

УДК 538.91:538.95:548.4

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАРГАНЕЦ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2024 г. В. С. Быстров^{1,*}, Е. В. Парамонова¹, Л. А. Авакян², С. В. Макарова³, Н. В. Булина³

¹Институт математических проблем биологии Российской академии наук — филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики имени М.В. Келдыша Российской академии наук», Пушкино, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

* E-mail: vsbys@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Представлены результаты расчетов замещений атомов кальция на марганец в гидроксипатите методами теории функционала плотности. Изменение параметров и объема ячейки, энергетических зон и энергии образования замещений с ростом числа замещений в разных позициях кальция (типа 1 и 2) проанализированы в сравнении с экспериментальными данными. Показано, что замена катионов кальция на марганец происходит преимущественно в позиции кальция типа 2.

Ключевые слова: гидроксипатит, замещения, марганец, моделирование, теория функционала плотности, параметры ячейки, энергии электронных уровней, энергия формирования замещений, ширина запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0367676524050133, EDN: QEORX

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксипатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП)), широко используемый многофункциональный биоматериал для различных медицинских применений [1–5], обладает естественной биосовместимостью с костными тканями организма человека. Кроме этого, ГАП применяют и в других областях: очистке окружающей среды, катализе, хроматографии [3–7]. Однако основные и наиболее важные его применения — это ортопедия, костная и стоматологическая хирургия, использование в качестве наполнителя и покрытия для костных имплантатов [1, 6–8]. Известно, что биологический костный ГАП отличается от синтетических соединений своим стехиометрическим дисбалансом и наличием большого числа примесных ионов и ионных групп [4–12]. Кристаллическая структура ГАП допускает широкий спектр замещений, которые влияют на все свойства материала, от механических до противомикробных [8–14]. Поэтому для достижения желаемых эффектов и лучшей биосовместимости важно правильно подобрать заместители. Среди различных ионов, влияющих на свойства ГАП, ионы марганца (Mn)

привлекли внимание благодаря положительному терапевтическому эффекту [14–18].

Марганец является одним из важнейших микроэлементов для здоровья человека, присутствующим в небольших количествах (около 50 ppm) в минеральной фазе костей. Он способствует нормальному росту костей, их метаболизму и ремоделированию. Наличие марганца в структуре ГАП, изменяющего адгезию костных клеток к материалу имплантата, способствует активизации и пролиферации остеобластов [13, 14]. Марганец может вызывать изменения структуры, физических свойств и растворимости ГАП, а также влиять на магнитные свойства вещества [19–21].

Включение Mn в кристаллическую структуру ГАП изучалось различными экспериментальными и теоретическими методами, в том числе исследовались возможные предпочтения позиций Са для замещения Mn [14–22]. Это является важным как для синтеза Mn-замещенного ГАП (ГАП-Mn), так и для его применения. Необходимо правильно понять механизмы включения Mn в структуру ГАП, возникающие при этом структурные изменения. Для решения таких задач применяются современные методы моделирования

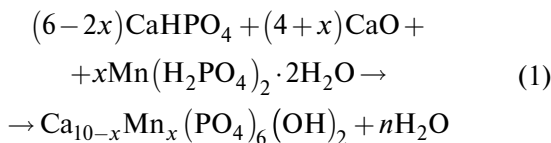
и расчетов из первых принципов, методы теории функционала плотности (ТФП) [23–29].

Целью данной работы является изучение влияния марганца на структурные особенности и свойства ГАП высокоточными методами ТФП с гибридными функционалами [30–34] в сочетании с механохимическим синтезом [35–38]. Полученные экспериментальные и теоретические данные сравниваются при различных концентрациях замещения катионов Са катионами Мп. Эти исследования очень важны для инженерии костной ткани.

ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Синтез Мп-замещенного ГАП

Синтез образцов ГАП-Мп проводился с использованием механохимического метода в планетарной мельнице АГО-2 в стальных водоохлаждаемых барабанах со стальными шарами [35–38]. Исходными компонентами для синтеза ГАП-Мп были реагенты марки х. ч.: гидроортофосфат кальция безводный CaHPO_4 и свежeproкаленный дигидрофосфат марганца (II) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Продолжительность обработки исходной смеси в мельнице составляла 30 мин. Исходные компоненты использовались в стехиометрическом соотношении, исходя из предположения, что катионы Са заменяются катионами Мп согласно реакции:



где $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$. Образцы маркируются как $x\text{Mn}$, где x соответствует количеству замещенных атомов кальция в химической формуле ГАП в 1-й элементарной ячейке ГАП.

Дифрактограммы полученных образцов регистрировали на дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии Брегга–Брентано с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Рентгенофазовый анализ соединений проводился с использованием базы данных порошковых рентгенограмм ICDD PDF-4 (2011 г.). Уточнение структурных характеристик фазы ГАП: параметров элементарной ячейки (a и c) и ее объема (V) проводилось по методу Ритвельда в программе Topas 4.2 (Bruker).

Вычислительная часть.

Детали и параметры расчетов

В данной работе применен разработанный нами ранее вычислительный подход, который позволяет получать результаты высокой точности, выполняя расчеты ТФП в 2 этапа. Этот подход был успешно апробирован и использован в работах [24, 25, 30–34] для расчетов ТФП на ГАП-модели одной элементарной ячейки и суперячейки (рис. 1). Он основан на функционале Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE)

в приближении обобщенного градиента (GGA) [39] в сочетании с гибридным обменно-корреляционным функционалом Heyd, Scuseria, Ernzerhof (HSE06) [40].

Электронная структура основного состояния рассматриваемых моделей рассчитана с использованием пакета QUANTUM ESPRESSO [41] в рамках подхода ТФП с указанными выше функционалами. Пороги кинетической энергии установлены на уровне 60 и 240 Ридберг (Ry , $1 Ry \sim 13.6 \text{ эВ}$) для разложений волновых функций Хона — Шама и полулокального потенциала. Обменный оператор рассчитывался с отсечкой энергии на уровне 120 Ry . Поиск стабильной атомной конфигурации проводился с использованием итерационного метода численной оптимизации полной энергии, которая продолжалась до тех пор, пока любой компонент силы на любом атоме был выше $0.01 \text{ эВ/\text{Å}}$, а разность энергий составляла 10^{-4} эВ . Применение гибридных функционалов, типа HSE06, существенно улучшило вычисляемое значение ширины запрещенной зоны E_g диэлектрических материалов, включая ГАП [30].

Основные модели рассчитываемых ГАП-Мп структур

В данной работе мы рассматриваем замещения, связанные с ионами марганца Мп/Са. Для численных исследований использована суперячейка ГАП $2 \times 2 \times 2$, содержащая 8 элементарных ячеек, что соответствует 352 атомам. В суперячейке содержится 80 атомов Са, в том числе 32 катиона Са в позиции Са1 и 48 катионов Са в позиции Са2 (рис. 1). Для наглядности модель суперячейки представлена таким образом,

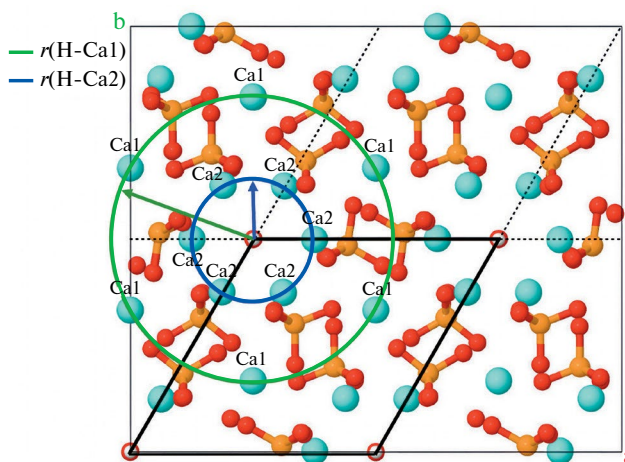


Рис. 1. Модель ромбической суперячейки ГАП (352 атома) и ее геометрическая связь с моделью гексагональной элементарной ячейки, содержащей 44 атома (отмечена черными толстыми линиями, черная пунктирная линия показывает ее периодическое повторение), в проекции на ось z . Позиции кальция Са1 (зеленая окружность радиуса $r(\text{H}-\text{Ca}1)$) и Са2 (синяя окружность радиуса $r(\text{O}-\text{Ca}2)$), расположены вокруг оси канала ОН-групп. Обозначения атомов: голубой — Са, красный — О, коричневый — Р, белый — Н (цитируется из статьи [25]).

чтобы два ОН-канала были в ее центре. Для модели незамещенного ГАП использованы следующие параметры ячейки (для суперячейки и в пересчете на одну элементарную ячейку) [24,30,31]: $a = b = 18.962 \text{ \AA}/2 = 9.481 \text{ \AA}$ и $c = 13.717 \text{ \AA}/2 = 6.8585 \text{ \AA}$.

Степень замещения определялась исходя из химической реакции (1) в элементарной ячейке ГАП в следующем виде: $\text{Ca}_{10-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Это означает, что при $x = 1$ в элементарной ячейке только 1 атом Са из 10 имеющихся атомов замещается атомом Мп. Для суперячейки $2 \times 2 \times 2$, состоящей из 8 элементарных ячеек, эти значения следует умножить на 8, тогда при $x = 1$ будут замещены 8 атомов кальция. Замещенная структура ГАП-Мп моделировалась путем замены атомов Са на атомы Мп в позициях Са1 и Са2 в разном их количестве n в суперячейке: $n\text{Mn}/\text{Ca}1$, $n\text{Mn}/\text{Ca}2$, где $n = 1, 2, 4, 6, 8$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты эксперимента

Полученные дифрактограммы образцов, синтезированных с добавкой марганца в разной концентрации согласно реакции (1), показывают, что все вещества имеют идентичный дифракционный профиль, содержащий рефлексы, характерные для фазы ГАП (PDF 01-76-0694). Следовательно, все исходные реагенты в процессе механической обработки прореагировали с образованием фазы Мп-замещенного ГАП.

Наличие катиона марганца в структуре ГАП подтверждается так же уменьшением параметров элементарной ячейки и ее объема с ростом концентрации марганца, введенного в реакционную среду (табл. 1). Наблюдаемая динамика согласуется с изменением ионных радиусов при рассматриваемом замещении: $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$, $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.89 \text{ \AA}$.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки фазы ГАП в образцах, синтезированных с введением разной концентрации марганца.

Концентрация $x(\text{Mn})$	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
0	9.437(2)	6.894(1)	530.7(2)
0.25	9.434(2)	6.882(1)	530.5(2)
0.5	9.429(2)	6.871(1)	529.1(2)
1	9.420(2)	6.847(1)	526.1(2)

Результаты ТФП расчетов.

Изменение параметров ячейки

На рисунке 2 представлены результаты расчетов параметров и объема элементарной ячейки ГАП, в которой атомы в позициях Са1 и Са2 замещены разным количеством атомов марганца $x(\text{Mn})$, после релаксации структуры к ее равновесному состоянию при проведении ТФП оптимизации. Введение Мп в кристаллическую решетку ГАП вызывает уменьшение параметров элементарной ячейки (рис. 2а) и ее сжатие (рис. 2б), а также возникновение неравенства параметров ячейки a и b , что приводит к потере симметрии ГАП (группа $P6_3$), где $a = b$. Этот эффект аналогичен заменам Mg/Ca [25].

Более заметные различия между параметрами a и b наблюдаются при низких концентрациях ($x < 0.5$) для замен $\text{Mn}/\text{Ca}1$ и $\text{Mn}/\text{Ca}2$ (рис. 2а). В интервале концентраций $1.0 > x > 0.5$ происходит изменение поведения параметра c , он несколько увеличивается, и более заметное уменьшение параметров a и b , так что в результате объем ячейки уменьшается (рис. 2б). При этом увеличивается разница объемов для замен $\text{Mn}/\text{Ca}1$ и $\text{Mn}/\text{Ca}2$, так что объем ячейки для $\text{Mn}/\text{Ca}1$ становится меньше.

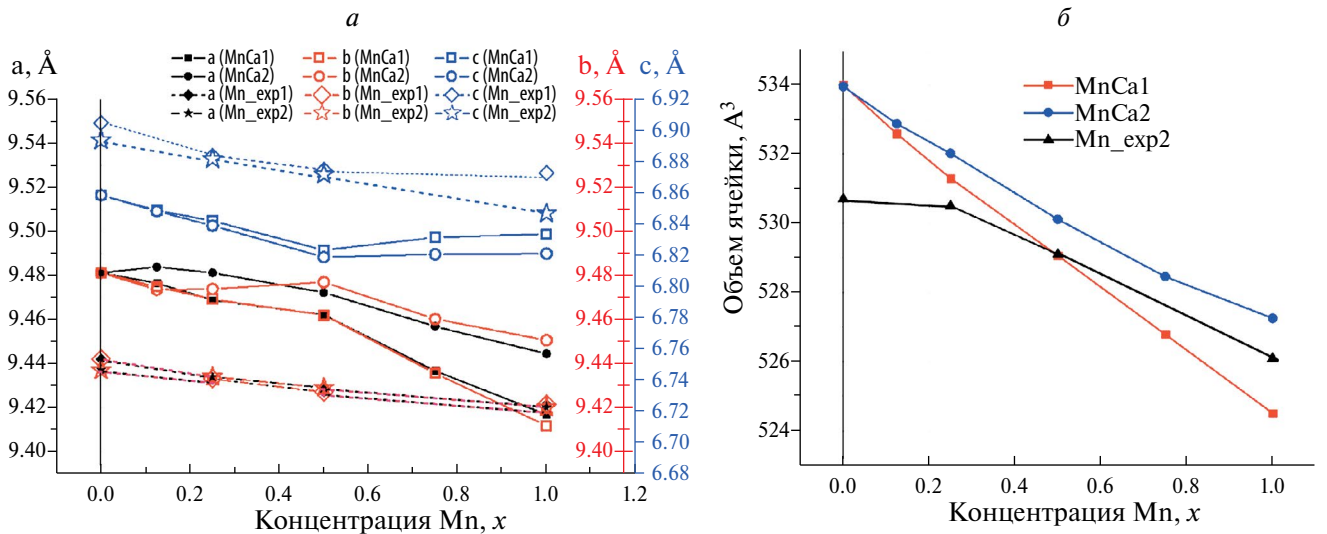


Рис. 2. Изменения параметров (а) и объема (б) гексагональной ячейки ГАП при различной концентрации $x(\text{Mn})$ замещения Mn/Ca в позициях Са1 и Са2 в сравнении с экспериментальными данными (Mn_exp1 — данные из работы [42]; Mn_exp2 — экспериментальные результаты данной работы).

В целом заметны все большие различия в расстояниях между атомами и нарушения симметрии, особенно для случая замещений Mn/Ca2 вблизи оси ОН-канала. Наблюдаемые здесь искажения аналогичны замещениям кальция на магний Mg/Ca2 в ГАП [25]. При этом для случая замещений Mn/Ca1 характерно развитие более сильных связей с ионами кислорода окружающих групп PO_4 и соответствующие сжатие в этих областях, как и в случаях замещений кальция магнием Mg/Ca [25]. Однако в случае замещения Mn/Ca возникает различие, связанное с появлением уровней энергии E_i в пределах исходной запрещенной зоны E_g , что изменяет всю систему уровней энергии зонной структуры ГАП.

Изменение уровней энергии электронных состояний

В случае замещений Mn/Ca в энергетических зонах ГАП происходят существенные изменения, так как возникают дополнительные локальные уровни энергии E_i электронных состояний внутри запрещенной зоны E_g [24, 29–32]. Они возникают сразу, когда происходит замещение только одного иона Mn/Ca в ячейке ГАП. Затем с ростом $x(\text{Mn})$ нарастает число дополнительных уровней энергии, которые сдвигают всю систему энергетических уровней, изменяя оптические и люминесцентные свойства ГАП-Mn. Характерные изменения электронных уровней энергии для случая HSE расчета (после PBE оптимизации) показаны на рисунках 3а и 3б.

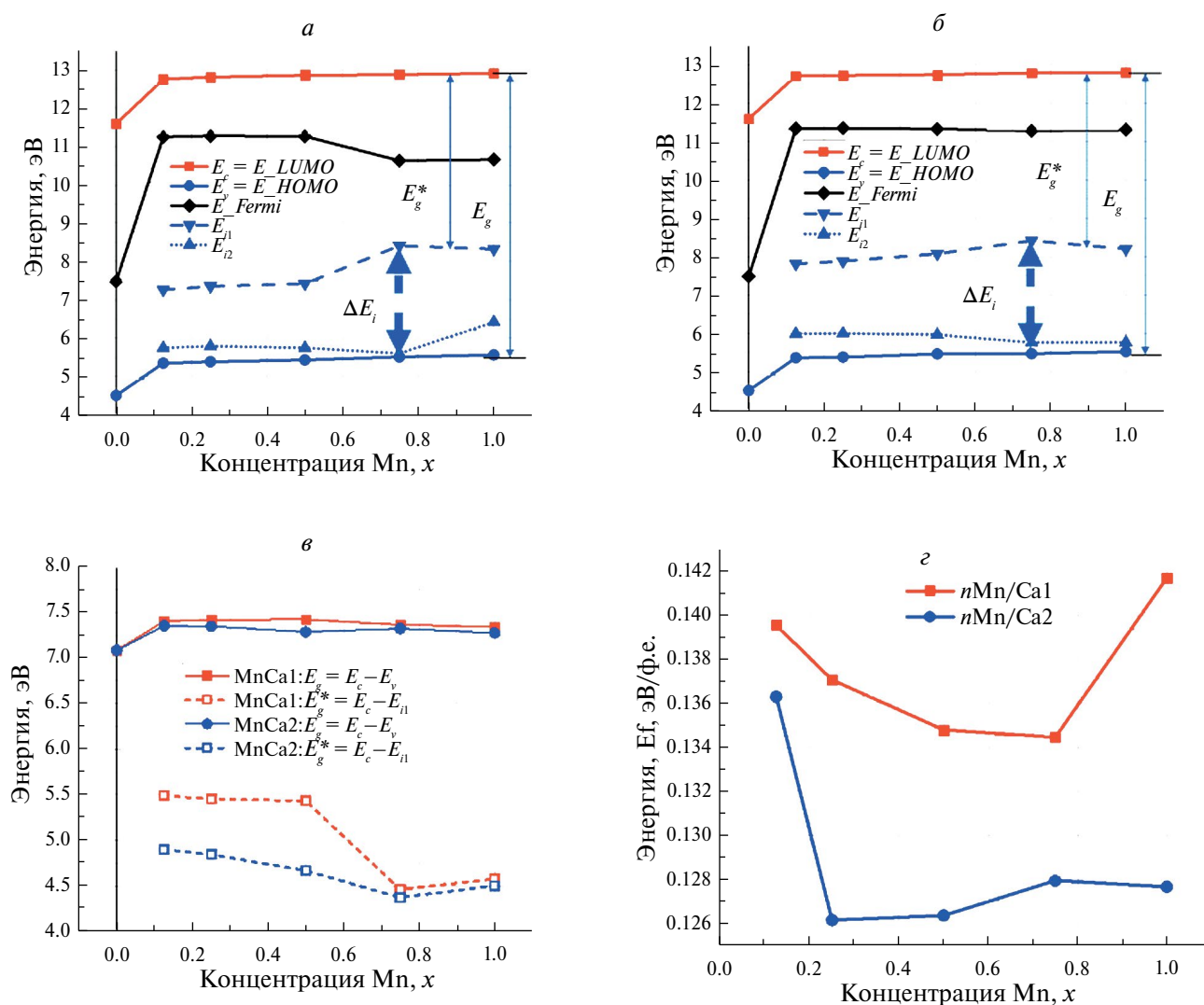


Рис. 3. Изменения электронных уровней энергии с ростом $x(\text{Mn})$ в ГАП при замещениях $n\text{Mn}/\text{Ca}1$ (а) и $n\text{Mn}/\text{Ca}2$ (б). Здесь $E_g = E_c - E_v$ — ширина запрещенной зоны безпримесного ГАП, E_c — дно зоны проводимости, E_v — потолок валентной зоны; $E_g^* = E_c - E_{i1}$ — энергия фото-возбуждения электронов или новая эффективная ширина запрещенной зоны ГАП-Mn, $\Delta E_i = E_{i1} - E_{i2}$ — полоса уровней энергии, возникающая внутри E_g и изменяющаяся с ростом x ; E_{i1} и E_{i2} — верхний и нижний края полосы ΔE_i ; E_{LUMO} и E_{HOMO} — энергии нижней незанятой и высшей занятой электронами молекулярной орбитали, соответственно. Зависимости ширины запрещенной зоны E_g и величины E_g^* (в), а также энергии образования замещения $E_f(r)$ от $x(\text{Mn})$ в ГАП-Mn.

Энергии фото-возбуждения уменьшаются с ростом $x(\text{Mn})$, причем в случае $n\text{Mn}/\text{Ca}2$ меньше, чем $n\text{Mn}/\text{Ca}1$.

Изменения фото-возбуждения и эффективной ширины запрещенной зоны E_g^* показаны рисунке 3в. Средние значения для замещений $n\text{Mn}/\text{Ca}2$ оказываются порядка $E_g^* \sim 4.8$ эВ (для исходно чистого незамененного ГАП $E_g \sim 7.3$ эВ), тогда как для замещений $n\text{Mn}/\text{Ca}1$: $E_g^* \sim 5.4$ эВ (при $E_g \sim 7.4$ эВ). В обоих случаях при замещении одного иона Са на ион Мн в энергетической схеме возникает 5 новых дополнительных уровней энергии E_i , так что для рассчитанных (с помощью HSE функционала) замещений при $n = 8$ каждой суперячейке соответствует 40 уровней энергии E_i в полосах ΔE_i (рис. 3а и 3б).

Энергия формирования замещений Mn/Ca

Важным результатом является зависимость энергии формирования замещений в позициях Са1 и Са2 от концентрации $x(\text{Mn})$ (рис. 3г). Расчет энергии образования E_f замещения $n\text{Mn}/\text{Ca}$ для различных значений n количества Мн в разных позициях Са1 и Са2 соответствует следующей зависимости:

$$E_f = E_{\text{tot}} - E_{\text{HAP}} - n[\mu(\text{Mn}) - \mu(\text{Ca})], \quad (2)$$

где E_{HAP} — полная энергия начального ГАП, взятая для суперячейки $2 \times 2 \times 2 = 8$, E_{tot} — полная энергия ГАП-Мн, рассчитанная после релаксации суперячейки с заданным числом замен n атомов Са на атомы Мн (для различных выбранных позиций атомов Са); $\mu(\text{Mn})$ и $\mu(\text{Ca})$ — химические потенциалы ионов Мн и Са, рассчитанные для стандартных фаз марганца и кальция соответственно. Их значения: $\mu(\text{Mn}) = -2706.004$ эВ и $\mu(\text{Ca}) = -1003.756$ эВ, а разность рассчитанных значений $E_{\text{tot}} - E_{\text{HAP}}$ в формуле (1) для каждого n , получаем зависимость $E_f(n)$.

Для анализа и сравнения с литературными данными энергия образования E_f приведена к одной формульной единице (ф. е.) ГАП-Мн. Используемая модель суперячейки $2 \times 2 \times 2$ содержит 8 элементарных ячеек ГАП, каждая из которых включает 2 ф. е. Для получения значения энергии E_f для 1-й ф. е. необходимо разделить полученную в ТФП расчетах энергию $E_f(n)$ для суперячейки на количество всех ф. е., равное 16. На рисунке 3г и в таблице 2 показано такое расчетное поведение E_f (приведенное на 1 ф. е.) в зависимости от концентрации $x(\text{Mn})$ в разных позициях замещения Са1 и Са2. Эта зависимость демонстрирует неоднозначное изменение E_f при различных позициях замен. Однако практически везде и, особенно, в области низких концентраций марганца $x = 0.1 - 0.5$ значения энергий $E_f(\text{Ca}1) > E_f(\text{Ca}2)$. Таким образом, энергетически выгоднее замещение Са на Мн в позиции Са2. Этот результат уточняет экспериментальные данные [14—19] и согласуется с результатом, полученным по данным ЭПР метода [20, 21, 43, 44].

Таблица 2. Значения энергии формирования замещений Мн/Са в разных позициях Са1 и Са2 в зависимости от содержания ионов марганца в элементарной ячейке ГАП-Мн (в расчете на 1 формульную единицу (ф. е.) химического состава ГАП).

Содержание Mn		$E_f/(n\text{Mn}/\text{Ca}1)$, эВ/ф. е.	$E_f/(n\text{Mn}/\text{Ca}2)$, В/ф. е.
n	x		
0	0	0	0
1	0.125	0.140	0.136
2	0.25	0.137	0.126
4	0.5	0.135	0.126
6	0.75	0.134	0.128
8	1.0	0.142	0.128

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокоточные расчеты методами ТФП с использованием модели суперячейки, выполненные в сочетании с экспериментальными исследованиями замен Мн/Са в решетке ГАП, показали, что параметры и объемы элементарной ячейки ГАП постепенно уменьшаются с увеличением числа замен, что согласуется также с литературными данными [42]. Установлено, что энергии образования замещений имеют немонокотонное поведение, зависящее от положения замещаемого атома Са:Са1 или Са2. Результаты замены Мн/Са в разных положениях Са1 и Са2 оказываются разными и зависят от концентрации марганца. Показано, что замена катионов кальция на марганец в ГАП должна происходить преимущественно в позиции Са2, что согласуется с данными ЭПР [20, 44]. Важным результатом является установленная зависимость электронных уровней энергии, появляющихся в запрещенной зоне ГАП при внедрении ионов Мн, от его концентрации. Это изменяет фотоэлектронные свойства ГАП и работу выхода электронов, что влияет на поверхностный электрический потенциал ГАП, что имеет важное значение для биосовместимости материала ГАП-Мн. Полученная информация важна для понимания механизмов взаимодействия материала ГАП-Мн с живой костной тканью при его использовании в качестве покрытия костного имплантата и в других методах костной инженерии, хирургии и стоматологии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-12-00251).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eppe M., Ganesan K., Heumann R. et al. // J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 18.
2. *Ducheyne P., Healy K., Huttmacher D.E. et al. Comprehensive biomaterials II. Seven-Volume Set.* Amsterdam: Elsevier, 2017.

3. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. *Biomaterials Science*. Oxford: Academic Press, 2013.
4. Баринов С.М., Комлев В.С. // Неорг. матер. 2016. Т. 52. № 4. С. 383; Barinov S.M., Komlev V.S. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 339.
5. Dorozhkin S.V. // Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl. 2015. V. 55. P. 272.
6. Dorozhkin S.V. // Coatings. 2022. V. 12. P. 1380.
7. Baltacis K., Bystrov V., Bystrova A. et al. // Materials. 2020. V. 13. P. 4575.
8. Ratnayake J.T.B., Mucalo M., Dias G.J. // J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater. 2017. V. 105. P. 1285.
9. Elliott J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in inorganic chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1994. 404 p.
10. Kay M.I., Young R.A., Posner A.S. // Nature. 1964. V. 204. P. 1050.
11. Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D. // Amer. Mineral. 1989. V. 74. P. 870.
12. Šupova M. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 9203.
13. Tite T., Popa A.-C., Balescu L.M. et al. // Materials. 2018. V. 11 P. 2081.
14. Silva L.M.D., Tavares D.D.S., Santos E.A.D. // Mater. Res. 2020. V. 23. No. 2. Art. No. e20200083.
15. Li Y., Widodo J., Lim S., Ooi C. P. // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 754.
16. Rau J.V., Fadeeva I.V., Fomin A.S. et al. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2019. V. 5. P. 6632.
17. Fadeeva I., Kalita V., Komlev D. // Materials. 2020. V. 13. P. 4411.
18. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М. и др. // Неорг. матер. 2020. Т. 56. № 7. С. 738; Fadeeva I.V., Fomin A.S., Barinov S.M. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. No. 7. P. 700.
19. Liu H., Cui X., Lu X. et al. // Chem. Geol. 2021. V. 579. Art. No. 120354.
20. Shurtakova D.V., Grishin P.O., Gafurov M.R., Mamin G. V. // Crystals. 2021. V. 11. P. 1050.
21. Murzakhanov F., Gabbasov B., Iskhakova K. et al. // Magn. Reson. Solids. 2017. V. 19. Art. No. 17207.
22. Torres P.M.C., Vieira S.I., Cerqueira A.R. et al. // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 136. P. 57.
23. Bystrov V.S. // Math. Biol. Bioinform. 2017. V. 12. P. 14.
24. Bystrov V., Paramonova E., Avakyan L. et al. // Nanomater. 2021. V. 11. P. 2752.
25. Bystrov V.S., Paramonova E.V., Avakyan L.A. et al. // Materials. 2023. V. 16. P. 5945.
26. Matsunaga K., Kuwabara A. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. No. 014102.
27. Slepko A., Demkov A.A. // Phys. Rev. B. Cond. Matter Mater. Phys. 2011. V. 84. Art. No. 134108.
28. Sadetskaya A.V., Bobrysheva N.P., Osmolowsky M.G. et al. // Mater. Charact. 2021. V. 173. Art. No. 110911.
29. Bystrov V.S., Coutinho J., Bystrova A.V. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2015. V. 48. Art. No. 195302.
30. Avakyan L.A., Paramonova E.V., Coutinho J. et al. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 154706.
31. Bystrov V.S., Avakyan L.A., Paramonova E.V., Coutinho J. // J. Chem. Phys. C. 2019. V. 123. P. 4856.
32. Bystrov V.S., Piccirillo C., Tobaldi D.M. et al. // Appl. Catal. B. Environ. 2016. V. 196. P. 100.
33. Avakyan L., Paramonova E., Bystrov V. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 2978.
34. Bystrov V.S., Paramonova E.V., Bystrova A.V. et al. // Ferroelectrics. 2022. V. 590. P. 41.
35. Bulina N.V., Chaikina M.V., Andreev A.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. P. 4810.
36. Булина Н.В., Чайкина М.В., Просанов И.Ю. // Неорг. матер. 2018. Т. 54. № 8. С. 866; Bulina N.V., Chaikina M.V., Prosanov I. Y. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. P. 820.
37. Bulina N.V., Makarova S.V., Prosanov I.Y. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 282. P. 121076.
38. Bulina N.V., Avakyan L.A., Makarova S.V. et al. // Minerals. 2023. V. 13. P. 102.
39. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
40. Krukau A.V., Vydrov O.A., Izmaylov A.F., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 224106.
41. <https://www.quantum-espresso.org/>.
42. Lala S., Ghosh M., Das P.K. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 20087.
43. Котов Л.В., Северин П.А., Власов В.С., Миронов В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 422; Kotov L.N., Severin P.A., Vlasov V.S., Mironov V.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 367.
44. Шуртакова Д.В. Природа примесных центров в синтетических фосфатах кальция по данным электронного парамагнитного резонанса. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанский (Приволжский) фед. ун-т, 2023. 122 с.

Structure and properties of manganese-substituted hydroxyapatite

V. S. Bystrov^{1,*}, E. V. Paramonova¹, L. A. Avakyan², S. V. Makarova³, N. V. Bulina³

¹*Institute of Mathematical Problems of Biology of the Russian Academy of Sciences, Keldysh Institute of Applied Mathematics of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290, Russia*

²*Faculty of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia*

³*Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia*

* e-mail: vsbys@mail.ru

The results of calculations of the substitution of calcium atoms for manganese in hydroxyapatite using functional theory methods are presented. Changes in the parameters and volume of the cell, energy bands and energy of substitution formation with increasing number of substitutions in different calcium positions (types 1 and 2) are analyzed in comparison with experimental data. It has been shown that the replacement of calcium cations with manganese occurs predominantly at the type 2 calcium position.

Keywords: hydroxyapatite, substitution, manganese, modeling, density functional theory, cell parameter, energy level, the formation energy of substitution, band gap