

Поиск температуры выпаривания ионов ОН из гидроксиапатита

Лихачев И.В., Балабаев Н.К., Быстров В.С.

Институт математических проблем биологии РАН - филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук»

ilya_lihachev@mail.ru

Описана методика поиска температуры выпаривания ионов ОН из суперячейки гидроксиапатита заданных размеров методом моделирования молекулярной динамики. Предложен алгоритм поиска вылетающих ионов с учетом периодических граничных условий. Проведен анализ полученных результатов в сравнении с экспериментальными данными.

Ключевые слова: молекулярная динамика, гидроксиапатит.

Search for the evaporation temperature of OH ions from hydroxyapatite

Likhachev I.V., Balabaev N.K., Bystrov V.S.

The Institute of Mathematical Problems of Biology RAS - the Branch of Keldysh Institute of Applied Mathematics of Russian Academy of Sciences

A technique for searching for the evaporation temperature of OH ions from a hydroxyapatite supercell of given sizes by molecular dynamics simulation is described. An algorithm for searching for emitted ions is proposed taking into account periodic boundary conditions. The analysis of the received results in comparison with experimental data is carried out.

Key words: molecular dynamics simulations, hydroxyapatite.

1. Основной раздел

Гидроксиапатит (ГАП) является основной минеральной составляющей костей (около 50 % от общей массы кости) и зубов (96 % в эмали). В медицине синтетический гидроксиапатит используется как наполнитель, замещающий части утраченной кости (в травматологии и ортопедии, хирургии кисти), и как покрытие имплантатов, способствующее нарастанию новой кости [1]. В стоматологии гидроксиапатит применяется в зубных пастах как элемент, реминерализующий и укрепляющий зубную эмаль. В настоящее время ГАП используют и в фотокатализе [2], и при фотолюминесценции [3], что делает ГАП многообещающим материалом для визуализации клеток и мониторинга высвобождения лекарств. Проведенное моделирование и расчеты структуры и свойств ГАП показало, что многие из его свойств определяются наличием различных структурных дефектов (вакансий кислорода и гидроксильных групп, внедрений и замещений различных атомов в структуре ГАП) [1, 2, 4]. Среди них важную роль имеют вакансии ОН групп, легко образующиеся при вылете этих гидроксильных групп из ОН-канала ГАП. Здесь важна температурная зависимость их концентрации, и термическая стабильность ГАП [5]. Эти процессы исследованы здесь методами моделирования молекулярной динамики (МД).

2. Методика проведения экспериментов

2.1 Программная часть

В качестве программы моделирования молекулярной динамики был использован программный комплекс PUMA-CUDA, физика которого основана на программном комплексе PUMA [5–7]. PUMA-CUDA поддерживает работу в периодических граничных условиях в NPT и NVT ансамблях и обладает большим быстродействием за счёт применения различных технологий параллельного программирования (параллельная работа на многопроцессорных системах с общей памятью, с распределенной памятью, а также работа на графических ускорителях).

2.2 Начальные данные

Была построена структура гидроксиапатита, состоящая из $4 \times 4 \times 2$ элементарных ячеек.

Построенную структуру окружили 15-Å слоем воды.

Моделирование проводилось в периодических граничных условиях в расчетной ячейке размером $76.487 \text{ \AA} \times 57.366 \text{ \AA} \times 38.244 \text{ \AA}$ в NVT-ансамбле при постоянной температуре, поддерживаемой столкновительным термостатом [5].

Обычно для конструирования водного окружения для моделирования в периодических

граничных условиях водой заполняется всё доступное пространство (исключая молекулы искомой системы). Но поскольку речь идёт о температурах, значительно выше температуры кипения, часть объёма расчетной ячейки не заполняется водой. При нагревании этот объем заполняется плотным насыщенным паром. Нам важен лишь факт отрыва молекул и ионов от гидроксиапатита. Имитировать длинный свободный пробег молекул пара не предполагалось, т.к. это лишь увеличило бы объем вычислений. Нам важен только факт отрыва молекул, а не то, что с ними происходит в дальнейшем. Оторвались – это значит вылетели в среду, далеко от гидроксиапатита.

Для поиска температуры выпаривания проводилось 15 независимых МД-экспериментов. Системы релаксировали в течении 10 нс независимо друг от друга при температурах от 800 до 1175 К с шагом 25 К.

2.3 Анализ результатов. Алгоритм подсчета улетевших ионов

Для анализа результатов моделирования был применен Анализатор траекторий молекулярной динамики (TAMD) [8, 9] с дописанным алгоритмом подсчета отлетевших ионов, описанным ниже.

1. Строится нулевой вектор $V(0, 0, \dots, 0)$ размерностью n , где n – количество ионов ОН в системе.
2. На каждом шаге траектории (что соответствует 1 пс) происходит расчет минимальных расстояний от каждого иона ОН до остальных атомов гидроксиапатита. Если расстояние между ионом ОН под порядковым номером i больше 5 Å, то в вектор приравниваем k единице соответствующую компоненту вектора $V(i) = 1$.
3. Также на каждом шаге подсчитываем сумму компонент вектора V . Это и будет количество оторвавшихся ионов ОН к данному моменту времени.
4. Строим зависимость количества оторвавшихся ионов ОН от времени.

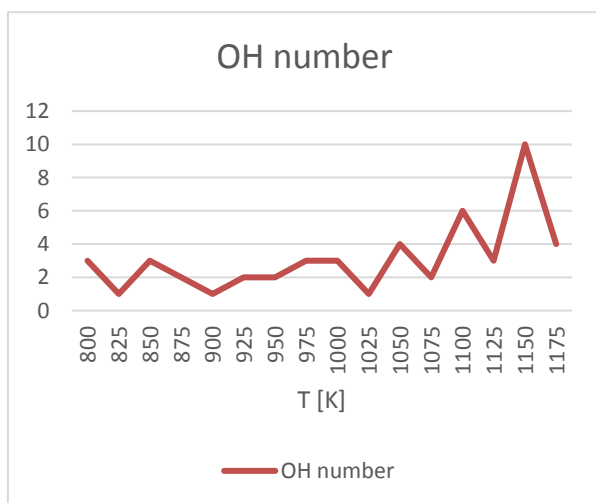


Рис. 1. Зависимость испарившихся ионов ОН от температуры эксперимента.

Подобный алгоритм позволяет вести подсчет количества когда-либо оторвавшихся ионов к данному моменту времени.

Для всех температур от 800 до 1175 К приведём зависимость оторвавшихся ионов ОН от времени.

По данному рисунку сложно сделать какой-то конкретный вывод.

2.4 Линейное нагревание

Проведём 16 независимых опытов линейного нагревания молекулы НАР. Начальную температуру выберем 700 К. При этой температуре заведомо известно, что процесс выпаривания не происходит.

Систему будем нагревать со скоростью 100 К/нс (либо 0.1 К/пс) при помощи изменения температуры T_{Ref} столкновительного термостата.

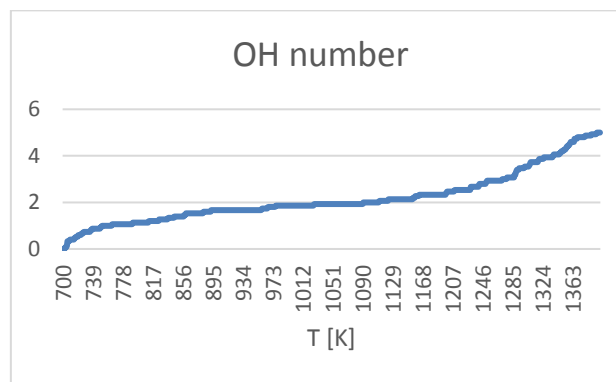


Рис. 2. Усредненный график зависимости количества испарившихся ионов ОН от температуры.

Из графика видно, что активное испарение ионов ОН из гидроксиапатита происходит, начиная с температуры 1150 К.

2.5 Интерпретация результатов

Активное выпаривание ионов ОН начинается при температуре 1150 К ~ 877 °С. Вылет трёх ионов ОН возможен и при более низкий температурах, порядка 800–850 К ~ 577 °С.

Указание данной температуры может служить в качестве прикидки сверху, но не снизу. Тем более, не как конкретное значение.

Как известно, распределение скоростей молекул отвечает Максвелловскому закону. Если ждать бесконечно долго, до обязательно найдутся ионы ОН с внешней стороны системы, кинетическая энергия которых будет больше энергии, достаточной на преодоление невалентных связей, удерживающих ион в системе.

Анализ полученных данных в сравнении с известными результатами показывает, что эти значения оказываются весьма близкими к эксперименту и оценкам других авторов. Известно, что механохимический синтез стехиометрического ГАП сопровождается высвобождением двух молекул воды, которые адсорбируются частицами ГАП [10]. При нагревании образца ГАП

адсорбированная вода выходит в диапазоне температур 30–570 °С. По данным [11], дегидроксилирование ГАП с удалением молекул воды в атмосфере воздуха начинается при 900 °С (что близко к полученному значению 877 °С при нашем МД моделировании). Как отмечается в [10] этот процесс, вероятно, может начинаться и ниже температуры 600 °С (или начиная с 577 °С по данным нашего МД моделирования) и протекать до температуры выше 1300 °С.

Иными словами, процесс выпаривания ионов ОН вполне возможен и при низких температурах, порядка 800–850 К ~ 577 °С, и даже менее. Нас ограничивает лишь длительность МД-эксперимента. Если ждать бесконечно долго (а это уже микросекунды), то, возможно, процесс выпаривания всё-таки будет наблюдаться и при еще более низких температурах.

То есть, при длительном хранении экспериментальных образцов, с течением времени они вполне могут потерять значительную долю ОН групп, даже и при комнатной температуре. Особенно важно, что эти процессы могут также зависеть и от влажности среды хранения.

3. Благодарности

Вычисления проведены с помощью гибридного суперкомпьютера К-60, установленного в Центре коллективного пользования ИПМ им. М.В. Келдыша РАН. Работа поддержана также грантом РНФ проект № 21-12-00251.

4. Список литературы

1. Bystrov V., Paramonova E., Avakyan L., Coutinho J., Bulina N. Simulation and Computer Study of Structures and Physical Properties of Hydroxyapatite with Various Defects. *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 2752. doi: [10.3390/nano11102752](https://doi.org/10.3390/nano11102752)
2. 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 (Eg) 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)
3. Figueroa-Rosales E.X., Martínez-Juárez J., García-Díaz E., Hernández-Cruz D., Sabinas-Hernández S.A., Robles-Águila M.J. Photoluminescent Properties of Hydroxyapatite and Hydroxyapatite/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites. *Crystals*. 2021. V. 11. P. 832. doi: [10.3390/cryst11070832](https://doi.org/10.3390/cryst11070832)
4. Bystrov V.S., Coutinho J., Bystrova A.V., Dekhtyar Y.D., Pullar R.C., Poronin A., Palcevskis E., Dindune A., Alkan B., Durucan C., et al. 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)

5. Lemak A.S., Balabaev N.K. A Comparison between Collisional Dynamics and Brownian Dynamics. *Molecular Simulation*. 1995. V. 15. doi: [10.1080/08927029508022336](https://doi.org/10.1080/08927029508022336)
6. Lemak A.S., Balabaev N.K. Molecular Dynamics Simulation of a Polymer Chain in Solution by Collisional Dynamics Method. *Journal of Computational Chemistry*. 1996. V. 17. doi: [10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19961130\)17:15<1685::AID-JCC1>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19961130)17:15<1685::AID-JCC1>3.0.CO;2-L)
7. Balabaev N.K., Lemak A.S. Molecular Dynamics of a Linear Polymer in a Hydrodynamic Flow. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1995. V. 69.
8. Likhachev I.V., Balabaev N.K., Galzitskaya O.V. Available Instruments for Analyzing Molecular Dynamics Trajectories. *Open Biochem. J.* 2016. V. 10. P. 1–11. doi: [10.2174/1874091X01610010001](https://doi.org/10.2174/1874091X01610010001)
9. Likhachev I.V., Balabaev N.K. Trajectory Analyzer of Molecular Dynamics. *Math. Biol. Bioinf.* 2007. V. 2. P. 120–129. doi: [10.17537/2007.2.120](https://doi.org/10.17537/2007.2.120)
10. Bulina N.V., Makarova S.V., Baev S.G., Matvienko A.A., Gerasimov K.B., Logutenko O.A., Bystrov V.S. A Study of Thermal Stability of Hydroxyapatite. *Minerals*. 2021. V. 11. P. 1310. doi: [10.3390/min11121310](https://doi.org/10.3390/min11121310)
11. Tõnsuaadu K., Gross K.A., Plūduma L., Veiderma M. A Review on the Thermal Stability of Calcium Apatites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 110. P. 647–659. doi: [10.1007/s10973-011-1877-y](https://doi.org/10.1007/s10973-011-1877-y)