

PACS numbers: 61.46.Hk, 61.50.Lt, 61.66.Fn, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 87.85.Qr

## Атомная структура апатитов кальция и кадмия, рассчитанная из первых принципов

В. Л. Карбовский, А. П. Сорока, В. Х. Касияненко, В. А. Зуев

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Длины связей кальциевого фторапатита рассчитаны тремя методами в рамках теории функционала плотности (полнопотенциальным ЛППВ + ЛО, псевдопотенциальным с плоскими волнами в качестве базиса и PAW-методами) и с обменно-корреляционными потенциалами (в рамках приближения локальной плотности и обобщенного градиентного приближения). Проанализированы тенденции отклонений относительно экспериментальных данных. Рассчитаны атомные структуры фосфатных апатитов ряда  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , где  $Me = Ca$  и  $Cd$ , а  $X = F, OH, Cl, Br$ . Установлено, что длина связи  $Me_{(2)}-X$  уменьшается по мере увеличения электроотрицательности анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка в ряду соединений  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , где  $Me = Ca$  и  $Cd$ , а  $X = F, OH, Cl$ . Устойчивость тетраэдрической подсистемы обеспечивается преимущественно посредством взаимодействий  $O_{(1)}-O_{(1)}$ .

Довжини зв'язків кальційового фторапатиту розраховано трьома методами в межах теорії функціонала густини (повнопотенціальним ЛППВ + ЛО, псевдопотенціальним з плоскими хвилями в якості базису і PAW-методами) і з обмінно-кореляційними потенціалами (в межах наближення локальної густини і узагальненого градієнтного наближення). Проаналізовано тенденції відхилів щодо експериментальних даних. Розраховано атомарні структури фосфатних апатитів ряду  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , де  $Me = Ca$  і  $Cd$ , а  $X = F, OH, Cl, Br$ . Встановлено, що довжина зв'язку  $Me_{(2)}-X$  зменшується в міру збільшення електронегативності аніонів, розташованих на гвинтових осях шостого порядку в ряду сполук  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , де  $Me = Ca$  і  $Cd$ , а  $X = F, OH, Cl$ . Стійкість тетраєдричної підсистеми забезпечується переважно за допомогою взаємодій  $O_{(1)}-O_{(1)}$ .

The bond lengths of calcium fluoroapatite are calculated using the three methods within the scope of the density functional theory (full-potential LAPW, pseudopotential with plane-wave basis sets and PAW methods) and with different exchange-correlation potentials (within the local density ap-

proximation and generalized gradient corrections). The tendencies of deviations from experimental data are analysed in details. The atomic structures of  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$  phosphate apatites, where  $Me = Ca, Cd$  and  $X = F, OH, Cl, Br$ , are calculated. The  $Me_{(2)}-X$  bond length is proved to increase with an increase of  $X$ -ion electronegativity for  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$  apatites, where  $Me = Ca, Cd$  and  $X = F, OH, Cl$ . The  $O_{(1)}-O_{(1)}$  interaction for  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$  apatites, where  $Me = Ca, Cd$  and  $X = F, OH, Cl, Br$ , is ascertained to mainly contribute to interaction between tetrahedral complexes.

**Ключевые слова:** апатит, атомная структура, теория функционала плотности, полнопотенциальный ЛППВ + ЛО-метод, псевдопотенциальный метод с базисными плоскими волнами, PAW-метод.

*(Получено 10 мая 2012 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование все большего количества соединений ряда апатитов открывает доступ к получению этих соединений с требуемыми свойствами. Атомная структура апатитов, как и других соединений, напрямую определяет их физические свойства, в частности, механические, тепловые и др. Значимость материалов на основе апатитов обозначилась сегодня во многих сферах, в том числе, биологии, медицине, в области электроники, в науке о поверхности.

Расширение физических свойств апатитов, как и других соединений, во многом определяется изоморфными замещениями в различных подрешетках. В каждой из серий изоморфных замещений обнаруживаются весьма интересные свойства, легко стимулируемые указанными замещениями. Знание закономерностей изоморфизма имеет большое значение для разнообразных технических приложений. Специфика химсвязей и производные от них особенности структурного состояния апатитоподобных соединений обуславливают уникальную совокупность их физических свойств, в ряде случаев, не имеющих известных аналогов. Всё это делает апатитоподобные соединения интереснейшими объектами в физике и химии твердого тела и вызывает к ним большой теоретический и практический интерес.

Одним из важных факторов, влияющих на свойства, является структурное состояние вещества. Замещение кальция на кадмий в структуре апатита относится к ячеистому беспорядку, и в терминах структурного самоподобия инвариантность для указанных структур достигается путем множественного набора таких случаев, при которых реализуется реальная картина эксперимента. И, учитывая качественный прорыв научного познания в физике неупорядоченных систем, заключающийся в изменении микрообъекта исследования с атома, молекулы — природного происхождения на кластер,

фуллерен, сверхрешетку, квантовую точку и т.д., искусственно созданных, предоставляют более широкие предпосылки научно обоснованного поиска и компьютерного проектирования материалов с комплексом заданных свойств.

Использование в данной работе ряда новых физических методик квантово-механического моделирования атомной структуры апатитов, заключающегося в комплексном подходе, формирует многоракурсные представления об исследуемой системе.

## 2. МЕТОДИКИ РАСЧЕТА АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

В данной работе выполнены «первопринципные» расчеты длин связей фтороапатита кальция, химического аналога нанодисперсного минерала зубной эмали, различными методами в рамках теории функционала плотности (полнопотенциальным ЛППВ + ЛО, псевдопотенциальным с плоскими волнами в качестве базиса и PAW методами), а также расчеты параметров атомной структуры апатитов ряда  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , где  $Me = Ca$  и  $Cd$ , а  $X = F, OH, Cl, Br$  с помощью полнопотенциального ЛППВ + ЛО метода.

Для оценки точности полученных результатов были использованы экспериментальные данные об атомной структуре кальциевого фтороапатита из работы [1] и выполнено сравнение их с результатами теоретических расчетов. Базируясь на методике Бройдена поиска минимума энергии элементарной ячейки, были использованы три принципиально разных подхода в рамках теории функционала плотности для структурных релаксаций фтороапатита кальция. Сначала применялась полноэлектронная полнопотенциальная ЛППВ + ЛО методика, которую принято считать точкой отсчета для других методик в рамках теории функционала плотности (пакет Wien). Поскольку все три метода используют плоские волны в качестве базиса, то параметр срезы кинетической энергии определяет количество базисных функций (для каждого из методов). В рамках PAW и псевдопотенциального методов он равнялся 72,0 Ry, а для полнопотенциального ЛППВ + ЛО метода — 37,7 Ry. Для всех трех методов использовалась — 2–2–3 k-сетка без сдвига [2] и фиксированные экспериментальные параметры элементарной ячейки:  $a = 9,39 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,88 \text{ \AA}$ . При этом вместе с релаксацией положений атомов внутри элементарной ячейки одновременная оптимизация параметров решетки с помощью минимизации внутреннего напряжения элементарной ячейки не выполнялась. Для исключения ошибок структурных релаксаций, связанных с применением конкретной методики в рамках теории функционала плотности, сделан расчет с использованием других подходов в рамках данной теории. Использовалась псевдопотенциальная методика с «сохраняющими норму» псевдопотенциалами и плоскими волнами в качестве базиса.

Использовали две разные схемы для получения псевдопотенциалов и псевдофункций: схему Трюллиер–Мартинса [3], НГН-схему [4].

Третьей используемой методикой был расчет в рамках формализма PAW с RRKJ-схемой получения проекторов и плавных волновых функций [5]. Для практической реализации второй и третьей методик использовался код *abinit* [6, 7]. Для этих методов использовалась как релаксация положений атомов внутри элементарной ячейки, так и одновременная релаксация параметров решетки и положений атомов внутри элементарной ячейки. Результаты релаксаций этими тремя методиками или точнее отклонения от экспериментальных длин связей представлены в табл. 1 (отклонения от эксперимента рассчитывались по формуле  $(l_{\text{теор}} - l_{\text{эксп}}) \cdot 100\% / l_{\text{эксп}}$ , где  $l_{\text{теор}}$  и  $l_{\text{эксп}}$  — теоретически рассчитанная и экспериментальная длины связей). Приведенные отрицательные значения для отклонений свидетельствуют о расчетном занижении, а положительные

**ТАБЛИЦА 1.** Сравнение данных, полученных с помощью структурных релаксаций в рамках приближения локальной плотности и экспериментальных структурных данных [1] для кальциевого фтороапатита.

Отклонение от эксперимента для данного типа связи, %	Метод структурной релаксации						
	Релаксации при фиксированных экспериментальных параметрах элементарной ячейки				Релаксации с одновременной минимизацией механического напряжения, действующего на элементарную ячейку		
	ЛППВ + ЛО	PAW	НГН	Т–М	PAW	НГН	Т–М
P–O <sub>(1)</sub>	–0,3	–0,2	–0,2	–0,4	–0,3	–0,3	–0,7
P–O <sub>(2)</sub>	0,5	0,5	0,7	0,3	0,1	0,5	–0,2
P–O <sub>(3)</sub>	1,0	1,2	1,3	1,0	0,9	1,2	0,5
Средняя P–O	0,6	0,6	0,7	0,6	0,4	0,7	0,5
O <sub>(1)</sub> –O <sub>(2)</sub>	0,3	0,4	0,3	0,1	0,1	0,2	–0,3
O <sub>(1)</sub> –O <sub>(3)</sub>	0,4	0,5	0,6	0,3	0,2	0,5	–0,1
O <sub>(2)</sub> –O <sub>(3)</sub>	0,5	0,6	0,9	0,4	0,4	0,8	0,0
O <sub>(3)</sub> –O <sub>(3)</sub>	1,2	1,4	1,5	1,2	1,1	1,2	0,7
Средняя O–O	0,8	1,0	1,1	0,7	0,6	0,9	0,4
Ca <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)</sub>	–0,5	–0,5	–0,4	–0,7	–1,7	–1,1	–2,3
Ca <sub>(1)</sub> –O <sub>(2)</sub>	–0,5	–0,6	–0,9	–0,6	–1,7	–1,5	–2,1
Ca <sub>(1)</sub> –O <sub>(3)</sub>	–0,6	–0,8	–0,5	–0,6	–0,3	–1,0	–2,7
Средняя Ca <sub>(1)</sub> –O	0,5	0,6	0,6	0,6	1,2	1,2	2,4
Ca <sub>(2)</sub> –O <sub>(3)</sub>	0,5	0,4	0,3	0,6	–1,2	–0,8	–1,9
Ca <sub>(2)</sub> –O <sub>(2)</sub>	–1,7	–1,2	–1,1	–1,3	–2,4	–1,3	–2,8
Ca <sub>(2)</sub> –O <sub>(3)б</sub>	–2,6	–2,2	–2,6	–2,5	–2,7	–2,9	–3,2
Ca <sub>(2)</sub> –O <sub>(1)</sub>	1,3	0,7	1,2	1,9	–3,1	0,2	–2,7

Продолжение Табл. 1.

Отклонение от эксперимента для данного типа связи, %	Метод структурной релаксации						
	Релаксации при фиксированных экспериментальных параметрах элементарной ячейки				Релаксации с одновременной минимизацией механического напряжения, действующего на элементарную ячейку		
	ЛППВ + ЛО	PAW	HGH	T-M	PAW	HGH	T-M
Средняя Ca <sub>(2)</sub> -O	1,5	1,1	1,3	1,6	2,4	1,3	2,7
Ca <sub>(2)</sub> -F	-0,5	-1,1	-1,0	-0,9	-2,8	-1,7	-3,1
O <sub>(1)</sub> -O <sub>(1)c</sub>	-1,0	-1,1	-0,9	-1,2	-2,6	-1,6	-3,1
O <sub>(1)</sub> -O <sub>(3)c</sub>	-0,5	-0,6	-0,4	-0,1	-2,9	-1,4	-3,3
O <sub>(2)</sub> -O <sub>(3)c</sub>	-0,4	-1,3	-1,2	-1,1	-3,6	-1,8	-3,8
O <sub>(2)</sub> -O <sub>(2)c</sub>	-1,9	-2,0	-2,5	-2,2	-3,1	-2,9	-3,4
O <sub>(3)</sub> -O <sub>(3)c</sub>	-1,1	-1,1	-1,5	-1,0	-2,9	-2,3	-3,3
Средняя O-O <sub>c</sub>	1,0	1,2	1,3	1,1	3,0	2,0	3,4
Ca <sub>(2)</sub> -P	-2,5	-2,1	-2,5	-2,4	-2,6	-2,7	-3,0
параметр решетки a	-	-	-	-	-1,5	-0,4	-1,8
параметр решетки c	-	-	-	-	-2,5	-0,9	-1,6
Средняя	0,7	0,7	0,8	0,7	1,3	1,0	1,5

— о завышении данных. С помощью одновременных релаксаций положений атомов в элементарной ячейке и параметров решетки также получены теоретически рассчитанные параметры элементарной ячейки (табл. 1). Таким образом, из первых принципов рассчитаны параметры элементарной ячейки кальциевого фторапатита в рамках PAW-методики, псевдопотенциальной методике со схемой Трюллиер-Мартинса, а также псевдопотенциальной методике с HGH-схемой. Критерием получения равновесных параметров элементарной ячейки и положений атомов внутри ячейки был тот факт, что каждая из проекций сил, действующих на каждый отдельный атом, становилась меньше, чем  $4,12 \cdot 10^{-12}$  Н. А каждый из компонентов тензора напряжений, который действует на ячейку в целом, становился меньше  $8,84 \cdot 10^6$  Па [8]. Для обменно-корреляционной части потенциала использовалось приближение локальной плотности. В таблице приведены все длины связей кальциевого фторапатита, которые меньше, чем 3,1 Å.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Атом фосфора координирован четырьмя атомами кислорода и обра-

зует связи  $P-O_{(1)}$ ,  $P-O_{(2)}$  и две связи  $P-O_{(3)}$ , две последние имеют одинаковую длину. Использование всех вышеперечисленных методик приводило к занижению длины  $P-O_{(1)}$  связи по отношению к экспериментальным данным, а длины связей  $P-O_{(2)}$  и  $P-O_{(3)}$  были завышены. Исключение составляет лишь длина связи  $P-O_{(2)}$ , для которой в рамках псевдопотенциальной методики со схемой Трюллиер–Мартинса и одновременной релаксацией атомных позиций и параметров решетки наблюдалось небольшое занижение расчетного значения в сравнении с экспериментальным (на 0,2%). Такая общая тенденция для всех применяемых нами расчетных методик свидетельствует о том, что ошибки вычисления длин  $P-O$  связей связаны не с применением конкретной методики, а с приближением локальной плотности.

Расчетные длины  $P-O$  связей, полученные с применением различных методик, интересны еще с одной стороны. Для различных методик использовались различные трактовки остовных орбиталей  $P 2s$  и  $P 2p$ . Например, в рамках ЛППВ + ЛО методики орбиталь  $P 2p$  рассматривалась как валентная, а  $P 2s$  — как остовная. При использовании псевдопотенциальных методик обе остовные орбитали  $P 2s$  и  $P 2p$  трактовались как остовные, т.е. для них использовалось приближение замороженного остова. И наконец, в рамках RAW-методики орбитали  $P 2s$  и  $P 2p$  трактовались как валентные, т.е. включались в расчет валентной электронной плотности. Как мы видим, вышеуказанное включение или «не включение» остовных орбиталей атома фосфора в расчет практически не влияет на полученные результаты для длин  $P-O$  связей и их отклонения от экспериментальных данных.

$PO_4$ -тетраэдр имеет шесть ребер, которые описывают связи  $O-O$ , но количество неэквивалентных  $O-O$  связей равно четырем, т.к. длины  $O_{(1)}-O_{(3)a}$  и  $O_{(1)}-O_{(3)b}$ , а также  $O_{(2)}-O_{(3)a}$  и  $O_{(2)}-O_{(3)b}$  равны между собой ( $O_{(3)a}$  и  $O_{(3)b}$  — первый и второй атомы третьей неэквивалентной позиции атома кислорода). Поэтому интересующих нас длин  $O-O$  связей будет всего четыре, а именно длины связей  $O_{(1)}-O_{(2)}$ ,  $O_{(1)}-O_{(3)}$ ,  $O_{(2)}-O_{(3)}$  и  $O_{(3)}-O_{(3)}$ . Данные таблицы 1 показывают, что приближение локальной плотности завышает длины ковалентных связей  $O-O$ .

Атомы кальция первой неэквивалентной позиции координированы девятью атомами кислорода, а именно, тремя атомами кислорода первой неэквивалентной позиции, тремя атомами  $O_{(2)}$  и тремя  $O_{(3)}$ . Для длин ионных связей  $Ca_{(1)}-O$  наблюдается тенденция расчетного занижения, т.е. все использованные нами методики давали значения для длин связей  $Ca_{(1)}-O_{(1)}$ ,  $Ca_{(1)}-O_{(2)}$  и  $Ca_{(1)}-O_{(3)}$  меньше, чем экспериментальные. При этом использование одновременных оптимизаций параметров решетки и положений атомов внутри элементарной ячейки приводило к гораздо худшему согласованию

эксперимента и расчета, чем релаксации при фиксированных параметрах элементарной ячейки. В целом, согласование между экспериментом и расчетами для длин  $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}$  связей при использовании всех вышеуказанных релаксаций при фиксированных параметрах элементарной ячейки, было очень хорошим.

Атом кальция второй неэквивалентной позиции координирован шестью атомами кислорода, атомом фтора и атомом фосфора. Последний в достаточной степени удален от  $\text{Ca}_{(2)}$  и находится на расстоянии  $3,0965 \text{ \AA}$ , т.е. взаимодействие между этими атомами очень слабое. Если для всех длин связей  $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}$  в рамках всех использованных нами методик было зафиксировано расчетное занижение, то для длин  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}$  это правило нарушается. Для связей  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(1)}$  и  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(3)}$  при использовании всех вышеупомянутых методик релаксаций при фиксированных параметрах решетки рассчитанные длины связей оказались меньше экспериментальных. С другой стороны, все использованные нами методики завышали длины связей  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(2)}$  и  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(3)б}$ . Аналогично длины связей  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(1)}$  и  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(3)}$  при применении одновременных релаксаций параметров решетки и положений атомов внутри элементарной ячейки получались больше, чем экспериментальные. Также следует отметить, что средние ошибки для длин связей  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}$  оказались больше, чем ошибки для связей  $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}$ , причем данный эффект был более ярко выражен для релаксаций при фиксированных параметрах решетки. Все использованные нами методики релаксаций, за исключением полнопотенциального ЛППВ + ЛО метода, располагали длины связей  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}$  в том же порядке по возрастанию, что и экспериментальные значения, а именно  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(3)} \rightarrow \text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(2)} \rightarrow \text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(3)б} \rightarrow \text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(1)}$ . Для полнопотенциального ЛППВ + ЛО метода длина связи  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(2)}$  оказалась больше длины  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(3)}$ , что не согласуется с экспериментом.

Атом фтора является ближайшим к атому  $\text{Ca}_{(2)}$  и находится на расстоянии  $2,3270 \text{ \AA}$ . Все использованные нами методики релаксаций занижали длину  $\text{Ca}_{(2)}\text{-F}$  связи, причем включение релаксации параметров элементарной ячейки существенно увеличивало отклонение от эксперимента для этой длины связи.

Самое большее отклонение от эксперимента зафиксировано для длин связей  $\text{Ca}_{(2)}\text{-P}$ . Все использованные нами методики приводили к отклонениям от эксперимента больше, чем 2%, при этом разница между методиками с включенными релаксациями параметров элементарной ячейки и релаксациями при фиксированных параметрах элементарной ячейки была небольшой. Также следует отметить, что использование всех вышеперечисленных методик не приводило к отклонениям для длины  $\text{Ca}_{(2)}\text{-P}$  связи больше, чем 3%, т.е. данные методики вписывались в общепринятые 2–3% отклонений от эксперимента, которые присущи приближению локальной плотности.

Длины  $\text{O}_{(x)}\text{-O}_{(y)}$  связей, где  $x, y = 1, 2, 3$  и обозначают номер неэк-

вивалентной позиции атома кислорода, а атомы  $O_{(x)}$  и  $O_{(y)}$  принадлежат различным  $PO_4$ -тетраэдрам рассчитаны в рамках вышеперечисленных методов, и их результаты отклонений относительно экспериментальных данных представлены в таблице 1. Они обозначены как  $O_{(x)}-O_{(y)c}$ , где индекс «с» обозначает, что атомы принадлежат различным кислородным тетраэдрам. Длины связей  $O_{(x)}-O_{(y)c}$  интересны из-за того, что именно они отображают характер и силу взаимодействий в тетраэдрической подсистеме. Согласно экспериментальным данным, кальциевый фтороапатит имеет пять связей  $O-O_{(соседний\ тетраэдр)}$ , которые меньше, чем  $3,1 \text{ \AA}$ , а именно связи  $O_{(1)}-O_{(1)c}$ ,  $O_{(1)}-O_{(3)c}$ ,  $O_{(2)}-O_{(3)c}$ ,  $O_{(2)}-O_{(2)c}$  и  $O_{(3)}-O_{(3)c}$ . Длины  $O-O_{(соседний\ тетраэдр)}$  немного больше, чем длины  $O-O$  отдельного  $PO_4$ -тетраэдра (в среднем на  $0,5 \text{ \AA}$ ), что свидетельствует о том, что  $O-O$  взаимодействие в пределах тетраэдров значительно сильнее, чем взаимодействие  $O-O_{(соседний\ тетраэдр)}$ . Самой короткой связью  $O-O_{(соседний\ тетраэдр)}$  есть связь  $O_{(1)}-O_{(1)c}$ , длина которой равна  $2,9307 \text{ \AA}$ . Использование всех вышеуказанных методик приводит к заниженным длинам связей  $O_{(x)}-O_{(y)c}$ . При этом включение релаксации параметров элементарной ячейки существенно увеличивает отклонения от эксперимента для этих длин связей.

Данные для теоретически рассчитанных параметров элементарной ячейки и отклонения для них от экспериментальных данных приведены в таблице 1. Мы видим, что все использованные нами методики занижали параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$ , при этом отклонение от эксперимента не превышало  $2,5\%$ . Это занижение, очевидно, вызвано применением приближения локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала. Самое лучшее согласование эксперимента и расчета зафиксировано для псевдопотенциальной методики с HGH-схемой, отклонение от эксперимента для параметров элементарной ячейки которой не превышало  $1\%$ . Самое худшее согласование зафиксировано для RAW-методики, при этом отклонение для нее от эксперимента не превышало общепринятых  $3\%$ , характерных для приближения локальной плотности.

Средние отклонения от эксперимента для длин всех связей, меньше  $3,1 \text{ \AA}$ , приведены в таблице 1. Эти отклонения практически не изменялись при переходе от одной методики, использующей релаксацию при фиксированных параметрах элементарной ячейки, к другой и равны  $0,7-0,8\%$ . С другой стороны, включение релаксации параметров элементарной ячейки немного увеличивает погрешность расчета в рамках каждой из методик.

Подводя итог релаксаций с помощью всех вышеуказанных методик в рамках приближения локальной плотности, можем сделать следующие выводы. Все используемые методики приводили к удовлетворительным результатам для всех длин связей, которые меньше  $3,1 \text{ \AA}$ . В целом результаты релаксаций при фиксированных

параметрах элементарной ячейки оказались значительно ближе к эксперименту, чем результаты, полученные с помощью одновременных релаксаций параметров решетки и положений атомов внутри элементарной ячейки. Также следует отметить, что для коротких длин связей, таких как P–O и O–O, характерно завышение длин связей для релаксаций в рамках приближения локальной плотности, а для длинных — занижение. Количественной оценкой точности полученных длин связей для одновременных релаксаций параметров решетки и положений атомов внутри элементарной ячейки может выступать отклонение от экспериментальных значений для теоретически рассчитанных параметров решетки в рамках каждой из методик. С другой стороны, точность всех релаксаций при фиксированных параметрах элементарной ячейки приблизительно одинакова, среднее отклонение от эксперимента для всех длин связей, которые меньше  $3,1 \text{ \AA}$ , составляет  $0,7\%$ .

С целью исключить ошибку релаксаций, связанную с применением приближения локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала, этот же комплекс релаксаций мы выполнили, используя обобщенное градиентное приближение. Поскольку результаты, полученные с помощью различных GGA-потенциалов, отличаются между собой незначительно, то мы выполнили релаксацию для одного потенциала в рамках обобщенного градиентного приближения, а именно использовали потенциал Пердю–Бурке–Эрнзерхофа, как наиболее распространенного (и дающего лучшие результаты) GGA-потенциала.

Результаты отклонений длин связей от экспериментальных данных для кальциевого фтороапатита приведены в табл. 2.

Критерий получения равновесных параметров элементарной ячейки и положений атомов внутри ячейки был тот же, что и для приближения локальной плотности, описанного выше. Ошибки (или отклонения от эксперимента) рассчитывались по формуле  $(l_{\text{теор}} - l_{\text{эксп}}) \cdot 100\% / l_{\text{эксп}}$ , где  $l_{\text{теор}}$  и  $l_{\text{эксп}}$  — теоретически рассчитанная и экспериментальная длины связей, аналогично до приближения локальной плотности.

Как и следовало ожидать, в рамках каждой из применяемых нами методик, длины P–O связей, полученные с помощью РВЕ-функционала, оказались немного больше, чем аналогичные для приближения локальной плотности. Поэтому для длин P–O связей в значительной степени характерно расчетное завышение. Лишь для длины P–O<sub>(1)</sub> связи в рамках псевдопотенциальной методики со схемой Трюллиер–Мартинса характерно занижение в пределах  $0,2\%$ . Так же как и для приближения локальной плотности, обобщенное градиентное приближение приводило к наибольшим отклонениям от эксперимента для длин связей P–O<sub>(3)</sub> (из всех P–O связей). Ошибка для нее превышала  $1\%$ . В целом, все полученные

длины связей в рамках обобщенного градиентного приближения оказались больше аналогичных, полученных в рамках приближения локальной плотности. Поэтому отклонения от эксперимента для Р–О связей при релаксациях в рамках обобщенного градиентного приближения оказались больше, чем для приближения локальной плотности.

Для длин О–О связей отдельного  $PO_4$ -тетраэдра также характерно некоторое завышение расчетами в рамках обобщенного градиентного приближения в сравнении с экспериментальными данными. Также как и для длин Р–О связей, для всех использованных нами методик теоретически рассчитанные длины О–О в рамках обобщенного градиентного приближения оказались больше, чем

**ТАБЛИЦА 2.** Отклонения от экспериментальных длин связей результатов структурных релаксаций в рамках обобщенного градиентного приближения для Са-ФАП.

Отклонение от эксперимента для данного типа связи, %	Метод структурной релаксации					
	Релаксации при фиксированных экспериментальных параметрах элементарной ячейки				Релаксации с одновременной минимизацией механического напряжения, действующего на элементарную ячейку	
	ЛППВ + ЛО	РАW	HGH	T-M	РАW	T-M
Р–O <sub>(1)</sub>	0,2	0,1	0,4	–0,2	0,4	–0,1
Р–O <sub>(2)</sub>	0,8	0,7	1,3	0,4	1,1	0,7
Р–O <sub>(3)</sub>	1,5	1,3	1,8	1,0	1,7	1,3
Среднее для Р–О	0,8	0,7	1,2	0,5	1,1	0,7
O <sub>(1)</sub> –O <sub>(2)</sub>	0,6	0,5	0,9	0,2	0,8	0,4
O <sub>(1)</sub> –O <sub>(3)</sub>	0,8	0,6	1,0	0,4	1,0	0,6
O <sub>(2)</sub> –O <sub>(3)</sub>	1,0	0,9	1,7	0,6	1,3	0,9
O <sub>(3)</sub> –O <sub>(3)</sub>	1,7	1,5	1,7	1,2	1,8	1,4
Среднее для О–О	1,0	0,9	1,3	0,6	1,2	0,8
Са <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)</sub>	–0,6	–0,4	–0,2	–0,4	0,8	0,2
Са <sub>(1)</sub> –O <sub>(2)</sub>	–0,3	–0,2	–0,6	–0,3	0,9	0,3
Са <sub>(1)</sub> –O <sub>(3)</sub>	–0,6	–0,5	0,0	–0,4	1,2	0,9
Среднее для Са <sub>(1)</sub> –О	0,5	0,4	0,3	0,4	1,0	0,5
Са <sub>(2)</sub> –O <sub>(3)</sub>	0,0	–0,1	–0,3	0,2	1,6	1,0
Са <sub>(2)</sub> –O <sub>(2)</sub>	–1,4	–0,8	–0,5	–0,8	0,6	0,1
Са <sub>(2)</sub> –O <sub>(3)б</sub>	–1,6	–1,3	–2,0	–1,7	–0,6	–1,4
Са <sub>(2)</sub> –O <sub>(1)</sub>	0,1	–0,7	–0,8	0,1	3,2	3,3

Продолжение Табл. 2.

Отклонение от эксперимента для данного типа связи, %	Метод структурной релаксации					
	Релаксации при фиксированных экспериментальных параметрах элементарной ячейки				Релаксации с одновременной минимизацией механического напряжения, действующего на элементарную ячейку	
	ЛШПВ + ЛО	PAW	HGH	T-M	PAW	T-M
Среднее для Ca <sub>(2)</sub> -O	0,8	0,7	0,9	0,7	1,5	1,5
Ca <sub>(2)</sub> -F	-0,9	-1,2	-1,2	-1,1	0,6	0,2
O <sub>(1)</sub> -O <sub>(1)c</sub>	-1,4	-1,0	-0,7	-1,0	0,7	0,2
O <sub>(1)</sub> -O <sub>(3)c</sub>	-0,8	-0,9	-1,1	-0,5	1,6	1,1
O <sub>(2)</sub> -O <sub>(3)c</sub>	-1,1	-0,9	-0,9	-0,8	1,1	0,8
O <sub>(2)</sub> -O <sub>(2)c</sub>	-1,9	-1,0	-1,7	-1,3	-0,1	-0,6
O <sub>(3)</sub> -O <sub>(3)c</sub>	-1,1	-1,3	-2,1	-1,3	0,6	0,0
Среднее для O-O <sub>c</sub>	1,3	1,0	1,3	1,0	0,8	0,5
Ca <sub>(2)</sub> -P	-2,5	-1,2	-1,8	-1,6	-0,6	-1,3
параметр решетки <i>a</i>	—	—	—	—	1,6	1,2
параметр решетки <i>c</i>	—	—	—	—	0,9	0,3
Среднее для всех связей	0,7	0,6	0,8	0,5	1,0	0,7

соответствующие в рамках приближения локальной плотности. Поэтому для длин O-O-связей приближение локальной плотности дает результаты более близкие к экспериментальным, чем обобщенное градиентное приближение.

Все использованные нами релаксации при фиксированных параметрах элементарной ячейки приводили к длинам связей Ca<sub>(1)</sub>-O меньше, чем экспериментальные. С другой стороны, включение релаксации параметров элементарной ячейки для каждой из использованных нами методик приводило к увеличению теоретически рассчитанных длин Ca<sub>(1)</sub>-O-связей, что приводит к завышению длин Ca<sub>(1)</sub>-O-связей в сравнении с экспериментальными значениями. При этом средние отклонения от экспериментальных данных длин связей Ca<sub>(1)</sub>-O для всех использованных нами методик в рамках обобщенного градиентного приближения оказались меньше, чем аналогичные для релаксаций в рамках приближения локальной плотности.

Теоретически рассчитанные параметры элементарных ячеек для всех использованных нами методик оказались больше, чем экспериментальные. Это правило является следствием применения

обобщенного градиентного приближения и не зависит от типа применяемой методики. При этом отклонения от экспериментальных параметров элементарной ячейки зафиксированы меньше, чем аналогичные для релаксаций в рамках приближения локальной плотности.

Средние ошибки для длин связей кальциевого фтороапатита оказались немного меньше (в пределах 0,1–0,2%), чем аналогичные при применении приближения локальной плотности для всех используемых нами релаксаций при фиксированных параметрах элементарной ячейки. С другой стороны, результаты одновременных релаксаций параметров решетки и положений атомов внутри элементарной ячейки оказались значительно ближе к экспериментальным для обобщенного градиентного приближения в сравнении с результатами приближения локальной плотности. Примечательны две особенности: во-первых, теоретически рассчитанные параметры элементарных ячеек в рамках обобщенного градиентного приближения оказались ближе к экспериментальным, чем при применении приближения локальной плотности. Во-вторых, приближение локальной плотности занижает параметры элементарной ячейки, а обобщенное градиентное приближение их завышает. Поскольку для большинства длин связей, которые меньше 3,1 Å, для релаксаций при фиксированных параметрах элементарной ячейки характерно занижение в сравнении с экспериментальными значениями, то тот факт, что обобщенное градиентное приближение завышает параметры элементарной ячейки, приводит к уменьшению ошибок при одновременной релаксации параметров элементарной ячейки и положений атомов внутри элементарной ячейки.

В дальнейшем для анализа атомной структуры исследуемых апатитов применялась полнопотенциальная ЛППВ + ЛЮ методика в рамках обобщенного градиентного приближения, используя обменно-корреляционный потенциал в виде приближения Пердью-Бурке-Эрнзерхофа. Расчет атомной структуры апатитов выполнялся при фиксированных, экспериментальных параметрах элементарных ячеек. Результаты таких структурных релаксаций для апатитов вида  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , где  $Me = Ca$  и  $Cd$ , а  $X = F, Cl, Br$ , приведены в табл. 3. Для этих соединений релаксация выполнялась в рамках пространственной группы  $R\bar{6}_3/m$ . Результаты расчетов длин связей для кальциевого и кадмиевого гидроксоапатитов приводятся отдельно (табл. 4) в силу того, что для них при релаксации использовалась пространственная группа  $R\bar{6}_3$ .

Данные таблиц убедительно показывают, что для всех исследованных нами кальциевых апатитов длины P–O-связей на шкале длин располагаются в одном и том же порядке, а именно, длина  $P-O_{(1)}$  < длины  $P-O_{(3)}$  < длины  $P-O_{(2)}$ . Такая общая тенденция для длин связей всех исследуемых нами кальциевых апатитов свидетель-

ТАБЛИЦА 3. Длины связей апатитов  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , где  $Me = Ca$  и  $Cd$ , а  $X = F, Cl, Br$ .

Тип и длина связи, Å	Соединение					
	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$Ca_{10}(PO_4)_6Br_2$	$Cd_{10}(PO_4)_6F_2$	$Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$Cd_{10}(PO_4)_6Br_2$
P–O <sub>(1)</sub>	1,5507	1,5495	1,5529	1,5539	1,5460	1,5133
P–O <sub>(2)</sub>	1,5617	1,5643	1,5676	1,5700	1,5815	1,5160
P–O <sub>(3)</sub>	1,5544	1,5521	1,5535	1,5429	1,5462	1,4920
O <sub>(1)</sub> –O <sub>(2)</sub>	2,5684	2,5597	2,5583	2,5811	2,5891	2,4089
O <sub>(1)</sub> –O <sub>(3)</sub>	2,5628	2,5861	2,5952	2,5587	2,5753	2,5018
O <sub>(2)</sub> –O <sub>(3)</sub>	2,5194	2,4818	2,4808	2,5161	2,4970	2,4277
O <sub>(3)</sub> –O <sub>(3)</sub>	2,5017	2,5216	2,5277	2,4743	2,4877	2,4512
$Me_{(1)}$ –O <sub>(1)</sub>	2,3936	2,4102	2,4370	2,3302	2,3321	2,1632
$Me_{(1)}$ –O <sub>(2)</sub>	2,4483	2,3963	2,3889	2,4075	2,3954	2,1976
$Me_{(1)}$ –O <sub>(3)</sub>	2,8060	2,7712	2,7916	2,8153	2,8551	2,4998
$Me_{(2)}$ –O <sub>(3)</sub>	2,3413	2,3057	2,2993	2,2172	2,2119	2,0548
$Me_{(2)}$ –O <sub>(2)</sub>	2,3561	2,2497	2,2343	2,3337	2,2559	2,0403
$Me_{(2)}$ –O <sub>(3b)</sub>	2,4711	2,5109	2,5444	2,4348	2,4594	2,4238
$Me_{(2)}$ –O <sub>(1)</sub>	2,7221	2,9843	3,1065	2,6220	3,0564	2,2145
$Me_{(2)}$ –X	2,3063	2,5887	2,6926	2,2821	2,5320	2,3546
O <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)c</sub>	2,8909	3,0288	3,0946	2,8261	2,9346	2,5269
O <sub>(1)</sub> –O <sub>(3)c</sub>	2,9439	3,0024	3,0594	2,8210	2,9581	2,6532
O <sub>(2)</sub> –O <sub>(3)c</sub>	2,9324	2,9150	2,9486	2,9526	3,0341	2,5226
O <sub>(2)</sub> –O <sub>(2)c</sub>	3,0490	2,8841	2,8716	3,0340	3,0117	2,5562
O <sub>(3)</sub> –O <sub>(3)c</sub>	3,0757	3,1782	3,2369	2,9348	3,0341	2,6772
$Me_{(2)}$ –Z	3,0965	3,0651	3,0953	3,0113	3,0248	2,9278

ствует о том, что замещения анионов на винтовых осях шестого порядка существенно не изменяют пространственную ориентацию  $PO_4$ -тетраэдров. Вышеуказанное правило для кадмиевых апатитов не выполняется. Так, например, для кадмиевых хлорапатита и бромапатита длина связи P–O<sub>(1)</sub> больше, чем P–O<sub>(3)</sub>.

При замещениях анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка, для атомов металла были зафиксированы следующие тенденции. Установлено, что длины  $Me_{(1)}$ –O<sub>(1)</sub> увеличиваются по мере уменьшения электроотрицательности аниона, расположенного на винтовой оси шестого порядка. Исключение составляет кадмиевый бромапатит в силу того, что он принадлежит к другой структурной группе. Для связей  $Me_{(1)}$ –O<sub>(2)</sub> зафиксирована обратная картина: дли-

ны  $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$  ( $\text{Cd}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$  для кадмиевых апатитов) уменьшаются по мере уменьшения электроотрицательности аниона  $X$ .

Отток электронного заряда с атомов кальция на атомы кислорода для кальциевых апатитов больше, чем отток с атомов кадмия на атомы кислорода кадмиевых апатитов. Поэтому логично ожидать, что длины связей  $\text{Ca-O}$  будут меньше, чем  $\text{Cd-O}$ . Тем не менее, данные таблиц 3 и 4 показывают, что длины  $\text{Ca-O}$  кальциевых апатитов приблизительно равны аналогичным длинам  $\text{Cd-O}$  кадмиевых апатитов. Так, например, длины  $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$  и  $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$  кальциевых апатитов, а также длины  $\text{Cd}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$  и  $\text{Cd}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$  кадмиевых апатитов приблизительно равны 2,4 Å. С другой стороны, длины связей  $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$  для кальциевых апатитов больше, чем длины  $\text{Cd}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$  для кадмиевых, а длины связей  $\text{Ca}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$  больше, чем длины  $\text{Cd}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$ . При этом разница между этими длинами незначительная и не превышает 0,05 Å.

ТАБЛИЦА 4. Длины связей кальциевого и кадмиевого гидроксоапатита.

Тип связи, длина, Å	Соединение	
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
$\text{P-O}_{(1)}$	1,5567	1,5546
$\text{P-O}_{(2)}$	1,5647	1,5693
$\text{P-O}_{(3)}$	1,5615	1,5500
$\text{P-O}_{(4)}$	1,5595	1,5433
$\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$	2,5825	2,5808
$\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(3)}$	2,5709	2,5398
$\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(4)}$	2,5794	2,5800
$\text{O}_{(2)}\text{-O}_{(4)}$	2,5054	2,4837
$\text{O}_{(2)}\text{-O}_{(3)}$	2,5193	2,5480
$\text{O}_{(3)}\text{-O}_{(4)}$	2,5267	2,4913
$\text{Me}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$	2,4053	2,3748
$\text{Me}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$	2,4499	2,4965
$\text{Me}_{(1)}\text{-O}_{(3)}$	3,9377	3,8970
$\text{Me}_{(1)}\text{-O}_{(4)}$	2,7595	2,6622
$\text{Me}_{(2)}\text{-O}_{(1)}$	2,3878	2,3019
$\text{Me}_{(2)}\text{-O}_{(2)}$	2,4225	2,3606
$\text{Me}_{(2)}\text{-O}_{(3)}$	2,8225	2,9609
$\text{Me}_{(2)}\text{-O}_{(4)}$	3,9404	3,8858

Продолжение Табл. 4.

Тип связи, длина, Å	Соединение	
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
$Me_{(3)}-O_{(4)}$	2,3311	2,2348
$Me_{(3)}-O_{(2)}$	2,3334	2,3238
$Me_{(3)}-O_{(3)}$	2,3479	2,2468
$Me_{(3)}-O_{(\text{OH})}$	2,3582	2,3261
$Me_{(3)}-O_{(3)\text{b}}$	2,4540	2,3939
$Me_{(3)}-O_{(4)\text{b}}$	2,4898	2,5378
$Me_{(3)}-H$	2,6327	2,6354
$Me_{(3)}-O_{(1)}$	2,7515	2,6345
$O_{(\text{OH})}-H$	0,9717	0,9722
$O_{(1)}-O_{(1)\text{c}}$	2,8967	2,8366
$O_{(1)}-O_{(4)\text{c}}$	2,9244	2,7685
$O_{(1)}-O_{(3)\text{c}}$	2,9530	2,9218
$O_{(2)}-O_{(3)\text{c}}$	2,9313	2,9729
$O_{(2)}-O_{(4)\text{c}}$	2,9243	2,9747
$O_{(2)}-O_{(2)\text{c}}$	2,9781	3,0624
$O_{(3)}-H$	3,0577	2,8447
$O_{(4)}-H$	2,9450	2,9860
$O_{(4)}-O_{(3)\text{c}}$	3,0387	2,9123

На изменение длин связей  $Me_{(2)}-O$  при замещениях всех анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка, влияют следующие факторы. Во-первых, атомы кальция (кадмия для кадмиевых апатитов) второй неэквивалентной позиции координированы различными анионами  $X$ . Поэтому увеличение электроотрицательности анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка, приводит к увеличению оттока электронного заряда с анионов  $X$  на атомы металла второй неэквивалентной позиции, которое должно привести к уменьшению оттока электронного заряда с атомов  $Me_{(2)}$  на ближайшие атомы кислорода. Последний факт должен привести к увеличению длин связей  $Me_{(2)}-O$ .

Во-вторых, увеличение электроотрицательности анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка, сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки, а, следовательно, уменьшением всех длин связей, в том числе и длин  $\text{Ca}_{(2)}-O$  ( $\text{Cd}_{(2)}-O$

для кадмиевых апатитов). Как мы видим, вышеуказанные два фактора конкурируют между собой, поэтому величину длины конкретной  $Me_{(2)}-O$  связи определяет то, какой из факторов будет доминирующим. Данные таблицы показывают, что для коротких длин связей  $Ca_{(2)}-O$ , а именно, связей  $Me_{(2)}-O_{(3)}$  и  $Me_{(2)}-O_{(2)}$  доминирующим является первый фактор. Поэтому зафиксирована тенденция уменьшения длин связей  $Me_{(2)}-O_{(3)}$  и  $Me_{(2)}-O_{(2)}$  по мере уменьшения электроотрицательности анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка. С другой стороны, для более длинных связей  $Ca_{(2)}-O_{(3)b}$  и  $Ca_{(2)}-O_{(1)}$  ( $Cd_{(2)}-O_{(3)b}$  и  $Cd_{(2)}-O_{(1)}$  для кадмиевых апатитов) доминирующим является второй фактор. Более того, увеличение длины связи  $Me_{(2)}-O_{(1)}$  при уменьшении электроотрицательности анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка, оказывается существенным. Так, например, замещение всех атомов фтора на атомы хлора в структуре кальциевого фтороапатита сопровождается увеличением длины связи  $Ca_{(2)}-O_{(1)}$  на  $0,36 \text{ \AA}$ .

Для длин связей  $Me_{(2)}-X$  зафиксирована следующая тенденция. Расстояние  $Ca_{(2)}-X$  уменьшается по мере увеличения электроотрицательности анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка. Это же правило справедливо для кадмиевых апатитов и длин связей  $Cd_{(2)}-X$ , за исключением кадмиевого бромапатита. Аналогично для всех атомов  $X$  и для всех типов исследуемых апатитов, за исключением бромапатитов, длины связей  $Ca_{(2)}-X$  оказались меньше, чем аналогичные  $Cd_{(2)}-X$ , при этом разница этих значений оказалась небольшой и не превышала  $0,06 \text{ \AA}$ .

Длины  $O-O_{(\text{соседний тетраэдр})}$  определяют взаимодействие тетраэдров между собой. В таблицах 3 и 4 приведены длины связей  $O-O_{(\text{соседний тетраэдр})}$ , которые меньше, чем  $3,1 \text{ \AA}$ . Таких связей всего пять:  $O_{(1)}-O_{(1)c}$ ,  $O_{(1)}-O_{(3)c}$ ,  $O_{(2)}-O_{(3)c}$ ,  $O_{(2)}-O_{(2)c}$  и  $O_{(3)}-O_{(3)c}$ . Для различных апатитов ряда  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , где  $Me = Ca$  и  $Cd$ , а  $X = F, Cl, Br$ , характерно различное расположение по возрастанию на шкале длин вышеуказанных связей, что свидетельствует о том, что как замена всех атомов кальция на атомы кадмия, так и замена всех анионов  $X$  на анионы другого типа в структуре кальциевых апатитов приводит к пространственной переориентации  $PO_4$ -тетраэдров друг относительно друга. Тем не менее, для апатитов ряда  $Me_{10}(PO_4)_6X_2$ , где  $Me = Ca$  и  $Cd$ , а  $X = F, Cl, Br$  самой короткой связью  $O-O_{(\text{соседний тетраэдр})}$  есть  $O_{(1)}-O_{(1)c}$ . Таким образом, взаимодействие между тетраэдрическими комплексами осуществляется преимущественно посредством взаимодействий  $O_{(1)}-O_{(1)c}$ .

#### 4. ВЫВОДЫ

Рассчитаны длины связей кальциевого фтороапатита тремя методами в рамках теории функционала плотности (полнопотенциаль-

ным ЛППВ + ЛО, псевдопотенциальным с плоскими волнами в качестве базиса и RAW-методами) и обменно-корреляционными потенциалами (в рамках приближения локальной плотности и обобщенного градиентного приближения). Средние отклонения от эксперимента для всех длин связей, которые меньше 3,1 Å, практически не меняются при переходе от одной методики, использующей релаксацию при фиксированных параметрах элементарной ячейки, к другой и равны 0,7–0,8%. Включение релаксации параметров элементарной ячейки немного увеличивает погрешность расчета в рамках каждой из методик.

Для коротких длин связей, таких как P–O и O–O, характерно завышение длин связей для релаксаций в рамках приближения локальной плотности, а для длинных — занижение.

Средние ошибки для длин связей кальциевого фтороапатита оказались немного меньше (в пределах 0,1–0,2%), чем аналогичные при применении приближения локальной плотности для всех используемых нами релаксаций при фиксированных параметрах элементарной ячейки. С другой стороны, результаты одновременных релаксаций параметров решетки и положений атомов внутри элементарной ячейки оказались значительно ближе к экспериментальным для обобщенного градиентного приближения в сравнении с результатами приближения локальной плотности.

Установлено, что длины  $Me_{(1)}-O_{(1)}$  увеличиваются по мере уменьшения электроотрицательности аниона, расположенного на винтовой оси шестого порядка. Исключение составляет кадмиевый бромапатит в силу того, что он принадлежит к другой группе симметрии. Для связей  $Me_{(1)}-O_{(2)}$  зафиксирована обратная картина: длины  $Ca_{(1)}-O_{(2)}$  ( $Cd_{(1)}-O_{(1)}$  для кадмиевых апатитов) уменьшаются по мере уменьшения электроотрицательности аниона X. Длины связей  $Me_{(2)}-X$  продемонстрировали следующее: расстояние  $Ca_{(2)}-X$  уменьшается по мере увеличения электроотрицательности анионов, расположенных на винтовых осях шестого порядка. Это же правило справедливо для кадмиевых апатитов и длин связей  $Cd_{(2)}-X$ , за исключением кадмиевого бромапатита. Аналогично для всех атомов X и для всех типов исследуемых апатитов, за исключением бромапатитов, длины связей  $Ca_{(2)}-X$  оказались меньше, чем аналогичные  $Cd_{(2)}-X$ , при этом разница этих значений оказалась небольшой и не превышала 0,06 Å.

Показано, что взаимодействие между тетраэдрическими комплексами осуществляется преимущественно посредством взаимодействий  $O_{(1)}-O_{(1)}$ .

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Calderin, M. J. Stott, and A. Rubio, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 13: 134106 (2003).

2. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**: 5188 (1976).
3. M. Fuchs and M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.*, **119**: 67 (1999).
4. C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Phys. Rev. B*, **58**: 3641 (1998).
5. M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin et al., *Mat. Science*, **42**: 337 (2008).
6. X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade et al., *Computer Phys. Commun.*, **180**: 2582 (2009).
7. X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete et al., *Computer Phys. Commun.*, **220**: 558 (2005).
8. A. Dal Corso and R. Resta, *Phys. Rev. B*, **50**: 4327 (1994).