3/m$. При некоторых параметрах стехиометрии, температуры и давления апатиты могут принадлежать к пространственной группе $P2_1/b$ [4–5], которая получается из гексагональной путём сдваивания параметра решётки a вдоль одного из направлений. В частности, для гидроксипатитов уменьшение симметрии пространственной группы с $P6_3/m$ к $P2_1/b$ сопровождается чередованием расположения гидроксильных групп O–H–O–H и H–O–H–O при движении вдоль сдвоенного параметра решётки a .

Атомы кальция занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции — $4f$ и $6h$. При этом атомы $\text{Ca}_{(1)}$ расположены вдоль осей шестого порядка и занимают положения $(1/3; 2/3; z)$, $(2/3; 1/3; z)$, $(2/3; 1/3; z + 1/2)$, $(1/3; 2/3; 1/2 - z)$. Это расположение атомов кальция первой неэквивалентной позиции характерно для всех кальциевых апатитов, структура которых принадлежит пространственной группе $P6_3/m$. Атом кальция первой неэквивалентной позиции координирован девятью атомами кислорода: тремя

атомами $O_{(1)}$, тремя атомами $O_{(2)}$ и тремя $O_{(3)}$. Атомы кальция второй неэквивалентной позиции расположены в зеркальных плоскостях, которые проходят через точки $(0; 0; 0,25)$, $(0; 0; 0,75)$ и перпендикулярны винтовым осям шестого порядка. Данные атомы формируют треугольники вокруг винтовых осей шестого порядка. При этом ион фтора находится в центре этих треугольников.

Арсенатные апатиты можно получить из соответствующих фосфатных аналогов путём изоморфного замещения фосфатных комплексов, соответственно, на арсенатные или ванадатные. При этом из-за большего ионного радиуса атома мышьяка и ванадия в сравнении с атомом фосфора, такое замещение сопровождается увеличением размеров кислородных тетраэдров и, как следствие, увеличением параметров решётки. Тем не менее, в процентном отношении параметры решётки увеличиваются меньше, чем размеры тетраэдров. Последний факт, очевидно, означает, что структурные особенности ванадатных и арсенатных апатитов во многом идентичны к их фосфатным аналогам. Небольшие изменения атомного расположения, длин связей и углов напрямую связаны с изменением электронной структуры. Как известно, атомарный мышьяк и фосфор имеют одинаковую заполненность валентной электронной оболочки (ns^2np^3), в то время как в структуре валентной полосы ванадия присутствуют $3d$ -электроны. Поэтому логично предположить, что модификация электронного строения и, как следствие, атомной структуры при переходе от фосфатных апатитов к ванадатным будет более существенная, чем при переходе от фосфатных к арсенатным. Замещение кальция более тяжёлым элементом кадмием приводит к изменению характера формирования химических связей, причём, как из-за более высоких металлических свойств кадмия в сравнении с кальцием, так и в связи с общей тенденцией уменьшения параметров решётки, вызванной такими замещениями.

2. МЕТОДИКА РАСЧЁТА

В работе был выполнен теоретический расчёт атомного строения соединений $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , $X = F, Cl, OH$, а $Z = V$ или As , методом полнопотенциального ППВ с набором базисных функций ППВ + lo + LO (APW + lo + LO). Для обменно-корреляционной части потенциала использовался метод обобщённого градиентного приближения (GGA) PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof), как наиболее распространённого GGA-функционала [6]. Релаксация атомных позиций соединений $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$ ($Me = Ca$ и Cd , $X = F, Cl$, а $Z = As, V$) выполнялась в рамках пространственной группы $P6_3/m$, а соединений $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, $Cd_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, $Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$ и $Cd_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$ в рамках группы $P6_3$. Такое понижение симметрии гидроксипатитов в сравнении с хлор-, фтора-

патитами вызвано наличием двух дополнительных атомов водорода на оси c . Это приводит к нарушению симметрии в отношении зеркальной плоскости, перпендикулярной к оси c и проходящей через точку $(0\ 0\ 0,5)$. Изменение пространственной группы приводит к увеличению числа неэквивалентных атомов с семи до десяти. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось согласно Монкхорсту–Пэку (Monkhorst–Pack) [7] на сетке $2-2-3$ с центром в точке Γ (4 неэквивалентных k -точек). Для всех исследуемых апатитов, кроме гидроксиапатитов, при разложении волновых функций в ряд Фурье параметр срезки Rk_{\max} равнялся 8, что вполне достаточно для описания как s -, p -элементов, так и d -элементов. Самосогласованный расчёт выполнялся до тех пор, пока разность энергий двух последовательных итераций становилась меньше, чем $0,00014$ эВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретически рассчитанные атомные структуры ванадатных хлорапатитов и фтороапатитов представлены в таблице 1. В таблице 2 представлены атомные структуры ванадатных гидроксиапатитов кальция и кадмия.

В этих двух таблицах представлены все длины связей, которые меньше, чем $3,1$ Å, для апатитов ряда $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, OH$. Исходя из вышеприведённых данных, можно сделать вывод, что для ванадатных кальциевых фтор- и хлорапатитов самой длинной $V-O$ -связью есть $V-O_{(2)}$ -связь, а самой короткой — $V-O_{(3)}$. Полностью аналогичное экспериментальное расположение связей $P-O$ на шкале длин характерно для кальциевого фосфатного фтороапатита [8], т.е. мы можем утверждать о сохранении тенденции изменения длин связей при переходе от фосфатных апатитов к их ванадатным аналогам.

Изменения расположений связей $V-O$ на шкале длин для апатитов ряда $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, где $X = F, Cl$, при замещении всех атомов кальция на атомы кадмия, вызвано небольшим уменьшением (в пределах $0,05$ Å) длин связей $V-O_{(1)}$. Любопытно, что длины связей $V-O_{(3)}$ также несколько уменьшаются при вышеуказанных замещениях, но это уменьшение длин менее существенно (в пределах $0,02$ Å). Оба этих эффекта, очевидно, обусловлены уменьшением электронного заряда на VO_4 -комплексах при замещении всех атомов кальция на атомы кадмия, что должно привести к уменьшению длин связей $V-O$.

Поскольку длины $V-O$ -связей ванадатных апатитов несколько превышают длины $P-O$ -связей фосфатных аналогов, то длины связей $O-O$ ванадатных апатитов также больше аналогичных длин фосфатных аналогов. Средняя длина $O-O$ -связи тетраэдрического комплекса VO_4 равна $2,81$ Å (табл. 1 и 2).

ТАБЛИЦА 1. Длины связей апатитов $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , $Z = V, As$, а $X = F, Cl$, полученные с помощью структурных релаксаций в рамках обобщённого градиентного приближения.

Соединение	$Ca_{10}(VO_4)_6F_2$	$Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$	$Cd_{10}(VO_4)_6F_2$	$Cd_{10}(VO_4)_6Cl_2$	$Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$	$Ca_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	$Ca_{10}(AsO_4)_6Br_2$	$Cd_{10}(AsO_4)_6F_2$	$Cd_{10}(AsO_4)_6Cl_2$
$Z-O_{(1)}$, Å	1,7143	1,7439	1,6955	1,6929	1,6908	1,6934	1,6780	1,6941	1,6899
$Z-O_{(2)}$, Å	1,7251	1,7525	1,7522	1,7632	1,7114	1,7233	1,6838	1,7253	1,7398
$Z-O_{(3)}$, Å	1,7075	1,7232	1,7098	1,7071	1,7101	1,7111	1,6797	1,7033	1,7096
$O_{(1)}-O_{(2)}$, Å	2,8520	2,8930	2,8248	2,8472	2,8342	2,8198	2,7007	2,8663	2,8798
$O_{(1)}-O_{(3)}$, Å	2,8204	2,8655	2,7925	2,8150	2,8297	2,8700	2,6296	2,8395	2,8611
$O_{(2)}-O_{(3)}$, Å	2,7770	2,7683	2,8179	2,7923	2,7380	2,7118	2,6266	2,7409	2,7185
$O_{(3)}-O_{(3)}$, Å	2,7374	2,8359	2,7753	2,7596	2,7245	2,7352	2,7095	2,6645	2,6954
$Me_{(1)}-O_{(1)}$, Å	2,3840	2,5903	2,2927	2,2939	2,3759	2,3788	2,2974	2,3176	2,3195
$Me_{(1)}-O_{(2)}$, Å	2,4675	2,6269	2,3822	2,3610	2,4619	2,4288	2,3050	2,4170	2,4088
$Me_{(1)}-O_{(3)}$, Å	2,8926	2,9554	2,9064	2,9813	2,8353	2,8945	2,6108	2,9062	2,9660
$Me_{(2)}-O_{(3)}$, Å	2,2947	2,5794	2,1761	2,1824	2,3389	2,3123	2,1683	2,2230	2,2545
$Me_{(2)}-O_{(2)}$, Å	2,3889	2,3116	2,3466	2,2834	2,3702	2,2875	2,1405	2,3931	2,3172

Продолжение ТАБЛИЦЫ 1.

Соединение	$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$
$\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(3)b}, \text{Å}$	2,5319	2,7144	2,4476	2,4570	2,4517	2,4996	2,4194	2,4007	2,4251
$\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(1)}, \text{Å}$	2,7652	3,0049	3,0303	3,5331	2,8300	3,3259	2,5699	2,8803	3,4089
$\text{Me}_{(2)}-\text{X}, \text{Å}$	2,3839	2,7509	2,3099	2,5691	2,3311	2,6717	2,5826	2,3244	2,6066
$\text{O}_{(1)}-\text{O}_{(1)c}, \text{Å}$	2,8298	3,0540	2,7408	2,8436	2,8067	2,9330	2,7499	2,7566	2,8502
$\text{O}_{(1)}-\text{O}_{(3)c}, \text{Å}$	2,9007	3,2219	2,9003	3,0758	2,8620	3,0369	2,8701	2,7936	2,9775
$\text{O}_{(2)}-\text{O}_{(3)c}, \text{Å}$	2,9195	3,0498	2,9254	3,0608	2,8729	2,9898	2,6427	2,9642	3,0905
$\text{O}_{(2)}-\text{O}_{(2)c}, \text{Å}$	2,9801	3,0726	2,9065	2,9359	2,9860	2,9480	2,7214	3,0571	3,0552
$\text{O}_{(3)}-\text{O}_{(3)c}, \text{Å}$	3,0195	3,3570	2,9564	3,1774	3,0370	3,2470	2,9287	2,9854	3,2189
$\text{Me}_{(2)}-\text{Z}, \text{Å}$	3,1423	3,0248	2,9981	3,0085	3,0706	3,1104	2,9971	3,0554	3,0576

Интересно, что расположение связей O—O на шкале длин различно для различных апатитов ряда $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, OH$; однако всё-таки некоторые общие тенденции можно выделить. Так, для всех апатитов вышеуказанного ряда самой длинной O—O связью является связь $O_{(1)}-O_{(2)}$. Для всех апатитов вышеупомянутого ряда, кроме кальциевого хлорапатита и кадмиевого гидроксиапатита, самой короткой O—O-связью есть связь $O_{(3)}-O_{(3)}$ (связь $O_{(3)}-O_{(4)}$ для гидроксиапатитов, поскольку для них третья неэквивалентная позиция кислорода распадается на $O_{(3)}$ и $O_{(4)}$).

Аналогично до фосфатных апатитов атом металла первой неэквивалентной позиции координирован девятью атомами кислорода: тремя атомами $O_{(1)}$, тремя атомами $O_{(2)}$ и тремя атомами $O_{(3)}$. Длины этих связей для апатитов ряда $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, OH$, представлены в табл. 1 и 2. Аналогично фосфатным апатитам самой длинной из этих связей есть $Me_{(1)}-O_{(3)}$, а самой ко-

ТАБЛИЦА 2. Длины связей апатитов $Me_{10}(ZO_4)_6(OH)_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $Z = V, As$, полученные с помощью структурных релаксаций в рамках обобщённого градиентного приближения.

Соединение / Тип связи	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$Cd_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$	$Cd_{10}(VO_4)_6(OH)_2$	$Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$	$Cd_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$
$Z-O_{(1)}$, Å	1,5567	1,5546	1,7105	1,6932	1,6941	1,6946
$Z-O_{(2)}$, Å	1,5647	1,5693	1,7363	1,7611	1,7180	1,7290
$Z-O_{(3)}$, Å	1,5615	1,5500	1,7129	1,7131	1,7060	1,7046
$Z-O_{(4)}$, Å	1,5595	1,5433	1,7078	1,7078	1,7042	1,7036
$O_{(1)}-O_{(2)}$, Å	2,5825	2,5808	2,8622	2,8390	2,8457	2,8680
$O_{(1)}-O_{(3)}$, Å	2,5709	2,5398	2,8168	2,7829	2,8273	2,8414
$O_{(1)}-O_{(4)}$, Å	2,5794	2,5800	2,8256	2,7843	2,8367	2,8478
$O_{(2)}-O_{(4)}$, Å	2,5054	2,4837	2,7759	2,8105	2,7295	2,7323
$O_{(2)}-O_{(3)}$, Å	2,5193	2,5480	2,8019	2,8329	2,7470	2,7458
$O_{(3)}-O_{(4)}$, Å	2,5267	2,4913	2,7318	2,7908	2,7053	2,6688
$Me_{(1)}-O_{(1)}$, Å	2,4053	2,3748	2,3953	2,3254	2,3748	2,3170
$Me_{(1)}-O_{(2)}$, Å	2,4499	2,4965	2,4834	2,4162	2,4685	2,4162
$Me_{(1)}-O_{(3)}$, Å	3,9377	3,8970	4,1292	4,0077	4,1113	4,1069
$Me_{(1)}-O_{(4)}$, Å	2,7595	2,6622	2,8939	2,9352	2,8475	2,8810
$Me_{(2)}-O_{(1)}$, Å	2,3878	2,3019	2,3743	2,3177	2,3632	2,3114
$Me_{(2)}-O_{(2)}$, Å	2,4225	2,3606	2,4511	2,3993	2,4470	2,4063
$Me_{(2)}-O_{(3)}$, Å	2,8225	2,9609	2,9796	2,9892	2,9034	2,9162

Продолжение ТАБЛИЦЫ 2.

Соединение	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$
Тип связи						
$\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(4)}$, Å	3,9404	3,8858	4,1266	3,9966	4,1158	4,1078
$\text{Me}_{(3)}-\text{O}_{(4)}$, Å	2,3311	2,2348	2,3138	2,2116	2,3041	2,2138
$\text{Me}_{(3)}-\text{O}_{(2)}$, Å	2,3334	2,3238	2,3897	2,3480	2,3586	2,3767
$\text{Me}_{(3)}-\text{O}_{(3)}$, Å	2,3479	2,2468	2,3205	2,2306	2,3127	2,2273
$\text{Me}_{(3)}-\text{O}_{(\text{OH})}$, Å	2,3582	2,3261	2,4259	2,3677	2,3966	2,3597
$\text{Me}_{(3)}-\text{O}_{(3)b}$, Å	2,4540	2,3939	2,4837	2,4652	2,4536	2,3968
$\text{Me}_{(3)}-\text{O}_{(4)b}$, Å	2,4898	2,5378	2,5301	2,5118	2,4834	2,4228
$\text{Me}_{(3)}-\text{H}$, Å	2,6327	2,6354	2,6948	2,6288	2,6680	2,6234
$\text{Me}_{(3)}-\text{O}_{(1)}$, Å	2,7515	2,6345	2,9632	3,1167	2,8553	2,9108
$\text{O}_{(\text{OH})}-\text{H}$, Å	0,9717	0,9722	0,9735	0,9735	0,9776	0,9728
$\text{O}_{(1)}-\text{O}_{(1)c}$, Å	2,8967	2,8366	2,8493	2,7409	2,8000	2,7560
$\text{O}_{(1)}-\text{O}_{(4)c}$, Å	2,9244	2,7685	2,9502	2,9910	2,8651	2,7911
$\text{O}_{(1)}-\text{O}_{(3)c}$, Å	2,9530	2,9218	2,9976	3,0262	2,8947	2,8129
$\text{O}_{(2)}-\text{O}_{(3)c}$, Å	2,9313	2,9729	2,9728	3,0102	2,9324	2,9598
$\text{O}_{(2)}-\text{O}_{(4)c}$, Å	2,9243	2,9747	2,9663	3,0107	2,9219	2,9526
$\text{O}_{(2)}-\text{O}_{(2)c}$, Å	2,9781	3,0624	2,9877	2,9334	3,0180	3,0456
$\text{O}_{(3)}-\text{H}$, Å	3,0577	2,8447	3,0885	3,0435	3,0705	3,0370
$\text{O}_{(4)}-\text{H}$, Å	2,9450	2,9860	3,0255	2,9814	2,9806	2,9546
$\text{O}_{(4)}-\text{O}_{(3)c}$, Å	3,0387	2,9123	3,0561	2,9998	3,0304	2,9970

роткой — $\text{Me}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$. Также можно сделать вывод, что для кальциевых ванадатных апатитов длины связей $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$, $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}_{(2)}$, $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}_{(3)}$ увеличиваются по мере уменьшения электроотрицательности анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка. Это означает, что в ряду соединений $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ вышеупомянутые длины связей увеличиваются. При этом данное увеличение при замещении всех атомов фтора на гидроксильные группы в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ приводит лишь к минимальному увеличению длин связей $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}$ (в пределах 0,02 Å). С другой стороны, замещение всех атомов фтора на атомы хлора в $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ приводит к существенному увеличению длин связей $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$, $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}_{(2)}$, $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}_{(3)}$. Так, например, длина связи $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}_{(2)}$ кальциевого фтороапатита почти на 0,16 Å меньше аналогичной длины кальциевого хлорапатита.

Для кадмиевых апатитов вышеуказанное правило не является

справедливым, так, например, замещение всех атомов фтора на атомы хлора в структуре $\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ приводит к уменьшению длины связи $\text{Cd}_{(1)}-\text{O}_{(2)}$ (на $0,02 \text{ \AA}$). Также отметим, что в ряду соединений $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$, замещение всех атомов кальция на атомы кадмия приводит к уменьшению длин связей $\text{Me}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$ и $\text{Me}_{(1)}-\text{O}_{(2)}$. С другой стороны, в вышеуказанном ряду соединений замещение всех атомов кальция на атомы кадмия приводит к увеличению длин связей $\text{Me}_{(1)}-\text{O}_{(3)}$ (это значит, что для связи $\text{Me}_{(1)}-\text{O}_{(3)}$ эффект обратный к связям $\text{Me}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$ и $\text{Me}_{(1)}-\text{O}_{(2)}$). Для соединений $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ замещение всех фосфатных групп на ванадатные приводит к уменьшению длин связей $\text{Cd}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$ и $\text{Cd}_{(1)}-\text{O}_{(2)}$, а также к увеличению длин связей $\text{Cd}_{(1)}-\text{O}_{(3)}$. Вышеуказанное правило не является справедливым для кальциевых апатитов.

Атом кальция (кадмия для кадмиевых апатитов) второй неэквивалентной позиции координирован шестью атомами кислорода и анионом, расположенным на винтовых осях шестого порядка, длины связей которых приведены в табл. 1 и 2. Для ванадатных апатитов замещение атомов кальция на атомы кадмия сопровождается уменьшением длин связей $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(3)}$, $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(2)}$, $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(3)b}$. С другой стороны, длина связи $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(1)}$ (самая длинная связь с шести атомов кислорода, которыми координирован атом металла второй неэквивалентной позиции) апатитов ряда $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$, при вышеупомянутых замещениях увеличивается. Кроме того, расстояние между атомом кадмия второй неэквивалентной позиции и первым неэквивалентным атомом кислорода $\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ больше $3,5 \text{ \AA}$, это значит, что для этого апатита $\text{Cd}_{(2)}$ координирован пятью атомами кислорода (а не шестью как для других апатитов). Для кадмиевого гидроксиапатита вышеуказанное расстояние равно $3,12 \text{ \AA}$, что также свидетельствует об очень слабом взаимодействии атома $\text{Cd}_{(2)}$ с $\text{O}_{(1)}$. При замещении всех атомов фтора на атомы хлора кальциевого и кадмиевого фтороапатитов длины связей $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(3)}$, $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(3)b}$ и $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(1)}$ увеличиваются, причём последние существенно больше, чем на $0,25 \text{ \AA}$. С другой стороны, длина связи $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(2)}$ уменьшается при вышеуказанных замещениях. Таким образом, можно отметить ещё одно отличие в поведении образования связей $\text{Me}_{(2)}-\text{O}$ между фосфатными и ванадатными апатитами. При замещении всех атомов фтора на атомы хлора фосфатных апатитов длины связей $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(3)b}$ уменьшаются, в то время как для ванадатных апатитов они увеличиваются [13]. Все остальные связи $\text{Me}_{(2)}-\text{O}$, а именно $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(3)}$, $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(1)}$, $\text{Me}_{(2)}-\text{O}_{(2)}$, фосфатных и ванадатных фтороапатитов ведут себя сходным образом при замещении всех атомов фтора на атомы хлора. Также отметим, что при замещении всех атомов фтора на гидроксильные группы в структуре ванадатных кальциевого и кадмиевого фтороапатитов длины свя-

зей $Me_{(2)}-O_{(1)}$ и $Me_{(2)}-O_{(2)}$ увеличиваются. Кроме того, исходя из данных таблиц, мы можем заключить, что аналогично до фосфатных апатитов, длины связей $Ca_{(2)}-X$ апатитов ряда $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, где $X = F, Cl, OH$, немного больше длин $Cd-X$ их кадмиевых аналогов. При этом разница в этих длинах связей для ванадатных апатитов оказалась несколько больше, чем для фосфатных. Длины связей $Me_{(2)}-X$ располагаются в следующем порядке по возрастанию на шкале длин $Me_{(2)}-F \rightarrow Me_{(2)}-O_{(OH)} \rightarrow Me_{(2)}-Cl$ (здесь также наблюдается совпадение тенденций для фосфатных и ванадатных апатитов). Также отметим, что при замещении всех фосфатных групп на ванадатные апатитов ряда $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, OH$, длины связей $Me_{(2)}-X$ несколько увеличиваются.

Согласно табл. 1 и 2, самой короткой связью $O-O_{(соседний тетраэдр)}$ ванадатных апатитов, аналогично фосфатным, есть связь $O_{(1)}-O_{(1)c}$. Таким образом, взаимодействие между различными кислородными тетраэдрами осуществляется преимущественно посредством взаимодействий $O_{(1)}-O_{(1)c}$. Мы видим, что для всех исследуемых нами ванадатных апатитов, кроме $Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$, эта связь оказалась несколько меньше, чем самая длинная связь $O-O$ в рамках отдельного VO_4 -тетраэдра. Это означает, что вклад взаимодействия между различными кислородными тетраэдрами в суммарное взаимодействие $O-O$ будет существенным (в отличие от фосфатных апатитов), поэтому о слабовзаимодействующих VO_4 -тетраэдрах уже говорить не приходится. Для апатитов ряда $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, OH$, расположение связей $O-O_{(соседний тетраэдр)}$ на шкале длин по возрастанию различное для разных типов апатитов. Поэтому замещение как атомов кальция на атомы кадмия, так и всех анионов, расположенных на осях c , анионами другого типа приводит к пространственной переориентации VO_4 -тетраэдров друг относительно друга. Также отметим, что длина связи $Me_{(2)}-V$ в ванадатных апатитах оказалась меньше длин $Me_{(2)}-P$ в соответствующих фосфатных аналогах. Более того, расстояния между $Me_{(2)}-V$ всех исследованных нами ванадатных апатитов, кроме $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$, оказались меньше, чем $3,1 \text{ \AA}$. Это значит, что в этих апатитах присутствует небольшое взаимодействие $V-Me_{(2)}$. Также отметим, что расстояния $V-O_{(2)(соседний тетраэдр)}$ для кальциевого и кадмиевого фтороapatитов, а также кадмиевого хлорапатита также оказались меньше $3,1 \text{ \AA}$, что означает увеличение взаимодействия между соседними кислородными тетраэдрами для ванадатных апатитов в сравнении с их фосфатными аналогами.

Аналогично фосфатным апатитам, длина связи $Me_{(2)}-H$ ванадатных апатитов также в среднем равна $2,63 \text{ \AA}$ и почти одинакова как для всех кальциевых апатитов, так и для кадмиевых. Это означает, что атом водорода гидроксиапатитов существенным образом взаимодействует с атомами кальция (атомами кадмия для кадмиевых

апатитов) второй неэквивалентной позиции. Более того, расстояния $O_{(3)}-H$ как фосфатных, так и ванадатных апатитов оказались меньше $3,1 \text{ \AA}$. Это означает, что небольшое взаимодействие атома водорода с атомами кислорода кислородных тетраэдров присутствует в этих соединениях.

Получены структурные данные апатитов вида $Me_{10}(AsO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl$, и соединения $Ca_{10}(AsO_4)_6Br_2$, которые представлены в табл. 1. Аналогичные данные арсенатных кальциевого и кадмиевого гидроксиапатитов представлены в табл. 2. Данные этих таблиц показывают, что в среднем длина связи $As-O$ арсенатных апатитов немного меньше средней длины связи $V-O$ ванадатных апатитов, но разница этих длин связей очень мала, в пределах $0,03 \text{ \AA}$. Этот факт коррелирует с данными о длинах связи $As-O$ и $V-O$ изолированных AsO_4 - и VO_4 -тетраэдров. Расположение длин связей $As-O$ по возрастанию на шкале длин следующее: $As-O_{(1)} \rightarrow As-O_{(3)} \rightarrow As-O_{(2)}$, и оно одинаково для кальциевых и кадмиевых апатитов. Это значит, что самой короткой $As-O$ -связью есть $As-O_{(1)}$, а самой длинной — $As-O_{(2)}$. И это правило полностью идентично поведению связей $P-O$ фосфатных апатитов и $V-O$ кадмиевых ванадатных апатитов. Расположение длин связей $O-O$ кислородных тетраэдров всех исследуемых нами арсенатных апатитов, кроме кальциевых хлор- и бромапатитов, на шкале длин по возрастанию одинаково, а именно $O_{(3)}-O_{(3)} \rightarrow O_{(2)}-O_{(3)} \rightarrow O_{(1)}-O_{(3)} \rightarrow O_{(1)}-O_{(2)}$. Причины не попадания под эту тенденцию кальциевых хлорапатита и бромапатита различны. Так замещение всех атомов фтора на атомы хлора в $Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$ приводит к существенному увеличению объема элементарной ячейки (аналогично $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$). Это определяет тот факт, что $Ca_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ стоит особо в ряду арсенатных апатитов (аналогично $Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$ в ряду ванадиевых апатитов). С другой стороны, замещение всех атомов фтора на атомы брома в $Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$ приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, притом, что объем, занимаемый атомом фтора, существенно меньше объема, занимаемого атомом брома. Вышеуказанный факт говорит о принадлежности $Ca_{10}(AsO_4)_6Br_2$ к группе апатитов, к которой принадлежит кадмиевый фосфатный бромапатит.

Для арсенатных гидроксиапатитов кальция и кадмия разницы в длинах связей $O_{(1)}-O_{(3)}$ и $O_{(1)}-O_{(4)}$, а также $O_{(2)}-O_{(3)}$ и $O_{(2)}-O_{(4)}$ очень малы (в пределах $0,015 \text{ \AA}$). А это значит, что влияние отсутствия сферической симметричности гидроксильной группы в отличие от изолированных атомов хлора, фтора или брома, приводит лишь к небольшому воздействию на структуру арсенатных гидроксиапатитов.

Тенденции для длин связей $Ca_{(1)}-O$ арсенатных фтороапатитов кальция и кадмия при замещении всех атомов фтора на атомы хлора несколько отличаются от аналогичных тенденций фосфатных и ванадатных апатитов. Так вышеуказанные замещения приводят к

увеличению длин связей $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$ и $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(3)}$ и к уменьшению длин связей $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$. Полностью аналогичная тенденция поведения длин связей $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}$ для кальциевого и кадмиевого гидроксипатитов при замещении всех гидроксильных групп на атомы хлора (это означает, что эти замещения сопровождаются увеличением длин $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$ и $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(3)}$ и уменьшением $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$). Для всех кальциевых апатитов ряда $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$, замещения всех ванадатных групп на арсенатные сопровождаются уменьшением всех длин связей $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}$. Для кадмиевых апатитов это правило не является справедливым. Так для $\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ замещения всех ванадатных тетраэдров на арсенатные сопровождаются увеличениями длин связей $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$ и $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$. С другой стороны, для соединений $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ замещения всех фосфатных групп на арсенатные приводит к уменьшению длин $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$ и увеличению длин связей $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$ и $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(3)}$.

Аналогично фосфатным и ванадатным апатитам при замещении всех атомов кальция на атомы кадмия арсенатных апатитов длины связей $\text{Me}_{(2)}\text{-X}$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{O}_{(\text{OH})}$, несколько уменьшаются. Также аналогично фосфатным и ванадатным апатитам, длины связей для Me-X арсенатных апатитов увеличиваются в ряду $\text{Me}_{(2)}\text{-F} \rightarrow \text{Me}_{(2)}\text{-O}_{(\text{OH})} \rightarrow \text{Me}_{(2)}\text{-Cl}$.

Данные таблиц 1 и 2 показывают, что взаимодействие между тетраэдрическими комплексами осуществляется главным образом с помощью взаимодействия $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(1)(\text{соседний тетраэдр})}$, поскольку длина связи $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$ всех исследованных нами арсенатных апатитов оказалась самой меньшей из всех связей $\text{O-O}_{(\text{соседний тетраэдр})}$. Данное правило справедливо также для фосфатных и ванадатных апатитов. Поэтому мы можем заключить, что для апатитов ряда $\text{Me}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{Me} = \text{Ca}$ и Cd , $\text{Z} = \text{P}, \text{V}$ или As , а $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ основной вклад во взаимодействия между тетраэдрическими комплексами вносят $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$ взаимодействия. Более того, для всех исследуемых нами арсенатных апатитов, кроме кальциевых хлор- и бромапатита, длина связи $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(1)(\text{соседний тетраэдр})}$ оказалась меньше длин связей $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$ и $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(3)}$ в рамках отдельного AsO_4 -тетраэдра. Это значит, что для арсенатных апатитов, аналогично ванадатным, взаимодействия $\text{O-O}_{(\text{соседний тетраэдр})}$ вносят существенный вклад во взаимодействия O-O , и ими нельзя пренебречь.

Для всех исследуемых нами кальциевых арсенатных апатитов, а также $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$, следующая по длине после $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(1)c}$ -связь $\text{O-O}_{(\text{соседний тетраэдр})}$ оказалась больше любой связи O-O в рамках отдельного AsO_4 -тетраэдра. С другой стороны, для $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$ длины связи $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(3)c}$ также оказалась короткими и меньше по длине, чем $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$ и $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(3)}$. Другими словами, взаимодействие между кислородными тетраэдрами $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$ более сильно выражено в сравнении с другими ар-

сенатными апатитами. Этот факт определяется малыми объёмами элементарных ячеек соединений $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$. Длины связей $\text{O}-\text{O}_{(\text{соседний тетраэдр})}$ располагаются на шкале длин в разном порядке для различных арсенатных апатитов. Это свидетельствует о пространственной переориентации кислородных тетраэдров друг относительно друга при замещениях всех атомов кальция на атомы кадмия или анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка, анионами другого типа. Тем не менее, некоторые общие тенденции для длин связей $\text{O}-\text{O}_{(\text{соседний тетраэдр})}$ мы можем наблюдать: из всех длин связей $\text{O}_{(1)}-\text{O}_{(1)c}$, $\text{O}_{(1)}-\text{O}_{(3)c}$, $\text{O}_{(2)}-\text{O}_{(3)c}$, $\text{O}_{(2)}-\text{O}_{(2)c}$, $\text{O}_{(3)}-\text{O}_{(3)c}$ апатитов ряда $\text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{Me} = \text{Ca}$ и Cd , а $\text{X} = \text{F}$, Cl , OH , самой длинной связью является $\text{O}_{(3)}-\text{O}_{(3)c}$, а самой короткой — $\text{O}_{(1)}-\text{O}_{(1)c}$.

4. ВЫВОДЫ

Установлено, что для всех кальциевых апатитов ряда $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{F}$, Cl , OH , замещение всех ванадатных групп на арсенатные сопровождается уменьшением всех длин связей $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}$. Установлено, что для апатитов ряда $\text{Me}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{F}$, Cl , OH , $\text{Z} = \text{V}$, As , а $\text{Me} = \text{Ca}$ или Cd , самой короткой связью $\text{O}-\text{O}_{(\text{соседний тетраэдр})}$ является связь $\text{O}_{(1)}-\text{O}_{(1)c}$. Поэтому можно заключить, что для апатитов вышеупомянутого ряда основной вклад во взаимодействия между тетраэдрическими комплексами вносят $\text{O}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$ -взаимодействия. Установлено, что в ряду соединений $\text{Me}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{ZO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{Cl}_2$, где $\text{Me} = \text{Ca}$ или Cd , а $\text{Z} = \text{V}$ или As , длины связей $\text{Me}_{(2)}-\text{X}$, где $\text{X} = \text{F}$, Cl , $\text{O}_{(\text{OH})}$, увеличиваются. Для всех кальциевых апатитов ряда $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{F}$, Cl , OH , замещение всех ванадатных групп на арсенатные сопровождается уменьшением всех длин связей $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. K. Sato, Y. Suetsugu, and J. Tanaka, *Journal of Colloid and Interface Science*, **224**, No. 1: 23 (2000).
2. J. Y. Kim, R. R. Fenton, B. A. Hunter et al., *Australian Journal of Chemistry*, **53**, No. 8: 679 (2000).
3. P. A. Henning, M. Moustiakimov, and S. Lidin, *Journal of Solid State Chemistry*, **150**, No. 1: 154 (2000).
4. J. C. Elliot, *Studies in Inorganic Chemistry* (Amsterdam: Elsevier: 1994).
5. M. Greenblatt and J. H. Pifer, *J. Chem. Phys.*, **66**, No. 2: 559 (1997).
6. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
7. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**: 5188 (1976).
8. V. L. Karbovskiy, A. P. Soroka, V. Kh. Kasiyanenko, and V. A. Zuev, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 1: 39 (2013) (in Russian).