



УДК 535.33/34

© 2011

В. Л. Карбовский, А. П. Сорока, В. Х. Касияненко,
академик НАН Украины А. П. Шпак

Квантово-механические расчеты электронной структуры ванадатных апатитов кальция и кадмия

Повнопотенціальним методом ППВ + lo досліджено електронну будову сполук $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ і Cd , а $X = F, Cl, OH$. Проаналізовано ступінь викривлення відносно точкової групи T_d VO_4 -тетраєдрів цих сполук за допомогою релаксації атомних позицій. Установлено, що для апатитів виду $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, де $X = F, Cl, OH$, заміна кальцію на кадмій призводить до зменшення ширини енергетичної щільності на 0,5–1 еВ. Виявлено, що для апатитів виду $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, де $X = F, Cl, OH$, при заміні кальцію на кадмій спостерігається зменшення ковалентності зв'язку галогену з атомами кисню.

Апатиты — класс соединений, которые имеют химическую формулу $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$, где Me^{n+} , $n = 1-3$ (например, Ca, Pb, Sr); Z^{m+} , $m = 1-3$ (например, P, V, As); X^{k-} — электроотрицательный элемент, например, галоген или OH-группа, и относятся, в основном, к пространственной группе $R6_3/m$.

Исследование все большего количества соединений ряда апатитов открывает доступ к получению этих соединений с требуемыми свойствами. Замена фосфора на ванадий должна, очевидно, привести к существенному изменению в характере формирования связей из-за возникающей незаполненной d -оболочки у ванадия и, как следствие, к изменению свойств апатитов. Замещение кальция более тяжелым элементом, кадмием, должно привести к изменению характера формирования валентной полосы, причем как из-за более высоких металлических свойств кадмия в сравнении с кальцием, так и в связи с общей тенденцией уменьшения параметров решетки, вызванной такими замещениями. Поэтому для качественного и количественного описания изменений в электронном строении при таких изоморфных замещениях в этой работе проведен теоретический расчет электронного строения соединений $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, OH$, методом полнопотенциального ППВ с набором базисных функций ППВ + lo + ЛО (APW + lo + LO) и учетом

релаксации атомных позиций. Для обменно-корреляционной части потенциала применялся метод обобщенного градиентного приближения (GGA) PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof), как наиболее распространенного GGA-функционала [1]. Поскольку суммарная энергия элементарной ячейки оказалась чувствительной к мелкости разбиения обратной решетки, то интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на относительно густой [2] Монкхорст Пэк (Monkhorst Pack) сетке 4–4–6 с центром в точке Γ (16 неэквивалентных \mathbf{k} -точек) [3]. Для гидроксоапатитов использовалась сетка 4–2–6, что соответствует такой же плотности \mathbf{k} -точек в обратном пространстве. Одна \mathbf{k} -точка использовалась при релаксации атомных позиций. Для всех исследуемых апатитов, кроме гидроксоапатитов, при разложении волновых функций в ряд Фурье параметр срезки R_{kmax} равнялся 8, что вполне достаточно для описания как s -, p -элементов, так и d -элементов. Для гидроксоапатитов этот коэффициент брался равным 4, что соответствует приблизительно той же точности расчета. Для расчета релаксации атомных позиций использовались начальные координаты атомных позиций из работы [4]. При расчете молекулярных уровней изолированной молекулы VO_4 использовалась кубическая решетка с параметром элементарной ячейки $a = 16,000 \text{ \AA}$.

Структурной составляющей всех ванадатных апатитов являются VO_4 тетраэдры. В свободном состоянии они представляют собой тетраэдры с длиной связи около $1,700 \text{ \AA}$ и точечной группой T_d . В апатитах силовое поле уменьшает симметрию тетраэдров, и точечная группа понижается до C_s . В табл. 1 представлены длины соответствующих связей, полученных с помощью оптимизации атомных позиций полнопотенциальным методом ППВ + ло в пределах пространственной группы $R\bar{6}_3/m$. Для ванадатных гидроксоапатитов кальция и кадмия оптимизация проводилась в рамках пространственной группы $P2_1/b$, что привело к точечной группе C_1 для VO_4 тетраэдров.

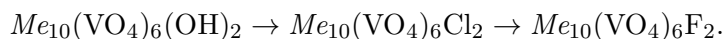
Данные для объемов и искажений тетраэдров различных апатитов также приведены в табл. 1. Искажения относительно точечной группы T_d тетраэдров рассчитано по формуле

$$\frac{\max(O(x) - O(y)) - \min(O(x) - O(y))}{\min(O(x) - O(y))},$$

где $\max(O(x) - O(y))$ – максимальная, а $\min(O(x) - O(y))$ – минимальная длины O–O связей для тетраэдров. Максимальные объемы тетраэдров, зафиксированные для хлороапатитов кальция и кадмия, скорее всего, определяются объемами элементарных ячеек, которые, в свою очередь, коррелируют с ионными радиусами анионов, расположенных на оси c . Поэтому в ряду соединений



где $Me = Cd$ и Ca , наблюдается тенденция в сторону уменьшения объема тетраэдров. В то же время искажения относительно точечной группы T_d тетраэдров уменьшается в ряду



Степень несовершенства VO_4 тетраэдров, очевидно, должна привести к сдвигу энергетических уровней друг относительно друга разных неэквивалентных атомов кислорода, т. е. к разности $O(x) 2s - O(y) 2s$, $O(x) 2p - O(y) 2p$ и $O(x) 1s - O(y) 1s$ (в табл. 2 разность обозначена как Δ), где $x, y = 1, 2, 3, 4$. Табл. 2 показывает оценку степени такого искажения.

Сравнение полуширины поглощения подрешетки $PO_4(VO_4) \text{ см}^{-1}$ у различных апатитов [6] и сдвигов уровней $O 2s$ разных неэквивалентных атомов показывает хорошую кор-

Таблица 1. Длины V–O связей в $(VO_4)^{3-}$ тетраэдрах с учетом релаксации атомных позиций, а также объемы и искажения тетраэдров, рассчитанные с помощью оптимизации атомных позиций

Соединение	V–O(1), Å	V–O(2), Å	V–O(3), Å	V–O(4), Å	Объем элементарной ячейки, Å ³ (эксперимент [5])	Объем тетраэдра, Å ³ (расчет)	Искажение тетраэдров, % (расчет)	А/с элементарной ячейки (эксперимент [5])
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ F ₂	1,718	1,708	1,714	1,725	568,862	2,5771	4,2	1,380
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂	1,723	1,723	1,744	1,753	688,381	2,6746	4,5	1,327
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂	1,709	1,716	1,720	1,745	582,776	2,6247	5,4	1,406
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ Br ₂	1,708	1,710	1,710	1,747	—	—	—	—
Cd ₁₀ (VO ₄) ₆ F ₂	1,696	1,710	1,710	1,752	538,103	2,5596	3,6	1,437
Cd ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂	1,712	1,715	1,715	1,781	568,852	2,7249	4,2	1,550
Cd ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂	1,708	1,710	1,724	1,763	559,635	2,6345	6,1	1,427

реляцию расчетных и теоретических данных. Действительно, в силу частичной ковалентности V–O и P–O связей смещение O 2s уровней по шкале энергии разных неэквивалентных атомов так же, как и полуширина поглощения подрешетки PO₄(VO₄), отображает степень асимметрии PO₄(VO₄) тетраэдров. Для фосфатных и ванадатных апатитов такая асимметрия самая высокая у хлороапатитов и бромапатитов, в то же время симметрия тетраэдров фторо- и гидроксоапатитов выше. Напротив, смещение O 2p уровней разных неэквивалентных атомов друг относительно друга отображает взаимодействие кислородов с атомами металл. У фосфатных апатитов степень оттока электронного заряда с атомов кальция на кислороды в большей степени отличается для разных атомов кислорода, чем для ванадатных апатитов. Этот факт доказывают и смещения остовных O 1s состояний друг относительно друга, которые, как известно, отображают степень притока электронной плотности на атомы кислорода.

Атомное состояние ванадия [Ar] 4s²3d³, но при образовании V–O связи заряд 4s электронов почти полностью переходит на кислороды, в то время как 3d состояния, которые, как известно, проявляют большую локализацию, остаются на атомах ванадия. Поэтому отток заряда с ванадия на кислороды в ванадатных апатитах немного меньше, чем отток электронного заряда с фосфора на кислороды у фосфатных апатитах. Возникают 4p состояния ванадия, которые почти в три раза по электронной плотности больше, чем 4s состояния ванадия (рис. 1). При образовании V–O связи 4p состояния ванадия гибридизируются как с 2s состояниями кислорода, так и с 2p состояниями кислорода. Но самым сильным взаимодействием, характерным для всех оксидов ванадия [7], является O 2p – V 3d взаимодействие. При сравнении кривых плотностей состояний O 2p и V 3d в области от –8,5 до –7,0 эВ находим, что обе кривые идентичные по форме и интенсивности. Это, очевидно, означает, что данная часть электронного заряда ванадия и кислорода образует когерентные состояния. Такие когерентные состояния наблюдались для всех рассчитанных апатитов.

Кривая O 2p состояний имеет шесть особенностей. Первые три из них, в области от –8,5 до –7 эВ, являются следствием гибридизации с V 3d состояниями. В рассчитанных апатитах кальция и кадмия эта область слегка “размазывалась” так, что в результате три пика сливались в один. Два максимума от –7 до –5,5 эВ соответствуют гибридизации O 2p орбиталей с V 4p орбиталями, которые отсутствуют у атомарного ванадия, но возникают при образовании V–O связи. Шестой пик на кривой O 2p состояний соответствует неподеленной паре O 2p.

Таблица 2. Энергетический сдвиг между уровнями неэквивалентных атомов кислорода

Соединение	Полуширина поглощения подрешетки PO ₄ (VO ₄) см ⁻¹ [6]	ΔO 1s, эВ	ΔO 2s, эВ	ΔO 2p, эВ
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	220	0,34	0,23	0,33
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	420	0,3	0,33	0,31
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	210	0,22	0,21	0,31
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ F ₂	—	0,05	0,16	0,13
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂	410	0,05	0,25	0,2
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂	140	0,11	0,12	0,16
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ Br ₂	—	0,09	0,3	0,3
Cd ₁₀ (VO ₄) ₆ F ₂	—	0,05	0,19	0,05
Cd ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂	—	0,16	0,31	0,05
Cd ₁₀ (VO ₄) ₆ Br ₂	—	0,22	0,35	0,2
Cd ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂	—	0,05	0,09	0,05

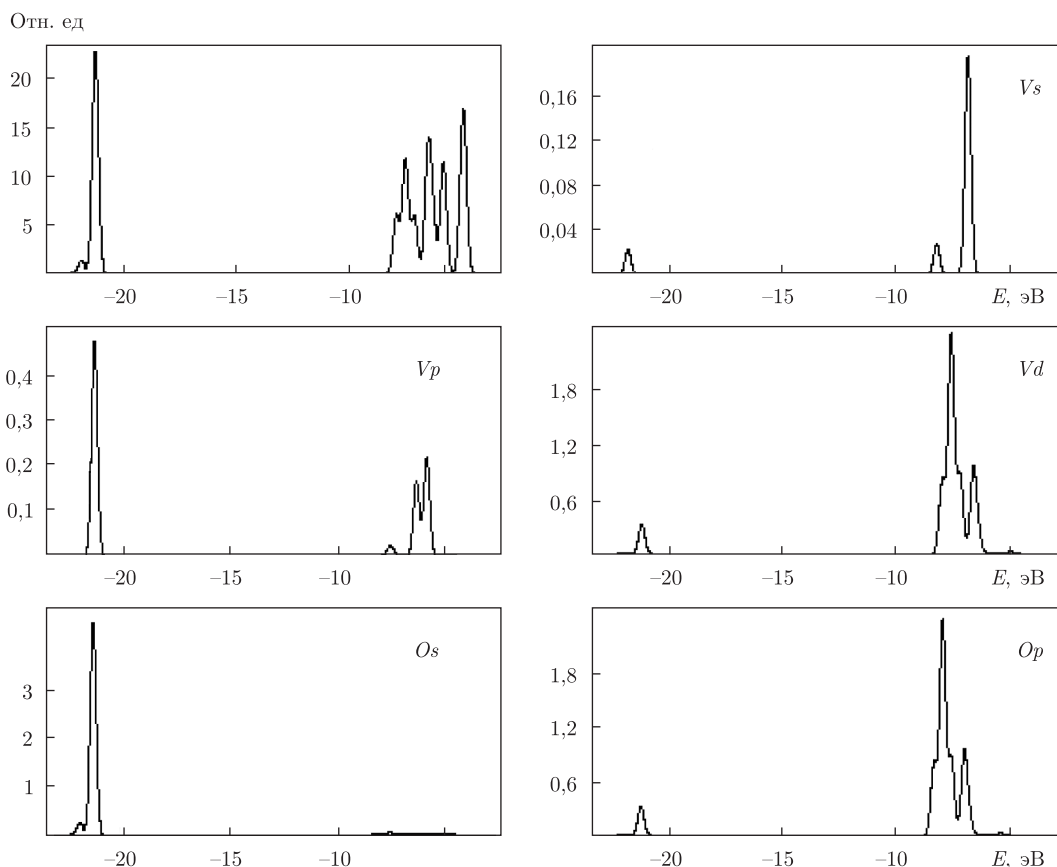


Рис. 1. Полная и частичные плотности состояний изолированной молекулы VO_4^{3-}

Металл (кальций или кадмий) в апатитах ряда $\text{Me}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{Me} = \text{Ca}$ и Cd , а $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$, занимает две неэквивалентные позиции $\text{Me} (1)$ и $\text{Me} (2)$. Атомы $\text{Me} (2)$ формируют треугольники вдоль оси c , а атомы $\text{Me} (1)$ занимают более высокосимметричные позиции вдоль винтовых осей шестого порядка, $\text{Me} (1)$ имеет окружение, состоящее из девяти атомов кислорода, в то время как $\text{Me} (2)$ связан с шестью атомами кислорода и анионом X . В обоих случаях связь металла с окружением ионная, поэтому повышение его энергии ионизации основных состояний ($\text{Ca } 3p$ в кальциевых и $\text{Cd } 4d$ у кадмиевых апатитов) вызвано большим оттоком электронного заряда с атома металла. Табл. 3 показывает, что такой отток больше у металла в $\text{Me} (1)$ позиции, так как энергия ионизации $\text{Cd} (1) 4d$ больше, чем $\text{Cd} (2) 4d$, а $\text{Ca} (1) 3p$ больше, чем $\text{Ca} (2) 3p$. Хотя разница в энергии этих состояний не превышает 0,4 эВ, что, очевидно, вызвано однотипностью окружения $\text{Me} (2)$ и $\text{Me} (1)$ позиции. Для прифермиевских состояний $\text{Cd } 5s$ и $\text{Ca } 3d$ такого уменьшения энергии ионизации при переходе от $\text{Me} (1)$ к $\text{Me} (2)$ позиции не наблюдается. Дело в том, что эти состояния вступают во взаимодействие с $\text{X } p$ состояниями (где X — это атом галогена), и поэтому смещения уровней по энергии $\text{Me} (2)$ относительно $\text{Me} (1)$ уже определяются положением $\text{X } p$ состояний по шкале энергии. В связи с этим в хлоро- и фтороапатитах кальция и кадмия такое смещение положительное, в то время как у гидроксоапатитов кальция и кадмия — отрицательное. Валентная полоса кальция определяется в основном электронами d симметрии, в то время как зарядовая плотность электронов s и p симметрии меньше почти в два

и три раза, соответственно. В кадмиевых апатитах в валентную полосу атомов металла вносят вклад главным образом Cd 5s состояния.

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что для апатитов ряда $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, Br, OH$ при замещении кальция на кадмий разница между уровнями $X s - O 2s$ и $X p - O 2s$ становится больше, что, очевидно, означает уменьшение степени ковалентности связи галогена с кислородом. Для всех рассчитанных апатитов эта разница небольшая и не превышает 0,3 эВ за исключением F 2s – O 2s у фторапатита. Напротив, разница в энергии между уровнями O (тетраэдр) 2s и O(OH) 2s для гидроксоapatитов кальция и кадмия более существенная и составляет 1,06 и 1,66, соответственно. Столь большая разница в энергии у разных атомов кислорода, очевидно, объясняется тем, что кислородный тетраэдр связан с ванадием частично ковалентной связью, в то время как кислород гидроксильной группы связан с атомами металлов ионной связью.

При замещении фосфора на ванадий у кальциевых апатитов происходит уменьшение ширины щели (НОМО-LUMO) приблизительно на 1 эВ (табл. 4) что, очевидно, вызвано более близким положением незаполненной части V 3d состояний, чем незаполненной части Ca 3d состояний к “уровню Ферми”. Для кадмиевых апатитов при замещении фосфора на ванадий такого уменьшения ширины энергетической щели не наблюдается, что объясняется влиянием незаполненной части Cd 4s состояний. Для всех рассчитанных ванадатных апатитов, за исключением бромапатитов, при замещении Ca на Cd происходит уменьшение ширины щели приблизительно на 0,5 эВ.

Полные плотности электронных состояний исследуемых соединений апатитного ряда $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где $Me = Ca$ и Cd , а $X = F, Cl, Br, OH$, представлены на рис. 2. Основные особенности этих кривых у кальциевых апатитов главным образом определяются кислородными состояниями, в частности, “прифермиевская” область формируется 2p состояниями кислорода, а зона субвалентных состояний — 2s состояниями кислорода. Небольшой вклад в полные плотности состояний вносят и 3d состояния ванадия. У кадмиевых апатитов существенный вклад у “прифермиевскую” область ППС вносят 4d состояния кадмия (штриховые линии на рис. 2), которые сохраняют атомный характер и слабо взаимодействуют с другими состояниями.

Сопоставление расчетных данных показало общие закономерности формирования заполненной части валентной полосы исследуемых соединений, которая имеет выраженный зонный характер с различной протяженностью отдельных подполос. Выявлены две разделяемые по энергии структурные области — верхняя часть валентной полосы и нижняя часть валентной полосы — субвалентные состояния. Для кадмиевых апатитов отмечается некоторое уширение особенностей в “прифермиевской” области, обусловленное вкладом 4d состояний кадмия.

Таким образом, установлено, что для апатитов вида $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, где $X = F, Cl, OH$, замена кальция на кадмий приводит к уменьшению ширины энергетической щели на 0,5–1 эВ. Выявлено, что у апатитов ряда $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, где $X = F, Cl, OH$, при замещении кальция на кадмий разница между уровнями $X s - O 2s$ и $X p - O 2s$ становится больше, что, очевидно, означает уменьшение степени ковалентности связи галогена с кислородами. Установлено, что для апатитов вида $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$ и $Cd_{10}(VO_4)_6X_2$ в сравнении с их фосфатными аналогами уменьшается степень ковалентности взаимодействия атомов металла с атомами кислорода, что, очевидно, означает, что электронная плотность атомов кислорода концентрируется главным образом внутри кислородных тетраэдров. Установлено, что V

Таблица 3. Разности в энергии Ca 3d и O 2s, Ca 3p и O 2s, Cd 4d и O 2s, Cd 5s и O 2s для двух неэквивалентных атомных позиций кальция и кадмия, а также X s и O 2s, X p и O 2s в апатитах $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, где X = F, Cl, Br, OH, а Me = Ca и Cd

Соединение	Ca(1) 3d- O 2s, эВ	Ca(1) 3p- O 2s, эВ	Ca(2) 3d- O 2s, эВ	Ca(2) 3p- O 2s, эВ	Cd(1) 5s- O 2s, эВ	Cd(1) 4d- O 2s, эВ	Cd(2) 5s- O 2s, эВ	Cd(2) 4d- O 2s, эВ	X s- O 2s, эВ	X p- O 2s, эВ
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ F ₂	12,08	-3,27	12,22	-3,13	—	—	—	—	-5,12	13,42
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂	12,37	-4,55	12,41	-4,33	—	—	—	—	1,60	13,19
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂	12,30	-3,16	12,41	-2,97	—	—	—	—	1,47	12,82
Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ Br ₂	11,10	-3,86	11,22	-3,62	—	—	—	—	-1,06	15,08
Cd ₁₀ (VO ₄) ₆ F ₂	—	—	—	—	12,06	10,4	11,92	10,09	-4,92	14,26
Cd ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂	—	—	—	—	12,11	10,51	12,09	10,32	2,22	13,40
Cd ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂	—	—	—	—	12,00	10,33	12,08	10,30	-1,66	15,21

Таблица 4. Ширина энергетической щели исследуемых соединений

Соединение	Энергетическая щель, эВ
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$	3,59
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	3,87
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$	3,45
$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$	3,09
$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	2,70
$\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$	2,93

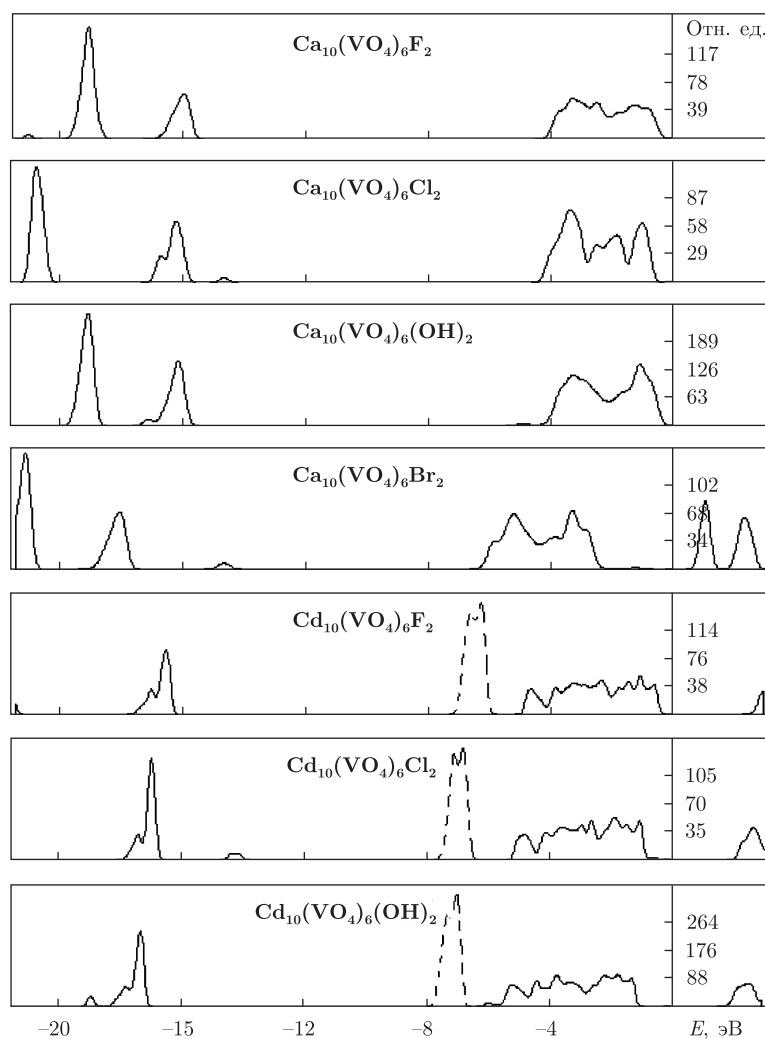


Рис. 2. Полные плотности состояний исследуемых соединений

$3d$ состояния сильно коррелируют с частью $O\ 2p$ состояний, что, собственно, и является причиной уменьшения взаимодействий кислорода с атомами металлов.

1. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865–3870.
2. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. – 1976. – **B13**. – P. 5188–5194.

3. *Cottenier S.* Density functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction. – Leuven: Inst. v. Kern – en Stralingsfys., 2004. – 24 p.
4. *Leroy N., Bres E.* Structure and substitutions in fluoroapatite // European Cells and Materials. – 2001. – **2**. – P. 36–48.
5. *Wang C.* Prediction of apatite lattice constants from their constituent elemental radii and artificial intelligence methods // Biomaterials. – 2003. – **25**. – P. 1123–1130.
6. *Карбовский В. Л.* Электронное и атомное строение апатитов и апатитоподобных структур: Дис. д-ра физ.-мат. наук. – Киев, 2007. – 313 с.
7. *Matteo G., Bruneval F., Olevano V., Reining L.* Understanding correlations in vanadium dioxides from first principles // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **99**. – P. 3865.

*Институт металлофизики
им. И. В. Курдюмова НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 20.07.2010

V. L. Karbovskiy, A. P. Soroka, V. H. Kasiyanenko,
Academician of the NAS of Ukraine **A. P. Shpak**

Quantum-mechanical calculations of the electronic structure of calcium and cadmium vanadate apatites

Electronic structures of compounds $Me_{10}(VO_4)_6X_2$, where $Me = Ca$ or Cd and $X = F, Cl, OH$ are investigated using the full potential APW+lo method. The degrees of distortions of VO_4 -tetrahedra with respect to the T_d point group are analyzed using a relaxation of atomic positions. Apatites in the form of $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, where $X = F, Cl, OH$, are established to decrease the band gap by 0.5–1.0 eV under the isomorphic substitution of calcium for cadmium. Apatites $Ca_{10}(VO_4)_6X_2$, where $X = F, Cl, OH$ are proven to decrease the degree of covalency of the oxygen-halogen bond under the isomorphic substitution of calcium for cadmium.