

УДК 549.753.1:546.175

З. А. Матысіна, Е. В. Елина, Н. П. Боцьва

*Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара*

## ГИДРОКСИЛАПАТИТ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ : РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОКСИЛА ОН

Проаналізована структура гідроксилапатиту  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Характерними структурними одиницями гідроксилапатиту кальція є фосфорнокисневі тетраедри  $\text{PO}_4$ , гідроксили ОН і кальцій-кисневі групи  $\text{CaO}_9$ . Охарактеризована роль атомів кисню, які належать до основних структурних одиниць кристалу, в забезпеченні стійкої структури апатиту при температурах менше 480 К. Висока стабільність гексагональних апатитів має місце завдяки значній рухливості іонів, що забезпечує їх самопорядкування. При високій температурі за експериментальними даними гідроксильні групи залишають кристалічну решітку без змін структури.

Розроблена статистична теорія гідроксилапатиту. Визначена вільна енергія у розрахунку на один гідроксильний вузол. З умови мінімуму вільної енергії розрахована розчинність гідроксиду ОН для неупорядкованого гідроксилапатиту в області високих температур у залежності від активності гідроксиду та енергетичних параметрів за відсутності порядку у чергуванні зміщень гідроксильних груп. Установлено, що з підвищенням температури концентрація гідроксиду зменшується спочатку різко, далі більш повільно і при температурі  $kT > 1$  еВ концентрація наближається до нульового значення. На кривій зменшення концентрації гідроксиду з підвищенням температури виявлено наявність точки перегибу при температурі  $kT \approx 0,8$  еВ, що обумовлює екстремальність температурної залежності похідної від розчинності за температурою, й відповідно, приводить до порушення рівномірного підвищення температури зразків під час їх нагрівання. Виявлена температурна залежність концентрації гідроксиду якісно відповідає експериментальним даним.

**Ключові слова:** розчинність гідроксиду, внутрішня конфігураційна енергія.

Проанализирована структура гидроксилapatита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Характерными структурными единицами гидроксилapatита кальция являются фосфорнокислородные тетраэдры  $\text{PO}_4$ , гидроксильные ОН и кальций-кислородные группы  $\text{CaO}_9$ . Охарактеризована роль атомов кислорода, принадлежащих основным структурным единицам кристалла, в обеспечении устойчивой структуры апатита при температурах ниже 480 К. Высокая стабильность гексагональных апатитов проявляется также благодаря большой подвижности ионов, что обеспечивает их самоупорядочение. При высокой температуре в соответствии с экспериментальными данными гидроксильные группы покидают кристаллическую решетку апатита без изменения структуры последней.

Разработана статистическая теория гидроксилapatита. Определена свободная энергия в расчете на один гидроксильный узел. Из условия минимума свободной энергии рассчитана растворимость гидроксидов ОН для неупорядоченного гидроксилapatита в области высоких температур в зависимости от активности гидроксидов и энергетических параметров в отсутствие порядка в чередовании смещений гидроксильных групп. Установлено, что с повышением температуры концентрация гидроксидов уменьшается сначала резко, далее более плавно, и при температуре  $kT > 1$  эВ концентрация приближается к нулевому значению. На кривой уменьшения концентрации гидроксидов с повышением температуры выявлено наличие точки перегиба при температуре  $kT \approx 0,8$  эВ, что обуславливает экстремальность температурной зависимости производной от растворимости по температуре, и следовательно, дает нарушение равномерного повышения температуры образцов при их нагревании. Выявленная температурная зависимость концентрации гидроксидов качественно соответствует экспериментальным данным.

**Ключевые слова:** растворимость гидроксидов, внутренняя конфигурационная энергия.

The structure of hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  has been analyzed. Described the role of oxygen atoms belonging to the basic structural unit of the crystal: fosfornokislородnym tetrahedra  $\text{PO}_4$ , ОН hydroxyls and calcium-oxygen groups  $\text{CaO}_9$ , - to ensure sustainable patterns of apatite at temperatures below 480 K. At high temperatures, in agreement with experimental data hydroxyl groups are leaving the crystal lattice of apatite without structural changes.

A statistical theory of hydroxyapatite has been developed. Free energy per hydroxyl site has been determined. By minimizing the free energy is designed for the solubility of hydroxyl ОН disordered hydroxyapatite at high temperatures depending on the activity of hydroxyl and energy parameters. It is established that with increasing temperature, the concentration of hydroxyl decreases sharply at first, then more slowly, and at temperature of  $kT > 1$  eV concentration approaches zero. On the curve, reducing the concentration of hydroxyl with increasing temperature revealed the presence of an inflection point at a temperature of  $kT \approx 0,8$  eV, which leads to extreme temperature dependence of the solubility of the derivative with respect to temperature, and hence gives a violation of the uniform increase in temperature of the samples when heated. Revealed the temperature dependence of concentration of hydroxyl is qualitatively in accordance with experimental data.

**Key words:** hydroxyl solubility, internal configuration energy.

## Введение

Апатиты и апатитоподобные материалы благодаря уникальным свойствам заняли видное место во многих отраслях науки и производства. Все больше расширяется круг возможностей их практического использования в акустоэлектронике, акустооптике и других технических отраслях, в стоматологии, ортопедии. Апатиты используются для создания миниатюрных устройств визуализации акустических полей, для преобразования электрических сигналов в акустические (и наоборот), для создания биоконструктивных материалов, в качестве экологических сорбентов при захоронении радиоактивных отходов, для создания высокочувствительных методов контроля качества окружающей среды, в качестве протезных зубных и костных материалов в медицине, достигающих уровня природной биосовместимости [1 – 5].

Поэтому представляет интерес изучение физико-химических свойств апатитов, и, в частности, исследование растворимости гидроксила.

В настоящей работе изучается гидроксилапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , рассчитывается растворимость гидроксила ОН, который при высокой температуре в соответствии с экспериментальными данными покидает кристаллическую решетку без изменения структуры последней (поскольку температура плавления высока, равна 1614 – 1622 К [6,7]). Для решения поставленной задачи рассчитывалась растворимость гидроксила для неупорядоченного гидроксилапатита в зависимости от температуры, активности гидроксила и энергетических параметров.

## Структура гидроксилапатита

На рис.1 показана структура гидроксилапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  в проекциях на планарную плоскость (0001), перпендикулярную главной винтовой оси  $z$  для значений  $z = 0, c/2, c/4, 3c/4, c$ . Такую же структуру имеют однотипные апатиты при замене гидроксила на фтор  $\text{F}^-$  и хлор  $\text{Cl}^-$  [6 – 10].

Характерными структурными единицами гидроксилапатита кальция являются фосфорнокислородные тетраэдры  $\text{PO}_4$ , гидроксилы ОН и кальций-кислородные группы  $\text{Ca}''\text{O}_9$ . Гидроксилы ОН располагаются в центре гексагональных призм по главной винтовой оси  $z$  на расстоянии  $c/2$  друг от друга. Они несколько смещены ( $\sim 0,35\text{Å}$ ) вверх и вниз от планарных плоскостей, соответствующих  $z = 0$  и  $c/2$  [6; 7; 9]. При этом их окружение атомами кислорода и кальция для  $z = c/2$  повернуто на  $60^\circ$  в сравнении с окружением для  $z = 0$ .

Атомы кальция в кристалле занимают две кристаллографически различные позиции [6], назовем их  $\text{Ca}'$  и  $\text{Ca}''$ . Каждый гидроксил ОН окружен тремя атомами кальция  $\text{Ca}'$  в плоскостях с  $z = 0, c/2$  и  $c$ . Атомы  $\text{Ca}''$  располагаются на тройных осях в плоскостях с  $z = c/4$  и  $3c/4$ . Они находятся в центре тригональных призм и окружены девятью атомами кислорода, образуя группу  $\text{Ca}''\text{O}_9$ , в которой атомы кислорода располагаются по серединам всех ребер призм.

Тригональные призмы соединены друг с другом основаниями так, что нижнее основание одной призмы является верхним основанием следующей призмы, и атомы кислорода этих оснований являются общими для обеих призм. Атомы кислорода группы  $\text{Ca}''\text{O}_9$  в планарных плоскостях с  $z = c/4$  и  $3c/4$ , окружающие атомы  $\text{Ca}''$ , входят в состав трех ближайших фосфорнокислородных тетраэдров  $\text{PO}_4$ . Кроме того, в состав этих тетраэдров входят атомы кислорода, окружающие гидроксилы.

лы OH, расположенные в планарных плоскостях с  $z = 0, c/2$  и  $c$ . Принадлежность атомов кислорода структурным единицам OH,  $PO_4$ ,  $Ca''O_9$ , их общность обеспечивают достаточно устойчивую структуру апатита.

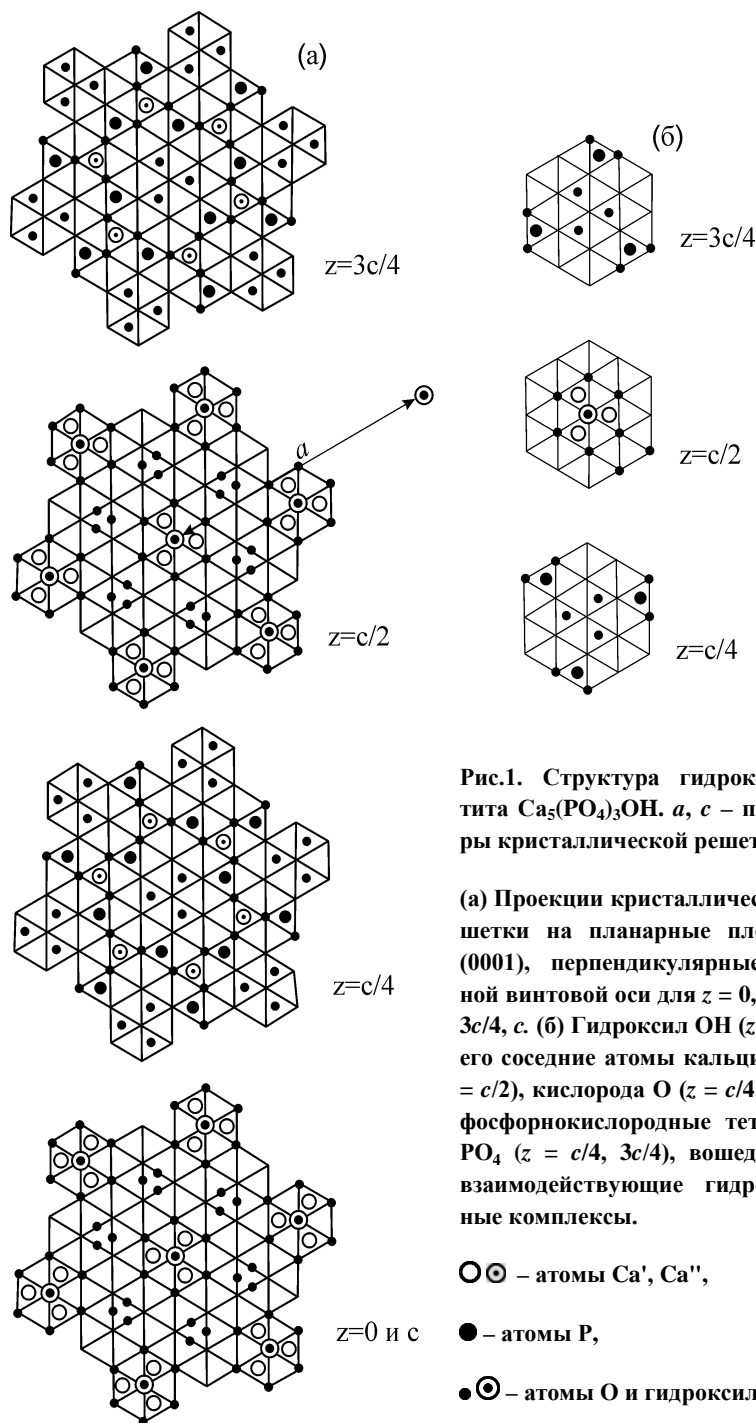


Рис.1. Структура гидроксил-апатита  $Ca_5(PO_4)_3OH$ .  $a, c$  – параметры кристаллической решетки.

(а) Проекция кристаллической решетки на планарные плоскости (0001), перпендикулярные главной винтовой оси для  $z = 0, c/2, c/4, 3c/4, c$ . (б) Гидроксил OH ( $z = c/2$ ) и его соседние атомы кальция Ca ( $z = c/2$ ), кислорода O ( $z = c/4, 3c/4$ ) и фосфорнокислородные тетраэдры  $PO_4$  ( $z = c/4, 3c/4$ ), вошедшие во взаимодействующие гидроксильные комплексы.

Высокая структурная стабильность гексагональных апатитов проявляется также благодаря большой подвижности ионов, что обеспечивает их самоупорядочение [11].

Упорядоченное состояние имеет место при достаточно низких температурах (ниже 480К), и проявляется оно в чередовании смещений гидроксила ОН, верхнем и нижнем, в планарных плоскостях с  $z=0$ ,  $c/2$  и  $c$  относительно вертикальной оси  $z$ . С повышением температуры смещения гидроксидов ОН в каждом из каналов могут быть и верхние и нижние, и при температуре 484,5К порядок в чередовании их смещений исчезает, низкотемпературная моноклинная фаза переходит в высокотемпературную гексагональную [12].

### Растворимость гидроксила

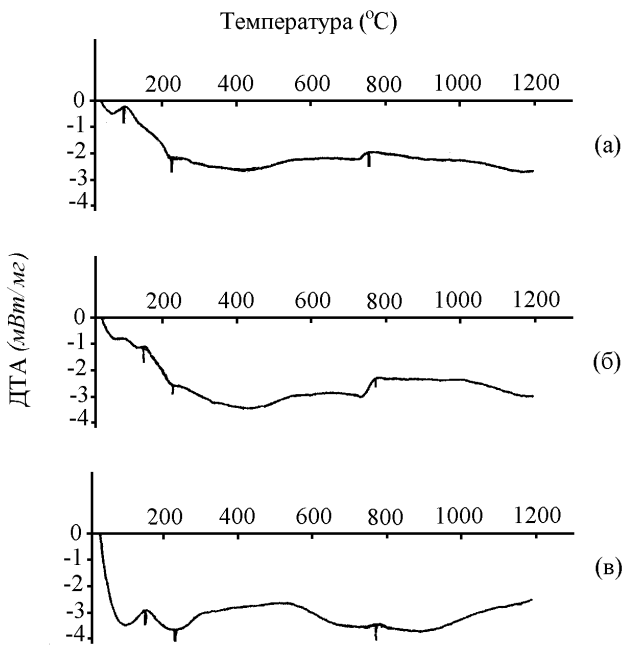


Рис.2. ДТА кривые водного раствора гидроксилапатита [13] без дефицита кальция (с молярным отношением Са/Р, равным 1,67 (а)) и с дефицитом кальция (при отношении Са/Р 1,6 (б) и 1,5 (в)), иллюстрирующие экзотермические пики при уменьшении концентрации воды в точках  $T = 98, 154$  и  $155^\circ\text{C}$ , экзотермические пики в области температур  $T = 757^\circ\text{C}$  потери гидроксила ОН

где  $N_r, N_v$  – числа гидроксидов и вакантных узлов, а  $c$  и  $c_v$  – их концентрации.

Числа гидроксильных пар на расстояниях  $r, r \pm \Delta, r^*, r^* \pm \Delta$  равны

$$N_r = 3Nc^2, N(r \pm \Delta) = \frac{3}{2}Nc^2, N(r^*) = Nc^2, N(r^* \pm \Delta') = \frac{1}{2}Nc^2.$$

Наличие вакансий на узлах гидроксильной группы ОН, а также большая подвижность последних способствует тому, что с повышением температуры гидроксиды покидают кристалл. Согласно экспериментальным данным при температуре 1073 К проявляется полная потеря кристаллом гидроксила ОН, что сопровождается появлением небольшого пика на ДТА кривых (рис.2).

Рассчитаем растворимость гидроксила ОН в кристалле гидроксилапатита, рассматривая область высоких температур, когда порядок в чередовании смещений гидроксидов отсутствует [14].

Из  $N$  гидроксильных узлов часть занята группой ОН, часть вакантна, т. е.

$$N = N_r + N_v, c = \frac{N_r}{N},$$

$$c_v = \frac{N_v}{N}, c + c_v = 1,$$

В последних выражениях величины  $\Delta$  и  $\Delta'$  определяют незначительные изменения расстояний  $r$  и  $r^*$  за счет верхних и нижних смещений гидроксидов ОН.

Расчет внутренней конфигурационной энергии, определяемой суммой энергий взаимодействия ближайших комплексов, дает формулу

$$U = -Nvc^2 = -N(V_0 + \alpha c^2)c^2,$$

где  $V = V_0 + \alpha c^2$  – энергетический параметр,  $\alpha = \text{const}$ .

Расчет термодинамической вероятности по формуле

$$W = \frac{N!}{N_r!N_v!}$$

дает натуральный логарифм этой величины в виде

$$\ln W = -N[c \ln c + (1-c) \ln(1-c)].$$

По известной формуле

$$F = U - kT \ln W - N_r kT \ln \lambda$$

с учетом выражений для  $U$  и  $W$  получим свободную энергию в расчете на один гидроксильный узел

$$f = \frac{F}{N} = -V_0 \left(1 + \frac{\alpha}{V_0} c^2\right) c^2 + kT [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] - kT c \ln \lambda,$$

где  $\lambda$  – активность гидроксидов ОН.

Растворимость определяем равновесной концентрацией  $c$  из условия минимума свободной энергии. Условие  $\partial f / \partial c = 0$  дает соотношение

$$kT \ln \frac{c}{\lambda(1-c)} = 2(V_0 + 2\alpha c^2)c, \quad (1)$$

которое может быть переписано в виде

$$c = \left[1 + \frac{1}{\lambda} \exp \frac{-2(V_0 + 2\alpha c^2)c}{kT}\right]^{-1}.$$

При малых концентрациях  $c$  формула (1) упрощается

$$kT = 2(V_0 + 2\alpha c^2)c / \ln(c / \lambda).$$

На рис.3 в качестве примера приведен график температурной зависимости растворимости гидроксидов ОН, построенный по формуле (1) для энергетических параметров  $V_0=3,33\text{эВ}$ ,  $\alpha= -2,06\text{эВ}$ , и  $\lambda=0,05$ , которые оценены из экспериментального факта, что в области температур  $\sim 1073\text{К}$  гидроксид покидает кристалл ( $c \rightarrow 0$ ). Из этого рисунка видно, что с повышением температуры концентрация гидроксидов уменьшается сначала резко, далее более плавно, и при температуре  $kT > 1\text{эВ}$  кривая асимптотически приближается к нулевому значению  $c$ . Из этого рисунка видно, что с повышением температуры концентрация гидроксидов уменьшается сначала резко, далее более плавно, и при температуре  $kT > 1\text{эВ}$  кривая асимптотически приближается к нулевому значению  $c$ .

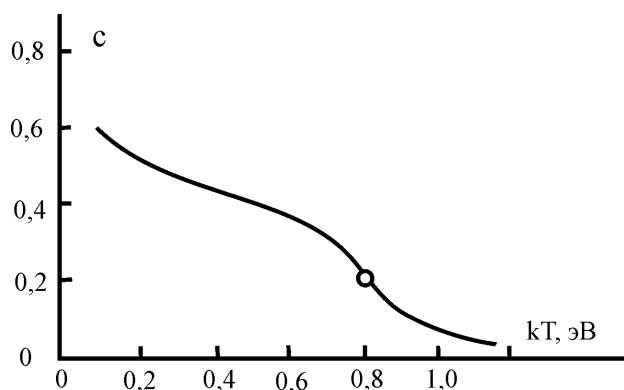


Рис.3. Расчетный график температурной зависимости растворимости гидроксила ОН в гидроксилapatите. Кружочком на кривой отмечена точка, соответствующая экстремуму в зависимости производной от растворимости по температуре

Особенность в зависимости  $c(T)$  проявляется в том, что в области температур, когда  $kT \approx 1$  эВ, производная  $\partial c / \partial T$  оказывается экстремальной (отмечено кружочком на кривой рис.3). Это явление указывает на нарушение равномерного повышения температуры образца при ДТА исследованиях, и на экспериментальных ДТА кривых появляется небольшой пик (рис.2).

### Заключение

Разработанная статистическая теория гидроксилapatита позволила рассчитать растворимость гидроксила. Расчет растворимости гидроксильных групп ОН в апатите показал монотонную зависимость концентрации гидроксила, которая уменьшается с повышением температуры.

Данная зависимость имеет особенность: наличие точки перегиба при температуре  $kT \approx 0,8$  эВ. Это обстоятельство обуславливает экстремальность температурной зависимости производной от растворимости по температуре, а следовательно, дает нарушение равномерного повышения температуры образцов при их нагревании, что вызывает появление пика на ДТА кривых (рис.2). Экспериментально этот пик появился в области температур 0,5 – 0,7 эВ.

### Библиографические ссылки

1. Шпак А. П. Апатиты / А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, В. В. Трачевский – К., 2002. – 414 с.
2. Tadic D. A thorough physicochemical characterisation of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone / D. Tadic, M. Epple // *Biomaterials*. – 2004. – Vol. 25. – P. 987 – 994.
3. Брик А. Б. ЭПР наноразмерных частиц в биогенных и синтетических карбонатсодержащих апатитах / А. Б. Брик, А. П. Шпак, В. Л. Карбовский // *Минералогический журнал*. – 2005. – Т. 27, № 1. – С. 5 – 26.
4. Leventouri Th. Synthetic and biological hydroxyapatites: crystal structure questions / Th. Leventouri // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 3339 – 3342.

5. **Dorozhkin S. V.** A hierarchical structure for apatite crystals / S. V. Dorozhkin // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 2007. – Vol. 18. – P. 363 – 366.
6. **Дудник Е. Ф.** Кристаллохимические особенности внедрения водорода в оксидные кристаллы со структурой типа апатита / Е. Ф. Дудник, В. М. Дуда, Л. Я. Дяченко // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія «Фізика. Радіоелектроніка». – 1998. – Т. 1, № 3. – С. 141 – 149.
7. **Dudnik E. F.** Protonic conductivity and ferroelasticity in materials with apatite-like structure / E. F. Dudnik, V.M.Duda // Ferroelectrics. – 1999. – Vol. 233, № 1 – 2. – P. 121 – 127.
8. **White T. J.** Structural derivation and crystal chemistry of apatites / T. J. White, D. Zhili // Acta crystallographica. – 2003. – Vol. B.59. – P. 1 – 16.
9. **Calderin L.** Electronic and crystallographic structure of apatites / L. Calderin, M. J. Stott // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. B67. – P. 34106 – 107.
10. **Song Q. M.** Electron structure of a grain boundary and a crystal of calcium phosphate bioceramic (hydroxyapatite) / C. Y. Wang, S. L. Wen // Phil. Mag. A – Phys. Condens. Matter. Structure Defects and Mechanical Properties. – 1998. – Vol. 77, № 5. – P. 1309 – 1321.
11. **Данильченко С. Н.** Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор) / С. Н. Данильченко // Вісник СимДУ. Серія: фізика, математика, механіка. – 2007. – № 2. – С. 33 – 59.
12. **Hochrein O.** Atomistic simulation study of the order/disorder (monoclinic to hexagonal) phase transition of hydroxyapatite / O.Hochrein, R. Kniep, D. Zahn // Chemistry Materials. – 2005. – V. 17, № 8. – P. 1978 – 1981.
13. **Siddharthan A.** Synthesis and characterization of nanocrystalline apatites from eggshells at different Ca/P ratios / A. Siddharthan, T. S. Sampath Kumar, S. K. Seshadri // Biomed. Mater. – 2009. – V. 4. – P. 1 – 9.
14. **Матысина З. А.** Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах. / З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко, Д. В. Щур – Д., 2006. – 514 с.

*Надійшла до редколегії 07.06.2011*