

РАДІОЕЛЕКТРОНІКА ТА РАДІОЕЛЕКТРОННЕ АПАРАТОБУДУВАННЯ<https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-177-6-161-171>

УДК 544.225.2

А. П. Сорока¹
 В. Х. Касіяненко²
 І. В. Сухенко¹
 Л. І Карбівська¹
 В. Л. Карбівський¹
 О. І. Соболев¹

ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ І АТОМНОЇ АРХІТЕКТУРИ ВАНАДАТНИХ АПАТИТІВ КАЛЬЦІЮ ТА КАДМІЮ

¹ Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України;² Вінницький національний технічний університет

З перших принципів у рамках теорії функціоналу електронної густини методом повнопотенційно-повноелектронного ППВ з набором базисних функцій ППВ + lo ($APW + lo$) розрахована електронна структура апатитного ряду $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ та Cd , а $X = F, Cl, OH$. Для обмінно-кореляційної частини потенціалу використовувався метод узагальненого градієнтного наближення (GGA) PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) як найпоширенішого GGA-функціоналу. Проведено дослідження збіжності результатів розрахунків щодо k -сіток для структурної релаксації і підсумовано, що необхідно використовувати 2–2–3 Монкхорст-Пек k -сітку з центром у точці Γ . Релаксація атомних позицій сполук $Me_{10}(VO_4)_6X_2$ ($Me = Ca$ і Cd , $X = F, Cl, OH$) виконувалася в рамках просторової групи $R\bar{6}_3/m$, а сполук $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ та $Cd_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ у рамках групи $R\bar{6}_3$. Таке зниження симетрії гідроксіапатитів у порівнянні з хлор-, фторапатитами викликано наявністю двох додаткових атомів водню на осі C . Це викликає порушення симетрії щодо дзеркальних площин, перпендикулярних до осі, що проходить через точки $(0, 0, 0,25)$ і $(0, 0, 0,75)$.

Для з'ясування характеру хімічного зв'язку проведено аналіз Бадера. Встановлено ефекти еволюції електронної енергетичної структури валентних зон та заборонених зон для апатитів зазначеного ряду. Розраховано параметри елементарних комірок апатитів зазначеного ряду. Встановлено, що «приферміївська» область повних щільностей станів формується електронними станами кисню $2p$, а також Cd $4d$ станами (для кадмієвих апатитів), а зона субвалентних станів — $2s$ станами кисню. Невеликий внесок у «приферміївську» область роблять електронні $3d$ стани ванадію. Встановлено, що дно зони провідності формується Ca $3d$ та V $3d$ станами. Встановлено, що V — O зв'язок визначається головним чином сильною O $2p$ — V $3d$ взаємодією. Встановлено, що зі зменшенням електронегативності аніону $X = (F, Cl, OH)$ ширина енергетичної щільності зменшується в межах кількох десятків електронвольт. З іншого боку, у разі заміщення кальцію на кадмій ширина енергетичної щільності зменшується в межах $0,6$ еВ.

Теорія функціоналу електронної густини з гарною наближеністю дає можливість розрахувати параметри ґратки для кальцієвих апатитів і кадмієвих апатитів, а також ширини енергетичних щільностей для кальцієвих апатитів. Проте суттєве зменшення ширини енергетичної щільності при заміщенні всіх атомів кальцію на атоми кадмію ще потребує експериментального підтвердження.

Отже, метою роботи є дослідження фізико-хімічних властивостей гідроксіапатитів для розробки технологій створення нативної кістки.

Ключові слова: теорія функціоналу густини, апатити кальцію, апатити кадмію, електронна структура, аналіз Бадера, атомна структура.

Вступ

Апатити — клас сполук, які мають хімічну формулу $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, де Me^{n+} з $n = 1-3$ (наприклад, Ca, Pb, Sr), Z^{m+} з $m = 1-3$ (наприклад, P, V, As), а X — електронегативний елемент, напри-

клад, галоген або ОН-група, і відносяться, в основному, до просторової групи $R\bar{6}_3/m$. Ці сполуки давно привертають увагу вчених з огляду на широкий спектр їхнього практичного застосування, зокрема, як штучних біоактивних матеріалів, сумісних з кістковою тканиною, сенсорів вологи та алкоголю, матриць для поховання радіоактивних відходів та накопичувачів екологічно шкідливих речовин [1]—[5]. Кальційвмісні апатити близькі за хімічним складом до неорганічної складової кістки, а отже мають близькі за характеристиками фізико-хімічні та механічні властивості і тому перспективні як природні імплантати. Широкий спектр ізо- та гетеровалентних заміщень обумовлює можливість варіації електронної структури та властивостей таких сполук.

Кристалографічні дані фосфатних апатитів кальцію добре вивчені та подані у роботах [6]—[8]. Структура апатитів характеризується наявністю гвинтової осі шостого порядку та площинами відбиття, які перпендикулярні до неї. Обидва ці чинники призводять до виникнення дванадцяти перетворень симетрії, притаманних для точкової групи $R\bar{6}_3/m$. За деяких параметрів стехіометрії, температури чи тиску апатити можуть належати до просторової групи $P2_1/b$ [3], [9], яку можна отримати гексагональної шляхом здвоювання параметра ґратки a вздовж одного з напрямків. Зокрема, для гідроксіапатитів зменшення симетрії просторової групи з $R\bar{6}_3/m$ до $P2_1/b$ супроводжується чергуванням розташування гідроксильних груп $O-H-O-H$ і $H-O-H-O$ у русі вздовж здвоєного параметра ґратки a .

Кальцієві фосфатні апатити, особливо $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ і $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, добре досліджені на сьогодні за допомогою квантовомеханічних розрахунків у рамках теорії функціоналу електронної щільності [1], [10]—[17], але ванадатні апатити залишаються об'єктом вивчення. Серед ванадатних апатитів особливу увагу привертає плінісцит $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$ оскільки він є природним мінералом і наявний в великих кількостях в земній корі [18]. Загалом існує лише невелика кількість робіт, з дослідженням ванадатних апатитів, більшість з яких — експериментальні. Зокрема у роботі [19] проведено аналіз структури $Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$. У роботі [20] синтезовано $Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$ і $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$ та проведено аналіз за допомогою сканувальної електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції та раманівської спектроскопії. Показано, що ці сполуки мають ідентичну структуру до їхніх фосфатних та арсенатних аналогів. У роботі [21] проаналізовано апатит $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ за допомогою електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції, інфрачервоної спектроскопії, а також проведено хімічний та термічний аналіз. В [22] проаналізовано електронну та атомну структури $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ за допомогою різних спектральних методик, таких як рентгенівська дифракція, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, ядерний магнітний резонанс (ЯМР), інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є та ультрафіолетова (УФ) спектроскопія.

Оскільки електронна структура кадмієвих апатитів досліджена на сьогодні дуже поверхнево, а ці матеріали мають значне застосування в медицині, то вивчення закономірностей формування зон провідностей і валентних зон має велике практичне значення. Як відомо, електронна структура напряму впливає на фізичні властивості матеріалів, тому такі дослідження дають можливість коригувати фізичні властивості сполук апатитного ряду за допомогою ізоморфних заміщень як в катіонній так і аніонній підґратці. З цих міркувань цікаво дослідити як змінюються ці властивості у разі заміщення кальцію на кадмій в позицію металу, а також варіації аніона, що знаходиться на гвинтовій осі шостого порядку.

Метою роботи є дослідження фізико-хімічних властивостей гідроксіапатитів для розробки технологій створення нативної кістки.

Результати дослідження

В роботі виконано теоретичний розрахунок електронної будови сполук $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ і Cd , $X = F, Cl, OH$ методом повнопотенційного ППВ з набором базисних функцій ППВ+ло (APW+lo), пакет WIEN2k [23]. Для обмінно-кореляційної частини потенціалу використувався метод узагальненого градієнтного наближення (GGA) PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) як найпоширенішого GGA-функціоналу [24]. Для з'ясування характеру хімічного зв'язку в апатитних сполуках ряду $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ і Cd , а $X = F, Cl, OH$ проведено аналіз Бадера. Встановлено ефекти еволюції електронної енергетичної структури валентних зон та заборонених зон для апатитів зазначеного ряду. Розраховано параметри елементарних комірок апатитів цього ряду.

Релаксація атомних позицій сполук $Me_{10}(VO_4)_6X_2$ ($Me = Ca$ і Cd , $X = F, Cl, OH$) виконувалася в рамках просторової групи $R\bar{6}_3/m$, а сполук $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ та $Cd_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ у рамках групи $R\bar{6}_3$. Таке зниження симетрії гідроксіапатитів у порівнянні з хлор-, фторапатитами викликано наявніс-

тю двох додаткових атомів водню на осі c . Це призводить до порушення симетрії щодо дзеркальних площин, перпендикулярних до осі, яка проходить через точки $(0, 0, 0,25)$ і $(0, 0, 0,75)$. Пониження просторової групи призводить до збільшення кількості нееквівалентних атомів з семи до десяти.

Авторами досліджено збіжності результатів розрахунків щодо k -сіток для структурної релаксації і підсумовано, що необхідно використовувати 2–2–3 Монкхорст-Пек [25] k -сітку з центром у точці Γ . Дійсно, різниця в розрахованих параметрах ґраток для однієї k -точки та сітки 2–2–3 могла досягати $0,11 \text{ \AA}$, що показує на недостатність використання однієї k -точки. З іншого боку, різниця в розрахованих параметрах ґраток для сітки 2-2-3 (4 нееквівалентні k -точки) і 3-3-5 (9 нееквівалентних k -точок) не перевищувала $0,025 \text{ \AA}$, тобто сітку 2–2–3 можна вважати точкою насичення, тому її вибрано для всіх структурних релаксацій. Водночас у розрахунку повних і парціальних густин електронних станів вибрано k -сітку 7-7-9 з центром у точці Γ , оскільки для відтворення зонної структури та щільності станів необхідно використовувати щільну k -сітку.

Для всіх досліджуваних апатитів, крім гідроксіапатитів, при розкладанні хвильових функцій у ряд Фур'є параметр зрізання R_{max} дорівнював 8, для гідроксоапатитів — 4, де $R_{\text{max}} = K_{\text{cutoff}} \cdot R_{\text{min}}$; K_{cutoff} — хвильовий вектор зрізання, а R_{min} — мінімальний радіус МТ-сфери. Для гідроксіапатитів мінімальний радіус МТ-сфери — це радіус атома водню, а для інших апатитів він визначався приблизно як половина довжини зв'язку $V-O$. Тому для досягнення приблизно тієї самої точності R_{max} теж повинні відрізнятись майже вдвічі. Незважаючи на те, що в документації до пакета WIEN2k такі параметри рекомендовані для d елементів, таких як V , проведено аналіз збіжності енергії для цих параметрів, що є попередньою умовою для всіх розрахунків в рамках теорії функціоналу електронної щільності. Виявилось, що зі збільшенням енергії $E_{\text{cutoff}} = K_{\text{cutoff}}^2 / 2$ на 1 Рідберг, енергія системи змінювалася на $0,001 \dots 0,002$ Рідберга, що з огляду на велику кількість атомів на елементарну комірку (50) вказує на хорошу точність.

Для розрахунку $Ca 3p$, $Ca 3s$, $Cd 4d$, $V 3s$, $V 3p$ стани бралися як «напівостовні», тобто брали участь у зонній структурі. Самоузгоджений розрахунок виконувався до того часу, поки різниця енергій двох послідовних ітерацій ставала меншою ніж $0,00000014 \text{ eV}$. Для побудови повних і парціальних щільностей станів автори використовували Гаусівське розмиття $0,03 \text{ eV}$, яке в шкалі температур приблизно відповідає кімнатній температурі. Для атомної релаксації початкові координати бралися з [3].

Електронна будова ванадатних апатитів

Електронна будова ізолизованого атома ванадію — $[\text{Ar}]4s^23d^3$, але у разі утворення $V-O$ зв'язку заряд $4s$ електронів майже повністю переходить на атоми кисню, тоді як $3d$ стани, які, як відомо, проявляють велику локалізацію, і здебільшого залишаються на атомах ванадію. Тому відтік заряду з атомів ванадію на атоми кисню у ванадатних апатитах значно менший ніж відтік електронного заряду з атома фосфору на атоми кисню для фосфатних апатитів. При утворенні $V-O$ зв'язку виникають електронні $4p$ стани ванадію, які майже в 3 рази інтенсивніші, ніж $4s$ стани ванадію (рис. 1).

Найсильнішою взаємодією, характерною для всіх оксидів ванадію [26], є $O 2p-V 3d$ взаємодія. Це підтверджується отриманими результатами для парціальних густин станів молекули $(\text{VO}_4)^{3-}$ (рис. 1). Порівнюючи криві парціальних щільностей електронних станів $O 2p$ і $V 3d$ в області від $-8,5 \text{ eV}$ до $-7,0 \text{ eV}$, можна

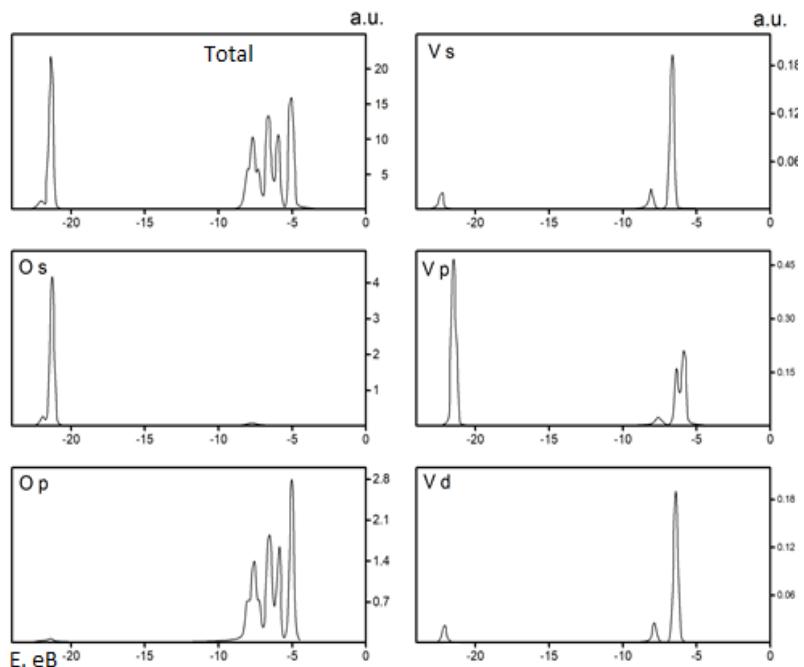


Рис. 1. Повна та парціальні щільності електронних станів ізолизованого молекули $(\text{VO}_4)^{3-}$

дійти цікавого висновку, що обидві криві ідентичні формою і мають високу інтенсивність. Що очевидно, означає, що ця частина електронного заряду ванадію сильно корелює з електронним зарядом кисню.

Крива електронних станів $O\ 2p$ має 6 особливостей. Перші три з них, в зоні від $-8,5\ \text{eV}$ до $-7\ \text{eV}$, є наслідком гібридизації $O\ 2p$ з $V\ 3d$ електронними станами. У розрахованих апатитах кальцію та кадмію ця область злегка «розмазувалася» так, що в результаті три піки зливались в один. Два максимуми від $-7\ \text{eV}$ до $-5,5\ \text{eV}$ відповідають гібридизації електронних $O\ 2p$ орбіталей з $V\ 4p$ орбі-

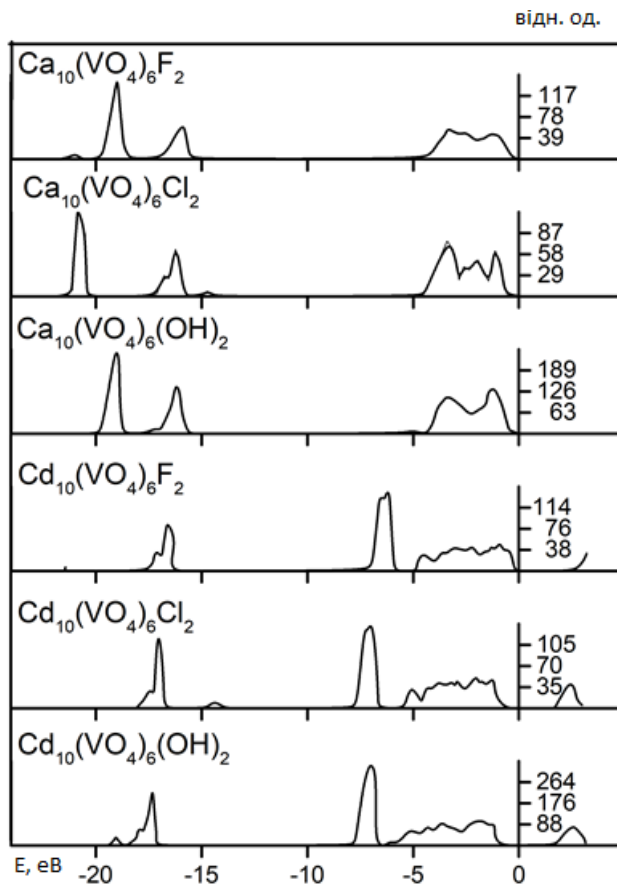


Рис. 2. Повні щільності електронних станів $\text{Me}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$, де $\text{Me} = \text{Ca}$ і Cd , а $\text{X} = \text{F}$, Cl , OH

близько $3\ \text{eV}$. Для $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ вищезгадана різниця ще більша і приблизно дорівнює $4,2\ \text{eV}$. Розрахункові дані не дозволяють визначити, чи зміщуються енергії електронних $\text{Ca}\ 3p$ станів у бік менших енергій або електронні $O\ 2s$ рівні зміщуються у бік більших енергій при заміщенні всіх фосфатних груп на ванадатні в структурі апатитів ряду $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, де $\text{X} = \text{F}$, Cl , або OH через відому проблему визначення нуля енергії для розрахунків у рамках теорії функціоналу електронної щільності. Проте, зважаючи на таку цікаву тенденцію $O\ 2s$ рівнів гідроксильних груп та OH -комплексів можна припустити, що саме положення $O\ 2s$ рівнів змінюється на кілька електрон-вольт при переході від фосфатних апатитів до ванадатних. Для сполук $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ енергетичні положення електронних станів $2s$ атомів кисню гідроксильної групи знаходяться ближче до рівня НОМО (приблизно на $1\ \text{eV}$) [27], ніж аналогічні стани кожного атома кисню PO_4 -тетраєдрів. Цілком протилежна картина зафіксована для $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$. Для них енергія електронних $O\ 2s$ станів атомів кисню гідроксильної групи виявилася меншою ніж аналогічні енергії для кожного окремо атома кисню VO_4 -групи. При цьому різниця в енергіях зв'язку рівнів $O_{(\text{OH})}\ 2s$ — $O_{(\text{VO}_4)}\ 2s$ (середнє) для $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ становить $1,06$ і $1,52\ \text{eV}$ відповідно. Енергія рівня $2s$ атома кисню змінюється дуже слабо при переході від одного нееквівалентного атома кисню VO_4 -групи до іншого (в межах $0,2\ \text{eV}$). Оскільки можна припустити, що енергія $2s$ рівнів атомів кисню гідроксильної групи для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ змінюється слабо при заміщенні всіх фосфатних груп на ванадатні, то можна зробити висновок, що вищезазначене заміщення призводить до зміщення енергій рівнів $2s$ атомів кисню тетраєдричних комплексів у бік більших енергій на кілька електрон-вольт.

тальями, які відсутні в атомарному ванадію, але виникають у разі утворення $V-O$ зв'язку.

Повні щільності електронних станів досліджуваних сполук апатитного ряду $\text{Me}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$, де $\text{Me} = \text{Ca}$ та Cd , а $\text{X} = \text{F}$, Cl , OH представлені на рис. 2. Аналогічно до фосфатних апатитів основні особливості цих кривих для кальцієвих апатитів головним чином визначаються кисневими станами, зокрема, «приферміївська» область формується електронними станами кисню $2p$, а зона субвалентних станів — $2s$ станами кисню. Невеликий внесок у повні густини станів вносять також електронні $3d$ стани ванадію. Для кадмієвих апатитів істотний внесок у «приферміївську» область ППС вносять основні $4d$ стани кадмію, які зберігають атомний характер і слабо взаємодіють з іншими станами. Порівнюючи криві повних і парціальних щільностей електронних станів кальцієвих фосфатних і кальцієвих ванадатних апатитів [27] помічено різне положення основних $\text{Ca}\ 3p$ станів. Якщо для фосфатних апатитів ці стани потрапляють у субвалентну зону [27], тобто мають близьку енергію до електронних $2s$ станів, то для ванадатних апатитів вони займають положення з дещо меншою енергією (відрахованих відносно рівня НОМО). Так різниця в енергії електронних $\text{Ca}\ 3p$ і $2s$ станів для сполук $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$, і $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ дорівнює

На рис. 3 показано парціальні щільності електронних $Ca\ 4s$ та $Ca\ 3d$ станів хлоро- та фтороапатитів кальцію. Парціальні щільності електронних станів $Ca\ 4s$ і $Ca\ 3d$ ванадатних апатитів суттєво відрізняються від аналогічних фосфатних [27].

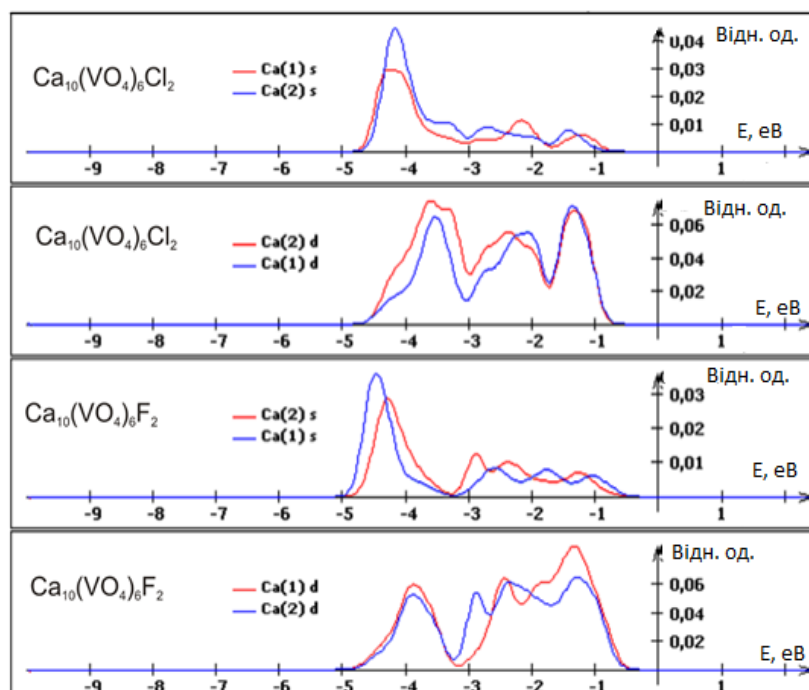


Рис. 3. Парціальні щільності електронних станів для сполук $Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$ і $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$

спектроскопії, згідно з якими, перехід від фосфатних апатитів до ванадатних супроводжується сильним зменшенням енергій зв'язку основних електронів як атомів кисню, так і кальцію [1].

Енергетична щілина апатитів кальцію і кадмію

Дані для ширин енергетичних щілин сполук апатитного ряду $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ і Cd , а $X = F, Cl, OH$ подані в табл. 1.

Таблиця 1

Теоретичні і експериментальні енергетичні щілини для досліджуваних сполук

Сполука	Енергетична щілина $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$, eV (розрахунок)	Енергетична щілина, eV (експеримент)
$Ca_{10}(VO_4)_6F_2$	3,8	—
$Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$	3,5	—
$Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$	3,7	4,0 [1]
$Cd_{10}(VO_4)_6F_2$	3,3	—
$Cd_{10}(VO_4)_6Cl_2$	2,9	—
$Cd_{10}(VO_4)_6(OH)_2$	3,1	—

Незважаючи на те, що розрахунки в рамках теорії функціоналу електронної густини зазвичай занижують ширину енергетичної щілини, розраховані значення за допомогою обмінно-кореляційного потенціалу РВЕ для $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ виявилися у хорошій відповідності з експериментальними даними. При цьому не використовувалися поправки Хуббарта [28], але, незважаючи на це, отримали близьке до точного значення для ширини непрямої зонної енергетичної щілини. Результати розрахунків показують, що «приферміївська» область формується в основному $O\ 2p$ станами, а також $Cd\ 4d$ станами (для кадмієвих апатитів), а дно зони провідності формується $Ca\ 3d$ і $V\ 3d$ станами. При цьому зона субвалентних станів формується $2s$ станами кисню. Невеликий внесок у «приферміївську» область роблять електронні $3d$ стани ванадію.

Проаналізувавши отримані дані для ширин енергетичних щілин, дійшли висновку, що зі зменшенням електронегативності аніону $X = (F, Cl, OH)$ ширина енергетичної щілини зменшується в

межах кілька десятків електронвольт (електронегативність ОН-групи близька до фтору), що повністю ідентично фосфатним апатитам [27]. З іншого боку, у разі заміщення кальцію на кадмій ширина енергетичної щілини зменшується в межах 0,6 еВ. Такий ефект також є у фосфатних апатитах, але проявляється значно сильніше [27], різниця в ширині енергетичної щілини між кальцієвим і кадмієвими апатитами може досягати 2,4 еВ. Проте суттєве зменшення ширини енергетичної щілини у разі заміщення всіх атомів кальцію на атоми кадмію ще потребує експериментального підтвердження.

Об'єми, які займають окремі іони та заряди іонів (Бадера) у кальцієвих та кадмієвих апатитах

Методика Бадера [29], [30] дає можливість розрахувати ефективні заряди валентних електронів шляхом інтегрування електронного заряду всередині ефективного об'єму Бадера. Тоді іонний заряд окремих елементів може бути розрахований за формулою $Z_{\text{іона}} = Z - Z_{\text{еф}}$, де Z — це номер групи цього елемента, а $Z_{\text{еф}}$ — ефективний заряд валентних електронів, отриманий за допомогою аналізу Бадера. Таким чином, ця методика дозволяє визначити ступінь відтоку або припливу електронного заряду з кожного атома i , як наслідок, визначити тип і характер хімічних зв'язків. Результати розрахунків іонних зарядів апатитів $\text{Me}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$, де $\text{Me} = \text{Ca}$ і Cd , а $\text{X} = \text{F}$, Cl подані в табл. 2, а сполук $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ у табл. 3.

Таблиця 2

Іонні заряди окремих елементів в апатитах $\text{Me}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$, де $\text{Me} = \text{Ca}$ і Cd , а $\text{X} = \text{F}$, Cl ,
виражені в одиницях заряду електрона

Іонні заряди, Сполука	$Z(\text{Me}_{(1)})$	$Z(\text{Me}_{(2)})$	$Z(\text{V})$	$Z(\text{O}_{(1)})$	$Z(\text{O}_{(2)})$	$Z(\text{O}_{(3)})$	$Z(\text{X})$
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$	1,596	1,623	2,026	-1,136	-1,066	-1,092	-0,831
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	1,652	1,614	2,042	-1,175	-1,110	-1,102	-0,796
$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$	1,331	1,399	2,046	-1,015	-0,994	-1,011	-0,735
$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	1,355	1,374	2,064	-1,026	-0,999	-1,018	-0,582

Таблиця 3

Іонні заряди окремих елементів в апатитах $\text{Me}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$, де $\text{Me} = \text{Ca}$ і Cd ,
виражені в одиницях заряду електрона

Іонні заряди, Сполука	$\text{Me}_{(1)}$	$\text{Me}_{(2)}$	$\text{Me}_{(3)}$	V	$\text{O}_{(1)}$	$\text{O}_{(2)}$	$\text{O}_{(3)}$	$\text{O}_{(4)}$	$\text{O}_{(\text{OH})}$	H
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,606	1,616	1,617	2,031	-1,143	-1,046	-1,114	-1,109	-1,310	0,464
$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,356	1,381	1,348	2,052	-1,026	-0,956	-1,035	-1,033	-1,128	0,435

Річ у тім, що гідроксильна група порушує симетрію щодо площин відбиття, що проходять через точки $(0, 0, 0,25)$ і $(0, 0, 0,75)$, що призводить до того, що симетрія гідроксиapatитів нижча ніж фосфатних та ванадатних, $\text{P}6_3/m$ порівняно до $\text{P}6_3$. Тому для фторо- та хлороapatитів буде 7 нееквівалентних атомів $\text{Me}_{(1)}$, $\text{Me}_{(2)}$, V , $\text{O}_{(1)}$, $\text{O}_{(2)}$, $\text{O}_{(3)}$ та X , де $\text{Me} = \text{Ca}$, Cd , а $\text{X} = \text{F}$, Cl . Водночас для гідроксиapatитів таких атомів десять — $\text{Me}_{(1)}$, $\text{Me}_{(2)}$, $\text{Me}_{(3)}$, V , $\text{O}_{(1)}$, $\text{O}_{(2)}$, $\text{O}_{(3)}$, $\text{O}_{(4)}$, H , $\text{O}_{(\text{OH})}$. Це означає, що зі зникненням симетрії з $\text{P}6_3/m$ до $\text{P}6_3$ 4 атоми $\text{Me}_{(1)}$ «розщеплюються» на 2 атоми $\text{Me}_{(1)}$ і 2 атоми $\text{Me}_{(2)}$, а 12 атомів $\text{O}_{(3)}$ «розщеплюються» на 6 атомів $\text{O}_{(3)}$ та 6 атомів $\text{O}_{(4)}$.

Середній заряд валентних електронів на іонах кальцію дорівнює 0,39 заряду електрона для досліджених кальцієвих апатитів, тоді як середній заряд іонів кадмію в кадмієвих апатитах трохи менший ніж заряд іонів кальцію в кальцієвих і дорівнює +1,38. Цей факт добре узгоджується з даними електронегативності кальцію та кадмію, згідно з якими атоми кальцію виявляють кращі металеві властивості, ніж атоми кадмію. Ефективний заряд $\text{Me}_{(2)}$ зменшується в міру збільшення електронегативності аніону, розташованого на гвинтовій осі шостого порядку, і це не дивно, адже $\text{Me}_{(2)}$ координовано з аніоном X . Водночас для $\text{Me}_{(1)}$ цей ефект прямо протилежний — заряд $\text{Me}_{(1)}$ збільшується зі збільшенням електронегативності аніону, розташованого на гвинтовій осі шостого порядку. При цьому різниця між іонними зарядами $\text{Cd}_{(1)}$ та $\text{Cd}_{(2)}$ для кадмієвих апатитів виявляється меншою ніж різниця зарядів $\text{Ca}_{(1)}$ та $\text{Ca}_{(2)}$ відповідних кальцієвих аналогів.

Середній іонний заряд ванадію в сполуках $\text{Me}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$, де $\text{Me} = \text{Ca}$ або Cd , а $\text{X} = \text{F}$, Cl , OH до-

рівнює +2,05, причому спостерігалася тенденція невеликого збільшення заряду зі зменшенням електронегативності аніону X, а також у разі заміщення всіх атомів кальцію на атоми кадмію. Оскільки V — елемент п'ятої групи періодичної системи, тому в ідеальному іонному зв'язку заряд мав бути +5, це означає, що електрони $V 3d$ слабо відтягуються атомами, тобто залишаються локалізованими на атомах V. У цілому зміна електронегативності аніону X дуже слабо впливає на перерозподіл зарядів атомів, тоді як заміщення Ca на Cd — впливає значно.

Найбільші об'єми в апатитах дослідженого ряду займають аніони X, причому їхні об'єми збільшуються зі зменшенням електронегативності аніонів, розташованих на гвинтових осях шостого порядку (табл. 4 і 5). До того ж, виявлено тенденцію зменшення об'єму, який займають аніони X у сполуках $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, де $X = F, Cl, OH$ у разі заміщення всіх іонів кальцію на іони кадмію. Це пояснюється накладенням таких двох ефектів. По-перше, електронна щільність на аніонах X кальцієвих апатитів більша ніж на кадмієвих, отже, об'єм, який нею зайнятий, також має бути більшим. По-друге, заміщення всіх іонів кальцію на іони кадмію супроводжується зменшенням об'єму елементарної комірки і відповідно зменшенням об'ємів, що займають всі іони.

Таблиця 4

Ефективні об'єми, які займають іони в апатитах $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ і Cd , а $X = F, Cl$

Сполука	Об'єм, що займають атоми, Å^3	$Me_{(1)}$	$Me_{(2)}$	V	$O_{(1)}$	$O_{(2)}$	$O_{(3)}$	X
$Ca_{10}(VO_4)_6F_2$		12,12	12,77	8,60	15,06	15,16	14,55	18,13
$Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$		13,88	15,02	8,66	18,47	17,06	17,16	33,63
$Cd_{10}(VO_4)_6F_2$		14,08	15,40	8,47	13,09	12,78	13,16	15,07
$Cd_{10}(VO_4)_6Cl_2$		13,91	15,32	8,35	13,62	12,83	13,55	24,44

Таблиця 5

Ефективні об'єми, які займають іони в апатитах $Me_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, де $Me = Ca$ і Cd

Сполука	Об'єм, що займають атоми, Å^3	$Me_{(1)}$	$Me_{(2)}$	$Me_{(3)}$	V	$O_{(1)}$	$O_{(2)}$	$O_{(3)}$	$O_{(4)}$	$O_{(OH)}$	H
$Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$		12,25	11,85	13,10	8,58	15,39	15,50	14,97	16,50	17,79	3,27
$Cd_{10}(VO_4)_6(OH)_2$		14,54	14,15	16,01	8,60	13,52	13,30	13,69	14,68	14,63	2,82

Ядро атома водню — це протон, проте об'єми, які займають іони водню, досить великі і становлять $3,27$ і $2,82 \text{ Å}^3$ для кальцієвих і кадмієвих апатитів відповідно. Збільшення об'єму іону водню при заміщенні всіх іонів кадмію на іони кальцію в апатитах $Cd_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ викликано збільшенням відтоку з нього електронного заряду на атом кисню гідроксильної групи. Отже, електронний заряд, що залишився, стає більшою мірою віддаленим щодо ядра атома. Ефект зменшення іонного об'єму у разі заміщення всіх іонів кальцію на іони кадмію кальцієвих гідроксоapatитів характерний також для іона кисню гідроксильної групи.

Для апатитів ряду $Me_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, де $Me = Ca$ і Cd — об'єм, який займає іон кисню гідроксильної групи, більший ніж об'єм кожного нееквівалентного іона кисню тетраедричного комплексу. Це ще раз підтверджує наявність великих порожнеч уздовж гвинтових осей шостого порядку у структурі апатитів. Аналізуючи об'єми, які зайняті іонами кальцію і кадмію, дійшли висновку, що для всіх апатитів ряду $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ та Cd , а $X = F, Cl, OH$ — об'єм, який займає один $Me_{(1)}$, виявився меншим ніж об'єм $Me_{(2)}$.

Порівняння теоретичних та експериментальних рентгенівських емісійних спектрів для $Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$ і $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$

Розрахункові рентгенівські емісійні смуги $V K_{\beta}$ отримано, використовуючи модель слабо взаємодіючих електронів. Це означає, що аналітичний вид кривих рентгенівських емісійних смуг визначатиметься як добуток парціальних $V 4p$ щільностей електронних станів та функції ймовірності переходу між рівнями. Остання є скалярним добутком хвильової функції $V 4p$ електронів та хвильової функції $V 1s$. Таким чином, розрахунок у рамках теорії функціоналу електронної щільності в рамках повноелектронної моделі дозволяє порівняно легко отримати рентгенівські емісійні спектри, оскільки парціальні електронні щільності $V 4p$ станів, а також хвильові функції в рамках сла-

бовзаємодіючих електронів $V 4p$ і $V 1s$ є прямими продуктами ТФГ (DFT) розрахунків. Для парціальних $V 4p$ станів використовувалося Гаусіанівське розширення 0,03 еВ, що відповідає кімнатній температурі в енергетичній шкалі.

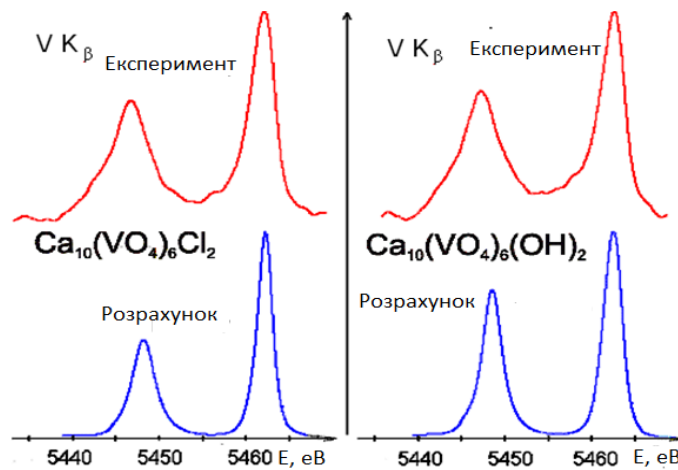


Рис. 4. Емісійні K_{β} -смуги ванадію в сполуках $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$

На рис. 4 показані експериментальні рентгенівські емісійні K_{β} -смуги ванадію для сполук $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ (ліворуч) та $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ (праворуч), а під ними відповідні розрахункові аналоги. Як видно з рис. 4, рентгенівські емісійні K_{β} -спектри ванадію складаються з двох максимумів, відстань між якими приблизно однакова для сполук $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ та $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ і дорівнює 15,5 еВ. Відстань між цими двома піками на кривих теоретичних рентгенівських емісійних K_{β} -смугах ванадію також однакова для сполук $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ та $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ і становить 14,1 еВ. Таким чином, спостерігається розбіжність між експериментальною та розрахунковою енергетичною від-

станню між піками на 1,4 еВ, що швидше за все викликано використанням моделі слабковзаємодіючих електронів і не врахуванням сильної кореляції між $V 3d$ та $O 2p$ станами. Можливо застосування поправок Хуббарта до обмінно-кореляційного потенціалу [28] пом'якшить цю невідповідність.

Заміщення всіх іонів хлору на гідроксильні групи у структурі ванадатного хлороапатиту призводить до невеликого збільшення інтенсивності піку з меншою енергією порівняно з інтенсивністю піку більшої енергії на кривій рентгенівської K_{β} -смуги ванадію. Для теоретичних рентгенівських K_{β} -спектрів ванадію цей ефект також спостерігається, але є більшим.

Розрахунок параметрів ґраток апатитів

За допомогою структурної релаксації розраховані параметри ґраток та довжини зав'язків для апатитів ряду $\text{Me}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$, де $\text{Me} = \text{Ca}$ і Cd , $\text{X} = \text{F}$, Cl , OH (табл. 6). Як відомо, параметри ґратки, розраховані з допомогою GGA-функціоналів, зазвичай виявляються більшими ніж експериментальні значення (до 2...3 %). Проте дані табл. 6 не підтвердили цю тенденцію. Загалом відхилення від експериментальних даних, що спостерігається, є невеликим (до 2 %), причому набагато краща узгодженість з експериментальними даними зафіксована для параметра ґратки a і набагато більша розбіжність для c .

Таблиця 6

Розраховані в рамках теорії функціоналу електронної густини параметри ґраток для досліджуваних сполук

Сполука	Параметри елементарної ґратки		Експеримент [31]		Розрахунок	
	a , Å	c , Å	a , Å	c , Å	a , Å	c , Å
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$	9,68	7,01	9,64	6,81	9,64	6,81
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,82	6,98	9,75	6,84	9,75	6,84
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	10,18	7,67	10,19	7,59	10,19	7,59
$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$	9,63	6,70	9,66	6,48	9,66	6,48
$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,73	6,82	10,07	6,39	10,07	6,39
$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	10,06	6,49	9,91	6,44	9,91	6,44

Таким чином, теорія функціоналу електронної густини з гарною наближеністю дає можливість розрахувати параметри ґратки для кальцієвих апатитів і кадмієвих апатитів

Висновки

З перших принципів у рамках теорії функціоналу електронної густини методом повнопотенційного повноелектронного ППВ з набором базисних функцій ППВ+ло (APW+lo) та використан-

ням обміннокореляційного потенціалу PBE(Perdew–Burke–Ernzerhof) розрахована електронна структура широкого ряду апатитних сполук $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ і Cd , а $X = F, Cl, OH$. Для з'ясування характеру хімічного зв'язку в апатитних сполуках ряду $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ і Cd , а $X = F, Cl, OH$ проведено аналіз Бадера. Встановлено ефекти еволюції електронної енергетичної структури валентних зон та заборонених зон для апатитів зазначеного ряду. Розраховано параметри елементарних комірок апатитів зазначеного ряду.

Встановлено, що «приферміївська» зона повних щільностей станів формується електронними станами кисню $2p$, а також $Cd 4d$ станами (для кадмієвих апатитів), а зона субвалентних станів — $2s$ станами кисню. Невеликий внесок у «приферміївську» зону здійснюють електронні $3d$ стани ванадію. Встановлено, що дно зони провідності формується $Ca 3d$ та $V 3d$ станами. Встановлено, що $V—O$ зв'язок визначається головним чином сильною $O 2p—V 3d$ взаємодією.

Встановлено, що зі зменшенням електронегативності аніону $X = (F, Cl, OH)$ ширина енергетичної щілини трохи зменшується в межах кількох десятків електронвольт. З іншого боку, у разі заміщення кальцію на кадмій ширина енергетичної щілини зменшується в межах 0,6 еВ.

Таким чином, теорія функціоналу електронної густини з гарною наближеністю дає можливість розрахувати параметри ґратки для кальцієвих апатитів і кадмієвих апатитів, а також ширини енергетичних щілин для кальцієвих апатитів. Проте суттєве зменшення ширини енергетичної щілини у разі заміщення всіх атомів кальцію на атоми кадмію ще потребує експериментального підтвердження.

ПОДЯКА

Дякуємо Національній академії наук України за фінансову підтримку (Проект No. 6.8/24-P).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] L. I. Karbivska, and V. L. Karbivskii. *Apatites and tetraoxide compounds*, Kyiv: Akadempriodyka, “Ukrainian scientific book in a foreign language”, 2019, 232 p.
- [2] T. Kanazawa, *Inorganic “Phosphate Materials. Materials Science Monographs,” Elsevier Science, London, 1989.*
- [3] J. C. Elliot, “Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates,” *Studies in Inorganic Chemistry*, Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [4] F. Fernane, et al., *Materials Characterization*, 59: 554, 2008.
- [5] A. Yasukawa, et al., “Colloids and Surfaces A: Physicochem,” *Eng. Aspects*, 299: 203, 2007.
- [6] K. Sato, Y. Suetsugu, and J. Tanaka, *Journal of Colloid and Interface Science*, 224, no. 1: 23, 2000.
- [7] J. Y. Kim, R. R. Fenton, B. A. Hunter et al., *Australian Journal of Chemistry*, 53, no. 8: 679, 2000.
- [8] P. A. Henning, M. Moustiakimov, and S. Lidin, *Journal of Solid State Chemistry*, 150, no. 1: 154, 2000.
- [9] M. Greenblatt, and J. H. Pifer, *Journal of Chemical Physics*, 66, no. 2: 559, 1997.
- [10] D. Haverty, Tofail SAM, K. T. Stanton, and J. B. McMonagle, “Structure and stability of hydroxyapatite: density functional calculation and Rietveld analysis,” *Physical Review B* 71(9), 094103, 2005.
- [11] C. X. Li, Y. H. Duan, and W. C. Hu, “Electronic structure, elastic anisotropy, thermal conductivity and optical properties of calcium apatite $Ca_5(PO_4)_3X$ ($X = F, Cl$ or Br),” *Journal Alloy Compd.* 619, 66, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.022>.
- [12] P. Rulis, H. Yao, L. Ouyang, and W. Y. Ching, “Electronic structure, bonding, charge distribution, and X-ray absorption spectra of the (001) surfaces of fluorapatite and hydroxyapatite from first principles,” *Physical Review B*, 76(24):245410, 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.245410>.
- [13] T. Tamm, and M. Peld, “Computational study of cation substitutions in apatites,” *Journal Solid State Chem.*, 179, 5, 1581, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.02.012>.
- [14] L. Calderín, M. J. Stott, and A. Rubio, “Electronic and crystallographic structure of apatites,” *Physical Review B*, 67(13), 134106, 2003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB67.134106>.
- [15] P. Rulis, L. Ouyang, and W. Y. Ching, “Electronic structure and bonding in calcium apatite crystals: hydroxyapatite, fluorapatite, chlorapatite, and bromapatite,” *Physical Review B*, no. 70 (15):155104, 2004.
- [16] R. Astala, L. Calderin, X. Yin, and M. J. Stott, “Ab initio simulation of Si-doped hydroxyapatite,” *Chemistry of Materials*, no. 18 (2), 413, 2006.
- [17] V. S. Bystrov, et al. “Computational study of the hydroxyapatite structures, properties and defects,” *Journal of Physics D Applied Physics*, no. 48, pp. 195302, 2015. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/19/195302>.
- [18] Igor V. Pekov, et al. “Pliniusite, $Ca_5(VO_4)_3F$, a new apatite-group mineral and the novel natural ternary solid-solution system pliniusite–svabite–fluorapatite,” *American Mineralogist*, no. 107 (8), pp. 1626–1634, 2022.
- [19] M. Matsuura, and H. Okudera, “Structures of $Ca_5(VO_4)_3Cl$ and $Ca_{4.78}(1)Na_{0.22}(PO_4)_3Cl_{0.78}$: Positions of channel anions and repulsion on the anion in apatite-type compounds,” *Acta Crystallographica Section B*, no. 78 (5), pp. 789–797, 2022. <https://doi.org/10.1107/S2052520622008095>.
- [20] H. Song; J. Liu, and H. Cheng, “Structural and spectroscopic study of arsenate and vanadate incorporation into apatite group: Implications for semi-quantitative estimation of as and V contents in apatite,” *Spectrochim Acta a Mol Biomol Spectrosc.* 188:488494, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.028>.
- [21] S. K. Gupta, P. V. R. Rao, and T. S. B. Narasaraju, “Physico-chemical aspects of calcium vanadate apatite,” *Journal of Materials Science*, no. 21, pp. 161–164, 1986. <https://doi.org/10.1007/BF01144715>.
- [22] Carlos Bauer Boechat, Jean-Guillaume Eon, Alexandre Malta Rossi, Carlos André de Castro Perezd and Rosane Aguiar

da Silva San Gile, "Chemical Physics Structure of vanadate in calcium phosphate and vanadate apatite solid solutions," *Physical Chemistry*, issue 18, 2000.

[23] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen and L. D. Marks, "WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids," *Journal of Chemical Physics*, no. 152, 074101, 2020.

[24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Lett.*, no. 77, issue 18: 3865, 1996.

[25] H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, "Special Points for Brillouin-Zone Integrations," *Physical Review B*, 13: 5188, 1976.

[26] G. Matteo, et. al., "Understanding correlations in vanadium dioxides from first principles," *Physical Review Lett.*, no. 99, pp. 266402-1-266402-4, 1996.

[27] A. P. Soroka, V. L. Karbovskiy, V. H. Kasianenko, "First-principles study of electronic, atomic structures, phonon spectra and dielectric properties of calcium and cadmium apatites," *Functional Materials*, no. 22 (1), pp. 79-92, 2015. <http://dx.doi.org/10.15407/fm22.01.079> .

[28] B. Amadon, F. Jollet, and M. Torrent, " γ and β cerium: LDA+U calculations of ground-state parameters," *Physical Review B*, no. 77, 155104, 2008. <https://doi.org/10.1103/physrevb.77.155104> .

[29] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, "A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density," *Computational Materials Science*, no. 36, pp. 354-360, 2006.

[30] M. Yu, and D. R. Trinkle, "Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration," *Journal of Chemical Physics*, no. 134, 064111, 2011.

[31] P. Wu, Y. Z. Zeng, and C. M. Wang, "Prediction of apatite lattice constants from their constituent elemental radii and artificial intelligence methods," *Biomaterials*, vol. 25, issue 6, pp. 1123-1130, 2004. ISSN 0142-9612. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00617-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00617-3) .

Рекомендована кафедрою екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 27.11.2024

Сорока Арсен Петрович — канд. фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник, e-mail: arssoroka@ukr.net.

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

Касіяненко Василь Харитонович — д-р фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри загальної фізики, e-mail: cassic1ass@gmail.com ;

Вінницький національний технічний університет, Вінниця;

Сухенко Ігор Віталійович — аспірант відділу фізики наноструктур, e-mail: igor.suhenko@gmail.com ;

Карбівська Любов Іванівна — д-р фіз.-мат. наук, провідний науковий співробітник, e-mail: karbovska81y@gmail.com ;

Карбівський Володимир Леонідович — д-р фіз.-мат. наук, завідувач відділом «Фізика наноструктур», e-mail: karb000@ukr.net ;

Соболев Олександр Іванович — молодший науковий співробітник, e-mail: arssoroka@gmail.com .

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

A. P. Soroka¹
V. H. Kasianenko²
I. V. Suhenko¹
L. I. Karbivska¹
V. L. Karbivskii¹
O. I. Sobolev¹

First-Principle Study of Electronic Structure and Atomic Architecture of Vanadate Apatites of Calcium and Cadmium

¹Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine, Kyiv;

²Vinnitsia National Technical University

The electronic structure of the apatite series $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, where Me represents calcium (Ca) or cadmium (Cd) and X denotes fluoride (F), chloride (Cl), or hydroxide (OH), was computed through first principles within the framework of electron density functional theory (DFT). This calculation utilized the full-potential all-electron APW method, supplemented by a set of

basis functions (APW + l_0). The generalized gradient approximation (GGA) was employed for the exchange-correlation component of the potential, specifically the PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) functional, which is widely recognized in GGA applications. To achieve convergence in the computational results, we examined the dependency on k -grids during structural relaxation, ultimately determining that a 2–2–3 Monkhorst-Pack k -grid centered at the Γ point yields optimal results. The atomic position relaxation for the compounds $Me_{10}(VO_4)_6X_2$ ($Me = Ca$ or Cd ; $X = F, Cl, OH$) was conducted within the space group $P6_3/m$. For the specific compounds $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ and $Cd_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, we employed the $P6_3$ group. The reduction in symmetry observed in hydroxyapatites, in contrast to chloro- and fluoroapatites, is attributed to the incorporation of two additional hydrogen atoms along the c -axis. This alteration results in a symmetry violation concerning the mirror planes that are perpendicular to the axis intersecting the points $(0, 0, 0.25)$ and $(0, 0, 0.75)$.

Bader analysis was performed to elucidate the nature of the chemical bonding. We assessed the evolution of the electronic energy structure within the valence and forbidden bands for the aforementioned apatite series. Additionally, we calculated the parameters associated with the unit cells of these apatites. Our findings indicate that the "near-Fermi" region of the total densities of states is predominantly influenced by the electronic states of oxygen ($2p$) and cadmium ($4d$) states within the cadmium apatites. The subvalence states are primarily derived from the $2s$ states of oxygen. The electronic $3d$ states of vanadium exhibit a minimal contribution to the "near-Fermi" region, while the bottom of the conduction band is chiefly formed by the calcium ($3d$) and vanadium ($3d$) states. Furthermore, we established that the V—O bond is primarily dictated by a strong interaction between O $2p$ and V $3d$ states.

Notably, as the electronegativity of the anion X (F, Cl, OH) decreases, the gap width exhibits a slight reduction of a few tenths of an electron volt. On the other hand, substituting calcium with cadmium leads to a significant decrease in the gap width of approximately 0.6 electron volts.

Thus, density functional theory (DFT) with exchange-correlation potential PBE makes it possible to accurately calculate the lattice parameters for calcium and cadmium apatites and the band gap widths for calcium apatites. However, a significant reduction in the gap width when calcium atoms are replaced for cadmium still requires experimental confirmation.

Keywords: density functional theory, apatite, electronic structure, Bader analysis, atomic structure.

Soroka Arsen P. — Cand. Sc. (Eng.), Senior Research Scientist, e-mail: arssoroka@ukr.net ;

Kaskianenko Vasyl H. — Dr. Sc. (Eng.), Head of the Chair of General Physics, e-mail: cassic1ass@gmail.com ;

Suhenko Ihor V. — Post-Graduate Student of the Department of "Physics of nanostructures", e-mail: igor.suhenko@gmail.com ;

Karbivska Lyubov I. — Dr. Sc. (Eng.), Lead Researcher of the Institute of Metal Physics, e-mail: karbovska81y@gmail.com ;

Karbivskii Volodymyr L. — Dr. Sc. (Eng.), Head of the Department of "Physics of nanostructures", e-mail: karb000@ukr.net ;

Sobolev Oleksandr I. — Junior Researcher of the Institute for Metal Physics, e-mail: arssoroka157@gmail.com