

PACS numbers: 36.20.Kd, 71.23.-k, 76.60.-k, 78.30.Ly, 79.60.Jv, 82.80.Pv, 87.64.-t

Энергетический ландшафт валентных электронов апатитов природного происхождения

В. Л. Карбовский, Ю. А. Загородний, В. Х. Касияненко,
С. С. Смоляк, А. П. Шпак

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Методами рентгеновской, ИК-спектроскопии, а также методом ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H и ^{31}P в сочетании с квантово-механическими расчетами изучены особенности электронного строения природных апатитов. Исследования проводились на образцах нативной кости человека, минерального апатита (оксоапатита) и синтетического апатита. Установлено, что для нативной кости человека происходит увеличение ионной составляющей химической связи между кислородом и кальцием при переходе от синтетического апатита к образцу нативной кости. Показано, что в образцах апатитов природного происхождения $3d$ -оболочка кальция носит ярко выраженный атомный характер. В образце нативной кости человека степень ионности химической связи между фосфором и кислородом существенно больше, чем в синтезированном образце и в минеральном апатите природного происхождения, что свидетельствует об увеличении ионной составляющей химической связи в кристалле в целом.

Методами Рентгенової, ІЧ-спектроскопії, а також ЯМР високої роздільної здатності на ядрах ^1H і ^{31}P у сукупності з квантово-механічними розрахунками вивчено особливості електронної будови природних апатитів. Дослідження виконувалися на зразках нативної кістки людини, мінерального апатиту (оксоапатиту) та синтетичного апатиту. Встановлено, що для нативної кістки людини відбувається збільшення йонної складової хемічного зв'язку між киснем і кальцієм при переході від синтетичного апатиту до зразка нативної кістки. Показано, що в зразках апатитів природного походження $3d$ -оболонка кальцію має яскраво виражений атомний характер. У зразку нативної кістки людини ступінь йонності хемічного зв'язку між фосфором і киснем істотно більша, аніж у синтезованому зразку і в мінеральному апатиті природного походження, що свідчить про збільшення йонної складової хемічного зв'язку в кристалі в цілому.

X-ray photoelectron spectroscopy, IR spectroscopy, NMR high-resolution spe-

ctroscopy, and quantum-mechanical calculations are combined to study features of the electronic structure of natural apatites. Investigations are carried out on samples of human native bone, mineral apatite and synthetic apatite. As revealed, in human native bone, an ionic contribution to the chemical bond between calcium and oxygen ions exceeds that in synthetic apatite. As shown, in mineral apatites, calcium $3d$ -shell demonstrates pronounced atomic character. In human native bone, the degree of ionic contribution to the chemical bond between phosphorus and oxygen essentially exceeds the same in synthetic and mineral apatites. This fact indicates an increase of the ionic contribution to the chemical bond in a crystal as a whole.

Ключевые слова: синтетический апатит, нативная кость человека, минеральный апатит, электронное строение, рентгеновские и ЯМР-спектры.

(Получено 12 ноября 2009 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение гидроксоапатита кальция (Са-ГАП) в медицинских приложениях для устранения дефектов костей и лечения переломов [1–4] требует проведения исследований физических свойств апатитов природного происхождения. Образование кристалла апатита в естественных условиях имеет ряд общих закономерностей, как для биологического, так и для минерального апатита. Глубокие знания об электронной подсистеме кристаллов природного происхождения важны не только для описания метаболизма в костной ткани, но и для понимания процессов роста биологических твердых образований. Особенности электронного строения природных апатитов были проанализированы на образцах нативной кости человека и минерального апатита (оксоапатита).

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Рентгеновские эмиссионные K -спектры кальция исследуемых образцов были получены на рентгеновском спектрографе ДРС-2М с использованием в качестве анализаторов излучения кристаллов кварца в плоскости $10\bar{1}0$ и $11\bar{2}0$. Почти все эмиссионные полосы фиксировались в высоких порядках отражения. Аппаратурное разрешение в исследуемом диапазоне длин волн составило 0,2 эВ. K_{β_1} -полосы фосфора получены в первом порядке отражения с использованием в качестве анализатора излучения кристалла кварца (плоскость $10\bar{1}1$). Флуоресцентные $L_{\alpha_{1,2}}$ -спектры получены на спектрометре САРФ I. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) получены на спектрометре фирмы «Bruker» серии Avance 400. Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{31}P получены с вращением под магическим углом (MAS), с частотой вра-

щения 10 кГц. Для получения ИК-спектров образцы готовились в виде таблеток. ИК-спектры регистрировались на двухлучевом спектрофотометре «Specord M80» (область регистрации 4000–250 см⁻¹). Самоогласованный расчет электронной структуры, полной и парциальной плотностей состояний проводился методом ЛМТО. В процедуру самоогласования включалась зарядовая плотность остовных состояний. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось улучшенным методом тетраэдров на сетке соответствующей 3375 опорным точкам.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения особенностей электронной структуры металлической подрешетки кальциевого апатита изучен ряд соединений кальция. Совместное рассмотрение рентгеновских K -спектров кальция для соединений CaO, CaCO₃, Ca₃(PO₄)₂, Ca₅(PO₄)₃OH, кости и апатита минерального происхождения (оксоапатит) обнаруживает существенные различия в электронной структуре валентных оболочек кальция, демонстрируя одновременно общие особенности L_{α} -спектров отображающих тенденцию заполнения $3d$ -оболочки (рис. 1).

Смещение главного максимума полосы K_{β_5} для соединения CaO по отношению к металлическому Ca приблизительно на 5 эВ указывает на участие p -состояний O в формировании K_{β_5} -полосы.

Вовлечение помимо $2p$ -состояний кислорода, p -состояний углерода для соединения CaCO₃, приводит к появлению на спектре дополнительных особенностей и к увеличению вероятности перехода на K -уровень кальция, что в свою очередь приводит к увеличению интенсивности особенности B . Наличие особенности B в L_{α} -спектре CaO, с энергией соответствующей p -состояниям кислорода, вероятно, свидетельствует об участии $3d$ -орбитали кальция в химической связи с кислородом, вследствие sd -гибридизации электронов кальция. Подобная гибридизация возможна в силу небольшого отличия энергий $4s$ - и $3d$ -электронов кальция, а уменьшение электронной плотности валентных электронов приводит к еще большему сокращению разности энергий. Заселение пространственно более локализованных $3d$ -орбиталей кальция будет тем выгодней, чем сильнее кулоновское взаимодействие между внешними электронами кальция и электронами кислорода в его окружении, т.е. чем больше заряд на атоме кислорода. Таким образом, существенное уменьшение интенсивности сигнала соответствующего особенности B в L_{α} -спектре CaCO₃, совместно с заметным сдвигом главного максимума полосы K_{β_5} в сторону меньших энергий связи говорит об уменьшении положительного заряда на кальции и свидетельствует об уменьшении ионной составляющей химической связи между кальцием и кислородом.

Переход к соединениям, содержащим фосфатные группы, приводит к перестройке электронного K -спектра кальция, что обусловлено

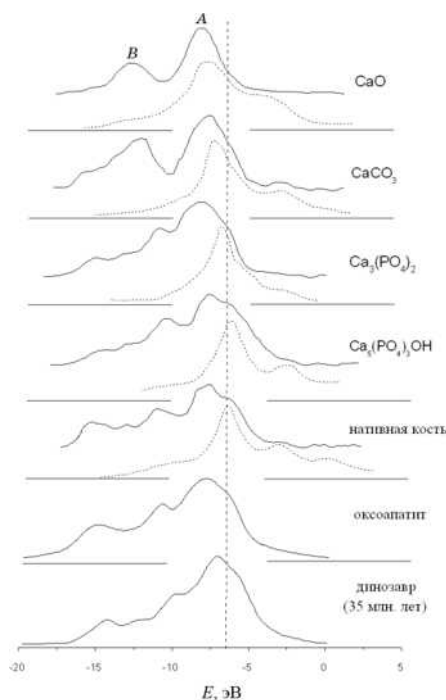


Рис. 1. Совмещенные в единой шкале рентгеновские K_{β} - (—) и L_{α} - (·····) полосы кальция в соединениях и CaK_{β} -полосы в кристаллах нативной кости человека, апатита минерального происхождения (оксоапатит) и кости динозавра (35 млн. лет).

различной ориентацией групп CO_3^{2-} и PO_4^{3-} -соответственно плоскостной CO_3^{2-} и пространственной PO_4^{3-} . Так как фосфор находится в кислородном окружении, то его p -состояния, имея сходную с p -состояниями кислорода энергию связи, вносят вклад в область близкую кислородной, что приводит к появлению дополнительной особенности на K -спектре кальция в области высоких энергий связи. Соответственно отрицательный заряд на кислороде приводит к сдвигу особенности B в сторону низких энергий связи, причем положение L_{α} -спектра кальция для соединения $Ca_3(PO_4)_2$ указывает на то, что положительный заряд на кальции несколько уменьшается в ряду $CaO \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$ и, таким образом, увеличение отрицательного заряда на кислороде происходит за счет его связи с фосфором.

Анализ K -спектра кальция синтетического апатита, совместно со спектрами CaL_{α} , OK_{α} и PK_{β} (рис. 2) позволяет однозначно приписать особенности A , C и B d -состояниям Ca и p -состояниям O. В спектре нативной кости, основной минеральной компонентой которой является гидроксиапатит кальция, пик C имеет более выраженный характер. Пик C относится к L_{α} -спектру кальция и смещение главного макси-

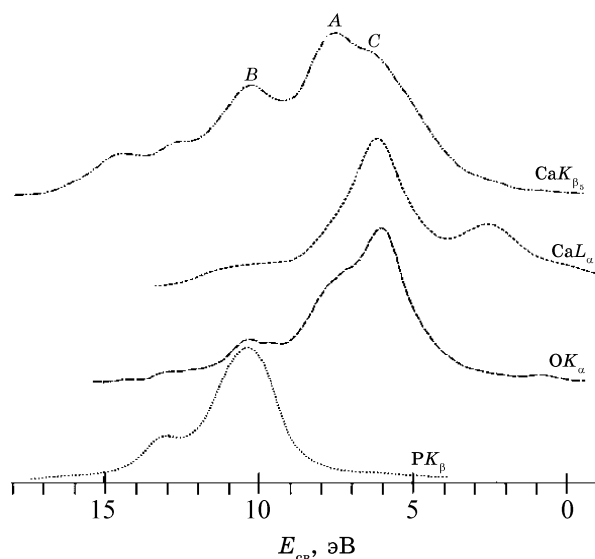


Рис. 2. K -спектр кальция синтетического апатита, совместно со спектрами CaL_{α} , OK_{α} и PK_{β} .

муна L_{α} -спектра в сторону больших энергий связи, говорит об уменьшении разности энергий $4s$ - и $3d$ -электронов кальция, что, как было отмечено выше, происходит вследствие уменьшения электронной плотности валентных электронов и увеличения кулоновского взаимодействия между внешними электронами кальция и электронами кислорода в его окружении, что говорит об увеличении ионной составляющей химической связи между кислородом и кальцием.

Аналогичная тенденция формирования $3d$ -полосы кальция наблюдается и для минерального апатита, для которого наплыв на K_{β} -спектре, соответствующий пику L_{α} , практически совпадает с его положением для нативной кости и говорит о существенной составляющей ионной связи кальций–кислород. Следует отметить, что с течением длительного времени, минерализация нанодисперсных кристаллов кости приводит к существенному смещению пиков A и B K -спектра кальция.

Данный эффект наблюдался для образца кости динозавра (возраст 35 млн. лет) и свидетельствует о том, что процесс минерализации, в отсутствие условий формирования апатита, сопровождался деградацией костного минерала. Как было показано в [5], эволюция нанодисперсных кристаллов кости динозавра проходила с образованием молекул воды, а не с замещением гидроксидом кислорода.

Для определения зарядового состояния фосфора, были получены MAS ЯМР-спектры на ядрах ^{31}P для образцов синтетического апатита, нативной кости и минерального апатита (рис. 3). Согласно

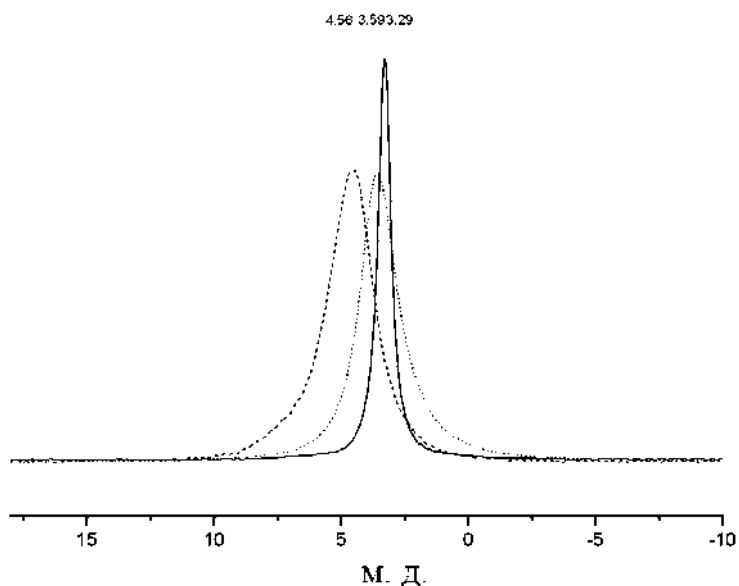


Рис. 3. ^{31}P MAS ЯМР-спектр образцов: — — синтетический апатит, — минеральный апатит, ---- — кость.

данным ЯМР, как для минерального апатита, так и для нативной кости, наблюдается увеличение химического сдвига, что говорит об уменьшении экранирования внешнего магнитного поля электронной оболочкой фосфора, что в данном случае подразумевает уменьшение электронной плотности на атомах фосфора.

Подобное уменьшение электронной плотности на фосфоре, может указывать на то, что степень ионности химической связи между фосфором и кислородом в апатите природного происхождения несколько выше, чем в синтезированном образце и оказывается существенно выше для образца нативной кости, что свидетельствует о значительном увеличении ионной составляющей химической связи в кристалле в целом. Такое изменение характера химической связи может объясняться несовершенством структуры апатита природного происхождения, которое приводит как к искажению PO_4 -тетраэдров, так и их смещению в результате различных замещений в структуре апатита. Данное предположение подтверждается существенным уширением линии ^{31}P MAS ЯМР-спектра, а также рентгеноспектральными исследованиями валентной полосы. Вклад PO_4 -тетраэдров в спектр валентной полосы проявляется особенностями *A* и *B* [6] (рис. 4), которые сформированы в основном валентными электронами, относящимся к атомам фосфора и различным атомам кислорода в PO_4 -тетраэдре. Существенное уширение данных особенностей для минерального апатита (оксоапатита) может таким образом говорить о существовании в об-

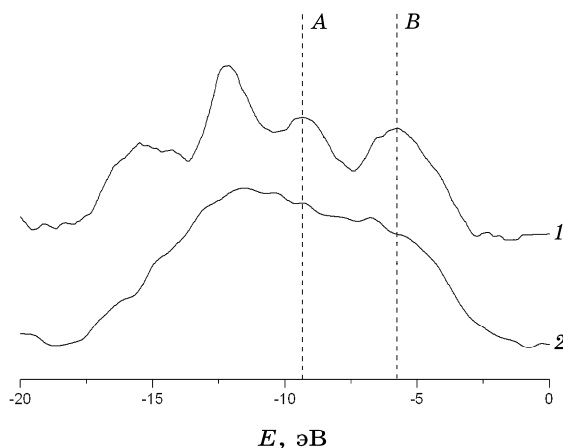


Рис. 4. Валентная полоса: 1 — синтетический апатит, 2 — оксоапатит.

разце PO_4 -тетраэдров с различным распределением электронной плотности между атомами кислорода, что подтверждает предположение о несовершенстве структуры апатита природного происхождения.

Изменение состояния ОН-групп природных апатитов по отношению к синтезированному образцу наилучшим образом отражается в ИК-спектрах поглощения. Так, положение линии соответствующей валентной полосе ОН-групп (табл.) существенно отличается для минерала нативной кости, что свидетельствует об ослаблении связей ОН-групп. Подобный эффект может иметь место из-за большой удельной поверхности нанодисперсных кристаллов Са-ГАП нативной кости и ее золы, что приводит к взаимодействию поверхностных атомов с окружающей средой и, как следствие, к ослаблению связей ОН-групп.

В ИК-спектрах поглощения «розовых» образцов (оксоапатит кальция) отсутствуют линии, соответствующие колебаниям ОН-групп и появляются линии вблизи 440 см^{-1} и 460 см^{-1} , характерные для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ) (табл.).

ТАБЛИЦА. Спектральные положения ИК-линий поглощения образцов Са-ГАП различного происхождения.

Образцы	Л и н и и [см ⁻¹]								
ГАП, Са/Р = 1,66	965	473	1098	1045	602	570	3573	632	
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}\square$ (оксоапатит)	963	465	1095	1047	602	567	—	—	
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	957	442	1100	1055	607	565	—	—	
Минерал нативной кости	965	465	1100	1040	610	565	3510	625	
Нанодисперсный ГАП	965	477	1094	1052	603	566	3510	633	

Примечания: погрешность измерений $\pm 3 \text{ см}^{-1}$; \square — вакансия.

Причиной возникновения этих явлений может быть отсутствие ионов кислорода в соответствующих узлах кристаллической решетки. Как правило, недостача ионов кислорода приводит к образованию дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне — так называемых «центров окраски» в ионных кристаллах. Линии оптического поглощения в таких «розовых» образцах действительно существуют и находятся около 2,4 эВ, что установлено нами по электронным спектрам поглощения в УФ-области. Аналогичные линии поглощения вблизи 2400 см^{-1} установлены в спектрах отражения нанодисперсных образцов Са-ГАП нативных костей. Возрастание интенсивности оптического отражения в желто-красной части спектра обуславливает соответствующий цвет костей [7].

С целью определения состояния остаточных ОН-групп в образце оксоапатита, были проведены исследования с помощью методики ЯМР, которая ввиду практически стопроцентной распространенности в природе ^1H изотопа водорода и высокой чувствительности данной методики к ядрам ^1H , позволяет регистрировать сигнал от остаточных ОН-групп, отсутствующих в ИК-спектре.

Протонные спектры ядерного магнитного резонанса для апатита природного происхождения (рис. 5) существенно отличаются как интенсивностью, так и положением основного максимума. Химический сдвиг протона, принадлежащего к гидроксильной группе, является чувствительным к катионному окружению атома кислорода. Этот атом кислорода в структуре апатита связан с тремя катионами в $\text{Ca}_{(2)}$ -позиции [8] и, таким образом, протонный резонанс является чувствительным к замещениям в $\text{Ca}_{(2)}$ -позиции. Существенное уширение сигнала говорит о наличии большого числа замещений кальция, тогда как заметно меньшая интегральная интен-

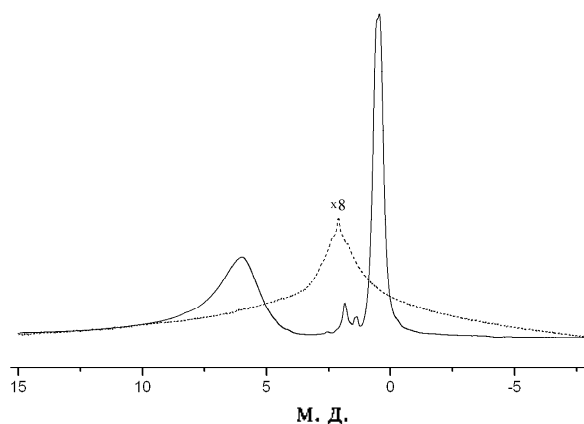


Рис. 5. ^1H MAS ЯМР-спектры: — — синтетический апатит, — минерал.

сивность свидетельствует о невысокой концентрации ОН-групп в природном апатите, а также о существовании водородных вакансий, которые могут рассматриваться в качестве альтернативного механизма для достижения локального зарядового равновесия.

Таким образом, природные апатиты характеризуются наличием большого количества дефектов в их структуре. Для определения влияния возможных дефектов в структуре природных апатитов на их электронное строение были произведены расчеты плотности состояний для апатита со смещением атомов кальция и кислорода PO_4 -тетраэдров из положений, занимаемых ими в идеальной струк-

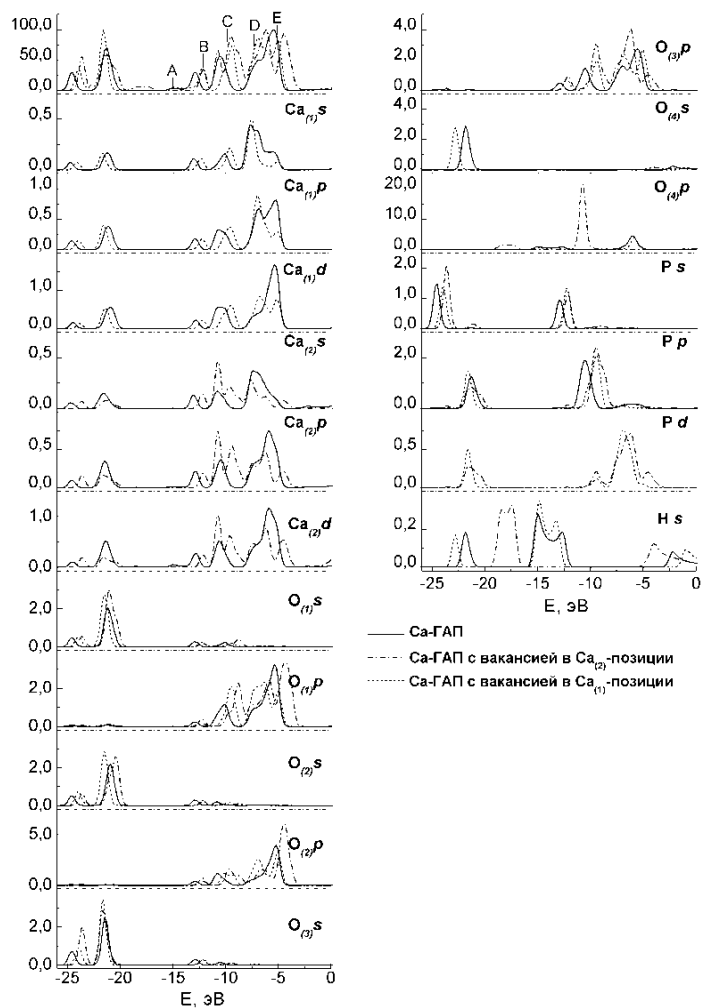


Рис. 6. Полная и парциальные плотности состояний кальциевого апатита (Са-ГАП).

туре апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (рис. 6, 7).

Рисунки 6 и 7 показывают хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных. Так дефицит кальция в $\text{Ca}_{(2)}$ -позиции (рис. 6) приводит к уменьшению энергии пиков валентных плотностей атомов гидроксила, следовательно, происходит увеличение энергии связи валентных электронов ионов гидроксила. Дефицит кальция в одной из кристаллографических позиций уменьшает энергию связи $\text{O}_{(1)p}$ -плотности с исчезновением особенности в области 22 эВ, что свидетельствует об ослаблении sp^3 -гибридизации состояний тетраэдров.

На рисунке 7 приведены расчеты электронного строения Са-ГАП

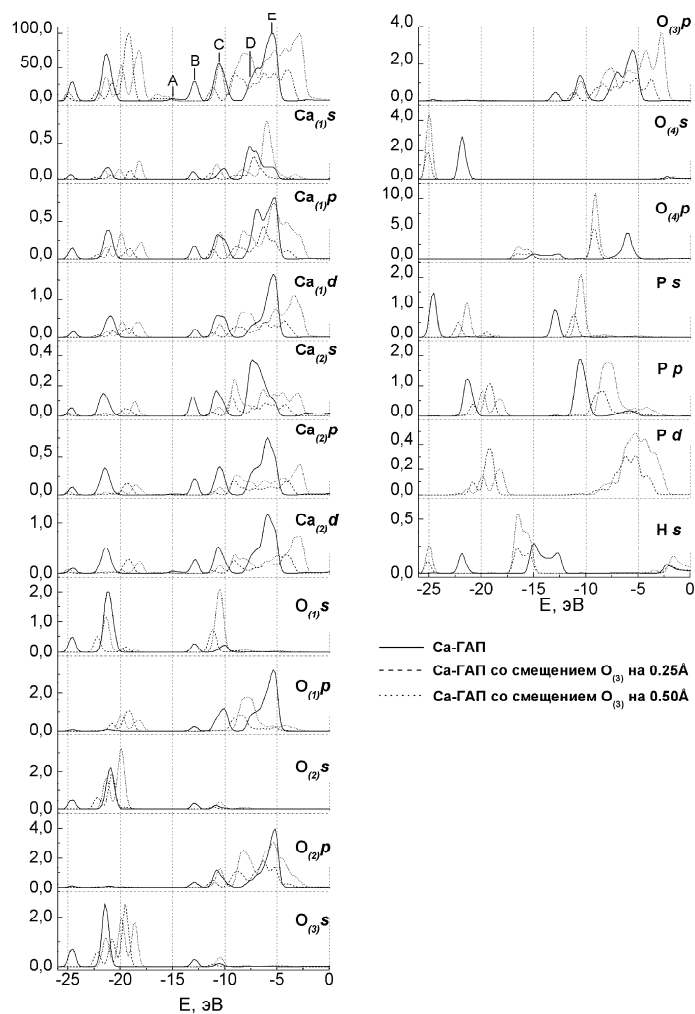


Рис. 7. Полная и парциальные плотности состояний кальциевого апатита (Са-ГАП).

с различным смещением атома $O_{(3)}$ с кристаллографического положения с сохранением z координаты и одинаковым смещением вдоль x и y осей, с суммарным смещением из начального положения $0,25 \text{ \AA}$ и $0,5 \text{ \AA}$. В случае смещения $O_{(3)}$ на $0,25 \text{ \AA}$ происходит смещение всех особенностей валентной полосы в область меньших энергий связи. Уменьшается энергетическое расстояние между двумя главными подзонами валентной полосы, с увеличением структуры особенностей субвалентных состояний. При этом парциальные плотности характеризуются существенными изменениями [9]. Наблюдается существенное возрастание интенсивности $Ca_{(1)}s$ -плотности в сравнении с $Ca_{(1)}s$ - и $Ca_{(2)}s$ -плотностями для стехиометрического соединения, что объясняется дальнедействующими потенциалами взаимодействия для s -электронов в сравнении с d -электронами.

Полученные данные позволяют сделать заключение о том, что в дефектной апатитоподобной структуре, где наблюдается нарушение симметрии тетраэдров, связанное со смещением $O_{(3)}$, происходит уменьшение косвенного взаимодействия металл–металл, осуществляемое через атомы кислорода. Происходит также увеличение участия электронной плотности гидроксила в химической связи (увеличение интенсивности пика Hs; см. рис. 7).

Дальнейшее увеличение смещения $O_{(3)}$ приводит к еще большему увеличению интенсивности особенностей на кривой ППС, в области близкой к «прифермиевской». Наблюдается дальнейшее уменьшение интенсивности $Ca_{(2)}d$ -плотности. Следовательно, описанные изменения симметрии тетраэдров приводят к уменьшению расстояния между двумя главными особенностями валентной полосы — субвалентными и «прифермиевскими» состояниями и общему сдвигу всех особенностей в сторону меньших энергий связи, а также характерному расщеплению субвалентных состояний и пиков с малой энергией связи, что на практике по данным рентгеновской спектроскопии может позволить идентифицировать реальные изменения в структуре апатита.

4. ВЫВОДЫ

Исследовано влияние перехода кристалл–нанодисперсное состояние для гидроксоапатита кальция на физические свойства, в частности, рентгеновские спектры. Установлено, что для электронно-энергетической структуры нанодисперсных кристаллов гидроксоапатита характерно наличие двух подзон валентной полосы, энергетический зазор между которыми составляет $\sim 5 \text{ эВ}$. Структура каждой подзоны формируется вкладом s -, p - и d -электронных состояний ионов кальция, фосфора и кислорода. Структура субвалентных состояний целиком определяется s -состояниями кислорода. Распределение p - и d -электронных состояний кальция в образцах Са-ГАП различного происхождения практически совпадает. Показано, что для нативной

кости человека происходит уменьшение разности энергий $4s$ - и $3d$ -электронов кальция, что свидетельствует об увеличении ионной составляющей химической связи между кислородом и кальцием при переходе от синтетического апатита к образцу нативной кости. Аналогичная тенденция формирования $3d$ -полосы кальция наблюдается и для минерального апатита и, таким образом, в образцах апатитов природного происхождения $3d$ -оболочка кальция носит наиболее ярко выраженный атомный характер. Атомный характер $3d$ -оболочки кальция совместно с существенным внутренним кристаллическим полем, может иметь значение при объяснении ряда аномальных физико-химических свойств неорганических фосфатных материалов на основе кальция, а также биохимических процессов обмена веществ в костной ткани живых организмов.

Установлено, что в образце нативной кости человека степень ионности химической связи между фосфором и кислородом существенно больше, чем в синтезированном образце и в минеральном апатите природного происхождения. Совместно с увеличением ионной составляющей химической связи между кислородом и кальцием, данный факт свидетельствует об увеличении ионной составляющей химической связи в кристалле в целом, что объясняется несовершенством структуры апатита составляющего основу кости человека.

Показано, что для нанодисперсных кристаллов Са-ГАП нативной кости и ее золы, вследствие высокой удельной поверхности, происходит взаимодействие поверхностных атомов с окружающей средой, приводящее к ослаблению связей ОН-групп.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lao, J. M. Nedelec, Ph. Moretto, and E. Jallot, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **245**, No. 2: 511 (2006).
2. S. Padilla, J. Román, S. Sánchez-Salcedo, and M. Vallet-Regí, *Acta Biomaterialia*, **2**, No. 3: 331 (2006).
3. R. Murugan and S. Ramakrishna, *Acta Biomaterialia*, **2**, No. 2: 201 (2006).
4. H. Eslami, M. Solati-Hashjin, and M. Tahriri, *Materials Science and Engineering C*, **29**, No. 4: 1387 (2009).
5. А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, В. В. Трачевский, *Апатиты* (Киев: Академ-періодика: 2002).
6. А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, А. Г. Вахней, О. Ю. Хижун, *Доклады Академии наук Украины*, № 2: 99 (2001).
7. Е. А. Жураковский, В. Л. Карбовский, О. Ю. Хижун, Е. П. Подрушняк, А. П. Шпак, *Доклады Академии наук Украины. Математика, естествознание, технические науки*, № 3: 152 (1994).
8. Т. Каназава, *Неорганические фосфатные материалы* (Киев: Наукова думка: 1998).
9. А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, В. В. Трачевский, Р. В. Диденко, Н. А. Курган, С. С. Смоляк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 10: 1279 (2003).