

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 33.60.+q, 71.20.Ps, 71.55.Ht, 71.70.Ch, 78.70.Dm, 82.80.Pv, 87.64.ks

Замещение ионов кальция ионами 3d-металлов и Mg в структуре апатита

Н. А. Курган, Л. И. Карбовская, В. Л. Карбовский

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Путём комбинирования различных спектральных методов и квантово-механических расчётов проведено исследование изменения строения валентной полосы апатита кальция при изоморфных замещениях ионов кальция ионами 3d-металлов и магнием. Установлены закономерности формирования электронно-энергетической структуры и характера химических связей в исследуемой серии апатитоподобных соединений. Определены эффекты в эволюции структуры валентных полос и зарядовых состояний атомов в зависимости от типа и степени допирования 3d-металлами и магнием. Корреляция положений и формы линий расчётных и экспериментальных данных свидетельствует о предпочтительном вхождении 3d-металлов в Ca₍₂₎-позиции структуры апатита.

Ключевые слова: апатит, электронное строение, 3d-металлы, изоморфное замещение.

Шляхом комбінування різних спектральних метод і квантово-механічних розрахунків проведено дослідження зміни будови валентної смуги апатиту кальцію при ізоморфних заміщеннях йонів Кальцію йонами 3d-металів і Магнієм. Встановлено закономірності формування електронно-енергетичної структури та характеру хемічних зв'язків у досліджуваних

Corresponding author: Nataliya Anatolievna Kurgan
E-mail: natakakurgan@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: N. A. Kurgan, L. I. Karbivska, and V. L. Karbivskyy, Substitution of Calcium Ions by Ions of 3d-Metals and Mg in the Structure of Apatite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 12: 1693–1706 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.12.1693.

серії апатитоподібних сполук. Визначено ефекти в еволюції структури валентних смуг і зарядових станів атомів, залежно від типу та ступеня допування $3d$ -металами і Магнієм. Кореляція положень і форми ліній розрахункових і експериментальних даних свідчить про переважне втілення $3d$ -металів у $\text{Ca}_{(2)}$ -позиції структури апатиту.

Ключові слова: апатит, електронна будова, $3d$ -метали, ізоморфне заміщення.

Changes in the structure of the valence band of calcium apatite because of isomorphous substitutions of calcium ions by $3d$ -metal ions and magnesium are investigated using combination of various spectral methods and quantum-mechanical calculations. The regularities in the formation of the electron-energy structure and the nature of chemical bonds in the series of apatite-like compounds are established. Effects in the evolution of the structure of valence bands and charge states of atoms are determined depending on the type and degree of doping with $3d$ -metals and magnesium. Correlation of the lines' positions and shape for the calculated and experimental data indicates the preferable introduction of $3d$ -metals into the $\text{Ca}_{(2)}$ -position of the apatite structure.

Key words: apatite, electronic structure, $3d$ -metals, isomorphic substitution.

(Получено 11 октября 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Перспектива применения широкого спектра апатитоподобных соединений не может быть достаточно полно освещена без изучения изоморфных замещений в структуре апатита, потому что только в этом случае можно охарактеризовать поведение разнообразных примесей и добавок, которые модифицируют структуру. Механические, оптические, термодинамические, каталитические и ряд других характеристик таких соединений имеют необычные свойства, параметрами которых можно эффективно управлять путём изоморфных замещений как в катионной, так и в анионной подрешётках [1–4]. Важным условием при этом является определение специфики химических связей и производных от них особенностей структурного состояния апатитоподобных соединений, которые обуславливают уникальную совокупность их физических свойств. На сегодняшний день всесторонне изучены изоморфные замещения в стехиометрических апатитах редкоземельными и щелочными металлами [3–5], однако задача данного исследования состояла в выяснении изменений в характере строения валентной полосы апатита кальция при изоморфных замещениях ионов кальция ионами $3d$ -металлов, а также ионами магния — элемента с порядковым номером 12, который находится в ПСЭ в группе над Ca и, следовательно, имеет с ним сходную валентную электронную оболочку ns^2 . Ис-

следования вхождения ионов 3d-металлов в матрицу апатита интересны из-за сложности обнаружения их в природных апатитных минералах, а также физико-медицинского интереса к аккумулярованию их апатитным костным каркасом человека и животных.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Рентгеновские эмиссионные спектры (РЭС) были получены на модернизированном флуоресцентном спектрографе ДРС-2М с трубкой 5БХВ7-Cr. Время экспозиции K-спектров кальция в исследуемых соединениях составило $\cong 90$ ч. Обработка спектров производилась по методике, описанной в [6, 7]. Использованный вторичный метод возбуждения спектров фотонами гарантировал неизменность химического состава и биохимического состояния исследованных веществ во время спектроскопирования.

Самосогласованный расчёт электронной структуры (полной и парциальных плотностей состояний) проводился линейным методом МТ-орбиталей (ЛМТО) с учётом комбинированных поправок. В процедуру самосогласования включалась зарядовая плотность основных состояний. Для обменно-корреляционной части потенциала использовалось приближение Барта–Хедина. Вычисления проводились в так называемом скалярно-релятивистском приближении, т.е. рассматривались все релятивистские эффекты (зависимость массы от скорости, Дарвиновский член), за исключением спин-орбитального взаимодействия. В разложении волновой функции учитывались *s*-, *p*-, *d*-гармоники как для металлов, так и для неметаллов. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось улучшенным методом тетраэдров на сетке, соответствующей 3375 опорным точкам.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФС) основных уровней элементов были получены на рентгеновском спектрометре фирмы «JEOL». Рабочий вакуум во время проведения эксперимента был 10^{-7} Па. Использовался магниевый анод с энергией линии MgK_{α} 1253,6 эВ. Разрешение по энергии составляло 0,1 эВ. Калибровка энергий связи проводилась по Au 4*f*-линии 87,5 эВ. K_{α} -спектры кислорода были получены на спектрометре-монохроматоре РСМ-500.

Порошки стехиометрического и изоморфно замещённого гидроксоapatита кальция получены методом «мокрого» синтеза [8] — осаждением из водных растворов нитрата кальция и фосфата аммония с последующим отжигом при температуре 800°C.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены рентгеновские эмиссионные $K_{\beta_{2,5}}$ -спектры

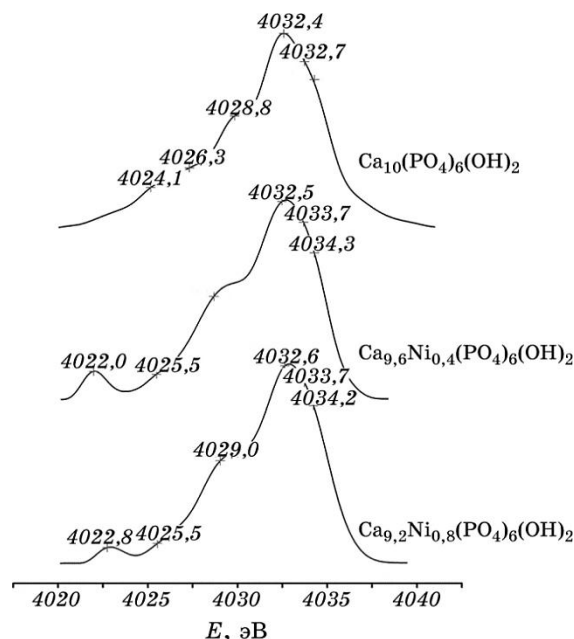


Рис. 1. $K_{\beta_{2,5}}$ -спектры кальция исследуемых соединений.

Fig. 1. $K_{\beta_{2,5}}$ -calcium spectra of investigated compounds.

кальция стехиометрического гидроксоапатита (ГАП) с различной степенью изоморфного замещения кальция никелем. Видно, что форма $K_{\beta_{2,5}}$ -полосы кальция в никель-замещённом ГАП ($\text{Ca}(\text{Ni})$ -ГАП) в целом повторяет форму $K_{\beta_{2,5}}$ -полосы в ГАП. Отмечается малое влияние Ni на перераспределение электронной плотности на ионах кальция.

Наблюдается смещение главного максимума РФС-полосы, который отображает d - и p -состояния кальция, в коротковолновую область, что связано с влиянием d -состояний никеля, которые имеют меньшую энергетическую локализацию. Введение в структуру апатита 1 ат.% Ni ($\text{Ca}_{9,6}\text{Ni}_{0,4}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) вызывает смещение главного максимума $K_{\beta_{2,5}}$ -полосы кальция на $\cong 0,1$ эВ. При увеличении содержания никеля до 2 ат.% ($\text{Ca}_{9,2}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) это смещение увеличивается до $\cong 0,2$ эВ. Такое поведение, связано с увеличением гибридизации d -состояний кальция и никеля.

Существенные изменения в $K_{\beta_{2,5}}$ -полосах допированных образцов наблюдаются в длинноволновой области спектра. Так в незамещённом ГАП наблюдается отсутствие особенности на $\cong 4022$ эВ, обусловленной s -состояниями кислорода в изоморфно замещённых образцах. Этот факт свидетельствует о том, что при изоморфном замещении атомов кальция атомами никеля в ГАП усиливается связь PO_4^{3-}

кислородной матрицы с атомами металла, разрыхляя связь Ca(Ni)–O–Ca(Ni) вдоль гексагональной оси, о чём можно судить исходя из расчётных данных никель-замещённого ГАП (рис. 2 и 3).

Существенное увеличение связи металл–кислород подтверждается и данными РФС (табл. 1). Видно, что значение энергии связи уровня O 1s в изоморфно замещённых образцах выше такового в стехиометрическом ГАП, тогда как в оксидах это значение намного меньше величины энергии связи O 1s стехиометрического образца. Наблюдается также увеличение энергии связи Ca 2p-уровня в изоморфно замещённых образцах, что свидетельствует об уменьшении

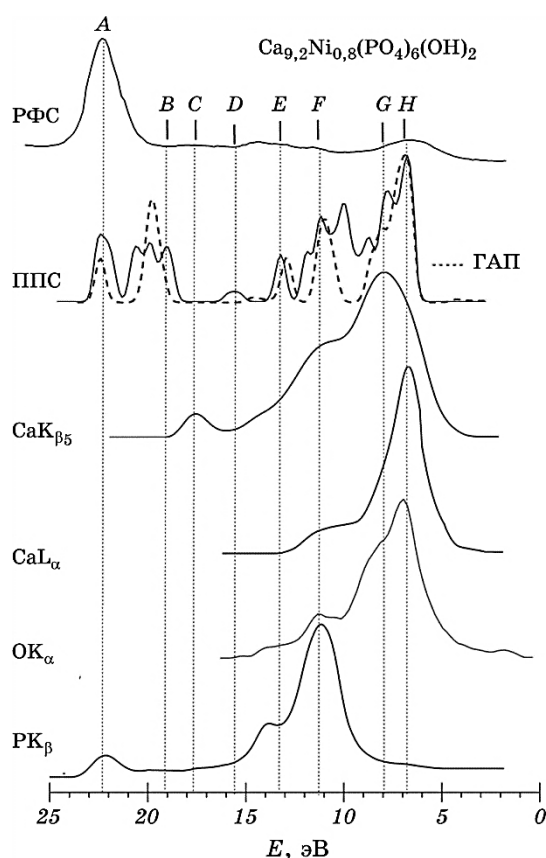


Рис. 2. Совмещённые в единой энергетической шкале рентгеновские спектры изоморфно замещённого ГАП и полные плотности состояний (ППС) (зонный расчёт).

Fig. 2. X-ray spectra of isomorphically substituted hydroxyapatite (HAP) and total densities of states (ППС) (band calculation) combined in a common energy scale.

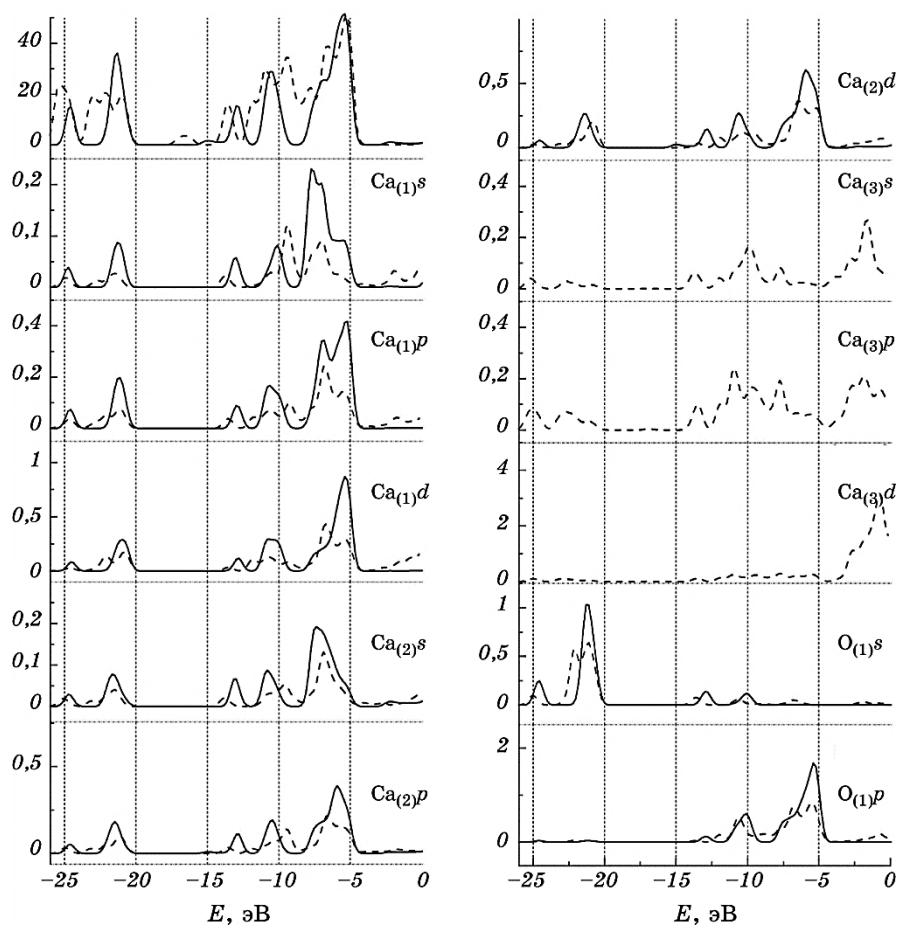


Рис. 3. Полные и парциальные плотности состояний исследуемых соединений.

Fig. 3. Total and partial densities of states of the investigated compounds.

электронной плотности на атомах кальция и увеличении степени ионной составляющей химической связи, что также подтверждает вывод об увеличении связи металл–кислород.

Наблюдается смещение в сторону больших энергий особенностей РЭС, которые в стехиометрическом ГАП находятся на $\cong 4024,1$ и $\cong 4028,8$ эВ с сохранением абсолютных значений их интенсивностей по отношению к главному максимуму. Эти особенности связаны с проявлением $3p$ -состояний фосфора и $2p$ -состояний кислорода.

Исходя из того, что при изоморфном замещении ионов кальция на никель наблюдается одновременное увеличение энергии связи как $O\ 1s$, так и остовных уровней кальция, можно заключить, что в

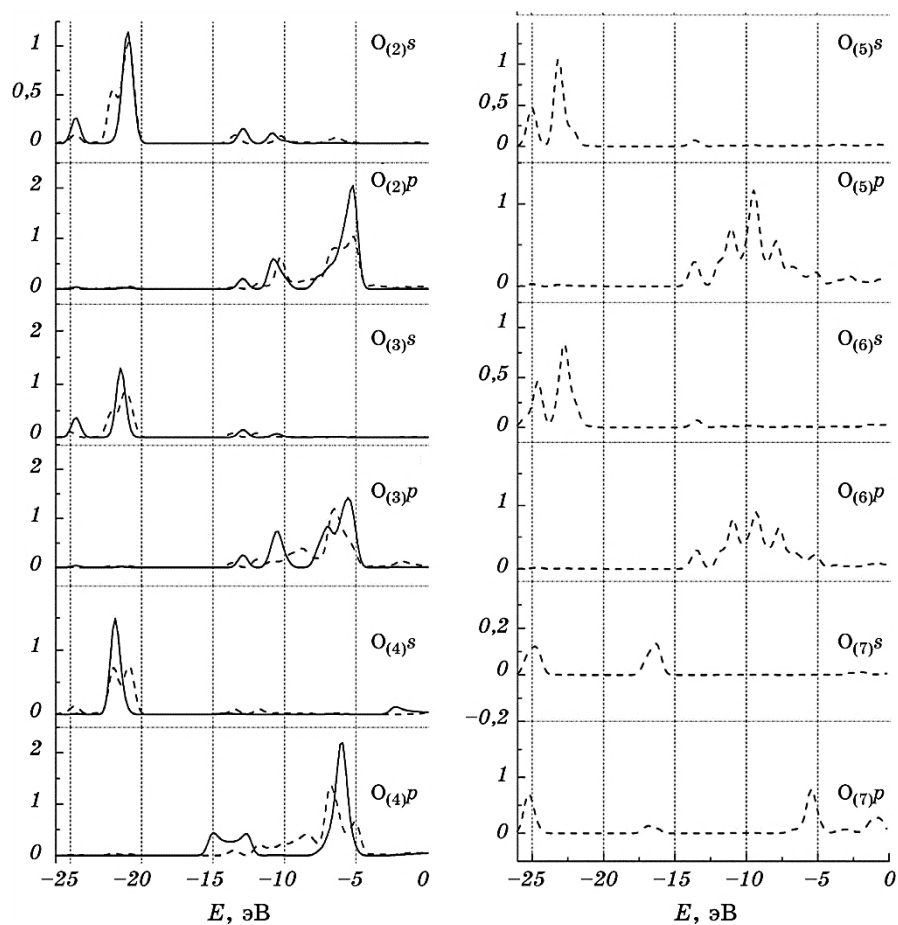


Рис. 3 (продолжение).

Fig. 3. (continuation).

общем балансе химической связи существенную роль играет ковалентная составляющая.

Особенности РЭС, находящиеся в стехиометрическом ГАП на 4032,7 и 4033,3 эВ, являются результатом расщепления главного максимума и связаны с существованием двух различных структурных положений кальция.

В таблице 1 приведены энергии связи остовных электронов атомов Ca, Ni, Cu, Fe, Mg в металлах, оксидах и исследуемых соединениях. Данные для оксидов приведены для удобства интерпретации результатов эксперимента. Энергия связи Ca $2p_{3/2}$ -электронов атомов кальция в изоморфно замещённом ГАП совпадает с энергией связи тех же электронов в CaO, что, по-видимому, связано с близ-

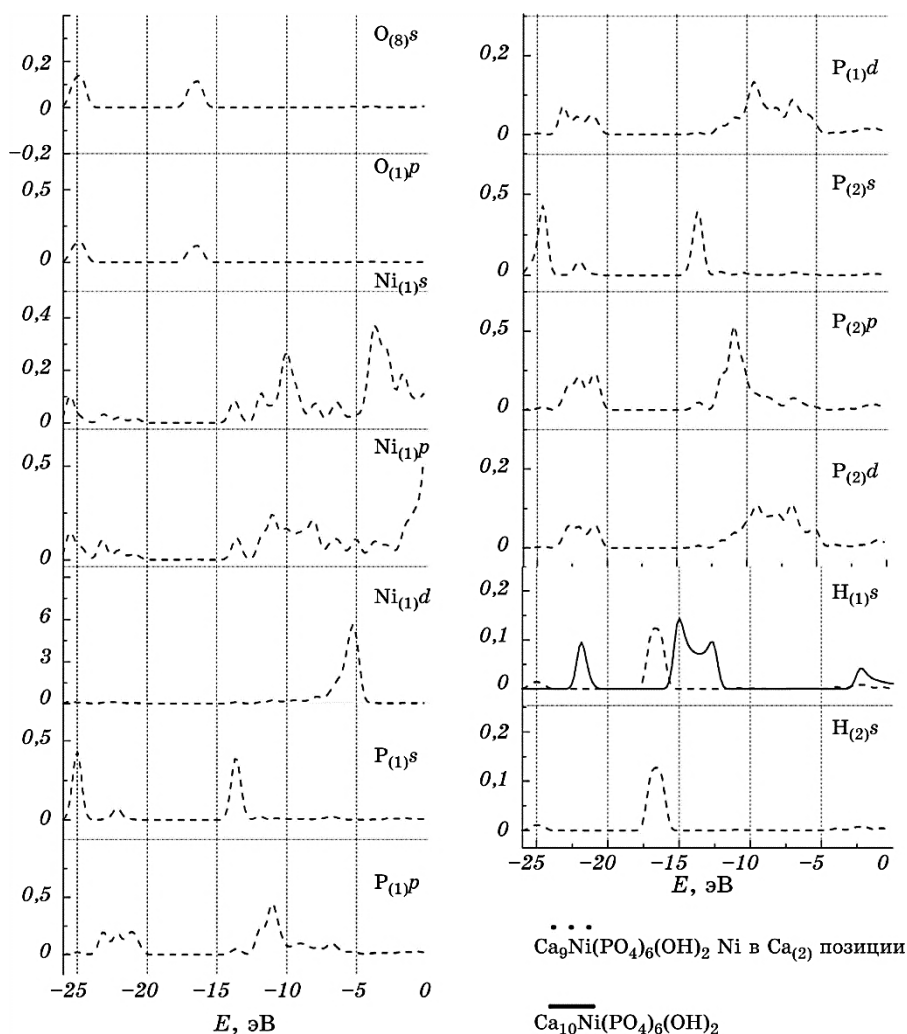


Рис. 3 (продолжение).

Fig. 3. (continuation).

кой степенью ионности атомов кальция в этих соединениях.

При этом наблюдается существенное увеличение энергии связи $\text{Ca } 2p_{3/2}$ -электронов при переходе от ГАП к изоморфно замещённому соединению с одновременным уменьшением ширины на полувысоте линии, что указывает на уход электронной плотности от ионов кальция и возможную нормализацию структурных состояний кальция.

При изоморфном замещении кальция никелем в ГАП все атомы претерпевают изменения в энергии связи электронов. Положение линии $\text{O } 1s$ кислорода указывает на увеличение энергии связи на

0,9 эВ (1 ат.% Ni) и 0,7 эВ (2 ат.% Ni), такие значительные отклонения положений кислородных 1s-уровней могут свидетельствовать о значительном искажении фосфатных тетраэдров. Линия Ca 2p_{3/2}-остовных электронов кальция сдвигается в сторону больших энергий связи на 1,1 эВ. Линия 2s-электронов фосфора смещается в сторону больших энергий связи на 1,2 эВ (1 ат.% Ni) и 1,0 эВ (2 ат.% Ni) относительно стехиометрического ГАП, оставаясь при этом вблизи одного значения для всех замещённых соединений. Линия 2p-электронов фосфора в этом случае также смещается в сторону больших энергий связи на 1,3 эВ (1 ат.% Ni) и 1,1 эВ (2 ат.% Ni).

Таким образом, большой сдвиг наблюдается у электронных уровней, расположенных ближе к валентной зоне. Следовательно, при изоморфной модификации ГАП никелем, по всей видимости,

ТАБЛИЦА 1. Энергия связи электронов [эВ] остовных уровней атомов Ca, Ni, Cu, Fe, Mg в металлах, оксидах и исследуемых соединениях.

TABLE 1. The electron binding energy [eV] of the core levels of Ca, Ni, Cu, Fe, Mg atoms in metals, oxides, and investigated compounds.

Соединение	O 1s	P 2s	P 2p	Ca 2p _{3/2}	Ca 2p _{1/2}	M = Cu, Fe, Mg, Ni 2p
Ca-металл [9]	–	–	–	345,9	–	–
CaO [10]	531,5	–	–	347,1	–	–
CaCO ₃ [9]	531,9	–	–	347,3	–	–
Ca _{9,6} Ni _{0,4} (PO ₄) ₆ (OH) ₂	531,3	190,8	133,3	–	–	859,3
Ca _{9,2} Ni _{0,8} (PO ₄) ₆ (OH) ₂	531,1	190,6	133,1	347,3	–	855,3
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	530,4	189,6	132,0	346,2	–	–
Ca _{9,9} Cu _{0,1} (PO ₄) ₆ (OH) ₂	531,9	190,6	133,3	347,5	351,1	933,7
Ca _{9,9} Fe _{0,1} (PO ₄) ₆ (OH) ₂	531,6	190,7	133,2	347,2	350,6	710,4
Ca _{9,9} Mg _{0,1} (PO ₄) ₆ (OH) ₂	531,9	190,8	133,5	347,5	350,9	51,9
Ca _{9,8} Mg _{0,2} (PO ₄) ₆ (OH) ₂	531,9	190,8	133,7	347,7	351,1	52,0
Ni-металл [9]	–	–	–	–	–	852,7
Cu-металл [9]	–	–	–	–	–	932,7
Fe-металл [9]	–	–	–	–	–	706,9
Mg-металл [9]	–	–	–	–	–	49,6
Ni ₂ O ₃ [9]	–	–	–	–	–	856,0
NiO [9]	529,4	–	–	–	–	853,8
CuO [9]	–	–	–	–	–	933,8
FeO [9]	–	–	–	–	–	709,6
Fe ₃ O ₄ [9]	–	–	–	–	–	710,8
Fe ₂ O ₃ [9]	–	–	–	–	–	710,9
MgO [9]	529,8	–	–	–	–	5,5

Примечание: значения энергии связи электронов даны относительно энергии связи электронов C 1s = 285,0 эВ. Погрешность измерений 0,1 эВ.

происходит увеличение доли ковалентной составляющей в общем балансе химической связи и зарядовых состояний.

Таким образом, анализ РФС-данных для исследованных образцов ГАП с изоморфным замещением катиона кальция на никель показал, что такое замещение приводит к заметным изменениям в кислородном окружении атомов кальция, фосфора и никеля. Это проявляется в увеличении энергии связи остовных электронов атомов кислорода и фосфора и, по-видимому, приводит к изменению симметрии тетраэдров.

Корреляция положений рентгеноэлектронных линий и эмиссионных спектров с расчётными данными может свидетельствовать о предпочтительном местонахождении никеля в позиции $\text{Ca}_{(2)}$ структуры апатита (рис. 2). На что указывает анализ совмещения рентгеновских фотоэлектронных спектров, рентгеновских спектров эмиссии и теоретических расчётов, для случая нахождения никеля во второй позиции структуры апатита (рис. 2 и 3).

Форму главного максимума K -спектров кальция, в основном, определяют две особенности (рис. 2). Особенность G , формируемая d - и p -состояниями кальция, и коротковолновый максимум H , связанный в основном с проявлением p -состояний кислорода и d -состояний кальция. Особенность F формируется преимущественно за счёт гибридизации s -, p -, d -состояний кальция и p -состояний фосфора и кислорода.

Максимумы E и D ППС в области 13–16 эВ полностью совпадают с длинноволновыми особенностями K -полос кальция и сформированы той частью $2p$ -электронной плотности кислорода, которая принимает участие в химической связи с фосфором. Два пика у дна валентной полосы в области 20–25 эВ формируются в основном s -состояниями кислорода. В низкоэнергетической части валентной полосы имеется особенность A , сформированная преимущественно $2s$ -состояниями кислорода, которые гибридизируются с $3s$ - и $3p$ -состояниями фосфора. Этот результат расчёта убедительно подтверждается PK_β -спектром.

Особенность C , находящаяся на $\cong 18$ эВ, предположительно обусловлена s -состояниями кислорода и отображает взаимодействие $\text{Ca}-\text{O}$.

Уменьшение электронной плотности на атомах кальция приводит к увеличению энергии связи не только остовных уровней, но и валентных электронных плотностей атомов. Как видно из рисунка 3, значительную роль в сохранении общего зарядового баланса играют атомы кислорода PO_4 -тетраэдров. Так при изоморфном замещении атомов $\text{Ca} \rightarrow \text{Ni}$, при внедрении атомов никеля в $\text{Ca}_{(2)}$ -позиции, форма кривых $\text{O}_{(1)}s, p, \text{O}_{(2)}s, p$ практически мало изменяется. Наблюдается только небольшой их сдвиг в сторону больших энергий связи. Существенные изменения происходят лишь с формой кривых $\text{O}_{(3)}s, p$ -плотностей из-за соседства с позициями $\text{Ca}_{(2)}$.

Таким образом, корреляция расчётных и экспериментальных данных для случая нахождения атомов никеля в $\text{Ca}_{(2)}$ -позиции свидетельствует о предпочтительном вхождении атомов Ni в $\text{Ca}_{(2)}$ -позиции структуры апатита.

Подобные изменения в электронном строении наблюдаются и при замещении кальция ионами Fe, Cu и Mg (табл. 1, рис. 4).

Видно, что при изоморфном замещении кальция медью в ГАП все атомы претерпевают изменения в энергии связи электронов. Линия O 1s кислорода отображает увеличение энергии связи на 1,5 эВ, которая по значению близка к таковой в CaCO_3 . Линия $2p_{3/2}$ -остовных электронов кальция сдвигается в сторону больших энергий связи на 1,3 эВ. Линия 2s-электронов фосфора смещается в сторону больших

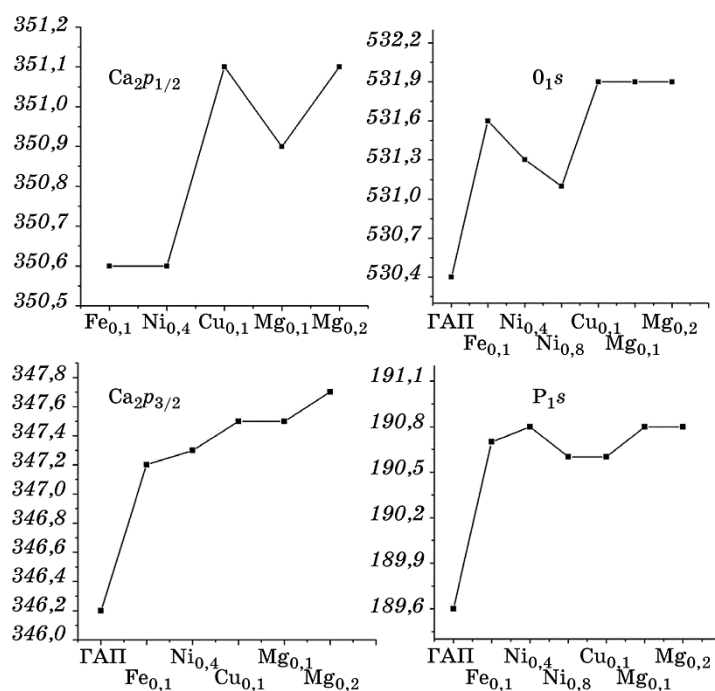


Рис. 4. Энергии связи электронов (эВ) остовных уровней атомов в исследуемых соединениях: Fe_{0.1}–Ca_{9.9}Fe_{0.1}(PO₄)₆(OH)₂; Ni_{0.4}–Ca_{9.6}Ni_{0.4}(PO₄)₆(OH)₂; Ni_{0.8}–Ca_{9.2}Ni_{0.8}(PO₄)₆(OH)₂; Cu_{0.1}–Ca_{9.9}Cu_{0.1}(PO₄)₆(OH)₂; Mg_{0.1}–Ca_{9.9}Mg_{0.1}(PO₄)₆(OH)₂; Mg_{0.2}–Ca_{9.8}Mg_{0.2}(PO₄)₆(OH)₂.

Fig. 4. The binding energy of electrons (eV) of the core levels of the atoms in the investigated compounds: Fe_{0.1}–Ca_{9.9}Fe_{0.1}(PO₄)₆(OH)₂; Ni_{0.4}–Ca_{9.6}Ni_{0.4}(PO₄)₆(OH)₂; Ni_{0.8}–Ca_{9.2}Ni_{0.8}(PO₄)₆(OH)₂; Cu_{0.1}–Ca_{9.9}Cu_{0.1}(PO₄)₆(OH)₂; Mg_{0.1}–Ca_{9.9}Mg_{0.1}(PO₄)₆(OH)₂; Mg_{0.2}–Ca_{9.8}Mg_{0.2}(PO₄)₆(OH)₂.

энергий связи на 1,0 эВ. Линия $2p$ -электронов фосфора в этом случае также смещается в сторону больших энергий связи на 1,3 эВ.

В случае замещения железом линия $O 1s$ кислорода отражает увеличение энергии связи на 1,2 эВ, которая по значению близка к таковой в CaO . Линия $2p_{3/2}$ -остовных электронов кальция сдвигается в сторону больших энергий связи на 1,0 эВ. Линия $2s$ -электронов фосфора смещается в сторону больших энергий связи на 1,1 эВ. Линия $2p$ -электронов фосфора в этом случае также смещается в сторону больших энергий связи на 1,2 эВ, а линия $Fe 2p$ близка к таковой для оксида Fe .

Весьма интересным является исследование влияния изоморфного замещения кальция магнием, который в периодической таблице элементов находится над кальцием, имея порядковый номер 12 и внешнюю оболочку $3s^2$, что позволяет ему при определённых условиях находиться в газообразном состоянии. Близость химических свойств этих элементов и меньший радиус атома Mg , по всей видимости, позволяют магнию занимать обе позиции кальция в структуре апатита.

В случае замещения магнием линия $O 1s$ кислорода отражает увеличение энергии связи на 1,5 эВ как в $Ca_{9,9}Mg_{0,1}(PO_4)_6(OH)_2$, так и в $Ca_{9,8}Mg_{0,2}(PO_4)_6(OH)_2$. Линия $Ca 2p_{3/2}$ -остовных электронов кальция сдвигается в сторону больших энергий связи на 1,3 эВ в $Ca_{9,9}Mg_{0,1}(PO_4)_6(OH)_2$ и на 1,5 эВ в $Ca_{9,8}Mg_{0,2}(PO_4)_6(OH)_2$. Линия $2s$ -электронов фосфора смещается в сторону больших энергий связи на 1,2 эВ и для $Ca_{9,9}Mg_{0,1}(PO_4)_6(OH)_2$, и для $Ca_{9,8}Mg_{0,2}(PO_4)_6(OH)_2$. Линия $2p$ -электронов фосфора в этом случае также смещается в сторону больших энергий связи на 1,5 эВ в $Ca_{9,9}Mg_{0,1}(PO_4)_6(OH)_2$ и на 1,7 эВ в $Ca_{9,8}Mg_{0,2}(PO_4)_6(OH)_2$. Линия $Mg 2p$ близка к таковой в оксиде Mg .

Таким образом, с увеличением порядкового номера $3d$ -металла и при переходе к магнию происходит монотонное увеличение энергии связи $Ca 2p_{3/2}$ - и $O 1s$ -электронов, что указывает на уменьшение электронной плотности на атомах кальция и кислорода.

Установление энергетического и зарядового баланса практически не затрагивает $P 2s$ -уровни, хотя при этом наблюдается существенное изменение в положении $P 2p$ -уровней, что, скорее всего, свидетельствует об изменении доли ковалентной составляющей химической связи.

4. ВЫВОДЫ

Изоморфное замещение ионов кальция ионами $3d$ -металлов и магния в гидроксоапатите кальция мало изменяет структуру занятой части валентной полосы, которая сохраняет выраженный зонный характер с различной протяжённостью отдельных подполос — верхней части валентной полосы и нижней части валентной поло-

сы. Основной вклад в формирование главных особенностей верхней части валентной полосы вносят гибридные s -, p - и частично d -электронные состояния ионов металлов и фосфора. Структура субвалентных состояний определяется s -состояниями кислорода и фосфора. Подрешётка кислородных тетраэдров, как и в стехиометрическом апатите, является определяющей в формировании формы и главных особенностей полной плотности электронных состояний изоморфно замещённых апатитов кальция.

Исследование эволюции структуры валентных полос и зарядовых состояний атомов в зависимости от типа и степени допирования 3d-металлами и магнием стехиометрической матрицы ГАП позволило установить корреляции в положениях и форме линий между расчётными и экспериментальными данными, которые свидетельствуют о предпочтительном вхождении 3d-металлов в $\text{Ca}_{(2)}$ -позицию структуры апатита.

Изоморфное замещение атомов кальция атомами 3d-металлов и магнием в структуре апатита для всех концентраций допантов приводит к уменьшению электронной плотности на атомах кальция и кислорода, указывая на увеличение доли ковалентной составляющей в общем балансе химической связи.

Исследования в данном направлении открывают перспективы развития спектрально направленного синтеза материалов с заданными свойствами.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Карбовский, А. П. Шпак, *Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронная структура и свойства* (Киев: Наукова думка: 2010).
2. J. M. Hughes, M. Cameron, and K. D. Crowley, *Am. Mineralogist*, **76**, Nos. 11–12: 1857 (1991).
3. M. E. Fleet, X. Liu, and Y. Pan, *Am. Mineralogist*, **85**, No. 10: 1437 (2000).
4. L. I. Ardanova, E. I. Get'man, S. N. Loboda, V. V. Prisedsky, T. V. Tkachenko, V. I. Marchenko, V. P. Antonovich, N. A. Chivireva, K. A. Chebishev, and A. S. Lyashenko, *Inorganic Chemistry*, **49**, No. 22: 10687 (2010).
5. В. Х. Касияненко, В. Л. Карбовский, Н. А. Курган, Л. И. Карбовская, Е. И. Гетьман, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, No. 8: 1077 (2015).
6. А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, Л. П. Клюенко, М. В. Шапочкин, *Компьютерная обработка, разложение, выделение аппаратурного уширения и визуализация рентгеновских спектров* (Киев: НАН Украины–НТУУ «КПИ»: 2001).
7. В. Н. Уваров, А. Н. Тимошевский, А. В. Поденейко, *Программа обработки рентгеновских $K_{\beta_{2,5}}$ -спектрограмм* (Киев: Институт металлофизики АН Укр. ССР: 1986), № 1.
8. А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, В. В. Трачевский, *Апатиты* (Киев: Академ-периодика: 2002).
9. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Eds. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura et al.) (Tokyo, Japan: JEOL Ltd: 1991).

10. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra, the Elements and Native Oxides* (Ed. B. V. Crist) (USA: XPS International, Inc.: 1999).

REFERENCES

1. V. L. Karbivskyy and A. P. Shpak, *Apatity i Apatitopodobnye Soedineniya. Elektronnyye Struktura i Svoystva* (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
2. J. M. Hughes, M. Cameron, and K. D. Crowley, *Am. Mineralogist*, **76**, Nos. 11–12: 1857 (1991).
3. M. E. Fleet, X. Liu, and Y. Pan, *Am. Mineralogist*, **85**, No. 10: 1437 (2000).
4. L. I. Ardanova, E. I. Get'man, S. N. Loboda, V. V. Prisedsky, T. V. Tkachenko, V. I. Marchenko, V. P. Antonovich, N. A. Chivireva, K. A. Chebishev, and A. S. Lyashenko, *Inorganic Chemistry*, **49**, No. 22: 10687 (2010).
5. V. Kh. Kasiyanenko, V. L. Karbivskyy, N. A. Kurgan, L. I. Karbovska, and E. I. Getman, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 8: 1077 (2015) (in Russian).
6. A. P. Shpak, V. L. Karbivskyy, L. P. Klyuenko, and M. V. Shapochkin, *Kompyuternaya Obrabotka, Razlozhenie, Vydelenie Apparaturного Ushireniya i Vizualizatsiya Rentgenovskikh Spektrov* (Kiev: N.A.S. of Ukraine–NTUU ‘KPI’: 2001) (in Russian).
7. V. N. Uvarov, A. N. Timoshevskiy, and A. V. Podeneyko, *Programma Obrabotki Rentgenovskikh $K_{\beta_{2,5}}$ -Spectrogramm* (Kiev: Inst. for Metal Physics, A.S. of Ukr. SSR: 1986) (in Russian).
8. A. P. Shpak, V. L. Karbivskyy, and V. V. Trachevskyy, *Apatity* [Apatites] (Kiev: Akadempriodika: 2002) (in Russian).
9. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Eds. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura et al.) (Tokyo, Japan: JEOL Ltd: 1991).
10. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra, the Elements and Native Oxides* (Ed. B. V. Crist) (USA: XPS International, Inc.: 1999).