

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА МАШИНОБУДУВАННЯ

DOI: 10.20535/kpi-sn.2019.1.158692

УДК 538.915; 544.22

А.О. Романський*, Л.І. Карбівська, В.Л. Карбівський,
О.Я. Кузнецова, В.В. Стоніс, А.П. Сорока

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

*corresponding author: anromansky@gmail.com

КВАНТОВОМЕХАНІЧНІ РОЗРАХУНКИ АТОМНОЇ СТРУКТУРИ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ КАРБОНАТВМІСНИХ АПАТИТІВ КАЛЬЦІЮ

Проблематика. Включення йона CO_3^{2-} у структуру апатиту призводить до помітних змін хімічних та фізичних характеристик мінералу. За наявності карбонатних іонів істотно знижується швидкість росту кристала гідроксоapatиту (ГАП), зменшується стійкість зубної емалі та кісток до кислот. У той же час концентрацією CO_3^{2-} у кістковому апатиті контролюються форма та розмір нанокристалів цього мінералу, що є важливою умовою збереження нанорозмірних ефектів цих кристалів і, відповідно, відіграє важливу роль у процесах метаболізму в кістці.

Мета дослідження. Теоретичне дослідження впливу включення йона CO_3^{2-} у структуру апатиту на атомну структуру та електронну будову мінералу.

Методика реалізації. Розрахунки в рамках теорії функціоналу щільності (DFT) у наближенні повнопотенціального методу (лінеаризованої) доповненої пласкої хвилі + локальні орбіталі ((*linearized augmented plane-wave + local orbitals*, (L)APW) + *lo*) у рамках пакета *Wien2k* із використанням узагальненого градієнтного наближення Пердю—Бурке—Ернцгергофа для твердих тіл (*PBEsol-GGA*).

Результати дослідження. В рамках теорії функціоналу щільності (DFT) розраховано координати атомів, довжини зв'язків, повні та парціальні щільності електронних станів апатитів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0.5}$, $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Досліджено вплив ізоморфного заміщення типу **A** і **B** на електронну будову апатитоподібних сполук. Проаналізовано зміни в атомній структурі апатиту при включеннях у його структуру йонів CO_3^{2-} у позицію як аніона, так і фосфатного тетраедра. Проведено зіставлення розрахункових даних з експериментальними.

Висновки. Показано, що структура зайнятої частини валентних смуг ізоморфнозаміщених апатитів кальцію обох типів зберігає виражений зонний характер із різною протяжністю окремих підсмуг. Виявлено дві розділені за енергією структурні області — верхню частину валентної смуги та нижню частину валентної смуги — субвалентні стани. Структура середньої частини валентної смуги (області валентних станів з енергією від ~14 до 19 eV) мало виражена. Основний внесок у формування головних особливостей верхньої частини валентної смуги досліджуваних апатитів вносять гібридизовані *s*-, *p*- і частково *d*-електронні стани іонів кальцію та фосфору. Структура субвалентних станів визначається *s*-станами кисню, фосфору та частково металу. Підґратка кисневих тетраедрів є визначальною у формуванні форми та головних особливостей кривої повної густини електронних станів ізоморфнозаміщених апатитів кальцію. У випадку **B**-типу заміщень відбувається суттєве просторове спотворення карбонатного іона.

Ключові слова: апатит кальцію; ізоморфне заміщення; теорія функціоналу щільності; щільність електронних станів; координати атомів; довжини зв'язків.

Вступ

Апатити — клас сполук зі структурою, що в основному належить до гексагональної просторової групи $R\bar{3}m$, та загальною хімічною формулою $\text{Me}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$, де Me^{n+} , $n = 1-3$ (наприклад, Ca, Pb, Sr); Z^{m+} , $m = 1-3$ (наприклад, P, V, As); X^{k-} — аніон з $k = 1-3$ (наприклад, галоген чи OH-група) або вакансія ($k = 0$) [1—3].

Найпоширенішими у природі є кальцієві фосфатні апатити [1—5], специфічні види яких розрізняються за елементом у позиції аніона. Наприклад, F у випадку фторапатиту, Cl — хлор-apatиту, OH — гідроксоapatиту (ГАП). Такі апатити близькі за своїм хімічним складом до неорганічної складової кісток та зубів і, відповідно, мають близькі за характеристиками фізико-хімічні властивості [1—3, 5—7].

У структурі апатитів, зокрема у ГАП, зустрічається ціла низка різних типів заміщень

значним спектром іонів [5, 6, 8]. Карбонатний іон є одним із найпоширеніших замісників негативних іонів кісткового мінералу. Він міститься у ґратці апатиту як йони CO_3^{2-} і може займати різні позиції: заміщувати собою аніон на осі *c* (тип **A**) або фосфатний тетраедр PO_4^{3-} (тип **B**) [1, 9—11]. Останній (тип **B**) зустрічається у природному апатиті набагато частіше [1, 3], оскільки є більш енергетично вигідним [12, 13].

Включення йона CO_3^{2-} у структуру апатиту призводить до помітних змін хімічних і фізичних характеристик мінералу [3, 6, 12, 14]. За наявності карбонатних іонів істотно знижується швидкість росту кристала ГАП, зменшується стійкість зубної емалі та кісток до кислот [3, 6, 7, 15, 16]. У той же час концентрацією CO_3^{2-} у кістковому апатиті контролюються форма та розмір нанокристалів цього мінералу [12, 17], що є важливою умовою збереження нанорозмірних ефектів цих кристалів і, відповідно, відіграє важливу роль у процесах метаболізму в кістці [18, 19].

На сьогодні кальцієві фосфатні матеріали мають широке застосування в медицині [20, 21], проте саме карбонатвмісні апатити є найперспективнішим варіантом через свою ідентичність до мінеральної частини кістки [22].

Постановка задачі

Основною метою наших досліджень є теоретичний розрахунок координат атомів, довжин зв'язків, повних і парціальних щільностей електронних станів сполук $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5}$ і $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ та порівняння отриманих даних із даними для незаміщеного стехіометричного ГАП кальцію ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), а також зіставлення отриманих результатів з експериментальними даними.

Методи

Авторами використана теорія функціоналу щільності (ТФЩ) у наближенні повнопотенціального методу (лінеаризованої) доповненої плоскої хвилі + локальні орбіталі ((*linearized augmented plane-wave + local orbitals*, (L)APW) + *lo*) [23, 24] у рамках пакета Wien2k [25] з використанням узагальненого градієнтного наближення Пердю—Бурке—Ернцгергофа для твердих тіл (PBEsol-GGA) [26].

Вихідні початкові координати атомів і параметри елементарних комірок авторами взяті з експериментальних досліджень роботи [27]. Проводилась релаксація координат атомів (відшукання оптимальних координат атомів з метою мінімізації сил, що діють на ядра). Релаксація параметрів елементарної комірки не проводилась. Із використанням координат атомів, отриманих у результаті релаксації, було розраховано щільності електронних станів за допомогою методу тетраедра [28].

Атомна структура карбонатвмісних кальцієвих фосфатних апатитів

У роботі атомна структура карбонатвмісних апатитів досліджувалася з точки зору зміни координат атомів і довжин зв'язків у сполуках $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5}$ та $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ порівняно з чистим ГАП ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). При побудові стартових елементарних комірок використовувались результати експериментальних досліджень. Параметри елементарних комірок залишались сталими (таблиця), тоді як атомні координати змінювались у ході розрахунку. Розрахунки проводились з та без релаксації координат. Відповідно до [1, 29], у заміщеннях типу **A** ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5}$) на дві позиції в ОН-вузлі приходились один карбонатний іон та одна вакансія задля збереження електронейтральності (рис. 1, б). Згідно з [30], у заміщеннях цього типу атом вуглецю розміщений близько (0,0; 0,0; 0,12), а площина йона CO_3^{2-} утворює кут $\sim 18^\circ$ з напрямком *c* (у [16] вказується кут $\sim 30^\circ$). Для розрахунку структури та властивостей сполуки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5}$ було використано подвійну комірку — комбінацію комірок $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ та $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, розміщених одна над одною (рис. 1, в).

Координати атома вуглецю після релаксації становили (0,03; 0,02; 0,28) у відносних одиницях, тобто йон CO_3^{2-} знаходиться вище по осі *c*, аніж це вказано в [30].

У заміщенні типу **B** ($\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) (рис. 1, г) як початкові координати було взято дані з [27], оскільки у цій публікації надано детальну інформацію про атомну структуру карбонатвмісних апатитів **B**-типу, а також з огляду на надійність даних, що публікуються у “Ameri-

can Mineralogist". Використовувались атомні координати для зразка $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,8}(\text{CO}_3)_{0,2}(\text{OH})_2$, оскільки зразки з більшою концентрацією карбонатних іонів у позиції **B** були змішаного типу і включали ці йони також і в позиції **A**.

Вільний йон CO_3^{2-} має форму рівностороннього трикутника з атомом С у центрі, відстані С—О дорівнюють 1,29 Å [31]. У сполуках під дією поля ці відстані можуть змінюватись, а структура зазнавати відхилень. У рамках нашого дослідження було проаналізовано такі зміни у випадку карбонатвмісних апатитів. Результати розрахунків довжин зв'язків С—О у сполуках $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5}$ і $(\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ наведено в таблиці.

Як видно з таблиці, для карбонат-апатиту без наявності в ньому гідроксильної групи (тип **A**) відстань С— O_{A1} скорочується, тоді як відстані С— O_{A2} та С— O_{A3} збільшуються. Хоча загалом можна відзначити неістотні відхилення у симетрії аніона CO_3^{2-} . У випадку ж часткового заміщення гідроксильної групи (сполука $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5}$) відстані С— O_{A1} та С— O_{A2} істотно зменшуються, а відстань С— O_{A3} збільшується.

Можна припустити, що істотне зменшення відстаней до перших двох атомів кисню пов'язане з наявністю в цій сполуці іонів OH^- . Тому, зважаючи на суттєву локальну зміну кристалічного поля вздовж осі *c*, при релакса-

Таблиця. Параметри елементарних комірок сполук $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5}$ і $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ та довжини зв'язків С—О для аніона CO_3^{2-}

Сполука	С— $\text{O}_{\text{A1}}/\text{O}_{\text{B1}}$, Å	С— $\text{O}_{\text{A2}}/\text{O}_{\text{B2}}$, Å	С— $\text{O}_{\text{A3}}/\text{O}_{\text{B3}}$, Å	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$	1,266	1,303	1,309	9,551	6,869
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5}$	0,864	0,844	1,302	9,492	6,876
$\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	2,413	1,416	1,174	9,423	6,880

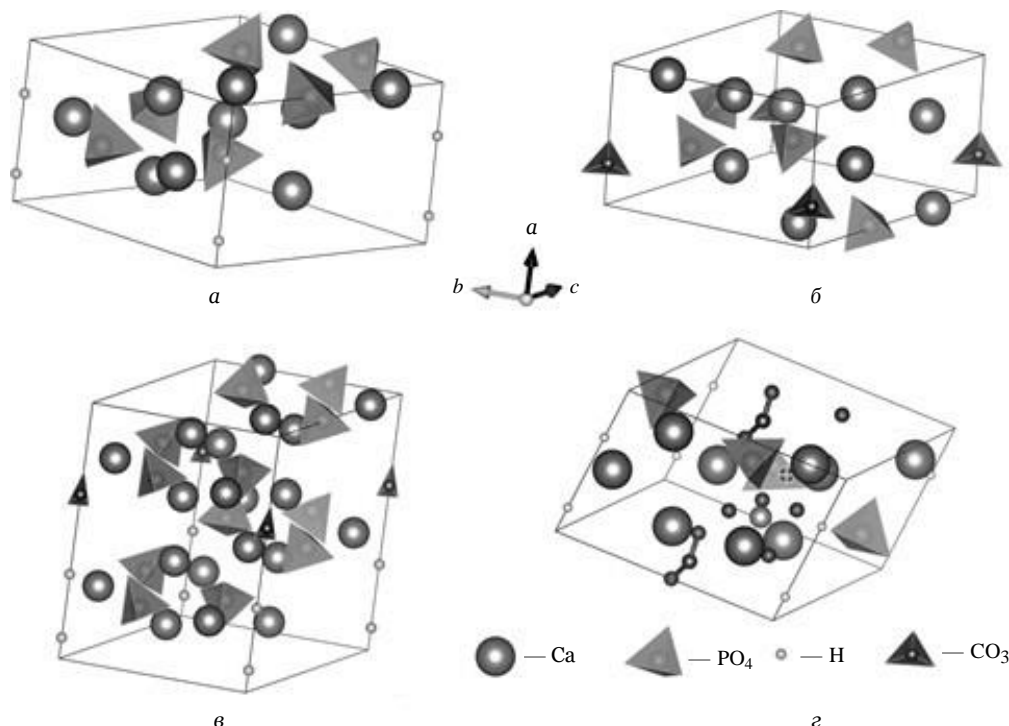


Рис. 1. Елементарні комірки досліджуваних сполук: *a* — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, *b* — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, *v* — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5}$, *z* — $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$

ції параметрів елементарної комірки слід було б очікувати на збільшення параметра осі c [1—3, 27].

Для ізоморфних заміщень типу **B** вихідні дані бралися з [27], і, як видно з таблиці, відстань $C-O_{B1}$ для сполуки $Ca_9V(PO_4)_5(CO_3)(OH)_2$ істотно перевищує аналогічну для вільного йона. Найімовірніше, це пов'язано з наявною вакансією кальцію.

Таким чином, для випадку ізоморфного заміщення типу **B** наявність вакансії в кальцієвій позиції призводить до істотного розпушування карбонатного аніона внаслідок розтягування аніона в різні сторони (див. рис. 1, з). Відстань $C-O_{B1}$ 2,413 Å є фактично критичною для утворення подібних зв'язків. Однак отримані розрахункові дані про суттєві зміни у зв'язках карбонатного йона корелюють з експериментальними даними. Так, у праці [27] наведено інфрачервоні спектри (FTIR-спектри) для низки карбонатвмісних апатитів **A**-, **B**- та **AB**-типів, з яких видно, що, на відміну від інших досліджуваних сполук, карбонатвмісний

апатит “чистого” **B**-типу (у [27] йому відповідає зразок *PC17*) не має піка в діапазоні частот 1500—1800 cm^{-1} . Зважаючи на те, що ця частота пов'язана зі зв'язком $C=O$, можна констатувати, що у випадку **B**-типу заміщень відбувається порушення класичної структурної організації карбонатного аніона з розірванням подвійного зв'язку $C=O$.

Повні та парціальні щільності електронних станів карбонатвмісних кальцієвих фосфатних апатитів

Криві повних щільностей електронних станів досліджуваних сполук, розраховані за вказаною вище методикою, наведені на рис. 2, а. Порівняно з чистим ГАП у сполук, що включають карбонатний іон у позиції **A**, спостерігається злиття двох піків на проміжку від -3 до -7 eV. Причому для $Ca_{10}(PO_4)_6OH(CO_3)_{0.5}$ це є більш вираженим, ніж для $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$. Тобто розпушування карбонатного йона помітно відображається на кривих щільностей елек-

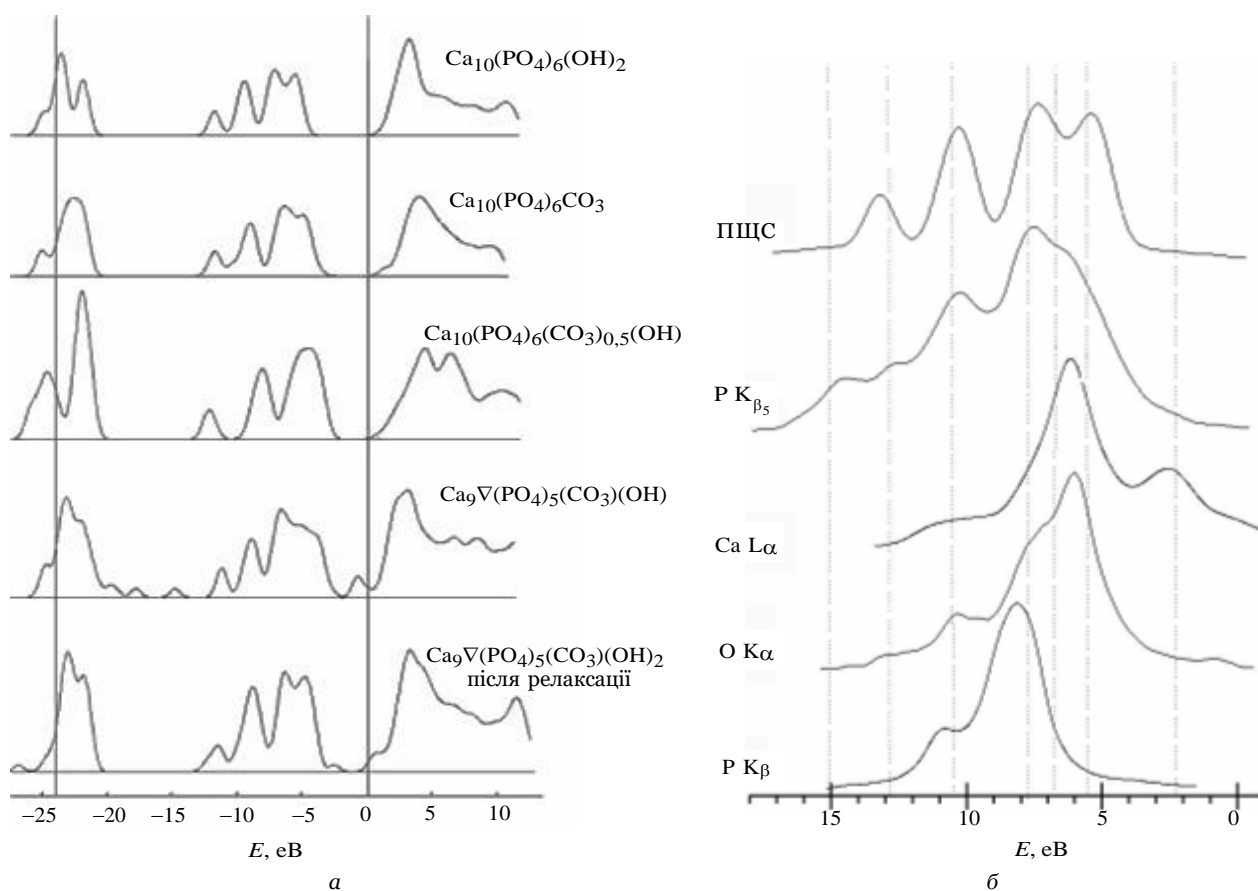


Рис. 2. Повні щільності електронних станів (ПЩС) досліджуваних сполук (а) і ПЩС та експериментальні рентгенівські спектри стехіометричного апатиту кальцію (б)

тронних станів. Це можна пояснити істотним послабленням одного зі зв'язків С—О, що призводить до переформатування задіяності орбіталей карбону у зв'язках із сусідами, а пік у області забороненої зони — це наслідок часткового вивільнення *p*-орбіталі.

Зіставлення розрахункової повної щільності електронних станів (ПЩС) з отриманими нами рентгенівськими спектрами показало добру узгодженість (див. рис. 2, б). Короткохвильова особливість на Ca L_{α} -спектрі в області ~ 2 eV відображає опосередкований зв'язок між іонами металу, який реалізується через атоми кисню. Однак на розрахунковій кривій ПЩС у цій області, на відміну від зонних розрахунків, проведених нами методом ЛМТО, відсутня будь-яка особливість. Таким чином, метод ЛМТО, який вдало працює для щільних упаковок, зокрема металів, може, на відміну від методик ТФЩ, вдало передавати низькоенергетичні взаємодії у валентній смузі апатитів.

З наведеного рис. 2 видно, що структура зайнятої частини валентних смуг стехіометричного та ізоморфно заміщених апатитів кальцію обох типів зберігає, як і для стехіометричного апатиту, виражений зонний характер та має різну протяжність окремих підсмуг. Спостерігаються дві розділені за енергією структурні області — верхня частина валентної смуги та нижня частина валентної смуги — субвалентні стани. Структура середньої частини валентної

смуги (області валентних станів з енергією від ~ 14 до 19 eV) мало виражена. Основний внесок у формування головних особливостей верхньої частини валентної смуги досліджуваних апатитів вносять гібридизовані *s*-, *p*- і частково *d*-електронні стани іонів кальцію та фосфору. Структура субвалентних станів визначається *s*-станами кисню, фосфору та частково металу.

Підгратка кисневих тетраедрів, як і в стехіометричному апатиті кальцію, є визначальною у формуванні форми та головних особливостей кривої повної густини електронних станів апатитів.

Порівняно з іншими досліджуваними сполуками енергетична щільність сполуки $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ є істотно заниженою. В цілому, як було встановлено нами раніше [33, 34], квантовомеханічні розрахунки енергетичної щільності у наближенні ТФЩ дають значення, набагато занижені порівняно з експериментальними даними чи іншими методами квантовомеханічних розрахунків, зокрема ЛМТО. До прикладу, стехіометричний апатит кальцію має експериментально виміряну щільність протяжністю $\sim 5,7$ eV, тоді як у нашому випадку не більше 3,8 eV та для ЛМТО-методу $\sim 5,2$ eV. Тому отримані нами занижені значення ширини щільності є очікуваними.

Трансформація субвалентних станів, що спостерігається, обумовлена в основному *s*-станами кисню.

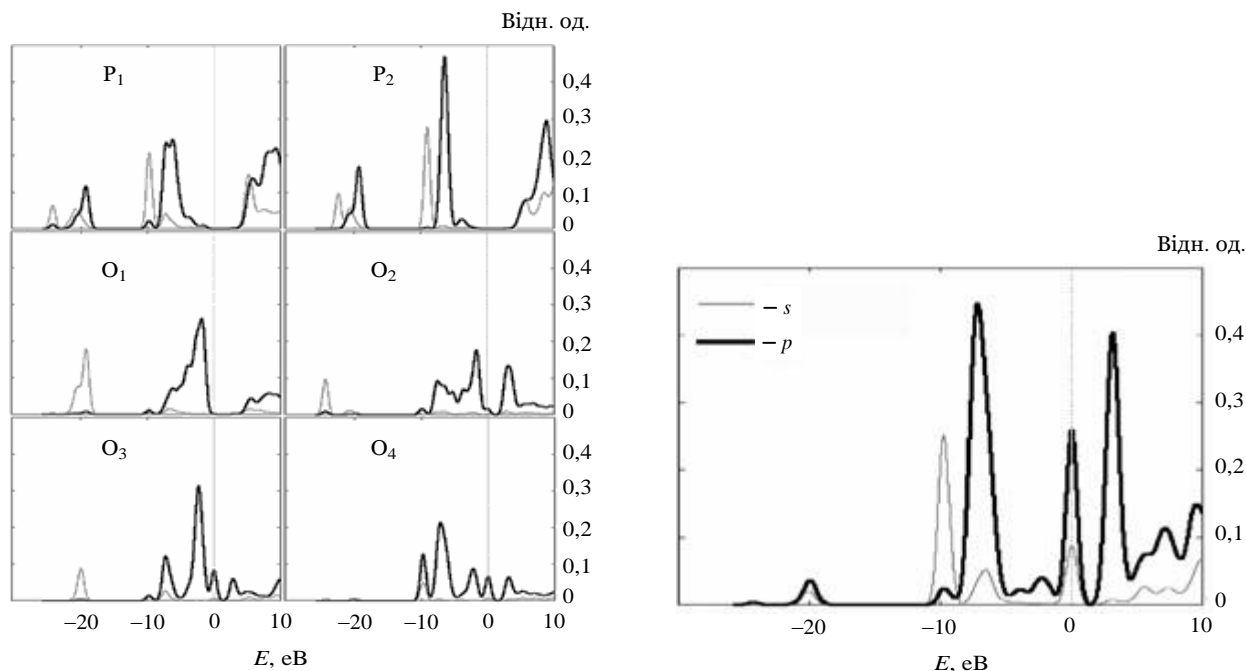


Рис. 3. Парціальні щільності електронних станів $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$

Криві парціальних щільностей кисню, вуглецю та фосфору для сполуки $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ наведено на рис. 3. Видно, що основний вклад в особливості в області “рівня Фермі” вносять атоми вуглецю та “відірваний” атом кисню, а також, незначною мірою, їх сусіди. Найбільший внесок у цьому випадку належить p -станам атома вуглецю (рис. 3).

Парціальні щільності електронних станів фосфору в різних нееквівалентних позиціях добре узгоджуються з експериментальними даними (див. рис. 2, б). Видно, що основним є пік p -станів P, як і в експерименті, локалізований в області ~ 8 eV. Довгохвильова особливість на експериментальному спектрі Ca $K\beta$ на ~ 11 eV, як видно із парціальних щільностей, обумовлена s -станами фосфору. Парціальні щільності електронних станів кисню (O_{1-O_3}) з тетраедрів добре узгоджуються з експериментальними даними для стехіометричного апатиту. Крива щільності електронних станів кисню з карбонатного іону (O_4) характеризується суттєвим вкладом у “прифермієвську область”.

Крива повної щільності електронних станів $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (без релаксації) близька до кривої Ca $K\beta$ у біогенному карбонаті кальцію (рис. 4), що вказує на топологічну

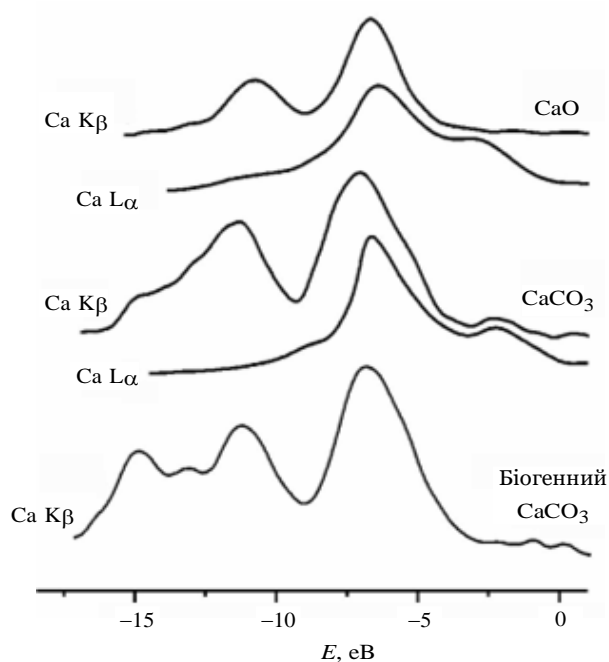


Рис. 4. Зіставлені в єдиній енергетичній шкалі рентгенівські спектри кальцію в сполуках

ідентичність оточення кальцію і карбонатного іону в карбонаті кальцію та ізоморфно заміщеному апатиті.

Висновки

Структура зайнятої частини валентних смуг стехіометричного та ізоморфно заміщених апатитів кальцію обох типів зберігає виражений зонний характер із різною протяжністю окремих підсмуг. Виявлено дві розділені за енергією структурні області — верхню частину валентної смуги та нижню частину валентної смуги — субвалентні стани. Структура середньої частини валентної смуги (області валентних станів з енергією від ~ 14 до 19 eV) мало виражена. Основний внесок у формування головних особливостей верхньої частини валентної смуги досліджуваних апатитів вносять гібридизовані s -, p - і частково d -електронні стани іонів кальцію і фосфору. Структура субвалентних станів визначається s -станами кисню, фосфору та частково металу.

Підґратка кисневих тетраедрів є визначальною у формуванні форми та головних особливостей кривої повної густини електронних станів апатитів кальцію.

У випадку заміщень **B**-типу в структурі апатиту відбувається порушення класичної структурної організації карбонатного аніона з розриванням подвійного зв'язку $\text{C}=\text{O}$.

Отримані дані дають можливість краще зрозуміти причини порушення атомної структури апатиту та, як наслідок, руйнування кісткової тканини при включенні у його структуру йонів CO_3^{2-} . Використовуючи знання про зміни поверхневої та повної енергії та на кривих щільності електронних станів у випадку наявності досліджуваних включень, можна не тільки поглибити розуміння причин руйнування, зокрема кісток та зубів, а і знайти нові шляхи попередження руйнівних процесів чи навіть відновлення вже пошкодженої кісткової тканини. З огляду на це у подальшому планується більш детальне вивчення змін не лише атомної структури та електронної будови при переході від чистого до карбонатвмісного ГАП, але і фізичних характеристик цих сполук. Отримані результати у поєднанні із прикладним підходом мають потенціал до створення нових методів профілактики та лікування, насамперед у стоматології.

References

- [1] V.L. Karbovskii and A.P. Shpak, *Apatite and Apatite-Like Compounds. Electronic Structure and Properties*. Kyiv, Ukraine: Naukova Dumka, 2010.
- [2] A.P. Shpak *et al.*, *Apatite*. Kyiv, Ukraine: Akademiya Nauk Ukrainy, 2002, 414 p.
- [3] J.C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Studies in Inorganic Chemistry*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1994, 234 p.
- [4] J.M. Hughes and J.F. Rakovan, “Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals”, *Elements*, vol. 11, no. 3, pp. 165—170, 2015. doi: 10.2113/gselements.11.3.165
- [5] D. McConnell, “Biologic apatites”, in *Apatite. Applied Mineralogy / Technische Mineralogie*, vol. 5. Vienna, Austria: Springer, 1973.
- [6] R.Z. LeGeros *et al.*, “Apatite crystallites: Effects of carbonate on morphology”, *Science*, vol. 155, no. 3768, pp. 1409—1411, 1967. doi: 10.1126/science.155.3768.1409
- [7] S.E.P. Dowker *et al.*, “Crystal chemistry and dissolution of calcium phosphate in dental enamel”, *Mineralogical Magazine*, vol. 63, no. 6, pp. 791—800, 1999. doi: 10.1180/002646199548934
- [8] Y. Pan and M.E. Fleet, “Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors”, *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 48, no. 1, pp. 13—49, 2002. doi: 10.2138/rmg.2002.48.2
- [9] J.A.L. Rabone and N.H. de Leeuw, “Potential routes to carbon inclusion in apatite minerals: a DFT study”, *Phys Chem Minerals*, vol. 34, pp. 495—506, 2007. doi: 10.1007/s00269-007-0165-7
- [10] R.Z. LeGeros *et al.*, “Two types of carbonate substitution in the apatite structure”, *Experientia*, vol. 25, pp. 5—7, 1969. doi: 10.1007/BF01903856
- [11] C.H. Yoder *et al.*, “The relative stabilities of A- and B-type carbonate substitution in apatites synthesized in aqueous solution”, *Mineralogical Magazine*, vol. 80, no. 6, pp. 977—983, 2016. doi: 10.1180/minmag.2016.080.035
- [12] H. Madupalli *et al.*, “Carbonate substitution in the mineral component of bone: Discriminating the structural changes, simultaneously imposed by carbonate in A and B sites of apatite”, *J. Solid State Chem.*, vol. 255, pp. 27—35, 2017. doi: 10.1016/j.jssc.2017.07.025
- [13] S.M. Barinov *et al.*, “Carbonate release from carbonated hydroxyapatite in the wide temperature range”, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 17, no. 7, pp. 597—604, 2006. doi: 10.1007/s10856-006-9221-y
- [14] B.K. Sarma *et al.*, “Biomimetic deposition of carbonate apatite and role of carbonate substitution on mechanical properties at nanoscale”, *Mater. Lett.*, vol. 185, pp. 387—390, 2016. doi: 10.1016/j.matlet.2016.09.028
- [15] M.F. Little and F. Brudevold, “A study of the inorganic carbon dioxide in intact human enamel”, *J. Dental Res.*, vol. 37, no. 6, pp. 991—1000, 1958. doi: 10.1177/00220345580370062001
- [16] J.C. Elliott *et al.*, “Acidic demineralization of apatites studied by scanning X-ray microradiography and microtomography”, *Mineralogical Magazine*, vol. 69, no. 5, pp. 643—652, 2005. doi: 10.1180/0026461056950276
- [17] A.C. Deymier *et al.*, “Protein-free formation of bone-like apatite: New insights into the key role of carbonation”, *Biomaterials*, vol. 127, pp. 75—88, 2017. doi: 10.1016/j.biomaterials.2017.02.029
- [18] H. Nagai *et al.*, “Effects of low crystalline carbonate apatite on proliferation and osteoblastic differentiation of human bone marrow cells”, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 26, p. 99, 2015. doi: 10.1007/s10856-015-5431-5
- [19] M. Nakamura *et al.*, “Hydroxyapatite with high carbonate substitutions promotes osteoclast resorption through osteocyte-like cells”, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 259—267, 2016. doi: 10.1021/acsbomaterials.5b00509
- [20] M. Okada and T. Matsumoto, “Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications”, *Jap. Dental Sci. Rev.*, vol. 51, no. 4, pp. 85—95, 2015. doi: 10.1016/j.jdsr.2015.03.004
- [21] J.F. Rakovan and J.D. Pasteris, “A technological gem: Materials, medical, and environmental mineralogy of apatite”, *Elements*, vol. 11, no. 3, pp. 195—200, 2015. doi: 10.2113/gselements.11.3.195
- [22] A. Szcześ *et al.*, “Properties of natural and synthetic hydroxyapatite and their surface free energy determined by the thin-layer wicking method”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 434, pp. 1232—1238, 2018. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.250
- [23] E. Sjöstedt *et al.*, “An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method”, *Solid State Commun.*, vol. 114, no. 1, pp. 15—20, 2000. doi: 10.1016/S0038-1098(99)00577-3
- [24] G.K.H. Madsen *et al.*, “Efficient linearization of the augmented plane-wave method”, *Phys. Rev. B*, vol. 64, ID 195134, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.64.195134
- [25] K. Schwarz *et al.*, “Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences”, *Comp. Phys. Commun.*, vol. 147, no. 1-2, pp. 71—76, 2002. doi: 10.1016/S0010-4655(02)00206-0
- [26] J.P. Perdew *et al.*, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, ID 136406, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406

- [27] M.E. Fleet *et al.*, “Accommodation of the carbonate ion in apatite: An FTIR and X-ray structure study of crystals synthesized at 2–4 GPa”, *American Mineralogist*, vol. 89, no. 10, pp. 1422–1432, 2004. doi: 10.2138/am-2004-1009
- [28] P.E. Blöchl *et al.*, “Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, vol. 49, ID 16223, 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.16223
- [29] S. Jebri *et al.*, “Standard enthalpy, entropy and Gibbs free energy of formation of “A” type carbonate phosphocalcium hydroxyapatites”, *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 106, pp. 84–94, 2016. doi: 10.1016/j.jct.2016.10.035
- [30] R.A. Young *et al.*, “Reversible high temperature exchange of carbonate and hydroxyl ions in tooth enamel and synthetic hydroxyapatite”, *J. Biol. Phys.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–26, 1981. doi: 10.1007/BF01987170
- [31] B.V. Nekrasov, *Basics of General Chemistry*, vol. 3, 3rd ed. Moscow, SU: Khimiya, 1973, 656 p.
- [32] G. Penel *et al.*, “Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxy and hydroxy-apatite powders”, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 8, no. 5, p. 271–276, 1997. doi: 10.1023/A:1018504126866
- [33] V.L. Karbovskii *et al.*, “The dielectric properties of calcium and cadmium apatites, calculated from the first principles”, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnology*, vol. 9, no. 2, pp. 409–418, 2011.
- [34] V.L. Karbovskii *et al.*, “Elastic and piezoelectric properties of calcium and cadmium apatite compounds”, *Physics of Metals and Advanced Technologies*, vol. 33, no. 7, pp. 951–959, 2011.
- [35] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, pp. 1272–1276, 2011. doi: 10.1107/S0021889811038970

А.А. Романский, Л.И. Карбовская, В.Л. Карбовский, О.Я. Кузнецова, В.В. Стонис, А.П. Сорока

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ АПАТИТОВ КАЛЬЦИЯ

Проблематика. Включение иона CO_3^{2-} в структуру апатита приводит к заметным изменениям химических и физических характеристик минерала. В присутствии карбонатных ионов существенно снижается скорость роста кристалла гидроксиапатита

(ГАП), уменьшается устойчивость зубной эмали и костей к кислотам. В то же время концентрацией CO_3^{2-} в костном апатите

3

контролируется форма и размер нанокристаллов этого минерала, что является важным условием сохранения наноразмерных эффектов этих кристаллов и, следовательно, играет важную роль в процессах метаболизма в кости.

Цель исследования. Теоретическое исследование влияния включения иона структуры и электронное строение минерала. CO_3^{2-} в структуру апатита на атомную

Методы реализации. Расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении полнопотенциального метода (линеаризованной) дополненной плоской волны + локальные орбитали ((linearized) augmented plane-wave + local orbitals, (L)APW) + *lo*) в рамках пакета *Wien2k* с использованием обобщенного градиентного приближения Пердью–Буриэ–Эрнцера для твердых тел (*PBEsol-GGA*).

Результаты исследования. В рамках теории функционала плотности (DFT) рассчитаны координаты атомов, длины связей, полные и парциальные плотности электронных состояний апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5}$, $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Исследовано влияние изоморфного замещения типов **A** и **B** на электронное строение апатитоподобных соединений. Проанализированы изменения в атомной структуре апатита при включениях в его

структуру ионов CO_3^{2-} в позицию как аниона, так и фосфатного тетраэдра. Проведено сопоставление расчетных данных с экс-

периментальными.

Выводы. Показано, что структура занятой части валентных полос изоморфозамещенных апатитов кальция обоих типов сохраняет выраженный зонный характер с различной протяженностью отдельных подполос. Выявлены две раздельные по энергетическим структурам области – верхняя часть валентной полосы и нижняя часть валентной полосы – субвалентные состояния. Структура средней части валентной полосы (области валентных состояний с энергией от ~14 до 19 эВ) мало выражена. Основной вклад в формирование главных особенностей верхней части валентной полосы исследуемых апатитов вносят гибридные *s*-, *p*- и частично *d*-электронные состояния ионов кальция и фосфора. Структура субвалентных состояний определяется *s*-состояниями кислорода, фосфора и частично металла. Подрешетка кислородных тетраэдров является определяющей в формировании формы и главных особенностей кривой полной плотности электронных состояний изоморфозамещенных апатитов кальция. В случае замещений **B**-типа происходит существенное пространственное искажение карбонатного иона.

Ключевые слова: апатит кальция; изоморфное замещение; теория функционала плотности; плотность электронных состояний; координаты атомов; длины связей.

A.A. Romansky, L.I. Karbivska, V.L. Karbivskii, O.Y. Kuznetsova, V.V. Stonis, A.P. Soroka

QUANTUM-MECHANICAL CALCULATIONS OF THE CARBONATE-CONTAINING CALCIUM APATITES ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE

Background. The inclusion of the CO_3^{2-} ion into the structure of apatite leads to significant changes in the chemical and physical characteristics of the mineral. The growth rate of the hydroxyapatite crystal significantly decreases with carbonate ions, and the resistance of the tooth enamel and bones to acids is reduced. At the same time, the concentration of CO_3^{2-} in bone apatite controls the shape and size of nanocrystals of this mineral, which is an important condition for the preservation of nanoscale effects of these crystals and, accordingly, plays an important role in the processes of bone metabolism.

Objective. The aim of the paper is theoretical study of the effect of the inclusion of CO_3^{2-} ion into the apatite structure on the atomic and the electronic structure of the mineral.

Methods. Calculations within the density functional theory (DFT) using the Wien2k package, which based on the full-potential (*linearized*) *augmented plane-wave* ((L)APW) + *local orbitals* (lo) method, using the Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation for solids (PBEsol-GGA).

Results. Atomic coordinates, bond lengths, total and partial densities of the electronic states of apatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}(\text{CO}_3)_{0.5}$, $\text{Ca}_9\text{V}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ are calculated using the density functional theory. The effect of isomorphous substitution of **A** and **B** types on the electronic structure of apatite-like compounds has been investigated. Changes in the atomic structure of apatite are analyzed when CO_3^{2-} ions are included in its structure, both in the anion and the phosphate tetrahedron positions. Comparison of calculated and experimental data was carried out.

Conclusions. It was shown that the structure of the occupied part of the valence bands of both types of isomorphically substituted calcium apatites retains a pronounced band character with different lengths of individual sub-bands. Two energy-separated structural regions were revealed – the upper part of the valence band and the lower part of the valence band – subvalent states. The structure of the middle part of the valence band (the region of valence states with energies from ~14 to 19 eV) is poorly expressed. The main contribution to the formation of the main features of the upper part of the valence band of the studied apatites is made by the hybridized *s*-, *p*- and partially *d*-electronic states of calcium and phosphorus ions. The structure of subvalent states is determined by the *s* states of oxygen, phosphorus and partly metal. The sublattice of oxygen tetrahedra is decisive in the formation of the shape and main features of the total density of electronic states curve of isomorphically substituted calcium apatites. In the case of **B**-type substitutions, a significant spatial distortion of the carbonate ion occurs.

Keywords: calcium apatite; isomorphous substitution; density functional theory; density of electronic states; atomic coordinates; bond lengths.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
28 січня 2019 року

Прийнята до публікації
28 лютого 2019 року