

Ю. А. Загородний, В. Л. Карбовский, академик НАН Украины  
А. П. Шпак

## Электронная структура гидроксилapatита бария $Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

*Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії в поєднанні з теоретичними розрахунками вивчено вплив ізоморфного заміщення  $Ba \rightarrow Ca$  на електронну структуру гідроксилapatиту. Показано, що для апатиту барію зберігається та сама тенденція формування валентної смуги, що й для кальцієвого та стронцієвого апатитів, яка при ізоморфних заміщеннях  $Ba \rightarrow Ca$  зумовлює збільшення іонної складової хімічного зв'язку барію з іонами кисню та звуження валентної смуги для барієвого апатиту. Виявлені істотні відмінності в ступені іонності хімічного зв'язку аніонів кисню з катіонами барію, які перебувають у двох нееквівалентних кристалографічних позиціях. Встановлено, що взаємодія в підґратці металу здійснюється переважно між атомами барію, які перебувають у другій кристалографічній позиції, за участю атомів кисню гідроксильної групи.*

Исследование соединений апатитового ряда на сегодня остается весьма актуальной научной задачей в связи с расширением их практического применения, в частности, на области наномедицины и проблем долгосрочных космических полетов. Установление общих закономерностей формирования заполненной части валентной полосы апатитов может стать предпосылкой для спектрально направленного синтеза соединений с необходимым набором физико-химических свойств. Исследование изоморфных замещений в апатитах может дать ответ на вопрос о структурно обусловленных свойствах соединений. В связи с этим целью данной работы было теоретическое и экспериментальное исследование изменений в электронной структуре апатита при изоморфном замещении кальция барием. В качестве экспериментальной методики применялась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, которая является наиболее прямой методикой определения электронной структуры химических соединений и в сочетании с квантовомеханическим моделированием в ЛМТО приближении позволяет выявить особенности формирования электронной структуры бариевого апатита.

**Материалы и методы исследования.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на фотоэлектронном спектрометре фирмы "JEOL" — "JSPM-4610" с использованием монохроматического  $Al K_{\alpha}$  (1486,6 эВ) рентгеновского источника. Во время проведения эксперимента вакуум в аналитической камере составлял  $10^{-8}$  Па, точность определения энергии связи 0,1 эВ. Исследуемый образец апатита бария представлял собой дисперсный порошок, запрессованный в таблетку. Для отвода заряда, скапливающегося на непроводящем образце во время эксперимента, на его поверхность был нанесен тонкий слой золота. Калибровка рентгеновских фотоэлектронных спектров проводилась по энергии связи Au 4f линии золота, нанесенного на его поверхность, что позволило получить достаточно высокую точность определения энергий связи электронов для элементов непроводящего образца апатита бария, которые совместно с данными для кальциевого апатита [1] приведены в табл. 1.

Следует отметить, что спектр валентной полосы имеет слабо выраженную структуру ввиду малого сечения фотоионизации валентных электронов для используемого излучения, однако достаточно хорошо согласуется с расчетными ППС. Самосогласованный расчет электронной структуры, полной и парциальной плотностей состояний проводился методом

ЛМТО. В процедуру самосогласования включалась зарядовая плотность остовных состояний. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось улучшенным методом тетраэдров на сетке, соответствующей 3375 опорным точкам.

Общие особенности валентной полосы гидроксилapatита бария приведены на рис. 1, *а*, на котором в единой энергетической шкале совмещены расчетные данные ППС с рентгеновским фотоэлектронным спектром валентной полосы. Для изучения отличий в формировании электронной структуры, возникающих при переходе от кальциевого апатита к апатиту бария, на рис. 1, *б* представлены расчетные данные ППС для кальциевого апатита [2].

**Результаты исследования и их обсуждение.** Одним из основных отличий электронной структуры апатита бария  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  от кальциевого апатита, которое следует из сравнения расчетных ППС для данных соединений, является увеличение ионной составляющей химической связи катиона бария с ионами кислорода, принадлежащих как к  $\text{PO}_4$  тетраэдрам так и к  $\text{OH}$  группе, что свидетельствует об увеличении кулоновских взаимодействий в кристалле Ва-ГАП и приводит к сужению валентной полосы [3] для бариевого апатита. Экспериментально обнаруженное смещение энергий связи внутренних электронов бария (см. табл. 1) говорит о существенном перераспределении заряда при формировании кристалла бариевого гидроксилapatита. Так как потеря заряда нейтральным атомом в общем случае приводит к увеличению энергии связи внутренних электронов, ослабление энергии связи внутренних электронных уровней бария наряду с тем, что перенос заряда с бария на кислород не вызывает сомнений, нуждается в более детальном рассмотрении.

Основным состоянием для бария является  $[\text{Xe}]6s^2$  и первое возбужденное состояние,  $[\text{Xe}]5d6s$ , находится выше на 1,2 эВ, тогда как основное состояние  $\text{Ba}^+ - [\text{Xe}]6s$  и возбужденное  $[\text{Xe}]5d$  находится выше лишь на 0,6 эВ. Столь небольшое различие подразумевает гибридизацию  $6s$ - $5d$  электронов в твердых телах. Более того, так как уменьшение электронной плотности валентных электронов приводит к сокращению разности энергий, очевидно ожидать увеличения электронной плотности на  $d$ -орбитали в соединениях, в которых Ва является катионом. Возросшая  $d$ -плотность таким образом проявляет себя в сдвиге энергии связи внутренних уровней. В связи с тем, что  $5d$  электроны более локализованы, чем  $6s$  (для атома бария радиус  $5d$  орбитали составляет только 60% от радиуса  $6s$  орбитали), они испытывают более сильное кулоновское взаимодействие с остовными уровнями и таким образом перенос заряда с  $6s$  на  $5d$  орбитали приводит к уменьшению энергии связи остовных электронов [4]. Заселение пространственно более локализованных орбиталей будет тем выгодней, чем сильнее кулоновское взаимодействие между внешними электронами бария и электронами кислорода в его окружении, т. е. чем больше заряд на атоме кислорода. Таким образом, существенное уменьшение энергий связи для электронов остовных уровней бария и уменьшение энергии связи для  $1s$  электронов кислорода (см. табл. 1) свидетельствует о наличии большого отрицательного заряда на кислороде и соответственно может

Таблица 1. Энергия связи электронов  $E_b$ , эВ остовных уровней атомов

Атомные орбитали	Соединение			
	$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Ba	O
O1s	530	531,2	...	532
Ba 4d <sub>5/2</sub>	88,9	...	90,0	...
3/2	91,4		92,6	
Ba 3d <sub>5/2</sub>	779,3	...	780,5	...
P2p	132,2	133,3	...	...

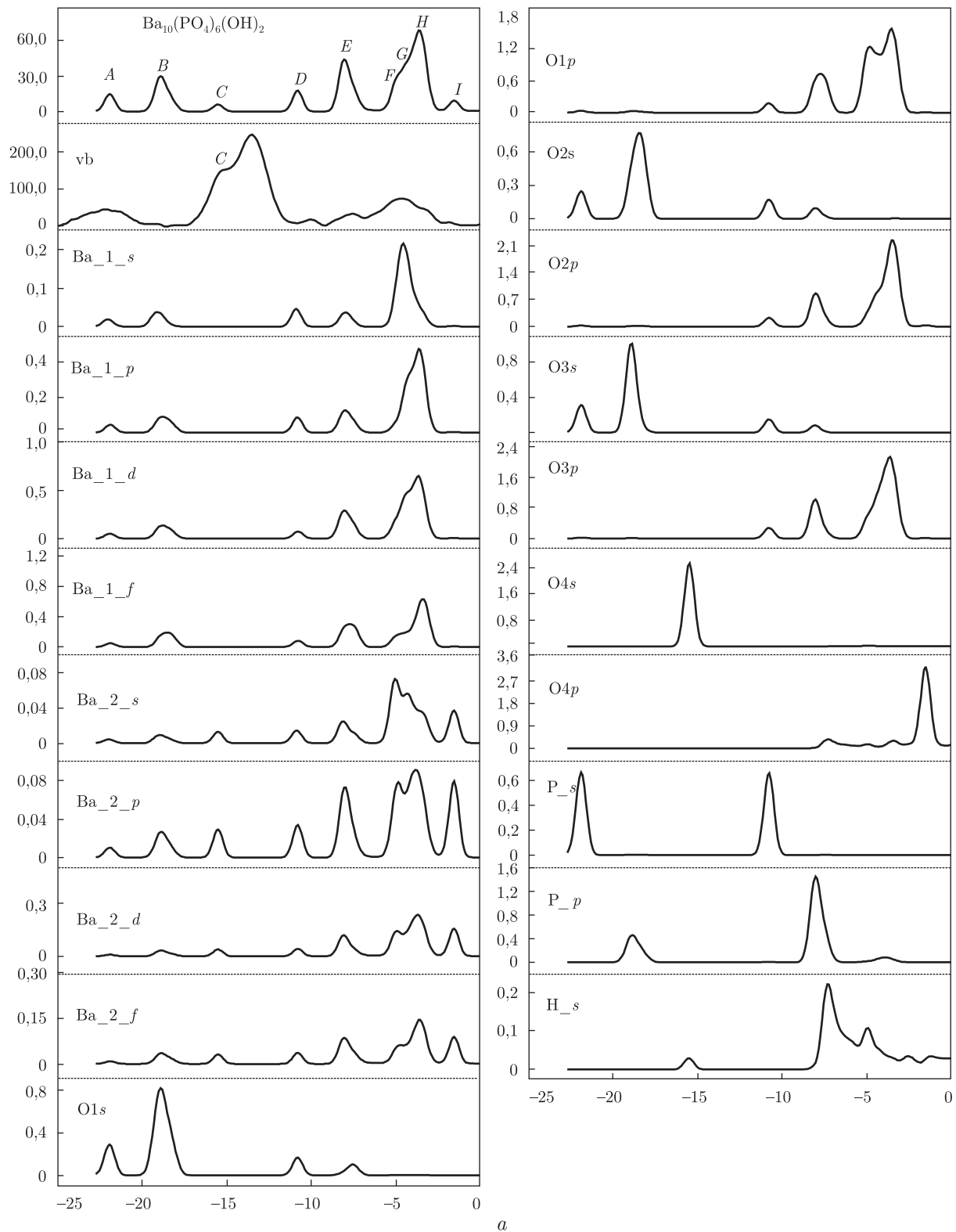


Рис. 1. Полная и парциальные плотности состояний  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (а) и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (б)

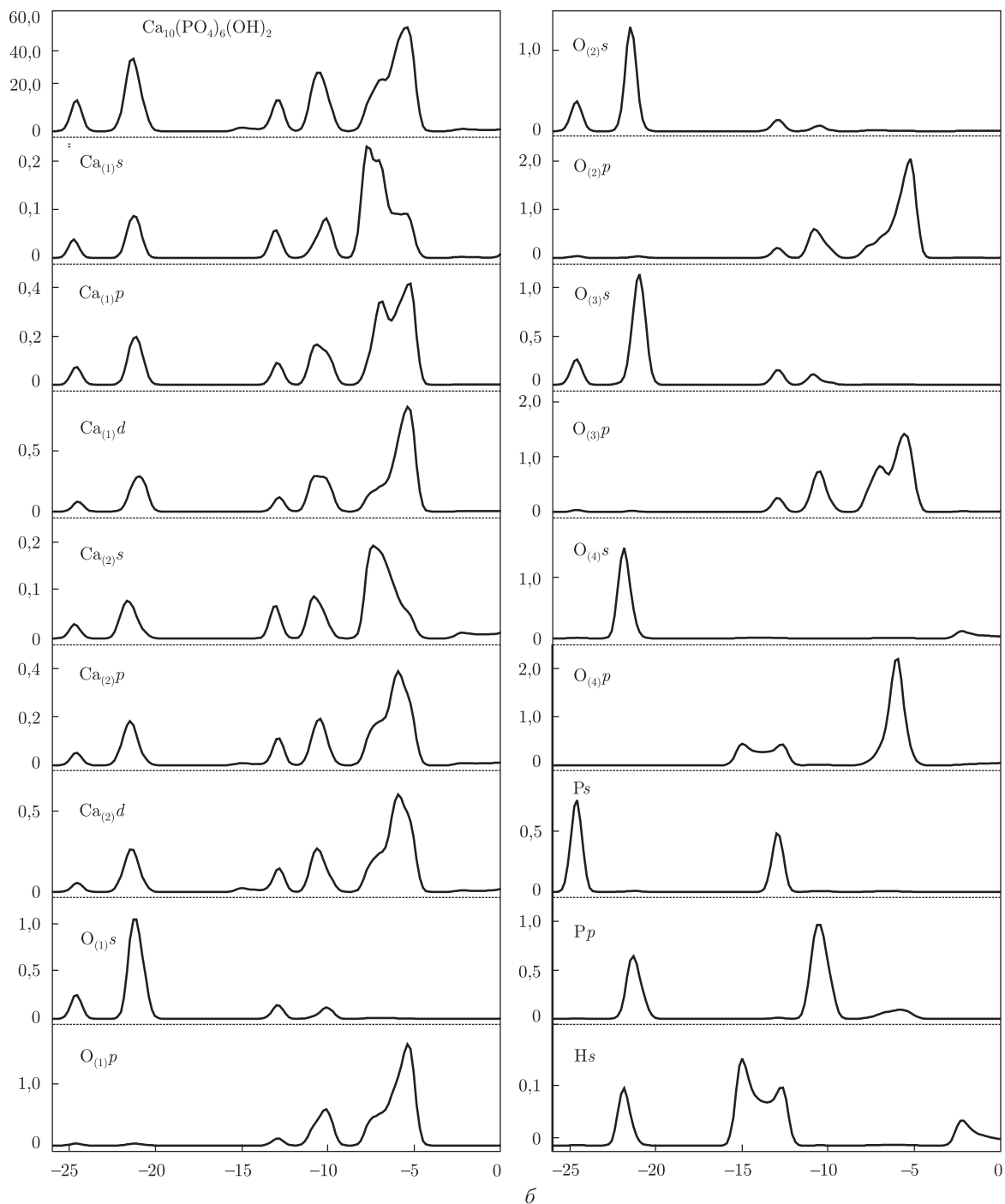


Рис. 1. Продолжение

служить экспериментальным подтверждением сильной ионной составляющей химической связи Ва-О в кристалле гидроксилapatита бария.

Ионная составляющая химической связи бария, находящегося во второй позиции [5] с кислородом ОН-групп, является существенно более выраженной и, возможно, может

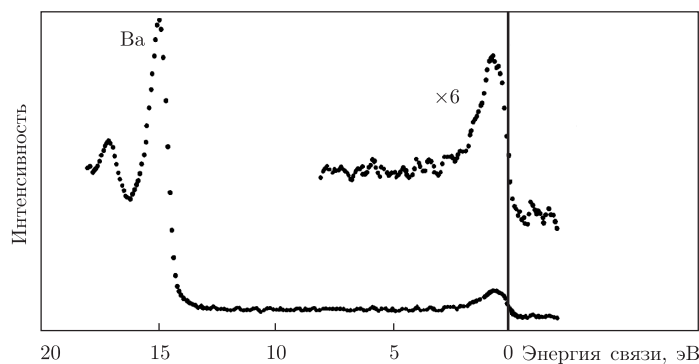


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной полосы металлического бария (рисунок взят из работы [4])

способствовать увеличению подвижности ОН групп вдоль оси  $c$  и соответственно приводить к увеличению ионной проводимости вдоль этой оси. Косвенным экспериментальным подтверждением отличия в степени ионности связи бария, находящегося в различных кристаллографических позициях, с кислородом может служить ярко выраженная особенность на рентгеновском фотоэмиссионном спектре валентной полосы. Данной особенности соответствует пик С на ППС, который формируется в основном  $s$ -электронами кислорода ОН-групп с некоторым участием валентных электронов  $Ba_{(2)}$ . При этом  $s$ -электроны кислорода ОН-групп оказываются существенно сдвинутыми в сторону более высоких энергий по сравнению с  $s$ -электронами кислорода  $PO_4$  тетраэдров, что, в силу небольшой электронной плотности у бария на этом энергетическом уровне, может говорить о существенно большей экранировке полуостовного  $s$ -уровня кислорода ОН-групп и, таким образом, подтверждает отличие в силе ионности связи между  $Ba_{(1)}$  и кислородом из  $PO_4$  тетраэдров и между  $Ba_{(2)}$  и кислородом, принадлежащим гидроксильной группе.

Следует отметить отсутствие данной особенности для кальциевых апатитов, у которых полуостовные  $s$ -электроны кислорода имеют приблизительно равные энергии связи для кислорода, находящегося в различных позициях.

Энергетическому уровню, отвечающему за связь бария с кислородом ОН-групп, соответствует пик I на кривой ППС (см. рис. 1,  $a$ ). Присутствие особенности в этой области на рентгеновском фотоэмиссионном спектре для металлического бария (рис. 2) [4] говорит о возможности металл-металл взаимодействия, которое в силу того, что прямое взаимодействие между атомами бария в структуре апатита исключено атомным строением, осуществляется с некоторой долей опосредования через атомы кислорода  $Ba-O-Ba$ . Как видно из рис. 1,  $a$ , особенности в парциальных кривых плотностей состояний, соответствующие пику I ППС, наблюдаются на кривых бария, находящегося в обеих кристаллографических позициях, при этом особенности в  $Ba_{(1)}$  имеют значительно меньшую интенсивность по сравнению с  $Ba_{(2)}$ , что может свидетельствовать о значительно большем участии атомов  $Ba_{(2)}$  в связи. Также следует отметить, что вклад от  $Ba_{(1)}$  значительно меньше вклада кальция, находящегося в той же позиции для кальциевого апатита.

Таким образом, из вышеизложенного можно заключить, что взаимодействие в подрешетке металла существует преимущественно между атомами в  $Ba_{(2)}$  позициях с участием атомов кислорода из гидроксильной группы, состояния которых формируют потолок валентной полосы.

Пики F — H ППС формируются в основном валентными состояниями бария и р-состояниями кислорода, принадлежащего PO<sub>4</sub> тетраэдрам. При этом участие в химической связи бария, находящегося в первой кристаллографической позиции, существенно более выражено, чем для бария во второй позиции.

Так как прямая связь P-Ba в апатите не присутствует, связь с ионами бария может осуществляться только опосредованно через кислород P-O-Ba. Этому соответствуют особенности D и E на ППС, что может свидетельствовать о такого рода связи. Обнаруженное в результате эксперимента уменьшение энергии связи 2p электронов фосфора для бариевого апатита по сравнению с кальциевым (см. табл. 1) может быть приписано увеличению ковалентности P—O связи в PO<sub>4</sub> тетраэдре, вызванное тем, что связь Ba—O является более ионной по сравнению с Ca—O.

Два пика A и B у дна валентной полосы формируются в основном полуостовными s-состояниями кислорода PO<sub>4</sub> тетраэдров с некоторым участием s- и p-состояний фосфора.

Таким образом, можно заключить, что для апатита бария сохраняется та же тенденция формирования заполненной части валентной полосы, которая, как и в случае кальциевого и стронциевого апатитов, имеет выраженный зонный характер.

Особенностью электронного строения бариевого апатита является увеличение ионной составляющей химсвязи в общем балансе зарядовой компенсаторности, в частности, за счет взаимодействия Ba—O.

Значительные отличия наблюдаются и в характере межатомных взаимодействий вдоль главной оси кристалла, что, по-видимому, связано с различным механизмом зарождения d-состояний кальция и бария.

1. *Eighth T. T., Kinner A. E., Shaw E. L. et al.* Hydroxylapatite (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH) Characterization by XPS: An Environmentally Important Secondary Mineral // Surface Science Spectra. – 1999. – 6, is. 1–4. – P. 193.
2. *Карбовский В. Л.* Электронное и атомное строение апатитов и апатитоподобных структур: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Киев, 2005. – 38 с.
3. *Skorodumova N. V., Hermansson K., Johansson B.* Structural and electronic properties of the (100) surface and bulk of alkaline-earth metal oxides // Phys. Rev. B. – 2005. – 72. – P. 125414.
4. *Preil M. E., Fischer J. E., DiCenzo S. B. et al.* Barium intra-atomic reconfiguration in BaC<sub>6</sub>. – Ibid. – 1984. – 30. – P. 3536.
5. *Каназава Т.* Неорганические фосфатные материалы. – Киев: Наук. думка, 1998. – 297 с.

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова  
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 16.06.2008

## **Yu.A. Zagorodny, V.L. Karbovsky, Academician of the NAS of Ukraine A.P. Shpak** **Electronic structure of barium hydroxyapatite Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>**

*X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and theoretical calculations are combined in order to study the influences of isomorphous Ba → Ca substitutions on the electronic structure of hydroxyapatite. We have found that the valence band formation of barium apatite displays similarities with that of calcium and strontium apatites. The isomorphous substitution of calcium by barium leads to an increase in the bond ionicity of barium with oxygen ions and to narrowing the valence band of barium apatite. Essential differences in the bond ionicities for barium cations occupying two nonequivalent crystallographic sites are revealed. It is established that the interaction in the metal sublattice occurs mainly between barium atoms occupying Ba2(II) sites with participation of the oxygen atoms of hydroxyl groups.*