

Дефекты в гидроксипатите: структура и свойства, расчеты из первых принципов

Быстров В.С.¹, Парамонова Е.В.¹, Авакян Л.А.², Коутиньо Ж.³, Быстрова А.В.¹

¹ИМПБ РАН – филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Пуццино, Россия

²Южный федеральный университет, Физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

³Физический факультет и Институт I3N, Университет Авейру, Португалия

vsbys@mail.ru

Гидроксипатит (ГАП) является важным компонентом костей и зубов млекопитающих, широко используемым в протезировании различных имплантатов. Несмотря на важность, и ряд новых перспективных применений (например, ГАП в фотокатализе), физические механизмы многих явлений тут еще недостаточно ясны. Так, не все понятно в формировании электронной зонной структуры и ширины запрещенной зоны. В данной работе используются новые современные методологии, в том числе теория функционала плотности с гибридными функционалами, теория возмущений многих тел и методы функции Грина с экранированным взаимодействием (GW), для исследования оптоэлектронных свойств ГАП. Эти методы также применяются для расчета электронных уровней энергии различных дефектов в ГАП. В данной работе показано, что использование смеси полулокального и точного обмена в обменно-корреляционном функционале приводит к улучшению зонной структуры. Важными эффектами являются также улучшения в описании диэлектрических и оптических свойств, как с участием электронов зоны проводимости (в возбужденных состояниях), так и с участием валентной зоны. В данной работе показана эффективность применения обменно-корреляционного функционала B3LYP в расчетах для чистого ГАП и уровней дефектов в ГАП. Этими методами были исследованы такие дефекты в ГАП, как вакансии группы ОН и вакансии кислорода О из групп ОН и группы PO₄.

Ключевые слова: гидроксипатит, теория функционала плотности, гибридные функционалы.

Defects in Hydroxyapatite: structure and properties, calculations from the first principles

Bystrov V.S.¹, Paramonova E.V.¹, Avakyan L.A.², Coutinho J.³, Bystrova A.V.¹

¹IMPB RAS – Branch of KIAM RAS, Pushchino, Russia

²Physics Faculty, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

³Department of Physics and I3N, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Hydroxyapatite (HAp) is an important component of mammal bones and teeth, being widely used in prosthetic implants. Despite the importance, several promising applications involving this material (e.g. in photo-catalysis), is not clear enough. Among the ones we have the electronic band structure and all that relates to it, including the band gap width. We employ new state-of-the-art methodologies, including density hybrid-functional theory and many-body perturbation theory within the GW approximation, to look at the optoelectronic properties of HAp. These methods are also applied to the calculation of defect levels. We find that the use of a mix of (semi-) local and exact exchange in the exchange-correlation functional, brings a drastic improvement to the band structure. Important side-effects include improvements in the description of dielectric and optical properties, not only involving conduction band (excited) states, but also the valence. The choice of the exchange-correlation treatment B3LYP to the calculation of pure HAp and the defect levels was also investigated by using the OH-vacancy and O-vacancies from OH and PO₄ groups.

Key words: hydroxyapatite, density functional theory, hybrid functionals.

1. Введение

Гидроксипатит (ГАП) является важным компонентом костей и зубов млекопитающих, и

широко используется в протезировании в качестве импланта или его компонент. Несмотря на важность ГАП в медицине, несколько перспективных приложений, связанных с этим

материалом (например, в фотокатализе), еще недостаточно изучены и зависят от того, насколько хорошо мы понимаем его фундаментальные свойства. Среди этих свойств, важнейшей является электронная зонная структура и все, что с ней связано, включая ширину запрещенной зоны E_g . И здесь наблюдается весьма значительный разброс в известных в настоящее время данных по E_g : от $E_g \sim 3.9$ эВ до $E_g \sim 5.4$ эВ, получаемых разными экспериментальными и теоретическими методами. Более того, в недавних расчетах из первых принципов с применением метода B3LYP была получена величина $E_g \sim 7.9$ эВ [1]. Поэтому важно провести достаточно корректный анализ применяемых методов и результатов для установления наиболее значимых и правильных значений E_g и энергетических параметров для всей зонной структуры ГАП, и не только для чистой идеальной кристаллической решетки ГАП, но и в случае присутствия каких-либо вакансий и других дефектов или структурных нарушений.

2. Основные методы и результаты

В данной работе мы используем самые современные методологии, в том числе плотность гибридных функций теории функционала плотности (ТФП/DFT) и теории возмущений многих тел в приближении функции Грина с экранировкой (GW). Это позволяет нам взглянуть по-новому на оптоэлектронные свойства ГАП. Эти методы также применяются для расчета электронных уровней энергии дефектов, которые появляются в запрещенной зоне при их образовании в структуре ГАП.

ГАП имеет общую химическую формулу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и представляет собой фосфат кальция, который затвердевает в форме ионного молекулярного кристалла симметрии $R\bar{6}3/m$, чья гексагональная элементарная ячейка охватывает две формульные единицы $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [1–3]. Кристаллическая структура НАр изображена на рисунке 1, где атомы, принадлежащие одной из формульных единиц, показаны в цвете.

Мы находим, что использование и сочетание полулокального и точного обмена в обменно-корреляционном функционале ТФП приводит к значительному улучшению в результатах расчетов энергетической зонной структуры ГАП и локальных электронных уровней энергии дефектов. Важные побочные эффекты такого подхода включают также улучшения в описании и расчетах диэлектрических и оптических свойств, причем не только с привлечением и участием зоны проводимости (и возбужденных состояний), но и с учетом валентной зоны [2]. Интересным новым результатом оказался тот факт, установленный в наших расчетах, что дно дисперсной зоны проводимости ГАП происходит от взаимодействия анти-связывающих σ^* -

состояний вдоль бесконечной цепочки OH-OH- (OH -каналов) гидроксильных групп в ГАП. Это предполагает образование проводящей одномерной 1D-ледовой фазы (связанной воды), показанной на рисунке 2. Дно зоны проводимости тут состоит из антисвязывающих σ^* -состояний вдоль линейных OH -цепочек с малой локализацией на атомах кислорода группы PO_4 , и еще меньше на атомах Ca . Этот вывод может иметь важные последствия для стратегий допинга в ГАП.

Выбор функционала ТФП для обменной корреляции при обработке и расчетах уровней энергии для дефектов также был исследован здесь с использованием вакансий OH в качестве тестовой модели. В результате установлено, что донорные и акцепторные переходы, полученные в полулокальном приближении ТФП, отличаются от донорных и акцепторных переходов, получаемых при расчетах с применением новых гибридных функционалов ТФП, почти на 2 эВ.

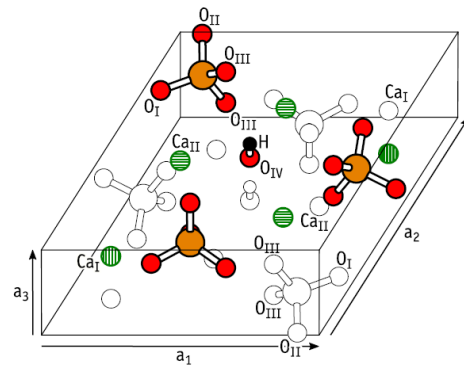


Рис. 1. Трехмерное представление элементарной ячейки ГАП, центрированной на гексагональном канале, включающий молекулярную колонку OH . Только атомы из одной молекулярной единицы $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ окрашены. Приведено по работе [5].

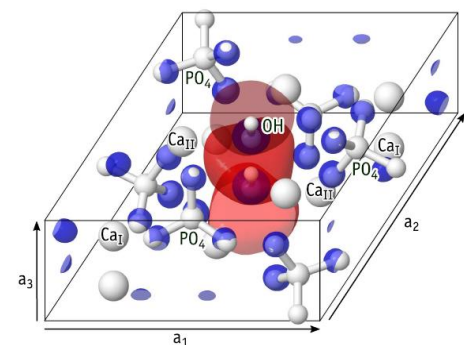


Рис. 2. Формирование цепочки OH-OH- , аналогичной одномерной фазе гексагонального льда. Наиболее низкое незанятое состояние электронных уровней Кohn–Шама (Kohn–Sham state) на дне зоны проводимости ГАП при $k = \Gamma$. Синие и красные изоповерхности представляют собой $\psi(r) = +0.02$ и $\psi(r) = -0.02$ фазы волновой функции электронов. Все атомы показаны белым цветом. Приведено по работе [5].

Такое большое различие подчеркивает важность использования новых более точных функционалов и высококачественного описания электрон-электронных взаимодействий при расчетах электронных и оптических переходов на энергетических уровнях для дефектов в ГАП.

В итоге работы можно сделать следующие выводы из рассмотрения свойств ГАП с использованием полулокальных (типа PBE [1–5]) и гибридных корреляционных функционалов:

1. Функционал обмена типа B3LYP является наиболее надежным среди рассматриваемых гибридных функционалов (HSE и PBE0), для предсказания и точных расчетов возбужденных состояний электронов и оптических свойств ГАП [5], а также фото-каталитических эффектов [3];

2. Ширина запрещенной зоны E_g для чистой идеальной кристаллической решетки гексагонального ГАП оказывается равна $E_g \sim 7.4$ эВ [2, 5, 6]. Это показывает, что наблюдаемая в ГАП фото-каталитическая активность (на уровне фото-возбуждения электронов солнечным светом $\sim 3\text{--}4$ эВ) происходит от реальной ГАП структуры, содержащей различные дефекты. Эти дефекты создаются здесь прежде всего вакансиями кислорода группы PO_4 [3], имеющими несколько разных типов дефектов [6, 7] и также вакансиями групп OH [5, 7];

3. При наличии вакансии OH в модели супер-ячейки (из 8 элементарных ячеек ГАП) и расчете с функционалом B3LYP, полученные значения уровня энергии, соответствующие вершине валентной зоны $E_v \sim 0.71$ эВ, дна зоны проводимости $E_c \sim 8.12$ эВ, дополнительных уровней энергии внутри запрещенной зоны (порядка $E_i \sim 5.2$ эВ – 0.71 эВ = 4.49 эВ), заполненных электронами (Kohn–Sham energy levels), приводят к значительному сдвигу оптической ширины зоны до величины порядка $E_g^* \sim 8.12$ эВ – 5.20 эВ = 2.92 эВ. Это значение близко к величине энергии экспериментального наблюдаемого уровня фотолуминесценции ~ 2.95 эВ, возникающего в ГАП после синхротронного возбуждения электронов из глубоких энергетических уровней электронов в валентной зоне в зону проводимости и захвата их на этот уровень, создаваемый именно OH вакансиями в запрещенной зоне ГАП [4, 5];

4. Более точный расчет этих электронных свойств и оптических фото-возбуждающих и фото-каталитических процессов может быть сделан путем правильных расчетов электрон-электронной корреляции возбужденных электронных состояний с учетом релаксации Франка–Кондона.

В качестве результатов в данной работе были классифицированы также и типы дефектов для всех вакансий атомов кислорода O (входящих в группы OH и PO_4), рассмотренных в данном исследовании, и определялось их влияние на

электронные и оптические свойства [6]. Уровни энергии, рассчитанные для таких дефектов VO при их нейтральном заряде, показаны на рисунке 3.

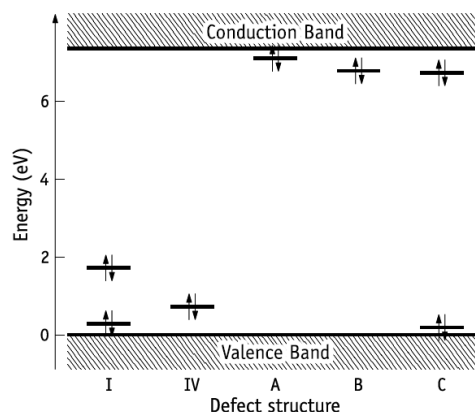


Рис. 3. Уровни энергии электронов (Kohn–Sham energy levels) нейтральных дефектов вакансий кислорода VO разного типа (в классификации работы [6]).

Те же влияния определялись и для вакансии OH [5]. Таким образом, в этих исследованиях, как и ранее в [7, 8], ясно показано, что любые дефекты, прежде всего такие как вакансии O (разного типа и группы), а также вакансии целой группы OH, изменяют физические свойства исходных идеальных чистых кристаллов гексагонального ГАП на фактические реальные образцы ГАП, которые обычно используются в медицинских и промышленных применениях, и имеют множество различных дефектов. Для достоверного сравнения с экспериментальными данными все эти данные, рассчитанные для чистого ГАП, необходимо скорректировать путем правильных и точных расчетов соответствующих дефектов в ГАП.

Это также позволит затем целенаправленно вводить нужные дефекты (вакансии, замещения, примеси и т. п.) и проводить легирование ГАП для получения необходимых свойств в медицинских и технологических применениях.

5. Применение полностью нелокальных функционалов изменяет образование вакансий OH гидроксильных групп, полученных с использованием полулокального функционала PBE. Рассматриваемые различные гибридные функционалы, однако, дают примерно почти такую же диаграмму энергии образования дефектов. Для уровней энергии электронов и оптических свойств лучший результат дает применение именно B3LYP [2, 5].

3. Заключение

В результате работы мы можем заключить, что наиболее эффективным и точным является использование функционального и корреляционного обмена типа функционала

V3LYP, который позволяет рассматривать как электронные возбужденные состояния электронов и оптические свойства, так и энергии образования дефектов на высоком и точном уровне.

Это не является неожиданным, поскольку этот функционал был разработан еще ранее для описания молекул, а изученный материал на основе кристаллической решетки гексагонального ГАП имеет близкую молекулярную структуру: содержит изолированные тетраэдры PO₄, колонны из атомов кальция и гидроксильный ОН-канал.

Получаемая электронная структура полосы вершины валентной зоны оказывается довольно плоская, что также подтверждает «молекулярно-подобную» природу внутренней структуры ГАП.

4. Благодарности

Эта работа была поддержана Португальским Фондом науки и технологии (FCT) через проект UID/CTM/50025/2013 и также выполнялась совместно в рамках РФФИ проекта 15-01-04924.

5. Список литературы

1. Corno M., Busco C., Civalleri B., Ugliengo P. Periodic ab initio study of structural and vibrational features of hexagonal hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. P. 2464–2472.
2. Paramonova E.V., Avakyan L.A., Coutinho J., Bystrov V.S. Effect of exchange correlation on description of electronic and optical properties of hydroxyapatite. In: *Physics of Lead-Free Piezoelectric and Related Materials (LFPM-2017): proceedings of 6th International Symposium*. Rostov-on-Don, Taganrog: Southern Federal University Publ., 2017. V. 2. P. 191–195.
3. Bystrov V.S., Piccirillo C., Tobaldi D.M., Castro P.M.L., Coutinho J., Kopyl S., Pullar R.C. Oxygen vacancies, the optical band gap (E_g) and photocatalysis of hydroxyapatite: comparing modelling with measured data. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. V. 196. P. 100–107. doi: [10.1016/j.apcatb.2016.05.014](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.014).
4. Bystrova A.V., Dekhtyar Yu.D., Popov A.I., Coutinho J., Bystrov V.S. Modified Hydroxyapatite structure and properties: Modeling and synchrotron data analysis of modified Hydroxyapatite structure. *Ferroelectrics*. 2015. V. 475. № 1. P. 135–147. doi: [10.1080/00150193.2015.995580](https://doi.org/10.1080/00150193.2015.995580).
5. Avakyan L.A., Paramonova E.V., Coutinho J., Öberg S., Bystrov V.S., Bugaev L.A. Optoelectronics and defect levels in hydroxyapatite by first-principles. *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. P. 154706. doi: [10.1063/1.5025329](https://doi.org/10.1063/1.5025329)
6. Bystrov V.S., Coutinho J., Avakyan L.A., Paramonova E.V. Electronic structure of oxygen vacancy in hydroxyapatite. *J. Chem. Phys.* 2018. (в печати).
7. Bystrov V.S., Coutinho J., Bystrova A.V., Dekhtyar Y.D., Pullar R.C., Poronin A., Palcevskis E., Dindune A., Alkan B., Durucan C., Paramonova E.V. Computational study of hydroxyapatite structures, properties and defects. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. P. 195302. doi: [10.1088/0022-3727/48/19/195302](https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/19/195302).
8. Bystrov V.S. Computational studies of the hydroxyapatite nanostructures, peculiarities and properties (a review). *Mathematical Biology and Bioinformatics*. 2017. V. 12. № 1. P. 14–54. doi: [10.17537/2017.12.14](https://doi.org/10.17537/2017.12.14).