



УДК 535.33/34

© 2010

В. Л. Карбовский, А. П. Сорока,
академик НАН Украины А. П. Шпак, В. Х. Касияненко,
Н. А. Курган

Квантовомеханические расчеты электронного строения и атомной архитектуры апатитов кальция и кадмия

Повнопотенціальним методом ППВ + ло досліджено електронну будову сполук $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ і Cd , а $X = F, Cl, Br, OH$. Встановлено, що структура і енергетичне положення особливостей повних і парціальних густин станів апатитів кадмію значно чутливіша до ізоморфних заміщень фтора на хлор, бром і гідроксил в порівнянні з апатитами кальцію. Показана перевага структури $R\bar{6}_3/m$ для $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ та $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ порівняно з $R\bar{6}_3$. Для хлоро- і фтороапатитів спостерігалася слабка залежність сумарної енергії елементарної комірки від положення аніона на осі c в межах просторової групи $R\bar{6}_3$, що підтверджує лабільність структури апатитів кальцію відносно цієї позиції.

Соединения группы апатитов ($Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, где Me^{n+} , $n = 1-3$; Z^{m+} , $m = 1-3$; X^{k-} — электроотрицательный элемент) 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]. На сегодняшний день существует множество работ по исследованию структуры, свойств и электронного строения апатитов экспериментальными методами, однако, полное описание закономерностей изоморфизма апатитов достижимо только путем сопоставления экспериментальных данных с теоретическими расчетами.

Основной целью этих исследований был теоретический расчет электронного строения соединений $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, Br, OH$, методом полнопотенциального ППВ + ло с набором базисных функций ППВ + ло + ЛО (APW + lo + LO) и учетом релаксации атомных позиций. Для обменнокорреляционной части потенциала использовался метод обобщенного градиентного приближения (GGA) [6]. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на сетке 2-2-3 с центром в точке Γ (4 неэквивалентные k -точки) [7]. Для гидроксилapatитов использовалась сетка 2-1-3, что соответствует такой же плотности

k-точек в обратном пространстве. Для расчета релаксации атомных позиций применялись начальные координаты атомных позиций из работы [8]. При расчете молекулярных уровней изолированной молекулы PO_4 использовалась кубическая решетка с параметром элементарной ячейки $a = 16 \text{ \AA}$.

Полные плотности электронных состояний исследуемых соединений апатитного ряда $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{Me} = \text{Ca}$ и Cd , а $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$ представлены на рис. 1. Сопоставление расчетных данных показало общие закономерности формирования заполненной части валентной полосы исследуемых соединений, которая имеет выраженный зонный характер с различной протяженностью отдельных подполос. Выявлены две разделяемые по энергии структурные области — верхняя часть валентной полосы и нижняя часть валентной полосы — субвалентные состояния. Для кадмиевых апатитов отмечается некоторое уширение особенностей в “прифермиевской” области, обусловленное вкладом $4d$ состояний кадмия. Для бромоапатитов кальция и кадмия по сравнению с хлор, фтор и гидроксил аналогами наблюдаются некоторые изменения в области субвалентных состояний. Скорее всего, это связано с большими расстояниями между $\text{O } 2s$ уровнями разных неэквивалентных атомов кислорода из PO_4 тетраэдров.

Как показано ранее [9–11], главные особенности кривой ППС определяются кислородными состояниями тетраэдрической подрешетки. В связи с этим рассмотрим детально электронное строение PO_4 тетраэдров в апатитах. В первом приближении тетраэдры $(\text{PO}_4)^{3-}$ можно рассматривать как отдельные молекулы, симметрия которых искажена влиянием решетки в целом. В свободном состоянии они представляют собой тетраэдры PO_4^{3-} с длиной $\text{P}-\text{O}$ связи равной $1,55 \text{ \AA}$ и точечной группой T_d . Под влиянием кристаллического поля решетки происходит искажение молекулы и симметрия аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$ снижается от T_d до C_s . Для исследованных апатитов проведен расчет релаксации атомных позиций в пределах пространственной группы $P6_3/m$, следовательно, симметрия $(\text{PO}_4)^{3-}$ тетраэдров соответствует точечной группе C_s . Исключение составляют гидроксилатапатиты, которые имеют пространственную группу $P2_1/b$, что приводит к снижению симметрии аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$ от T_d до C_1 . Результаты расчета длин связей $\text{P}-\text{O}$ в $(\text{PO}_4)^{3-}$ тетраэдрах исследуемых соединений (табл. 1) показывают равные длины связей $\text{P}-\text{O}(2)$ и $\text{P}-\text{O}(3)$ для соединений $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{Me} = \text{Ca}$ и Cd , а $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$, что подтверждает соответствие симметрии $(\text{PO}_4)^{3-}$ тетраэдра точечной группе C_s . Для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ наблюдается разница между $\text{P}-\text{O}(2)$ и $\text{P}-\text{O}(3)$ связями, т. е. точечная группа $(\text{PO}_4)^{3-}$ тетраэдра в гидроксилатапатите кальция соответствует C_1 .

Судить о природе $\text{P}-\text{O}$ связи в PO_4^{3-} тетраэдре можно по изменению, в результате гибридизации, энергетического расстояния $\text{P } s-\text{O } 2s$ и происходящим при этом изменении электронных плотностей состояний (табл. 2). Для изолированного PO_4^{3-} тетраэдра отношение плотностей $\text{O } s/\text{O } p$ больше, чем для PO_4^{3-} тетраэдров исследуемых апатитов. Этот факт, а также образование в результате гибридизации $\text{P } 3p, 3s$ и $\text{O } 2s, 2p$ энергетических

Таблица 1. Длины $\text{P}-\text{O}$ связей в $(\text{PO}_4)^{3-}$ тетраэдрах с учетом релаксации атомных позиций

Соединение	$\text{P}-\text{O}(1), \text{ \AA}$	$\text{P}-\text{O}(2), \text{ \AA}$	$\text{P}-\text{O}(3), \text{ \AA}$	$\text{P}-\text{O}(4), \text{ \AA}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,53524	1,54338	1,54338	1,54731
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	1,54952	1,55207	1,55207	1,56431
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,55401	1,55848	1,55860	1,55686
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,55386	1,54286	1,54286	1,56995
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	1,54601	1,54622	1,54622	1,58148

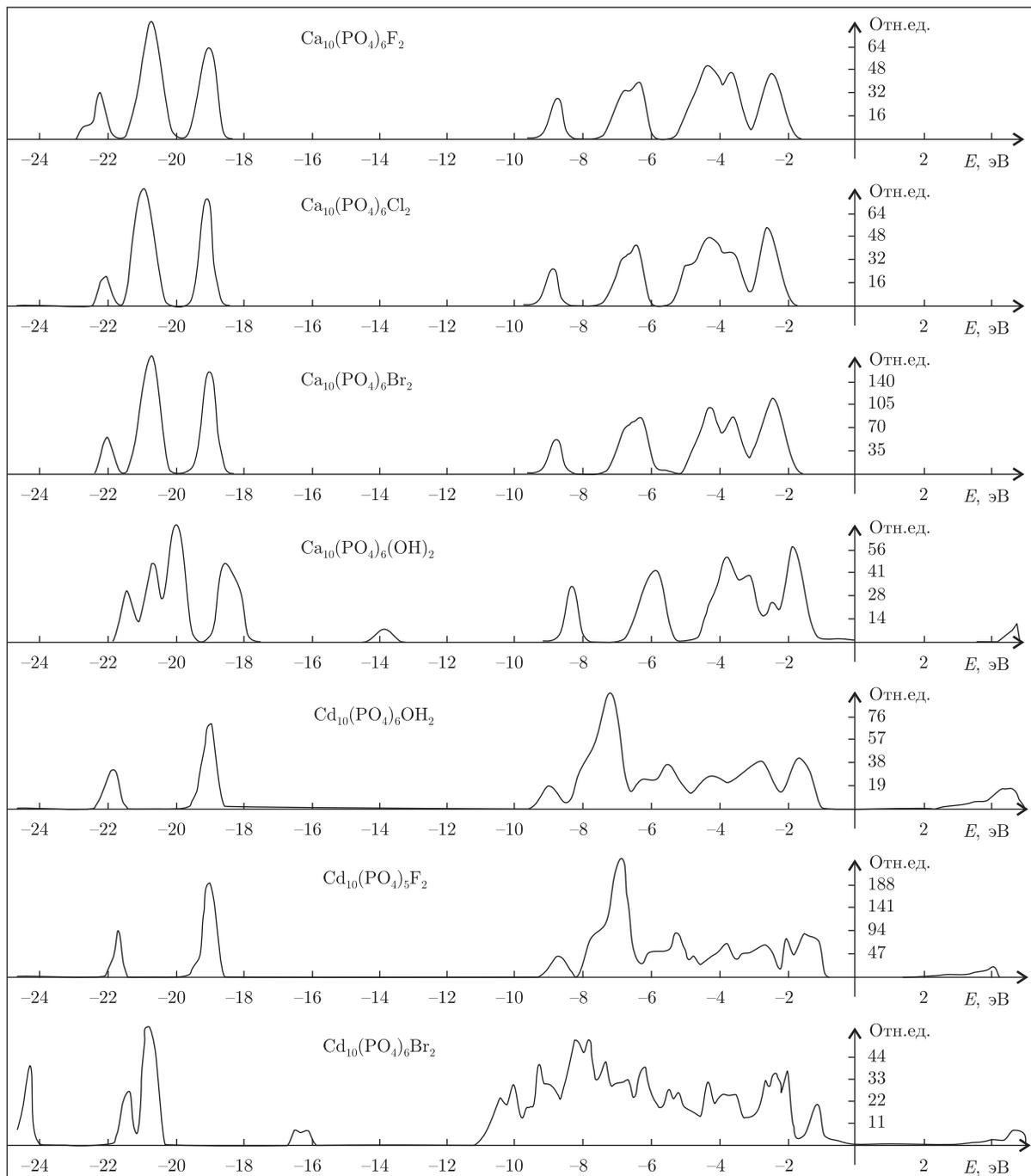


Рис. 1. Полные плотности состояний исследуемых соединений

уровней, сравнимых по величине с атомными уровнями, свидетельствует о ковалентном характере образующихся P–O связей.

Для кадмиевых апатитов $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br})_2$ наблюдается тенденция к значительному изменению энергетических расстояний P 3s(n) – O 2s и P 3p – O 2s при варьировании типа аниона на оси c (см. табл. 2). Кальциевые апатиты, напротив, проявля-

ют лабильность относительно изоморфного замещения в этих позициях. Таким образом, на основании полученных данных можно утверждать, что электронные плотности Р 3s, Р 3p и О 2s состояний апатитов кальция менее чувствительны к изоморфному замещению в анионной группе, чем апатитов кадмия.

Для полного описания электронного строения исследуемых соединений был проведен анализ данных о ширине энергетической щели (табл. 3) и расчет структуры апатитов из энергетических предпосылок.

Анализ полученных данных о ширине энергетической щели показал, что в случае апатитов кальция расчетные данные близки к экспериментальным значениям, а для апатитов кадмия расчетные значения меньше экспериментальных, что, скорее всего, связано с плохой адаптацией расчетов в рамках теории функционала плотности к расчету возбужденных состояний [12].

Расчет атомной структуры апатитов из энергетических предпосылок был применен для апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. Общеизвестно [1, 2], что пространственную группу апатитов определяют положения анионов по оси *c*. Если анионы занимают положения $c_1 = 0,0$, $c_2 = 0,5$ или $c_1 = 0,25$, $c_2 = 0,75$, то группа $P6_3/m$. Если $c_1 - c_2 = 0,5$, а c_1 не равно ни одному из вышеперечисленных значений, то группа $P6_3$. В противном случае — группа $P2_1/b$. Таким образом, фтор, хлор и бром апатиты формально могут принадлежать ко всем трем вышеперечисленным группам, а гидроксил апатиты — только к $P6_3$ или $P2_1/b$. Из энергетических предпосылок было определено положение анионов. Анионы сместились в рамках группы $P6_3$, т. е. сохранялось расстояние $c_1 - c_2 = 0,5$. В результате проведенных исследований была установлена крайне слабая зависимость общей энергии от такого смещения (изменения в четвертом знаке). Для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ амплитуда отклонений энергии

Таблица 2. Энергетические расстояния от Р 3s до О 2s уровня. (Р 3s(н) — неподеленная пара 3s фосфора; Р 3s(г) — гибридизированные 3s состояния фосфора)

Соединение	Р 3s(н) — О 2s, эВ	Р 3s(г) — О 2s, эВ	Р 3p — О 2s, эВ
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	-2,966	10,412	12,844
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	-3,033	10,140	12,442
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$	-2,802	10,016	12,763
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-2,885	10,761	12,451
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	-2,748	10,041	13,552
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	-2,023	10,028	12,833
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$	-3,343	10,401	11,989
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-2,612	10,386	13,799
Изолированный $(\text{PO}_4)^{3-}$ тетраэдр	-2,608	12,234	14,453

Таблица 3. Ширина энергетической щели исследуемых соединений

Соединение	Энергетическая щель, эВ
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	5,14
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	5,08
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$	3,86
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	4,66
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	2,12
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	2,53
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$	2,70
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	2,34

Таблица 4. Параметры решеток исследуемых соединений

Соединение	Расчет				Эксперимент			
	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	9,72	6,75	0,69	552,29	9,63	6,78	0,70	544,52
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	9,48	6,94	0,73	540,14	9,36	6,88	0,73	522,00

равнялась 0,00272 эВ, а для Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ — 0,00544 эВ, причем в обоих случаях минимум энергии приходился на положение $c_1 = 0,25$, $c_2 = 0,75$. Это объясняется практически заполненной валентной оболочкой аниона и, поэтому, слабой реакцией на небольшие перемены в окружении атома аниона. Большая амплитуда отклонений энергии для Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ по сравнению с Ca₁₀(PO₄)₆F₂, очевидно, объясняется большей электроотрицательностью фтора. На основании полученных результатов для соединений Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(PO₄)₆F₂ были рассчитаны параметры решетки (табл. 4), которые показали хорошее согласование с экспериментом.

Таким образом, установлено, что из энергетической целесообразности Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ и Ca₁₀(PO₄)₆F₂ образуют группу $P6_3/m$, а не $P6_3$, хотя слабая амплитуда отклонений полной энергии на элементарную ячейку свидетельствует о том, что анионы F⁻ и Cl⁻ сохраняют лабильность относительно положения по оси c .

Структура и энергетическое положение особенностей полной и парциальных плотностей электронных состояний апатитов кадмия значительно чувствительнее к изоморфным замещениям аниона фтора на хлор, бром и гидроксил по сравнению с апатитами кальция.

Расчеты с функционалом GGA показали удовлетворительное согласование с экспериментальными данными по ширине энергетической щели для апатитов кальция, а также для параметров элементарной ячейки Ca₁₀(PO₄)₆F₂ и Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂.

1. Шпак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. — Киев: ИД “Академперіодика”, 2002. — 414 с.
2. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. под ред. А. П. Шпака и В. Л. Карбовского. — Киев: Наук. думка, 1998. — 298 с.
3. Elliot J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates // Studies in inorganic chemistry. — Amsterdam: Elsevier, 1994. — 234 p.
4. Fernane F., Mecherrri M., Sharrock P. et al. Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles // Mater. Characterization. — 2008. — **59**. — P. 554–555.
5. Yasukawa A., Yokoyama T. et al. Reaction of calcium hydroxyapatite with Cd²⁺ and Pb²⁺ ions. Colloids and Surfaces A // Physicochem. Eng. Aspects. — 2007. — **299**. — P. 203–207.
6. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. — 1996. — **77**. — P. 3865–3870.
7. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. — 1976. — **B13**. — P. 5188–5194.
8. Leroy N., Bres E. Structure and substitutions in fluoroapatite // European Cells and Materials. — 2001. — **2**. — P. 36–48.
9. Шпак А. П., Карбовский В. Л., Вахней А. Г., Хижун О. Ю. Об электронном строении гидроксоапатита кальция // Доп. НАН України. — 2001. — № 2. — С. 99–108.
10. Shpak A. P., Karbovskii V. L., Vakhney A. G., Kluyenko L. P. Spectral and quantum-mechanical study of the electronic structure of ultradispersed calcium hydroxyapatite // Chemistry, Physics and Technology of Surfaces. — 2002. — No 7–8. — P. 57–68.
11. Shpak A. P., Karbovskii V. L., Kurgan N. A. Peculiarities of the electronic structure of calcium and strontium apatites // J. Elec. Spec. and Related Phenomena. — 2007. — No 156–158. — P. 457–462.

12. Lathiotakis N. N., Sharma S., Helbig N. et al. The fundamental gap in reduced density matrix functional theory. – cond-mat/0504436.

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

Поступило в редакцию 24.11.2009

V. L. Karbovskiy, A. P. Soroka, Academician of the NAS of Ukraine **A. P. Shpak,**
V. H. Kasianenko, N. A. Kurgan

Quantum-mechanical calculations of the electronic structure and the atomic architecture of calcium and cadmium apatites

The electronic structures of compounds $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, where $\text{Me} = \text{Ca}$ or Cd and $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$ are investigated, by using the full potential APW+lo method. The structure and the energy location of peculiarities of total and partial densities of states for cadmium apatites are established to be more sensitive to the isomorphic substitution of a fluorine anion for chlorine or bromine or OH group than for calcium ones. The $P6_3/m$ space group is shown to be preferable for $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ and $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ than $P6_3$. The dependence of total energy per unit cell on the displacement of an anion along the c -axis for the space group $P6_3$ for $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ and $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ was proven to be extremely small that justifies the lability of the structure of calcium apatites with respect to this position.