

УДК 549.753.1 : 548.32 : 544.187.2

Е.А. Калиниченко¹, А.Б. Брик¹, В.В. Радчук²,
О.В. Франк-Каменецкая³, А.О. Мелашенко⁴

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: kalinichenko@igmr.gov.ua

² Институт телекоммуникаций и глобального
информационного пространства НАН Украины
03186, г. Киев, Украина, Чоколовский бульв., 13

³ Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение
высш. проф. образования "С.-Петербург. гос. ун-т"
199034, г. Санкт-Петербург, Россия, Университетская наб., 7/9

⁴ Институт кибернетики им. В.М. Глушкова НАН Украины
03680, ГСП, г. Киев, Украина, пр. Акад. Глушкова, 40

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОНАТФТОРАПАТИТА С ИЗОМОРФНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Распределение структурных дефектов (CO_3 -групп, избыточных ионов F_x^- , ионов Na^+ , вакансий $\square(\text{Ca})$, OH -групп и фиксированных молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$) в структуре карбонатфторапатита (КФАП) исследовано с помощью метода компьютерного моделирования в программе *GULP* с использованием грид-технологии. Рассмотрена суперячейка объемом $3a \times 3b \times 3c$ элементарных ячеек с химическим составом $[\text{Ca}_{9,333}\text{Na}_{0,333}\square_{0,334}]_{10} [(\text{PO}_4)_{5,185} \times (\text{CO}_3)_{0,556}\square_{0,259}]_6 [\text{F}_{1,332}\text{OH}_{0,593}(\text{CO}_3)_{0,037}]_{1,999}(\text{F}_x)_{0,333} \cdot 0,259\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$, близким к составу синтезированного и экспериментально исследованного образца (2,7 мас. % CO_2 , 3,3 — F). Было рассмотрено около 300 вариантов структуры КФАП (при разных распределениях ионов F_x и Na , $\square(\text{Ca})$, OH -групп и фиксированных молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$), из которых были оптимизированы 35 вариантов. Установлена наиболее стабильная структура КФАП и особенности распределения в ней структурных дефектов. Проведено сопоставление структурных параметров и распределения дефектов в оптимизированной структуре с экспериментальными данными для образца с соответствующим составом. Рассчитанные и экспериментальные результаты хорошо совпадают. Разработанные методы компьютерных расчетов могут быть использованы для интерпретации экспериментальных результатов, связанных с определением особенностей реальной структуры природных апатитов разного генетического типа, для оптимизации технологий создания синтетических аналогов костной ткани, при решении задач ретроспективной дозиметрии.

Ключевые слова: карбонатфторапатит, изоморфизм, избыточные ионы фтора, компьютерное моделирование.

Введение. Изучение особенностей реальной структуры природных, синтетических и биогенных образцов апатита имеет большое значение для решения широкого круга минералогических, материаловедческих и медицинских задач. Получая с помощью экспериментальных методов информацию о характеристиках дефектов и примесей в структуре природного апатита, можно судить об условиях образования не только этого минерала, но и геологи-

ческих объектов, в которых локализован апатит [1]. Для получения информации о механизмах формирования и свойствах природного и биогенного апатита, для интерпретации экспериментальных данных оказывается важным изучать синтетические аналоги этих минералов, состав примесей в которых можно задать заранее [2, 3, 7]. Компьютерное моделирование особенностей структуры апатита с разным набором примесей может дать детальную информацию о распределении дефектов и примесей в структуре апатита, объяснить причины и движущие силы, которые ведут к

© Е.А. КАЛИНИЧЕНКО, А.Б. БРИК, В.В. РАДЧУК,
О.В. ФРАНК-КАМЕНЕЦКАЯ, А.О. МЕЛАШЕНКО, 2013

определенному распределению примесей. Достоверность результатов моделирования, с учетом необходимых приближений и предположений, может быть проконтролирована при сопоставлении результатов моделирования с результатами, которые удается получить в ходе прямых экспериментов. К таким результатам относятся, в частности, данные, полученные с помощью методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и рентгеноструктурного анализа. Данные компьютерного моделирования важны для интерпретации экспериментальных результатов, связанных с изучением свойств природных образцов апатита разного генезиса, для рекомендаций технологам, создающим апатитсодержащие материалы с заданными свойствами, например при создании имплантатов на основе апатита, которые являются синтетическими аналогами минеральной компоненты костной ткани. Поскольку карбонатсодержащие радикалы, находящиеся в структуре биогенного апатита, активно используются для решения задач ретроспективной дозиметрии, то информация о местах локализации этих радикалов, полученная с помощью компьютерного моделирования, важна и для этой области исследований.

Для апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ характерен широкий изоморфизм, в частности, возможно замещение ионов Ca^{2+} катионами разных типов, в анионных позициях структуры возможно наличие карбонат-ионов CO_3^{2-} , радикалов CO_2^- и многих других примесей. Апатиты с карбонатными замещениями широко распространены в природе. В породах часто присутствуют карбонатфторгидроксилапатиты (КФГАП) (карбонатапатиты, содержащие ионы F^- и OH^-), их кристаллохимия отображает генезис минералов в постметаморфических процессах [7, 11–17, 19]. В осадочных фосфорсодержащих породах часто встречается франколит — карбонатфторапатит (КФАП) с содержанием F выше стехиометрического [12–14, 16, 19, 20]. Нестехиометрический карбонатгидроксилапатит (КГАП) с изоморфными замещениями — это основная минеральная фаза высокоминерализованных биологических тканей (кости, эмаль зубов) [5–7, 17–21].

Большой объем исследований карбонатных и сопутствующих замещений во фторапатите $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (ФАП) объясняется необходимостью решения минералогических задач и раз-

работкой технологий синтеза на основе ФАП материалов разного назначения, в том числе биосовместимых синтетических аналогов костной ткани [2, 3, 6, 10–21]. Исследования природных, биогенных и синтетических карбонатапатитов показали, что ионы CO_3^{2-} могут замещать ионы F^- (или OH^-) в каналах структуры вдоль оси [001] (A-тип замещения), ионы PO_4^{3-} (B-тип замещения) с образованием сопутствующих структурных дефектов [2, 3, 6, 7, 11–14, 16–21]. Это приводит к изменению параметров элементарной ячейки и физико-химических характеристик апатита.

Механизмы карбонатных замещений в КГАП и КФАП во многом подобны (сопутствующее внедрение одновалентных катионов и/или образование вакансий (\square) Ca для компенсации заряда). Вместе с тем имеются и существенные различия [6, 7, 16, 17]. Замещения A- и B-типов в КФАП менее вероятны, преобладают замещения A–B-типа (карбонатный ион замещает близкорасположенные ионы OH^- (F^-) и ион PO_4^{3-}) [6]. Для КФАП характерно группирование дефектов: $\text{Na} + \text{A} + \text{B}$ и $\square(\text{Ca}) + 2\text{B}$ [6], и $\square(\text{Ca}) + \square(\text{O})$ [16]. Структурные позиции ионов в CO_3 -группах в КФАП зависят от наличия сопутствующих структурных дефектов [6].

Избыток F, рост структурных нарушений в позициях P, O3 (ионы кислорода в PO_4 -группах при $z < 0,25$) и F соответствуют степени B-замещения в КФАП при содержании F выше стехиометрического [11, 13]. В таких структурах могут образовываться $\square(\text{PO}_4)$ [12, 20], для КГАП характерны $\square(\text{OH})$ [7]. Ионы F^- во франколите занимают две структурно разные позиции, избыточный ион F_x локализован вне колонки, его структурная позиция определяется наличием других структурных дефектов [6, 11–13, 20]. В КФАП при заметной степени замещения $\text{F}^- \rightarrow \text{OH}^-$ в колонках формируются структурные кластеры F – OH разных типов [12]. В карбонатапатитах часто присутствуют молекулы воды, фиксированные в структуре ($\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$): в КФАП — вблизи CO_3 -групп, в КГАП — в $\square(\text{OH})$ в колонках, что существенно для стабилизации дефектной структуры [7, 12, 20, 21].

Таким образом, закономерности изоморфных замещений в карбонатапатитах, в частности распределение структурных дефектов в КФАП в зависимости от состава, остаются исследованными недостаточно.

Компьютерное моделирование дополняет экспериментальные методы при решении многих задач, связанных со структурными свойствами твердых тел [4, 5, 8, 15, 18, 20], расширяет возможности для интерпретации экспериментальных результатов. В ряде работ проведено компьютерное моделирование структуры апатита с разными типами замещений [5, 15, 18, 20]. Результаты компьютерного моделирования замещений $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ и ионов CO_3^{2-} в структуре ГАП *A*- и *B*-типов в значительной степени соответствуют экспериментальным данным. Имеющиеся расхождения расчетов и экспериментов обусловлены сложностью моделирования структуры, большим количеством структурных дефектов и недостаточной мощностью компьютерных систем [5, 15, 18].

Целью данной работы было изучение с помощью компьютерного моделирования распределения примесных ионов и групп, сопутствующих дефектов в структуре карбонатфторапатита с известным составом примесей.

Объекты и методика исследования. *Объект исследования.* Изучены особенности структуры синтетического образца КФАП, содержащего 2,7 мас. % CO_2 и 3,3 — F. Параметры элементарной ячейки этого образца, определенные с помощью рентгеноструктурного анализа, равны $a = 9,3141$, $c = 6,8991$ Å (гексагональная структура). По данным ЯМР, ионы F^- занимают в структуре образца две структурно разные позиции [2].

Методика компьютерного моделирования. Структуру КФАП моделировали полуэмпирическим методом [4, 15]. Взаимодействие ионов структуры аппроксимировали межатомными потенциалами, применяемыми при моделировании замещений в апатитах [5, 18]. Параметры взаимодействия для одинаковых ионов в разных апатитовых структурах одинаковые, для ионов кислорода в PO_4^- и CO_3^- группах одинаковые, но отличаются от таковых для ионов кислорода в OH -группах и молекулах UH_2O .

В данной работе энергию структуры КФАП вычисляли в виде суммы потенциалов при параметрах, приведенных в таблице [5, 18]:

$$U = \sum_p^{N_p} U_p + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N U_{ij} + \sum_m^{N_m} U^{\text{Morse}} + \sum_c^{N_c} U^{\text{cnf}} + \sum_t^{N_t} U^{\text{trs}} + \sum_w^{N_w} U^{\text{L-D}},$$

где $U_p = (1/2)K_p R^2$ — потенциал "пружина", учитывающий поляризуемость ионов O и F в модели остов — оболочка (*core — shell*), R — расстояние между центрами остова и внешней оболочки, $R \leq R_0 = 0,7$ Å;

$U_{ij} = U_{ij}^{\text{Coulomb}} + U_{ij}^{r_{ij} < r_{\text{max}}}$ — потенциал двухчастичных взаимодействий, r_{ij} — расстояние между ионами;

$U_{ij}^{\text{Coulomb}} = 4\pi\epsilon_0 \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}}$ — кулоновский потенциал, ϵ_0 — электрическая постоянная, q_i — эффективный заряд i -го иона (в единицах e), e — заряд электрона;

$U_{ij}^{r_{ij} < r_{\text{max}}} = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6}$ — потенциал Букингема для взаимодействия на близких расстояниях; $r_{\text{max}} = 20$ Å — максимальное расстояние взаимодействия;

$U^{\text{Morse}} = D\{[1 - \exp(-\alpha(r_{ij} - r_0))]^2 - 1\}$ — потенциал Морзе (для ионов PO_4^- , CO_3^- , OH -групп и молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$), максимальные длины связей r_{max} приведены в таблице;

$U^{\text{cnf}} = (1/2) \cdot K_\theta (\theta - \theta_0)^2$ — угловой трехчастичный гармонический потенциал (для углов в PO_4^- , CO_3^- -группах и молекулах $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$), максимальные длины связей r_{max} приведены в таблице;

$U^{\text{trs}} = K_t [1 + \cos(\varphi - \varphi_0)]$ — четырехчастичный потенциал кручения, учитывающий торсионную энергию CO_3^- -группы, максимальные длины связей r_{max} приведены в таблице;

$U^{\text{L-D}} = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{C}{r_{ij}^6}$ — двухчастичный потенциал

Леннарда-Джонса для взаимодействия между ионами кислорода в молекулах $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$, $r_{\text{max}} = 20,0$ Å.

Для молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ использованы параметры потенциалов для молекул H_2O , фиксированных на поверхности ГАП с замещениями $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ [5].

Исходя из данных химического анализа и ЯМР, определяли кристаллохимическую формулу синтезированного образца КФАП. Для моделирования структуры образца (распределения структурных дефектов — CO_3^- -групп, ионов F_x и Na, вакансий □(Ca), OH -групп, молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$) рассматривали суперячейку (фрагмент структуры) объемом $3a \times 3b \times 3c$ элементарных ячеек с близким химическим составом.

В качестве исходного приближения использованы кристаллографические координаты

Параметры потенциалов, использованных для моделирования структуры КФАП [5, 18]
The potential parameters used for modeling of CFAP structure [5, 18]

Ion charges and constants of the spring (core — shell) potential				Ion charges and constants of the spring (core — shell) potential			
Ion	Charge, <i>e</i>		Spring	Ion	Charge, <i>e</i>		Spring
	core	shell	$K_p, \text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$		core	shell	$K_p, \text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$
Ca	+2,000	—	—	O (OH)	+0,900	−2,300	74,92038
Na	+1,000	—	—	O (H ₂ O)	+1,250	−2,050	209,4496
P	+1,180	—	—	F	+1,380	−2,380	101,2000
C	+1,135	—	—	H (OH)	+0,400	—	—
O(P)/O(C)	+0,587	−1,632	507,4000	H (H ₂ O)	+0,400	—	—
<i>Buckingham potential</i>				<i>Buckingham potential</i>			
Ions	<i>A</i> , eV	ρ , \AA	<i>C</i> , eV · \AA ⁶	Ions	<i>A</i> , eV	ρ , \AA	<i>C</i> , eV · \AA ⁶
Ca — O _{shell}	1550,00	0,297	0,0	O _{shell} (OH) — O _{shell} (H ₂ O)	22764,00	0,149	17,14
Ca — O _{shell} (OH)	1250,00	0,3437	0,0	F _{shell} — O _{shell}	583833,70	0,21163	7,68
Ca — O _{shell} (H ₂ O)	1186,60	0,297	0,0	F _{shell} — O _{shell} (OH)	35000,00	0,175	15,40
Ca — F _{shell}	1272,80	0,2997	0,0	F _{shell} — O _{shell} (H ₂ O)	79785221,00	0,12013	26,78752
C — O _{shell} (OH)	709,40	0,344	0,0	F _{shell} — F _{shell}	99731834,00	0,12013	17,02423
C — O _{shell} (H ₂ O)	709,40	0,344	0,0	H (OH) — O _{shell}	312,00	0,2500	0,0
Na — O _{shell}	661,30	0,3065	0,0	H (OH) — O _{shell} (OH)	312,00	0,2500	0,0
Na — O _{shell} (OH)	886,80	0,3065	0,0	H (OH) — O _{shell} (H ₂ O)	396,30	0,2500	0,0
Na — O _{shell} (H ₂ O)	4088,384	0,237	0,0	H (OH) — F _{shell}	415,00	0,2463	0,0
Na — F _{shell}	1497,45	0,2589	0,0	H (H ₂ O) — O _{shell}	396,30	0,2300	0,0
O _{shell} — O _{shell}	16372,00	0,213	3,47	H (H ₂ O) — O _{shell} (OH)	312,00	0,2500	0,0
O _{shell} — O _{shell} (OH)	22764,00	0,149	4,92	H (H ₂ O) — O _{shell} (H ₂ O)	396,30	0,2500	0,0
O _{shell} — O _{shell} (H ₂ O)	12533,60	0,213	12,09	H (H ₂ O) — F _{shell}	715,30	0,2500	0,0
O _{shell} (OH) — O _{shell} (OH)	22764,00	0,149	6,97				
<i>Morse potential</i>				<i>Morse potential</i>			
Ions	<i>D</i> , eV	α , \AA ^{−2}	<i>r</i> ₀ , \AA	Ions	<i>D</i> , eV	α , \AA ^{−2}	<i>r</i> ₀ , \AA
P — O _{shell}	3,47	1,90	1,60	H (OH) — O _{shell} (OH)	7,0525	3,1749	0,9485
C — O _{shell}	4,71	3,80	1,18	H (H ₂ O) — O _{shell} (H ₂ O)	6,203713	2,22003	0,92376
<i>Lennard-Jones potential</i>							
Ions				<i>A</i> , eV · \AA ¹²	<i>C</i> , eV · \AA ⁶		
O _{shell} (H ₂ O) — O _{shell} (H ₂ O)				39344,98	42,15		
<i>Three-body harmonic potential</i>				<i>Three-body harmonic potential</i>			
Ions	K_θ , eV · rad ^{−2}	θ_0 , rad			Ions	K_θ , eV · rad ^{−2}	θ_0 , rad
P — O _{shell} — O _{shell} $r_{max}(P — O) = 2,0 \text{\AA}$, $r_{max}(O — O) = 2,5 \text{\AA}$	1,322626	109,47			O _{shell} (H ₂ O) — H (H ₂ O) — H (H ₂ O)	4,199780	108,6931
C — O _{shell} — O _{shell} $r_{max}(C — O) = 2,0 \text{\AA}$, $r_{max}(O — O) = 2,8 \text{\AA}$	1,6900	120,00			$r_{max}(H — O) = 2,0 \text{\AA}$, $r_{max}(H — H) = 3,0 \text{\AA}$		
<i>Torsional potential</i>							
Ions				K_ϕ , eV	ϕ_0 , rad		
C — O _{shell} — O _{shell} — O _{shell} , $r_{max}(C — O) = 2,0 \text{\AA}$, $r_{max}(O — O) = 2,8 \text{\AA}$				1,6900	180,00		

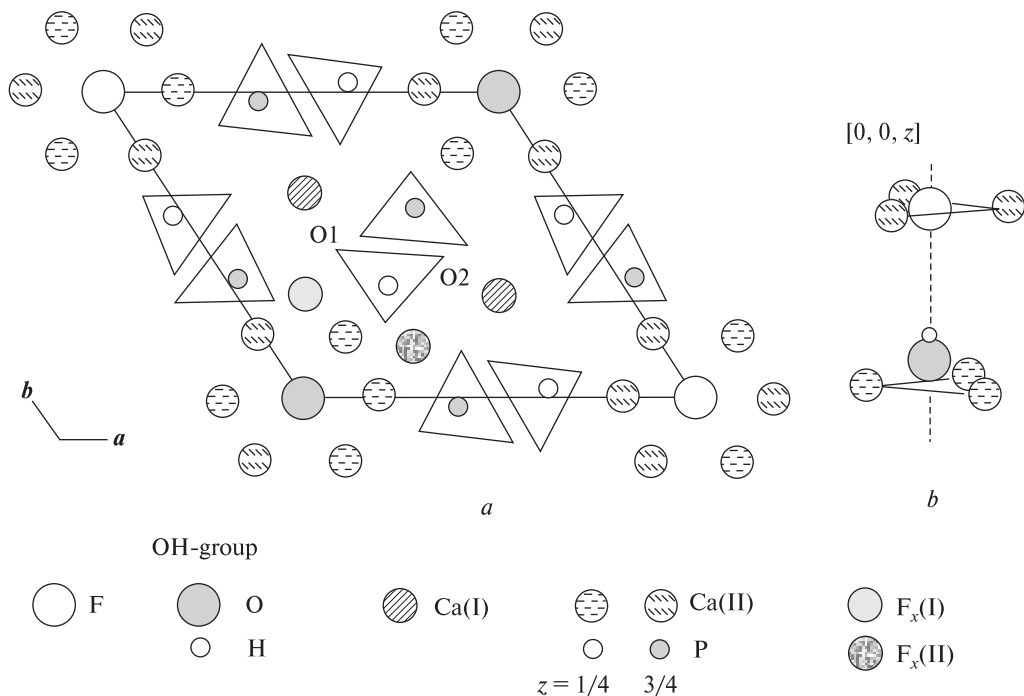


Рис. 1. Схема структуры апатита [1]: a — проекция на плоскость (a, b) , b — OH-группы и ионы F^- в колонке в гексагональной структуре (пространственная группа $P6_3/m$). Показаны структурные позиции ионов F^- и OH-групп в колонках, ионов Ca1 и Ca2 (катионные позиции $M1$ и $M2$ соответственно) и ионов фосфора в PO_4 -тетраэдрах, избыточных ионов F_x (I) и F_x (II) вне колонок

Fig. 1. The apatite structure [1]: a — the projection on the (a, b) plane, b — OH-groups and F^- ions in the column in the hexagonal structure (the space group $P6_3/m$). The structural sites of atoms of F^- and OH-groups in columns, atoms of Ca1 and Ca2 (the cationic sites of $M1$ and $M2$, respectively) and P atoms in PO_4 -tetrahedra, excess ions of F_x (I) and F_x (II) out of channels are shown

ионов в структуре ФАП и ионов OH-групп — в структуре ГАП [9]. Схематическая проекция структуры апатита на плоскость (a, b) и позиции ионов F^- и OH-групп в колонке относительно позиций Ca2 приведены на рис. 1 [9, 10]. Структурные позиции ионов O в PO_4 -группах обозначаются O1, O2 ($z = 0,25$, рис. 1, a), O3 ($z < 0,25$) [6] и O3* ($z > 0,25$) — структурная позиция, симметричная O3 относительно плоскости $z = 1/4$.

Использованы кристаллографические координаты ионов CO_3 -групп при замещениях A—B- и B-типов, в том числе возле избыточного иона F_x , в КФАП [6, 11]. Ион C группы $(CO_3)_A$ внедряется в колонке ($z(C) \approx 0,5$), ион O5 — возле колонки ($z(O5) \approx z(C)$), ионы O6 и O7 — приблизительно в позициях F в колонке. Изолированная $(CO_3)_B$ -группа занимает грань замещаемой PO_4 -группы (ионы O — в позициях O3, O8 \approx O2 и O9 \approx O1), структурные позиции могут меняться, если структурные дефекты близко расположены.

Рассматривали несколько вариантов позиций избыточных ионов F_x возле колонок. Ион

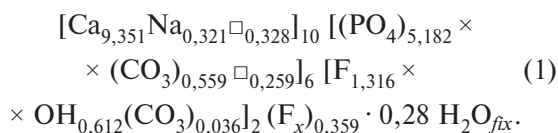
F_x (I) ($x = 0,213$; $y = 0,387$; $z = 0,5$) приближен к иону O9 (\approx O1) в $(CO_3)_B$ -группе и координирован к двум ионам Ca2 и иону Ca1, приблизительно аналогично координации F в колонке в $(Ca_2)_3$ [6]. Ион F_x (II) в позиции $x = 0,387$; $y = 0,174$; $z = 0$ [10], эквивалентной F_x (I) с точечной симметрией $12i$ [6], приближен к ионам O3 и O8 в $(CO_3)_B$ -группе. Кроме того, рассматривали внедрение избыточных ионов F_x в незанятые позиции ионов O.

Для моделирования структуры КФАП оптимизировали (определяли координаты ионов, при которых внутренняя энергия структуры $U = \min$) возможные варианты структуры, различающиеся независимым распределением разных типов структурных дефектов, и определяли свободную энергию Гельмгольца F оптимизированной структуры [5, 8, 15], используя программу *GULP*. Наиболее стабильна структура с минимальной свободной энергией Гельмгольца F [4, 15].

Использование грид-технологий для моделирования. Все вычисления проводили в грид-инфраструктуре, что значительно их ускори-

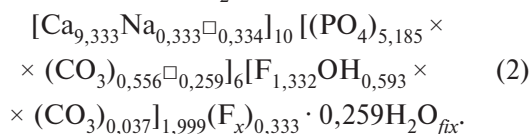
ло. Грид-инфраструктура представляет собой территориально-распределенную информационно-вычислительную систему, объединяющую с помощью сети кластеры (группы) слабосвязанных компьютеров. Программный пакет *GULP* — непараллельный. Для его использования в грид-инфраструктуре на отдельных процессорах одновременно было запущено много экземпляров *GULP*, чтобы оптимизировать разные структуры. Средняя продолжительность оптимизации одного варианта структуры с помощью грид-технологий составляла 1,5—7 ч, на персональном компьютере — не менее суток. Для проведения вычислений были использованы грид-сайты *uagrid.org.ua* и *grid.inpracom.kiev.ua*. Вычисления выполнены в виртуальной организации "GEOPARD", созданной Институтом кибернетики им. В.М. Глушкова НАН Украины, Институтом геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины и Институтом геофизики им. С.И. Субботина НАН Украины.

Результаты вычислений и их обсуждение. *Замещения в структуре синтезированного КФАП.* Кристаллохимическая формула образца КФАП (С-62) была определена по данным химического анализа и ЯМР ^1H [2]:



Необходимо отметить относительно большое количество структурных ОН-групп в колонках. По-видимому, это обусловило внедрение части ионов F^- в структуру вне колонок (по данным *MAS* ЯМР ^{19}F [2]), хотя общее количество F меньше стехиометрического.

Исходя из кристаллохимической формулы синтезированного КФАП (1) и учитывая, что два иона O группы $(\text{CO}_3)_A$ занимают в колонке позиции F [6], для моделирования структуры рассматривали суперячейку объемом $3a \times 3b \times 3c$ элементарных ячеек следующего состава (2,73 мас. % CO_2 , 3,31 — F):



Сопоставление с (1) показывает, что химический состав суперячейки достаточно точно соответствует химическому составу синтезированного образца.

Следует отметить особенности структуры суперячейки КФАП ($[\text{Ca}_{252}\text{Na}_{99}\square_{270} [(\text{PO}_4)_{140} \times (\text{CO}_3)_{15}\square_7]_{162} [\text{F}_{36}\text{OH}_{16}(\text{CO}_3)_1] (\text{F}_x)_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$): одинаковое количество ОН- и CO_3 -групп (16), $\square(\text{PO}_4)$ и молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ (7), ионов Na , $\square(\text{Ca})$ и избыточных ионов F_x (9). Большое количество структурных дефектов разного типа указывает на несколько схем замещений в структуре синтезированного КФАП, характерных для карбонатапатитов [6, 7].

Моделирование структуры синтезированного образца. Для КФАП характерны структурные кластеры $(\text{CO}_3)_B$ -групп и сопутствующих дефектов, хаотически распределенные в структуре и относительно изолированные друг от друга [6]. Поэтому рассматривали приблизительно равномерное, не меняющееся, распределение $(\text{CO}_3)_B$ -групп и $\square(\text{PO}_4)$ (одна \square на колонку) в суперячейке максимально отдаленно друг от друга. В центре суперячейки размещали структурный кластер $A-B$ (группы $(\text{CO}_3)_A$ и $(\text{CO}_3)_B$) [6].

В КФАП вхождение молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ в структурные позиции в колонках маловероятно, в отличие от КГАП [7, 12], на это указывает и заметное количество ОН-групп в рассматриваемом образце ($\square(\text{F})$ в колонках отсутствуют — см. (1)). Поэтому, учитывая равное количество в суперячейке молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ и $\square(\text{PO}_4)$ (см. (2)), было предположено, что молекулы $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ занимают позиции $\square(\text{PO}_4)$. Исходя из данных ЯМР ^1H о локализации фиксированных молекул H_2O в КФАП возле $(\text{CO}_3)_B$ -групп вне колонок [12], возле каждой $\square(\text{PO}_4)$ размещали $(\text{CO}_3)_B$ -группу. Было рассмотрено 12 вариантов возможных направлений $\text{O}-\text{H}$ связей в молекулах $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$: ион O — в позиции P , ионы H — в направлении к позициям O в $\square(\text{PO}_4)$ или к центрам граней $\square(\text{PO}_4)$ на расстоянии $r_{\text{O}-\text{H}} = 0,9584 \text{ \AA}$ ($|\text{O}-\text{H}|$ в молекуле H_2O). Рассмотрено несколько вариантов распределения ионов Na и F_x , вакансий $\square(\text{Ca})$ (приблизительно равномерно в суперячейке, возле каждой колонки) и ОН-групп в структурно-эквивалентных позициях относительно ближайших $(\text{CO}_3)_B$ -групп или $\square(\text{PO}_4)$, 12 вариантов распределения избыточных ионов F_x , 9 и 8 — Na и $\square\text{Ca}$ в катионных структурных позициях $M1$ и $M2$ соответственно, 9 — $\text{O}-\text{H}$ -связей в колонках и 4 — направлений $\text{O}-\text{H}$ -связей возле $(\text{CO}_3)_A$ -группы.

При разных вариантах распределения структурных дефектов мы получали разные струк-

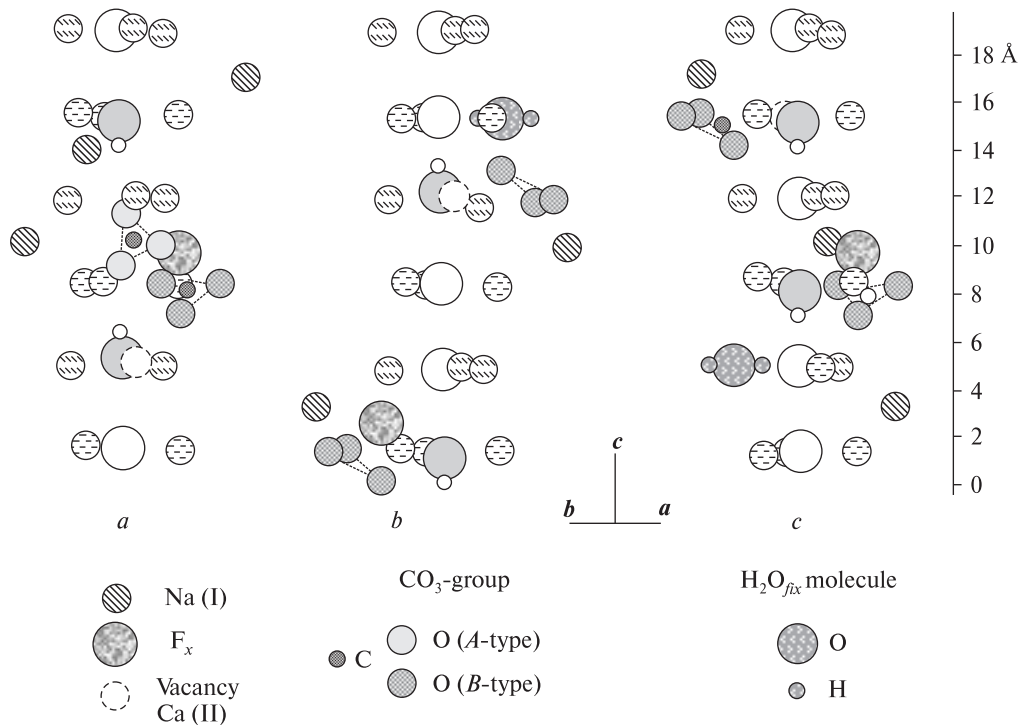


Рис. 2. Характерные структуры колонок в оптимизированной структуре КФАП: *a* — структурный кластер *AB* (одна колонка), кластеры $(\text{CO}_3\text{F}_x)_B$ (по четыре аналогичные колонки) вдаль от молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ (*b*) и возле молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$, ион F_x — в сторону от $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ (*c*). Ионы $\text{Ca}2$ — при $z = 1/4 + n/2$, где $n = 0-5$. Ионы $\text{Ca}1$ и PO_4 -группы не показаны

Fig. 2. The typical channel structures in the optimized CFAP structure: the *AB* cluster (one channel) (*a*) and $(\text{CO}_3\text{F}_x)_B$ clusters (of four analogical channels) far from the $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ molecules (*b*) and near the $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ molecules, the F_x atom — aside from the $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ (*c*). The $\text{Ca}2$ atoms are at $z = 1/4 + n/2$, where $n = 0-5$. The ions of $\text{Ca}1$ and PO_4 -groups are not shown

туры суперячейки. Проводили оптимизацию примерно 300 вариантов структуры КФАП, из которых оптимизированы 29 вариантов. Свободная энергия Гельмгольца (на одну элементарную ячейку) оптимизированных структур КФАП и ФАП — приблизительно одного порядка: $F = [-438,87; -433,97]$ и $-461,8$ эВ соответственно.

Для нескольких вариантов структуры КФАП $F = [-438,7; -434,6]$ эВ. Однако в таких структурах расстояния между ионами в молекулах $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ ($|\text{O}_w - \text{H}_w|^f = 1,6-3 \text{ \AA}$, $|\text{H}_w - \text{H}_w|^f = 3-5 \text{ \AA}$, индекс "w" обозначает "water", "f" — "fix") существенно выше, чем в молекуле воды ($|\text{O}_w - \text{H}_w| = 0,958 \text{ \AA}$, $|\text{H}_w - \text{H}_w| = 1,58 \text{ \AA}$). Взаимодействие протонов в молекуле $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ на таких расстояниях пренебрежимо мало. Вместе с тем в спектре ЯМР ^1H синтезированного образца наблюдается дублетная линия, обусловленная взаимодействием протонов в молекулах $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ [2]. Поэтому было предположено, что наиболее стабильна структура КФАП с несколько большим значением $F =$

$-433,97$ эВ и наименьшим искажением молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$: расстояния $|\text{O}_w - \text{H}_w|^f = 1,15-1,55 \text{ \AA}$, $|\text{H}_w - \text{H}_w|^f = 1,96-2,33 \text{ \AA}$. Взаимодействие протонов на таких расстояниях может обусловить дублет в спектре ЯМР ^1H с расщеплением $\Delta_{\text{H-H}} = \Delta_{\text{H-H}}^{\text{crs}} \cdot (|\text{H}_w - \text{H}_w|^f / |\text{H}_w - \text{H}_w|^f)^3 \sim 0,65-1,1 \text{ мТл}$, где $\Delta_{\text{H-H}}^{\text{crs}} = 2,1 \text{ мТл}$ — дублетное расщепление в спектре ЯМР ^1H для молекул кристаллогидратной воды [2].

Оптимизированная структура КФАП искажена ($\alpha = 92,23$, $\beta = 90,94$, $\gamma = 117,98^\circ$), параметры элементарной ячейки немного выше ($a = 9,445$, $b = 9,389$, $c = 7,015 \text{ \AA}$), чем синтезированного образца. В такой структуре наибольшие смещения ионов H и O в молекулах $\text{H}_2\text{O}_{\text{fix}}$ и OH -группах (расстояния $|\text{O} - \text{H}|_{\text{hydroxyl}} = 1,08 \text{ \AA}$, при исходных координатах — $0,96 \text{ \AA}$) — до $0,7 \text{ \AA}$ относительно исходных позиций, смещения ионов C — до $0,3 \text{ \AA}$, смещения остальных ионов не превышают $0,1 \text{ \AA}$. Структурные дефекты определенного типа распределены приблизительно равномерно максимально отдаленно друг от друга.

На рис. 2 приведены характерные структуры колонок (ионы Ca1 и PO₄-групп не показаны) в оптимизированной структуре КФАП. Молекулы H₂O_{fix} занимают □(PO₄): ион O — приблизительно в позиции P, OH-связи направлены к позициям O1 и O2. Избыточные ионы F_x занимают □(O3*) в (CO₃)_B-группах в структурном кластере AB (одна колонка — рис. 2, a), вдали от молекул H₂O_{fix} и возле молекул H₂O_{fix}, в сторону от H₂O_{fix} (рис. 2, b и c, соответственно, по четыре колонки с аналогичной структурой). Гидроксильные группы в колонках локализованы вблизи (CO₃)-групп так, что протон приближен к плоскости (CO₃)_B-группы (рис. 2). Ионы Na1 и □(Ca2) удалены друг от друга и распределены преимущественно так: ионы Na1 — возле кластеров (CO₃F_x)_B (кроме кластера A—B), в направлении к O9 и F_x, □(Ca2) — возле (CO₃)_B-групп с □(O3*) в одной плоскости с ионами O8 и O9. Два иона Na1 локализованы возле (CO₃)_B-групп без избыточных ионов F_x, один ион Na1 и остальные □(Ca2) относительно изолированы от остальных дефектов.

Полученные данные компьютерного моделирования структуры КФАП соответствуют экспериментальным результатам исследования синтезированного образца и литературным данным изучения КФАП с избыточными ионами F_x. В оптимизированной структуре КФАП ионы F⁻ и OH-группы локализованы в двух различных структурных окружениях, в соответствии с данными ЯМР ¹⁹F и ¹H для синтезированного КФАП [2]. Полученные данные позволяют объяснить появление высокочастотной компоненты в спектрах MAS ЯМР ¹H синтезированных КФАП при возрастании содержания F, в отличие от однокомпонентных спектров образцов КФАП без F и при низком содержании F [2]. Это указывает на то, что внедрение в структуру избыточных ионов F_x приводит к формированию двух типов структурного окружения протонов OH-групп. По данным компьютерного моделирования в оптимизированной структуре КФАП можно выделить два типа структурного окружения OH-групп: возле кластеров (CO₃F_x)_B и (CO₃)_B-групп с □(O3*) (рис. 2). Можно предположить, что электронная плотность иона кислорода OH-группы рядом с избыточным ионом F_x ($|F_x - O(OH)| = 3,25-3,3 \text{ \AA}$ — рис. 2, b, c) смещена в сторону иона F_x большей электроотрицательности, что должно привести к со-

ответствующему снижению электронной плотности и на протоне этой OH-группы ($|F_x - H(OH)| = 3,8-3,9 \text{ \AA}$). Такие протоны могут обуславливать более высокочастотную компоненту в спектре MAS ЯМР ¹H [2].

В оптимизированной структуре КФАП избыточные ионы F_x занимают позиции O3* (CO₃)_B-групп, что в определенной степени соответствует имеющимся литературным данным. Исследования ряда природных и синтезированных КФАП показали, что локализация избыточного иона F_x в структуре КФАП заметно варьирует в зависимости от химического состава и структуры образца, при этом не исключается и внедрение избыточных ионов F_x в вакантные позиции O в (CO₃)_B-группах [6, 11—13, 20].

Направление O—H-связи в сторону плоскости (CO₃)_B-группы было получено и при компьютерном моделировании замещений B-типа в ГАП [18]. Наличие □(Ca2) возле (CO₃)_B-групп с □(O3*) в оптимизированной структуре КФАП соответствует данным о группировании структурных дефектов □(Ca) + □(O) в природном КФАП [16].

Выводы. 1. С помощью метода компьютерного моделирования в программе *GULP* и с использованием грид-технологии было исследовано распределение структурных дефектов в структуре синтезированного КФАП (2,7 мас. % CO₂, 3,3 — F). Установлено, что в наиболее стабильной структуре КФАП структурные дефекты определенного типа локализованы приблизительно равномерно, максимально отдаленно друг от друга, это фиксированные в структуре молекулы H₂O_{fix} — в □(PO₄) (ион O — приблизительно в □(P)), OH-связи направлены к позициям O1 и O2, избыточные ионы F_x — в □(O3*) (CO₃)_B-групп, в том числе в кластере A—B, OH-группы в колонках — возле CO₃-групп (протоны OH-групп приближены к плоскости CO₃-групп). Ионы Na1 и □(Ca2) отдалены друг от друга и от кластера A—B и распределены преимущественно: ионы Na1 — возле кластеров (CO₃F_x)_B, в направлении к O1 и F_x, □(Ca2) — возле (CO₃)_B-групп с □(O3*).

2. Полученные результаты соответствуют данным экспериментальных исследований синтезированных КФАП с разным содержанием CO₂ и F. Подтверждены данные о локализации ионов F⁻ и OH-групп в двух различных структурных окружениях, полученные при

исследованиях образцов методами ЯМР ^1H и ^{19}F . Вычисленные параметры структуры сопоставлены с экспериментальными данными для синтезированного КФАП с близким химическим составом.

3. Соответствие результатов компьютерного моделирования ранее полученным экспериментальным данным подтверждает обоснованность использованных в работе моделей и подходов и правильность проведенных расчетов. Это позволяет использовать разработанные и примененные в данной работе методики компьютерного моделирования для решения широкого круга минералогических и материаловедческих задач.

Работа выполнена в рамках Государственной целевой научно-технической программы внедрения и применения грид-технологий на 2009–2013 годы (проект № 38/13) и при частичной финансовой поддержке ДФФД Украины (проект Ф53.6/026) и РФФИ (проект 13-05-90432Укр_ф_а).

Авторы выражают благодарность М.Н. Тарану за полезные критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брик А.Б., Калиниченко Е.А., Гаценко В.А. и др. Структурные дефекты в апатите как индикаторы процессов гранитообразования // *Материалы Международ. научн.-практ. конф. "Гранитоиды: условия формирования и рудоносность"* (27 мая–1 июня 2013 г.) / ИГМР им. Н.П. Семеновко НАН Украины. — Киев, 2013. — С. 25–27.
2. Брик А.Б., Франк-Каменецкая О.В., Дубок В.А. и др. Особенности изоморфных замещений в синтетических карбонатфторапатитах по результатам исследования ЭПР и ЯМР // *Мінерал. журн.* — 2013. — **35**, № 3. — С. 3–10.
3. Россеева Е.В., Франк-Каменецкая О.В., Шварц У., Книп Р. Изоморфные замещения в структуре карбонатсодержащих фторапатитов, полученных при биомиметическом синтезе // *Вестн. С.-Петербург. ун-та.* — 2009. — Сер. 7, № 3. — С. 35–48.
4. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. — М.: ГЕОС, 2012. — 428 с.
5. De Leeuw N.H. A computer modelling study of the uptake and segregation of fluoride ions at the hydrated hydroxyapatite (0001) surface: introducing a $\text{Ca}_{10} \times (\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ potential model // *Phys. Chem. Phys.* — 2004. — **6**, No 8. — P. 1860–1866.
6. Fleet M.E., Liu X. Accommodation of the carbonate ion in fluorapatite synthesized at high pressure // *Amer. Miner.* — 2008. — **93**, No 8–9. — P. 1460–1469.
7. Frank-Kamenetskaya O., Kol'tsov A., Kuz'mina M. et al. Ion substitutions and non-stoichiometry of carbonated apatite-(CaOH) synthesized by precipitation and hydrothermal methods // *J. Mol. Str.* — 2011. — **992**, No 1–3. — P. 9–18.
8. Gale J.D., Rohl A.L. The General Utility Lattice Program (GULP) // *Molecular Simulation.* — 2003. — **29**, No 5. — P. 291–341.
9. Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D. Structural variation in natural F-, OH- and Cl-apatites // *Amer. Miner.* — 1989. — **74**, No 7–8. — P. 870–876.
10. Leroy N., Bres E. Structure and substitutions in fluorapatite // *Europ. Cells Mater.* — 2001. — **2**. — P. 36–48.
11. Leventouri Th., Chakoumakos B.C., Moghaddam H.Y., Perdikatsis V. Powder neutron diffraction studies of a carbonate fluorapatite // *J. Mater. Res.* — 2000. — **15**, No 2. — P. 511–517.
12. Mason H.E., McCubbin F.M., Smirnov A., Phillips B.L. Solid-state NMR and IR spectroscopic investigation of the role of structural water and F in carbonate-rich fluorapatite // *Amer. Miner.* — 2009. — **94**, No 4. — P. 507–516.
13. McArthur J.M. Francolite geochemistry — compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism and weathering // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1985. — **49**, No 1. — P. 23–35.
14. McClellan G.H., van Kauwenbergh S.J. Mineralogical and chemical variation of francolites with geological time // *J. Geol. Soc.* — 1991. — **148**, No 5. — P. 809–812.
15. Meis C., Gale J.D., Boyer L. et al. Theoretical Study of Pu and Cs Incorporation in a Mono-silicate Neodymium Fluoroapatite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ // *J. Phys. Chem. A.* — 2000. — **104**, No 22. — P. 5380–5387.
16. Nokhrin S.M., Pan Y., Nilges M.J. Electron paramagnetic resonance spectroscopic study of carbonate-bearing fluorapatite: New defect centers and constraints on the incorporation of carbonate ions in apatites // *Amer. Miner.* — 2006. — **91**, No 8–9. — P. 1425–1435.
17. Pan Y., Fleet M.E. Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors // *Revs in Mineralogy and Geochemistry.* — 2002. — **48**, No 1. — P. 13–49.
18. Peroos S., Du Z., de Leeuw N.H. A computer modelling study of the uptake, structure and distribution of carbonate defects in hydroxy-apatite // *Biomaterials.* — 2006. — **27**, No 9. — P. 2150–2161.
19. Piccoli P.M., Candela P.A. Apatite in Igneous Systems // *Revs in Mineralogy and Geochemistry.* — 2002. — **48**, No 1. — P. 255–292.
20. Regnier P., Lasaga A.C., Berner R.A. et al. Mechanism of CO_3^{2-} substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR-spectroscopy, ^{13}C NMR and quantum mechanical calculations // *Amer. Miner.* — 1994. — **79**, No 9–10. — P. 809–818.
21. Yoder C.H., Pasteris J.D., Worcester K.N., Schermerhorn D.V. Structural Water in Carbonated Hydroxylapatite and Fluorapatite: Confirmation by Solid State ^2H NMR // *Calcif. Tiss. Int.* — 2012. — **90**, No 1. — P. 60–67.

Поступила 30.09.2013

О.А. Калиніченко, О.Б. Брик, В.В. Радчук,
О.В. Франк-Камеєцька, А.О. Мелашченко

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ
СТРУКТУРИ КАРБОНАТФТОРАПАТИТУ
З ІЗОМОРФНИМИ ДОМІШКАМИ

Розподіл структурних дефектів (CO₃-груп, надлишкових іонів F_x, іонів Na, вакансій □(Ca), OH-груп, фіксованих молекул H₂O_{fix}) в структурі карбонатфторапатиту (КФАП) досліджено за допомогою методу комп'ютерного моделювання в програмі *GULP* із використанням ґрид-технології. Розглянуто суперкомірку об'ємом 3a × 3b × 3c елементарних комірок з хімічним складом [Ca_{9,333}Na_{0,333}□_{0,334}]₁₀[(PO₄)_{5,185}(CO₃)_{0,556}□_{0,259}]₆ × [F_{1,332}OH_{0,593}(CO₃)_{0,037}]_{1,999}(F_x)_{0,333}·0,259H₂O_{fix}, наближеним до складу синтезованого і експериментально дослідженого зразка (2,7 мас. % CO₂, 3,3 — F). Було розглянуто близько 300 варіантів структури КФАП (при різних розподілах іонів F_x і Na, □(Ca), OH-груп і фіксованих молекул H₂O_{fix}), з яких було оптимізовано 35 варіантів. Встановлено найбільш стабільну структуру КФАП і особливості розподілу в ній структурних дефектів. Проведено співставлення структурних параметрів і розподілу дефектів у оптимізованій структурі з експериментальними даними для зразка з відповідним складом. Розраховані та експериментальні результати добре узгоджуються. Розроблені методи комп'ютерних розрахунків можуть бути використані для інтерпретації експериментальних результатів, пов'язаних з визначенням особливостей реальної структури природних апатитів різного генетичного типу, для оптимізації технологій створення синтетичних аналогів кісткової тканини, під час вирішення задач ретроспективної дозиметрії.

Ключові слова: карбонатфторапатит, ізоморфізм, надлишкові іони фтору, комп'ютерне моделювання.

E.A. Kalinichenko, A.B. Brik, V.V. Radchuk,
O.V. Frank-Kamenetskaya, A.O. Melashchenko

COMPUTER MODELING
OF CARBONATEFLUORAPATITE STRUCTURE
WITH ISOMORPHIC IMPURITIES

The distribution of structural defects (CO₃-groups, excess of F_x atoms, Na atoms, Ca vacancies, OH-groups, fixed H₂O_{fix} molecules) in the crystal lattice of carbonatefluorapatite (CFAP) has been investigated by computer modeling with *GULP* program using grid-techniques. The supercell of 3a × 3b × 3c elementary cells with the chemical composition [Ca_{9,333}Na_{0,333}□_{0,334}]₁₀ [Ca_{9,333}Na_{0,333}□_{0,334}]₁₀ × [(PO₄)_{5,185}(CO₃)_{0,556}□_{0,259}]₆ [F_{1,332}OH_{0,593}(CO₃)_{0,037}]_{1,999} × (F_x)_{0,333}·0,259H₂O_{fix} close to the synthesized and investigated experimentally sample (2.7 wt % CO₂, 3.3 wt % F) has been considered at approximately even distributions of (CO₃)_B-groups and PO₄ vacancies (□), mostly distanced from each other. About 300 variants of CFAP structure (at even distributions of CO₃-groups and PO₄-vacancies and different distributions of atoms of F_x and Na, Ca vacancies, OH-groups and H₂O_{fix} molecules) have been considered, 35 of them have been optimized. The most stable CFAP structure and distribution features of structural defects in it have been established. The structural parameters and distribution of defects have been compared with experimental data for the sample with corresponding composition of admixtures. The good agreement of the calculated and experimental results has been obtained. The worked out methods of computer calculations may be used for interpretation of the experimental results connected to determination of features of the real structure of natural apatites of different genetic type, for optimization of technologies of creation of synthetic analogues of the bone tissue, when solving the tasks of retrospective dosimetry.

Keywords: carbonatefluorapatite, isomorphism, excess fluorine atoms, computer modeling.