

PACS numbers: 63.20.D-, 63.20.dk, 71.15.Ap, 71.15.Dx, 71.15.Mb, 77.84.Bw, 82.75.Fq

## Структура фононних спектрів апатитів кальцію і кадмію, розрахована з перших принципів

В. Л. Карбівський, А. П. Сорока, В. Х. Касіяненко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Фононні густини станів, закони дисперсій для окремих фононних гілок, а також міжатомові силові тензори для апатитів виду  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , де  $Me$  — це Ca або Cd, а  $X = F, OH, Cl$  або Br, було розраховано на основі сучасної теорії збурення функціоналу густини з використанням псевдопотенціального підходу і плоских хвиль в якості базису. Проаналізовано зміну міжатомових силових констант при заміщенні кальцію на кадмій, а також флюору на хлор, бром або гідроксильну групу. Встановлено, що фононні густини станів для всіх апатитів цього ряду, за виключенням бромоапатиту кадмію, мають яскраво виражений зонний характер з різною протяжністю окремих смуг. Перша смуга включає в себе більшість коливних станів і локалізована в діапазоні частот від 0 до  $370\text{ cm}^{-1}$  для кальційових апатитів і від 0 до  $330\text{ cm}^{-1}$  для кадмійових апатитів. Друга смуга попадає в діапазон частот від  $380\text{ cm}^{-1}$  до  $470\text{ cm}^{-1}$ . Третя смуга локалізована в діапазоні від  $500\text{ cm}^{-1}$  до  $600\text{ cm}^{-1}$ , четверта — від  $800\text{ cm}^{-1}$  до  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

Phonon densities of states, dispersion laws for particular phonon curves and interatomic-force tensor for the  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$  apatites, where  $Me = Ca$  or  $Cd$ , and  $X = F, OH, Cl$  or  $Br$ , are calculated, basing on the state-of-the-art density functional perturbation theory and using the pseudopotential approach with plane waves set as a basis. Changes of interatomic force constants for  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  are analysed, when  $Ca$  is substituted for  $Cd$  and  $F$  is replaced for  $OH, Cl$  or  $Br$ . Phonon densities of states for all investigated apatites, except for cadmium bromapatite, are revealed to have the band character with different subbands widths. The first band involves most of the vibrational modes and is located within the range from 0 to  $370\text{ cm}^{-1}$  and from 0 to  $330\text{ cm}^{-1}$  for calcium and cadmium apatites, respectively. The second band ranges from  $380\text{ cm}^{-1}$  to  $470\text{ cm}^{-1}$ . The third and fourth bands range from  $500\text{ cm}^{-1}$  to  $600\text{ cm}^{-1}$  and from  $800\text{ cm}^{-1}$  to  $1150\text{ cm}^{-1}$ , respectively.

Фононные плотности состояний, законы дисперсий для отдельных фононных ветвей, а также межатомные силовые тензоры для апатитов вида

$Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , где  $Me$  — это Ca или Cd, а  $X = F, OH, Cl$  или Br, были рассчитаны на основе современной теории возмущения функционала плотности с использованием псевдопотенциального подхода и плоских волн в качестве базиса. Проанализировано изменение межатомных силовых констант для  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  при замещении кальция на кадмий, а также фтора на хлор, бром или гидроксильную группу. Установлено, что фоновые плотности состояний для всех апатитов этого ряда, за исключением броматапата кадмия, имеют ярко выраженный зонный характер с различной протяжённостью отдельных подполос. Первая полоса содержит в себе большинство колебательных состояний и локализована в диапазоне частот от 0 до  $370\text{ см}^{-1}$  для кальциевых апатитов и от 0 до  $330\text{ см}^{-1}$  для кадмиевых апатитов. Вторая полоса попадает в диапазон частот от  $380\text{ см}^{-1}$  до  $470\text{ см}^{-1}$ . Третья полоса локализована в диапазоне от  $500\text{ см}^{-1}$  до  $600\text{ см}^{-1}$ , четвертая — от  $800\text{ см}^{-1}$  до  $1150\text{ см}^{-1}$ .

**Ключові слова:** коливний спектр, фоновна структура, теорія збурення функціоналу густини, апатит, міжатомові силові константи.

(Отримано 12 квітня 2011 р.)

## 1. ВСТУП

Сполуки групи апатитів ( $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$ , де для  $Me^{n+}$   $n = 1-3$ , а для  $Z^{m-}$   $m = 1-3$ ;  $X^{k-}$  — електронегативний елемент) давно привертають увагу дослідників через широкий спектр їх практичного застосування. Частіше за все вони використовуються в якості штучних біоактивних матеріалів, сумісних з кістковою тканиною, сенсорів вологи та алкоголю, матриць для захоронення радіоактивних відходів і накопичувачів екологічно шкідливих речовин. Такий широкий спектр практичних застосувань сполук апатитного ряду стимулює пошук нових речовин з цієї серії з потрібними властивостями. Через важкість синтези окремих хемічних речовин цього ряду квантово-механічні розрахунки з перших принципів стають одними з основних інструментів аналізу електронної будови і властивостей апатитів.

Структуру фонових ліній кальційових апатитів було досліджено в роботі [1] за допомогою експериментальної методики ІЧ-спектроскопії. Але для більш глибокого розуміння формування коливних спектрів й інтерпретації результатів, одержаних експериментальним шляхом, необхідне узгодження експериментальних і теоретичних даних. Окрім того, структура коливних спектрів кадмійових апатитів на сьогоднішній день залишається недослідженою.

## 2. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ

Основною метою цих досліджень був теоретичний розрахунок з пе-

рших принципів фононних спектрів та міжатомових силових тензорів сполук  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , де  $Me = Ca$  або  $Cd$ , а  $X = F, Cl, Br, OH$ . Нами використовувався псевдопотенціальний підхід, пласкі хвилі в якості базису і наближення заморожених кістякових електронів для розв'язку проблем теорії функціоналу густини. Використовувалася схема HGH [2] для одержання псевдофункцій і псевдопотенціалів, при цьому кістякові орбіталі  $Ca3s$  і  $Ca3p$  розглядались як валентні, що є необхідною специфікою розрахунку через велику кількість атомів кисню та йонности зв'язку кисню з кальцієм. Для цього було обрано код *abinit* [3].

Теорія функціоналу густини є однією з найбільш вживаних методик не тільки для розрахунків з перших принципів електронної структури матеріалів, але й властивостей основного стану. В зв'язку з цим розширення теорії функціоналу густини до теорії збурення функціоналу густини відкриває доступ до обчислення таких фізичних величин як діелектричні тензори, функції залежності коефіцієнтів діелектричності від частоти, ефективні заряди Борна, фононні коливання та їх закони дисперсії, тензори міжатомових силових взаємодій, константи пружності та податності, тензори п'єзоелектричності. Всі ці характеристики одержують шляхом розрахунку частинних похідних другого порядку від енергії по зміщенню окремого атома вздовж вибраного напрямку (фононне збурення), постійному зовнішньому електричному полю, зовнішній механічній нарузі. Похідні першого і другого та змішаного першого-другого типів були використані в цій роботі.

Розрахунок фононних спектрів і міжатомових силових констант виконувався в три етапи.

I етап. Спочатку знаходились рівноважні положення атомів в елементарній комірці, тобто структурна геометрія ґратниці релаксувалася до тих пір, поки кожна з проєкцій сил, що діє на окремі атоми, не ставала меншою, аніж  $4,12 \cdot 10^{-12}$  Н. Така релаксація до настільки малих сил є необхідною складовою розрахунку, оскільки подальший розрахунок фононних збурень виконується за умови, що похідна від енергії по зміщенню довільного атома вздовж довільного напрямку дорівнює нулю, тобто сила, що діє на кожний окремий атом, дорівнює нулю. Початкові координати атомів в елементарній комірці бралися згідно з роботою [4].

Для цієї частини розрахунку вибиралися наступні параметри, що впливають на точність одержаних результатів у рамках теорії функціоналу густини:

а) для обмінно-кореляційної частини потенціалу використовувалася функціонал у вигляді наближення локальної густини з Тетер-Пейд-параметризацією;

б) при розрахунку використовувалася великий параметер зрізки кінетичної енергії —  $1,74 \cdot 10^{-16}$  Дж;

в) інтегрування по Бріллюєновій зоні виконувалося на Монкхорст–Пек-сітці [5] 2–2–3 с центром в точці Г (4 нееквівалентні  $k$ -точки).

II етап. Розрахунок хвильових функцій, використовуючи координати атомів всередині елементарної комірки, що були одержані на I етапі. При цьому всі параметри, що впливають на точність, брались ті ж самі.

III етап. На цьому етапі був виконаний розрахунок функцій відклику, використовуючи хвильові функції валентних електронів, одержані на II етапі. Для цього виконувався розрахунок у рамках теорії збурення функціоналу густини. При цьому розраховувалися наступні збурення.

1. Два збурення, що викликані прикладенням постійного електричного поля вздовж осей  $x$  і  $z$  відповідно [6]. При цьому збурення вздовж осі  $y$  еквівалентне збуренню вздовж осі  $x$  в силу поперечної симетрії кристалу. Розрахунок цих збурень є невід'ємною складовою розрахунку, оскільки діагоналізація динамічних матриць не дає фононних частот в точці Г для діелектриків. Потрібно ще врахувати взаємодію поперечної складової фононних коливань з повздовжньою.

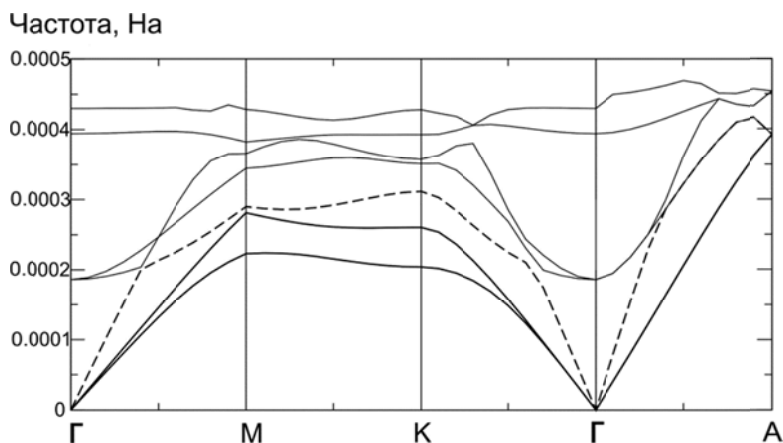
2. Дев'ятнадцять незалежних фононних збурень (у випадку гідроксоапатитів кальцію і кадмію всього було 28 незалежних фононних збурень, що викликані пониженням симетрії ґратниці для гідроксоапатитів у порівнянні з хлоро-, флюоро- і броманалогами) [7]. Ці фононні збурення використовувалися для обчислення динамічних матриць, діагоналізація яких дає 126 фононних гілок (у випадку гідроксоапатитів кальцію і кадмію всього 132 фононних гілок).

Параметри, що впливають на точність розрахунку, бралися ті самі, що й для I та II етапів.

### 3. ФОНОННІ СПЕКТРИ АПАТИТІВ ВИДУ $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , ДЕ $Me$ — ЦЕ Ca АБО Cd, А $X = F, OH, Cl$ АБО Br

Фононні закони дисперсії для трьох акустичних та перших чотирьох оптичних гілок  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  представлено на рис. 1. Решту 119 оптичних гілок на рисунку не представлено, щоб уникнути його загромодження. Точки  $\Gamma(0,0,0,0,0)$ ,  $M(0,25,0,25,0)$ ,  $K(0,5,0,0,0,0)$ ,  $A(0,0,0,0,0,5)$  — критичні точки, що характерні для гексагональних структур. Акустичні фононні гілки досягають максимуму частоти в точці  $A$ , причому в цьому випадку частоти поздовжньої гілки і двох поперечних гілок рівні між собою.

Оскільки кут нахилу в точці Г для поперечних акустичних фононів менший, ніж для повздовжнього, то швидкість звуку вздовж осі  $z$  більша, ніж у площині  $xy$ . Криві поперечних акустичних і оптичних коливань накладаються одна на іншу при проходженні вздовж



**Рис. 1.** Закони дисперсії для трьох акустичних фононів (товсті лінії — закони дисперсії двох поперечних акустичних фононів, пунктирна лінія — закон дисперсії повздовжньої гілки) і чотирьох гілок оптичних фононів (тонкі лінії) вздовж прямих оберненої ґратниці  $\Gamma$ – $M$ ,  $M$ – $K$ ,  $K$ – $\Gamma$  і  $\Gamma$ – $A$  для флюороапатиту кальцію. Частота задана в атомових одиницях ( $1 \text{ Ha} = 27,2 \text{ eV} = 2,19 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ).

лінії  $\Gamma$ – $A$ , що визначається симетрією кристалу.

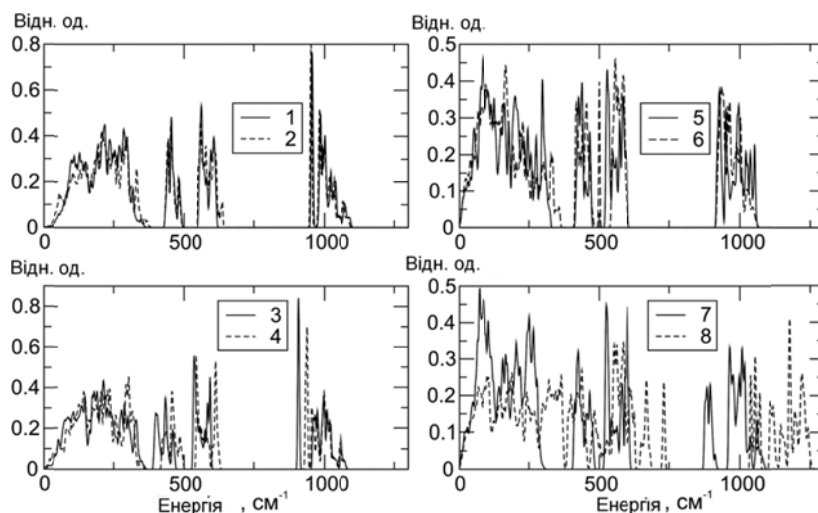
Фононні густини станів для апатитів ряду  $Me_{10}(\text{PO}_4)_6X_2$ , де  $Me$  — це  $\text{Ca}$  або  $\text{Cd}$ , а  $X = \text{F}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$  або  $\text{Br}$  представлено на рис. 2. При цьо-

му фононні частоти в точці  $\Gamma$  можуть бути оцінені як  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu_{ab}}}$ , де  $k$

— це одна з діагональних компонент тензора міжатомових силових взаємодій (табл. 1 і 2), а  $\mu$  — зведена маса атомів  $a$  і  $b$ , що може бути

розрахованою за формулою  $\mu = \frac{2m_a m_b}{m_a + m_b}$ .

Графіки наочно демонструють, що фононні густини станів для всіх апатитів цього ряду, за виключенням бромоапатиту кадмію, мають яскраво виражений зонний характер з різною протяжністю окремих підсмуг. Перша смуга включає в себе більшість коливних станів і локалізована в діапазоні частот від 0 до  $370 \text{ cm}^{-1}$  для кальційових апатитів і від 0 до  $330 \text{ cm}^{-1}$  для кадмійових. Друга смуга потрапляє в діапазон частот від  $380 \text{ cm}^{-1}$  до  $500 \text{ cm}^{-1}$ , причому положення цієї смуги на шкалі частот змінювалося при переході від одного типу апатиту до іншого. Третя смуга локалізована в діапазоні частот від  $500 \text{ cm}^{-1}$  до  $600 \text{ cm}^{-1}$ , четверта — від  $800 \text{ cm}^{-1}$  до  $1150 \text{ cm}^{-1}$ . Для всіх кальційових апатитів у четвертій смузі був виявлений інтенсивний пік, положення якого змінювалось залежно від типу аніона, розташованого на вісі  $c$ . Для  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  його положення припадало на  $956 \text{ cm}^{-1}$ , для  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  —  $952 \text{ cm}^{-1}$ , для  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  —  $908 \text{ cm}^{-1}$ , для



**Рис. 2.** Фононні густини станів для сполук: 1 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (суцільна лінія); 2 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (пунктирна лінія); 3 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  (суцільна лінія); 4 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$  (пунктирна лінія); 5 —  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (суцільна лінія); 6 —  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (пунктирна лінія); 7 —  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  (суцільна лінія); 8 —  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$  (пунктирна лінія).

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$  —  $938 \text{ cm}^{-1}$ .

Згідно з роботою [1], ізольований  $\text{PO}_4^{3-}$ -тетраедр має чотири лібраційні моди:  $\nu_1 = 980 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 363 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 1082 \text{ cm}^{-1}$  і  $\nu_4 = 515 \text{ cm}^{-1}$ .

Порівнюючи ці дані зі густинами фононних станів (рис. 2), приходимо до висновку, що моди  $\nu_1$  і  $\nu_3$  формують четверту смугу фононних густин станів, що знаходяться в інтервалі енергій від  $900 \text{ cm}^{-1}$  до  $1150 \text{ cm}^{-1}$ . Ці коливні рівні відповідають коливанням атомів фосфору і кисню навколо їхнього центру мас. Моди  $\nu_4$  і  $\nu_2$  формують зони менших енергій, а саме третю та другу смуги фононних густин станів відповідно, що локалізовані в області частот від  $500 \text{ cm}^{-1}$  до  $600 \text{ cm}^{-1}$  та від  $380 \text{ cm}^{-1}$  до  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Ці смуги відповідають коливанням двох нееквівалентних атомів кисню навколо спільного центру мас. Перша, найбільш «масивна», смуга, що припадає на діапазон частот від 0 до  $370 \text{ cm}^{-1}$ , складається з трьох частин. В найбільш енергетичну підсмугу першої смуги, від  $250$  до  $370 \text{ cm}^{-1}$ , роблять внесок повздовжні коливання  $\text{Ca}(2)$ -аніон, що розташований на вісі  $c$ , а також повздовжні і поперечні коливання  $\text{Ca}(2)$ -P. При заміщенні атома флюору для флюороапатиту кальцію на хлор, бром або гідроксильну групу ефективна маса атомів  $\text{Ca}(2)$  та аніона, що розташований на вісі  $c$ , збільшується, але тензор силових взаємодій для цих атомів також збільшується, що призводить до того, що енергетичне положення цієї підсмуги при такому заміщенні залишається незмінним. Друга частина першої смуги, що локалізована в області частот від  $150$  до  $250$

$\text{см}^{-1}$ , формується повздовжніми і поперечними коливаннями  $\text{Ca}(1)\text{--O}(1)$ ,  $\text{Ca}(1)\text{--O}(2)$ ,  $\text{Ca}(2)\text{--O}(2)$ ,  $\text{Ca}(2)\text{--O}(3)$ . І нарешті, першу підсмугу, від 0 до  $250 \text{ см}^{-1}$ , формує вся решта зв'язків, в тому числі, і три акустичні фонони.

Поперечні коливання O і H навколо спільного центру мас атомів кисню і водню потрапляють на частоти  $482$  і  $500 \text{ см}^{-1}$  для гідроксоапатитів кальцію і кадмію відповідно. У випадку гідроксоапатитів кадмію (шоста крива рис. 2) ці коливання попадають в енергетичну щілину між другою та третьою смугою і тому на графіку фононних густин станів утворюють гострий одиничний пік.

Фононні частоти, що відповідають повздовжнім коливанням атомів кисню і водню навколо їх спільного центру мас для гідроксоапатитів кальцію і кадмію, на рис. 2 не представлено, а згідно з даними ІЧ-спектроскопії [1] їх частота (для гідроксоапатитів кальцію) рівна  $3573 \text{ см}^{-1}$ . В той же час, згідно з результатами теоретичних розрахунків гідроксоапатитів кальцію, цим коливанням відповідають дві фононні гілки з центрами в  $3499$  і  $3528 \text{ см}^{-1}$  відповідно.

### 3. ІНТЕРАТОМОВІ СИЛОВІ КОНСТАНТИ АПАТИТІВ РЯДУ $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ , ДЕ $\text{Me}$ — ЦЕ $\text{Ca}$ АБО $\text{Cd}$ , А $\text{X}=\text{F}$ , $\text{OH}$ , $\text{Cl}$ АБО $\text{Br}$

В таблиці 1 представлені тензори інтератомових силових взаємодій в наступній Декартовій системі координат. Перший вектор цієї системи координат спрямований вздовж лінії, що з'єднує два взаємочинних атоми (вздовж лінії зв'язку). Другий вектор взятий перпендикулярним першому і силі, що виникає при зміщенні даного атома вздовж лінії зв'язку. Третій вектор базису взятий перпендикулярно першому і другому. Таким чином, перший вектор базису — це повздовжній вектор, а другий і третій вектори — поперечні.

Взаємодія фосфор–кисень для кальційових апатитів є сильною (табл. 1), оскільки повздовжня компонента силового тензора коливається в діапазоні великих значень від  $0,506$  до  $0,423 \text{ кН}\cdot\text{м}^{-1}$ . Причому поперечні компоненти цих взаємодій значно менші (в п'ять разів), що означає скерованість силової взаємодії вздовж лінії зв'язку P–O. Недіагональні компоненти силового тензора дуже малі в порівнянні з діагональними, що також указує на ковалентність зв'язку фосфор–кисень.

Для сполуки  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  при заміщенні флюору на хлор, бром або гідроксильну групу взаємодія фосфору з найближчим кисневим оточенням змінюється слабо. При цьому спостерігається тенденція зменшення повздовжньої компоненти силового тензора міжатомової взаємодії при зменшенні електронегативності аніона X, що в більшій мірі виявляється для першого і другого нееквівалентного атома кисню. Здавалося би, атом фосфору, оточений атомами кисню з усіх сторін, які повинні би екранувати взаємодію фосфору з

**ТАБЛИЦЯ 1.** Компоненти тензорів силових взаємодій для зв'язків P–O(1), P–O(2), P–O(3), P–Ca(2), Ca(1)–O, Ca(2)–X, Ca(2)–O(3) для сполук  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ , де X = F, OH, Cl або Br. Ці константи мають зміст цупкості пружини і вимірюються в  $\text{кН}\cdot\text{м}^{-1}$ . Від'ємні значення для більшості діагональних компонент силових тензорів ( $xx$ -,  $yy$ - і  $zz$ -компоненти) означають, що при зміщенні того чи іншого атома вздовж того чи іншого напрямку сила, яка при цьому виникає, є поворотною. X — це аніон хлору, флюору, брону, або атом кисню гідроксильної групи.

Сполука	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$
[P–O(1)] $xx$	–0,506	–0,497	–0,490	–0,481
[P–O(1)] $yy$	–0,098	–0,098	–0,097	–0,095
[P–O(1)] $zz$	–0,100	–0,098	–0,100	–0,100
[P–O(1)] $xy$	0,006	0,005	0,003	0,002
[P–O(1)] $yx$	0,003	0,002	0,000	0,000
[P–O(2)] $xx$	–0,458	–0,457	–0,439	–0,423
[P–O(2)] $yy$	–0,103	–0,101	–0,101	–0,098
[P–O(2)] $zz$	–0,103	–0,101	–0,101	–0,100
[P–O(2)] $xy$	0,005	0,005	0,006	0,005
[P–O(2)] $yx$	0,008	0,008	0,003	0,003
[P–O(3)] $xx$	–0,469	–0,469	–0,475	–0,472
[P–O(3)] $yy$	–0,097	–0,097	–0,095	–0,095
[P–O(3)] $zz$	–0,104	–0,103	–0,103	–0,098
[P–O(3)] $xy$	0,008	0,009	0,008	0,011
[P–O(3)] $yx$	0,009	0,008	0,006	0,008
[P–O(3)] $zx$	–0,003	0,000	0,000	0,000
[P–O(3)] $yz$	0,003	–0,003	–0,003	0,005
[P–Ca(2)] $xx$	–0,064	–0,062	–0,059	–0,058
[P–Ca(2)] $yy$	0,011	0,011	0,013	0,013
[P–Ca(2)] $zz$	0,045	0,044	0,044	0,044
[P–Ca(2)] $xy$	0,003	0,003	0,003	0,005
[P–Ca(2)] $yx$	–0,003	–0,003	–0,002	–0,003
[Ca(1)–O] $xx$	–0,022	–0,016	–0,070	–0,065
[Ca(1)–O] $yy$	–0,012	–0,012	–0,009	–0,008
[Ca(1)–O] $zz$	–0,011	–0,011	–0,009	–0,008
[Ca(1)–O] $xy$	0,002	–0,008	0,006	0,006
[Ca(1)–O] $yx$	–0,006	–0,003	0,006	0,006
[Ca(2)–X(1)] $xx$	–0,031	–0,037	–0,067	–0,067
[Ca(2)–X(1)] $yy$	–0,011	–0,011	–0,002	0,002
[Ca(2)–X(1)] $zz$	–0,009	–0,011	0,002	–0,002
[Ca(2)–X(1)] $xy$	0,003	–0,003	0,005	0,005
[Ca(2)–O(3)] $xx$	–0,025	–0,026	–0,037	–0,033
[Ca(2)–O(3)] $yy$	–0,008	–0,009	–0,006	–0,008
[Ca(2)–O(3)] $zz$	–0,008	–0,008	–0,011	–0,008
[Ca(2)–O(3)] $xy$	0,008	0,009	0,006	0,008
[Ca(2)–O(3)] $yx$	0,006	0,006	0,003	0,008
[Ca(2)–O(3)] $zx$	–0,003	0,003	–0,003	–0,003

атомами кальцію. Однак взаємодія фосфор–кальцій виявилася достатньо великою (повздовжня компонента коливалась від 0,064 до 0,058  $\text{кН}\cdot\text{м}^{-1}$ , причому зменшувалася при зменшенні електронегативності аніона, що розташований на осі  $c$ ).



Поперечні компоненти цього силового тензора також були суттєво меншими, ніж поздовжні, як і для зв'язку фосфор–кисень. Це, очевидно, означає ковалентність зв'язку фосфор–кальцій і спрямованість силової взаємодії вздовж лінії зв'язку. Цікаво, що атом кисню сусіднього кисневого тетраедра знаходиться по відношенню до атома фосфору не набагато далі (всього на 0,1–0,2 Å), але силові константи для зв'язку фосфор–кисень (сусідній тетраедер) виявились меншими (більше, ніж в п'ять разів), ніж відповідні силові константи для зв'язку P–Ca(2). Таким чином, взаємодія фосфор–кисень (сусідній тетраедер) є слабкою.

Атоми кисню утворюють оточення атома Ca(1), причому для флюоро- і гідроксоапатиту кальцію найближчим до першої нееквівалентної позиції атома кальцію є атом O(1), в той же час для хлоро- і бромоапатитів кальцію найближчим є атом O(2). Силові константи взаємодії атома кальцію, першої нееквівалентної позиції з найближчими атомами кисню представлено в табл. 1. Зміна в кисневому оточенні хлоро- і бромоапатитів кальцію в порівнянні з флюоро- і гідроксоаналогами призводить до суттєвої зміни характеру зв'язку кисень–кальцій. Повздовжні силові константи цих зв'язків для флюоро- і гідроксоапатитів кальцію є невеликими і дорівнюють 0,022 і 0,016 кН·м<sup>-1</sup> відповідно, причому поперечні складові силових тензорів не набагато менші і складають –0,012 і –0,012 кН·м<sup>-1</sup>. Таким чином, для флюоро- і гідроксоапатитів кальцію взаємодія Ca(1)–O(1) є слабкою, причому зв'язок не має яскраво вираженого спрямованого характеру, тобто йонний. Зворотна картина спостерігається у хлоро- і бромоапатитів кальцію, повздовжня взаємодія яких є значно більшою в порівнянні з флюоро- та гідроксоаналогами і рівною –0,070 і –0,065 кН·м<sup>-1</sup> відповідно. Окрім того, поперечні складові силових тензорів значно менші, ніж повздовжні, тобто зв'язок має в значній мірі спрямований характер. Взаємодія атома кальцію другої нееквівалентної позиції з аніоном, що розташований на вісі *c*, збільшується в ряду сполук  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$ . При цьому для флюоро- і гідроксоапатитів кальцію поперечна складова силових констант менша в три рази, ніж повздовжня, тобто зв'язок частково йонний, частково ковалентний. При заміщенні аніона, що розташований на вісі *c*, на хлор або бром поперечна складова силових констант різко зменшується, а повздовжня збільшується. Це означає, що зв'язок Ca(2)–X стає ковалентним.

Аналізуючи силові константи для зв'язку Ca(2)–O(3), приходимо до висновку, що повздовжня силова взаємодія збільшується в ряду  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ , а поперечна зменшується, що означає збільшення ковалентності взаємодії атомів кисню з атомами кальцію другої нееквівалентної позиції.

При заміщенні кальцію на кадмій для хлоро-, флюоро- і гідроксоапатитів повздовжня складова взаємодії фосфор–кисень зменшується (табл. 2).

**ТАБЛИЦЯ 2.** Компоненти тензорів силових взаємодій для зв'язків P–O(1), P–O(2), P–O(3) у сполуках  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ , де X = F, OH, Cl або Br. Ці константи мають зміст цупкості пружини і вимірюються в  $\text{кН}\cdot\text{м}^{-1}$ . Від'ємні значення для більшості діагональних компонент силових тензорів (*xx*-, *yy*- і *zz*-компоненти) означають, що при зміщенні того чи іншого атома вздовж того чи іншого напрямку сила, яка при цьому виникає, є поворотньою.

Сполука	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$
[P–O(1)] <i>xx</i>	–0,406	–0,464	–0,480	–0,701
[P–O(1)] <i>yy</i>	–0,125	–0,093	–0,076	–0,064
[P–O(1)] <i>zz</i>	–0,092	–0,083	–0,093	–0,078
[P–O(1)] <i>xy</i>	0,123	0,014	0,012	0,006
[P–O(1)] <i>yx</i>	0,120	0,030	0,009	0,019
[P–O(1)] <i>zx</i>	0,000	0,000	0,000	–0,011
[P–O(1)] <i>yz</i>	0,000	–0,005	0,000	0,002
[P–O(1)] <i>zy</i>	0,000	–0,008	0,000	0,000
[P–O(2)] <i>xx</i>	–0,391	–0,452	–0,355	–0,598
[P–O(2)] <i>yy</i>	–0,095	–0,093	–0,093	–0,061
[P–O(2)] <i>zz</i>	–0,090	–0,079	–0,090	–0,084
[P–O(2)] <i>xy</i>	0,005	0,005	0,005	0,002
[P–O(2)] <i>yx</i>	0,022	0,016	0,019	–0,011
[P–O(2)] <i>zx</i>	0,000	–0,011	0,000	0,000
[P–O(3)] <i>xx</i>	–0,488	–0,433	–0,469	–0,548
[P–O(3)] <i>yy</i>	–0,084	–0,081	–0,093	–0,112
[P–O(3)] <i>zz</i>	–0,083	–0,086	–0,083	–0,084
[P–O(3)] <i>xy</i>	0,011	0,010	0,011	0,164
[P–O(3)] <i>yx</i>	0,028	0,013	0,031	0,151
[P–O(3)] <i>zx</i>	–0,008	–0,009	0,000	0,000
[P–O(3)] <i>yz</i>	0,005	0,000	–0,006	0,000
[P–O(3)] <i>zy</i>	0,005	0,000	–0,005	0,000

У випадку бромоапатиту кадмію спостерігається зворотня картина: повздовжня компонента силового тензора цієї взаємодії різко збільшується і досягає  $0,701 \text{ кН}\cdot\text{м}^{-1}$  (табл. 2).

#### 4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що фононні густини станів для всіх апатитів цього ряду, за виключенням бромоапатиту кадмію, мають яскраво виражений зонний характер з різною протяжністю окремих смуг. Перша смуга включає в себе більшість коливних станів і локалізована в діапазоні частот від 0 до  $370 \text{ см}^{-1}$  для кальційових апатитів і від 0 до  $330 \text{ см}^{-1}$  для кадмійових апатитів. Друга смуга потрапляє в діапазон частот від  $380 \text{ см}^{-1}$  до  $470 \text{ см}^{-1}$ . Третя смуга локалізована в діапазоні від  $500 \text{ см}^{-1}$  до  $600 \text{ см}^{-1}$ , четверта — від  $800 \text{ см}^{-1}$  до  $1150 \text{ см}^{-1}$ .

Встановлено, що взаємодія фосфор–кисень досліджуваних сполук є сильною і носить спрямований (ковалентний) характер, оскільки повздовжня компонента силового тензора коливається в діяпазоні великих значень від 0,506 до 0,423 кН·м<sup>-1</sup> для кальційових апатитів і від 0,406 кН·м<sup>-1</sup> до 0,701 кН·м<sup>-1</sup>.

Встановлено, що взаємодія атома Са другої нееквівалентної позиції з аніоном, який розташований на вісі *c*, збільшується в ряду сполук  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$ .

Дані фононних коливань для кальційових апатитів, що були одержані в цій роботі, добре узгоджувалися з експериментальними кривими ІЧ-вбирання з [1]. В той же час результати для кадмійових апатитів потребують подальшого узгодження з експериментом.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Л. Карбовский, А. П. Шпак, *Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронная структура и свойства* (Київ: Наукова думка: 2010).
2. С. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Phys. Rev. B*, **58**: 3641 (1998).
3. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas et al., *Computational Materials Science*, **25**: 478 (2002).
4. N. Leroy and E. Bres, *European Cells and Materials*, No. 2: 36 (2001).
5. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**: 5188 (1976).
6. X. J. Wang and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **75**: 115116 (2007).
7. X. Gonze, *Phys. Rev. B*, **55**: 10337 (1997).