

УДК 549.753 : 548.32 : 544.187.2

Е.А. Калиниченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: kalinichenko@igmr.gov.ua

ИЗОМОРФИЗМ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В СТРУКТУРЕ ГИДРОКСИЛАПАТИТА ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Распределение примесных ионов в катионных позициях $M(I)$ и $M(II)$ в структуре гидроксилapatита с изоморфными замещениями ионами K^+ и La^{3+} (Ca, K, La-ГАП) исследовано методом компьютерного моделирования. Рассмотрены структуры с элементарной ячейкой $Ca_{10-2x}K_xLa_x(PO_4)_6[(OH)_{2(1-y)}O^{2-}_{y\Box}]_2$ при $x = 0,25, y = 0$ и $0,125$ и $x = 0,75, y = 0,375$ при распределении примесных ионов в структуре: равномерном или в ближайших структурных позициях. Установлено, что при низкой ($x = 0,25$) степени замещения примесные атомы, наиболее вероятно, распределены в позициях K (I) и La (I), ближайших вдоль оси c , такие структурные кластеры расположены в структуре на расстоянии $\sim 12 \text{ \AA}$. Равномерное распределение примесных атомов в обеих структурных позициях менее вероятно. При более высокой ($x = 0,75$) степени замещения примесные атомы распределены в структуре равномерно: преимущественно K (I) + La (II), с меньшей вероятностью — K (II) + La (I). Наиболее вероятная структура колонны OH-групп — с гидроксильными вакансиями \Box возле примесных ионов в $M(II)$, основной частью ионов O^{2-} — на максимальном удалении от примесных ионов и остальными ионами O^{2-} — возле примесных ионов в $M(II)$. Показано, что при низкой степени замещения вблизи примесных ионов образуются участки гидроксильных колонн с однонаправленными O—H-связями. Установлена высокая вероятность формирования структурных фрагментов, в которых возможно образование OH-содержащих O^- -центров вблизи треугольников $(3Ca II)_3$ и $(La, 2Ca II)_3$. Проведено сопоставление результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными, полученными методами инфракрасной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса.

Введение. Изучение механизма изоморфных замещений и определение мест локализации примесных ионов в структуре апатита является одной из актуальных задач минералогии. Большой интерес представляют механизмы замещения ионов Ca^{2+} катионами переходных металлов, редкоземельных элементов (РЗЭ) и актиноидов, механизмы диффузии ионов в апатитовых структурах. Кроме решения минералогических задач это обусловлено практическим применением апатитов в качестве матриц для создания искусственных материалов разного назначения, в том числе биосовместимых материалов и сорбентов ионов металлов, включая радионуклиды [1—3, 5—7, 9, 12, 15, 17].

Апатит $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl, OH)_2$ характеризуется широким изоморфизмом относительно

РЗЭ [2, 3, 5, 9, 12, 15, 17]. В природных апатитах замещение $Ca^{2+} \rightarrow REE^{3+}$ происходит по нескольким схемам. В непрерывных изоморфных рядах природный апатит — бритоцит наблюдается замещение $Ca^{2+} + P^{5+} \rightarrow REE^{3+} + Si^{4+}$ (1), кроме того, в природных апатитах широко распространено замещение $2Ca^{2+} \rightarrow Na^+ + REE^{3+}$ (2) [3, 5, 9, 12, 15, 17]. В зависимости от схемы изоморфизма в апатите образуются структурные дефекты разных типов [1—3, 5—7, 9, 12, 15, 17], в том числе парамагнитные, что позволяет использовать для исследования таких структур метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1, 6 и др.].

Заметные изоморфные замещения атомов Na и РЗЭ в природных апатитах обусловлены приблизительно одинаковыми ионными радиусами R_i ионов Ca^{2+} , Na^+ и REE^{3+} при координационных числах (к. ч): 7 — в пози-

© Е.А. КАЛИНИЧЕНКО, 2011

ции Ca (II) и 9 — в позиции Ca (I) [3–5, 7, 9, 12, 15, 17]. Особенности замещения атомами РЗЭ, в том числе распределение примесных атомов в структуре, в значительной степени определяется их типом, химическим составом апатита и особенно структурой колонн анионов [3, 5, 7, 9, 12, 15, 17]. В природных РЗЭ-замещенных апатитах с содержанием ОН-групп ионы Na^+ распределены преимущественно в позициях Ca (I), ионы REE^{3+} — в Ca (II), в отличие от этого в хлорапатитах (ХАП) ионы REE^{3+} распределены в Ca (I) [5, 9, 12, 15, 17]. В синтезированном Ca, Na, La-ГАП с небольшим замещением $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ионы La^{3+} внедрены в структурные позиции Ca (II) [9].

Исследования закономерностей изоморфных замещений ионами щелочных металлов и La^{3+} в структуре гидроксилapatита (ГАП) показали, что тип щелочных ионов (Li^+ , K^+) существенно влияет на закономерности замещения, в том числе на количество ионов O^{2-} и гидроксильных вакансий \square , образующихся в структуре [2, 6]. При замещении ионами K^+ и La^{3+} вакансии \square появляются при достаточно большой степени замещения ($x \geq 0,8$) и в значительном количестве [2, 6]. Заметные изменения ИК-спектров образцов указывают на изменение структурных положений ионов ОН-групп уже при незначительном количестве примесных ионов [2].

Исследования распределения примесных катионов в структуре синтезированных Ca, K, La-ГАП не проводились. Предполагалось, что при низкой степени замещения распределение примесных ионов хаотическое, при повышении x примесные катионы обоих типов могут быть распределены в структурных позициях $M(\text{II})$ возле ионов O^{2-} в позициях ОН-групп в гидроксильных колоннах [1, 6].

Цель данной работы — исследование распределения примесных ионов K^+ и La^{3+} в катионных структурных позициях $M(\text{I})$ и $M(\text{II})$ в $\text{Ca}_{10-2x}\text{K}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ при степени замещения $x \approx 0,3$ и $0,8$ методом компьютерного моделирования, используя межатомные потенциалы взаимодействия.

Объекты и методика исследования. Объекты исследования. Рассматривали Ca-ГАП с частичным замещением ионов Ca^{2+} ионами K^+ и La^{3+} . Структурные особенности образцов $\text{Ca}_{10-2x}\text{K}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ при $x = 0-3,5$, полученных методом твердотельного синтеза,

исследованы в [2], образцы с $x = 0, 0,3$ и $0,8$ исследованы методами протонного магнитного резонанса (ПМР) и ЭПР [6].

Методика компьютерного моделирования. Было предположено, что, аналогично структуре фторапатита (ФАП) и бритолита [7, 15], при замещениях в катионных позициях $M(\text{I})$ и $M(\text{II})$ в ГАП можно пренебречь изменением колебательной энтропии ($\Delta S_{\text{vib}} \cong 0$). Изменение конфигурационной энтропии при таких замещениях незначительно [5]. Тогда наиболее вероятное распределение ионов в структуре соответствует $\min(G) \approx \min(U)$, где U — энергия связи решетки [7, 15]. Внутреннюю энергию кристалла при рассматривавшихся небольших степенях замещения вычисляли при фиксированных положениях ионов в исходной структуре и примесных ионах в определенных структурных позициях, без проведения минимизации.

Компьютерное моделирование структуры ГАП было проведено в ряде работ [13, 14, 19]. Схематическая проекция структуры апатита на плоскость (a , b) [3] приведена на рисунке, a . В гексагональной структуре апатита (пространственная группа $P6_3/m$) направления О—Н-связей хаотические [3, 14, 19]. На рисунке, b схематически показано размещение ионов ОН-групп в колонне относительно структурных позиций Ca(II) в гексагональной структуре [3] (при направлении О—Н-связей —ОН—НО—).

Взаимодействие ионов структуры ГАП аппроксимировали суммой кулоновского и Борна-Майера-Хиггинса (БМХ) потенциалов с параметрами [13]. Заряды ионов Ca^{2+} и структурных групп PO_4^{3-} и OH^- при использовавшихся параметрах [13] равны их формульным значениям, поэтому при замещениях $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ и $2\text{OH}^- \rightarrow \square + \text{O}^{2-}$ суммарный заряд ионов решетки не меняется. Для иона O^{2-} , образующегося при удалении двух ОН-групп, принимали: заряд $q(\text{O}^{2-}) = -2e$ при параметрах БМХ для иона кислорода в ОН-группе. Взаимодействие примесных ионов с ионами структуры ГАП аппроксимировали кулоновским потенциалом при формульных зарядах примесных ионов, дополнительно учитывали взаимодействие с ионами O^{2-} на коротких расстояниях, которое аппроксимировали потенциалом Борна-Майера с параметрами [18].

Были использованы кристаллографические координаты ионов природного ГАП [11], дан-

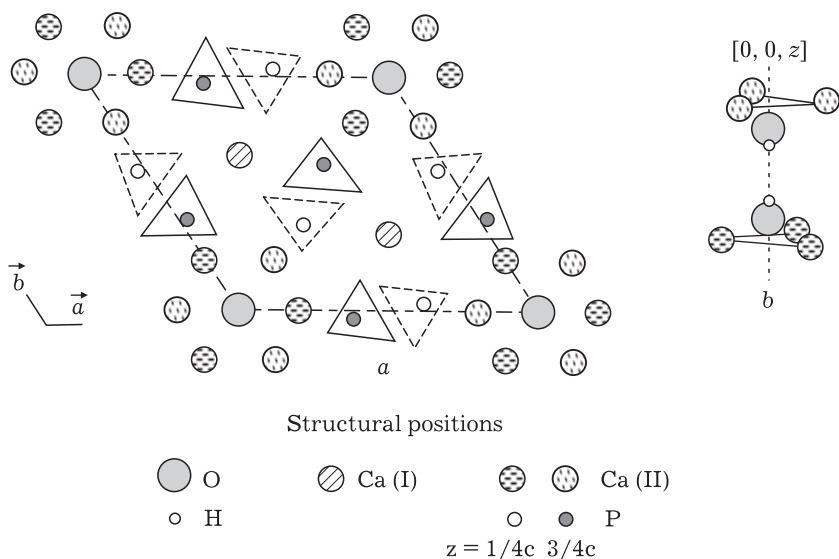


Схема структуры апатита [3]: a — проекция на плоскость (\vec{a}, \vec{b}) ; b — ОН-группы в колонне в гексагональной структуре (пространственная группа $P6_3/m$) при направлении О—Н-связей —ОН—НО—. Показаны структурные позиции атомов О и Н гидроксильных групп, атомов Ca(I) и Ca(II) (катионные позиции $M(I)$ и $M(II)$ соответственно) и атомов Р в PO_4 -тетраэдрах. Отмечены позиции Ca(II) и Р, различающиеся z -координатами

The scheme of apatite structure [3]: a — in the (\vec{a}, \vec{b}) plane; b — hydroxyl ions in a column in the hexagonal apatite structure when the O—H-bond directions are —ОН—НО—. The structural positions of

atoms of O and H of hydroxyls, Ca(I) and Ca(II) (the cationic positions $M(I)$ and $M(II)$ respectively) and P atoms in PO_4 -tetrahedra are showed. The positions of Ca(II) and P with different z -coordinates are divided

Таблица 1. Энергия связи решетки ΔU (эВ) относительно уровня $U_0 = \min(U) = -252,62$ эВ при некоторых вариантах локальной структуры Ca, K, La-ГАП при $x = 0,25$ ($T = 300$ К)

Table 1. The lattice energy ΔU (eV) from the level of $U_0 = \min(U) = -252.62$ eV for some variants of local Ca, K, La-НAp structure at $x = 0.25$ ($T = 300$ K)

Локальная структура ¹				Распределение примесных ионов в $M(I)$ и $M(II)$ ²									
(3Ca) ₃	(3Ca) ₃	(M, 2Ca) ₃	(3Ca) ₃	K(I), La (II)		K(II), La (I)		K(I), La (I)			K(II), La (II)		
				{I}	{II}	{I}	{II}	~11	3,45	5,45	~11	4,1	4,2
Элементарная ячейка $Ca_{9,5}K_{0,25}La_{0,25}(PO_4)_6(OH)_2$ (транслируемая ячейка $2K^+, 2La^{3+}$)													
O—H	H—O	O—H	H—O	5,26	5,35	2,51	2,50	2,48	1,35	1,71	3,98	3,45	3,54
* O—H	H—O	H—O	H—O	0,90	2,08	0,79	1,82	1,03	0,10	0,84	2,06	2,51	2,52
** O—H	H—O	H—O	H—O					0,79	0,00				2,57
Элементарная ячейка $Ca_{9,5}K_{0,25}La_{0,25}(PO_4)_6[(OH)_{1,75}O_{0,125}^2-\square_{0,125}]_2$ (транслируемая ячейка $2K^+, 2La^{3+}, O^{2-}, \square_{OH}$) ³													
(3Ca) ₃	(3Ca) ₃	(3Ca) ₃	(3Ca) ₃										
H—O	O ²⁻	H—O	H—O	-4,74	-5,08	-5,85	-5,41	-7,19	-9,13	—	—	—	—
O—H	O ²⁻	H—O	H—O	-5,21	-5,57	-6,32	-5,89	-8,14	-8,90	—	—	—	—
H—O	O ²⁻	O—H	H—O	-3,49	-3,81	-4,62	-4,15	-6,68	-7,46	—	—	—	—
(3Ca) ₃	(3Ca) ₃	(M, 2Ca) ₃	(3Ca) ₃	□									
H—O	H—O	O ²⁻	H—O	3,63	4,65	4,44	4,83	H/o	H/o	H/o	5,78	—	—
H—O	H—O	O ²⁻	H—O	4,31	5,21	5,61	5,63	"	"	"	6,41	—	—
O—H	O—H	O ²⁻	H—O	4,21	5,12	5,43	5,45	"	"	"	6,24	—	—
H—O	H—O	O ²⁻	O—H	4,99	5,90	6,39	6,41	"	"	"	7,19	—	—

Примечание. 1 — структуры колонн треугольников (Ca II)₃ с замещениями примесными атомами в $M(II)$, ближайших колонн ОН-групп; * и ** — упорядоченное расположение О—Н-связей, ближайших к атомам К и La в $M(I)$ соответственно; 2 — распределение примесных ионов $M(I)$ и $M(II)$ в структурных позициях Ca(I) и Ca(II) соответственно; {I} — равномерное на расстоянии ~ 7–12 Å, {II} — примесные атомы К и La в ближайших структурных позициях $M(I)$ и $M(II)$ на расстоянии ~ 4 Å, такие структурные кластеры на расстоянии ~ 12 Å; распределение примесных ионов в структурных позициях одного типа: указаны расстояния $R = |K - La|$ между примесными атомами: равномерное распределение $R \sim 11$ Å, K(I) + La (I): ближайшие атомы вдоль оси c ($R_{K-La} = 3,45$ Å) и в плоскости (\vec{a}, \vec{b}) ($R_{K-La} = 5,45$ Å); атомы К (II) + La (II): в одном треугольнике $(M(II))_3$ ($R_{K-La} = 4,1$ Å), в ближайших треугольниках вдоль оси c ($R_{K-La} = 4,2$ Å); "—" — не определяли, H/o — все примесные атомы в позициях $M(I)$.

ные ПМР о количестве ОН-групп в $\text{Ca}_{10-2x} \times \text{K}_x \text{La}_x (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$ при $x = 0,3$ и $0,8$ [6] и параметры элементарной ячейки таких структур [2]. Рассматривали разные направления О—Н-связей в транслируемой ячейке в соответствии с [14, 19]. Учитывая образование в структуре Са, К, La-ГАП кислородных парамагнитных центров разного типа [1, 6], были рассмотрены соответствующие структурные фрагменты.

Было рассмотрено распределение примесных ионов: равномерное (на расстоянии $\sim 7\text{--}12 \text{ \AA}$ друг от друга) и упорядоченное (примесные ионы K^+ и La^{3+} в близко расположенных структурных позициях на расстоянии $\sim 4\text{--}5 \text{ \AA}$, такие структурные кластеры — на расстоянии $\sim 12 \text{ \AA}$ друг от друга). Для структуры при $x = 0,3$ дополнительно рассмотрены

колонны ОН-групп с ионом O^{2-} и вакансией \square (табл. 1). При $x = 0,8$ рассмотрены разные варианты распределения ионов O^{2-} и вакансий \square в колоннах (табл. 2).

Электростатическую энергию вычисляли методом Эвальда [10, 16]. Предельные радиусы суммирования в прямом и обратном пространстве были определены по методу [10]. Предельный радиус суммирования в обратном пространстве составлял $k_{max} = 2,75$ и $2,73 \text{ \AA}^{-1}$ (по ~ 1000 и 1500 векторам обратной решетки $k \leq k_{max}$) при $x = 0,3$ и $0,8$ соответственно. Транслируемая ячейка содержала $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек (~ 435 и 415 атомов). Взаимодействие на коротких расстояниях учитывали в пределах 20 \AA [16].

Результаты и их обсуждение. Энергия решетки ГАП при параметрах элементарной ячейки

Таблица 2. Энергия связи решетки ΔU (эВ) относительно уровня $U_0 = \min(U) = -285,0 \text{ эВ}$ при некоторых вариантах локальной структуры Са, К, La-ГАП при $x = 0,75$ ($T = 300 \text{ К}$)

Table 2. The lattice energy ΔU (eV) from the level of $U_0 = \min(U) = -285.0 \text{ eV}$ for some variants of local Ca, K, La-NAp structure at $x = 0.75$ ($T = 300 \text{ K}$)

Локальная структура ¹				Распределение примесных ионов в M(I) и M(II) ²									
				K(I), La (II)				K(II), La (I)					
m	(3Ca) ₃	(3Ca) ₃	(M, 2Ca) ₃	(3Ca) ₃	{I}		{II}		{I}		{II}		
n	(M, 2Ca) ₃	(3Ca) ₃	(M, 2Ca) ₃	(3Ca) ₃	2 : 1	1 : 2	2 : 1	1 : 2	2 : 1	1 : 2	2 : 1	1 : 2	
Элементарная ячейка $\text{Ca}_{8,5} \text{K}_{0,75} \text{La}_{0,75} (\text{PO}_4)_6 [(\text{OH})_{1,25} \text{O}_{0,375}^2 \square_{0,375}]_2$ (транслируемая ячейка 6K^+ , 6La^{3+} , 3O^{2-} , $3\square$) ³													
*	O^{2-}	O—H	\square	O—H	4,90	7,71	4,21	5,27	3,33	13,66	5,34	14,19	
		H—O		O—H	0,00	2,81	1,59	2,66	1,22	11,13	2,91	11,67	
		O—H		H—O	8,77	9,38	8,37	7,37	9,90	12,21	10,71	12,42	
m	O^{2-}	O—H	$\square/\text{H—O}$	O—H	4,42	—	8,22	—	2,60	—	6,46	—	
		H—O		O—H	1,45	—	5,21	—	1,04	—	3,66	—	
		O—H		H—O	6,23	—	10,88	—	6,23	—	8,90	—	
m	O^{2-}	\square	H—O	H—O	5,69	—	5,54	—	4,97	—	5,95	—	
		H—O		O^{2-}	H—O	\square	9,38	3,56	6,46	6,01	7,45	9,89	9,84
	H—O	O—H	\square	O^{2-}	4,95	5,27	4,57	3,27	5,55	8,00	6,71	8,22	
		O—H			O—H	9,70	10,09	9,28	8,04	8,34	10,23	9,16	10,75
		O—H			H—O	8,77	9,38	8,37	7,37	9,90	12,21	10,71	12,42
	H—O	O—H	O^{2-}	\square	24,29	4,62	25,16	5,27	36,99	20,93	38,13	21,83	
		\square			O—H	O^{2-}	O—H	26,44	10,58	26,95	10,91	36,49	23,28

Примечание. 1 — структуры колонн треугольников $(\text{Ca II})_3$ с замещениями: m — $N(\text{M}) : N(\text{Ca}) = 1 : 11$, n — $N(\text{M}) : N(\text{Ca}) = 2 : 10$; m — приведена структура колонн ОН-групп возле колонн с замещениями m, возле колонн с замещениями n: — HO — $\square(\text{OH})/\text{OH}$ — HO/ \square — O^{2-}/OH ($\square(\text{OH})$ — \square или OH, при общем количестве вакансий 3); направления О—Н-связей в колоннах без ионов O^{2-} и вакансий \square : —HO—OH—HO—OH—, кроме (*): —OH—HO—OH—HO—; 2 — распределение примесных ионов M(I) и M(II) в структурных позициях Ca(I) и Ca(II) соответственно: {I} — равномерное на расстоянии $\sim 7\text{--}12 \text{ \AA}$, {II} — примесные ионы K^+ и La^{3+} в M(I) и M(II) на расстоянии $\sim 4 \text{ \AA}$, такие структурные кластеры — на расстояниях $\sim 10 \text{ \AA}$; "—" — не определяли.

ки и кристаллографических координатах ионов природного ГАП [11] и использовавшихся параметрах БМХ [13] равна $U_0 = -232,12$ эВ. Это соответствует величине $U_0 = -311$ эВ, полученной при использовании потенциалов Бекингема и Морзе для моделирования взаимодействий ионов на коротких расстояниях в ГАП [14].

В табл. 1 и 2 приведены характерные значения энергии связи решетки на 1 элементарную ячейку: $\Delta U = U - U_0$, где $U_0 = \min(U)$ при соответствующей степени замещения, при возможных вариантах локальной структуры. Приведены кристаллохимические формулы элементарной ячейки, использовавшиеся при компьютерном моделировании, наиболее близкие по степени замещения к синтезированным образцам.

В табл. 1 приведены данные при степени замещения $x = 0,25$. Были использованы данные ПМР о количестве ОН-групп (2 на элементарную ячейку) [6] и параметры элементарной ячейки Са,К,Ла-ГАП при $x = 0,3$ ($a = 9,445$, $c = 6,949$ Å) [2]. Приведены структуры треугольников атомов (Са II)₃ при замещении примесным ионом в $M(II)$ и ближайшей колонны ОН-групп при направлениях О—Н-связей в остальных колоннах: —ОН—НО—ОН—НО—. Дополнительно рассмотрены структуры, содержащие ион O^{2-} и вакансию □ (в таких структурах могут образоваться O^- -центры).

В табл. 2 приведены данные при степени замещения $x = 0,75$. Были использованы данные ПМР о количестве ОН-групп (1,32 на элементарную ячейку) [6] и параметры элементарной ячейки Са, К, Ла-ГАП при $x = 0,8$ ($a = 9,455$, $c = 6,96$ Å) [2]. Приведены структуры колонн треугольников (Са II)₃ с примесными ионами и расположенных рядом колонн ОН-групп с вакансиями □ и ионами O^{2-} при направлениях О—Н-связей в остальных колоннах —НО—ОН—НО—ОН— (кроме *, где —ОН—НО—ОН—НО—). Рассмотрено распределение вакансий □ и ионов O^{2-} преимущественно возле колонн с низкой и более высокой степенью замещения (возле колонн треугольников (Са II)₃ с одним и двумя примесными ионами, количество которых отражает соотношение $m : n$). При небольших значениях ΔU приведены варианты направлений О—Н-связей возле иона O^{2-} и вакансии □ при заметно различающихся данных. Видно, что направле-

ние О—Н-связей к иону O^{2-} является наиболее предпочтительным. При $\Delta U \geq 20$ эВ отклонение ΔU при изменении направления О—Н-связей возле иона O^{2-} не превышает $\sim 1-2$ эВ, поэтому данные приведены для наименьших значений ΔU . При отсутствии вакансий □ и ионов O^{2-} в транслируемой ячейке $\Delta U \approx 40$ эВ, при двух вакансиях □ и ионах O^{2-} — $\Delta U \approx 20$ эВ.

Полученные данные показывают, что энергия решетки Са, К, Ла-ГАП заметно возрастает по абсолютной величине относительно Са-ГАП и при увеличении степени замещения: $U_0 = \min(U) = -252,6$ эВ при $x = 0,25$ (табл. 1) и $U_0 = \min(U) = -285,0$ эВ при $x = 0,75$ (табл. 2). Это соответствует данным о возможности изоморфных замещений такого типа в широком диапазоне $x = 0-3,5$ [2].

При низкой степени замещения (табл. 1) примесные атомы, наиболее вероятно, распределены в структуре в позициях К(I) и Ла(I), ближайших вдоль оси c , такие структурные кластеры расположены равномерно, удаленно друг от друга: $\Delta U \approx 0$. Менее вероятными являются распределения К (II) + Ла (I), К (I) + Ла (II), К (I) + Ла (I): $\Delta U \approx 0,8-1$ эВ. Вероятность образования структурных фрагментов, в которых могут формироваться ОН-содержащие O^- -центры возле атомов Са (II), очень высока, в соответствии с вероятностью распределения примесных ионов: ΔU от $-4,7$ до $-9,1$ эВ, возле примесных ионов в $M(II)$ — заметно ниже: $\Delta U \approx 3,6-7,1$ эВ.

Исходя из данных компьютерного моделирования, при низкой степени замещения предпочтительно образование участков колонн с однонаправленными О—Н-связями возле примесных ионов, поскольку энергия решетки при этом заметно возрастает по абсолютной величине (табл. 1). Это соответствует данным об изменении направления О—Н-связей и образовании однонаправленных колонн ОН-групп вблизи примесных ионов в ГАП [8, 19].

При более высокой степени замещения примесные атомы распределены в структуре равномерно (табл. 2): более вероятно — К (I) + Ла (II) ($\Delta U = 0$), с меньшей вероятностью — К (II) + Ла (I) ($\Delta U = 1-1,22$ эВ). Ионы O^{2-} и вакансии □ локализованы в колоннах, проходящих возле колонн треугольников Са(II) с меньшей степенью замещения при наиболее вероятной структуре колонны ОН-групп: ва-

кансии □ возле примесных ионов $M(II)$, основная часть ионов O^{2-} — на максимальном удалении от примесных ионов, остальные ионы O^{2-} — возле примесных ионов в $M(II)$: $\Delta U = 0-1,2$ эВ при $m : n = 2 : 1$. Маловероятны структуры, в которых все ионы O^{2-} находятся возле треугольников $(3Ca II)_3$: $\Delta U = 3,5-10$ эВ, наименее вероятны — все ионы O^{2-} возле примесных ионов в $M(II)$: $\Delta U \approx 10-40$ эВ. При более высокой степени замещения направления ОН-связей в колоннах определяются в основном расположением ионов O^{2-} и вакансий □.

Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным об изменении направления О—Н-связей в Са, К, La-ГАП относительно Са-ГАП и снижении количества ОН-групп вблизи атомов Са (II) в Са, К, La-ГАП [2].

Вероятность формирования структурного фрагмента $OH-O^{2-}-HO$ возле атомов Са(II) при $x = 0,25$ ниже, при $x = 0,75$ — выше, чем $HO-O^{2-}-HO$ (табл. 1, 2). Это соответствует данным об образовании центров $OH-O^- - OH$ и $OH-O^- - HO$ возле треугольников $(3Ca II)_3$ в Са, К, La-ГАП [1, 6], причем последнего центра — в замещенном Са, К, La-ГАП [1]. Такие центры могут образоваться и возле треугольников $(M, 2Ca II)_3$, с большей вероятностью ($\Delta U = 0$) — возле $(La, 2Ca II)_3$, с несколько меньшей ($\Delta U = 1,04$ и $1,22$ эВ) — возле $(K, 2Ca II)_3$ (табл. 2). На частичное размещение ионов O^{2-} возле треугольников $(La, 2Ca II)_3$ может указывать и значительное уменьшение значения ΔU (до ~ 5 эВ) при распределении примесных атомов К (I) + La (II) при $m : n = 1 : 2$ и размещении всех ионов O^{2-} возле примесных ионов в $M(II)$ (табл. 2).

Кроме того, в Са, К, La-ГАП образуются O^- -центры, не содержащие протонов в ближайшем окружении, в том числе возле примесных атомов в $M(II)$ [6]. При низкой степени замещения, вероятнее всего, O^- -центр такого типа может образоваться во фрагменте структуры $HO-O^{2-}-OH$ с ионом O^{2-} возле $(3Ca II)_3$ ($\Delta U \sim -7$ эВ, табл. 1). В определенной мере возможно появление структур $\square-O^{2-}-OH$ с ионом O^{2-} возле $(3Ca II)_3$ и, частично, возле $(M, 2Ca II)_3$ ($\Delta U \sim 3-5$ эВ, табл. 1, 2). В таких фрагментах могут образовываться O^- -центры, обуславливающие синглетный сигнал в спектре ЭПР, количество которых возрастает при росте степени замещения [6]. Менее

вероятно формирование структур $HO-O^{2-}-OH$ с ионом O^{2-} возле $(M, 2Ca II)_3$ ($\Delta U \sim 5-6,5$ эВ, табл. 1, 2) и значительно меньше $-HO-O^{2-}-O^{2-}-OH$ ($\Delta U \sim 24$ эВ), в которых могли бы образовываться центры разных типов, без протонов в ближайшем окружении.

Полученные в данной работе результаты о наиболее вероятном распределении примесных атомов К и La при низкой и более высокой степени замещения в Са, К, La-ГАП в общем соответствуют закономерностям изоморфизма лантаноидов в апатитах.

Было показано, что параметры элементарной ячейки в определенной мере отражают особенности распределения лантаноидов в структурных позициях в апатитовых структурах: в частности, внедрение атомов РЗЭ в $M(I)$ в ХАП ($a = 9,598$, $c = 6,778$ Å [11]) объясняют увеличением размеров координационного полиэдра при изменении химического состава и структуры колонн анионов [17]. Параметры элементарной ячейки Са, К, La-ГАП при $x = 0,3$ и $0,8$ [2] возрастают относительно Са-ГАП ($a = 9,4182$, $c = 6,8752$ Å [11]), особенно вдоль оси c . По-видимому, в значительной степени это обусловлено большим ионным радиусом иона K^+ : $R_i(K^+) = 1,6$ и $1,69$ Å относительно $R_i(Ca^{2+}) = 1,2$ и $1,32$ Å при к. ч. 7 и 9 соответственно [4]. Исходя из этого, можно предположить, что в Са, К, La-ГАП должны наблюдаться изменения в распределении примесных ионов в структуре относительно природных РЗЭ-замещенных апатитов, в частности может произойти внедрение примесных атомов La в позиции $M(I)$.

Следует отметить, что при компьютерном моделировании распределения ионов Cs^+ ($R_i = 1,88-1,92$ Å при к. ч. 8 и 9 [4]) в Са, Nd-ФАП и Са, La-ФАП были получены подобные результаты: небольшое преимущество позиций $M(I)$ для размещения ионов Cs^+ при высокой вероятности диффузии ионов Cs^+ между позициями $M(I)$ и $M(II)$ [7], несмотря на то, что $R_i(Cs^+) \gg R_i(Ca^{2+})$ [4].

Выводы. 1. Методом компьютерного моделирования показано, что при низкой степени замещения ($x = 0,25$) примесные атомы в Са, К, La-ГАП, наиболее вероятно, распределены в позициях К(I) и La(I), ближайших вдоль оси c , такие структурные кластеры расположены на расстоянии ~ 12 Å. Менее вероятными являются равномерные распределения К(II) + La (I), К(I) + La (II), К(I) + La (I).

2. При более высокой степени замещения ($x = 0,75$) примесные атомы распределены в структуре Са, К, La-ГАП равномерно (на расстоянии $\sim 11 \text{ \AA}$): более вероятно — К(I) + La (II), с меньшей вероятностью — К(II) + La (I). Наиболее вероятная структура колонны OH-групп — гидроксильные вакансии \square возле примесных ионов $M(II)$, основная часть ионов O^{2-} — на удалении от примесных ионов, остальная часть ионов O^{2-} — возле примесных ионов в $M(II)$.

3. Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным по исследованию образцов Са, К, La-ГАП с $x = 0,3$ и $0,8$ методами ИК-спектроскопии и ЭПР. Показаны высокая вероятность образования структурных фрагментов, в которых возможно формирование OH-содержащих O^- -центров вблизи атомов Са и примесных атомов в $M(II)$, уменьшение количества OH-групп вблизи атомов Са(II) и изменение направления связей OH-групп в структуре Са, К, La-ГАП относительно ГАП. Данные компьютерного моделирования указывают на возможность образования участков колонн анионов с однонаправленными O—H-связями возле примесных ионов в изоморфно замещенных ГАП при невысоких степенях замещения.

Работа выполнена при частичной поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № Ф40.7/041).

Автор выражает благодарность профессору А.Б. Брику за постановку задачи и полезные критические замечания.

1. Брик А.Б., Калиниченко А.М., Карбовский В.Л. и др. Электронно-дырочные парамагнитные центры в биоминералах по данным ЭПР // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2008. — 6, № 4. — С. 1059—1081.
2. Гетьман Е.И., Канюка Ю.В., Лобода С.М., Макарова Р.А. Изоморфные замещения кальция щелочными металлами и лантаном в синтетическом гидроксиллапатите // Укр. хим. журн. — 2000. — 66, № 6. — С. 105—108.
3. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы : Пер. з англ. — Киев : Наук. думка, 1998. — 298 с.
4. Современная кристаллография : В 4 т. / Б.К. Ванштейн, А.А. Чернов, Л.А. Шувалов. — М. : Наука, 1979. — Т. 2. — 358 с.
5. Урусов В.С., Худоложкин В.О. Энергетический анализ упорядочения катионов в структуре апатита // Геохимия. — 1974. — № 10. — С. 1509—1515.
6. Шпак А.П., Калиниченко Е.А., Карбовский В.Л. и др. Парамагнитные центры кислорода в фосфатных соединениях кальция с изоморфными ионами щелочных металлов и лантана // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2004. — 2, № 1. — С. 153—167.

7. Chartier A., Meis C., Gale J.D. Computational study of Cs immobilization in the apatites $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, $Ca_4La_6(SiO_4)_6F_2$ and $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$ // Phys. Rev. B. — 2001. — 64. — 085110 (9 p.).
8. Cho G., Yesinowski J.P. 1H and ^{19}F Multiple-Quantum NMR Dynamics in Quasi-One-Dimensional Spin Clusters in Apatites // J. Phys. Chem. — 1997. — 100, No 39. — P. 15716—15725.
9. Fleet M.E., Liu X., Pan Y. Site Preference of Rare Earth Elements in Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ // J. Solid State Chem. — 2000. — 149, No 2. — P. 391—398.
10. Gale J.D. GULP : A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids // J. Chem. Solid, Faraday Trans. — 1997. — 93, No 4. — P. 629—637.
11. Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D. Structural variation in natural F-, OH- and Cl-apatites // Amer. Miner. — 1989. — 74, No 7—8. — P. 870—876.
12. Hughes J.M., Cameron M., Mariano A.N. Rare-earth-element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatites // Ibid. — 1991. — 76. — P. 1165—1173.
13. Huppmann S., Dufner H., Brickmann J. et al. Potential energy function for apatites // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2003. — 5. — P. 635—639.
14. Leeuw N.H. Density functional theory calculations of local ordering of hydroxy groups and fluoride ions in hydroxyapatite // Ibid. — 2002. — 4. — P. 3865—3871.
15. Meis C., Gale J. D., Boyer L. et al. Theoretical Study of Pu and Cs Incorporation in a Mono-silicate Neodymium Fluoroapatite $Ca_9Nd(SiO_4)(PO_4)_5F_2$ // J. Phys. Chem. A. — 2000. — 104, No 22. — P. 5380—5387.
16. Nam K., Gao J., York D.M. An efficient linear-scaling Ewald method for long-range electrostatic interaction in combined QM/MM calculations // J. Chem. Theory Comput. — 2005. — 1, No 1. — P. 2—13.
17. Pan Y., Fleet M.E. Compositions of the Apatite-Group Minerals : Substitution Mechanisms and Controlling Factors // Rev. Mineral. Geochem. — 2002. — 48, No 1. — P. 13—49.
18. Woodley S.M., Battle P.D., Gale J.D., Catlow C.R.A. The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimization // Phys. Chem. Chem. Phys. — 1999. — 1. — P. 2535—2542.
19. Zahn D., Hochrein O. The Role of Substitutional Defects in Order/Disorder Phenomena of OH-Ions in Hydroxyapatite // Z. Anorg. Allgem. Chem. — 2006. — 632, No 1. — P. 79—83.

Надійшла 15.07.2011

О.А. Калиніченко

ИЗОМОРФИЗМ ДОМІШКОВИХ ІОНІВ У СТРУКТУРІ ГІДРОКСИЛАПАТИТУ ЗА ДАНИМИ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Розподіл домішкових іонів у катіонних позиціях $M(I)$ і $M(II)$ у структурі гідроксиллапатиту з ізоморфними заміщеннями іонами K^+ і La^{3+} (Са, К, La-ГАП) до-

сліджено методом комп'ютерного моделювання. Розглянуто структури з елементарною коміркою $\text{Ca}_{10-2x} \times \text{K}_x \text{La}_x (\text{PO}_4)_6 [(\text{OH})_{2(1-y)} \text{O}^{2-}_{y\Box}]_2$ за $x = 0,25, y = 0$ і $0,125$ та $x = 0,75, y = 0,375$ розподілу домішкових іонів у структурі: рівномірного або в найближчих структурних позиціях. Встановлено, що за низького ступеня заміщення ($x = 0,25$) домішкові атоми, найімовірніше, розподілені в позиціях K(I) і La(I), найближчих вздовж осі *c*, такі структурні кластери розташовані у структурі на відстані ~ 12 Å. Менш імовірним є рівномірний розподіл домішкових атомів в обох структурних позиціях. За більш високого ступеня заміщення ($x = 0,75$) домішкові атоми розподілені в структурі рівномірно: найімовірніше — K(I) + La (II), менш імовірно — K(II) + La (I). Найбільш вірогідна структура колон OH-груп — гідроксильні вакансії \Box біля домішкових іонів в M(II), основна частина іонів O^{2-} віддалена від домішкових іонів в M(II) і решта іонів O^{2-} — біля домішкових іонів в M(II). Показано, що за низького ступеня заміщення поблизу домішкових іонів утворюються області гідроксильних колон з однонаправленими O—H-зв'язками. Встановлено високу імовірність формування структурних фрагментів, в яких можливе утворення OH-вмісних O^- центрів біля трикутників $(3\text{Ca II})_3$ і $(\text{La}, 2\text{Ca II})_3$. Проведено співставлення результатів комп'ютерного моделювання з експериментальними даними, отриманими методами інфрачервоної спектроскопії та електронного парамагнітного резонансу.

E.A. Kalinichenko

ISOMORPHISM OF IMPURITY IONS IN HYDROXYLAPATITE STRUCTURE BY COMPUTER SIMULATION

The distribution of impurity ions in cationic positions M(I) and M(II) in hydroxylapatite (HAp) structure with

isomorphic substitutions by ions of K^+ and La^{3+} (Ca, K, La-HAp) has been studied by the computer simulation using interatomic potentials. The structures with the elementary cell of $\text{Ca}_{10-2x} \text{K}_x \text{La}_x (\text{PO}_4)_6 [(\text{OH})_{2(1-y)} \text{O}^{2-}_{y\Box}]_2$ at $x = 0,25, y = 0$ and $0,125$ and $x = 0,75, y = 0,375$ for the uniform and ordered (in the nearest structural positions) distributions of impurity ions were considered.

It is found to be most probably that at the lower substitution degree ($x = 0,25$) the impurity atoms are ordered in the positions of K(I) and La (I), which are nearest along the *c* axis, such structural clusters are distributed in structure uniformly (at distances of ~ 12 Å). The uniform distribution of impurity atoms in the both structural positions are lesser possible. At the higher substitution degree ($x = 0,75$) the impurity atoms are distributed in structure uniform by: the most probably, K(I) + La(II), the less probably — K(II) + La(I). The most probable structure of a hydroxyl column: hydroxyl vacancies \Box are near the impurity atoms in M(II), the main amount of O^{2-} ions is the farthest from the impurity atoms and the other — near the impurity atoms in M(II).

The hydroxyl column regions with the unidirectionally OH-bonds are shown to be formed near the impurity atoms at the lower substitution degree. It is established the higher probability of structure fragments, where OH-containing O^- -centers near the triangles $(3\text{Ca II})_3$ and $(\text{La}, 2\text{Ca II})_3$ can be appeared. The probability of structure fragments where O^- -centers responsible for the singlet EPR band can be appeared is lesser. The correlation between the computer simulation results and data of the experimental researches of synthesized Ca, K, La-HAp samples with $x = 0,3$ and $0,8$ by the methods of infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance has been fulfilled.