



УДК 535.33/34

© 2011

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

### Электронно-энергетический ландшафт валентных электронов арсенатных апатитов кальция и кадмия

*Повнопотенціальним методом ППВ + lo досліджено електронну будову сполук  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$ ,  $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Проаналізована ступінь викривлення відносно точкової групи  $T_d$   $\text{AsO}_4$ -тетраєдрів для цих сполук за допомогою релаксації атомних позицій. Досліджено поведінку електронної густини в просторі координат цих сполук за допомогою аналізу Бадера атомів у молекулі (Bader's analysis of atoms in molecules). Встановлено, що для апатитів виду  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$ , де  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ , заміщення кальцію на кадмій призводить до зменшення ширини енергетичної щілини від 1,5 до 2,0 еВ. Виявлено, що для апатитів ряду  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$ , де  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ , при заміщенні кальцію на кадмій відбувається розривлення зв'язку As–O, що виражається як у зменшенні ступеня перекриття парціальних густин станів атомів миш'яку і кисню, так і у зменшенні відтоку електронного заряду з атомів миш'яку на атоми кисню.*

Арсенатные апатиты можно получить из соответствующих фосфатных аналогов путем изоморфного замещения атома фосфатных тетраэдров на арсенатные. При этом из-за большего ионного радиуса атома мышьяка по сравнению с атомом фосфора такое замещение сопровождается увеличением размеров кислородных тетраэдров и, как следствие, увеличением параметров решетки. Тем не менее, в процентном отношении параметры решетки увеличиваются меньше, чем размеры тетраэдров. Последний факт приводит к увеличению взаимодействия кислородных тетраэдров друг с другом, так как расстояние между ними уменьшается.

Таким образом, несмотря на идентичность заполнения валентной оболочки атомарного мышьяка и фосфора ( $ns^2np^3$ ), структура апатита, в целом, изменяется, что должно привести к перераспределению электронных плотностей. Замещение кальция более тяжелым элементом — кадмием приводит к изменению характера формирования валентной полосы, причем как из-за более высоких металлических свойств кадмия по сравнению с кальцием, так и в связи с общей тенденцией уменьшения параметров решетки, вызванной такими

замещениями. Поэтому для качественного и количественного описания изменений в электронном строении при таких изоморфных замещениях в данной работе проведен теоретический расчет электронного строения соединений  $Me_{10}(AsO_4)_6X_2$ , где  $Me = Ca$  и  $Cd$ , а  $X = F, Cl, OH$ , методом полнопотенциального ППВ 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) PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof), как наиболее распространенного GGA-функционала [1]. Релаксация атомных позиций соединений  $Me_{10}(AsO_4)_6X_2$ ,  $Me = Ca$  и  $Cd$ , а  $X = F, Cl$ , проводилась в рамках пространственной группы  $P6_3/m$ , а соединений  $Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$  и  $Cd_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$  — в рамках группы  $P6_3$ . Такое понижение симметрии гидроксоапатитов по сравнению с хлоро-, фторо- и бромапатитами вызвано наличием двух дополнительных атомов водорода на оси  $c$ , что 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 на относительно густой [2] Монкхорст Пэк (Monkhorst Pack) сетке 4-4-6 с центром в точке  $\Gamma$  (16 неэквивалентных  $k$ -точек) [3]. Одна  $k$ -точка использовалась при релаксации атомных позиций. Для всех исследуемых апатитов, кроме гидроксоапатитов, при разложении волновых функций в ряд Фурье параметр срезки  $R_{kmax}$  равнялся 8, что вполне достаточно для описания как  $s, p$ -элементов, так и  $d$ -элементов [3]. Самосогласованный расчет проводился до тех пор, пока разность энергий двух последовательных итераций становилась меньше, чем 0,00014 эВ, для расчета полных и парциальных плотностей состояний, а также для расчета электронной плотности в пространстве координат, которая впоследствии применялась в анализе Бадера [4].

При релаксации атомных позиций критерием остановки самосогласованного цикла являлось условие, что модуль разности сил для двух последовательных итераций, действующих на каждый неэквивалентный атом в элементарной ячейке, становится меньше, чем 0,00216 эВ/Å. При этом учитывалась поправка Пулея (Pulay) при подсчете сил, действующих на отдельные атомы, на двух последних итерациях. Для расчета релаксации атомных позиций использовались начальные координаты атомных позиций из работы [5]. Атомы релаксировались согласно методике Бройдена (Broyden) [6], с использованием начальной матрицы гессиана в виде диагональной матрицы с диагональными членами, которые равны соответствующим координационным числам отдельных атомов. Критерием “срелаксированности” атомов решетки выступало условие, что абсолютные значения всех сил, действующих на отдельные атомы элементарной ячейки, не превышают 0,00720 эВ/Å.

Анализ поведения электронной плотности в пространстве координат проводился согласно методике Бадера. При этом пространство координат разбивалось поверхностями, которые удовлетворяют условию  $\vec{\nabla}n(\vec{r}) = 0$ , где  $n(\vec{r})$  — электронная плотность, на области с центрами на каждом отдельном атоме. Потом в этой области проводилось интегрирование электронной плотности и получился, таким образом, эффективный заряд валентных электронов для каждого атома.

Распределение электронной плотности валентных электронов и потенциала в пространстве для  $Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$  представлено на рис. 1 и 2, соответственно. Согласно рис. 1, электронная плотность валентных электронов на атомах по мере удаления от центров атомов уменьшается очень быстро (по экспоненте), причем быстрее для атомов кальция по сравнению с атомами фтора, кислорода и мышьяка. Последний факт, очевидно, вызван малой

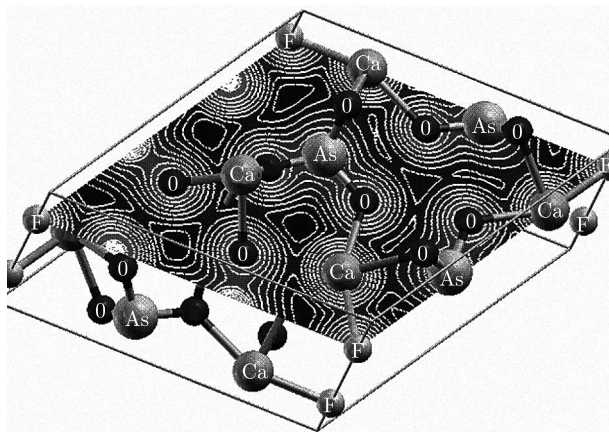


Рис. 1. Распределение электронной плотности всех валентных электронов и электронной плотности Ca 3p состояний в плоскости (0, 0, 1), проходящей через точку (0, 0, 0, 25) в отн. ед., для соединения  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ . Плоскость содержит в себе все типы атомов: Ca (2), As, O (1), O (2), F. На рисунке изображены линии постоянной плотности в логарифмическом масштабе

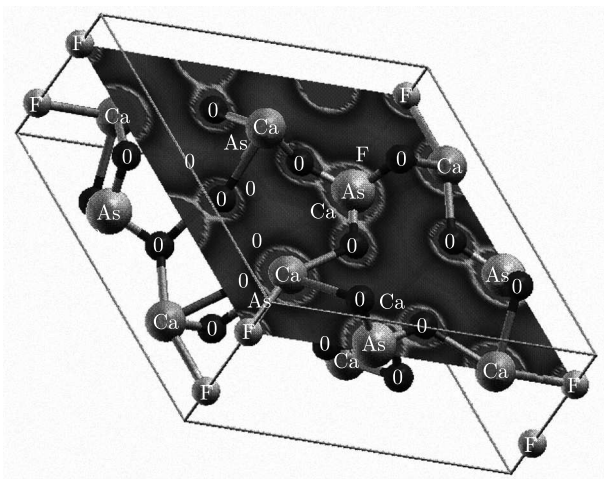


Рис. 2. Распределение потенциала в плоскости (0, 0, 1), проходящей через точку (0, 0, 0, 25) в приведенных координатах, для соединения  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ . Плоскость содержит в себе все типы атомов: Ca (2), As, O (1), O (2), F

электронной плотностью у кальция в “прифермиевской области”, которая распределяется в пространстве координат дальше от ядра, и большой электронной плотностью кальция в зоне субвалентных состояний, так как Ca 3p орбиталь рассматривается как валентная. Раннее искажение от сферически-симметричного распределения электронной плотности вдоль As–O свидетельствует о частичной ковалентности связи As–O.

Несмотря на разницу в длине связи As–O по сравнению с P–O (1,55 Å против 1,71 Å), характер гибридизации для этих связей очень похож. При образовании As–O связи O 2p состояния смешиваются с As 4s, As 4p и As 4d состояниями. Каждое из этих взаимодействий дает особенность на кривой O 2p состояний, а следовательно, и определяет кривые полных плотностей состояний в “прифермиевской” области. Самое сильное из этих взаимодействий As 4p O 2p — взаимодействие, которое, главным образом, определяет связь As–O. Ковален-

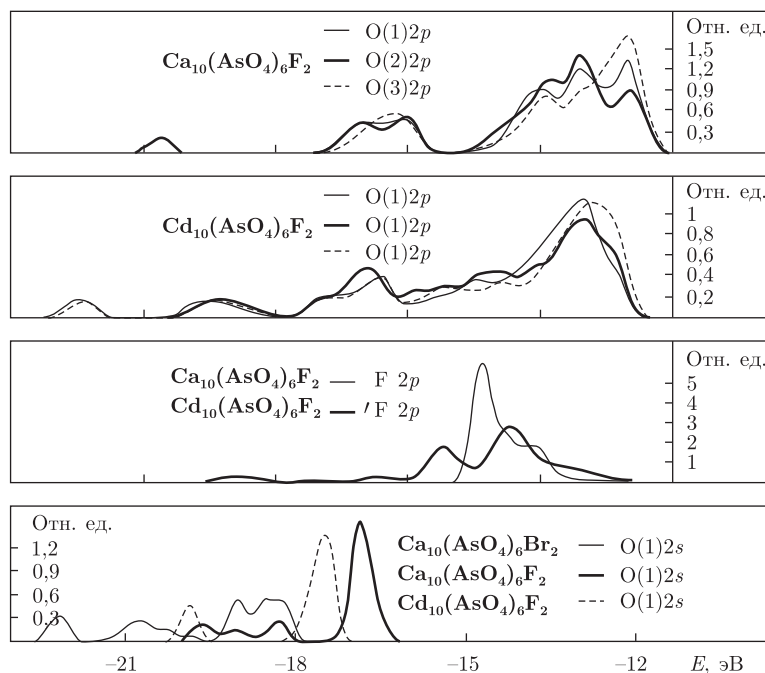


Рис. 3. Парциальные плотности состояний соединений  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$

тная составляющая в этой связи доминирует над ионной. При этом степень ковалентности слабо зависит от типа аниона на оси  $c$ , за исключением бромапатита кальция, у которого  $\text{O } 2s$  состояния уже не локализованы на атомах кислорода, как у других рассчитанных апатитов кальция и кадмия, а находится в большей степени в промежутке между атомами кислорода и мышьяка, усиливая при этом взаимодействие кислород — кислород (рис. 3). Это, очевидно, вызвано существенным уменьшением параметров элементарной ячейки по сравнению с хлоро-, фторо-, гидроксил аналогами и, как следствие, увеличением взаимодействия кислорода с кальцием. При замещении кальция на кадмий степень ковалентности  $\text{As}-\text{O}$  уменьшается, что, в частности, проявляется в уменьшении взаимодействия  $\text{As } 4p - \text{O } 2p$ . Такое разрыхление, по-видимому, вызвано большим оттоком электронной плотности с атомов кадмия на кислородные тетраэдры в кадмиевых апатитах по сравнению с оттоком с кальция на кислороды в апатитах кальция.

Пространственная группа  $R\bar{6}_3/m$  подразумевает три неэквивалентных позиции атомов кислорода. Кривые  $\text{O } 2p$  состояний при переходе от одного неэквивалентного атома кислорода к другому изменяются более существенно для кальциевых апатитов по сравнению с кадмиевыми. Это проявляется в том, что для кальциевых апатитов только  $\text{O } (3) 2p$  имеет ярко выраженный пик соответствующий неразделенной паре, в то время как у кривых  $\text{O } (1) 2p$  и  $\text{O } (2) 2p$  этот пик не является главным максимумом. В то же время у всех рассчитанных кадмиевых апатитов и для всех неэквивалентных атомов кислорода кривые  $\text{O } 2p$  состояний имеют главный максимум, соответствующий неподделенной паре (см. рис. 3). Кроме того, установлено, что при замещении кальция на кадмий происходит уширение кривых  $X p$  состояний, где  $X$  — атом галогена или гидроксильная группа (см. рис. 3). Этот факт, очевидно, означает усиление ковалентной связи аниона  $X$  с атомами кислорода.

Металл (кальций или кадмий) в апатитах ряда  $Me_{10}(VO_4)_6X_2$ , где  $Me = Ca$  и  $Cd$ , а  $X = F, Cl, Br, OH$ , занимает две неэквивалентные позиции —  $Me(1)$  и  $Me(2)$ . Атомы  $Me(2)$  формируют треугольники вдоль оси  $c$ , а атомы  $Me(1)$  занимают более высокосимметричные позиции вдоль винтовых осей шестого порядка.  $Me(1)$  имеет окружение, состоящее из девяти атомов кислорода, в то время как  $Me(2)$  связан с шестью атомами кислорода и анионом  $X$ . В обоих случаях связь металла с окружением ионная, поэтому повышение его энергии ионизации основных состояний ( $Ca 3p$  — в кальциевых и  $Cd 4d$  — в кадмиевых апатитах) вызвано большим оттоком электронного заряда с атома металла. Табл. 1 показывает, что такой отток больше в металле  $Me(1)$  позиции для всех исследуемых апатитов и эти данные хорошо коррелируют с данными об энергии ионизации (табл. 2). Хотя при этом разница в энергии ионизации не превышает 0,15 эВ и при этом разница в электронной плотности на этих атомах не превышает 0,06 электрона (см. табл. 1). Анализ данных табл. 2 показывает, что при замещении фтора на гидроксил слабо изменяется энергия связей электронов атомов металла, в то время как замещение фтора на хлор приводит к более существенному увеличению энергий связи электронов кальция для кальциевых апатитов и кадмия — для кадмиевых.

Таблица 1. Эффективные заряды валентных электронов для атомов  $Ca(1)$ ,  $Cd(1)$ ,  $Ca(2)$ ,  $Cd(2)$ ,  $As$ ,  $O(1)$ ,  $O(2)$ ,  $O(3)$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  и гидроксильной группы  $OH$ , рассчитанные с помощью анализа Бадера атомов в молекуле (Bader's analysis of atoms in molecules)

Соединение	$Ca(1)$ ( $Cd(1)$ ), эл	$Ca(2)$ ( $Cd(2)$ ), эл	$As$ , эл	$O(1)$ , эл	$O(2)$ , эл	$O(3)$ , эл	$X$ , эл
$Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$	0,396	0,380	2,508	7,293	7,046	7,323	7,831
$Ca_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	0,390	0,383	2,466	7,282	7,085	7,332	7,795
$Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$	0,392	0,379	2,412	7,294	7,051	7,328	7,768
$Ca_{10}(AsO_4)_6Br_2$	0,442	0,474	2,351	7,286	7,036	7,325	7,680
$Cd_{10}(AsO_4)_6F_2$	0,672	0,618	2,522	7,217	6,926	7,256	7,735
$Cd_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	0,651	0,645	2,506	7,209	6,962	7,249	7,594
$Cd_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$	0,633	0,636	2,547	7,218	6,935	7,257	7,526

Таблица 2. Положения центров тяжести и главных максимумов кривых парциальных плотностей состояний кальция для кальциевых апатитов и кадмия для кадмиевых, а также ширина энергетической щели (HOMO-LUMO) для соединений  $Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$ ,  $Ca_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ ,  $Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$ ,  $Ca_{10}(AsO_4)_6Br_2$ ,  $Cd_{10}(AsO_4)_6F_2$ ,  $Cd_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ ,  $Cd_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$

Соединение	Центр	Главный	Центр	Центр	Главный	Центр	Энергетическая щель (HOMO-LUMO), эВ
	тяжести $Ca(1)$ 4s, эВ	максимум $Ca(1) 3p$ , эВ	тяжести $Ca(1)$ 3d, эВ	тяжести $Ca(2)$ 4s, эВ	максимум $Ca(2) 3p$ , эВ	тяжести $Ca(2)$ 3d, эВ	
$Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$	5,14	18,97	2,38	5,27	18,91	-2,41	4,60
$Ca_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	6,17	19,48	3,09	5,75	19,54	2,88	4,15
$Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$	5,16	19,05	2,24	4,91	18,77	2,48	4,35
$Ca_{10}(AsO_4)_6Br_2$	8,54	20,63	4,68	8,10	20,49	4,38	3,40
—	Центр	Центр	Главный	Центр	Центр	Главный	—
	тяжести	тяжести	максимум	тяжести	тяжести	максимум	
	$Cd(1)$	$Cd(1)$	$Ca(1)$	$Cd(2)$	$Ca(2)$	$Ca(2)$	
	5s, эВ	5p, эВ	4d, эВ	5s, эВ	5p, эВ	4d, эВ	
$Cd_{10}(AsO_4)_6F_2$	4,54	4,22	6,37	4,49	3,99	6,13	2,67
$Cd_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	4,99	4,80	6,78	4,88	4,31	6,59	2,45
$Cd_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$	4,55	4,00	7,11	4,48	3,74	6,14	2,66

Значительно больше изменяется энергия ионизации атомов кислорода при переходе от одного неэквивалентного атома к другому по сравнению с такими же изменениями для атомов металла. Здесь разность в электронной плотности может достигать 0,4 электрона (см. табл. 1), что приводит к сдвигу уровней друг относительно друга в пределах 0,4 эВ (табл. 2). Причем для всех рассчитанных апатитов самую высокую электронную плотность имеет третий атом кислорода, а самую низкую — второй, и разница в электронной плотности на третьем и первом атомах существенно меньше, чем на первом и втором. Данные главных максимумов кривых  $O\ 2s$  состояний не сильно коррелируют с данными об электронной плотности на разных неэквивалентных атомах кислорода (см. табл. 1 и 3). Дело в том, что положение главных максимумов кривых, в основном, отображает симметрию тетраэдров и увеличение длин связи  $O(x)-O(y)$  и  $O(x)-O(z)$ , где  $x, y, z$  — любая из перестановок чисел 1, 2, 3, приводит к увеличению энергии ионизации  $2s$ -состояния атома  $O(x)$  (сравнение данных табл. 3 и 4). В то же время положение центров тяжести кривых  $O\ 2s$  и  $O\ 2p$  состояний хорошо коррелируют с данными, полученными с помощью анализа Бадера атомов в молекуле (Bader's analysis of atoms in molecules).

Замещение кальция на кадмий приводит к уменьшению электронной плотности на всех атомах кислорода (см. табл. 1), причем приблизительно в одинаковых количествах для разных неэквивалентных атомов и, как следствие, к увеличению энергии связи (табл. 3). Такое замещение также вызывает увеличение электронных плотностей на атомах мышьяка и уменьшение электронной плотности — на атомах кислорода. Таким образом, степень оттока электронной плотности с атомов мышьяка на кислороды уменьшается. Следовательно, связь  $As-O$  при таком изоморфном замещении разрыхляется.

Анализ данных табл. 3 показывает, что в ряду соединений  $Me_{10}(AsO_4)_6F_2 \rightarrow Me_{10}(AsO_4)_6Cl_2 \rightarrow Me_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$ , где  $Me = Ca$  или  $Cd$  уменьшается электронная плотность на анионе  $X$ , но при этом электронный заряд на атомах металла не увеличивается (см. табл. 1), что, очевидно, является следствием перераспределения электронной плотности между кислородными тетраэдрами и атомами металла. Такое уменьшение электронной плотности на анионе  $X$  хорошо согласуется с данными об электроотрицательности этого аниона, что уменьшается в ряду  $F \rightarrow Cl \rightarrow OH$ , хотя разница в электроотрицательности хлора и гидроксильной группы  $OH$  минимальна. Из сопоставления этого факта с данными о симметрии кислородных тетраэдров (табл. 4) видно, что электроотрицательность аниона  $X$  определяет симметрию тетраэдров, так как самым меньшим искажением относительно точечной группы  $T_d$  обладают тетраэдры фосфатных апатитов, в то время как такие искажения для хлоро- и гидроксиапатитов близки между собой. Для соединений  $Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$ ,  $Ca_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ ,  $Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$  замещение кальция на кадмий приводит к уменьшению зарядовой электронной плотности на атомах аниона на оси  $c$  (см. табл. 2) и, как следствие, к увеличению искажения относительно точечной группы  $T_d$   $AsO_4$ -тетраэдров.

Значения для энергетической щели приведены в табл. 2. Ширина энергетической щели уменьшается в ряду  $Me_{10}(AsO_4)_6F_2 \rightarrow Me_{10}(AsO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Me_{10}(AsO_4)_6Cl_2$  как для кальциевых апатитов, так и для кадмиевых. У бромапатита кальция щель на 1 эВ уже по сравнению с хлоро-, фторо- и гидроксил аналогами за счет влияния  $Br\ 4p$  состояний и, как следствие, это приводит к появлению хвоста в “прифермиевской” области на кривой полных плотностей состояний. При замещении кальция на кадмий происходит уменьшение ширины щели больше, чем на 1,5 эВ, что, очевидно, связано с возникновением  $Cd\ 5p$  состояний в незанятой части валентной полосы.

Таблица 3. Положение центров тяжести и главных максимумов кривых парциальных плотностей состояний трех неэквивалентных атомов кислорода относительно НОМО

Соединение	Главный максимум O(1) 2s, эВ	Главный максимум O(2) 2s, эВ	Главный максимум O(3) 2s, эВ	Центр тяжести O(1) 2p, эВ	Центр тяжести O(2) 2p, эВ	Центр тяжести O(3) 2p, эВ	Центр тяжести O(1) 2s, эВ	Центр тяжести O(2) 2s, эВ	Центр тяжести O(3) 2s, эВ
Ca <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	16,93	16,74	16,60	2,51	2,54	2,25	16,05	16,07	15,75
Ca <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	17,44	17,12	17,07	3,08	3,16	2,85	16,79	16,82	16,47
Ca <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	16,87	16,68	15,93	2,44	2,50	2,20	16,22	16,19	15,93
Ca <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	18,31	18,15	17,81	4,80	4,66	4,37	18,50	18,35	18,01
Cd <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	17,66	17,53	17,28	2,97	3,02	2,76	16,68	16,60	16,36
Cd <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	17,91	17,85	17,66	3,25	3,43	3,09	17,28	17,41	16,87
Cd <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	17,66	17,55	17,30	2,89	3,01	2,71	16,30	16,37	16,12

Таблица 4. Длины всех O–O связей, что образуют AsO<sub>4</sub>-тетраэдр, а также объем и искажение относительно точечной группы AsO<sub>4</sub>-тетраэдров, рассчитанные с помощью оптимизации атомных позиций. Искажения относительно точечной группы T<sub>d</sub> тетраэдров рассчитано по формуле ((max(O(x)–O(y)) – min(O(x)–O(y)))/min(O(x)–O(y)), где max(O(x)–O(y)) – максимальная, а min(O(x)–O(y)) – минимальная длины O–O связей для тетраэдров

Соединение	O(1)–O(2), Å	O(1)–O(3), Å	O(2)–O(3), Å	O(4)–O(1), Å	O(4)–O(2), Å	O(4)–O(3), Å	Объем тетраэдров, Å <sup>3</sup>	Искажение тетраэдров, %
Ca <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	2,834	2,830	2,738	2,830	2,738	2,725	2,5354	4
Ca <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	2,844	2,847	2,755	2,847	2,755	2,669	2,5417	6,7
Ca <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	2,790	2,726	2,690	2,807	2,833	2,853	2,5343	6,1
Ca <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	2,817	2,857	2,658	2,857	2,658	2,641	2,4324	8,1
Cd <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	2,866	2,840	2,741	2,840	2,741	2,665	2,5303	4,5
Cd <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	2,880	2,861	2,719	2,861	2,719	2,695	2,5484	6,9
Cd <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	2,868	2,746	2,841	2,848	2,732	2,669	2,5351	7,4

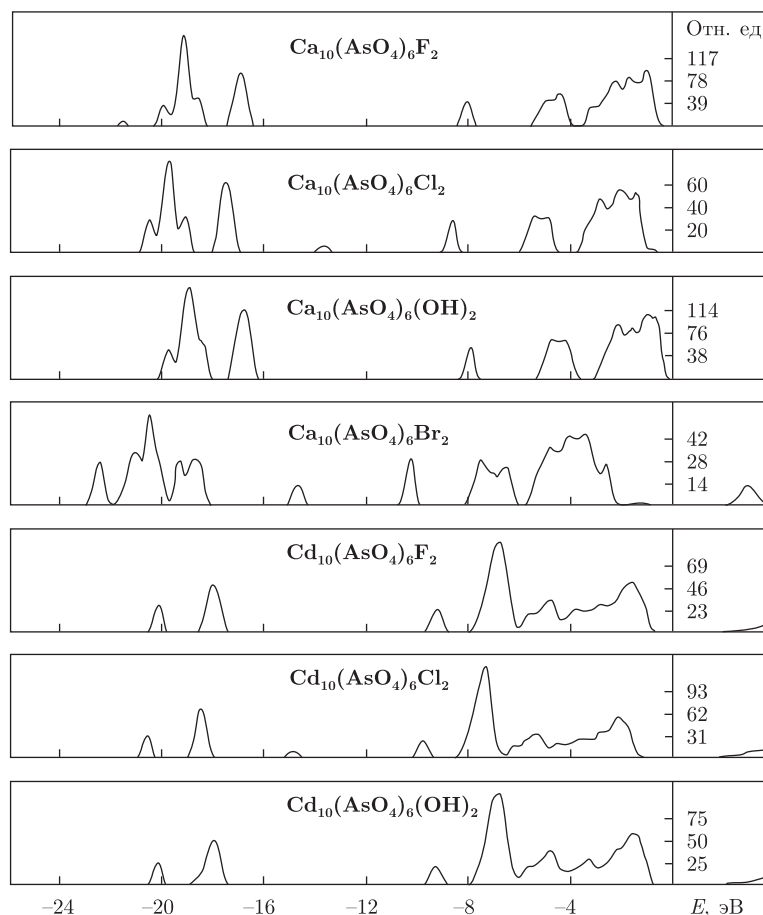


Рис. 4. Полные плотности состояний исследуемых соединений

Полные плотности электронных состояний исследуемых соединений апатитного ряда  $\text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$ , где  $\text{Me} = \text{Ca}$  и  $\text{Cd}$ , а  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$ , представлены на рис. 4. 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 — 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 хлоро-, фторо- и гидроксил аналогами наблюдаются некоторые изменения в области субвалентных состояний.

Таким образом, установлено, что для апатитов вида  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$ , где  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$ , замена кальция на кадмий приводит к уменьшению ширины энергетической щели от 1,5 до 2,0 эВ. Выявлено, что у апатитов ряда  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$ , где  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$ , при замещении кальция на кадмий происходит разрыхление связи, что выражается как в уменьшении степени перекрытия парциальных плотностей состояний мышьяка и кислорода, так и уменьшении оттока электронного заряда с мышьяка на кислороды. Установлено, что для апатитов вида  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$ , где  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$ , замена кальция на кадмий приводит к увеличению взаимодействия кислород — анион. Обнаружено, что для соединений  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ ,



$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$  замещение кальция на кадмий приводит к уменьшению зарядовой электронной плотности на атомах аниона на оси  $c$  и, как следствие, к увеличению искажения относительно точечной группы  $T_d$   $\text{AsO}_4$ -тетраэдров.

Установлено, что в ряду соединений  $\text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$ , где  $\text{Me} = \text{Ca}$  или  $\text{Cd}$ , уменьшается электронная плотность на анионе  $X$ , вследствие чего увеличиваются искажения относительно точечной группы  $T_d$   $\text{AsO}_4$ -тетраэдров.

1. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865–3870.
2. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. – 1976. – **B13**. – P. 5188–5194.
3. Cottenier S. Density functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction. – 2004. – 24 p.
4. Sofu J. O., Garcia G. N. Implementation of Bader theory in WIEN package. – 2000. – 6 p.
5. Leroy N., Bres E. Structure and substitutions in fluoroapatite // European Cells and Materials. – 2001. – **2**. – P. 36–48.
6. Head J. D., Zerner M. C. A Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno optimization procedure for molecular geometries // Chem. Phys. Lett. – 1985. – **122**. – P. 264–270.

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

Поступило в редакцию 20.07.2010

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

### **Electronic and energy structure of valence electrons of arsenate apatites of calcium and cadmium**

*Electronic structure of  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$ ,  $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$  compounds is studied using the full potential APW+lo method. The degrees of distortions of  $\text{AsO}_4$  tetrahedra for these compounds with respect to the  $T_d$  point group are analyzed by means of relaxations of atomic positions. The behavior of the electronic density in space coordinates is investigated using Bader's analysis of atoms in molecules. Apatites in the form of  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$ , where  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ , are established to decrease band gap widths by 1.5–2.0 eV, when calcium is substituted for cadmium. Apatites in the form of  $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$ , where  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ , are established to decrease the bond strength of As–O bond under the substitution of calcium for cadmium due to both a decrease of degrees of the overlap of partial densities of states of oxygen and arsenic atoms and a decrease of the electronic charge flow from arsenic to oxygen.*