

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ПОГОСОВА МАРИАМ АЛЕКСАНДРОВНА

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ
КАЛЬЦИЕВЫХ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА С
ЧАСТИЧНЫМ КАТИОННЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Казин П.Е.

Москва - 2015

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Литературный обзор	8
2.1. Неорганические пигменты.....	8
2.1.1. Неорганические пигменты - ретроспектива	8
2.1.2. Особенность желтых пигментов	10
2.1.3. Взаимосвязь кристаллической структуры с пигментными характеристиками	13
2.2. Структура апатита	14
2.3. Различные состояния внутриканального кислорода кальциевых апатитов	20
2.3.1. Оксиапатиты – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1-\delta}\square_\delta$	20
2.3.2. Апатиты с повышенным содержанием кислорода	20
2.3.3. Пероксиапатиты – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_{1-\delta}(\text{OH})_{2\delta}$	21
2.3. Частичное катионное замещение в кальциевом гидроксиапатите	23
2.3.1. Замещение кальция на элементы I группы.....	24
2.3.1.1. Замещение Ca^{2+} на Na^{1+}	24
2.3.1.2. Замещение Ca^{2+} на K^{1+}	25
2.3.1.3. Замещение Ca^{2+} на Ag^{1+}	26
2.3.2. Замещение кальция на элементы II группы	27
2.3.2.1. Замещение Ca^{2+} на Mg^{2+} и Zn^{2+}	27
2.3.2.2. Замещение Ca^{2+} на Sr^{2+}	29
2.3.2.3. Замещение Ca^{2+} на Cd^{2+}	29
2.3.3. Замещение кальция на элементы III группы	30
2.3.3.1. Замещение Ca^{2+} на Y^{3+}	30
2.3.3.2. Замещение Ca^{2+} на In^{3+}	32
2.3.3.3. Замещение Ca^{2+} на La^{3+}	33
2.3.4. Замещение кальция на элементы IV группы.....	34
2.3.4.1. Замещение Ca^{2+} на Pb^{2+}	34
2.3.5. Замещение кальция на элементы V группы	35
2.3.5.1. Замещение Ca^{2+} на Bi^{3+}	35
2.3.6. Замещение кальция на лантаноиды.....	35
2.3.6.1. Замещение Ca^{2+} на Eu^{3+}	37
2.3.7. Замещение внутриканального H^+ на Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+}	44
2.4. Практическое применение материалов со структурой апатита.	45
2.5. Методы получения апатитов	47
2.5.1. «Мокрые» методы синтеза.....	48

2.5.2. Твердофазный синтез	48
2.5.3. Специфические методы синтеза.....	49
2.6. Медьсодержащие апатиты.....	51
3. Экспериментальная часть.....	59
3.1. Подготовка реагентов.....	60
3.2. Синтез.....	60
3.3. Методы исследования полученных материалов.....	61
4. Обсуждение результатов	67
4.1. Синтез и исследование кальциевого гидроксиапатита.....	67
4.1.1. Синтез в атмосфере воздуха	67
4.1.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C	72
4.1.3. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 900°C	73
4.2. Синтез и исследование кальций-висмутовых гидроксиапатитов.....	76
4.2.1. Синтез в атмосфере воздуха	77
4.2.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1000°C	84
4.2.3. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 900°C	86
4.3. Синтез и исследование кальций-лантановых гидроксиапатитов	89
4.3.1. Синтез в атмосфере воздуха	91
4.3.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C	94
4.4. Синтез и исследование кальций-европиевых гидроксиапатитов	97
4.4.1. Синтез в атмосфере воздуха	97
4.4.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C	108
4.4.3. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 900°C	111
4.6. Синтез и исследование кальций-иттриевых гидроксиапатитов	113
4.6.1. Синтез в атмосфере воздуха	114
4.6.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C	118
4.7. Синтез и исследование кальций-литиевых гидроксиапатитов	120
4.7.1. Синтез в атмосфере воздуха	122
4.7.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C	127
4.9. Сравнительный анализ полученных материалов	130
5. Выводы.....	147
5. Список литературы	148
6. Приложение	163

1. Введение

Актуальность проблемы: На протяжении тысяч лет пигменты различной природы являются элементом жизни человека [1, 2]. На сегодняшний день известно множество пигментов разнообразных оттенков, однако, цвет – не единственный критерий выбора того или иного пигмента. Низкая токсичность - чрезвычайно важный фактор на всех этапах существования пигмента: от синтеза до утилизации. Повышенная токсичность является особой проблемой для пигментов желто-красной гаммы, значительная часть которых основана на соединениях свинца, кадмия и хрома [1, 3]. Однако ввиду высоких цветовых, общих пигментных характеристик и, что немаловажно, низкой стоимости, им до сих пор трудно найти замену [1, 3].

Относительно недавно, в 2001 году, был открыт новый тип пигментов на основе стронциевого гидроксиапатита, легированного ионами меди и окрашенного в яркий фиолетовый цвет [4]. Было установлено, что ионы меди занимают внутриканальную позицию водорода в структуре гидроксиапатита. Появление окраски связано с наличием небольшой доли внутриканальной меди в степени окисления +3, присутствующей в форме линейного аниона $[O-Cu-O]^-$ [5]. Интенсивность полученной окраски пропорциональна количеству Cu^{3+} и ее можно варьировать путем изменения условий термообработки [4]. Позднее были синтезированы медьсодержащие кальциевый и бариевый гидроксиапатиты, окрашенные в малиновый и голубой цвета соответственно. С уменьшением ионного радиуса катиона в ряду $Ba - Sr - Ca$ ($1.35 - 1.18 - 1.00 \text{ \AA}$ соответственно [6]) наблюдается гипсохромный сдвиг основной полосы поглощения спектров диффузного отражения и смещение окраски медьсодержащих апатитов от голубой через фиолетовую к малиновой [7, 8]. Окраска медьсодержащих гидроксиапатитов стабильна и атмосфероустойчива, в связи с чем некоторые материалы уже нашли свое применение в качестве пигментов [9].

В связи с вышесказанным, большой фундаментальный и практический интерес представляет собой разработка методов направленного изменения окраски медьсодержащих гидроксиапатитов, особенно в оранжево-желтую область. Малиновая окраска медьсодержащего кальциевого гидроксиапатита ближе всего к оранжево-желтой области спектра по сравнению с фиолетовым стронциевым и голубым бариевым гидроксиапатитами. Более того, кальциевый гидроксиапатит является абсолютно нетоксичной (биосовместимой и биорезорбируемой) матрицей, обладающей низкой стоимостью [10-25]. В отличие от пигментов на основе соединений свинца, кадмия и хрома, для достижения интенсивной окраски необходимо использование очень малых количеств меди (менее 4 массовых процентов). При этом ПДК меди в 1000 раз больше, чем ПДК кадмия и более чем в 33 раза больше, чем ПДК свинца [26]. Таким образом, токсичность пигментов на основе медьсодержащего кальциевого

гидроксиапатита должна быть существенно ниже, чем у распространенных неорганических желтых пигментов на основе соединений свинца, кадмия и хрома.

Целью данной диссертационной работы является установление характера влияния катионного (М) замещения на спектры поглощения (в видимой, ближней УФ и ИК областях) медьсодержащих гидроксиапатитов $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ и синтез соединений с контролируемой окраской.

Для достижения указанной цели в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез медьсодержащих апатитов с катионным замещением.
2. Идентификация и физико-химическая характеристика полученных соединений.
3. Определение влияния состава и условий синтеза на следующие факторы.
 - Образование фазы апатита.
 - Внедрение ионов меди в структуру апатита и занимаемые ими позиции.
 - Спектры поглощения в ближней ИК, видимой и УФ областях.

В качестве **объектов исследования** в данной работе были выбраны медьсодержащие кальциевые гидроксиапатиты состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ где $\text{M} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Li}^+$; $x = 0 - 2$; $y = 0 - 0.6$.

Научная новизна работы состоит в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

1. Впервые синтезированы медьсодержащие соединения на основе гидроксиапатита состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ где $\text{M} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$; $x = 0.4 - 1.9$; $y = 0.01 - 0.6$; $\text{Ca}_{10-\zeta}\text{Li}_{\zeta}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-(x-\zeta)-\delta}\text{Li}_{(x-\zeta)}\text{Cu}_{y0}$ $x = 0.41 - 0.46$; $y = 0 - 0.6$.
2. Установлен характер влияния легирования на основной хромофор пигмента, отвечающий за малиновый оттенок.
3. Впервые идентифицирован хромофор нового типа, отвечающий за желтый оттенок соединений.
4. Установлены взаимосвязи между: химическим составом и условиями термообработки (температура, атмосфера); кристаллической структурой; спектрами поглощения в УФ-Видимой и ближней ИК-областях, а также спектрами КР; формированием хромофоров.

Практическая ценность данной работы

Выявленные и систематизированные в работе свойства медьсодержащих кальциевых гидроксиапатитов с частичным катионным замещением в широком диапазоне химических составов расширяют способы контролирования окраски. В работе было установлено формирование хромофора нового типа, отвечающего за желтый оттенок полученных

материалов. Это открывает новые возможности для разработки альтернативных и менее токсичных пигментов желтой гаммы. В работе было установлено наличие особой, нетипичной для большинства соединений европия, люминесценции у медьсодержащего кальциевого гидроксипатита, легированного европием. Наличие люминесцентных свойств может оказывать позитивное влияние на спектры окраски, за счет подавления малинового оттенка, а также расширить области применения пигментов на основе подобных материалов.

Вклад автора в разработку проблемы

В основу данной диссертации положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в период с 2011 по 2014 годы, включающие синтез всех исследованных образцов, их идентификацию, физико-химическую характеристику (включающую исследование кристаллической структуры и спектральных характеристик в УФ, видимой и ближней ИК областях). Работа была выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты первого курса Химического факультета Калачев И., Соколова Е., Петрищев А., Провоторов Д., выполнявшие курсовые работы под руководством автора.

Рентгеновские дифракционные измерения на D8 Bruker ASX были выполнены научной группой под руководством проф. Роберта Диннебира (институт Макса Планка по исследованию твердого тела, Штутгарт, Германия). Измерения спектров КР были выполнены к.х.н., доцентом Елисеевым А.А. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также измерение характеристических потерь энергии электронов были выполнены к.х.н. Егоровым А.В. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии, а также рентгеноспектрального микроанализа были проведены аспирантом Росляковым И.В.

Публикации и апробации работы

Результаты работы были представлены на X, XI, XII, XIII конференциях молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Звенигород, 2010, 2011, 2012, 2014); XVIII, XIX, XX Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2011, 2012, 2013); V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011); VI, VIII Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Менделеев» (Санкт-Петербург, 2012, 2014); Всероссийская конференция для молодых ученых с международным участием «Лебедев» (Санкт-Петербург, 2014); II Всеукраинской конференции молодых ученых с международным участием «Современное материаловедение:

материалы и технологии» (Киев 2011), международной конференции E-MRS Spring Meeting (Ницца, 2011).

Материалы диссертационной работы опубликованы в 17 работах, в том числе в 3 статьях в российских и зарубежных научных журналах, 1 монографии и 13 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

2. Литературный обзор.

2.1. Неорганические пигменты

Прежде, чем приступить к описанию неорганических пигментов, истории их открытия и развития их производств, следует дать определение основным понятиям [1]:

- ✓ *Пигмент* - красящее вещество, не растворяющееся в пленкообразователе;
- ✓ *Краситель* – красящее вещество, растворяющееся в пленкообразователе;
- ✓ *Пленкообразователь* – связующее, способное при нанесении на поверхность образовывать прочную пленку, обладающую высокой адгезией к подложке;
- ✓ *Краска* – суспензия пигмента в пленкообразователе;

2.1.1. Неорганические пигменты - ретроспектива

Неорганические пигменты стали частью жизни человека очень давно. Самым древним известным сегодня наскальным рисункам около сорока тысяч лет (рисунок 1) [2]. В те далекие времена в качестве пигментов использовались уголь, мел и цветные земли.



Рисунок 1. Фрагмент рисунка, найденного в Кантабрия, пещера Эль Кастильо, Испания [2].

Исследования памятников культуры древнего Египта установили, что за 2000 лет до н.э. использовались как естественные, так и синтетические пигменты. В качестве красных пигментов использовалась *киноварь* (HgS), *прокаленная охра* (Fe_2O_3) и *пурпур* (6,6'-диброминдиго). В качестве синих и зеленых пигментов применялись силикаты меди, обладающие высокой светостойкостью и устойчивостью к агрессивным средам кислот и щелочей. Темно-синяя глазурь того времени содержала оксид кобальта (CoO) [1].

Метод производства *свинцовых белил* ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) был впервые описан греческим врачом Диоскоридом в IV в. до н.э. К началу н.э. производство данного пигмента выросло до промышленных масштабов [1].

В I в. н.э. римский натуралист Плиний описал пожар в гавани Пирея, в огне которого погибло несколько бочек свинцовых белил. Этот инцидент привел к случайному открытию метода получения *свинцового сурика* (Pb_2PbO_4). Примерно в то же время проводилась разработка методов производства пигментов путем размола цветных минералов и земель [1].

В некоторых памятниках древнерусской письменности – «указах» и «уставах» - XIII-XVII веков, приводятся описания способов производства различных пигментов и областей их применения. Авторы этих инструкций зачастую были хорошо осведомлены о свойствах пигментов. Так, учитывая особенность киновари чернеть на свету, епископ Никтарий рекомендовал: «...киноварем писать внутрь церкви, а извне не писать, потому что почернеет... вне церкви писать за киноварью место вохрой горелую...». Уже в те годы было известно о токсичности некоторых пигментов. Так, известен труд «Чем помогать себе от ядов, имеющих происхождение от меди и яров». В соответствии с содержанием расходных книг Оружейной палаты, производство пигментов на Руси развивалось быстрыми темпами [1].

В начале XVIII в. был впервые получен синий пигмент *берлинская лазурь* или *милори* ($KFe[Fe(CN)_6]$). В конце XVIII в. – способ производства *зелени Шееле* ($CuHAsO_3$). *Хромовокислый свинец* ($PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$) желтого цвета был впервые описан в 1797 году. Его промышленное производство в качестве пигмента началось уже в 1818 [1].

На рубеже XVIII-XIX вв. было предложено заменить свинцовые белила безвредными цинковыми, которые применялись в качестве лекарственного средства. В середине XIX в. Де-Дуэт открыл способ получения белого пигмента *литопона* ($ZnS \cdot BaSO_4$). Промышленное производство литопона началось в 1874 году. К началу XX века объемы его производства превысили производство других белых пигментов. Начало XX века ознаменовалось открытием способа производства *титановых белил* (TiO_2), высокая востребованность которых не угасла до сих пор [1].

Раньше, основной задачей пигментов было удовлетворение тех или иных эстетических запросов. В XX веке к пигментам стали прибавляться все новые требования, такие как модификация и защита обработанной поверхности, антигрибковый и антиплесневый эффекты, пониженная токсичность и пр. [1].

Пигменты на основе медьсодержащих гидроксиапатитов устойчивы к воздействию солнечного света и влаги, не выцветают со временем. Антигрибковые свойства данных материалов позволяют их использовать во влажных помещениях для профилактики образования плесени [9].

Более подробно окрашенные медьсодержащие материалы со структурой апатита описаны в главе 2.2. Ниже перечислены современные неорганические пигменты различных цветов [1, 3, 9]:

- **Белый цвет** - цинковые белила (ZnO), липотон ($ZnS \cdot BaSO_4$), титановые белила (TiO_2), тяжелый шпат (бланфикс, $BaSO_4$).
- **Красные пигменты** – охра или железный сурик (Fe_2O_3), марс ($Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$), свинцовый сурик (Pb_2PbO_4).
- **Синие пигменты** – ультрамарин ($2(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2) \cdot Na_2S_4$), берлинская лазурь (милори, $KFe[Fe(CN)_6]$), синий кобальт ($CoAl_2O_4$).
- **Зеленые пигменты** – хромовая зелень ($Cr_2O_3 \cdot nH_2O$), медянка ($2Cu(OOCH_3C)(OH) \cdot 5H_2O$), зеленый крон (свинцовый крон • берлинская лазурь).
- **Фиолетовые пигменты** – оксид хрома (Cr_2O_3), кобальт фиолетовый темный ($Co_3(PO_4)_2$), медьсодержащий стронциевый гидроксипатит ($Sr_{10}(PO_4)_6O_{2H_{1.4-\delta}Cu_{0.6}}$).
- **Черные пигменты** – сажа, жженная кость.

Далее будут рассмотрены пигменты желто-оранжевой гаммы.

2.1.2. Особенность желтых пигментов

Соединения мышьяка, ртути, меди и свинца, безусловно, чрезвычайно токсичны. Мышьяк, входящий в состав зеленого пигмента *швейнфуртской зелени* ($3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$), практически полностью вытеснен из производства. *Киновари* (HgS), содержащие ртуть, постепенно замещаются иными ярко-красными светопрочными пигментами. Однако киновари все еще применяют для обработки подводных частей кораблей для профилактики нарастания морской флоры и фауны [1].

Серьезной проблемой являются соединения свинца – незаменимое сырье для производства светопрочных *желтых кронов* ($PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$). Наличие иного желтого пигмента – *цинкового крона* ($ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$) – не решает сложившуюся проблему ввиду низкой светопрочности. Высокая токсичность свинца стала причиной запрета широкого использования свинцовых белил (на территории СССР запрет был введен в 1934 году) [1].

Пигменты на основе соединений свинца опасны как на стадии производства, так и в ходе их применения в виде тертых красок. Работа с подобными пигментами должна проходить с соблюдением особых мер предосторожности [1].

Рассмотрим неорганические пигменты желто-оранжевой гаммы, которые применяются в наши дни [1, 3].

- 1. Пигменты на основе хроматов** – пигменты с хромофором CrO_4^{2-} , такие как *желтый свинцовый крон*, *оранжевый свинцовый крон* ($\text{PbCrO}_4 \cdot n\text{PbSO}_4$), *стронциевая желтая* (SrCrO_4).

Свинцовые крона получили широкое распространение благодаря чистым цветам, простоте изготовления и высоким пигментным свойствам (интенсивность, термостойкость, атмосфероустойчивость, укрывистость). Светостойкость свинцовых кронов невелика – под действием света они достаточно быстро приобретают зеленоватый оттенок и темнеют. Однако сегодня существуют методики, позволяющие получать кроны, практически не темнеющие под действием солнечного света. Свинцовые крона темнеют (вплоть до черного) под действием сероводорода. Они находят широкое применение в малярном деле, для получения красок и эмалей всех типов, в полиграфии и пр. Свинцовые крона получают методами «мокрой» химии.

Цинковые крона известны с XVIII века. Цветовые характеристики цинковых кронов сильно варьируются в зависимости от химического состава. Так, у высокоосновного хромата цинка цветовые характеристики невысоки, впрочем, как и иные пигментные характеристики (гигроскопичность, низкая светостойкость, укрываемость и пр.). Однако эти пигменты обладают очень высокими антикоррозионными свойствами. Двойной хромат цинка и щелочного металла обладает насыщенным светло-лимонным цветом и высокими пигментными свойствами. Цинковые крона получают методами «мокрой» химии.

Стронциевый крон лимонно-желтого цвета не находит широкого применения из-за невысокой укрывистости, интенсивности и большого расхода хромовых солей для его производства (в 2.5-3 раза превышающие расходы на свинцовый и цинковый крон). Стронциевые крона получают методами «мокрой» химии.

- 2. Пигменты на основе соединений кадмия и ртути** – сульфиды и селениды, например *желтый кадмий*, *оранжевый кадмий* (CdS).

Желтый кадмий обладает ярким и насыщенным цветом, варьирующимся от желтого до оранжевого в зависимости от условий получения и наличия примесей. Пигментные характеристики желтого кадмия чрезвычайно высоки. Однако из-за высокой стоимости пигменты этого типа находят свое применение преимущественно в художественных красках и особых малярных работах. Он также применяется для окраски стекол. Желтый кадмий получают методами «мокрой» химии с дальнейшим прокаливанием шихты при 550-600°C.

- 3. Пигменты на основе оксидов железа** – пигменты с хромофором Fe^{2+} и Fe^{3+} , такие как *желтый оксид железа* (Fe_2O_3).

Желтые пигменты на основе оксидов железа обладают различными оттенками и пигментными характеристиками в зависимости от условий получения. Наиболее важным методом получения является окисление металлического железа. Таким образом, получается пигмент чистого и яркого желтого цвета, применимый во всех видах окрасочных работ. Оттенок такого пигмента изменяется в зависимости от дисперсности. Желтый оксид железа находит свое применение для производства красок и эмалей всех типов, а также для производства синтетической *охры*.

4. Пигменты на основе соединений свинца – пигменты с хромофором Pb^{2+} , например *цианамид свинца* ($PbCN_2$) и *сурик* (Pb_2PbO_4).

Цианамид свинца обладает высокими пигментными характеристиками. Он устойчив к воздействию солнечного цвета и обладает очень сильными антикоррозионными свойствами. Цианамид свинца получают методами «мокрой» химии.

Как видно, практически все пигменты желтого цвета, обладающие хорошими цветовыми и пигментными характеристиками, основаны на соединениях свинца, кадмия и ртути. Исключением является, пожалуй, железистоокисные пигменты, применение которых ограничено из-за более высокой стоимости производства и повышенной твердости (см. ниже).

В связи с описанными выше особенностями желтых пигментов, высока актуальность поиска альтернативных недорогих и нетоксичных желтых пигментов.

В работе [27] описан метод получения нового вещества $Ce_6S_4Si_{17}$ обладающего яркой желтой окраской, не уступающей свинцовым кронам и сульфиду кадмия. Твердофазный метод синтеза осложнен необходимостью вакуумирования реактора. Отжиг включает в себя три стадии протяженностью от двух до четырех суток при температурах от 700 до 1050°C.

Авторы работы [28] описывают получение наночастиц состава $BiOX$ где $X = Cl, Br$ и I . Цвет полученных материалов меняется от бледно-желтого до темно-оранжевого, что обусловлено размером частиц и химическим составом (X). Синтез проводится методом «мокрой» химии с использованием обратных микроэмульсий. Таким образом, размер частиц ограничен размером мицелл, который, в свою очередь, регулируется путем варьирования концентрации ПАВ. Описанные пигменты обладают низкой токсичностью и уже нашли свое применение в косметической промышленности. Однако, метод синтеза и, в особенности, ключевая роль размера частиц, осложняет крупномасштабное производство подобных пигментов.

Получение прочного окрашенного аэрогеля на основе оксидов железа описано в [29]. Метод получения подобных материалов основан на добавлении 1.2 и 1.3-эпоксидов в спиртовой раствор солей железа и дальнейшей суперкритической сушки в CO_2 . В случае 1.2-эпоксида,

образуется прочный и легкий аэрогель состава β -FeOОН яркого желтого цвета. Однако перспектива использования данного материала в качестве пигмента весьма туманна.

2.1.3. Взаимосвязь кристаллической структуры с пигментными характеристиками

Параметры элементарной ячейки неорганического соединения наравне с химическим составом оказывают серьезное влияние на пигментные характеристики [30]:

1. **Цвет** – определяется электронной конфигурацией ионов, входящих в состав кристалла. Для большинства неорганических пигментов цвет обусловлен электронными переходами с переносом заряда или **d-d** переходами. Потенциал переноса заряда подобных переходов зависит от межионных расстояний в конкретной кристаллической структуре. Так, различные полиморфные модификации некоторых пигментов обладают различными оттенками. Например, свинцовый крон при одинаковом химическом составе может иметь окраску от светло-желтого (ромбическая решетка) до темно-желтого (моноклинная) и оранжевого (тетрагональная). Путем изменения условий кристаллизации можно получать пигменты заданного цвета. Присутствие дефектов в кристаллической структуре также может стать причиной появления или изменения цвета.
2. **Показатель преломления и укрывистость пигментов** – также зависят от кристаллической структуры. Чем плотнее упаковка структурных единиц, тем больше величина показателя преломления. Показатель преломления в существенной степени влияет на важную техническую характеристику белых пигментов – укрывистость. Так, чем выше укрывистость, тем меньше расход пигмента.
3. **Адсорбционные свойства пигментов** – имеют большое значение в процессе получения красок, т.е. при смешении пигментов со связующим. Адсорбционные свойства твердой поверхности зависят от неоднородностей (химической и геометрической) и дефектов. Адсорбция полимеров серьезно влияет на прочность лакокрасочных покрытий.
4. **Светостойкость** – это способность пигмента сохранять свои цветовые характеристики во времени. Например, желтые свинцовые крона PbCrO_4 склонны к потемнению и позеленению. Потемнение может происходить за счет перехода из ромбической модификации (светло-желтый) в моноклинную (темно-желтый). Для предотвращения этого процесса в состав пигмента добавляют сульфат свинца, образующий изоморфную смесь с хроматом. Позеленение пигмента происходит за счет фотохимического восстановления Cr^{6+} (желтый цвет) до Cr^{3+} (зеленый цвет). При этом образуются соединения свинца черного

цвета, что приводит к потемнению пигмента. В то же время тетрагональная полиморфная модификация хромата свинца устойчива к описанным выше изменениям.

5. **Атмосферостойкость** – это стойкость лакокрасочного покрытия к комплексу факторов: солнечный свет, температура, влажность и пр. Фотохимическая активность пигментов может приводить к разрушению связующего (пленкообразующего вещества) – *мелению* покрытия. Кристаллическая структура напрямую влияет на фотохимические свойства пигмента. Так, диоксид титана анатазной модификации обладает высокой фотохимической активностью, в то время, как рутильная модификация практически неактивна.
6. **Твердость пигментов** – определяет условия сухого и мокрого измельчения пигментов, а также их диспергирование в пленкообразующем веществе. Так, при диспергировании железистоокисных пигментов при помощи бисерных машин, рабочие тела – стеклянные шарики – быстро изнашиваются. Железистоокисные пигменты придают окрашенной поверхности абразивность.
7. **Плотность пигментов** – влияет на массу лакокрасочного покрытия, нанесенного на изделие и, тем самым, определяет итоговую массу изделия. Свинцовый сурик является одним из самых плотных пигментов: его плотность составляет 8600 кг/м^3 .

Таким образом, контроль и модификация кристаллической структуры неорганического пигмента играет важную роль в направленном получении желаемой окраски. Более того, стабильность полученного цвета напрямую связана со стабильностью кристаллической структуры пигмента.

Проблема получения альтернативных оранжево-желтых пигментов до сих пор актуальна, что связано с тем, что большая часть современных пигментов желто-оранжевого цвета основаны на токсичных соединениях свинца, кадмия и хрома [1, 3]. Как было упомянуто ранее, токсичность пигментов – важный фактор на всех этапах «жизни» данного материала: от производства до утилизации. Более того, пигменты – пример материала, не подлежащего вторичной переработке. Из-за того, что такие пигменты могут представлять опасность для здоровья человека непосредственно во время использования, сильно сокращаются области применения красок на их основе.

2.2. Структура апатита

Исторически, впервые была определена и описана кристаллическая структура кальциевого фторапатита. В 1930 году исследователем Нараи-Сцабо (Naray-Szabo) была

впервые описана структура кальциевого фторапатита состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Кристаллическая структура была определена как принадлежащая к пространственной группе $P6_3/m$ [31].

Позднее, в 1946 году, была издана работа Биверса и МакИнтайра (Beevers and McIntyre), описывающая тщательное и подробное исследование кристаллической структуры кальциевого фторапатита. Тогда же было впервые высказана гипотеза об общей формуле данного материала: $[\text{Ca}_4]^{(1)}[\text{Ca}_6]^{(2)}[(\text{PO}_4)_6][\text{F}]_2$, где $^{(1)}$ – позиция Ca(1) (4f), а $^{(2)}$ – позиция Ca(2) (6h) (рисунок 2). Впервые была описана одномерная туннельная структура апатита: эти туннели (*гексагональные каналы*) были образованы ионами кальция и содержали ионы фтора [32].

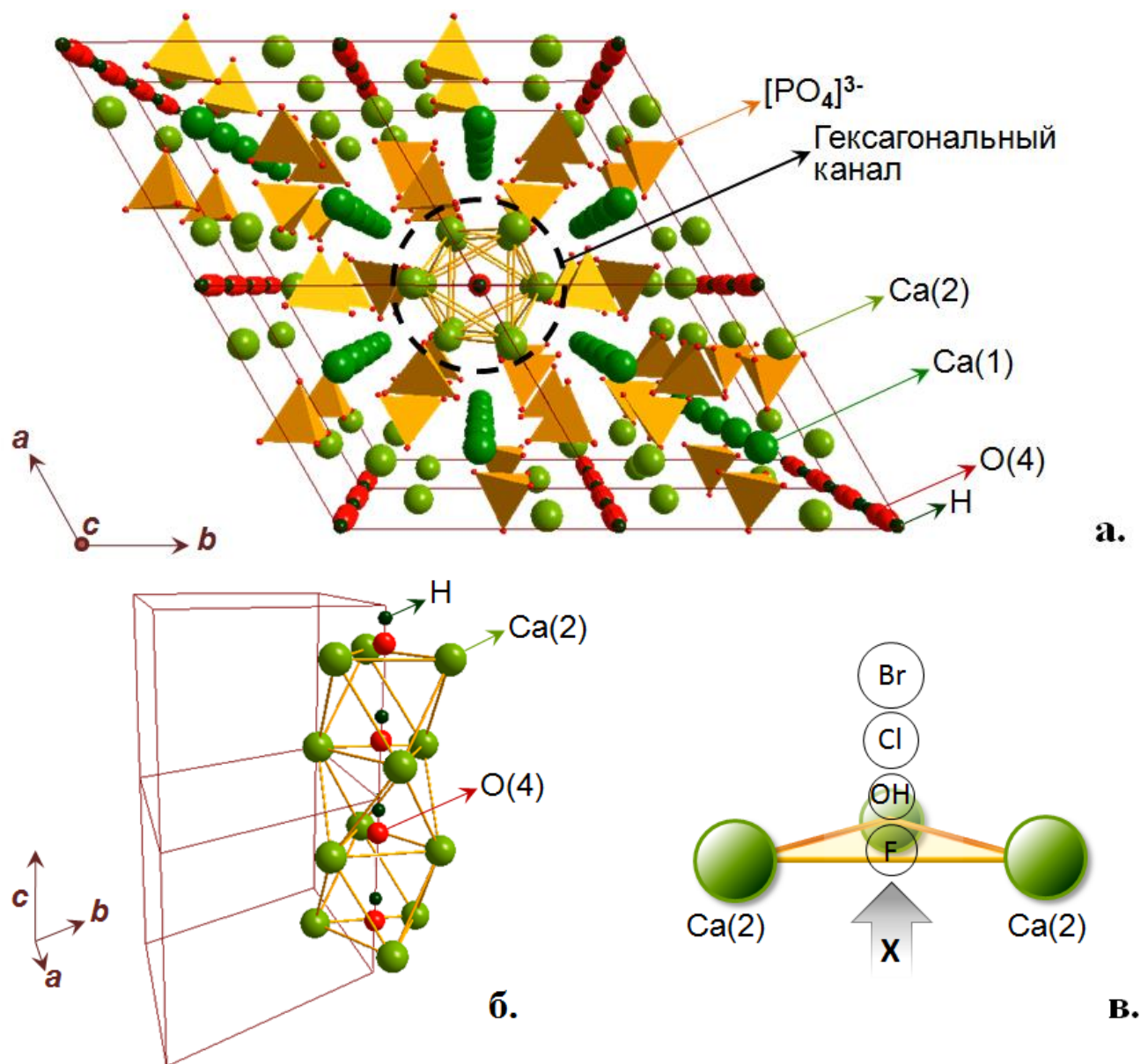


Рисунок 2. Кристаллическая структура апатита (пространственная группа $P6_3/m$) общего состава $[\text{Ca}_4]^{(1)}[\text{Ca}_6]^{(2)}[(\text{PO}_4)_6]\text{X}_2$ (а.), схема гексагонального канала, сформированного катионами Ca в позиции Ca(2) (б.), а также зависимость расположения внутриканального аниона X /относительно плоскости треугольника Ca(2)₃/ от его природы (в.).

Позже было установлено, что ионы фтора лежат в плоскости треугольника, сформированного ионами кальция, позиция которых обозначается как Ca(2) (схема гексагонального канала представлена на рисунке 2б), в то время как более крупные анионы (такие как OH⁻, а также Cl⁻ и Br⁻) смещены к центру октаэдра Ca(2)₆ (рисунок 2в). В связи с этим, позиция внутриканального аниона X изменяется с (0, 0, ¼) до общей (0, 0, z) [32].

Параметры элементарной ячейки кальциевого гидроксиапатита состава Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ была впервые установлена методом рентгеноструктурного анализа в 1958 году [33]: $a = 9.432 \text{ \AA}$, $c = 6.881 \text{ \AA}$, $V = 530.1 \text{ \AA}^3$. В данной работе монокристаллы кальциевого гидроксиапатита были получены гидротермальным методом (гидролиз CaHPO₄).

Посредством нейтронной дифракции в 1964 году были установлены позиции кислорода O(4) и водорода внутриканальных OH⁻ групп гексагонального гидроксиапатита. Кислород занимает позицию (0,0,0.2008(7)), а водород – позицию (0,0,0.062(1)), что связано со статистическим разупорядочением OH⁻ групп вдоль оси c : ...Н-О О-Н Н-О О-Н... [34]. Параметры элементарной ячейки соответствуют результатам работы [33].

По данным порошковой синхротронной рентгеновской дифракции, а также нейтронной дифракции в 2000 году были получены более точные результаты [35]: $a = 9.4302(5) \text{ \AA}$, $c = 6.8911(2) \text{ \AA}$, $V = 530.7 \text{ \AA}^3$. Кальциевый гидроксиапатит в данной работе был синтезирован методом осаждения из растворов Ca(OH)₂ и H₃PO₄ и последующим прокаливанием при 900°C. Ион кислорода внутриканальной OH⁻ группы занимает позицию (0, 0, 0.298).

Ориентация внутриканальных анионов OH⁻ приводит к появлению двух модификаций кальциевого гидроксиапатита: моноклинную $P2_1/b$ и гексагональную $P6_3/m$. Так, в работе 1973 года [36] было подтверждено, что в случае гексагональной симметрии наблюдается статистическое разупорядочение внутриканальных OH⁻ групп относительно плоскостей зеркального отражения m . В случае моноклинной симметрии внутриканальные OH⁻ группы ориентируются вдоль оси c сонаправлено внутри одного гексагонального канала (в соседних гексагональных каналах OH⁻ группы направлены в противоположную сторону), что приводит к замещению плоскости m плоскостью скольжения b .

Аналогичные выводы были получены ранее в работе 1966 года [37], при анализе фтор-, хлор- и гидроксиапатитов методами рентгеновской и нейтронной дифракции. Тогда же были установлены следующие параметры элементарной ячейки моноклинного кальциевого гидроксиапатита: $a = 9.422 \text{ \AA}$; $c = 6.883 \text{ \AA}$.

Моноклинная модификация стабильна в условиях термообработки при относительно низких температурах, в то время как гексагональная структура стабильна при более высоких температурах. Переход между моноклинной и гексагональной модификациями наблюдается при температуре 211.5°C [36]. Температура перехода была установлена при исследовании

монокристаллов кальциевых гидрокси- и дейтерооксиапатитов. При определении структуры использовали метод рентгеноструктурного анализа высокого разрешения, ИК спектроскопию и оптическую микроскопию.

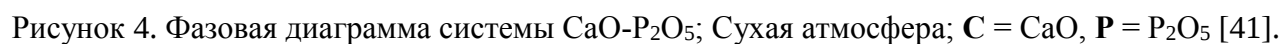
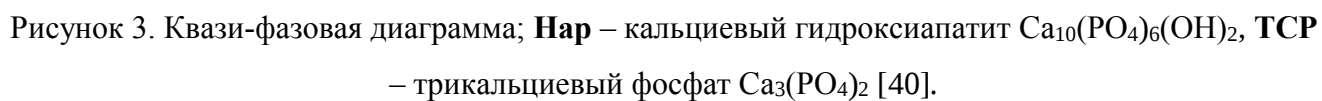
Синтез и исследование кристаллической структуры моноклинного кальциевого гидроксиапатита по данным порошковой рентгеновской дифракции представлены в работе 1999 года [38]. Гидроксиапатит был синтезирован методом осаждения из раствора с последующим прокаливанием при 1200°C в течение 1 часа (с постепенным охлаждением вместе с печью до комнатной температуры). Массовая доля моноклинной модификации $P2_1/b$ в полученном материале составляет 98 %. Были установлены следующие параметры элементарной ячейки: $a = 9.426(3) \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6.887(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 119.97(1)^\circ$.

Определение кристаллической структуры моноклинного кальциевого гидроксиапатита по монокристаллическим дифракционным данным приведено в работе 2002 года [39]. Монокристаллы были выращены из расплава в атмосфере аргона (100 МПа). Были установлены следующие параметры элементарной ячейки (пространственная группа $P2_1/b$): $a = 9.419(3) \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6.884(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 119.98(2)^\circ$. Было показано, что внутриканальные атомы кислорода O(4) лежат на оси 2_1 в позиции $(-0.0003(2), 0.2501(1), 0.3034(4))$ в то время, как атомы водорода немного отклонены от оси и занимают позицию $(-0.005(4), 0.253(2), 0.437(6))$. Внутриканальные OH⁻ группы сонаправлено ориентированы внутри одного гексагонального канала: ...О-Н О-Н О-Н... При этом OH⁻ группы в соседних гексагональных каналах ориентированы в противоположных направлениях.

Гексагональная модификация кальциевого гидроксиапатита стабильна в достаточно широком диапазоне температур и, что очень важно, в широком диапазоне молярного отношения Са/Р (рисунок 3) [40]. Образцы, которые лежат в основе данной квази-фазовой диаграммы, были синтезированы «мокрым» методом и прокалены при различных температурах.

При рассмотрении фазовых диаграмм системы СаО-Р₂О₅ можно наблюдать отсутствие фазы апатита при термообработке в обезвоженной атмосфере (сухой воздух, вакуум, аргон; рисунок 4) [41]. В то же время, фазовая диаграмма той же системы СаО-Р₂О₅ в атмосфере с давлением паров воды 500 мм, представленная на рисунке 5, содержит фазу гидроксиапатита [42].

При постепенном нагревании кальциевого гидроксиапатита, его разложение начинается при 1360°C. Однако, даже при температурах превышающих это значение, кальциевый гидроксиапатит все еще остается основной фазой. Полное разложение кальциевого гидроксиапатита наблюдается при температурах выше 1400°C.



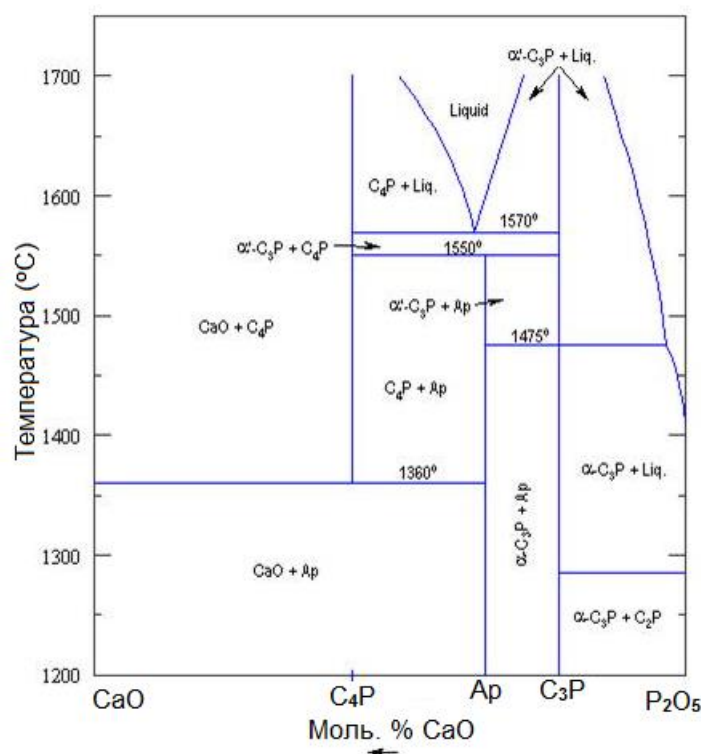


Рисунок 5. Фазовая диаграмма системы CaO-P₂O₅; давление паров воды 500мм; **C₄P** – тетракальциевый фосфат Ca₄(PO₄)₂O, **Ap** – кальциевый гидроксипатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, **C₃P** – трикальциевый фосфат Ca₃(PO₄)₂ [42].

Интересно, что при постепенном охлаждении системы до 1350°C, наблюдается частичное восстановление структуры апатита в форме оксиапатита. При дальнейшем охлаждении до 1290°C наблюдается постепенная гидратация оксиапатита и образование фазы оксигидроксипатита. При достижении 1100°C остается только фаза оксигидроксипатита. При последующем охлаждении наблюдается полное восстановление фазы гидроксипатита [43].

Наличие гексагональных каналов апатита обуславливает высокую эластичность структуры апатита, которая сохраняется даже при достаточно радикальных искажениях, возникающих в ходе катионного и анионного замещения, образования вакансий и при появлении ионов внедрения. Эта особенность позволяет создавать широкий спектр разнообразных функциональных материалов со структурой апатита [44]. На основании приведенной выше информации заметны различия параметров элементарной ячейки кальциевых гидроксипатитов, синтезированных одним и тем же методом и при одинаковом элементном составе. Эти различия могут быть вызваны присутствием различных форм кислорода внутри гексагональных каналов апатита, которые будут рассмотрены далее.

2.3. Различные состояния внутриканального кислорода кальциевых апатитов

В данной главе описаны методы получения и характеристики кристаллической структуры кальциевых апатитов, содержащих внутриканальный кислород в различных степенях окисления. Кислород в различных степенях окисления оказывает сильное влияние на параметры элементарной ячейки кальциевого апатита при практически неизменном элементном составе.

2.3.1. Оксиапатиты – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1-\delta}\square_{\delta}$

Исследование кальциевого оксиапатита описано в работе [45]. Было установлено, что кальциевый оксиапатит образуется при длительном прокаливании гидроксиапатита и карбоксиапатита под сухим вакуумом (10^{-4} - 10^{-6} торр) и при температурах 800 – 1050°C. При более высоких температурах и при сохранении прочих условий оксиапатит разлагается с образованием смеси три- и тетракальциевых фосфатов. При постепенном охлаждении, а также при выдерживании при температурах ниже 800°C наблюдается регидратация оксиапатитов с образованием оксигидроксиапатитов. Очень важным условием получения оксиапатитов является отсутствие паров воды в реакторе. Состав оксигидроксиапатита, который удалось стабилизировать при комнатной температуре, нормальном давлении и влажности путем охлаждения под вакуумом в 10^{-6} торр, описывается как $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.75}\square_{0.75}$. Состав был подтвержден методами ИК спектроскопии. Параметры элементарной ячейки оксигидроксиапатита, которые были установлены посредством порошковой рентгенографии, отличаются от параметров гидроксиапатита ($a = 9.402 \text{ \AA}$, $c = 6.888 \text{ \AA}$). Порошковая рентгенограмма снималась при температуре 850°C под вакуумом 10^{-5} торр.

2.3.2. Апатиты с повышенным содержанием кислорода

В работе [46] описано получение кальциевого апатита, в гексагональных каналах которого присутствует кислород в различных степенях окисления (-2, -1, 0). Получение кальциевого апатита такого рода производится путем кипячения β -трикальциевого фосфата в растворе перекиси водорода различной концентрации в течение 15 часов. Полученный материал промывали и высушивали при 80°C. Содержание внутриканальных $[\text{O}_2]^{2-}$ групп было установлено путем титрования. Измерение количества кислорода, выделяющегося при растворении полученного материала в кислоте, позволяет определить содержание молекулярного кислорода. Изменение параметров элементарной ячейки кальциевого апатита

такого рода зависит от концентрации пероксида водорода: с ее ростом параметр a растет, в то время, как c остается неизменным ($a = 9.426 - 9.514 \text{ \AA}$; $c = 6.875 \text{ \AA}$). Состав полученных материалов определяли посредством РФА и спектроскопии ИК и КР. При постепенном нагревании кальциевого апатита такого рода на воздухе наблюдается замена внутриканального кислорода на OH^- группы при температурах выше 200°C . При этом в диапазоне $600-700^\circ\text{C}$ наблюдается выделение молекулярного кислорода.

2.3.3. Пероксиапатиты – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_{1-\delta}(\text{OH})_{2\delta}$

В работе [47] описан синтез и анализ кальциевого пероксиапатита. Синтез кальциевого пероксиапатита проводили в атмосфере кислорода при температуре 900°C в течение двух дней. Наличие $[\text{O}_2]^{2-}$ групп в структуре полученного материала определялось титрованием. Параметры элементарной ячейки пероксиапатита, которые определялись посредством порошковой рентгенографии, значительно меньше параметров гидроксиапатита ($a = 9.384 \text{ \AA}$, $c = 6.861$). Образование пероксиапатита подтверждается методами гравиметрии и ИК спектроскопии. Путем титрования хлор- и фторапатитов, подвергшихся аналогичной термообработке, было установлено отсутствие O_2^{2-} групп. Более того, параметры элементарной ячейки в хлор- и фторапатитов не претерпевает заметных изменений, как и содержание внутриканального галогена. Все это говорит о том, что пероксо группы занимают позиции внутри гексагональных каналов апатита. Диамагнетизм пероксиапатитов говорит о присутствии пероксида в форме ионов O_2^{2-} . В пользу этого также говорит появление нового слабого колебательного пика в спектрах КР около 750 см^{-1} . Стехиометрический кальциевый пероксиапатит получить не удалось – максимальное содержание пероксида было зафиксировано в образце $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_{0.82}[\text{O}, (\text{OH})_2]_{0.18}$ $p = 0.82-1$. Содержание пероксида растет с увеличением скорости охлаждения материала. Было установлено, что при постепенном нагреве полученного пероксиапатита содержание пероксида начинает падать при температурах, превышающих 200°C на воздухе. При достижении 600°C пероксид-ионы полностью заменяются гидроксо группами.

Авторы работы [48] установили, что пероксидные группы O_2^{2-} образуются в структуре апатита даже при термообработке в атмосфере воздуха. Исходный кальциевый гидроксиапатит был получен методом «мокрой» химии и, затем, был высушен и прокален на воздухе при температуре 1250°C . Полученный материал постепенно охлаждали в печи. Интерес вызвало небольшое различие в цвете: поверхностный слой порошка был белый, в то время как порошок на дне тигля имел легкий розовый оттенок. Точно такой же оттенок наблюдали при прокаливании осажденного порошка в атмосфере кислорода при 1200°C . Розовый оттенок порошков пропадает при прокаливании на воздухе при температуре 800°C . Параметры

элементарной ячейки порошков были установлены по порошковым дифракционным данным. Образцы были также исследованы при помощи масс-спектро스코пии с индуктивно связанной плазмой, ИК- и КР спектроскопией, а также титрованием. Было установлено, что в образцах розового оттенка присутствует пероксид O_2^{2-} . С ростом его содержания параметры элементарной ячейки уменьшаются по сравнению с гидроксиапатитом, полученным параллельно ($a = 9.442 \text{ \AA}$, $c = 6.888 \text{ \AA}$; после отжига в кислороде: $a = 9.375 \text{ \AA}$, $c = 6.853 \text{ \AA}$). Полоса низкой интенсивности в КР спектрах пероксиапатитов, расположенная на 750 см^{-1} , относится к нормальным колебаниям внутриканальной пероксо-группы.

Аналогичный метод синтеза, включающий отжиг на воздухе и постепенное охлаждение в печи описано в работе [49]. Пробы порошка, взятые с поверхности (белый) и со дна тигля (розовый оттенок) были подвергнуты РФА, ИК и КР спектроскопии, а также твердотельной ЯМР спектроскопии. Было установлено уменьшение параметров элементарной ячейки кальциевого перокси-гидроксиапатита ($a = 9.395 \text{ \AA}$, $c = 6.869 \text{ \AA}$) по сравнению с гидроксиапатитом ($a = 9.442 \text{ \AA}$, $c = 6.880 \text{ \AA}$). Слабая полоса в спектрах КР на 754 см^{-1} относится к нормальным колебаниям внутриканальной пероксо-группы. Также в спектрах КР отмечается сдвиг полосы на 3575 см^{-1} , отвечающей симметричным валентным колебаниям OH^- группы, до 3600 см^{-1} . Это связано с удлинением связи $O-H$ ввиду усиления водородной связи $O-H \cdots O_2^{2-}$.

В работе [50] описывается изменение параметров элементарной ячейки кальциевого гидроксиапатита в зависимости от температуры прокаливания на воздухе, которая варьировалась в пределах от 1050 до 1450°C . Предварительно, кальциевый гидроксиапатит был получен методом «мокрой» химии и высушен при 85°C . Все образцы, кроме отожженного при 1450°C , представляли собой однофазный гидроксиапатит. В образце, отожженном при 1450°C , заметно присутствие незначительных количеств трикальциевого фосфата. Было установлено, что с ростом температуры отжига параметры элементарной ячейки изменяются разнонаправлено: наблюдается незначительное падение параметра a на 0.06% и рост параметра c на 0.04% . Также, при помощи ИК спектроскопии, было установлено уменьшение количества внутриканальных OH^- групп с ростом температуры прокаливания. Авторы работы связывают это с образованием оксигидроксиапатита. Однако основываясь на результатах [45, 46, 47] можно предположить, что полученные данные свидетельствуют об образовании пероксигидроксиапатита. Рост содержания пероксо-группы, вероятно, происходит с ростом температуры прокаливания.

Подобный характер изменения содержания внутриканальных пероксо-групп был подробно описан в 2012 году сотрудниками нашей лаборатории при исследовании стронциевых гидроксиапатитов [51]. Было также установлено, что увеличение содержания внутриканальных

O_2^{2-} сопровождается увеличением интенсивности полосы поглощения на 300 нм в УФ-Видимых спектрах. Данная полоса может быть связана с переносом заряда в пероксо-группе.

Несмотря на то, что температуры прокаливания, описанные в работе [50], иногда превышают температуру разложения кальциевого гидроксиапатита [40], постепенное охлаждение образцов в печи приводит к восстановлению фазы апатита в форме пероксигидроксиапатита [43].

На основании приведенной выше информации можно сделать следующие выводы:

- Увеличение температуры термообработки, как и увеличение количества кислорода в атмосфере реактора, приводит к росту содержания внутриканальных пероксо-групп.
- Наличие паров воды в атмосфере реактора приводит к гидролизу и, как следствие, к понижению количества внутриканальных пероксо-групп.
- Термообработка в сухом вакууме приводит к увеличению содержания внутриканальных оксо-групп.
- Увеличение содержания внутриканальных оксо-/пероксо-групп приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки апатита. Эта закономерность, вероятно, связана с уменьшением содержания внутриканального водорода: в ходе реакции $2OH^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow O_2^{2-} + H_2O$ или $2OH^- \rightarrow O^{2-} + \square + H_2O$;

2.3. Частичное катионное замещение в кальциевом гидроксиапатите

Возможность плавного варьирования параметров элементарной ячейки кальциевого гидроксиапатита путем частичного гомо- и гетеровалентного катионного замещения позволяет постепенно изменять силу кристаллического поля, действующую на хромофор, и, тем самым, изменять спектр окраски исследуемого материала. Ниже описаны кальциевые гидроксиапатиты с различным катионным замещением (ионные радиусы катионов заместителей приведены в приложении, таблица П-1).

2.3.1. Замещение кальция на элементы I группы

2.3.1.1. Замещение Ca^{2+} на Na^{1+}

В работе [52] рассматривается синтез кальций-натриевого гидроксикарбоксиапатита состава $\text{Ca}_9\text{Na}_{0.5}(\text{PO}_4)_{4.56}(\text{CO}_3)_{1.44}(\text{OH})_{1.94}$ (А) и $\text{Ca}_{8.40}\text{Na}_{0.8}(\text{PO}_4)_{3.59}(\text{CO}_3)_{2.42}(\text{OH})_{1.99}$ (В) комбинированным методом: осаждение из раствора при 80°C сопровождалось высушиванием при 70°C в течение 15 часов и последующим прокаливанием при 400°C на воздухе в течение 24 часов. Полученные материалы были проанализированы при помощи РФА – было установлено, что они представляют собой чистую фазу апатита. Химический состав был установлен различными методами, в т.ч. содержание натрия устанавливалось при помощи атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Параметры элементарной ячейки, установленные также посредством порошковой рентгенографии, изменяются разнонаправлено (таблица 1):

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кальций-натриевого гидроксиапатита [52]

	a, Å	c, Å
Кальциевый гидроксиапатит	9.4240(1)	6.8854(1)
А	9.3862(1)	6.9020(1)
В	9.3240(1)	6.9209(1)

Было установлено, что натрий занимает позиции Ca(2). Разнонаправленное изменение параметров элементарной ячейки может быть связано с уменьшением содержания внутриканальных OH^- (в ходе реакции: $\text{Ca}^{2+}(2) + \text{OH}^- = \text{Na}^+(2) + \square$) что, очевидно, сопровождается уменьшением параметра *a*. Рост параметра *c*, вероятно, связан с уменьшением содержания водородных связей внутри гексагонального канала. Полученные материалы были дополнительно исследованы при помощи ИК спектроскопии.

Дополнительное исследование образца состава А приведено в работе [53]. Например, приведены результаты уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда по порошковым дифракционным данным. Показано, что расстояние между позициями Ca(2)-O(4) составляет 2.421(5) Å, в то время как у кальциевого гидроксиапатита аналогичное расстояние составляет 2.382(4) Å. Ссылаясь на предыдущий опыт, авторы сообщают о невозможности замещения ионов Ca^{2+} на Na^+ в отсутствие одновременного замещения $(\text{PO}_4)^{3-}$ на $(\text{CO}_3)^{2-}$.

В работе [54] описан синтез и анализ кальциевого гидроксиапатита, легированного ионами натрия, состава $[\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x](\text{PO}_4)_6[(\text{OH})_{2-x}\square_x]$ где $x = 0, 1$. Синтез проводили комбинированным методом: осаждением из раствора, с последующей сушкой, отжигом при 800°C в течение 2 часов и, затем, прессованием в таблетки и отжигом при 1250°C в течение часа. Фазовый состав полученных материалов определяли методом порошковой

рентгенографии. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны по шести пикам порошковой рентгенограммы. Установлен рост параметра c ($a = 9.416 \text{ \AA}$, $c = 6.868 \text{ \AA}$) по сравнению с чистым кальциевым гидроксипатитом, синтезированным аналогичным методом ($a = 9.414 \text{ \AA}$, $c = 6.896 \text{ \AA}$). Образцы были дополнительно проанализированы при помощи ИК спектроскопии и импеданс спектроскопии.

2.3.1.2. Замещение Ca^{2+} на K^{1+}

Авторы работы [55] описывают синтез кальций-калиевого гидроксипатита состава $\text{Ca}_{9.5}\text{K}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ комбинированным методом: осаждение из раствора при температуре 80°C в течение 2 часов, сопровождающееся высушиванием при 100°C в течение 12 часов и отжигом при 800°C в течение 2 часов. После материал был подвергнут отжигу при 1000 и 1200°C в течение 2 часов. Посредством РФА было установлено наличие следов $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Параметры элементарной ячейки не исследовались.

Калий-содержащие гидроксикарбоксипатиты состава $\text{Ca}_{9.41}\text{K}_{0.05}(\text{PO}_4)_{5.38}(\text{CO}_3)_{0.43}(\text{OH})_{1.48}$, $\text{Ca}_{9.21}\text{K}_{0.11}(\text{PO}_4)_{5.19}(\text{CO}_3)_{0.64}(\text{OH})_{1.35}$ и $\text{Ca}_{8.92}\text{K}_{0.21}(\text{PO}_4)_{4.93}(\text{CO}_3)_{0.87}(\text{OH})_{1.12}$ описаны в работе [56]. Синтез проводили путем контролируемого гидролиза брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 95°C в течение 48 часов. После образцы были промыты горячей (95°C) дистиллированной водой и высушены в вакууме до достижения постоянного веса. По данным порошковой рентгеновской дифракции были установлены параметры элементарной ячейки, которые варьируются от 9.397 до 9.435 и от 6.877 до 6.895 для a и c соответственно. Было также показано отсутствие примесных фаз в исследуемых образцах. Образцы были дополнительно проанализированы посредством ИК спектроскопии.

Серия образцов кальциевых гидроксипатитов, допированных K^+ и CO_3^{2-} , синтезированных твердофазным методом, описана в работе [57]. Общий состав исследованных образцов представлен как $\text{Ca}_{10-x}\text{K}_x[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x][(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y]$ где $x = 0 - 1$; $y = 0.7 - 0.9$. Термообработка проводилась в следующем режиме: перетертые реагенты были спрессованы в таблетки и отожжены при 650°C в потоке осушенного 96%-й серной кислотой CO_2 в течение 60 часов с закалкой на воздух. Полученные образцы были перетерты и вновь спрессованы в таблетки, которые были отожжены при 750°C в течение 60 часов. Второй этап термообработки повторяли до достижения чистой фазы апатита. Химический состав полученных образцов был установлен различными методами, в т.ч. количество калия установлено посредством атомно-абсорбционной спектрофотометрии. С ростом содержания калия, параметры элементарной ячейки уменьшаются (таблица 2):

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки кальций-калийевого гидроксиапатита [57]

К, масс. %	a, Å	c, Å
0.0	9.4240(1)	6.8854(1)
3.8	9.3862(1)	6.9020(1)

Образцы были дополнительно проанализированы при помощи ИК спектроскопии.

2.3.1.3. Замещение Ca^{2+} на Ag^{1+}

В работе [55] представлен синтез кальций-серебряного гидроксиапатита состава $\text{Ca}_{9.5}\text{Ag}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ комбинированным методом: осаждение из раствора при температуре 80°C в течение 2 часов, сопровождающееся высушиванием при 100°C в течение 12 часов и отжигом при 800°C в течение 2 часов. В дальнейшем, материал был подвергнут отжигу при 1000 и 1200°C в течение 2 часов. Методом РФА было установлено наличие следовых количеств β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Исследования параметров элементарной ячейки не проводилось.

Кальциевый гидроксиапатит, легированный серебром в соотношении $\text{Ca}:\text{Ag} = 8:2$, описан в работе [58]. Данный материал был синтезирован методом осаждения из раствора при 100°C в течение 72 часов. Методом РФА было установлено, что образец представляет собой чистую фазу апатита. Химический состав полученного материала устанавливали посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Образец был дополнительно проанализирован посредством СЭМ, ПЭМ, ИК- и КР спектроскопии. Параметры элементарной ячейки не исследовались. Материал проявил себя как эффективное средство против золотистого стафилококка.

Авторы работы [59] описывают синтез кальциевого гидроксиапатита, допированного серебром в следующих пропорциях: $10\text{Ca}:0.05\text{Ag}$, $10\text{Ca}:0.1\text{Ag}$ и $10\text{Ca}:0.2\text{Ag}$, посредством комбинированного метода: осаждением из раствора при 100°C в течение 24 часов, последующей сушкой при 200°C в течение ночи и последующим прокаливанием при 1100°C в течение 1 часа. Полученные образцы были исследованы с помощью РФА: было установлено, что образец $10\text{Ca}:0.05\text{Ag}$ представляет собой чистую фазу апатита, образцы $10\text{Ca}:0.1\text{Ag}$ и $10\text{Ca}:0.2\text{Ag}$ содержат следовые количества β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Синтезированные материалы были дополнительно проанализированы при помощи ИК спектроскопии и СЭМ. Параметры элементарной ячейки не исследовались. Материал проявляет антибактериальные свойства по отношению к бактерии *E.coli*.

Авторы работы [60] описывают метод синтеза пористого кальциевого гидроксиапатита, легированного серебром. На первой стадии, чистый кальциевый гидроксиапатит был синтезирован путем осаждения из раствора. Позже, полученный осадок смешали с

растворимым и нерастворимым крахмалом в количествах 40, 30 и 30% соответственно. Полученная паста была высушена при 60°C и перетерта в порошок, который был спрессован в таблетки и прокален при 550°C и, затем, при 1200°C. Полученный пористый гидроксипатит выдерживали в растворе нитрата серебра в течение часа и высушивали при 60°C 24 часа. РФА показал наличие большого количества примесной фазы Ag_3PO_4 . Анализ химического состава посредством атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой по Ca и P показал заниженное отношение $\text{Ca/P} = 1.529$ (у чистого Ca-ГАП это отношение должно равняться 1.667). У кальциевого гидроксипатита, синтезированного аналогичным методом это отношение чуть выше и равно 1.560, т.е. не достигает литературных значений. Подобная зависимость была связана с образованием кальций дефицитного гидроксипатита в случае чистого Ca-ГАП и частичным замещением кальция на ионы серебра в случае допированного Ca-ГАП.

2.3.2. Замещение кальция на элементы II группы

2.3.2.1. Замещение Ca^{2+} на Mg^{2+} и Zn^{2+}

В работе [61] рассматривается введение 5 масс.% Mg^{2+} и Zn^{2+} в структуру кальциевого гидроксипатита. Синтез проводили комплексным методом: осаждение из раствора и последующее прокаливание спрессованных таблеток при 1100°C. При помощи РФА было установлено отсутствие примесных фаз (рентгенограммы в статье не приводятся). Параметры элементарной ячейки кальций-магниевого и кальций-цинкового апатита сравнивались с параметрами кальциевого гидроксипатита, синтезированного тем же способом. Было установлено сильное уменьшение параметра a и небольшое увеличение параметра c кристаллической решетки с введением ионов магния ($a = 8.813 \text{ \AA}$, $c = 6.821 \text{ \AA}$) и цинка ($a = 8.897 \text{ \AA}$, $c = 6.843 \text{ \AA}$). Авторы работы оговаривают, что параметры решетки недопированного кальциевого гидроксипатита ($a = 8.959 \text{ \AA}$, $c = 6.810 \text{ \AA}$), лежат в пределах 5% от «классических» $a = 9.4302(5) \text{ \AA}$, $c = 6.8911(2) \text{ \AA}$ [35], что, по их мнению, является хорошим подтверждением достоверности полученных данных. Однако это может говорить и о невысокой достоверности приведенных данных. Подробного исследования кристаллической структуры и химического состава полученных материалов не проводилось.

Авторы работы [62] рассматривают влияние различного содержания цинка (2, 5, 10 и 15 моль.%) на стабильность гидроксипатита в различных условиях термообработки (500-900°C). С помощью РФА было установлено, что фаза трикальциевого фосфата присутствует в материалах, содержащих более 2% цинка при всех температурах отжига. Количество фазы

трикальциевого фосфата растет с ростом температуры отжига содержания цинка. Параметры элементарной ячейки не исследовались.

Кальциевый гидроксипатит, содержащий 2 моль.% магния и цинка освещен в работе [63]. Материалы были синтезированы комбинированным методом: осаждение из раствора и дальнейшее прокаливание на воздухе при 1100°C в форме порошка, а также спрессованных таблеток. Посредством порошковой рентгенографии было установлено уменьшение параметров элементарной ячейки по сравнению с кальциевым гидроксипатитом, синтезированным аналогичным способом (таблица 3):

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки кальциевого гидроксипатита, допированного ионами магния и цинка [63]

	a, Å	c, Å
Кальциевый гидроксипатит	9.427	6.888
2%Mg-ГАП	9.394	6.876
2%Zn-ГАП	9.383	6.876

Полученные материалы представляют собой чистую фазу апатита. Более подробного анализа кристаллической структуры не проводилось. Химический состав полученного материала уточняли при помощи рентгеноспектрального микроанализа - авторы отмечают, что состав полностью соответствует номинальному.

Влияние цинка на формирование структуры кальциевого гидроксипатита в ходе синтеза «мокрым» методом рассматривается в работе [64]. В ходе синтеза образцы, содержащие 0, 5, 10, 15, 20, 40 и 70 моль.% цинка, подвергались кипячению при 90°C в течение 5 часов. Полученный материал подвергли высушиванию при 100°C в течение 10 часов. Было установлено, что фаза апатита образуется в чистом виде при содержании цинка до 15 моль.% включительно. Далее, более подробное исследование проводилось с материалами, содержащими 3, 5, 8, 10 и 15 моль.% цинка. Параметры элементарной ячейки определялись методом порошковой рентгенографии. Было установлено, что рост содержания цинка приводит к монотонному падению параметра *c* с ≈ 6.880 Å до ≈ 6.855 Å. Параметр *a* уменьшается при росте содержания цинка до 5% включительно с ≈ 9.430 Å до ≈ 9.420 Å. При дальнейшем увеличении содержания цинка параметр *a* растет до ≈ 9.440 Å. Образцы, содержащие 0 и 10 моль.%, были исследованы дополнительно при помощи термогравиметрии. Циклическое нагревание проводилось при температурах от 0 до 1000°C. Нагревание сопровождается падением массы, однако при охлаждении масса образца восстанавливается. С ростом содержания цинка термическая стабильность полученных образцов падает.

2.3.2.2. Замещение Ca^{2+} на Sr^{2+}

Синтез и характеристика кальций-стронциевых гидроксиапатитов описаны в работе [65]. Образцы были получены комбинированным методом: при помощи «мокрого» метода, высушивания при 110°C с последующим прокаливанием при 950°C в течение 4 часов. Материалы были охарактеризованы посредством РФА как чистые фазы апатита. Более того, параметры элементарной ячейки кальциевого гидроксиапатита монотонно растут с увеличением содержания стронция: a растет с 9.418(3) до 9.760(3); c растет с 6.883(3) до 7.284(3) (при 0 и 100% содержании стронция соответственно, линейная зависимость с $R^2 = 99\%$).

2.3.2.3. Замещение Ca^{2+} на Cd^{2+}

Чистый кадмиевый гидроксиапатит состава $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ был получен авторами [66] гидротермальным методом синтеза (200°C в течение 2-х недель). Параметры элементарной ячейки были установлены при помощи порошковой рентгенографии: $a = 9.335(2) \text{ \AA}$; $c = 6.664(3) \text{ \AA}$.

Синтез и характеристика кальциевого гидроксиапатита, содержащего 2 моль.% кадмия описана в работе [63]. Образец был синтезирован комбинированным методом: осаждение из раствора и дальнейшее прокаливание на воздухе при 1100°C в форме порошка, а также спрессованных таблеток. По результатам порошковой рентгенографии было установлено уменьшение параметров элементарной ячейки по сравнению с кальциевым гидроксиапатитом, синтезированным аналогичным методом ($a = 9.372 \text{ \AA}$ вместо $9.427 \text{ \AA}$; $c = 6.866 \text{ \AA}$ вместо $6.888 \text{ \AA}$). Иных фаз, кроме фазы апатита, обнаружено не было. Более глубокого анализа кристаллической структуры не проводилось. Химический состав полученного материала уточняли при помощи рентгеноспектрального микроанализа - авторы отмечают, что состав полностью соответствует номинальному.

В работе [67] рассматривается серия образцов кальциевого гидроксиапатита, содержащего кадмий в соотношении $\text{Ca}:\text{Cd}$ от 10:0 до 0:10 с шагом 2. Образцы были синтезированы методом «мокрой» химии при 100°C в течение 48 часов. Позже, образцы были высушены при 70°C в течение 16 часов. Химический состав полученных образцов был установлен посредством атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой: показано соответствие номинальному составу в пределах $\pm 2\%$. Параметры элементарной ячейки, установленные по данным порошковой рентгеновской дифракции, монотонно уменьшаются с ростом содержания кадмия: a падает с ≈ 9.45 до $\approx 9.38 \text{ \AA}$; c падает с ≈ 6.91 до $\approx 6.67 \text{ \AA}$. Полученные материалы были дополнительно анализированы при помощи ИК

спектроскопии, СЭМ и ПЭМ. РФА, проведенный для образцов с содержанием кадмия в соотношении Ca:Cd от 10:0, 4:6 и 0:10, прокаленных при 1000°C в течение 2 часов в ходе термогравиметрии, показал частичное (при содержании кадмия 0%) и полное разрушение фазы апатита.

2.3.3. Замещение кальция на элементы III группы

2.3.3.1. Замещение Ca^{2+} на Y^{3+}

Кальций-иттриевый оксигидроксиапатит состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x-2y}\text{O}_{x+y}\square_y$ где $x = 0-1$, описан в работе [68]. Синтез проводили комбинированным методом. Образцы, полученные осаждением из раствора, были разделены на серии, каждую из которых подвергли дальнейшему прокаливанию при различных температурах: 800°C на воздухе, 1250°C на воздухе, 1250°C в потоке водяного пара. Отдельная серия была синтезирована твердофазным методом при 1350°C. Полученные материалы были проанализированы при помощи ИК спектроскопии, термогравиметрии и дифференциального термического анализа. Дополнительно исследовалась ионная проводимость, максимальное значение которой было установлено для образца, отожженного в потоке водяного пара: $\sigma = 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. РФА и исследование параметров элементарной ячейки не проводилось.

В работе [69] освещен синтез и анализ наноусов кальциевого гидроксиапатита, легированного ионами иттрия, в количестве 5 масс.%. Синтез проводили при помощи гидротермального метода при температуре 180°C в течение 24 часов. После, полученный материал промывали и высушивали при 100°C в течение ночи, перетирали и отжигали при температуре 600°C в течение 2 часов. В соответствии с данными РФА, иттрий-содержащий кальциевый оксигидроксиапатит не содержит примесных фаз. Посредством ПЭМ высокого разрешения была установлена морфология полученных наноусов – шестигранных стержней длиной 95-115 нм и диаметром 15-25 нм. Подробного исследования параметров элементарной ячейки не проводилось.

Кальциевый гидроксиапатит, содержащий 5 масс.% Y^{3+} , описан в работе [61]. Синтез кальций-иттриевого апатита был проведен комплексным методом: осаждение из раствора и последующее прокаливание спрессованных таблеток при 1100°C. С помощью РФА было установлено отсутствие примесных фаз. Параметры элементарной ячейки кальций-иттриевого апатита сравнивались с параметрами кальциевого гидроксиапатита, синтезированного тем же способом ($a = 8.959 \text{ \AA}$, $c = 6.810 \text{ \AA}$). Было установлено уменьшение параметра a и увеличение параметра c с введением ионов иттрия ($a = 8.901 \text{ \AA}$, $c = 6.855 \text{ \AA}$). Однако параметры элементарной ячейки чистого кальциевого гидроксиапатита сильно отличаются от

«классических» ($a = 9.4302(5) \text{ \AA}$, $c = 6,8911(2) \text{ \AA}$, [35]), что может говорить о невысокой достоверности приведенных данных. Подробного исследования кристаллической структуры и химического состава полученных материалов не проводилось.

Кальцевый гидроксипатит, содержащий 2, 3, 4, 5, 6, и 7 моль.% иттрия рассматривается в работе [63]. Образцы были синтезированы комбинированным методом: осаждение из раствора и дальнейшее прокаливание на воздухе при 1100°C в форме порошка, а также спрессованных таблеток. Посредством РФА было установлено уменьшение параметров элементарной ячейки по сравнению с кальцевым гидроксипатитом, синтезированным аналогичным способом (таблица 4):

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки кальцевого гидроксипатита, допированного ионами иттрия [63]

	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
Кальцевый гидроксипатит	9.427	6.888
2%Y-ГАП	9.407	6.877
7%Y-ГАП	9.338	6.845

Полученные материалы представляют собой фазу апатита. Методом РФА было установлено, что количество примесной фазы не превышает 0.5 масс.%. Более подробного анализа кристаллической структуры не проводилось. Химический состав полученного материала уточняли при помощи рентгеноспектрального микроанализа - авторы отмечают, что состав полностью соответствует номинальному.

Авторы работы [70] описывают кальций-иттриевый оксигидроксипатит состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x}$ где $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$ и 0.15 , синтезированный путем осаждения из раствора (кипячение в течение 48 часов и сушка при 70°C в течение 16 часов). Посредством РФА было установлено отсутствие примесных фаз, за исключением образца с $x = 0.15$, в котором были обнаружены следы фосфата иттрия. Параметры элементарной ячейки незначительно уменьшаются в ходе увеличения содержания иттрия до $x = 0.10$ (a уменьшается с $\approx 9.427 \text{ \AA}$ до $\approx 9.422 \text{ \AA}$; c уменьшается с $\approx 6.877 \text{ \AA}$ до $\approx 6.873 \text{ \AA}$). При переходе к $x = 0.15$, параметры решетки немного увеличиваются (a увеличилась до ≈ 9.425 ; c увеличилась до ≈ 6.876). Однако в связи со столь малыми изменениями параметров элементарной ячейки можно предположить, что степень замещения кальция на иттрий пренебрежимо мала. В противном случае это может говорить о невысокой достоверности приведенных данных. Полученные материалы были дополнительно проанализированы посредством ИК спектроскопии, ПЭМ и термогравиметрии. РФА, проведенный в ходе термогравиметрии при 500°C и 1000°C , показал появление ≈ 20 масс.% фазы $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Синтез и анализ кальциевого гидроксиапатита, легированного ионами иттрия описан в работе [54]. Состав исследуемых образцов можно представить в виде $[\text{Ca}_{10-x}\text{Y}_x](\text{PO}_4)_6[(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x]$ где $x = 0, 0.5, 0.7, 1$ и 2 . Образцы были синтезированы посредством комбинированного метода: осаждением из раствора, с последующей сушкой, отжигом при 800°C в течение 2 часов и, затем, спрессованы в таблетки и отожжены при 1250°C в течение часа. Фазовый состав полученных материалов определяли методом РФА. На примере состава $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_1$ было продемонстрировано сильное влияние водяного пара на образование фазы апатита: отжиги в потоке водяного пара привели к формированию чистой фазы апатита, в то время как аналогичные отжиги на воздухе привели к образованию, преимущественно, фазы $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны по шести пикам порошковой рентгенограммы. Установлено монотонное уменьшение параметров элементарной ячейки с ростом содержания иттрия ($a = 9.383 \text{ \AA}$, $c = 6.856 \text{ \AA}$ для $x = 2$) по сравнению с чистым кальциевым гидроксиапатитом, синтезированным аналогичным методом ($a = 9.416 \text{ \AA}$; $c = 6.856 \text{ \AA}$). Образцы были дополнительно проанализированы при помощи ИК спектроскопии и импеданс спектроскопии.

На базе результатов работы [54] были продолжены дальнейшие исследования [71], в которых подробно рассматривается образец состава $[\text{Ca}_{9.35}\text{Y}_{0.65}](\text{PO}_4)_6[(\text{OH})_{1.35}\text{O}_{0.65}]$, обладающий максимальной ионной (*протонной*) проводимостью при температурах в диапазоне от 700 до 900°C ($\log \sigma_{800^\circ\text{C}} = -4$). Синтез материала проводили методом, аналогичным [60]. Полученный материал был успешно протестирован в качестве протонопроводящей мембраны в кислород-водородной топливной ячейке.

2.3.3.2. Замещение Ca^{2+} на In^{3+}

Кальциевый гидроксиапатит, допированный 5 масс.% In^{3+} был синтезирован и исследован авторами работы [61]. Синтез кальций-индиевого апатита был проведен комплексным методом: осаждение из раствора и последующее прокаливание спрессованных таблеток при 1100°C . Посредством РФА было установлено отсутствие примесных фаз (рентгенограммы в статье не приводятся). Параметры элементарной ячейки кальций-индиевого апатита сравнивались с параметрами кальциевого гидроксиапатита, синтезированного тем же способом. Было установлено существенное уменьшение параметра a при постоянном c с введением ионов индия ($a = 8.832 \text{ \AA}$, $c = 6.810 \text{ \AA}$). Подробного исследования кристаллической структуры и химического состава полученных материалов не проводилось.

2.3.3.3. Замещение Ca^{2+} на La^{3+}

Синтез и анализ кальциевого гидроксиапатита, содержащего 5 масс.% La^{3+} рассматривается в работе [61]. Синтез данного материала был проведен комплексным методом: осаждение из раствора и последующее прокаливание спрессованных таблеток при 1100°C . Методом РФА было установлено отсутствие примесных фаз (рентгенограммы в статье не приводятся). Параметры элементарной ячейки кальций-лантанового апатита сравнивались с параметрами кальциевого гидроксиапатита, синтезированного тем же способом. Было установлено существенное увеличение параметров элементарной ячейки с введением ионов лантана ($a = 9.313 \text{ \AA}$, $c = 6.835 \text{ \AA}$) по сравнению с чистым кальциевым гидроксиапатитом ($a = 8.959 \text{ \AA}$, $c = 6.810 \text{ \AA}$). Приведенные в работе параметры элементарной ячейки чистого кальциевого гидроксиапатита значительно ниже «классических» ($a = 9.4302(5) \text{ \AA}$, $c = 6.8911(2) \text{ \AA}$) что может говорить о невысокой достоверности данных. Подробного исследования кристаллической структуры и химического состава полученных материалов не проводилось.

Авторы работы [72] рассматривают кальций-лантановые оксигидроксиапатиты, синтезированные твердофазным методом с различными условиями термообработки. Содержание лантана x в $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x}$ варьируется от 0 до 2, а температура фазообразующего отжига изменялась в пределах от 1100 до 1450°C . С увеличением содержания лантана устойчивость апатита к высоким температурам растет. Уточнение структуры методом Ритвельда было проведено по порошковым дифракционным данным. Было установлено, что параметры элементарной ячейки увеличиваются с ростом содержания лантана (a варьируется от $\approx 9.413 \text{ \AA}$ до $\approx 9.460 \text{ \AA}$; c варьируется от $\approx 6.878 \text{ \AA}$ до $\approx 6.937 \text{ \AA}$). Установлено также, что ионы лантана занимают исключительно позиции $\text{Ca}(2)$. Также, на основании приведенных межатомных дистанций, можно отметить монотонное уменьшение расстояния между позициями $\text{Ca}(2)$ - $\text{O}(4)$ с ростом содержания лантана с $2.380(3) \text{ \AA}$ до $2.143(3) \text{ \AA}$. Образцы были дополнительно исследованы при помощи ИК спектроскопии – была зафиксирована новая полоса при $505\text{-}523\text{см}^{-1}$, соответствующая колебаниям $\text{La}(2)$ - $\text{O}(4)$.

В работе [73] описывается кальций-лантановый оксигидроксиапатит состава $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x}$ $x = 0\text{-}2$ с шагом 0.2, синтезированный посредством твердофазного метода. Термообработка проводилась на воздухе в три этапа: два предварительных при 300°C и 800°C , а также фазообразующий при 1100°C . Полученные материалы были проанализированы при помощи методов РФА, ИК и УФ-Видимой спектроскопии. Параметры элементарной ячейки не приведены. Было установлено, что все образцы представляют собой чистую фазу апатита.

2.3.4. Замещение кальция на элементы IV группы

2.3.4.1. Замещение Ca^{2+} на Pb^{2+}

Авторы работы [74] описывают кальциевый гидроксиапатит, содержащий свинец в соотношении $\text{Ca:Pb} = 8:2$, $5.5:4.5$ и $2:8$. Синтез был проведен комбинированным методом: осаждением из раствора с последующим отжигом при 900°C в течение ночи. РФА установил наличие следов фазы PbO в образцах, содержащих свинец в соотношении $\text{Ca:Pb} = 8:2$ и $2:8$. Уточнение кристаллической структуры показало, что содержание свинца соответствует номинальному в пределах ± 3 масс. %. Было также установлено, что свинец занимает преимущественно позицию $\text{Ca}(2)$, однако, с ростом содержания свинца, его содержание в позиции $\text{Ca}(1)$ растет (до 6% от общего количества свинца). Параметры элементарной ячейки монотонно растут с увеличением содержания свинца ($a = 9.491(2) - 9.769(2)$, $c = 6.953(2) - 7.320(2)$).

В работе [75] описан синтез кальций-свинцового гидроксиапатита, содержащий свинец в соотношении Ca:Pb от $10:0$ до $0:10$ с шагом 1. Образцы были синтезированы методом «мокрой» химии при 100°C в течение 6 дней и последующей сушкой при 70°C в течение 16 часов. Содержание свинца в полученных материалах превышает номинальное приблизительно на 10-20%. Все образцы, кроме 70 и 80%, представляют собой чистую фазу апатита. В образцах, содержащих 70 и 80% свинца, присутствует $\beta\text{-(PbCa)}_3(\text{PO}_4)_2$. Химический состав образцов был установлен посредством оптической спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Параметры элементарной ячейки монотонно увеличиваются с ростом содержания свинца: a растет с ≈ 9.40 до ≈ 9.85 ; c растет с ≈ 6.85 до ≈ 7.45 .

Гидроксиапатиты состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ где $x = 0 - 10$ с шагом 1 описаны в работе [76]. Образцы были синтезированы комбинированным методом: осаждением из раствора и последующим прокаливанием при 800°C в потоке водяного пара, очищенного от CO_2 , в течение 4 часов. При помощи РФА было установлено, что образцы, содержащие свинец в количестве $x = 0 - 5$ представляют собой чистую фазу апатита. Начиная с $x = 6$, появляется примесь фазы $\text{Pb}_8\text{P}_2\text{O}_{13}$. Параметры элементарной ячейки изменяются линейно:

$$a = (9.410 \pm 0.005) + (0.043 \pm 0.001) \cdot x;$$

$$c = (6.880 \pm 0.005) + (0.036 \pm 0.001) \cdot x;$$

Посредством уточнения кристаллической структуры было установлено, что свинец занимает исключительно позиции $\text{Ca}(2)$ в количествах, близких к номинальным.

2.3.5. Замещение кальция на элементы V группы

2.3.5.1. Замещение Ca^{2+} на Bi^{3+}

Синтез и исследование кальций-висмутового оксиапатита состава $\text{Ca}_{8.4}\text{Bi}_{1.6}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.8}$ описаны в работе [77]. Параметры элементарной ячейки полученного материала ($a = 9.468 \text{ \AA}$, $c = 6.957 \text{ \AA}$) увеличены по сравнению с кальциевым гидроксиапатитом ($a = 9.4302(5) \text{ \AA}$, $c = 6.8911(2) \text{ \AA}$ [35]). Данный материал был получен твердофазным методом синтеза на воздухе в несколько этапов: при 300°C (для удаления воды и аммиака); при 700°C ; при 950°C и при 1100°C . Образец перетирали после каждого отжига. Кристаллическая структура была уточнена методом Ритвельда по порошковым дифракционным данным. Было установлено, что ионы висмута занимают исключительно позиции $\text{Ca}(2)$. Были также проведены ИК и КР спектроскопия. Было установлено, что новая полоса в спектрах КР на 630см^{-1} соответствует колебаниям $\text{Bi}(2)\text{-O}(4)$.

В работе [78] рассматривается влияние различных количеств оксида висмута (0.05, 0.1, 0.3, 0.5 и 1 масс.% Bi_2O_3) на спекаемость и, как следствие, плотность керамик на основе висмут-содержащего кальциевого гидроксиапатита. Методом РФА было установлено, что чистая фаза апатита сохраняется при добавлении менее 0.5 масс.% оксида висмута. Максимальная плотность керамик была установлена для образцов с 0.5 масс.% Bi_2O_3 . Параметры элементарной ячейки не указаны.

Авторы работы [61] рассматривают введение 5 масс.% Bi^{3+} в структуру кальциевого гидроксиапатита. Материал был синтезирован комплексным методом: осаждение из раствора с последующим прокаливанием спрессованных таблеток при 1100°C . РФА не выявил примесных фаз в полученном образце. Было установлено увеличение параметров элементарной ячейки с введением ионов висмута ($a = 9.344 \text{ \AA}$, $c = 6.846 \text{ \AA}$) по сравнению с кальциевым гидроксиапатитом, синтезированным аналогичным способом ($a = 8.959 \text{ \AA}$, $c = 6.810 \text{ \AA}$). Параметры чистого кальциевого гидроксиапатита, приведенные в работе, сильно отличаются от «классических» ($a = 9.4302(5) \text{ \AA}$, $c = 6.8911(2) \text{ \AA}$), что может говорить о невысокой достоверности приведенных данных. Подробного исследования кристаллической структуры и химического состава полученного материала не проводилось.

2.3.6. Замещение кальция на лантаноиды

Монокристаллы кальциевого гидроксиапатита, легированного неодимом, самарием и диспрозием были синтезированы гидротермальным методом и описаны в работе [72].

По монокристаллическим дифракционным данным были установлены составы, параметры элементарной ячейки полученных материалов, а также содержание РЗЭ в позициях Ca(2) и Ca(1) (представлены в виде отношения **РЗЭ(2)/РЗЭ(1)**) (таблица 5).

Таблица 5. Параметры элементарной ячейки кальциевого гидроксиапатита состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_y$, где **M** = Nd, Sm, Dy [72].

Состав	M(2)/M(1)	a, Å	c, Å
$\text{Ca}_{9.67}\text{Nd}_{0.24}(\text{PO}_4)_{5.71}(\text{OH})_{2.13}$	Nd(2)/Nd(1) = 2.0(2)	9.44205(8)	6.8846(6)
$\text{Ca}_{9.68}\text{Sm}_{0.23}(\text{PO}_4)_{5.78}(\text{OH})_{1.96}$	Sm(2)/Sm(1) = 1.63(9)	9.4202(8)	6.8832(5)
$\text{Ca}_{9.74}\text{Dy}_{0.18}(\text{PO}_4)_{5.83}(\text{OH})_{1.97}$	Dy(2)/Dy(1) = 3.3(3)	9.4188(7)	6.8795(4)

В работе [73] описывается серия образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{PЗЭ}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x}$ РЗЭ = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; $x = 0-2$ с шагом 0.2. Все образцы были синтезированы посредством твердофазного метода. Термообработка проводилась на воздухе в три этапа: два предварительных при 300°C и 800°C, а также фазообразующий при 1100°C. Уточнение структуры методом Ритвельда по порошковым дифракционным данным позволило установить пределы замещения РЗЭ в структуру кальциевого гидроксиапатита (таблица 6).

Таблица 6. Степень замещения ионов кальция на ионы РЗЭ в гидроксиапатите состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x}$ [73].

M	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
x	2.00	2.00	1.80	1.50	1.40	1.40	0.80	0.80	0.45	0.20

Авторы работы [79] описывают сольвотермальный метод синтеза кальций-тербиевого гидроксиапатита (7 моль.% тербия), сочетающий в себе достоинства гидротермального метода и мицеллярного ограничения размеров формирующихся кристаллов. Параметры элементарной ячейки полученного материала, установленные посредством РФА, были меньше параметров чистого кальциевого гидроксиапатита ($a = 9.412(2)$ Å, $c = 6.879(3)$). Люминесцентная спектроскопия показала наличие следующих полос люминесценции при возбуждающем излучении $\lambda_{\text{ex}} = 230$ нм (таблица 7).

Таблица 7. Электронные переходы, наблюдаемые в спектрах люминесценции кальциевого гидроксиапатита, допированного тербием, и соответствующая им длина волны λ (в скобках указана относительная интенсивность полос) [79].

Электронный переход	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$
λ , нм	489 нм ($\approx 50\%$)	544 нм (100%)	588 нм ($\approx 10\%$)	621 нм ($\approx 5\%$)

Образец был также проанализирован посредством ИК спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и ПЭМ.

Авторы работы [70] описывают кальциевый оксо-гидроксиапатит, допированный тяжелыми РЗЭ, состава $\text{Ca}_{10-x}\text{PZЭ}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2-x}$ где РЗЭ = Gd, Dy, Er, Yb; $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$ и 0.15 . Образцы были синтезированы путем осаждения из раствора (кипячение в течение 48 часов и сушка при 70°C в течение 16 часов). РФА свидетельствует о значительном количестве примесных фаз ($\text{PZЭ}[\text{PO}_4]$) при содержании РЗЭ $x > 0.01$ (в случае Er при $x > 0.03$). С ростом содержания РЗЭ параметры элементарной ячейки остаются практически неизменными.

2.3.6.1. Замещение Ca^{2+} на Eu^{3+}

Авторы работы [80] впервые описывают необычную люминесценцию европия (III) в структуре кальциевого оксиапатита состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}\square_{1-x/2}$ где $x = 0.05-2$. Образцы были синтезированы твердофазным методом при температуре 1350°C на воздухе. После, образцы были отожжены в вакууме при температуре 900°C до достижения чистой фазы оксиапатита, что было установлено посредством РФА и ИК спектроскопии. С ростом содержания европия параметры элементарной ячейки монотонно уменьшались: a падает с $9.401(3)$ до $9.385(3)$ Å; c незначительно уменьшается с $6.880(3)$ до $6.875(3)$ Å (для $x = 0.05$ и 2 соответственно). Европий занимает позицию Ca(2). Спектры люминесценции полученных образцов сильно отличались от спектров, характерных для люминесценции европия (рисунок 6). Соотнесение полос проводилось путем теоретического расчета, исходя из симметрии ближайшего окружения европия S_{env} . Пики люминесценции полученных материалов обладали повышенной интенсивностью и полушириной. Стоит отметить расщепление пиков, что связано с наличием двух центров люминесценции европия. Авторы полагают, что эти позиции можно описать как цис- и транс- расположение ионов-соседей Eu^{3+} в позиции Ca(2). Данная работа дала старт серии исследований, направленных на определение и характеризацию центров люминесценции европия в структуре апатита.

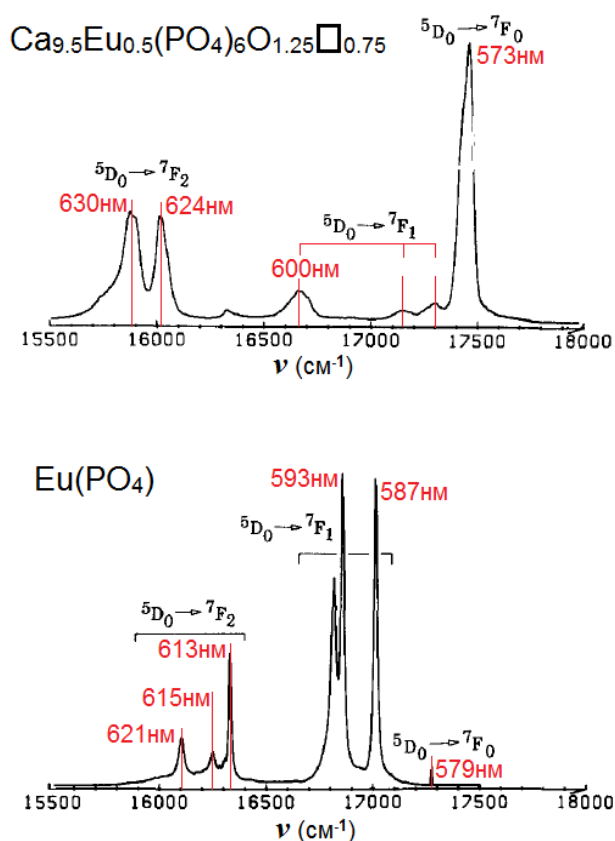


Рисунок 6. Сопоставление спектров люминесценции фосфата европия (КЧ = 9) и европий-содержащего оксиапатита [80].

Кальциевый оксиапатит, допированный европием, описывается в работе [81]. Образцы состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}\square_{1-x/2}$ где $x = 0 - 2$ были синтезированы твердофазным методом: образцы отжигались дважды при температуре 1350°C на воздухе в течение 15 часов и, после, при 900°C в вакууме в течение 10 часов для получения чистой фазы оксиапатита. Полученные материалы были проанализированы при помощи РФА и ИК спектроскопии. Часть образцов каждого состава были дополнительно отожжены при 900°C во влажной атмосфере для получения оксигидроксиапатитов. Параметр элементарной ячейки a монотонно сокращается с ростом содержания европия при практически неизменном c как в случае оксиапатита (a падает с $9.401(3)$ до $9.385(3)$ Å; c незначительно уменьшается с $6.880(3)$ до $6.875(3)$ Å (для $x = 0.05$ и 2 соответственно)), так и в случае оксигидроксиапатита (a падает с $9.410(3)$ до $9.385(3)$ Å; c незначительно уменьшается с $6.883(3)$ до $6.875(3)$ Å (для $x = 0.05$ и 2 соответственно)). Было установлено, что европий занимает исключительно позиции Ca(2). Полоса на 550cm^{-1} на ИК спектрах оксиапатитов относится к колебаниям $\text{Eu}(2)\text{-O}(4)$.

Кальциевый гидроксиапатит, содержащий 1% европия описан в работе [82]. Образец был получен путем осаждения из раствора при 100°C . Осадок был отфильтрован и высушен при 70°C в течение 24 часов и, затем, отожжен при 950°C в течение 12 часов. Полученный образец был идентифицирован как чистая фаза апатита посредством РФА и ИК спектроскопии. Были

установлены параметры элементарной ячейки полученного материала: $a = 9.439(2) \text{ \AA}$; $c = 6.870(2) \text{ \AA}$. Исследование люминесцентной спектроскопии показало наличие трех центров люминесценции, связанных, по мнению авторов, с наличием Eu^{3+} в позиции Ca(1) и два типа позиции Ca(2), различающихся окружением второго порядка.

Европий-содержащий кальций-дефицитный гидроксиапатит состава $\text{Ca}_{8.95}\text{Eu}_{0.05}\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ был синтезирован путем осаждения из раствора (кипячение в течение 2 часов) [83]. Полученный осадок был промыт деионизированной водой и высушен при 90°C . После, образец был отожжен при 600°C в течение 2 часов. Материал был подвергнут РФА, при помощи которого были установлены параметры элементарной ячейки: $a = 9.425 \text{ \AA}$; $c = 6.880 \text{ \AA}$. Люминесцентная спектроскопия показала наличие как Eu^{2+} , так и Eu^{3+} . Из-за раздвоения основной люминесцентной полосы Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, было выдвинуто предложение, что ионы европия занимают две позиции: Ca(1) и Ca(2).

В работе [79] представлен сольвотермальный метод синтеза кальций-европиего гидроксиапатита (7 моль.% европия), сочетающий в себе достоинства гидротермального метода и мицеллярного ограничения размеров формирующихся кристаллов. По порошковым дифракционным данным было установлено, что параметры элементарной ячейки европий-содержащего образца ($a = 9.416(2) \text{ \AA}$, $c = 6.881(3) \text{ \AA}$) совпадают с параметрами чистого кальциевого гидроксиапатита, синтезированного таким же методом ($a = 9.418(2) \text{ \AA}$; $c = 6.884(3) \text{ \AA}$). Люминесцентная спектроскопия показала наличие следующих полос люминесценции при возбуждающем излучении $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ нм}$ (таблица 8).

Таблица 8. Электронные переходы, наблюдаемые в спектрах люминесценции кальциевого гидроксиапатита, допированного европием, и соответствующая им длина волны λ (в скобках указана относительная интенсивность полос) [79].

Электронный переход	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
λ , нм	590 нм ($\approx 95\%$)	612 нм (100%)	650 нм ($\approx 5\%$)	698 нм ($\approx 10\%$)

Образец был также проанализирован посредством ИК спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и ПЭМ.

В связи с тем, что спектры люминесценции, наблюдаемые в европий-содержащих апатитах, кардинально отличаются от спектров, характерных для европия, следует рассмотреть этот вопрос подробнее.

Энергетические уровни, между которыми происходят электронные переходы, обозначаются термами [84]:

kL_J

$$k = 2S+1 \quad J = S - L; S - L + 1; \dots; S + L;$$

$$S = \sum m_s \quad L = \sum m_l$$

где k – мультиплетность, m_s – спиновое квантовое число, m_l – орбитальное квантовое число, S – полный спиновый момент, L – полный орбитальный момент, J – полный вращательный (угловой) момент.

Полный угловой момент J является векторной величиной и, в общем случае, равен сумме векторов спинowego S и орбитального L угловых моментов. Однако в связи с дискретностью S и L значение полного углового момента J может быть рассчитано по формуле, представленной выше.

Полный угловой момент J находит свое применение в тех случаях, когда спин-орбитальное взаимодействие достаточно велико (например, при рассмотрении тяжелых атомов).

Правила отбора электронных переходов между состояниями i и j могут быть сформулированы следующим образом [84, 85, 86, 87]:

1. Отбор по спину (отбор по мультиплетности) – $\Delta S_{ij} = 0$

Нарушение: усиление спин-орбитального (SL) взаимодействия (у тяжелых атомов или вследствие особенностей симметрии окружения). Существует еще одна модель, описывающая нарушение отбора по спину – *J-смешивание*. Она основана на приобретении уровнями с $J = 0$ свойств, характерных для уровней $J = 1$. Это происходит на фоне сильного влияния кристаллического поля.

2. Отбор по четности (правило Лапорта):

Электронные переходы должны сопровождаться изменением электронного или магнитного дипольного момента (ЕД и МД соответственно). Соответствующие дипольные моменты могут быть представлены в виде следующих интегралов:

$$ЕД = \langle j | \mathbf{er} | i \rangle$$

$$МД = \langle j | \mu(2S+L) | i \rangle$$

В том случае, если четность подынтегральных функций (в т.ч. волновых функций i и j) различна, то интеграл стремится к нулю – такой переход запрещен по четности.

При этом четность подынтегральных функций может быть установлена следующим образом:

$$\text{ЕД: } (-1)^{\Delta J_{ij}}$$

$$\text{МД: } (-1)^{\Delta J_{ij}+1}$$

Далее следует установить четность волновых функций начального и конечного состояний i и j . В контексте рассмотрения люминесценции Eu^{3+} , имеют место внутренние f-f переходы. В этом случае, четность волновых функций всех состояний одной f-электронной конфигурации, одинакова и соответствует четности числа электронов на орбитали. У иона Eu^{3+} 6 электронов на f-орбитали, следовательно, волновые функции i и j состояний – *четные*.

Таким образом, возможны только следующие переходы:

$${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0 \quad \Delta J_{ij} = 0 \quad \text{возможен ЕД}$$

$${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 \quad \Delta J_{ij} = 1 \quad \text{возможен МД}$$

$${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 \quad \Delta J_{ij} = 2 \quad \text{возможен ЕД}$$

Важным условием **выполнения** данного правила отбора является наличие центра инверсии у рассматриваемой системы. В случае отклонения системы от центросимметричного состояния, теряется возможность классификации функций по четности.

- ✓ Если центросимметричность нарушается вследствие неудовлетворительного равновесного положения атомов, то говорят о *статическом нарушении правила Лапорта*
- ✓ Если же центросимметричность нарушена в связи с колебаниями атомов, то это – *колебательное (динамическое) нарушение правила Лапорта*.

Важно отметить, что правило отбора Лапорта **слабее** правила отбора по спине [84].

Электронные состояния, соответствующие описанным выше термам, а также возможные электронные переходы приведены на рисунке 7. Важно, что электронные конфигурации представлены в виде проекции вектора $\mathbf{S}$ на вектор $\mathbf{L}$: в случае терм ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_1$ и ${}^7\text{F}_0$ векторы $\mathbf{S}$ и $\mathbf{L}$ противоположны; в случае J-смешивания (${}^5\text{D}_{0+\delta}$ и ${}^7\text{F}_{0+\delta}$) угол между векторами составляет $180^\circ - 180^\circ/6 = 150^\circ$.

МД-й переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ не сильно зависит от силы кристаллического поля, влияющего на ион Eu^{3+} . В связи с этим, отношение интенсивностей полос ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ к интенсивности полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ может служить характеристикой силы кристаллического поля и степени нецентросимметричности окружения иона Eu^{3+} [83, 85, 88].

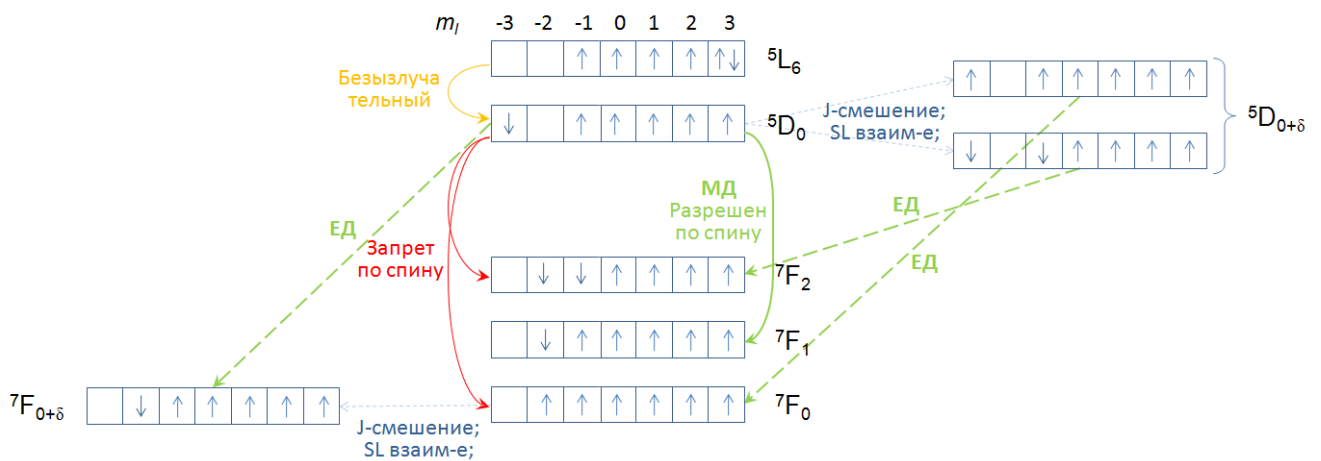


Рисунок 7. Электронные состояния, соответствующие термам $5L_6$, $5D_0$, $7F_2$, $7F_1$ и $7F_0$, возможные переходы (ЕД – электрон-дипольные; МД – магнит-дипольные), а также возможные нарушения правил отбора электронных переходов (J -смешивание, спин-орбитальное SL -взаимодействие).

Важно, что, чем ниже энергия $7F_1$ уровня, т.е. чем меньше разница между МД -перехода $5D_0 \rightarrow 7F_1$ и ЕД -м переходом $5D_0 \rightarrow 7F_0$, тем выше магнитная восприимчивость полученного материала. С понижением симметрии окружения иона Eu^{3+} происходит более сильное расщепление полосы $5D_0 \rightarrow 7F_2$ (на дублет) и $5D_0 \rightarrow 7F_1$ (на дублет и синглет, $\Delta\nu$ достигает 250 см^{-1}) и смещению полосы $5D_0 \rightarrow 7F_0$ в сторону бо́льших энергий (меньших длин волн) [80, 88, 89].

В качестве иллюстрации сильного влияния координационного окружения европия в кристаллической структуре на спектр люминесценции можно привести сопоставление, приведенное на рисунке 6 [80]. Координационное число европия в фосфатах разного типа варьируется от 8 (для тетрагонального и гексагонального типа) и 9 (для моноклинного типа) [90]. В случае европий-содержащего кальциевого гидроксипатита, европий занимает позицию $\text{Ca}(2)$ в стенках гексагональных каналов структуры апатита с координационным числом 7. Однако, наличие кислорода внутри гексагональных каналов, приводит к сильному взаимодействию $\text{Eu}^{3+}(2) - \text{O}^{2-}(4)$. Авторы полагают, что следствием этого взаимодействия является значительное сокращение расстояния между позициями $\text{Ca}(2)$ и $\text{O}(4)$. Таким образом, ближайшим окружением Eu^{3+} является один атом O^{2-} , что отвечает очень низкой симметрии $C_{\infty v}$ [80].

Такое колоссальное различие в ближайшем окружении европия приводит к кардинальным изменениям спектров люминесценции (рисунок 6) [80]:

1. Полоса $5D_0 \rightarrow 7F_0$ (ЕД) – многократное усиление интенсивности и смещение в сторону меньших длин волн (бо́льших энергий).

2. Полоса $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (МД) – резкое падение интенсивности относительно полос $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (абсолютная интенсивность данной полосы не претерпевает значительных изменений). Наблюдается сильное расщепление этой полосы и значительное сокращение расстояния между ближайшей компонентой $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ что соответствует наблюдаемой высокой магнитной восприимчивости.
3. Полоса $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (ЕД) – сильное смещение в сторону бóльших длин волн (меньших энергий) и увеличение интенсивности.
4. В целом наблюдается увеличение полуширины полос люминесценции.

Все наблюдаемые изменения коррелируют с резким падением симметрии ближайшего окружения европия, нарушающим выполнение правил Лапорта, и приводит к усилению спин-орбитального взаимодействия и J-смещения ввиду усиления влияния кристаллического поля.

Наличие нескольких центров люминесценции в материалах со структурой апатита, содержащих в своей структуре европий, описывается в различных работах, зачастую, по-разному. Для того, чтобы расширить спектр возможных центров люминесценции, были проанализированы работы, посвященные материалам со структурой апатита, отличными от Са-ГАП, т.к. количество работ, посвященных европий-содержащим кальциевым гидроксипатитам, недостаточно велико:

- Авторами [91] описан европий-содержащий стронциевый фторапатит состава $Sr_5(PO_4)_3OH:Eu$ 1%. Все три центра люминесценции европия расположены в позиции $Sr(1)$ и различаются между собой таким образом: 1) $Eu^{3+}_{Sr(1)} + V^{\bullet\bullet}_{Sr(1)}$; 2) $Eu^{3+}_{Sr(1)} + O^{\bullet\bullet}_i$; 3) $Eu^{3+}_{Sr(1)} + O^{\bullet\bullet}_F$;
- В работе [92] рассматривается европий-содержащий кальциевый апатит состава: $Ca_{9.93}Eu_{0.1}\{(PO_4)_{5.64}(BO_3)_{0.36}\}\{(BO_3)_{0.19}(OH)_{1.43}\}$. Три позиции европия были идентифицированы следующим образом: 1) $Eu^{3+}_{Ca(1)}$; 2) $Eu^{3+}_{Ca(2)} + O^{\bullet\bullet}_{OH}$; 3) $Eu^{3+}_{Ca(2)} + V^{\bullet\bullet}_{Ca(2)}$.
- Работа [93] связана с исследованием $Eu:Ca_{10-x}La_x(SiO_4)_y(PO_4)_{6-y}O_{z/2-z}$, где $z = 1 + 1/2(x-y)$. Авторы данной работы описывают три центра люминесценции, как одну $Eu^{3+}_{Ca(1)}$, и две $Eu^{3+}_{Ca(2)}$, отличающиеся друг от друга наличием в ближайшем окружении фосфатной или силикатной группы.
- Наличие двух центров люминесценции европия в структуре апатита описывается в работах [94, 83-95] одинаково: 1) $Eu^{3+}_{Ca(1)}$; 2) $Eu^{3+}_{Ca(2)}$.

2.3.7. Замещение внутриканального H^+ на Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+}

В матрице кальциевого гидроксиапатита возможно замещение внутриканального водорода на ионы меди. Подробнее медьсодержащие кальциевые гидроксиапатиты описаны далее в главе 2.6.

Введение ионов цинка внутрь гексагональных каналов кальциевого гидроксиапатита описывается в работе [96]. Образцы состава $Ca_{10}Zn_x(PO_4)_6O_{2x}(OH)_{2-2x}$ где $x = 0, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00$, были синтезированы золь-гель методом с последующим прокаливанием при $1100^\circ C$ в течение 15 часов. Полученные образцы были проанализированы при помощи рентгеновской дифракции (включая уточнение структуры методом Ритвельда), нейтронной дифракции, спектроскопии КР. Было установлено, что с ростом x содержание примесной фазы фосфата кальция растет и достигает 91 масс. % для $x = 2.00$. С ростом x наблюдается рост объема элементарной ячейки структуры апатита, при этом ионы цинка занимают внутриканальную позицию (0,0,0).

Замещение внутриканального водорода на иные металлы известно для стронциевого гидроксиапатита. В 2007 году сотрудниками кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова была опубликована работа, посвященная синтезу и исследованию стронциевого гидроксиапатита, содержащего цинк, кобальт и никель внутри гексагонального канала [97]. Образцы состава $Sr_5(PO_4)_3M_xO_yH_z$ $M = Co, Ni$ ($x = 0.2$), Zn ($x = 0.15$); $y \leq 1$; $z \leq 0.6$, были синтезированы твердофазным методом: реагенты, взятые в стехиометрическом соотношении, были перетерты и отожжены последовательно при $400^\circ C$ (2 часа), $600^\circ C$ (1 час) и $800^\circ C$ (10 часов). После, образцы были перетерты и спрессованы в таблетки, которые отжигали при $1150^\circ C$ (24 часа). Затем, таблетки были перетерты, вновь спрессованы и отожжены при $1400^\circ C$ (6 часов). Полученные материалы были окрашены в темно-фиолетовый (Co), зеленый (Ni) и светло-зеленый (Zn). Параметры элементарной ячейки анализировались при помощи порошковой рентгенографии. Образцы были дополнительно проанализированы посредством ИК спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Были установлены следующие параметры элементарной ячейки (таблица 9).

Таблица 9. Параметры элементарной ячейки стронциевого гидроксиапатита, допированного ионами цинка, никеля и кобальта [97].

	$Sr_5(PO_4)_3Zn_{0.15}O_1H_{0.7}$	$Sr_5(PO_4)_3Ni_{0.2}O_1H_{0.6}$	$Sr_5(PO_4)_3Co_{0.2}O_{0.9}H_{0.4}$	$Sr_5(PO_4)_3OH$ [51]
<i>a</i>	9.7499(1) Å	9.7722(1) Å	9.7507(1) Å	9.7643(1) Å
<i>c</i>	7.3066(1) Å	7.2962(1) Å	7.2988(1) Å	7.2804(1) Å

На основании приведенной информации можно сделать следующие выводы:

- Частичное катионное замещение кальциевого гидроксиапатита сопровождается сохранением кристаллической структуры апатита. Катионы-заместители преимущественно занимают позицию Ca(2).
- Частичное катионное замещение кальциевого гидроксиапатита может повлечь как увеличение термической стабильности полученного материала (La, Bi), так и ее уменьшение (Y, Zr, Mg, Na, K).
- Частичное катионное замещение кальциевого гидроксиапатита сопровождается изменением объема элементарной ячейки пропорционально размерам катиона-заместителя: увеличивается, если он больше Ca^{2+} и уменьшается, если меньше.
- Гетеровалентное частичное катионное замещение Ca^{2+} на M^{3+} в структуре кальциевого гидроксиапатита может сопровождаться как замещением части внутриканальных OH групп (La, Bi, In) на O^{2-} группы, так и возникновением катионных вакансий (Eu).
- Гетеровалентное частичное катионное замещение Ca^{2+} на M^{3+} в структуре кальциевого гидроксиапатита может сопровождаться как замещением части $[\text{PO}_4]^{3-}$ групп на $[\text{CO}_3]^{2-}$ (Na, K), так и возникновением вакансий в позициях внутриканальных OH⁻ групп (Ag).

2.4. Практическое применение материалов со структурой апатита.

Материалы со структурой апатита находят применение в самых разнообразных областях науки и химической промышленности. Ниже приведено описание таких областей применения, как удобрения, сорбенты, катализаторы, имплантаты, медицинские препараты и люминесцентные материалы на основе апатита. С недавнего времени материалы со структурой апатита нашли свое применение в качестве неорганических пигментов.

- 1. Удобрения на основе апатита.** Использование апатитов в качестве удобрений – источников фосфора – давно известны агрохимикам [98, 99]. В 1935 году была осуществлена первая промышленная разработка апатитов на Хибинском месторождении – крупнейшем в мире. Было установлено, что почвы, содержащие апатитовые удобрения, легче обогащаются медью. Это связано с тем, что медь не связывается с апатитами в неусвояемую для растений форму, в отличие от суперфосфатов (аналогичных апатитам фосфатных удобрений) [100]. Помимо прочего, апатиты являются источником доступного для растений фтора и хлора [101].

- 2. Сорбенты на основе апатита.** Одно из первых упоминаний о сорбции на Са-ГАП относится к 1939 году: было зафиксировано и исследовано накопление радиоактивного фосфора из крови в костях и зубах организма [102]. Первое описание промышленного использования Са-ГАП в качестве сорбента при производстве сахара приведено в работе 1951 года [103]. Было установлено, что синтетические сорбенты не обладают значительными преимуществами перед природными [104, 105]. Сегодня, материалы со структурой апатита широко используются в качестве сорбентов для ионов кадмия [106-110], цинка [106, 109-111], свинца [107, 111, 112], меди [111], урана [113, 114], ванадия [115], иттрия, европия, сурьмы [108] хлора, фтора, селена, мышьяка [73], железа (II) [116], арсенатов [117], формальдегида [118], пентахлорфенола [119]. Известна сорбция разнообразных макромолекулярных соединений (алифатические и ароматические углеводороды, аммиак, оксиды углерода, патогенные микробы, вирусы и т.д.), а также CO_2 при 1000-1100°C [73, 120, 121].
- 3. Биосовместимые материалы на основе апатита.** Начиная с 1971-го года, активно изучаются и используются биоактивные стекла и стеклокерамики [21]. В большинстве своем, исследовательские работы направлены на изучение возможности костного имплантирования и нанесения биосовместимых покрытий на металлические имплантаты [122]. В последние годы наибольшее распространение получили разработки биосовместимых материалов на основе кальциевого гидроксиапатита [10-25] для восстановления природной зубной эмали и синтеза искусственной [32, 123-127], а также наночастиц для направленного транспорта лекарств [122, 128-132].
- 4. Катализаторы на основе апатита.** Множество современных исследований направлено на получение катализаторов различного назначения на основе материалов со структурой апатита: димеризация метана [128, 129], реакция Михаэля [133], окисление спиртов до кетонов и альдегидов кислородом воздуха [44, 134], сухой реформинг метана [134], синтез метил изобутил кетона (компонент органических растворителей) [135], синтез акриловой кислоты [136, 137], реакция Глазера (производство некоторых органических пигментов) [138], синтез *p*-аминофенола (прекурсор парацетамола) [139], синтез этилолеата (распространенный растворитель высокомолекулярных лекарственных компонентов) [140], фотокаталитическая активность [119, 141, 142].
- 5. Ионные проводники на основе апатита.** Ионопроводящие мембраны на основе материалов со структурой апатита выгодно отличаются устойчивостью к высоким температурам, и могут быть использованы в топливных ячейках с высокими температурами эксплуатации [143, 144]. Обычно ионная проводимость в материалах со структурой апатита вдоль оси *c* гораздо

выше, чем в других направлениях [145]. Ионная проводимость наблюдается в материалах и на основе кальциевого гидроксиапатита [77], в частности протонная проводимость при температурах, превышающих 1000°C [146].

6. Люминесцентные материалы. Некоторые природные апатиты обладают естественной люминесценцией ввиду наличия примесей люминофоров [147]. Авторы работы [80] впервые описывают необычную люминесценцию европия (III) в структуре кальциевого оксигидроксиапатита. Эта статья дала начало исследованиям необычной люминесценции европия (описанной в главе 2.3.6.1.) [81-83, 91-93, 148]. Наночастицы на основе материалов со структурой апатита, содержащих европий, обладают повышенными люминесцентными характеристиками [149, 150]. Чрезвычайно интересно, что коллоидные наночастицы кальциевого гидроксиапатита, допированного европием, могут быть использованы в качестве чувствительного люминесцентного *онкомаркера* [23].

7. Пигменты на основе апатита. Яркоокрашенный фиолетовый стронциевый гидроксиапатит, допированный ионами меди, был впервые получен в лаборатории неорганического материаловедения химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова 2001 году [4]. Данный материал уже нашел свое применение в качестве пигмента [9]. Это открытие дало начало серии исследований, посвященной определению условий и факторов, влияющих на окраску конечных материалов. Отработанная методика твердофазного синтеза позволяет производить подобные пигменты в крупных масштабах. Пигменты на основе медьсодержащих гидроксиапатитов устойчивы к воздействию солнечного света и влаги, не выцветают со временем. Антигрибковые свойства данных материалов позволяют использовать подобные пигменты во влажных помещениях для профилактики образования плесени [9].

Более подробно окрашенные медьсодержащие материалы со структурой апатита описаны в главе 2.6.

2.5. Методы получения апатитов

Материалы со структурой апатита могут быть получены различными методами: «мокрыми» или твердофазными, а также специфическими – из природного сырья, с использованием различных матриц и пр. Выбор конкретного метода синтеза обуславливается характеристиками, которыми должен обладать конечный материал.

2.5.1. «Мокрые» методы синтеза

«Мокрый» метод синтеза достаточно распространен для получения высокодисперсных порошков [22, 81, 83, 135, 138, 139, 151-155]. Осаждение в безводном этаноле позволяет получать даже наноразмерные порошки материалов со структурой апатита [156]. На размер получаемых частиц также можно повлиять, используя темплаты – мицеллы [157]. В качестве реактива, лимитирующего размер кристаллов апатита, может быть использована 2-аминоэтилфосфорная кислота – натуральный фосфолипидный компонент, демонстрирующий сильное сродство к кальцию. Данный метод позволяет получать частицы с размером от 30 до 100 нм, а коллоидный раствор таких частиц остается стабильным на протяжении как минимум 6 месяцев [158].

Возможность получать тонкодисперсные порошки материалов со структурой апатита позволяет использовать «мокрые» методы для синтеза катализаторов, биосовместимых материалов или прекурсоров для дальнейшего спекания и получения высококачественной керамики. «Мокрые» методы применимы и в том случае, когда целевой материал не является термически стабильным и не может быть получен твердофазным синтезом [117].

К недостаткам данного метода можно отнести необходимость постоянного контроля условий осаждения: pH раствора, температуры, атмосферы и давления. Все же существуют определенные модификации метода, позволяющие значительно упростить процесс соосаждения. Например, пропускание аммиака через раствор, содержащий реактивы для получения апатита (например, $\text{CaCl}_2\text{-NaH}_2\text{PO}_4$) может спровоцировать процесс кристаллизации. В этом случае нет необходимости проводить мониторинг pH раствора, реакция проходит при комнатной температуре и не сопровождается образованием побочных продуктов [11, 13]. Важно отметить, что наличие в растворе посторонних ионов может привести к изменению фазового состава образующегося продукта даже в том случае, когда отсутствует их внедрение в структуру апатита [131]. Таким образом, получение материалов с заданной стехиометрии при помощи «мокрых» методов затруднено.

Присутствие в реакторе материалов с определенными функциональными группами может спровоцировать образование апатита. Был установлен ряд функциональных групп, которые провоцируют кристаллизацию апатита: $\text{PO}_4 > \text{COOH} \sim \text{NH}_2 > \text{COOH:NH}_2 (1:1) > \text{OH} > \text{этилен гликоль}$ [159].

2.5.2. Твердофазный синтез

Твердофазный метод синтеза позволяет достаточно просто получать порошки и керамики. Этот метод позволяет получать материалы с заданной стехиометрией. В отличие от

«мокрого» метода синтеза, для проведения твердофазной реакции требуется больше времени. Твердофазный метод синтеза применим в том случае, когда целевой материал обладает хорошей термической стойкостью [77, 80, 81, 91-95, 160, 161]. Для ускорения твердофазной реакции рекомендованы перетирания и перемешивания порошков в ходе синтеза. Важно отметить, что данный метод не позволяет получать частицы заданной формы [162].

Термодинамическую теорию для твердофазной реакции предложил Вагрен и в дальнейшем развил Шмальцрид. При нормальных условиях твердые тела, как правило, не взаимодействуют друг с другом. Это связано со значительными структурными различиями исходных веществ и продукта (зародыша нового соединения), которые затрудняют зародышеобразование. Процесс зародышеобразования сопровождается значительной перестройкой имеющихся кристаллических связей: их разрывом, образованием новых связей, миграцией атомов на значительные расстояния [163]. Таким образом, для того, чтобы твердофазная реакция проходила с заметной скоростью, необходимо нагревание часто до 1000-1500°C. Протекание твердофазных реакций в равной степени зависит от термодинамических и кинетических факторов.

Следующий этап твердофазного взаимодействия – это рост образовавшегося слоя продукта реакции. Данный процесс может протекать еще труднее, чем зародышеобразование. Для развития реакции и расширения слоя продукта, необходима встречная диффузия ионов реагентов через слой продукта к уже двум реакционным поверхностям – со стороны каждого реагента. Дальнейшее взаимодействие исходных веществ даже при высоких температурах протекает медленно из-за лимитирующей стадии - диффузии ионов. Важно отметить, что скорость реакции по мере ее развития должна убывать (т.к. толщина слоя продукта увеличивается). Таким образом, сильное влияние на скорость реакции оказывает площадь поверхности реагирующих веществ, которая обратно пропорциональна их размерам. Поэтому тщательное перетирание реагентов перед и во время проведения реакции значительно ускоряет процесс образования целевого материала [164].

2.5.3. Специфические методы синтеза

Пиролиз аэрозолей

Этот метод позволяет получать тонкие апатитовые порошки, размер зерен которых ограничен размером капли аэрозоля, и может составлять несколько десятков нанометров [162]. С помощью данного метода можно получать порошки с определенной характеристикой поверхности зерен и достигать высоких уровней биосовместимости полученных материалов [12, 162].

Получение апатитов с использованием биологических объектов

Для получения материалов с целью изучения их биологических свойств, часто используют извлечение апатитов непосредственно из биологического сырья – костей крупного рогатого скота, рыбы и яичной скорлупы [104, 112, 118, 109, 140]. Известно также использование различных аминокислот для образования кальциевого гидроксиапатита из родственного минерала – брушита. Данный метод полностью имитирует процесс остеогенеза в организме человека [15, 16]. Иногда используются разнообразные матрицы на основе бактериофага [165], амелогенина [125], волокна бактериальной целлюлозы [14], биосовместимой системы шелк-кремний [166]. Самопроизвольное образование слоев апатита было обнаружено на поверхности некоторых биоактивных стекол при их длительном вымачивании в физиологической жидкости [167, 168], а также при использовании специфических органических соединений, таких как АПААД [126] и полимеров на основе феруловой кислоты [127].

Получение из расплавов

Данный специфический метод, позволяет получать интересные материалы со структурой апатита. Так, например, получение материала состава $Ba_5(MnO_4)_3Cl$, содержащего марганец в нетипичной степени окисления +5, описано в работе [169].

Использование темплатов

Использование различных темплатов позволяет получать как мезопористые материалы, для использования в качестве сорбентов или имплантатов [107], так и порошки, состоящие из полых сфер, для переноса лекарственных средств [132].

На основании приведенной информации можно сделать следующие выводы:

- «Мокрый» метод синтеза позволяет оперативно получать тонкие порошки, однако в этом случае необходима тщательная подготовка для получения стехиометрического состава. Однако, к сожалению, даже выполнение всех условий синтеза не может гарантировать, что полученный продукт будет обладать заданной стехиометрией. Необходимость постоянного контроля условий синтеза (pH, температура и т.д.), также усложняет синтез «мокрым» методом. Более того, «мокрый» метод неудобен для использования в промышленных масштабах – он не позволяет получать большие количества вещества заданного состава за один полный цикл.
- Твердофазный метод синтеза не так оперативен, однако, он позволяет получать большие количества вещества *заданной* стехиометрии. Этот метод применим в промышленном

производстве и достаточно прост в исполнении, однако он требует серьезных энергетических затрат.

В случае исследования особенностей кристаллической структуры новых составов медьсодержащих кальциевых гидроксипатитов соблюдение стехиометрии является очень важным условием. Получаемые материалы являются термически стабильными. Более того нет необходимости в получении частиц заданной формы и размера. Таким образом, выбор метода синтеза исследуемых материалов был сделан в пользу твердофазного метода.

2.6. Медьсодержащие апатиты

Впервые яркоокрашенный в фиолетовый цвет медьсодержащий стронциевый гидроксипатит был получен в лаборатории неорганического материаловедения химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в 2001 году [4]. Образцы состава $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_x\text{OH}_y$ где $x = 0.01, 0.1, 0.2, \dots, 0.8, 1$; $y < 1 - x$ были получены твердофазным методом синтеза: образцы были перетерты и отожжены несколько раз при температурах 400, 600 и 850°C по 32 часа и 1100°C в течение 24 часов. Некоторые образцы были подвергнуты дополнительной термообработке при различных температурах: 950°C в потоке аргона в течение 24 часов (для $x = 1$); 600°C при постоянном давлении кислорода около 10^{-3} мбар в течение 24 часов (для $x = 0.2$ и 0.5); 800°C в потоке кислорода в течение 2 часов (для $x = 0.1$ и 0.3). Структуру дополнительно анализировали по данным рентгеновской дифракции на монокристаллах состава $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{CuO}_2)_{1/3}$, синтезированных при 1600-1700°C. Все медь-содержащие образцы были окрашены в фиолетовый цвет, интенсивность которого пропорциональна содержанию меди x . Полученные образцы были проанализированы при помощи порошковой рентгенографии, включая уточнение структуры методом Ритвельда. Монокристаллы были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Химический состав полученных материалов уточняли посредством рентгеноспектрального микроанализа. Образцы были также проанализированы посредством ИК и УФ-Вид спектроскопии, ЯМР и измерением магнитной восприимчивости. Было установлено, что все образцы с $x < 0.8$ представляют собой чистую фазу апатита. Иные содержат следовые количества примесных фаз. Было также установлено, что ионы меди занимают позицию (0,0,0) внутри гексагонального канала апатита. Исследование монокристаллов показало, что медь, вероятнее всего, присутствует в виде линейных внутриканальных анионов $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^{3-}$, разделенных вакансиями. Параметры элементарной ячейки образца $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{CuO}_2)_{1/3}$ были определены, как $a = 9.7815(4)$ Å, $c = 7.3018(4)$ Å. С ростом содержания меди x наблюдалось монотонное увеличение параметров a , c и объема элементарной ячейки V . С ростом температуры термообработки увеличивается доля ионов меди

в степени окисления +1 и уменьшается количество OH^- групп. Исследования магнитной восприимчивости показали, что в образцах с $x = 0 - 0.62$ присутствуют как Cu^{+1} , так и в высоких степенях окисления. В подтверждение этому, на ИК и ЯМР спектроскопии говорят о наличии трех типов OH^- групп: находящихся под влиянием Cu^{+1} , Cu^{+2} , а также без дополнительного внешнего влияния. Аналогично было установлено, что в образцах, отожженных в потоке кислорода, вся медь была окислена. Окраска, приобретенная образцами, вызвана наличием внутриканальных ионов меди в высоких степенях окисления в линейном окружении атомами кислорода.

Позже были получены кальциевый $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0.27}\text{O}_{0.86}\text{H}_y$ и бариевый $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0.30}\text{O}_{0.86}\text{H}_y$ гидроксиапатиты, допированные ионами меди и окрашенные в малиновый и голубой цвета соответственно (рисунок 8) [7]. Образцы были получены и в форме монокристаллов, и в форме порошковых материалов твердофазным методом: отжиги проводились при температуре 600°C и 800°C (30 часов), позже образцы были перетерты, спрессованы в таблетки и отожжены при 1100°C на воздухе в течение 24 часов с закалкой на воздух. Рост монокристаллов проводили в расплаве Bi_2O_3 , $\text{CaCO}_3/\text{BaCO}_3$ и CuO при температуре 1300°C в течение 2 часов с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Параметры элементарной ячейки были установлены по порошковым дифракционным данным и составляют: $a = 9.4303(1) \text{ \AA}$ и $c = 6.9069(1) \text{ \AA}$ для кальциевого и $a = 10.2073(1) \text{ \AA}$ и $c = 7.7401(1) \text{ \AA}$ для бариевого гидроксиапатита. Было установлено, что, аналогично со стронциевым гидроксиапатитом, ионы меди занимают внутриканальную позицию с координатами (0,0,0). Исследование магнитной восприимчивости показали, что часть ионов меди присутствует в высоких степенях окисления.

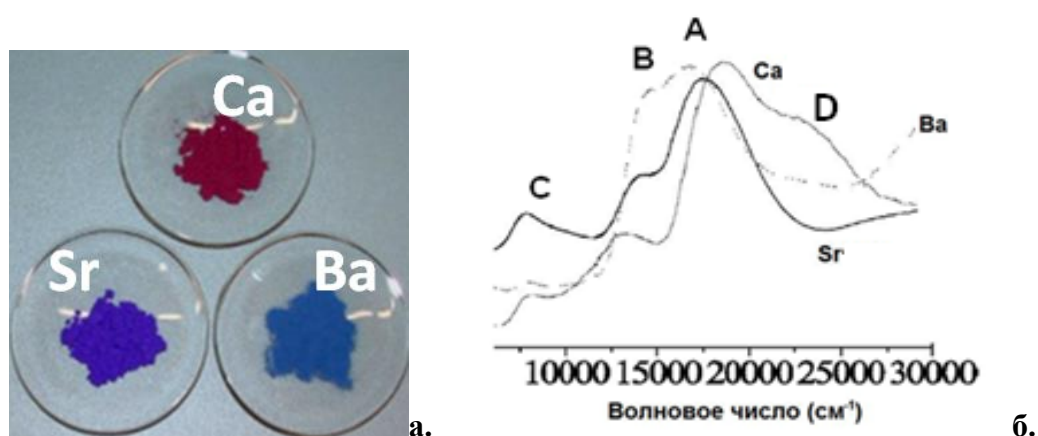


Рисунок 8. Окраска апатита, легированного ионами меди $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.4}\text{Cu}_{0.6}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. (а.); и соответствующие им спектры диффузного отражения кальциевого (Ca), стронциевого (Sr) и бариевого (Ba) гидроксиапатита (б.).

Медьсодержащий стронциевый гидроксиапатит нашел свое применение в качестве пигмента и ныне производится компанией FERRO [9].

Синтез и исследование смешанных медьсодержащих кальций-стронциевых, стронций-бариевых и кальций-стронций-бариевых гидроксиапатитов приведены в работе [8]. Общий состав полученных материалов $A_5(PO_4)_3Cu_{0.1}OH_z$ ($z = 0.8 - 0.9$) где $A = Ba_{1-x}Sr_x$ ($x = 0, 0.5, 0.8$); $Sr_{1-y}Ca_y$ ($y = 0, 0.2, 0.5, 1$); $Ba_{1/3}Sr_{1/3}Ca_{1/3}$; $Ca_{0.5}Ba_{0.5}$. Синтез образцов был проведен твердофазным методом: последовательно отжигались при $400^\circ C$ в течение 1 часа, $600^\circ C$ в течение 1 часа, $800^\circ C$ в течение 4 часов. После, образцы были перетерты и отожжены при $1150^\circ C$ в течение 8 часов с закалкой на воздух (эти процедуры были повторены трижды). Параметры элементарной ячейки полученных материалов были определены по данным порошковой рентгеновской дифракции. Все полученные образцы, за исключением $Ca_{0.5}Ba_{0.5}$, представляли собой чистую фазу апатита. Показано монотонное уменьшение параметров элементарной ячейки при переходе $Ba - (Ba,Sr) - Sr - (Sr,Ca) - Ca$: a падает с $10.181(1) \text{ \AA}$ до $9.417(1) \text{ \AA}$; c падает с $7.718(1) \text{ \AA}$ до $6.884(1) \text{ \AA}$. Посредством УФ-Видимой спектроскопии было установлено плавное смещение основной полосы поглощения в сторону меньших длин волн с уменьшением параметров элементарной ячейки: с 598 нм до 535 нм (рисунок 8). Во всех образцах ионы меди занимают внутриканальную позицию $(0,0,0)$ и линейно координированы атомами кислорода. Важно отметить, что образцы $Ba_{1/3}Sr_{1/3}Ca_{1/3}$ и $Ca_{0.5}Ba_{0.5}$ обладают серой окраской.

Влияние присутствия ионов внутриканальных галогенов на структуру и окраску медьсодержащих кальциевых гидроксиапатитов было изучено в работе [170]. Образцы состава $Ca_5(PO_4)_3Cu_yO_{y+\delta}(OH)_{0.5-y-\delta}X_{0.5}$ где $X = OH$, $y = 0.01 - 0.3$; $X = F$, $y = 0.01 - 0.1$; $X = Cl$, $y = 0.1$; были синтезированы твердофазным методом: последовательными отжигами при $400^\circ C$ (1 час), $600^\circ C$ (1 час), $800^\circ C$ (4 часа) с последующим перетиранием и отжигом при $1150^\circ C$ в течение 8 часов (последняя стадия термообработки повторялась трижды). Образец с $X = OH$, $y = 0.1$ был дополнительно отожжен в течение 2 часов при $900^\circ C$ и, отдельно, при $600^\circ C$ в токе осушенного воздуха. Полученные образцы были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции, УФ-Видимой спектроскопии и исследованию магнитной восприимчивости. Было установлено, что все полученные образцы представляют собой фазу апатита с содержанием примеси $\alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2$ менее 3 масс. %. Введение ионов меди приводит к небольшому увеличению параметров элементарной ячейки. Это говорит о том, что медь занимает внутриканальную позицию $(0,0,0)$, т.к. размер ионов меди значительно превышает размер замещенного ею протона ($R_{Cu^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$, $R_{H^+} = 0.38 \text{ \AA}$, $KЧ=6$ [6]). Исследование магнитной восприимчивости говорит об увеличении доли глубоко окисленной меди после дополнительного отжига при $900^\circ C$ или при $600^\circ C$ в токе осушенного воздуха. Посредством

УФ-Видимой спектроскопии показано, что дополнительное введение ионов фтора приводит к увеличению интенсивности основной полосы поглощения, а введение хлора, напротив, к ее уменьшению. Положение полосы при этом практически неизменно. Подтверждается пропорциональная зависимость интенсивности основной полосы поглощения в спектрах УФ-Видимой спектроскопии от содержания меди в высоких степенях окисления.

Существенный прорыв в понимании природы окраски медьсодержащих апатитов был сделан в 2013 году [5]. Были исследованы образцы состава $[\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cu}_x\text{OH}_{1-x-y})_2]$ где $x = 0.1$ и 0.3 , $y = 0.01 - 0.42$. Образцы были синтезированы твердофазным методом: последовательными отжигами при температурах 400°C (1 час), 600°C (1 час), 800°C (5 часов), с последующим четырехкратным перетиранием и отжигом при 1100°C в течение 8 часов с закалкой на воздух. Образцы были дополнительно подвергнуты отжигам при пониженных температурах ($900 - 1000^\circ\text{C}$) в различных атмосферах (сухой воздух, аргон, кислород). Полученные материалы были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции (включая уточнение структуры методом Ритвельда), рентгено-абсорбционной спектроскопии (XANES и EXAFS), магнитных измерений (включая исследования намагниченности и магнитной восприимчивости), ИК-, КР- и УФ-Видимой спектроскопии и йодометрическому титрованию. Было установлено, что все полученные материалы представляют собой чистую фазу стронциевого гидроксиапатита. Дополнительные отжиги при пониженных температурах и в различных атмосферах практически не сказываются на параметрах кристаллической решетки. Основная полоса поглощения в УФ-Видимых спектрах расположена на 565 нм и не изменяет своего положения в зависимости от химического состава и условий термообработки. Образцы, отожженные в потоке аргона практически белые. Образцы, отожженные на воздухе, обладают фиолетовой окраской средней и высокой интенсивности. Образцы, отожженные в потоке кислорода, демонстрируют окраску еще более высокой интенсивности и того же оттенка. Полоса поглощения на 300 нм связана с наличием внутриканальной пероксидной группы O_2^{2-} . Методы исследования магнитной восприимчивости не позволяют с полной уверенностью определить степень окисления меди: вероятно, большая доля меди присутствует в степени окисления $+1$, однако, оставшаяся часть меди может присутствовать, как в степени окисления $+2$, так и в степени окисления $+3$. Йодометрическое титрование показало содержание окислителя (ионы меди в высоких степенях окисления, перекись), повышенное по сравнению с ожидаемым. Это в большей степени связано с наличием повышенных количеств диамагнитной перекиси (кислород в парамагнитной форме O_2^- и O^- не был обнаружен в значительных количествах при аналогичных условиях синтеза в [51]). В подтверждение этому, результаты, полученные для образцов, отожженных в аргоне, чрезвычайно близки к результатам, полученным для безмедного стронциевого гидроксиапатита, синтезированного аналогичным способом [51].

Таким образом, установлено, что наличие ионов меди в степени окисления +1 не приводят к возникновению окраски. Отжиг на воздухе приводит к дополнительному окислению Cu^{+1} . Отжиг при пониженной температуре на воздухе приводит к повышению содержания глубоко окисленной меди и уменьшению содержания O_2^{2-} (аналогично [51]) в связи с гидролизом парами воды. Отжиг в токе кислорода привел к значительному увеличению содержания, как глубоко окисленной меди, так и перекиси. Отжиг в атмосфере кислорода при пониженной температуре приводит к уменьшению содержания перекиси, аналогично отжигу на воздухе. Было установлено, что образцы, отожженные на воздухе при пониженных температурах, не содержат O_2^{2-} , и, на основании результатов магнитных измерений, можно сделать вывод о преимущественной форме глубоко окисленной меди – Cu^{+3} . Посредством рентгено-абсорбционной спектроскопии образцов, отожженных в атмосфере аргона и кислорода, было установлено наличие Cu^{+1} в обоих образцах и Cu^{+3} в последних. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что цвет стронциевых медьсодержащих гидроксиапатитов обусловлен наличием Cu^{+3} в форме линейного внутриканального аниона $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$. В работе впервые описано наличие резонансной полосы на $651 - 656 \text{ см}^{-1}$ в спектрах КР и ее отнесение к хромофору $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$.

На основании приведенной выше информации можно сделать следующие выводы:

- Ионы меди занимают внутриканальную позицию (0,0,0) в структуре кальциевого, стронциевого, бариевого и смешанных гидроксиапатитов (рисунок 9).
- Внутриканальная медь термодинамически стабильна при температурах выше 900°C . Для сохранения внутриканальной меди необходимо завершать термообработку закалкой.
- Ионы меди присутствуют, в основном, в двух степенях окисления: бóльшая часть в степени +1, меньшая – в степени +3.
- Окраска медьсодержащих гидроксиапатитов обусловлена наличием оксокупратной группировки в структуре апатита в форме линейного внутриканального аниона $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$ (рисунок 9) Интенсивная окраска обусловлена переносом заряда кислород-медь.
- Доля глубоко окисленной меди не зависит от общего количества введенной в структуру апатита меди, однако, зависит от условий термообработки:
 - растет с уменьшением температуры отжига (не ниже 900°C);
 - растет с увеличением количества кислорода в атмосфере реактора;

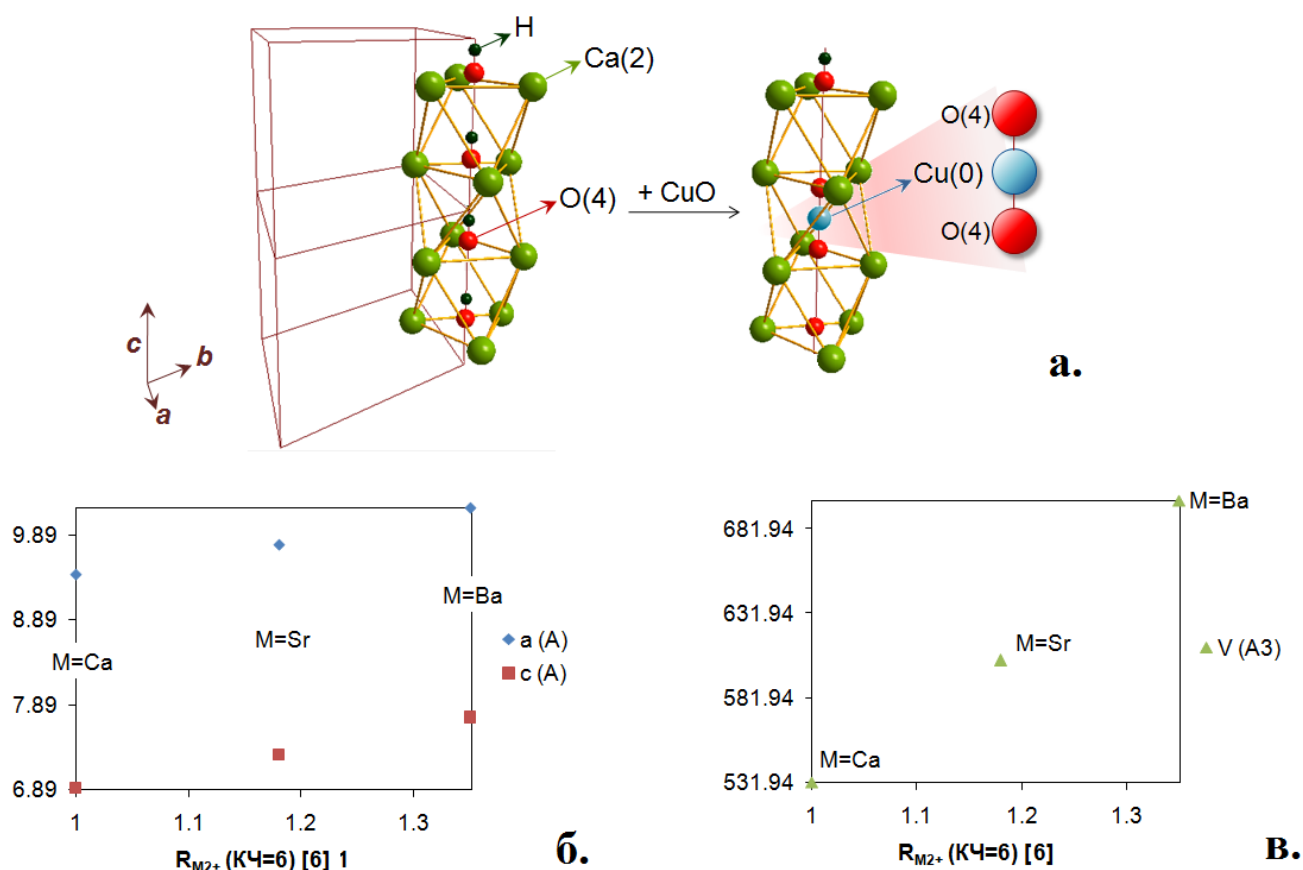


Рисунок 9. Структура гексагонального канала при легировании медью: формирование внутриканального хромофора - линейного аниона $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$ (**а.**), а также изменение параметров элементарной ячейки $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.4}\text{Cu}_{0.6}$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ в зависимости от радиуса иона металла M^{2+} ($\text{KЧ}=6$) [6]: **б.** - параметры a и c (Å); **в.** - объем элементарной ячейки V (Å³).

- Рост доли глубоко окисленной меди приводит к увеличению интенсивности полос поглощения УФ - Видимом диапазоне, т.е. интенсивности окраски.
- Наличие небольших количеств дополнительных анионов (фтора, хлора) внутри гексагонального канала влияет на интенсивность окраски образцов, но не влияет на оттенок. Это, вероятно, связано с тем, что F^- и Cl^- не координируются к Cu^{3+} , находящимся в анионе $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$.
- Параметры элементарной ячейки влияют на положение полос поглощения в УФ-видимом диапазоне, т.е. на оттенок окраски. С уменьшением параметров элементарной ячейки наблюдается сдвиг основной полосы поглощения в сторону меньших длин волн, что соответствует изменению окраски с голубой через фиолетовую до малиновой. В первую очередь это связано со сжатием ближайшего окружения аниона $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$, которое приводит к усилению электростатического поля катионов, увеличению расщепления энергетических уровней меди в кристаллическом поле и, тем самым, к увеличению

энергии возбуждения и, соответственно, уменьшению длины волны соответствующей полосы поглощения.

- Ярко окрашенные материалы на основе медьсодержащих апатитов являются перспективными для применения в качестве неорганических пигментов ввиду высоких цветовых и пигментных характеристик (светостойкость, атмосфероустойчивость и пр.). Некоторые материалы уже применяются в данной области [9].

На основании литературного обзора можно заключить, что разработка новых неорганических пигментов, обладающих низкой токсичностью и высокими пигментными характеристиками является актуальной задачей. Таким образом, исследование дополнительных возможностей синтеза соединений на основе медьсодержащих апатитов с контролируемой окраской вызывают большой интерес. Особую важность представляют собой исследования смещения окраски в оранжево-желтую область, т.к. большая доля современных неорганических пигментов оранжево-желтой гаммы основана на токсичных соединениях свинца, кадмия и хрома. Медьсодержащий кальциевый гидроксиапатит обладает малиновой окраской, наиболее близкой к оранжевой области спектра. Более того, кальциевый гидроксиапатит – абсолютно нетоксичный (биосовместимый и биорезорбируемый) материал. В связи с этим, в настоящей работе в качестве базового соединения был выбран именно кальциевый гидроксиапатит.

Окраска медьсодержащих гидроксиапатитов изменяется от голубой через фиолетовую к малиновой в ряду бариевый – стронциевый – кальциевый гидроксиапатит. В этом же ряду уменьшаются параметры элементарной ячейки апатита. Таким образом, можно предположить, что смещение окраски обусловлено усилением электростатического поля катионов. Вероятно, для дальнейшего смещения спектра окраски в желтую область необходимо увеличение силы поля катионов, в особенности ближайшего окружения хромофора (внутриканального линейного аниона $[O-Cu-O]^-$). Достичь усиления кристаллического поля катионов можно путем частичного замещения ионов кальция на иные катионы, которые обладают меньшим радиусом и/или бóльшим зарядом. Таким образом, можно ожидать, что катионное замещение будет оказывать сильное влияние на хромофор. Выбор катионов замещения был основан на следующих представлениях:

- **Катион, меньший по размеру** – напрямую влияет на параметры элементарной ячейки и увеличивает электростатическое поле катионов гексагонального канала. Использование ионов магния и цинка ($R_{Mg^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$; $R_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$; КЧ = 6 [6]) невозможно, т.к. их введение в кальциевый гидроксиапатит снижает устойчивость материала к высоким температурам (выше 800°C [64]). Несмотря на то, что при постепенном охлаждении фаза

апатита подобных соединений в бóльшей степени восстанавливается, подобные матрицы невозможно использовать для исследования влияния внутриканальной меди, стабильной при высоких температурах (выше 900°C) и закаливании. Вероятно, пониженная термическая стабильность связана с меньшим размером двухвалентных катионов по сравнению с размерами ионов кальция ($R_{Ca^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$; КЧ = 6 [6]). В связи с этим, гомовалентное замещение ионов кальция не рассматривалось. Для исследования влияния катиона меньшего размера на хромофор, в качестве катиона-заместителя был выбран литий ($R_{Li^{+}} = 0.76 \text{ \AA}$; КЧ = 6).

- **Катион бóльшего заряда** – усиливает электростатическую силу поля катионов гексагонального канала. Увеличенный заряд катиона-заместителя может привести к усилению кулоновского притяжения между позициями Ca(2) и внутриканальным кислородом O(4), что может сопровождаться уменьшением объема гексагонального канала и дополнительным усилением электростатического поля катионов. В связи с тем, что широко известны кальциевые гидрок시아патиты, содержащие РЗЭ, устойчивые при высоких температурах, для исследования влияния повышенной степени окисления на хромофор в качестве катиона-заместителя были выбраны катионы La^{3+} , Eu^{3+} и Y^{3+} .
- **Катион с бóльшей поляризуемостью** – степень ковалентности связи иона в позиции Ca(2) и внутриканального кислорода O(4) влияет на перераспределение электронной плотности соседствующего кислорода и, следовательно, на геометрию хромофора [O-Cu-O]. В качестве катиона-заместителя был выбран висмут, который, в отличие от лантана, обладает бóльшей поляризуемостью.
- **Катион, обладающий люминесцентными свойствами** – напрямую влияет на восприятие цвета итоговых материалов. Учитывая наличие сильных люминесцентных свойств кальциевого гидрок시아патита, допированного европием [79-83, 94], в качестве катиона-заместителя был выбран Eu^{3+} .

3. Экспериментальная часть

В данной работе проводили исследование частичного катионного гетеровалентного замещения ионов кальция в структуре кальциевого гидроксиапатита $\text{Ca}_{10-x_0}\text{M}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$ где $\text{M} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Li}^{+}$; x_0 – номинальное содержание катиона-заместителя М; y_0 – номинальное содержание внутриканальной меди; δ – содержание глубоко окисленной меди. Общая формула, краткое обозначение и значения x_0 и y_0 приведены ниже для каждой серии образцов:

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	M0C10y₀	$y_0 = 0, 0.2, 0.6$	
$\text{Ca}_{10-x_0}\text{Bi}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	Bx₀C10y₀	$x_0 = 0, 0.5, 0.8, 1, 2;$	$y_0 = 0, 0.1, 0.2, 0.6$
$\text{Ca}_{10-x_0}\text{La}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	Lx₀C10y₀	$x_0 = 0, 0.5, 0.99, 1, 2;$	$y_0 = 0, 0.2, 0.6$
$\text{Ca}_{10-x_0}\text{Eu}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	Ex₀C10y₀	$x_0 = 0, 0.5, 1;$	$y_0 = 0, 0.2, 0.6$
$\text{Ca}_{10-x_0}\text{Y}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	Yx₀C10y₀	$x_0 = 0, 0.5, 1;$	$y_0 = 0, 0.2, 0.6$
$\text{Ca}_{10-x_0}\text{Li}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	Lix₀C10y₀	$x_0 = 0, 0.6, 2;$	$y_0 = 0, 0.2, 0.6$

Таким образом, сформировали семь серий образцов с частичным катионным замещением, каждая из которых соответствует катиону-заместителю и содержит, как медьсодержащие, так и безмедные образцы. В ходе работы изучали влияние частичного катионного замещения кальция, введения ионов меди и условий термообработки (температура, атмосфера воздуха и кислорода) на кристаллическую структуру полученных материалов и их спектральные характеристики.

Результаты исследования всех образцов, а именно химический состав номинальный и установленный различными методами анализа (порошковая рентгеновская дифракция, прецизионная порошковая рентгеновская дифракция, рентгеноспектральный микроанализ и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой); факторы недовольности полнопрофильного анализа методом Ритвельда (**R_{wp}**, **R_p**, **R_{F(all)}**, **GOF**); параметры элементарной ячейки **a** и **c**; объем элементарной ячейки **V**; содержание катиона-заместителя **x**; содержание внутриканальной меди **y**; диаметр гексагонального канала **d**; содержание в образцах примесных фаз приведены в приложении (таблица П-2). Также в приложении приведены рентгенограммы (экспериментальная, расчетная и разностная) и структурные данные для каждого соединения (рисунок П-1 – П68, таблица П-3 – П-70).

В работе проводили анализ закономерностей изменения **V**, **d** и спектральных характеристик в зависимости от состава (**x** и **y**) для каждой серии образцов. В связи с этим, каждой серии посвящена отдельная глава, содержащая краткие таблицы с анализируемыми параметрами. Далее проводили обобщающий сравнительный анализ всех серий образцов.

3.1. Подготовка реагентов

В качестве реагентов использовали следующие реактивы: CaCO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; CuO ; Bi_2O_3 ; LaNO_3 ; Eu_2O_3 ; Y_2O_3 ; Li_2CO_3 ; (фирма Sigma-Aldrich, 99.9%). Нитрат лантана подвергали термическому разложению до La_2O_3 непосредственно перед взвешиванием навесок. Термическое разложение включало в себя две стадии:

- разложение в пламени горелки в вытяжном шкафу до исчезновения «лисьего хвоста»;
- разложение в муфельной печи при 800°C (нагрев 1,5 часа, выдержка в течение 2-х часов);

Все необходимые реактивы брали в стехиометрическом соотношении, тщательно перетирали в агатовой ступке и помещали в алундовые тигли.

3.2. Синтез

Все серии образцов синтезировали твердофазным методом. Термическая обработка включала в себя 3 основные стадии:

1. *Предварительный отжиг.* Проводили в муфельной печи без закалки при относительно низких температурах (двухступенчатый: 600°C , нагрев 1 час, выдержка 1,5 часа и 800°C , нагрев 1 час, выдержка 3 часа) для разложения карбонатов, фосфатов и удаления паров аммиака и воды. Полученные образцы представляли собой пористый спек, состоящий из фосфатов кальция, оксидов и фосфатов металлов-заместителей и, в случае медьсодержащих образцов, оксида меди. После отжига все образцы перетирали в агатовой ступке.
2. *Основной отжиг*, направленный на формирование фазы апатита, состоит из двух этапов:
 - *Первый этап.* Проводили несколько раз при 1150°C (нагрев 1,5 часа, выдержка 3 часа, закалка на воздух). Серию **ВхС10у** отжигали при 1000°C , т.к. при более высоких температурах наблюдается разложение основной фазы. После каждого отжига образцы тщательно перетирали в агатовой ступке.
 - *Второй этап.* Образец предварительно спрессовывали в таблетку и проводили отжиг в том же температурном режиме, что и на предыдущих стадиях. В некоторых случаях отжиг с закалкой проводили несколько раз.

Многоэтапность основного отжига позволяет ускорить твердофазную реакцию благодаря измельчению частиц и гомогенизации образца путем регулярного перетирания в процессе синтеза.

3. *Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1000/1100°C*, направленный на увеличение интенсивности окраски полученных материалов, за счет роста доли глубоко окисленной меди (на основании опыта предыдущих исследований). Отжигу подвергали таблетки образцов, спектральные характеристики которых представляли наибольший интерес. Проводили в трубчатой печи в атмосфере кислорода при 1100°C (1000°C для серии **BxC10y**) нагрев 1 час, выдержка 2 часа, закалка на воздух.
4. *Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 900°C*, направленный на увеличение интенсивности окраски полученных материалов, за счет роста доли глубоко окисленной меди (опыт предыдущих исследований говорит о том, что, несмотря на понижение устойчивости внутриканальной меди, доля глубоко окисленной меди растет при небольшом понижении температуры термообработки до 900°C [170]). Отжигу подвергали образцы, спектральные характеристики которых представляли наибольший интерес после *отжига в кислороде при 1100/1000°C*. Проводили в трубчатой печи в атмосфере кислорода (900°C, нагрев 1 час, выдержка 2 часа, закалка на воздух).

Закалка на воздух способствует сохранению внутриканальной меди, а также позволяет избежать восстановления глубоко окисленной меди, а прессование образца в таблетку значительно ускоряет протекание твердофазной реакции.

3.3. Методы исследования полученных материалов

1. *Порошковая рентгеновская дифракция* – образцы предварительно тщательно перетирали в агатовой ступке. Для нанесения на подложку были использовано аморфное связующее (гексан, изоамилацетат).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили при помощи камеры Гинье FR552 (с геометрией на отражение, диапазон $2\Theta = 5-80^\circ$, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, германиевый стандарт, фоторегистрация дифракционного эксперимента), а также дифрактометр Rigaku D/Max-2500 (с геометрией на отражение (метод Брегга-Брентано), диапазон $2\Theta = 5-80^\circ$, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$, графитовый монохроматор). РФА проводили для мониторинга фазового состава после предварительного и основных (фазообразующих) отжигов. Количество последних определялось прекращением изменения фазового состава образцов.

Рентгенотруктурный анализ (РСА).

РСА проводили по порошковым дифракционным данным, полученным при прецизионном рентгеновском эксперименте (дифрактометр D8 Bruker-AXS с геометрией на

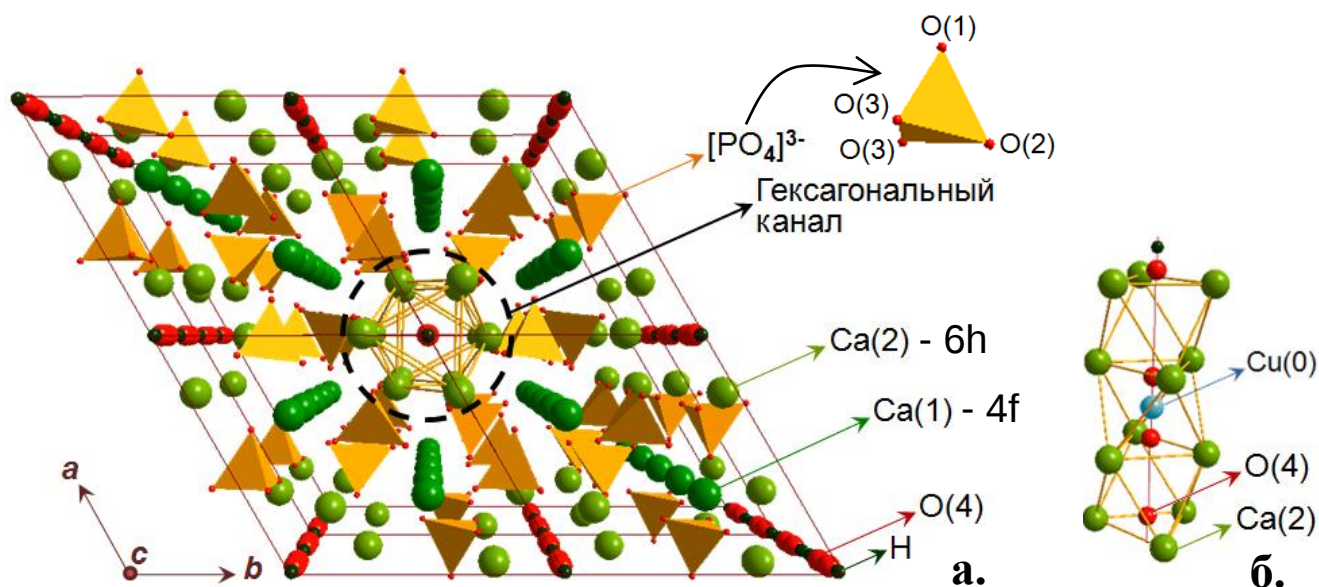


Рисунок 10. Структура кальциевого гидроксиапатита (а.), а также гексагонального канала с ионом меди, помещенным в позицию с координатами (0,0,0) (б.).

отражение (метод Брегга-Брентано), диапазон $2\Theta = 10-120$, излучение $\text{CuK}\alpha_1$, германиевый монохроматор). Прецизионные рентгенограммы отличаются высокой интенсивностью – около 200 000 импульсов. Прецизионные рентгенограммы были получены для 14-ти образцов (для нескольких образцов из каждой серии). Анализ прецизионных рентгенограмм проводили с использованием программы Japa2006 [171] по следующей методике:

Полнопрофильный анализ методом Ле Бейля.

В качестве пространственной группы была выбрана $P6_3/m$, в соответствии с модельной структурой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $Z = 1$ [35]. Форму фона рентгенограммы задавали вручную и, затем, описывали при помощи полинома Чебышева (15 переменных). В качестве профильной функции использовали функцию Псевдо-Войта.

Уточнение структуры методом Ритвельда.

Координаты и заселенности атомных позиций задавали в соответствии с модельной структурой [35]. На основании литературных данных, представленных в главе 2.2, катион-заместитель помещали в позицию $\text{Ca}(2)$ ($6h$, рисунок 10), при этом, его заселенность устанавливали в соответствии с номинальным составом и фиксировали. Сумма заселенностей катиона-заместителя и кальция в позиции $\text{Ca}(2)$ приравнивали к полной заселенности данной позиции и фиксировали. Атомы меди помещали в позицию с координатами (0,0,0) внутри гексагонального канала [4, 5] (рисунок 10). Заселенность меди задавали в соответствии с номинальным составом и фиксировали. Параметры атомных смещений для позиций $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$, $\text{O}(4)$ (рисунок 10), а также атома меди в позиции с координатами (0,0,0) приравнивали друг к другу.

На первом этапе, для всех атомных позиций фиксировали координаты, заселенности, а также тепловые параметры в изотропном приближении (U_{iso}). Далее, уточнение проводили в следующей последовательности: **1)** заселенность внутриканальной меди и координаты позиции O(4); **2)** координаты позиций Ca(1) и Ca(2); **3)** координаты фосфора, координаты позиций O(1), O(2) и O(3); **4)** заселенность позиции Ca(2); **5)** параметры атомных смещений в анизотропном приближении U_{aniso} атомов в позициях Ca(1) и Ca(2); **6)** параметры атомных смещений атома фосфора и атомов кислорода в позициях O(1), O(2), O(3) и O(4) в изотропном приближении U_{iso} . Далее уточняли профильные параметры. Преимущественную ориентацию кристаллитов учитывали с использованием функции Марча-Долласа (March-Dollas; ось текстурирования 001) [172]. Неравномерность поглощения рентгеновского излучения, вызванную шероховатостью поверхности порошка, уточняли с использованием функции Питчке-Германа-Маттера (Pitschke, Hermann, Matter) [173].

Принимая во внимание жесткость фосфатного фрагмента (тетраэдр PO_4), заселенности позиций O(1), O(2), O(3), и P(1) приравнивали к 1 и фиксировали. Заселенность двукратно расщепленной позиции O(4) (внутри гексагонального канала с координатами $(0, 0, z)$, $z = 0.19-0.21$, рисунок 10) проверяли путем варьирования при фиксированном тепловом параметре $U_{iso} = 0.01$. Если полученное значение не отличалось от 0.5 более, чем на 1-2% и лежало в рамках 3σ , ее приравнивали к 0.5 и фиксировали. Аналогичным образом проверяли заселенность позиции Ca(1) с координатами $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$, расположенной между гексагональными каналами (рисунок 10). Во всех случаях было обнаружено, что отличие заселенности позиции Ca(1) от 1 не превышает 1-2% и лежит в рамках 3σ , в связи с чем заселенность Ca(1) приравнивали к 1 и фиксировали.

РСА методом Ритвельда также проводили с использованием рентгеновских данных, полученных на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (с геометрией на отражение (метод Брегга-Брентано), максимальная интенсивность около 20 000 импульсов, диапазон $2\Theta = 5-80^\circ$, излучение $CuK_{\alpha 1,2}$, графитовый монохроматор), а также на дифрактометре STOE STADI/P (с геометрией на отражение (метод Брегга-Брентано), максимальная интенсивность около 20 000 импульсов, диапазон $2\Theta = 10-120^\circ$, излучение $CoK_{\alpha 1}$, германиевый монохроматор). Алгоритм уточнения был аналогичен описанному выше за исключением «ручного» описания функции фона (число переменных = 10) и с уточнением параметров тепловых смещений всех атомов в изотропном приближении U_{iso} .

Помимо параметров элементарной ячейки a и c , и объема элементарной ячейки V , анализировали также диаметр гексагонального канала d . Диаметр канала определяли, как удвоенное расстояние между позициями Ca(2) (с координатами $(x, y, \frac{1}{4})$ для кальциевого гидроксиапатита) и позицией $(0, 0, \frac{1}{4})$, соответствующей центру треугольника Ca(2)-Ca(2)-

Ca(2), лежащего в плоскости, перпендикулярной оси c (рисунок 10) и рассчитывали по формуле:

$$d = [\text{Ca}(2)\text{-Ca}(2)] \cdot 2 / \sqrt{3}$$

где $[\text{Ca}(2)\text{-Ca}(2)]$ – расстояние между двумя ближайшими позициями Ca(2), расположенными в одной плоскости, перпендикулярной оси z .

2. *Спектроскопия диффузного отражения* – использовали для исследования окраски образцов. Исследуемые образцы тщательно перетирали в агатовой ступке, помещали в кювету и прижимали кварцевым стеклом. Исследования проводили на приборе Perkin Elmer Lambda 950 (диапазон съемки: от 200 до 1000 нм, шаг 1 нм, интегрирующая сфера диаметром 13 см с покрытием SPECTRALON). Полученные данные обрабатывали с использованием функции Кубелки-Мунка:

$$(1-R)^2/2R$$

где R – коэффициент отражения.

3. *КР-спектроскопия* – использовали для анализа центров окраски медьсодержащих образцов. Образцы тщательно перетирали в агатовой ступке, наносили на стеклянную подложку. Поверхность порошка выравнивали пластинкой кремниевого монокристалла. КР спектроскопию проводили с использованием спектрометра RENISHAW in Via Reflex (диапазон съемки: от 150 до 1500 см^{-1} ; длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 514,5$ нм).

4. *Масс-спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)* – была использована для анализа химического состава литий-содержащих образцов. Анализу были подвергнуты образцы с различным содержанием лития, безмедные и с максимальным содержанием меди. Навески образцов были взяты с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Полученные навески растворяли в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты (ХЧ) и разбавляли деионизированной водой до получения раствора необходимой концентрации (объем готовой пробы составлял 50 мл). Для построения градуировочных графиков были приготовлены стандартные растворы, состав которых приведен в таблице 10. Для приготовления стандартных растворов были использованы растворы ГСО (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») в ампулах для каждого элемента (кальций, фосфор, литий, медь). Градуировочные графики и результаты ИСП-МС приведены в приложении (рисунок П-69, П-70). При расчете химического состава, относительное содержание элементов нормировали на суммарное номинальное мольное содержание кальция и фосфора, равное 16.

Таблица 10. Состав ГСО и стандартных растворов.

Катион	Концентрация ионов, мг/л			
	Ca ²⁺	P ⁵⁺ в форме PO ₄ ³⁻	Li ⁺	Cu ²⁺
Соединение	Ca(OH) ₂	H ₃ PO ₄	LiCl	Cu(NO ₃) ₂
ГСО	1000	500	1000	1000
Стандарт 1	2	0.293	0.05	0.075
Стандарт 2	4	0.587	0.10	0.150
Стандарт 3	6	0.881	0.15	0.225
Стандарт 4	8	1.174	0.20	0.300
Стандарт 5	10	1.468	0.25	0.375

Анализ проводили на приборе Perkin Elmer ELAN DRC II.

5. *Просвечивающая электронная микроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ, EELS)* – метод СХПЭЭ позволяет определять наличие легких ионов, в частности лития, непосредственно в кристаллической структуре апатита. Данный анализ был проведен для безмедного образца с максимальным номинальным содержанием лития. Образец тщательно перетирали в агатовой ступке и помещали на держатель, представляющий собой тонкую медную сетку. Спектры характеристических потерь энергии электронов были получены с трех субмикронных областей, характеризующихся гексагональной симметрией, соответствующей исследуемой фазе (приложение, рисунок П-71). Исследования проводили на приборе JEM 2100F Cs corrector (ускоряющее напряжение 200кВ, термополевой катод Шоттки) в диапазоне от 5 до 650 эВ.

6. *Люминесцентная спектроскопия* – использовали для определения люминесценции и уточнения люминесцентных центров европий-содержащих образцов. Образцы были предварительно тщательно перетерты в агатовой ступке и нанесены на углеродный скотч, закрепленный на медной подложке. Измерения проводили на приборе Perkin Elmer LS 55 (напряжение 650 В, эмиссионная и возбуждающая щель = 5.0 нм).

7. *Рентгеноспектральный микроанализ* – для дополнительного уточнения химического состава медьсодержащих образцов, легированных висмутом, лантаном, иттрием и европием. Образцы были тщательно перетерты в агатовой ступке и нанесены на алюминиевую подложку при помощи углеродного скотча. Далее на образцы был напылен слой хрома толщиной 10 нм. В процессе анализа для каждого образца было выбрано пять областей однородного контраста. Спектры снимали с 20 точек, равномерно распределенных по каждой области (приложение,

таблица П-№). В соответствии со справочными данными, приведенными в таблице П-№ [174], характеристические полосы анализируемых элементов не перекрываются, что обуславливает высокую достоверность полученных результатов. Измерения проводили на приборе LEO Supra 50 VP (детектор X-MAX 80 mm²).

8. *Цветометрия* – использовали для исследования цветовых характеристик материалов, спектральные характеристики которых вызвали наибольший интерес. Анализ проводили при помощи зеркальной фотокамеры Olympus e-420 (температура источника света 5400 К; ISO = 200; параметры световой камеры ДхШхВ = 35х25х32 см) и программы PhotoImpact 12, а также при помощи калибратора мониторов One-Eye Pro [175]. Фотографии образцов, краткая информация о цветовом пространстве CIE $L^*a^*b^*$, корреляционные графики приведены в приложении на рисунке П-76 и в таблицах П-75, П-76. Результаты цветометрии, представленные в цветовых координатах CIE $L^*a^*b^*$, приведены на рисунках 53 и 54.

4. Обсуждение результатов

4.1. Синтез и исследование кальциевого гидроксиапатита

Краткие обозначения образцов приведены ниже:

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_2$	M0C0
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.8-\delta}\text{Cu}_{0.2}$	M0C2
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.4-\delta}\text{Cu}_{0.6}$	M0C6

Номинальное и установленное содержание меди (y_0 и y соответственно), параметры элементарной ячейки, диаметр гексагонального канала и цвет всех образцов приведены в таблице 11. Далее будет рассмотрено влияние введения в структуру ионов меди на параметры элементарной ячейки и спектральные характеристики образцов, синтезированных в атмосфере воздуха при 1150°C, а также дополнительно отожженных в атмосфере кислорода при 1100°C и 900°C с целью увеличения содержания глубоко окисленной меди, формирующей хромофор. Было установлено, что полученные соединения обладают структурой апатита и относятся к группе $P6_3/m$ (таблица 11). Количество примесных фаз в полученных образцах не превышает 1.5 масс. % (таблица 11). В качестве примера на рисунке 11 представлены прецизионные экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **M0C6** (рентгенограммы и структурные данные остальных образцов приведены в приложении: рисунки П-1—П-8, таблицы П-3—П10).

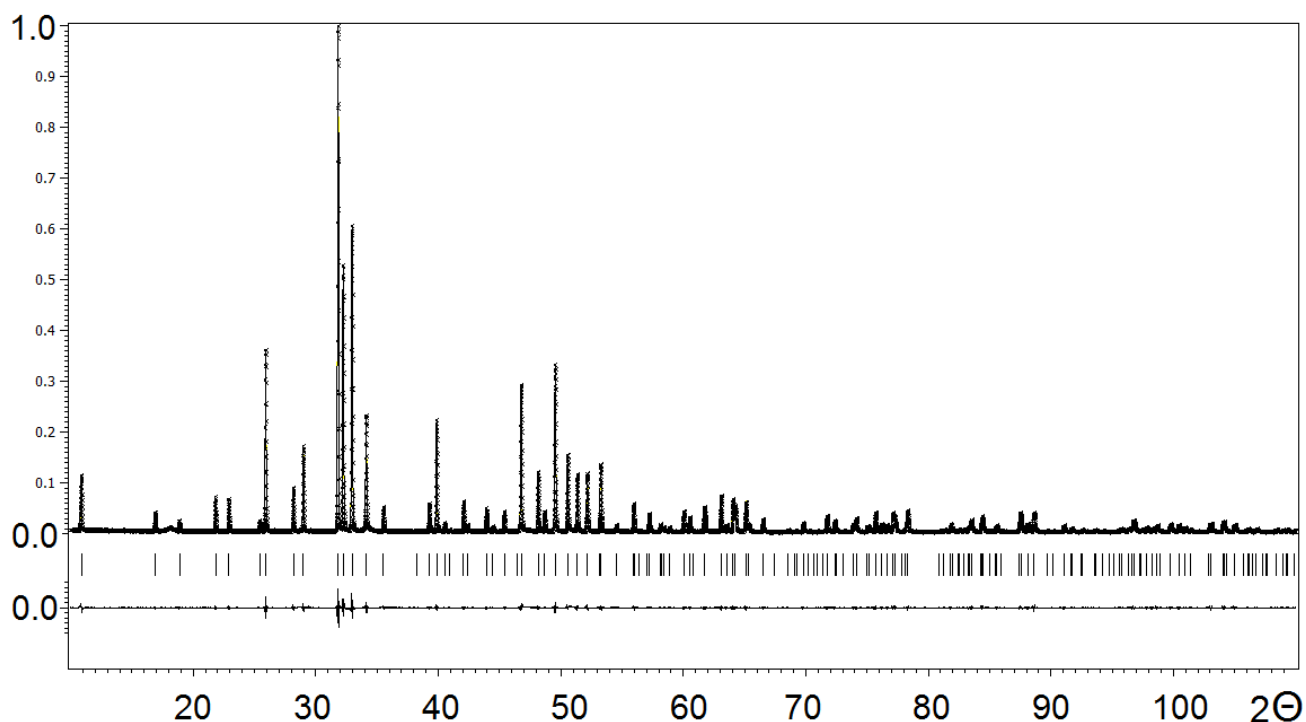


Рисунок 11. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **M0C6**.

Таблица 11. Результаты исследования образцов состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-y-\delta}\text{Cu}_y$. Содержание внутриканальной меди: y_0 – номинальное, y – установленное; параметры элементарной ячейки a и c ; объем элементарной ячейки V ; диаметр гексагонального канала d и примесная фаза (масс. %). Метод анализа (МА): Р – порошковая рентгеновская дифракция; ПР – прецизионная порошковая рентгеновская дифракция; РСМА – рентгеноспектральный микроанализ.

Образец	Цвет	y_0	МА	a , Å	c , Å	V , Å ³	y	d , Å	Примесная фаза, масс.%	
M0C0	Белый	0	ПР	9.4147(1)	6.8788(1)	528.03(1)	-	4.700(1)		
			P	9.4196(1)	6.8822(1)	528.83(1)	-	4.696(1)		
M0C2	Розовый	0.2	ПР	9.4222(1)	6.8873(1)	529.53(1)	0.21(1)	4.718(1)		
			P	9.4239(1)	6.8894(1)	529.88(1)	0.18(1)	4.710(1)		
			PCMA				0.22(1)			
M0C6	Малиновый	0.6	ПР	9.4317(1)	6.9080(1)	532.12(1)	0.57(1)	4.745(1)		
			P	9.4340(1)	6.9085(1)	532.49(1)	0.56(1)	4.748(1)	0.65(4)	CaO
			PCMA				0.66(3)			
Отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C										
M0C2-O2	Малиновый	0.2	P	9.4069(2)	6.8829(2)	527.46(3)	0.22(1)	4.666(1)	1.80(3)	Ca ₃ (PO ₄) ₂
Отжиг в атмосфере кислорода при 900°C										
M0C2-O2-900	Пепельный малиновый	0.2	P	9.4274(2)	6.8863(2)	530.04(2)	0.11(1)	4.741(1)		

4.1.1. Синтез в атмосфере воздуха

Влияние ионов меди на кристаллическую структуру апатита

В результате синтеза при 1150°C, ионы меди занимают позицию (0,0,0) внутри гексагонального канала апатита в полном соответствии с литературными данными [7, 8, 166], в количестве y , которое соответствует или незначительно ниже номинального содержания y_0 . Введение меди внутрь гексагонального канала структуры апатита сопровождается линейным ростом объема элементарной ячейки V и диаметра гексагонального канала d (рисунок 12, 13, таблица 11). Отсутствие ионов меди в катионных позициях было установлено по результатам анализа заселенностей позиций Ca(1) и Ca(2), равных 1 в рамках 3 σ .

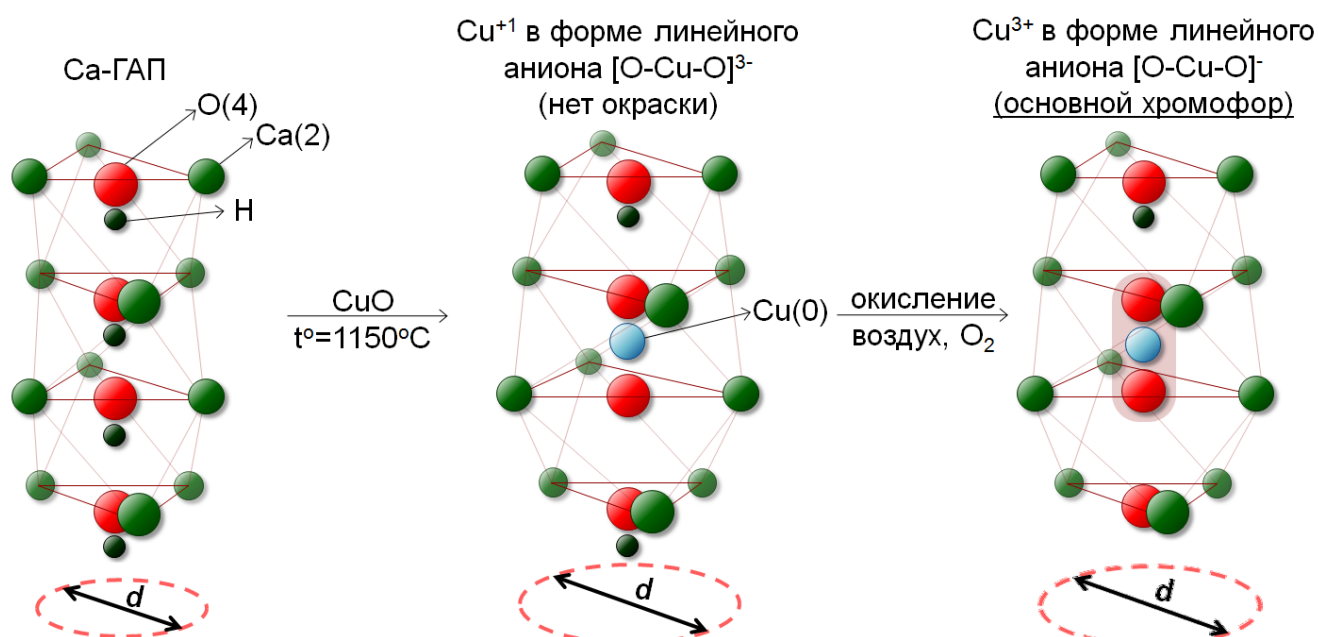


Рисунок 12. Схема, демонстрирующая процесс внедрения и окисления (формирования основного хромофора) ионов меди в гексагональном канале гидроксиапатита (Ca-ГАП).

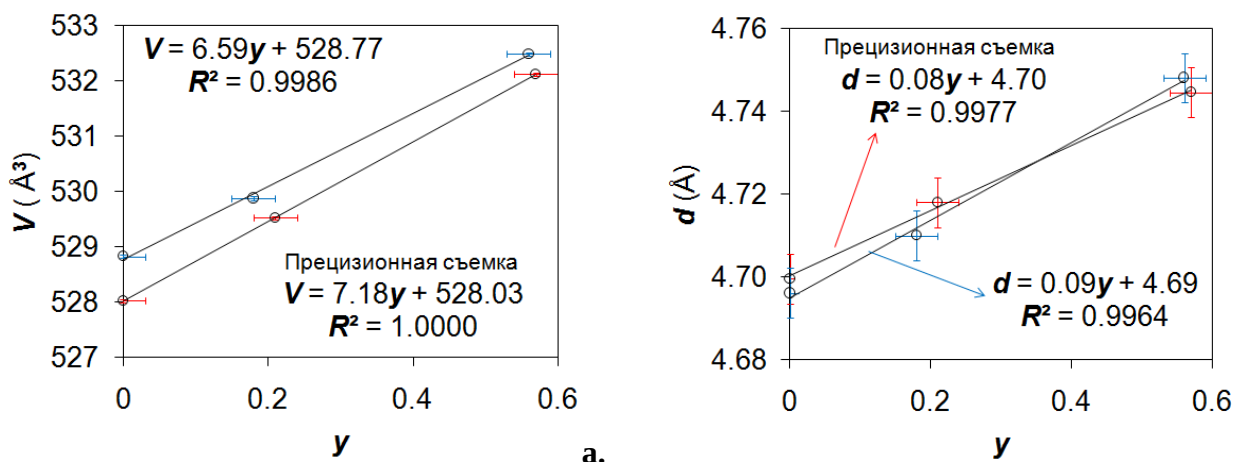


Рисунок 13. Зависимость объема элементарной ячейки V (а.) и диаметра гексагонального канала d (б.) от содержания меди y в $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-y-y}\text{Cu}_y$. Доверительный интервал 3 σ .

По рисунку 13 видно, что результаты, полученные методом неprecизионной порошковой рентгеновской дифракции, позволяют объективно анализировать тенденции $V-y$. Значения d и y , установленные методами прецизионной и неprecизионной рентгеновской дифракции, согласуются в пределах 3σ .

Влияние ионов меди на спектры диффузного отражения

Введение меди приводит к изменению окраски (белый-розовый-малиновый), интенсивность которой растет с увеличением y , что согласуется с данными, полученными ранее [8]. Окраска обусловлена присутствием глубоко окисленной внутриканальной меди (линейный анион $[O-Cu-O]^-$), количество которой, может составлять от 9 до 30 атомных % от общего содержания внутриканальной меди y [4]. При этом, чем меньше значение y , тем выше доля окисленной меди [4]. В целом, интенсивность окраски примерно пропорциональна концентрации глубоко окисленной меди в структуре апатита. Спектры диффузного отражения представлены на рисунке 14а. Профиль спектров диффузного отражения аналогичен профилям, описанным в [8].

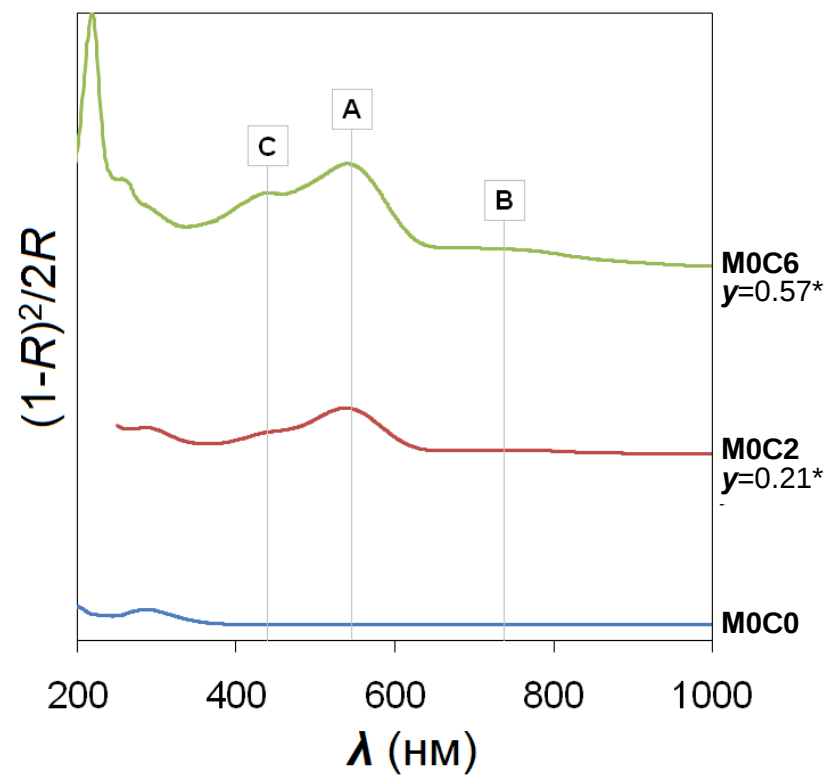
Видно, что с введением ионов меди возникают три полосы поглощения, наиболее интенсивной из которых является широкая полоса **A**, максимум которой расположен на 527 нм. Полоса **C**, расположенная около 430 нм представляет собой левое плечо полосы **A**. В длинноволновой области спектра наблюдается полоса слабой интенсивности **B**, расположенная в диапазоне 620-800 нм. В связи с тем, что полоса **A** является единственной в видимой области, положение максимума которой можно достоверно определить, в дальнейшем она будет обозначаться как «основная».

Положение полос поглощения **A**, **B** и **C** не изменяется в зависимости от значений y .

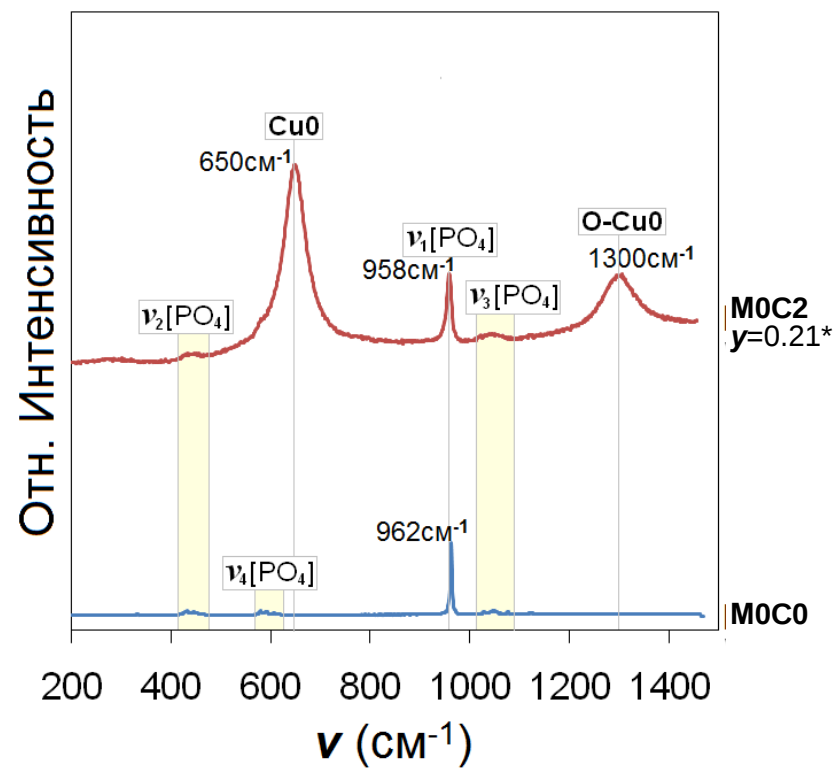
Влияние ионов меди на спектры КР

Спектры КР образцов **M0C0** и **M0C2** приведены на рисунке 14б. Видно, что профиль спектра безмедного кальциевого гидроксиапатита полностью соответствует профилям КР спектров, приведенным в [49]. Наблюдаются полосы, соответствующие всем колебательным модам фосфатной группы $\nu_1-\nu_4$, обозначенным $\nu_i[PO_4]$ $i = 1-4$. Для упрощения дальнейших обсуждений спектров КР, все моды фосфатной группы будут обозначаться только в спектрах, соответствующих безмедным образцам. В спектрах медьсодержащих образцов будет обозначена только мода $\nu_1[PO_4]$, интенсивность которой практически не зависит от химического состава апатита и в дальнейших обсуждениях будет рассматриваться, как стандарт.

Введение меди приводит к появлению сильных полос: резонансной **Cu0** (650 см^{-1}) и ее обертона **O-Cu0** (1300 см^{-1}) (рисунок 12б). По данным работы [51], эта полоса, расположенная



а.



б.

Рисунок 14. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-y-\delta}\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y (M0C0, M0C2, M0C6). Значения y , полученные методом прецизионной рентгеновской дифракции, отмечены звездочкой *.

на 651 см^{-1} , связана с внутриканальным центром окраски и соответствует симметричным валентным колебаниям аниона $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$.

Стоит отметить смещение полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ в сторону меньших волновых чисел с ростом y : с 962 см^{-1} для **M0C0** (что совпадает с данными [176]) до 958 см^{-1} для **M0C2**. Данные ИК-спектроскопии кальциевого, стронциевого и бариевого гидроксиапатитов, описанные в работе [168] говорят о смещении полосы, соответствующей колебаниям $\nu_1[\text{PO}_4]$ в сторону бóльших волновых чисел с уменьшением параметров элементарной ячейки, т.е. с переходом Ba-Sr-Ca (таблица 12):

Таблица 12. Параметры элементарной ячейки a , c и частоты колебаний моды $\nu_1[\text{PO}_4]$ гидроксиапатитов состава $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ [168].

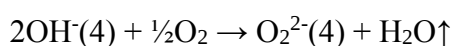
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
a	9.421 Å	9.765 Å	9.882 Å
c	6.882 Å	7.280 Å	7.731 Å
$\nu_1[\text{PO}_4]$	962 см^{-1}	947 см^{-1}	933 см^{-1}

Аналогичное смещение наблюдается при сравнении спектров КР для медьсодержащих апатитов состава $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.7-8}\text{Cu}_{0.3}$, где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ и Ba [5]. В работе [168] было также установлено, что частоты колебаний $\nu_1[\text{PO}_4]$ в кальциевых гидроксиапатитах, содержащих различные изотопы кальция, $^{40}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $^{44}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $^{48}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ одинаковы и составляют $962 \pm 0.2\text{ см}^{-1}$. Таким образом, масса катиона не влияет на $\nu_1[\text{PO}_4]$. Эти явления могут быть связаны со следующей закономерностью. Уменьшение катионного радиуса приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, что сопровождается сближением катионов и усилением электростатического поля катионов, которое, в свою очередь, приводит к сжатию PO_4 группы. При этом происходит сокращение длин связей P-O, сопровождающееся усилением их прочности, что, в свою очередь, приводит к увеличению частоты «дышащих» колебаний PO_4 группы, соответствующих моде $\nu_1[\text{PO}_4]$.

4.1.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C

Кристаллическая структура

В результате дополнительной термообработки объем элементарной ячейки V и диаметр гексагонального канала d образца **M0C2** значительно уменьшаются (таблица 11, рисунок 15). Такой характер изменений ранее наблюдался в нелегированных медью кальциевых и стронциевых гидроксиапатитах [47, 48, 49, 50, 51] и связан с внутриканальной реакцией замещения:



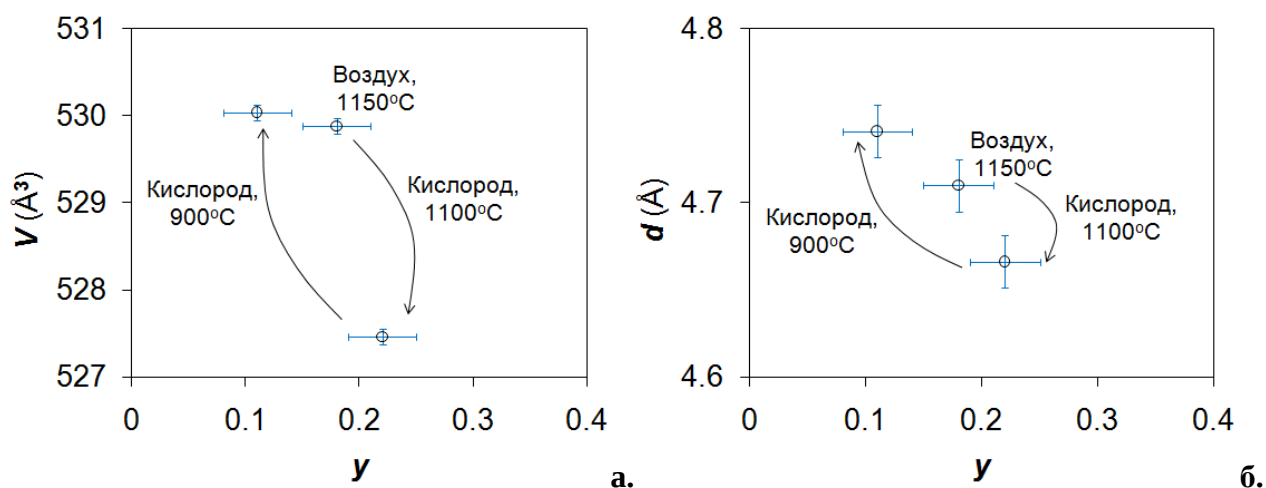


Рисунок 15. Зависимость объема элементарной ячейки V (а.) и диаметра гексагонального канала d (б.) образца **M0C2** от содержания меди y для различных условий термообработки.

После проведения окислительного отжига содержание внутриканальной меди остается неизменным (таблица 11).

Спектроскопия диффузного отражения

После проведения окислительного отжига интенсивность полос поглощения **A**, **B** и **C** остается практически неизменной. Заметного смещения рассмотренных полос поглощения не наблюдается.

Спектроскопия КР

На спектрах КР наблюдается незначительное увеличение интенсивности резонансной полосы **Cu0** и ее обертона по сравнению с интенсивностью полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$, что согласуется с результатами спектроскопии диффузного отражения. При этом полоса **Cu0** смещается в сторону больших волновых чисел на 3 см^{-1} . Это может быть связано как с уменьшением доли OH^- групп и уменьшением ее «растягивающего» влияния на анион $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$ за счет водородных связей: $\text{O}-\text{Cu}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$, так и с уменьшением V . Оба фактора могут приводить к сокращению длин связей $\text{Cu}-\text{O}$ аниона $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$ и, как следствие, увеличению частоты нормальных колебаний.

Положение полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ неизменно в пределах 1 см^{-1} .

4.1.3. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 900°C

Кристаллическая структура

После проведения отжига наблюдается небольшое уменьшение объема элементарной ячейки, существенное увеличение диаметра гексагонального канала и практически двукратное падение содержания внутриканальной меди по сравнению с образцами, полученными после

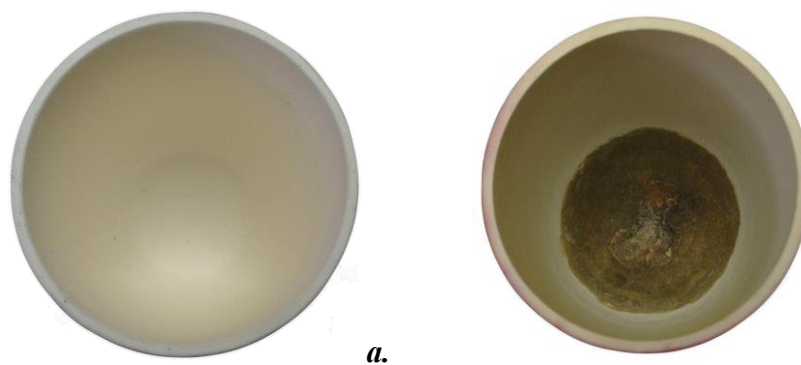


Рисунок 16. Потемнение внутренней поверхности тигля при отжиге медьсодержащих кальциевых апатитов связано с допированием материала тигля соединениями меди: фото тигля, в котором отжигали безмедный образец (*а.*) и медьсодержащий ($y = 0.6$, *б.*).

синтеза на воздухе (таблица 11, рисунок 15). Уменьшение V связано с падением содержания внутриканальной меди (с 0.22 после синтеза на воздухе до 0.11), вероятно, менее стабильной при температурах ниже 1000°C . В связи с потемнением внутренней поверхности тиглей, в которых проводили отжиги медьсодержащих образцов, можно предположить взаимодействие меди с материалом тигля (рисунок 16). Это, вероятно, является причиной отсутствия медьсодержащих примесных фаз при сильном уменьшении содержания внутриканальной меди.

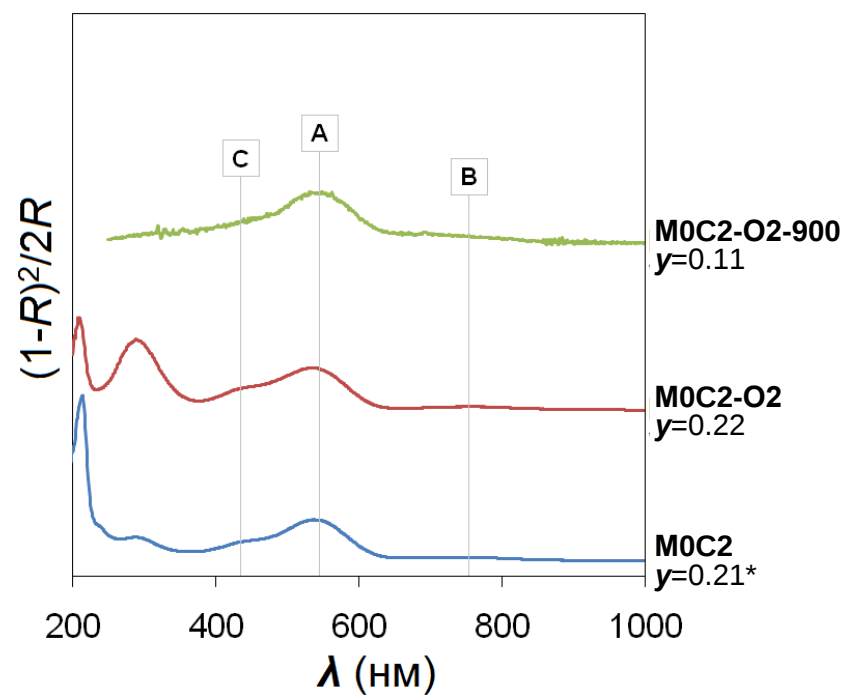
Окислительный отжиг приводит к росту d , что, возможно, связано с уменьшением содержания внутриканальных O_2^{2-} групп (в ходе их замещения на OH^- группы), также нестабильных при температурах, ниже $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ [47, 48, 49, 50, 51].

Спектроскопия диффузного отражения

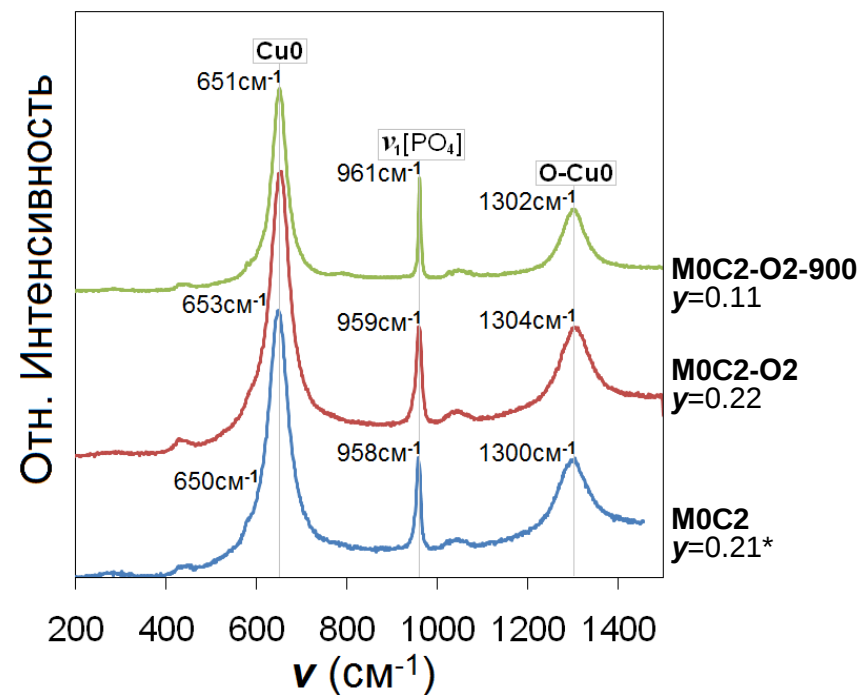
Спектры диффузного отражения, представленные на рисунке 17а, показывают небольшое уменьшение интенсивности основной полосы **A** и сопутствующих полос **B** и **C**. Заметного смещения полос поглощения не наблюдается

Спектроскопия КР

Результаты спектроскопии КР представлены на рисунке 17б. Заметно уменьшение интенсивности резонансной полосы **Cu0** и ее обертона примерно на четверть по сравнению с данными, полученными после синтеза **M0C2** на воздухе. Однако учитывая, что общее количество меди уменьшается почти в 2 раза, можно говорить об увеличении доли $[\text{O-Cu-O}]^-$. Полоса **Cu0** смещается в сторону меньших волновых чисел на 2 см^{-1} . Причины этого смещения аналогичны описанным ранее в главе 4.1.2. (стр. 72) и связаны с уменьшением содержания O_2^{2-} групп в ходе обратного замещения на OH^- группы и увеличением V . Оба фактора могут привести к увеличению длин связей Cu-O внутриканального аниона $[\text{O-Cu-O}]^-$ и, соответственно, падению частоты нормальных колебаний.



а.



б.

Рисунок 17. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-y-\delta}\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y для разных условий термообработки (**M0C2**, **M0C2-O2**, **M0C2-O2-900**). Значения y , полученные методом прецизионной рентгеновской дифракции, отмечены звездочкой *.

Наблюдается небольшое смещение полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ в сторону бóльших волновых чисел дополнительно на 3 см^{-1} , что связано с небольшим уменьшением объема элементарной ячейки.

По итогам исследования образцов серии **M0C10y₀** можно сделать следующие выводы:

- Подтверждено, что ионы меди занимают позицию (0,0,0) внутри гексагонального канала структуры апатита;
- Подтверждено, что введение ионов меди приводит к увеличению объема элементарной ячейки **V** и диаметра гексагонального канала **d**;
- После окислительного отжига в атмосфере кислорода при 1100°C содержание внутриканальной меди **y** и хромофора $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$ (по результатам спектроскопии диффузного отражения и КР) изменяется незначительно.
- После окислительного отжига в атмосфере кислорода при 900°C наблюдается двукратное уменьшение содержания внутриканальной меди. Это говорит о дестабилизации внутриканальной меди при относительно низкой температуре. По данным спектроскопии диффузного отражения и КР, наблюдается уменьшение содержания хромофора.

4.2. Синтез и исследование кальций-висмутовых гидроксипатитов

Полученные соединения обладают структурой апатита с пространственной группой симметрии $P6_3/m$. Количество примесных фаз в полученных образцах не превышает 2 масс. % (таблица 13). Номинальные составы и краткие обозначения образцов приведены ниже:

$\text{Ca}_{9.5}\text{Bi}_{0.5}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.9-\delta}\text{Cu}_{0.6}$	B0.5C6
$\text{Ca}_9\text{Bi}_{0.8}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1-\delta}\text{Cu}_{0.2}$	B0.8C2
$(\text{Ca}_9\text{Bi})_{0.99}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.01-\delta}\text{Cu}_{0.6}$	B99C6
$\text{Ca}_9\text{Bi}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_1$	B1C0
$\text{Ca}_9\text{Bi}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.9-\delta}\text{Cu}_{0.1}$	B1C1
$\text{Ca}_9\text{Bi}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.8-\delta}\text{Cu}_{0.2}$	B1C2
$\text{Ca}_9\text{Bi}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.4-\delta}\text{Cu}_{0.6}$	B1C6
$\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	B2C0
$\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2+0.2+\delta}\text{Cu}_{0.2}$	B2C2
$\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2+0.6+\delta}\text{Cu}_{0.6}$	B2C6

Номинальное и установленное содержание меди (**y₀** и **y** соответственно) и висмута (**x₀** и **x**), параметры элементарной ячейки, диаметр гексагонального канала и цвет образцов

приведены в таблице 13. В качестве примера на рисунке 18 представлены прецизионные экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **B2C6** (рентгенограммы и структурные данные остальных образцов приведены в приложении: рисунки П-9—П-27; таблицы П-11—П29).

4.2.1. Синтез в атмосфере воздуха

Влияние ионов висмута на кристаллическую структуру апатита

Увеличение содержания ионов висмута в структуре кальциевого гидроксиапатита x сопровождается практически линейным увеличением объема элементарной ячейки V (таблица 13, рисунок 19). В то же время, диаметр гексагонального канала d монотонно уменьшается с ростом x (рисунок 19). В структуре апатита висмут занимает позицию Ca(2). Содержание висмута x , определенное по данным рентгеновской дифракции, удовлетворительно соответствует результатам рентгеноспектрального микроанализа и близко к номинальному x_0 (таблица 13).

Уменьшение диаметра гексагонального канала d и увеличение объема элементарной ячейки V с ростом x может быть связано со следующими факторами:

1. Увеличение V происходит за счет частичного замещения ионов кальция бóльшими по размеру ионами висмута ($R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.03 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$; КЧ = 6 [6]).

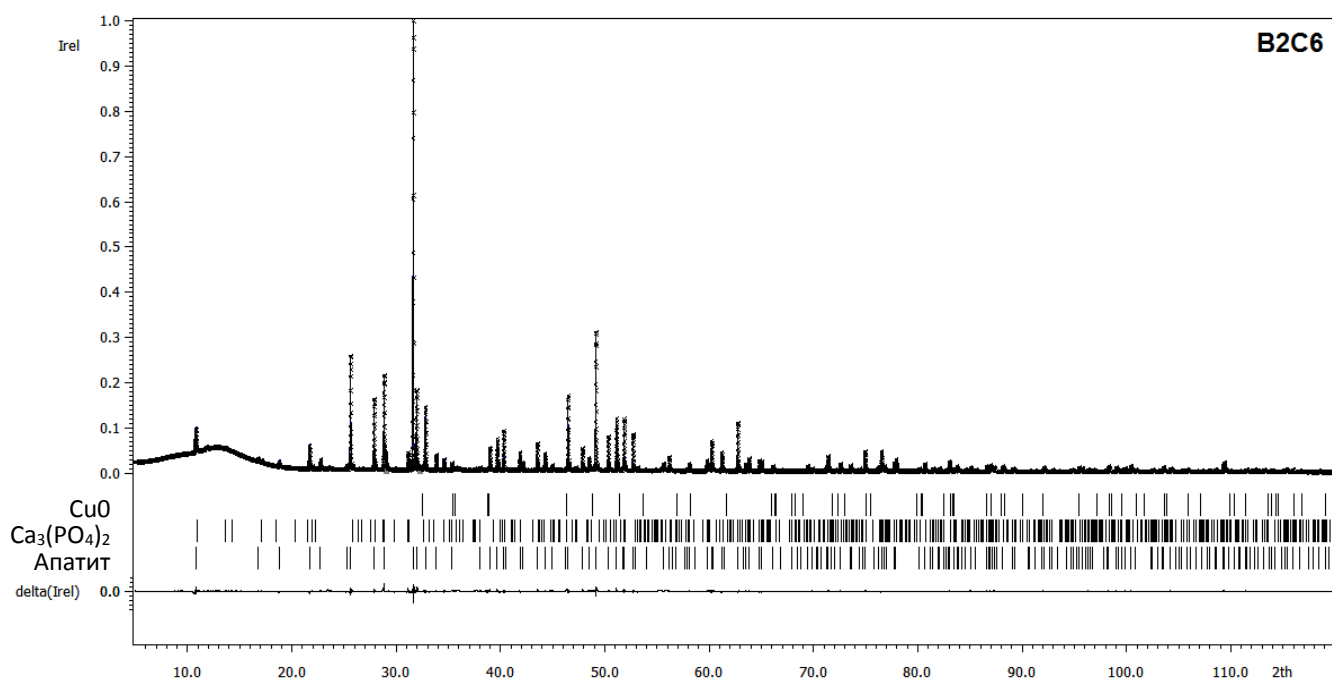


Рисунок 18. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **B2C6**.

Таблица 13. Результаты исследования образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-y-\delta}\text{Cu}_y$. Содержание висмута: x_0 – номинальное, x – установленное; содержание внутриканальной меди: y_0 – номинальное, y – установленное; параметры элементарной ячейки a и c ; объем элементарной ячейки V ; диаметр гексагонального канала d и примесная фаза (масс. %). Метод анализа (МА): **Р** – порошковая рентгеновская дифракция; **ПР** – прецизионная порошковая рентгеновская дифракция; **РСМА** – рентгеноспектральный микроанализ.

Образец, цвет	Цвет	x_0	y_0	МА	a , Å	c , Å	V , Å ³	x	y	d , Å	Примесная фаза масс. %
B05C6	Теплый розовый	0.5	0.6	Р	9.4386(2)	6.9096(2)	533.09(3)	0.37(1)	0.25(1)	4.555(1)	2.11(2) CuO
B08C2	Коричневый	0.8	0.2	Р	9.4343(2)	6.9119(2)	532.78(2)	0.75(1)	0.15(1)	4.444(1)	
				РСМА				0.74(8)	0.21(2)		
B99C6	Коричневый	0.99	0.6	Р	9.4377(2)	6.9223(1)	533.96(2)	0.90(1)	0.17(1)	4.397(1)	3.23(4) CuO
B1C0	Белый	1	0	ПР	9.4345(1)	6.9167(1)	533.17(1)	0.80(1)	-	4.401(1)	1.72(3) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
				Р	9.4400(1)	6.9190(1)	533.97(2)	1.02(1)	-	4.374(1)	
B1C1	Бледно-песочный	1	0.1	Р	9.4373(1)	6.9167(1)	533.49(2)	0.99(1)	0.12(1)	4.398(1)	
B1C2	Песочный	1	0.2	Р	9.4357(1)	6.9188(1)	533.46(1)	0.87(1)	0.13(1)	4.414(1)	
				РСМА				0.97(2)	0.19(1)		
B1C6	Темный бежевый	1	0.6	ПР	9.4321(1)	6.9147(1)	532.75(1)	0.81(1)	0.12(1)	4.425(1)	0.94(3) CuO
				Р	9.4346(1)	6.9232(1)	533.69(1)	0.83(1)	0.18(1)	4.414(1)	1.91(5) CuO
B2C0	Белый	2	0	ПР	9.4507(1)	6.9407(1)	536.86(1)	1.78(1)	-	4.242(1)	
				Р	9.4555(1)	6.9456(1)	537.79(1)	1.93(1)	-	4.234(1)	
B2C2	Серый	2	0.2	Р	9.4480(1)	6.9427(1)	536.71(1)	1.84(1)	0.05(1)	4.252(1)	
				РСМА				1.95(1)	0.14(4)		
B2C6	Темно-серый	2	0.6	ПР	9.4433(1)	6.9397(1)	535.94(1)	1.69(1)	0.01(1)	4.262(1)	11.20(3) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
											0.54(4) CuO
				Р	9.4452(1)	6.9427(1)	536.39(1)	1.61(1)	-	4.252(1)	4.13(5) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Отжиг в атмосфере кислорода при 1000°C											
B08C2-O2	Пепельный розовый	0.8	0.2	Р	9.4362(4)	6.9205(3)	533.66(5)	0.71(1)	0.20(1)	4.442(1)	
B1C2-O2	Желто-песочный	1	0.2	Р	9.4364(1)	6.9260(2)	534.10(2)	0.83(1)	0.17(1)	4.394(1)	
B2C2-O2	Серо-желтый	2	0.2	Р	9.4473(2)	6.9443(1)	536.76(2)	1.73(1)	-	4.247(1)	
Отжиг в атмосфере кислорода при 900°C											
B1C2-O2-900	Бледно-песочный	1	0.2	Р	9.4343(3)	6.9111(2)	532.72(3)	0.89(1)	0.01(1)	4.412(1)	
B2C2-O2-900	Светло-серый	2	0.2	Р	9.4471(2)	6.9372(1)	536.18(2)	1.74(1)	0.03(1)	4.278(1)	

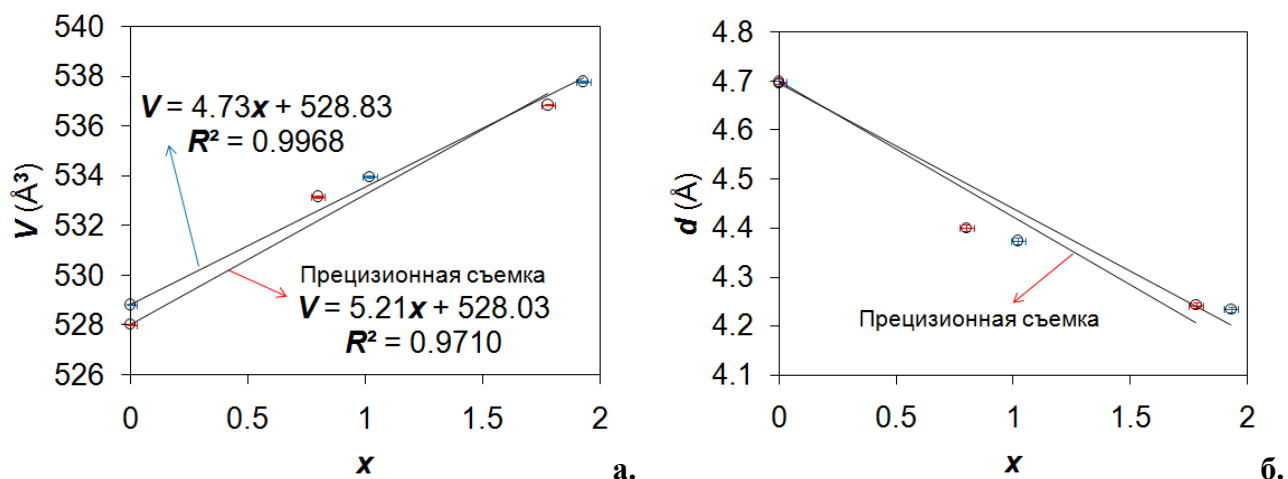


Рисунок 19. Зависимость объема элементарной ячейки V (а.) и диаметра гексагонального канала d (б.) от содержания висмута x в $\text{Ca}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x}$. Результаты прецизионной рентгеновской дифракции обозначены красным.

2. Частичное гетеровалентное замещение ионов Ca^{2+} на Bi^{3+} сопровождается частичным замещением внутриканальных OH^- групп на O^{2-} (рисунок 20). Это усиливает кулоновское притяжение между стенками гексагонального канала и внутриканальными группами, как следствие, приводит к уменьшению d (рисунок 20).
3. Разнонаправленное поведение V и d может быть объяснено в соответствии с представлениями метода валентных усилий: при постоянстве суммы валентных усилий лигандов $\text{Ca}(2)$, сокращение расстояния между катионами в позициях $\text{Ca}(2)$ и внутриканальными ионами кислорода в позиции $\text{O}(4)$ должно приводить к увеличению расстояний между катионами в позициях $\text{Ca}(2)$ и ионами кислорода фосфатных групп.

Влияние ионов висмута и меди на структуру апатита

Рост содержания ионов меди в структуре кальций-висмутового гидроксиапатита приводит к небольшому увеличению гексагонального канала d , аналогично наблюдаемому в кальциевых гидроксиапатитах, не легированных висмутом (таблица 13).

В то же время, в легированных висмутом образцах содержание внутриканальной меди y значительно меньше номинального y_0 (таблица 13), причем значения y тем меньше, чем больше содержание висмута x . Это может быть связано с уменьшением количества OH^- групп внутри гексагонального канала, т.к. ионы меди внедряются в структуру апатита, формально занимая позиции протона OH^- групп. Однако даже в тех случаях, когда ожидаемое содержание OH^- групп превышает y_0 , содержание меди меньше номинального. Таким образом, можно предположить специфическое дестабилизирующее влияние ионов висмута на внутриканальные ионы меди.

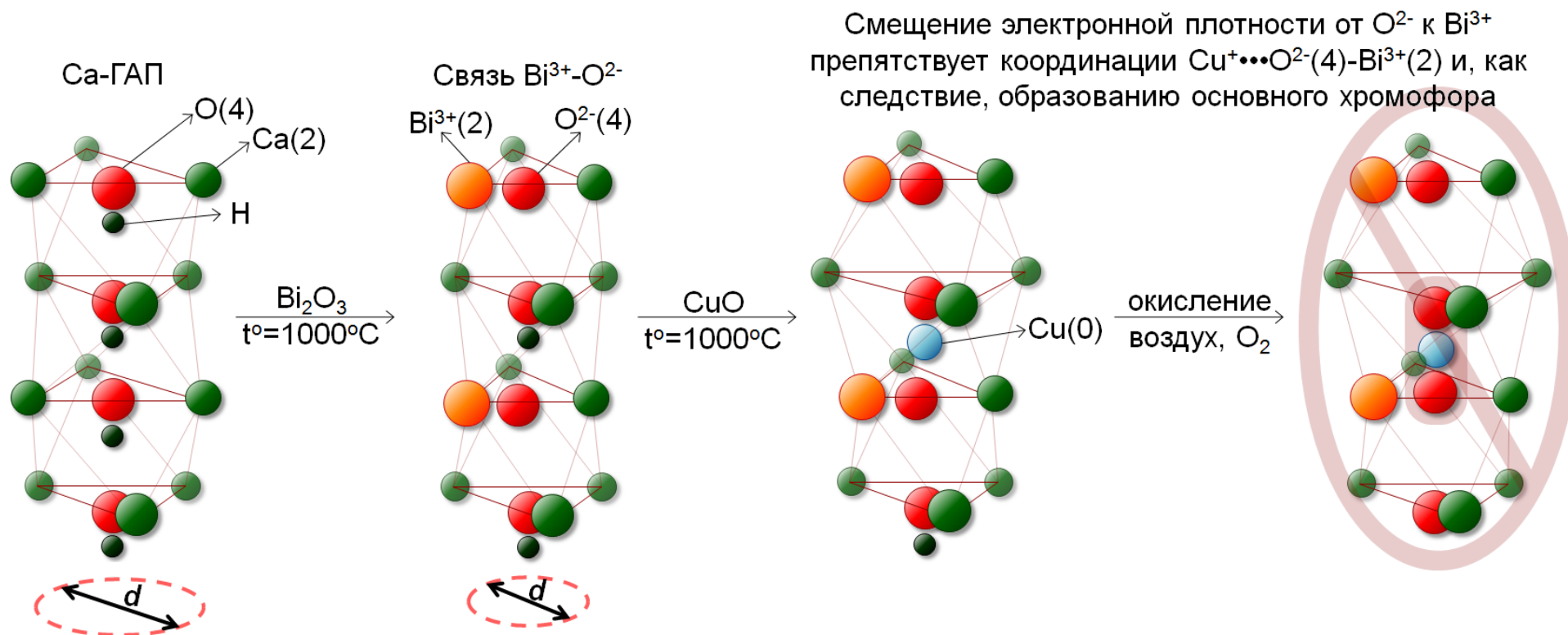


Рисунок 20. Схема замещения ионов кальция на висмут и последующего легирования полученного материала ионами меди. Показано, что с увеличением содержания висмута уменьшается вероятность формирования основного хромофора.

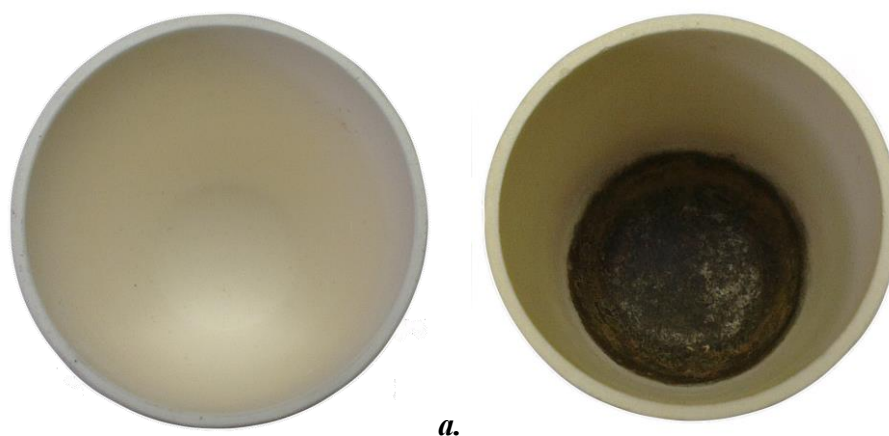


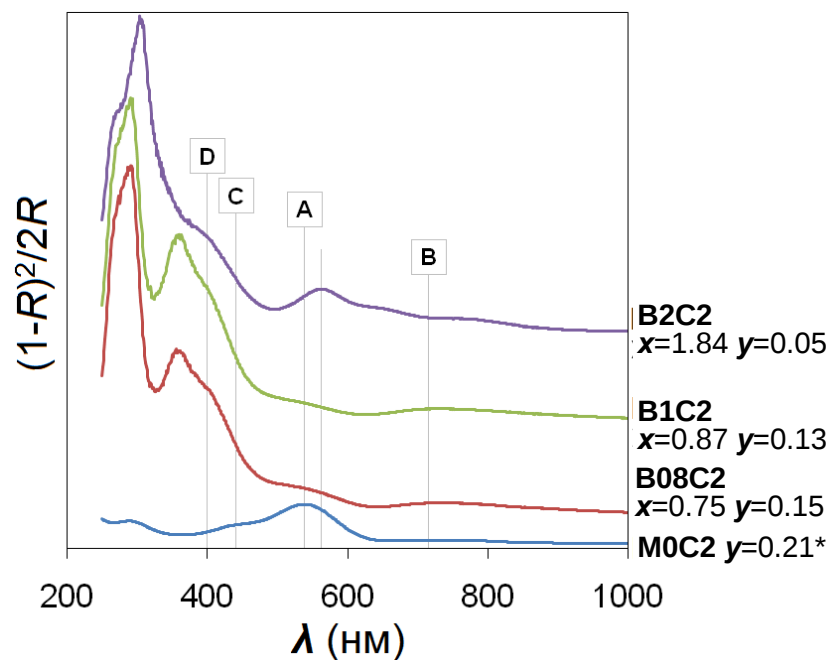
Рисунок 21. Потемнение внутренней поверхности тигля при отжиге медьсодержащих кальций-висмутовых апатитов связано с допированием материала тигля соединениями меди: фото тигля, в котором отжигали безмедный образец (*а.*) и медьсодержащий ($y = 0.6$, *б.*).

Наличие и содержание закристаллизованных медьсодержащих примесных фаз, зафиксированных на рентгенограммах, не всегда соответствует y_0 - y . Это может быть связано, как с аморфной формой медьсодержащих примесей, так и с взаимодействием соединений меди с материалом тигля. В пользу этого говорит сильное потемнение внутренней поверхности тиглей, в которых проводился синтез и дальнейшая термообработка медьсодержащих образцов (рисунок 21).

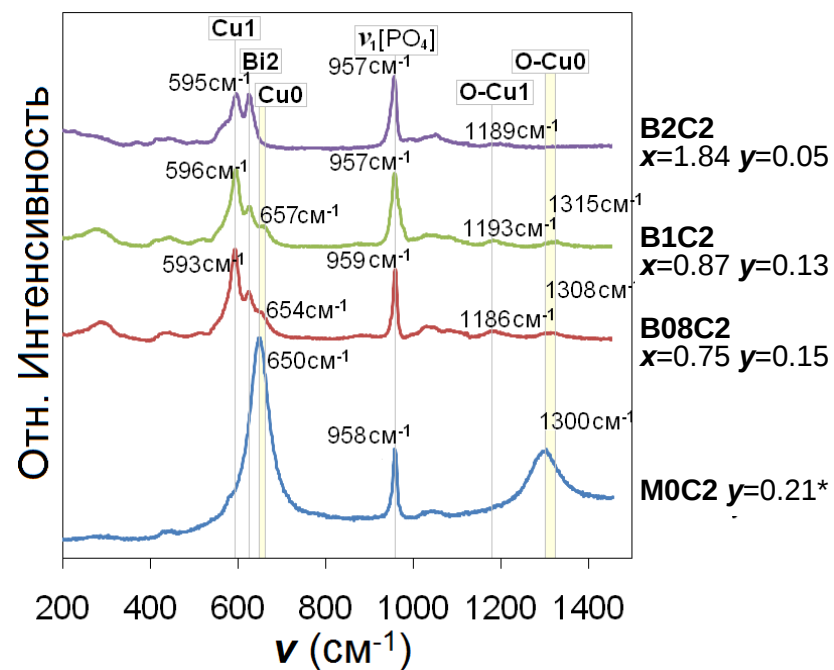
Интересно, что введение меди в **B1C0** и **B2C0** приводит к уменьшению V (таблица 13). Это не соответствует поведению серии **M0C10 y** , не легированной висмутом, в которой наблюдалось увеличение V с ростом y (рисунок 13). Учитывая, что синтез, как в случае серии **M0C10 y_0** , так и серий **B x C10 y_0** , проводили в атмосфере воздуха при близких температурных режимах, можно предположить одинаковую активность всех компонентов воздуха (в частности кислорода, углекислого газа и паров воды). В связи с этим, влияние условий термообработки на V и d для образцов серий **M0C10 y_0** и **B x C10 y_0** можно считать аналогичными. Таким образом, изменение характера зависимости V - y и d - y от возрастающего (**M0C10 y_0**) к убывающему (**B x C10 y_0**), скорее всего, связано с тем, что некоторая часть ионов кальция замещаются на ионы меди, меньшие по размеру ($R_{Cu^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$; $R_{Ca^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$; КЧ = 6 [6]).

Спектроскопия диффузного отражения

Результаты спектроскопии диффузного отражения для образцов **B08C2**, **B1C2**, **B2C2**, а также образца **M0C2**, не легированного висмутом, приведены на рисунке 22а. Видно, что с ростом x от 0 (**M0C2**) до 0.87 (**B1C2**), происходит сильное уменьшение интенсивности основной полосы поглощения A , что означает уменьшение содержания хромофора $[O-Cu-O]^-$. Заметного смещения основной полосы поглощения не наблюдается.



а.



б.

Рисунок 22. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y}\text{O}_2\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y и висмута x (M0C2, B08C2, B1C2, B2C2). Значения x и y , полученные методом прецизионной рентгеновской дифракции, отмечены звездочкой

*,

Отдельно следует отметить появление новой интенсивной полосы **D**, положение которой отвечает желтому оттенку окраски (400 нм). Наблюдаемые изменения спектров диффузного отражения соответствуют изменению окраски соответствующих образцов розовый - светлый персиковый - песочный. Полоса поглощения **D** может быть связана с новым центром окраски, который не наблюдался ранее и отсутствует в образцах, не легированных висмутом. Интенсивность полосы **D** высока в образцах **B08C2** и **B1C2**, и ниже в **B2C2**.

Спектроскопия КР

Результаты спектроскопии КР для образцов **B08C2**, **B1C2**, **B2C2**, а также образца **M0C2**, не легированных висмутом, приведены на рисунке 22б.

Интенсивность основной резонансной полосы **Cu0** и ее обертона **O-Cu0** резко падает с ростом содержания висмута x (в случае **B2C2** полоса **Cu0** совсем не наблюдается), что соответствует изменениям интенсивности основной полосы поглощения **A** в спектрах диффузного отражения.

Вместе с этим, наблюдается монотонный сдвиг полосы **Cu0** и ее обертона в сторону бóльших волновых чисел с ростом x . Это может быть связано с уменьшением содержания внутриканальных OH^- групп за счет замещения на O^{2-} , вызванным замещением ионов Ca^{2+} на Bi^{3+} . Следствием замещения OH^- на O^{2-} является уменьшение вероятности образования водородных связей, и, соответственно, уменьшение их растягивающего влияния на анион $[\text{O-Cu-O}]^-$, что приводит к уменьшению расстояния Cu-O и увеличению частоты нормальных колебаний аниона.

В то же время, с ростом x наблюдается появление новой резонансной полосы **Cu1** и ее обертона **O-Cu1** (обозначенными по аналогии с **Cu0** и **O-Cu0**), которые не были описаны ранее в литературе. Наличие резонанса говорит о том, что данное колебание соответствует центру, обладающему существенным поглощением при длине волны лазерного возбуждения $\lambda = 514.5$ нм (аналогично с основной резонансной полосой **Cu0**). Интенсивность этой полосы растет до **B1C2** включительно, и незначительно уменьшается при переходе **B1C2-B2C2**. Вероятно, высокое содержание висмута препятствует формированию хромофора нового типа. Таким образом, характер изменения интенсивности данной линии соответствует изменениям интенсивности полосы **D**, соответствующей хромофору нового типа, в спектрах диффузного отражения.

С ростом x наблюдается систематический сдвиг полосы **Cu1** и ее обертона в сторону бóльших волновых чисел. Это свидетельствует о влиянии ионов висмута на хромофор нового типа. Следовательно, ионы висмута, занимающие позицию в стенке гексагонального канала $\text{Ca}(2)$, могут находиться вблизи хромофора нового типа.

Помимо резонансных полос **Cu0** и **Cu1**, в спектрах КР наблюдается полоса **Bi2**, при 625-629 см⁻¹, которая, по данным [85] отвечает колебаниям Bi(2)-O(4). Интенсивность полосы **Bi2** растет в соответствии с ростом содержания висмута *x*, а положение практически неизменно (в пределах 1 см⁻¹).

Полоса $\nu_1[\text{PO}_4]$ с ростом *x* смещается незначительно и немонотонно в пределах 2 см⁻¹ (рисунок 22б).

4.2.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1000°C

Кристаллическая структура

Дополнительной термообработке в атмосфере кислорода были подвергнуты образцы **B08C2**, **B1C2** и **B2C2**. Окислительный отжиг не приводит к заметному изменению объема элементарной ячейки образцов. После окислительного отжига, содержание внутриканальной меди *y* в анализируемых образцах неизменно в пределах 3σ (таблица 13).

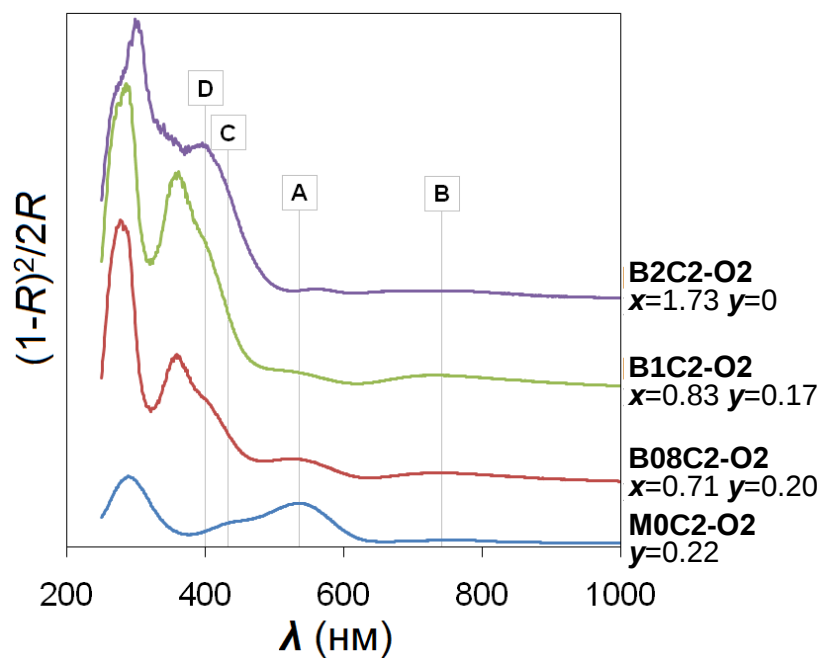
Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения для образцов **B08C2-O2**, **B1C2-O2**, **B2C2-O2**, а также образца, не легированного висмутом, **M0C2-O2** представлены на рисунке 23а. Зависимость интенсивностей основных полос поглощения от содержания висмута аналогичны результатам, полученным после основного отжига (рисунок 18а). В результате окислительного отжига незначительно увеличилась интенсивность слабой полосы **A** (внутриканальный хромофор [O-Cu-O]⁻) и выросла интенсивность полосы **D**, отвечающая новому центру окраски. Вследствие этого, оттенок образцов немного изменился и стал более желтым (в особенности отличие заметно в образце **B2C2**, серый цвет которого приобрел лимонный оттенок). Заметного смещения основной полосы поглощения не наблюдается. Спектры диффузного отражения хорошо соответствуют наблюдаемой окраске образцов (таблица 13)

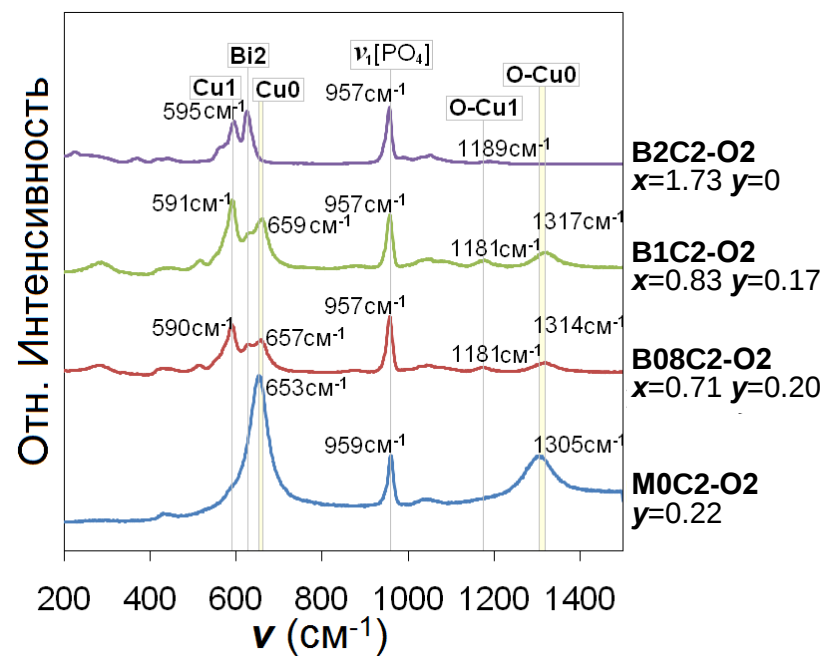
Спектроскопия КР

Спектры КР для образцов **B08C2-O2**, **B1C2-O2**, **B2C2-O2** и **M0C2-O2** представлены на рисунке 23б.

Основная резонансная полоса **Cu0** и ее обертоны, соответствующие основному хромофору, присутствует в образцах **B08C2-O2** и **B1C2-O2**, причем ее интенсивность выше, чем в образцах **B08C2** и **B1C2** (рисунок 18б), и полностью отсутствует в **B2C2-O2**. После проведения окислительного отжига, полоса **Cu0** смещается в сторону больших волновых чисел на 2-3 см⁻¹, что может быть связано с частичным замещением внутриканальных OH⁻ групп на O₂²⁻, аналогично описанному ранее (глава 4.1.2., стр. 72).



а.



б.

Рисунок 23. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1000°C. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y}\delta\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y и висмута x (**M0C2-O2**, **B08C2-O2**, **B1C2-O2**, **B2C2-O2**).

Интенсивность резонансной полосы **Cu1** и ее обертона растет при переходе от **B08C2-O2** до **B1C2-O2** и уменьшается у **B2C2-O2**, что полностью соответствуют результатам спектроскопии диффузного отражения, а именно изменениям интенсивности полосы **D**. Наблюдаемый характер изменения интенсивности полосы **Cu1** от x аналогичен наблюдаемому после синтеза в атмосфере воздуха.

Рост интенсивности полосы **Bi2** происходит в соответствии с ростом x . Ее положение по оси ν неизменно в пределах 1 см^{-1} .

Положение полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ неизменно во всех висмут-содержащих образцах

4.2.3. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 900°C

Кристаллическая структура

В результате окислительного отжига **B1C2** и **B2C2** содержание висмута x практически не изменилось, а содержание внутриканальной меди y падает практически до нуля (таблица 13), в то время как в **M0C2-O2-900** остается примерно половина внутриканальной меди. Вероятно, присутствие ионов висмута дополнительно понижает устойчивость внутриканальной меди при температурах ниже 1000°C. Объем элементарной ячейки V образцов **B1C2-O2-900** и **B2C2-O2-900**, уменьшается, что соответствует изменению V образца **M0C2-O2-900**. Диаметр гексагонального канала d , напротив, растет, аналогично **M0C2-O2-900** (таблицы 11 и 13). Потемнение внутренней поверхности тигля может говорить о взаимодействии меди с материалом тигля, аналогично **M0C2-O2-900**, что может являться причиной отсутствия медьсодержащих примесных фаз.

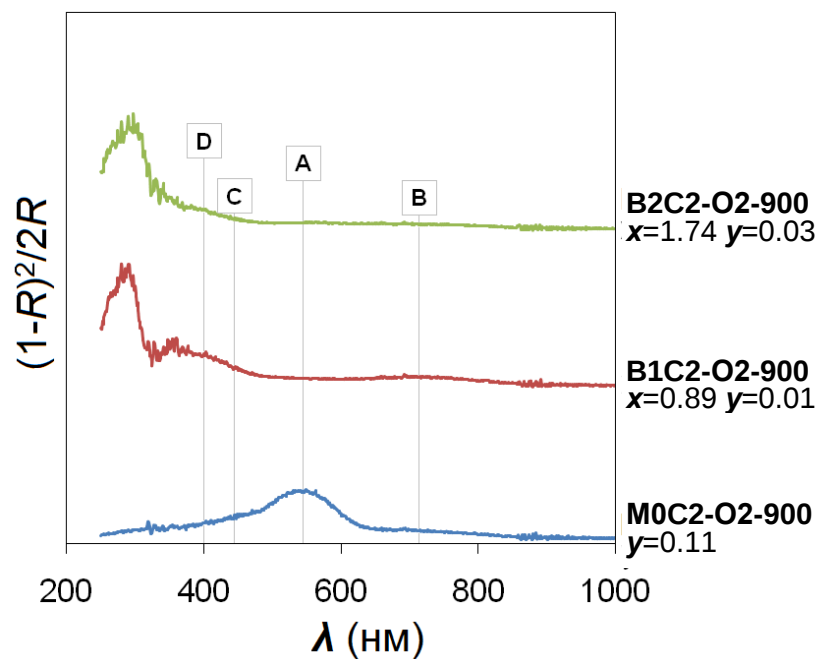
Спектроскопия диффузного отражения

В соответствии со спектрами диффузного отражения образцов **B1C2-O2-900**, **B2C2-O2-900**, а также образца **M0C2-O2-900**, не легированного висмутом, представленными на рисунке 24а, основную полосу поглощения **A** не удастся достоверно идентифицировать, что свидетельствует об отсутствии хромофора и хорошо согласуется с незначительным содержанием внутриканальной меди.

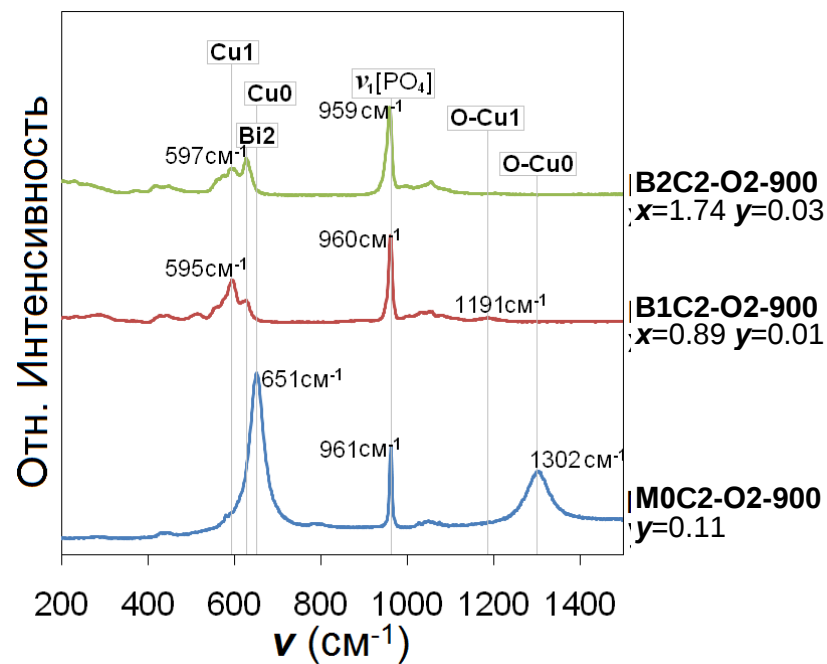
Интенсивность полосы поглощения **D** также значительно падает. Тем не менее, в отличие от **A**, полоса **D** достоверно идентифицируется на спектрах. Полученные спектры диффузного отражения хорошо соответствуют «посеревшим» цветам образцов (таблица 13).

Спектроскопия КР

Результаты спектроскопии КР для образцов **B1C2-O2-900**, **B2C2-O2-900**, а также образца **M0C2-O2-900**, не легированного висмутом, приведены на рисунке 24б.



а.



б.

Рисунок 24. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 900°C. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y и висмута x (M0C2-O2-900, B1C2-O2-900, B2C2-O2-900).

В образцах **B1C2-O2-900** и **B2C2-O2-900** полностью отсутствует резонансная полоса **Cu0**, что согласуется с отсутствием полосы **A** в спектрах диффузного отражения и отсутствием меди в гексагональных каналах. В то же время, присутствует резонансная полоса **Cu1**, соответствующая новому центру окраски, хотя ее интенсивность значительно меньше, чем после основного отжига и отжига в сухом кислороде при 1000°C.

Интенсивность полосы **Bi2**, отвечающей колебаниям $\text{Bi}(2)\text{-O}(4)$, растет с ростом x . Ее положение неизменно в пределах 1 см^{-1} . Положение полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ практически неизменно в пределах 2 см^{-1} .

По итогам исследования кальций-висмутовых гидроксиапатитов можно сделать следующие выводы:

- Ионы висмута занимают позицию $\text{Ca}(2)$.
- Ионы меди занимают позицию $(0,0,0)$ внутри гексагонального канала структуры апатита, аналогично образцам, не легированным висмутом. С ростом содержания висмута x содержание внутриканальной меди y резко падает вплоть до полного отсутствия в **B2C6**. С ростом y наблюдается уменьшение V в сериях **B1C10y** и **B2C10y** (в противоположность росту V в серии **M0C10y**), которое, вероятно, связано с частичным внедрением ионов меди ($R_{\text{Cu}^{2+}} = 0.73\text{ \AA}$, $K\text{Ч} = 6$ [6]) в позиции $\text{Ca}(1)$ и/или $\text{Ca}(2)$.
- Наблюдается формирование хромофора нового типа, отвечающего новой полосе поглощения **D** и резонансной колебательной полосе **Cu1**. С ростом x заметного смещения полос поглощения в видимой области не наблюдается.
- Исходя из результатов спектроскопии диффузного отражения и КР, с ростом x содержание основного хромофора падает быстрее, чем y . Это говорит о дестабилизирующем влиянии Bi^{3+} на $[\text{O-Cu-O}]^-$: вероятно, за счет перераспределения электронной плотности от $\text{O}^{2-}(4)$ к $\text{Bi}^{3+}(2)$, что, вероятно, препятствует глубокому окислению внутриканальной меди (рисунок 20).
- Введение ионов висмута и увеличение его содержания в позиции $\text{Ca}(2)$ x приводит к увеличению V , в соответствии с бóльшим ионным радиусом Bi^{3+} , и уменьшению d за счет образования связи $\text{Bi}^{3+}(2)\text{-O}^{2-}(4)$ электростатически более прочной по сравнению с $\text{Ca}^{2+}(2)\text{-OH}^-(4)$ (рисунок 20).
- Отжиг в атмосфере кислорода при температуре 1000°C не приводит к заметным изменениям содержания внутриканальной меди y . Но, при этом, наблюдается некоторое

увеличение содержания, как основного хромофора (рост содержания глубоко окисленной внутриканальной меди), так и хромофора нового типа.

- Отжиг в атмосфере кислорода при 900°C приводит к практически полному вытеснению внутриканальной меди u и, как следствие, к исчезновению основного хромофора. При этом хромофор нового типа частично сохраняется.

4.3. Синтез и исследование кальций-лантановых гидроксипатитов

Полученные соединения обладают структурой апатита с пространственной группой симметрии $P6_3/m$. В отличие от описанных выше висмут-содержащих образцов, в образцах данной серии присутствуют лантан- и кальций-содержащие примеси, количество которых варьируется от < 1 масс. %, до ≈ 9 масс. %. Состав примесных фаз, а также литературные данные, представленные в главе 2.3.3.3., могут свидетельствовать о том, что формирование лантан-содержащего апатита в условиях синтеза затруднено кинетически. Номинальные составы и краткие обозначения приведены ниже:

$\text{Ca}_{9.5}\text{La}_{0.5}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.5}$	L05C0
$\text{Ca}_{9.5}\text{La}_{0.5}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.3-\delta}\text{Cu}_{0.2}$	L05C2
$\text{Ca}_{9.5}\text{La}_{0.5}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.9-\delta}\text{Cu}_{0.6}$	L05C6
$(\text{Ca}_9\text{La}_1)_{0.99}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_1$	L99C0
$(\text{Ca}_9\text{La}_1)_{0.99}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.8-\delta}\text{Cu}_{0.2}$	L99C2
$(\text{Ca}_9\text{La}_1)_{0.99}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.4-\delta}\text{Cu}_{0.6}$	L99C6
$\text{Ca}_9\text{La}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_1$	L1C0
$\text{Ca}_9\text{La}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.8-\delta}\text{Cu}_{0.2}$	L1C2
$\text{Ca}_9\text{La}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.4-\delta}\text{Cu}_{0.6}$	L1C6
$\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	L2C0
$\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2+0.2+\delta}\text{Cu}_{0.2}$	L2C2
$\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2+0.6+\delta}\text{Cu}_{0.6}$	L2C6

Таблица 14. Результаты исследования образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-y-\delta}\text{Cu}_y$: содержание лантана: x_0 – номинальное, x – установленное; содержание внутриканальной меди: y_0 – номинальное, y – установленное; параметры элементарной ячейки a и c ; объем элементарной ячейки V ; диаметр гексагонального канала d и примесная фаза (масс. %). Метод анализа (МА): **Р** – порошковая рентгеновская дифракция; **ПР** – прецизионная порошковая рентгеновская дифракция; **РСМА** – рентгеноспектральный микроанализ.

Образец	Цвет	x_0	y_0	МА	a , Å	c , Å	V , Å ³	x	y	d , Å	Примесная фаза, масс. %
L05C0	Белый	0.5	0	Р	9.4394(2)	6.8895(2)	531.62(2)	0.44(1)	-	4.604(1)	0.60(3) La ₃ PO ₇
L05C2	Розовый	0.5	0.2	Р	9.4519(3)	6.9169(2)	535.16(3)	0.51(1)	0.24(1)	4.693(1)	11.70(4) Ca ₃ (PO ₄) ₂ 1.10(2) LaPO ₄
L05C6	Сиренево-кирпичный	0.5	0.6	Р	9.4553(3)	6.9229(2)	536.00(3)	0.48(1)	0.37(1)	4.678(1)	3.12(5) Ca ₃ (PO ₄) ₂
L99C0	Белый	0.99	0	Р	9.4313(2)	6.8954(2)	531.17(2)	0.55(1)	-	4.492(1)	0.70(3) La ₃ PO ₇
L99C2	Светло-песочный	0.99	0.2	Р	9.4646(3)	6.9213(3)	536.93(4)	0.75(1)	0.24(1)	4.582(1)	6.23(3) Ca ₃ (PO ₄) ₂ 2.90(3) LaPO ₄
L99C6	Хаки	0.99	0.6	Р	9.4687(3)	6.9274(2)	537.87(3)	0.83(1)	0.31(1)	4.613(1)	3.91(2) LaPO ₄
L1C0	Белый	1	0	ПП	9.4436(1)	6.9024(1)	533.10(1)	0.82(1)	-	4.483(1)	
				Р	9.4448(3)	6.8998(3)	533.03(3)	0.77(1)	-	4.492(1)	2.20(4) La ₃ PO ₇
L1C2	Бледно-розовый	1	0.2	Р	9.4512(3)	6.9078(2)	534.38(3)	0.78(1)	0.23(1)	4.509(1)	1.50(3) La ₃ PO ₇
				PCMA ¹⁾				0.93(4)	0.13(2)		
L1C6	Холодный розовый	1	0.6	Р	9.4620(1)	6.9230(1)	536.78(1)	0.92(1)	0.46(1)	4.518(1)	
				PCMA ¹⁾				0.94(4)	0.58(5)		
L2C0	Белый	2	0	ПП	9.4609(1)	6.9194(1)	536.37(1)	1.52(1)	-	4.369(1)	5.72(2) LaPO ₄
				Р	9.4542(2)	6.9133(2)	535.12(2)	1.44(1)	-	4.366(1)	1.60(3) La ₃ PO ₇ 8.72(3) LaPO ₄
L2C2	Светло-серый	2	0.2	Р	9.4614(1)	6.9230(1)	536.71(1)	1.48(1)	0.15(1)	4.374(1)	4.10(2) La ₃ PO ₇ 3.40(3) LaPO ₄
L2C6	Серо-голубой	2	0.6	ПП	9.4625(1)	6.9324(1)	537.56(1)	1.79(1)	0.17(1)	4.341(1)	1.71(3) LaPO ₄
				Р	9.5655(2)	6.9315(1)	537.72(2)	1.74(1)	0.16(1)	4.342(1)	0.63(2) La ₃ PO ₇ 1.60(2) LaPO ₄
Отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C											
L05C2-O2	Розовый	0.5	0.2	Р	9.4370(3)	6.9047(2)	532.53(3)	0.46(1)	0.28(1)	4.597(1)	11.92(6) Ca ₃ (PO ₄) ₂ 1.11(3) LaPO ₄
L99C2-O2	Песочный	0.99	0.2	Р	9.4463(2)	6.9118(2)	534.14(2)	0.82(1)	0.20(1)	4.509(1)	6.80(4) Ca ₃ (PO ₄) ₂ 2.80(3) LaPO ₄

¹⁾ Несмотря на кажущееся несоответствие результатов РСМА и РСА, их значения близки в рамках 3σ, а заметное различие средних значений содержания меди может быть вызвано неравномерностью распределения ионов меди в структуре апатита.

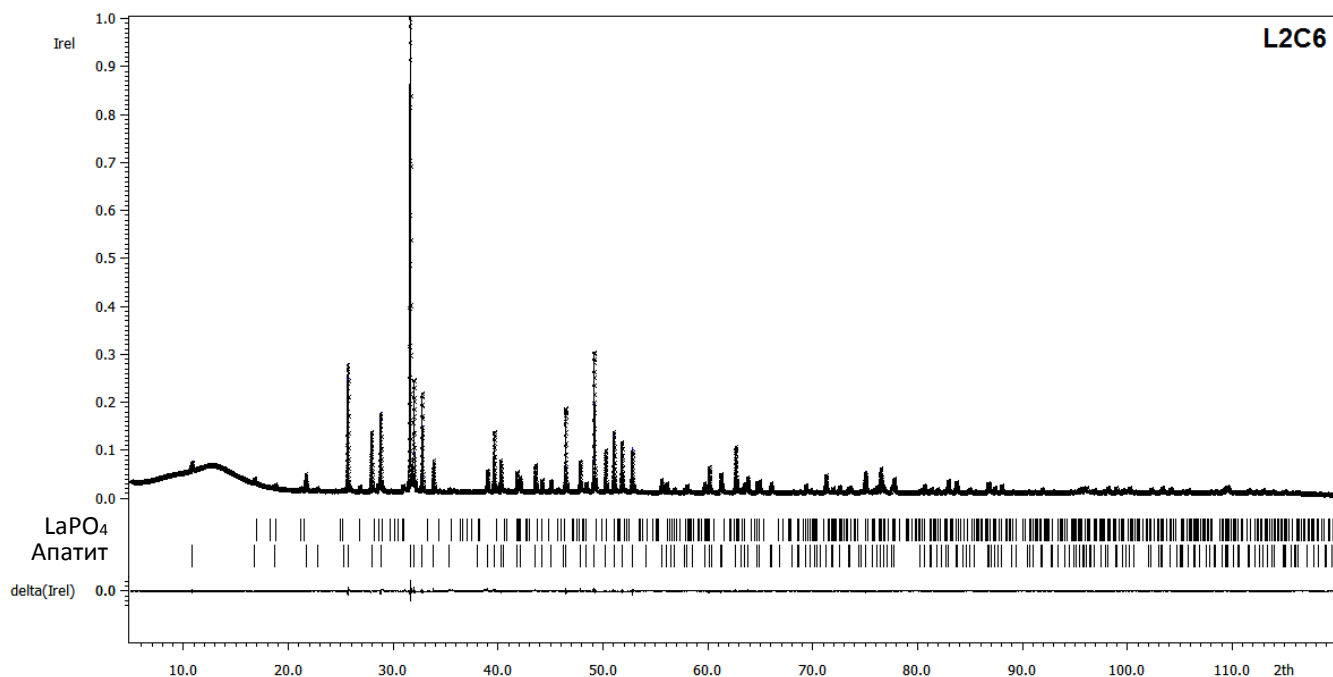


Рисунок 25. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **L2C6**.

Номинальное и установленное содержание меди (y_0 и y соответственно) и лантана (x_0 и x), параметры элементарной ячейки, диаметр гексагонального канала и цвет образцов приведены в таблице 14. В качестве примера на рисунке 25 представлены прецизионные экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **L2C6** (рентгенограммы и структурные данные остальных образцов приведены в приложении: рисунки П-28—44; таблицы П-30—П-46).

4.3.1. Синтез в атмосфере воздуха

Влияние ионов лантана на кристаллическую структуру апатита

Рост содержания лантана x приводит к увеличению параметров элементарной ячейки V и к уменьшению диаметра гексагонального канала d , аналогично висмут-содержащим образцам (таблицы 13, 14).

Ионы La^{3+} занимают позиции $\text{Ca}(2)$. Рост объема элементарной ячейки с ростом x связан с большим размером ионов La^{3+} по сравнению с ионами Ca^{2+} ($R_{\text{La}^{3+}} = 1.03 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$, КЧ = 6 [6]). Уменьшение диаметра гексагонального канала с ростом x может быть связано с частичным замещением OH^- групп на O^{2-} аналогично рассмотренным ранее **BxC10y** (глава 4.2.1.).

Влияние ионов лантана и меди на кристаллическую структуру апатита

Ионы меди занимают позицию (0,0,0) внутри гексагонального канала в количестве y . В образцах **LxC2** содержание внутриканальной меди близко к номинальному. В то же время, в образцах **LxC6** содержание внутриканальной меди не достигает номинального уровня (таблица

14). Тем не менее, содержание внутриканальной меди в медьсодержащих образцах, легированных лантаном, выше, чем в соответствующих образцах серии **VxC10y**. Увеличение содержания трехзарядного лантана x с 1 до 2 сопровождается уменьшением количества внутриканальной меди y (таблица 14), что может быть связано с частичной заменой внутриканальных OH^- групп на O^{2-} для сохранения электронейтральности, аналогично процессам, рассмотренным ранее для **VxC10y** (глава 4.2.1.). В отличие от образцов, легированных висмутом, и в согласии с образцами сравнения **M0C10y**, введение меди сопровождается увеличением V . В то же время, с введением ионов меди наблюдается увеличение диаметра гексагонального канала d .

Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения для образцов **L05C2**, **L99C2**, **L1C2**, **L2C2**, а также образца, не легированного лантаном **M0C2**, приведены на рисунке 26а.

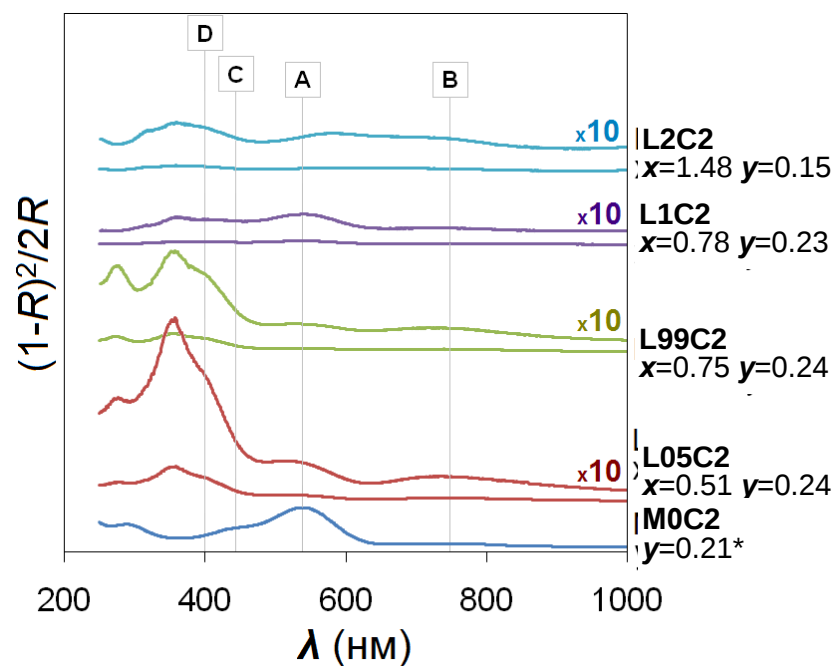
Видно, что рост x приводит к монотонному подавлению основной полосы поглощения **A**, так, что в **L2C2** ее не удалось идентифицировать (рисунок 26а). В то же время, по данным рентгеновской дифракции, в образце **L2C2** присутствует внутриканальная медь ($y = 0.15$). Все это говорит о низком содержании глубоко окисленной внутриканальной меди, обусловленным, вероятно, перераспределением электронной плотности от $\text{O}^{2-}(4)$ к $\text{La}^{3+}(2)$ (аналогично висмут-содержащим образцам, рисунок 20).

Введение лантана сопровождается появлением дополнительной полосы поглощения средней интенсивности в той же области при 400 нм, что и полоса **D** в серии **VxC10y**. Полагая единую природу этих полос (новый хромофор, сформированный ионами меди в позициях кальция), полосу в серии **LxC10y** также обозначаем буквой **D**. Спектры диффузного отражения хорошо согласуются с видимыми цветами полученных материалов, гораздо более бледных по сравнению с образцами серии **M0C10y**, не легированными лантаном. Легкие оттенки розового и песочного для **L05C10y** и **L99C10y** сменяются голубовато-серыми **L1C10y** и **L2C10y** (таблица 14). По сравнению с **VxC10y**, максимальная интенсивность полосы **D** в **LxC10y** на порядок ниже, что может свидетельствовать о более низком содержании хромофора нового типа.

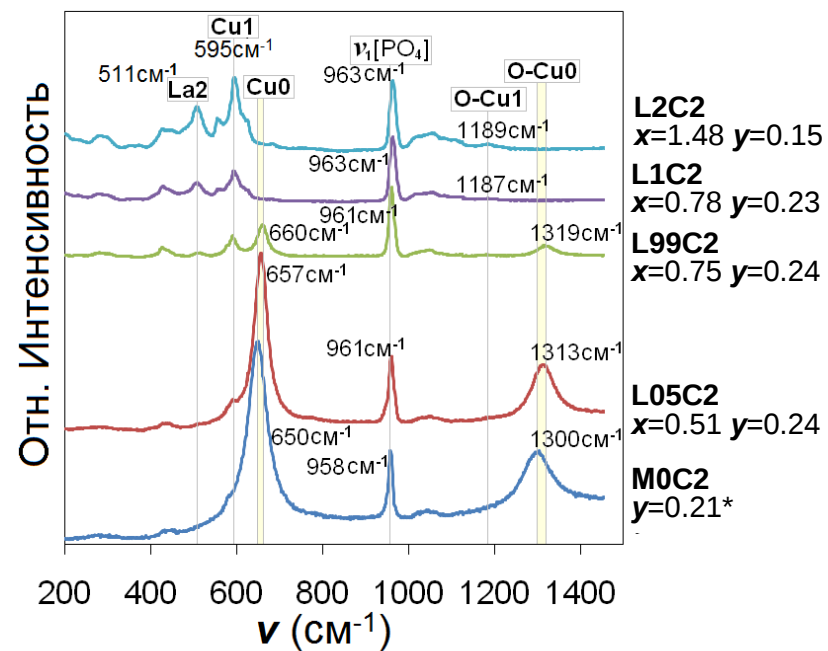
Заметного смещения полос поглощения в видимой области спектра с ростом x не наблюдается.

Спектроскопия КР

Спектры КР, полученные для образцов **L05C2**, **L99C2**, **L1C2**, **L2C2**, а также образца, не легированного лантаном **M0C2**, приведены на рисунке 26б.



а.



б.

Рисунок 26. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y и лантана x (M0C2, L05C2, L99C2, L1C2, L2C2). Значения x и y , полученные методом прецизионной рентгеновской дифракции, отмечены звездочкой *.

С ростом содержания лантана x интенсивность резонансной полосы **Cu0** и ее обертона **O-Cu0**, отвечающей основному хромофору, падает и полоса полностью исчезает при $x > 0.70$. Уменьшение интенсивности полосы **Cu0** может быть связано с уменьшением содержания основного хромофора. С введением и увеличением содержания лантана x наблюдается сдвиг полосы **Cu0** в сторону бóльших волновых чисел на 7-10 см^{-1} , аналогично кальций-висмутовым образцам, рассмотренным ранее в главе 4.2.1. Это, вероятно, также связано со схожим влиянием лантана на хромофор основного типа – внутриканальный линейный анион $[\text{O-Cu-O}]^-$.

В то же время, введение лантана сопровождается появлением новой резонансной полосы при 591-595 см^{-1} . Ее появление согласуется с появлением хромофора нового типа, а ее положение соответствует положению резонансной полосы **Cu1** в висмут-содержащих образцах (глава 4.2.1.). В связи с этим наблюдаемой резонансной полосе было присвоено такое же обозначение. Положение полосы неизменно в пределах 1 см^{-1} .

С ростом x наблюдается монотонный рост интенсивности полосы **La2** при 511 см^{-1} , что, согласно [72] отвечает колебаниям La(2)-O(4) . Положение полосы неизменно в пределах 1 см^{-1} .

Увеличение содержания лантана x сопровождается небольшим смещением полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ в сторону бóльших волновых чисел на 2 см^{-1} .

4.3.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C

Кристаллическая структура

После окислительного отжига, фазовый состав образцов, равно как и содержание лантана x и внутриканальной меди y , практически не меняются. При этом, после окислительного отжига наблюдается небольшое уменьшение V и d , аналогично **M0C2**, не легированного лантаном, что связано с частичным замещением внутриканальных OH^- групп на O_2^{2-} (глава 2.3.1; глава 4.1.2.).

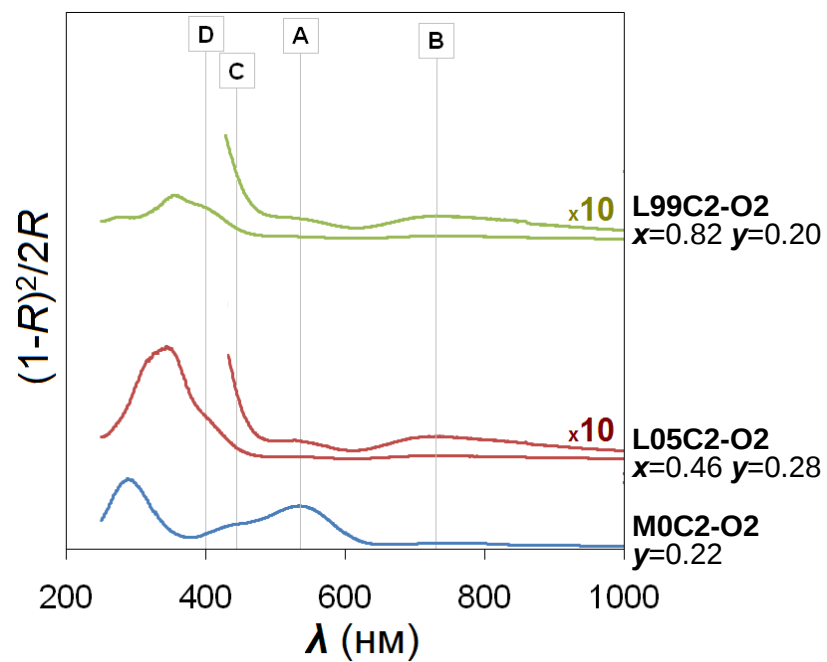
Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения образцов **L05C2-O2**, **L99C2-O2**, а также образца **M0C2-O2**, не легированного лантаном, приведены на рисунке 27а.

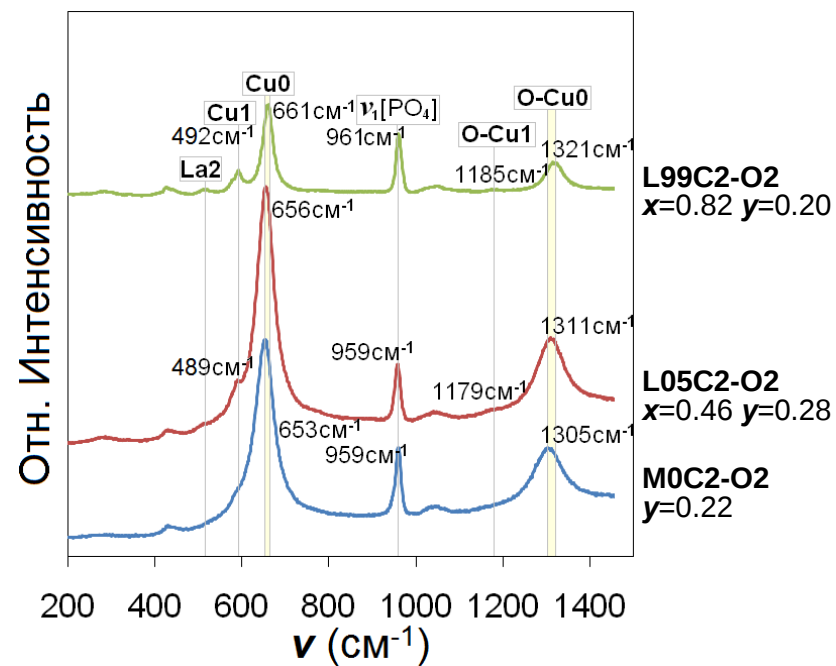
Интенсивность основной полосы поглощения **A** после окислительного отжига остается практически неизменной, в то время, как интенсивность дополнительной полосы поглощения **D** несколько увеличивается. Таким образом, окислительный отжиг не оказал значительного влияния на основной хромофор и немного повысил интенсивность хромофора нового типа.

Спектроскопия КР

Спектры КР образцов **L05C2-O2**, **L99C2-O2**, а также образца сравнения **M0C2-O2** приведены на рисунке 27б.



а.



б.

Рисунок 27. Отжиг в сухом кислороде при 1000°C. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y}\delta\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y и лантана x (M0C2-O2, L05C2-O2, L99C2-O2).

Интенсивность основной резонансной полосы **Cu0** и ее обертона растет по сравнению с результатами основного отжига, а ее положение остается неизменным в пределах 1 см^{-1} . Интенсивность этой полосы в спектрах образцов **L05C2-O2** и **L99C2-O2** велика (даже сопоставима с **M0C2-O2**), однако, в спектрах диффузного отражения интенсивность основной полосы поглощения **A** относительно невелика, что согласуется с более бледной окраской образцов.

Интенсивность и положение резонансной полосы **Cu1** после окислительного отжига остается практически неизменной.

Положение полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ после окислительного отжига остается неизменным в пределах 1 см^{-1} . По итогам исследования кальций-лантановых гидроксипапатитов можно сделать следующие выводы:

- Ионы лантана занимают позицию $\text{Ca}(2)$
- Ионы меди занимают позицию $(0,0,0)$ внутри гексагонального канала в структуре апатита. На основании данных рентгеновской дифракции содержание внутриканальной меди близко к номинальному при $y_0 = 0.2$ и ниже номинального при $y_0 = 0.6$. Тем не менее, содержание внутриканальной меди y в образцах серии **LxС10у** выше, чем в аналогичных образцах серии **BxС10у**.
- По данным КР- и УФ-Видимой спектроскопии, содержание хромофора основного типа ниже, чем в серии **M0C10у** (аналогично содержанию хромофора в серии **BxС10у**). В легированных лантаном образцах присутствует хромофор нового типа, аналогичный новому хромофору, наблюдаемому в серии **BxС10у**.
- Таким образом, наблюдается общая тенденция: замещение $\text{Ca}^{2+}(2)$ на $\text{Bi}^{3+}(2)$ или $\text{La}^{3+}(2)$ в медьсодержащих апатитах сопровождается подавлением хромофора основного типа и появлением хромофора нового типа. При этом положение характеристических полос хромофора нового типа в спектрах КР (**Cu1**) и в УФ-Видимом диапазоне (**D**) остается практически неизменным при переходе от висмута к лантану. Это может косвенно свидетельствовать о том, что хромофор нового типа не зависит от природы катиона-заместителя и связан с присутствием окисленной меди в позициях, отличных от $(0,0,0)$.
- Рост содержания ионов лантана x приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и уменьшению диаметра гексагонального канала d . С ростом x цвет образцов смещается в светло-розовую, светло-песочную и, затем, в серую область.

- Рост содержания внутриканальной меди y приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и диаметру гексагонального канала d .
- Отжиг в атмосфере кислорода при температуре 1100°C увеличивает содержание основного хромофора и лишь немного повышает интенсивность хромофора нового типа (на основании результатов спектров диффузного отражения и КР).

4.4. Синтез и исследование кальций-европиевых гидроксипатитов

Полученные соединения обладают структурой апатита с пространственной группой симметрии $P6_3/m$. Все полученные образцы содержат существенное количество трикальциевого фосфата (от 8 до 18 масс. %; таблица 15). Номинальные составы и краткие обозначения образцов приведены ниже:

$\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.5}$	E05C0
$\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.3-\delta}\text{Cu}_{0.2}$	E05C2
$\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.9-\delta}\text{Cu}_{0.6}$	E05C6
$\text{Ca}_9\text{Eu}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_1$	E1C0
$\text{Ca}_9\text{Eu}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.8-\delta}\text{Cu}_{0.2}$	E1C2
$\text{Ca}_9\text{Eu}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.4-\delta}\text{Cu}_{0.6}$	E1C6

Номинальное и установленное содержание меди y и европия x , параметры элементарной ячейки, диаметр гексагонального канала и цвет образцов приведены в таблице 15. В качестве примера на рисунке 28 представлены экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **E1C0** (рентгенограммы и структурные данные остальных образцов приведены в приложении: рисунки П-45—П-52; таблицы П-47—П-54).

4.4.1. Синтез в атмосфере воздуха

Люминесцентная спектроскопия

Спектры люминесценции, полученные для образца **E05C0**, приведены на рисунке 29. На рисунке 30а приведен увеличенный фрагмент диапазона, наблюдаемого в спектрах КР (для $\lambda_{\text{ex}} = 461$ нм). Положение полос в этом диапазоне хорошо соответствует положению люминесцентных полос, наблюдаемых в спектрах КР, приведенных далее для образца **E1C0** на рисунке 29а. Положение полос на спектрах возбуждения для **E05C0** (рисунок 30б) согласуются с положением полос, наблюдаемых в спектрах диффузного отражения для **E1C0** (рисунок 29б).

Таблица 15. Результаты исследования образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-y-\delta}\text{Cu}_y$: содержание европия: x_0 – номинальное, x – установленное; содержание внутриканальной меди: y_0 – номинальное, y – установленное; параметры элементарной ячейки a и c ; объем элементарной ячейки V ; диаметр гексагонального канала d и примесная фаза (масс. %). Метод анализа, **МА**: **Р** – порошковая рентгеновская дифракция; **ПР** – прецизионная порошковая рентгеновская дифракция; **РСМА** – рентгеноспектральный микроанализ.

Образец	Цвет	x_0	y_0	МА	a , Å	c , Å	V , Å ³	x	y	d , Å	Примесная фаза, масс.% ¹⁾	
E05C0	Белый	0.5	0	Р	9.4095(2)	6.8750(1)	527.16(2)	0.50	-	4.599(1)	8.61(4)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
E05C2	Бледно-лимонный	0.5	0.2	Р	9.4333(3)	6.8974(2)	531.56(3)	0.50	0.17(1)	4.666(1)	9.30(3)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
				РСМА				0.45(1)	0.12(1)			
E1C0	Белый	1	0	Р	9.4024(2)	6.8756(1)	526.40(2)	1.00	-	4.508(1)	17.43(5)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
E1C2	Лимонный	1	0.2	Р	9.4270(3)	6.8975(2)	530.85(3)	1.00	0.16(1)	4.574(1)	10.12(4)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
				РСМА				0.92(4)	0.12(1)			
Отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C												
E05C2-O2	Лимонный	0.5	0.2	Р	9.4266(3)	6.9021(2)	531.16(3)	0.50	0.21(1)	4.650(1)	13.20(3)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
E1C2-O2	Салатово-лимонный	1	0.2	Р	9.4214(3)	6.9019(2)	530.56(3)	1.00	0.15(1)	4.599(1)	11.50(6)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Отжиг в атмосфере кислорода при 900°C												
E05C2-O2-900	Бледно-серый	0.5	0.2	Р	9.4366(3)	6.8912(2)	531.44(3)	0.50	0.12(1)	4.678(1)	11.31(4)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
E1C2-O2-900	Бледно-серый	1	0.2	Р	9.4262(4)	6.8882(3)	530.04(4)	1.00	0.11(1)	4.573(1)	10.34(5)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

¹⁾ Параметры элементарной ячейки трикальциевого фосфата (статистика по всем образцам **ExC10y**): $a = 10.43 \pm 1 \text{ Å}$; $c = 37.40 \pm 2 \text{ Å}$;

литературные данные: $a = 10.44 \text{ Å}$; $c = 37.38 \text{ Å}$ [70-2065].

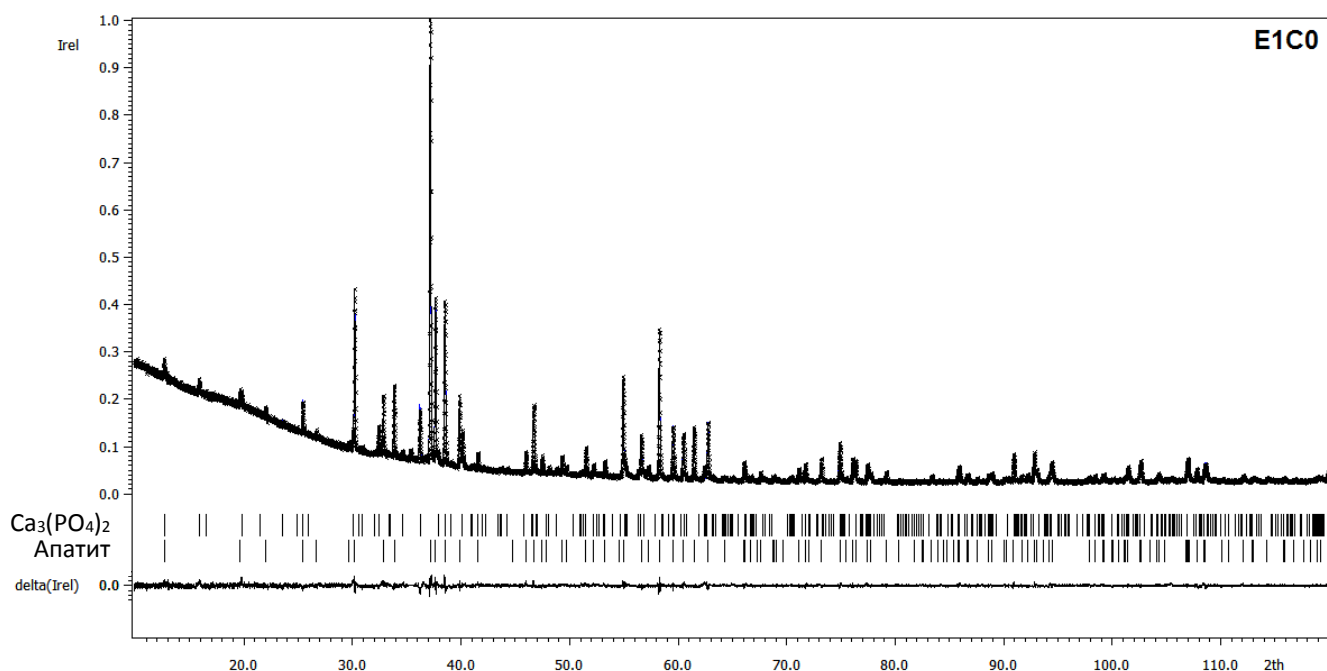
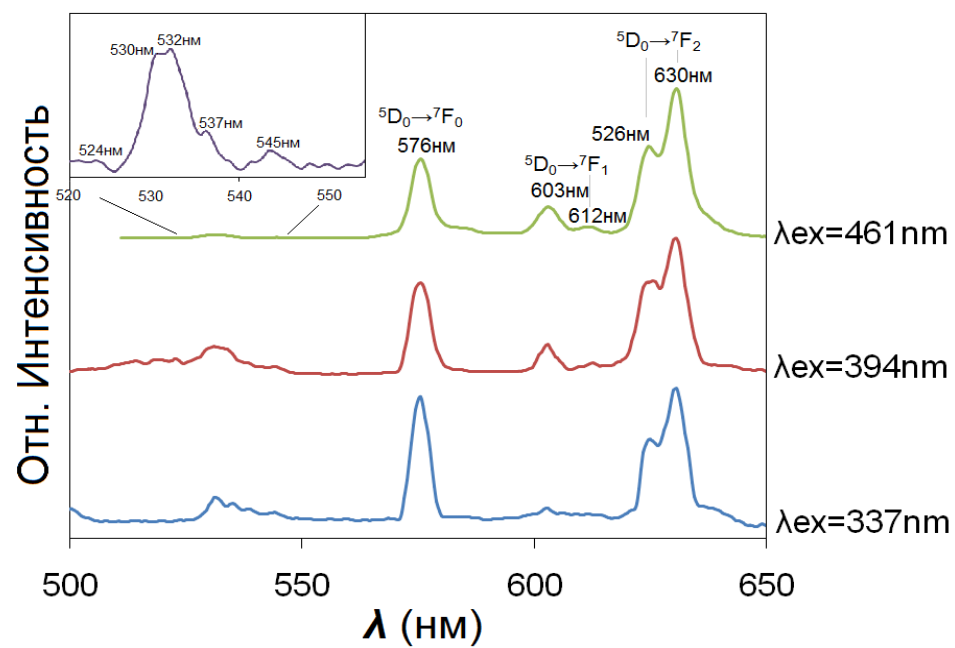


Рисунок 28. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **E1C0**

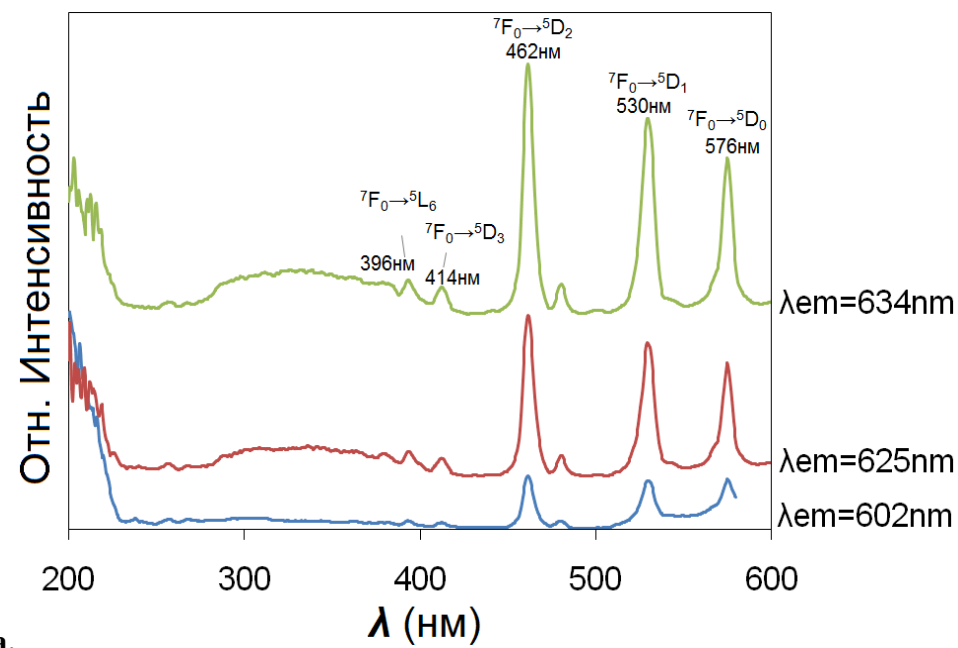
Профиль люминесцентных спектров исследуемых образцов не характерен для люминесцентных соединений европия (см. главу 2.3.6.1.). Причины формирования подобных нестандартных спектров люминесценции европия основаны на низкой симметрии ($C_{\infty v}$) ближайшего окружения Eu^{3+} и сильного расщепления энергетических уровней европия в кристаллическом поле за счет образования прочной связи с ближайшим лигандом – ионом O^{2-} (см. главу 2.3.6.1.). Аналогичные спектры люминесценции наблюдались в ряде работ, посвященных исследованию европий-содержащих апатитов [80, 91, 83, 82, 92]. Подобное низкосимметричное окружение возможно только в том случае, если Eu^{3+} занимает позиции $\text{Ca}(2)$, что сопровождается замещением внутриканальной OH^- группы на O^{2-} (рисунок 31) и образованием связи $\text{Eu}^{3+}(2) - \text{O}^{2-}(4)$.

В спектрах люминесценции образцов отсутствуют линии, характерные для большинства соединений Eu^{3+} . Это позволяет предположить как отсутствие европия в высокосимметричном окружении в структуре апатита, так и отсутствие европий-содержащих примесных фаз.

Дополнительно можно отметить сильную зависимость интенсивности полос $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ и, в особенности, гиперчувствительной к ближайшему окружению европия полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, относительно интенсивности полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, нечувствительной к изменениям в ближайшем окружении европия, от длины волны возбуждающего излучения. Это может говорить о наличии нескольких центров люминесценции.

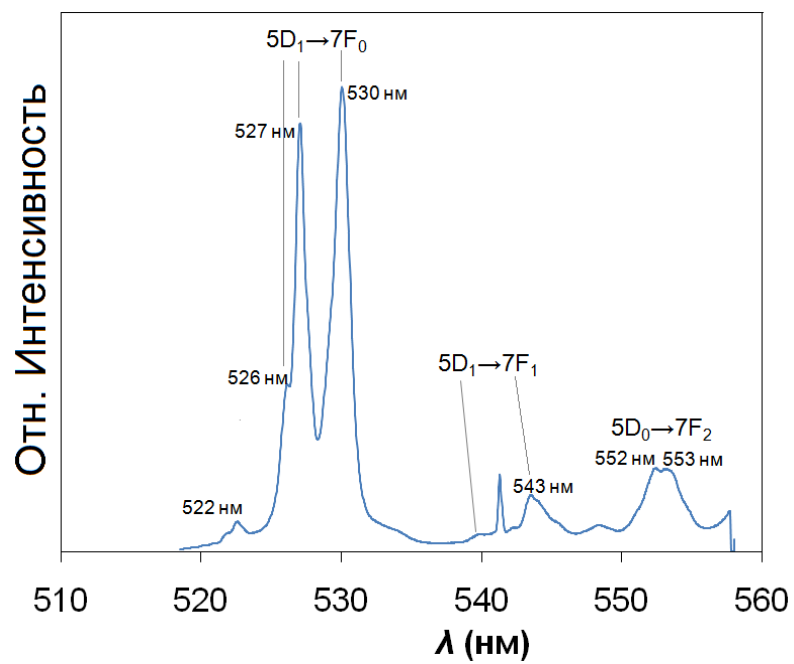


а.

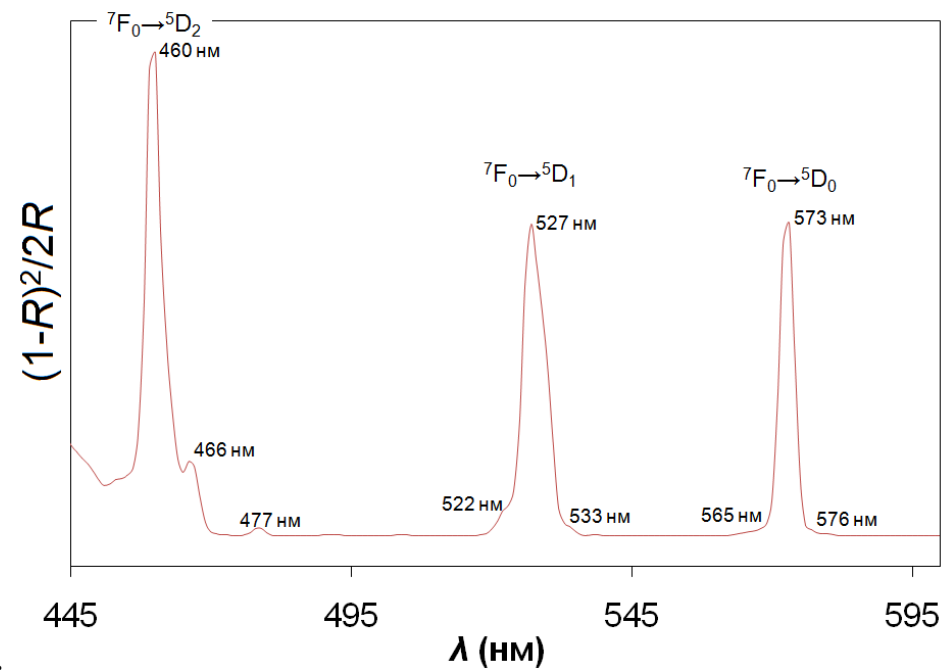


б.

Рисунок 29. Спектры люминесценции, нормированные по высоте полосы на 630 нм (а.) и спектры возбуждения (б.) для образца **E05C0**



а.



б.

Рисунок 30. Спектр КР (а.) и диффузного отражения (увеличенный фрагмент) (б.) образца **E1C0**.

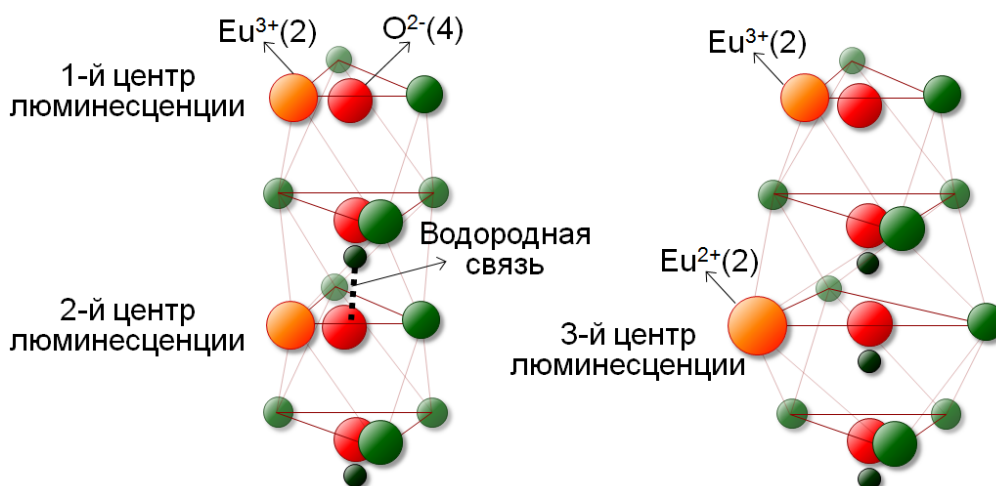


Рисунок 31. Схема расположения центров люминесценции европий-содержащих апатитов.

На основании предыдущих рассуждений, эти центры люминесценции должны включать в себя ионную группировку $\text{Eu}^{3+}(2)\text{--O}^{2-}(4)$, и могут отличаться присутствием или отсутствием водородной связи $\text{O}^{2-}(4)\cdots\text{H--O}$ (рисунок 31).

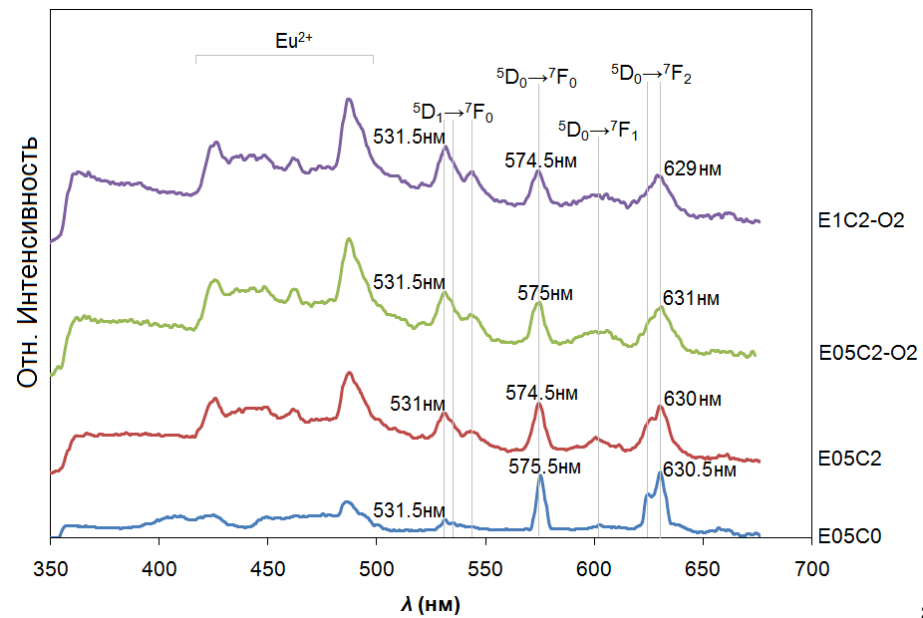
На рисунке 32 приведены спектры люминесценции образцов **E05C0**, **E05C2**, **E05C2-O2** и **E1C2-O2**, снятые при возбуждающем излучении $\lambda_{\text{ex}} = 316$ и 462 нм. Видно, что, с введением ионов меди, значительно усиливается люминесценция в диапазоне 400 - 500 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 316$ нм). Люминесценция в этой области, на основании упомянутой ранее работы [83], может быть связана с присутствием Eu^{2+} , содержание которого, вероятно, увеличивается при введении ионов меди. С введением ионов меди положение люминесцентных полос остается неизменным в пределах 1-3 нм, в то время как относительная интенсивность полосы ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$ растет, так, что в **E05C2** ее интенсивность превышает интенсивность полосы ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ вдвое (при $\lambda_{\text{ex}} = 462$ нм).

Исходя из того, что интенсивность полосы ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$ мало чувствительна к окружению, и должна быть сопоставима для **E05C0** и **E05C2**, можно сделать вывод, что относительная интенсивность полос ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_0$ и ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ падает. При изменении λ_{ex} наблюдается сильное изменение относительной интенсивности полос ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$, что свидетельствует о вероятном присутствии нескольких центров люминесценции в медьсодержащих образцах, аналогично описанному ранее **E05C0**.

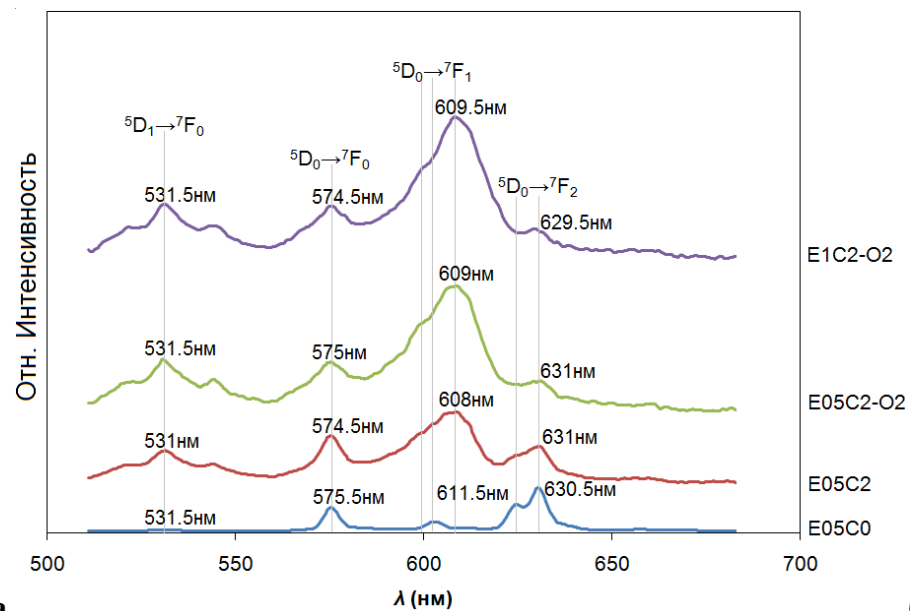
Влияние внутриканальной меди на относительную интенсивность полос, соответствующих центрам люминесценции европия говорит о том, что атомы европия и меди расположены достаточно близко друг к другу в кристаллической решетке апатита. Для этого необходимо, чтобы атомы европия занимали позицию Ca(2) в стенках канала.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

РСМА медьсодержащих образцов показал, что в данных соединениях европий присутствует в количестве, близком к номинальному (таблица №).



а.



б.

Рисунок 32. Спектры люминесценции образцов **E05C0**, **E05C2**, **E05C2-O2** и **E1C2-O2** нормированные по высоте полосы на 630 нм: длина волны возбуждающего излучения 316 нм (а.) и 462 нм (б.)

Рентгеноструктурный анализ (РСА)

В ходе РСА методом Ритвельда для всех европий-содержащих образцов была установлена повышенная электронная плотность в позиции Ca(2), в то время, как заселенность позиции Ca(1) соответствовала 1. Это свидетельствует о том, что атомы европия занимают позицию Ca(2). В связи с этим, атомы европия помещали в позицию Ca(2) и уточняли их содержание, приняв суммарную заселенность позиции атомами Ca и Eu равную 1. Было установлено, что содержание Eu(2) x соответствует $\approx 70-80\%$ от номинального значения x_0 . Однако, в связи с тем, что:

1. Люминесцентная спектроскопия не выявила присутствия ионов европия в высокосимметричном окружении, что говорит об отсутствии европий-содержащих примесных фаз.
2. РФА не выявил европий-содержащих примесных фаз. Параметры ячейки трикальциевого фосфата соответствуют литературным данным (Таблица 15) [70-2065]. Это говорит об отсутствии европия в структуре трикальциевого фосфата.
3. По данным РСМА, в медьсодержащих образцах европий присутствует в количествах, близких к номинальным.

...в итоговом уточнении содержание европия в позиции Ca(2) было зафиксировано на номинальном уровне

Влияние ионов европия на кристаллическую структуру апатита

В ходе уточнения кристаллической структуры было установлено резкое уменьшение объема элементарной ячейки V и диаметра гексагонального канала d в ряду $M0C0 - E05C0 - E1C0$ (рисунок 33). При этом зависимость V и d от содержания европия x носит линейный характер.

Уменьшение V согласуется с тем, что размер ионов Eu^{3+} меньше Ca^{2+} ($R_{Eu^{3+}} = 0.95 \text{ \AA}$, $R_{Ca^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$, КЧ = 6 [6]). Уменьшение диаметра гексагонального канала d с введением европия и ростом x также связано с малыми размерами ионов европия. Дополнительно, на сжатие гексагонального канала влияет частичное замещение внутриканальных OH^- групп на O^{2-} группы, аналогично описанному ранее для кальциевых гидроксипатитов, легированных висмутом (глава 4.2.1., рисунок 20).

Влияние ионов европия и меди на кристаллическую структуру апатита

Ионы меди занимают позицию (0,0,0) внутри гексагонального канала в количестве y , незначительно меньшем номинального y_0 (таблица 15).

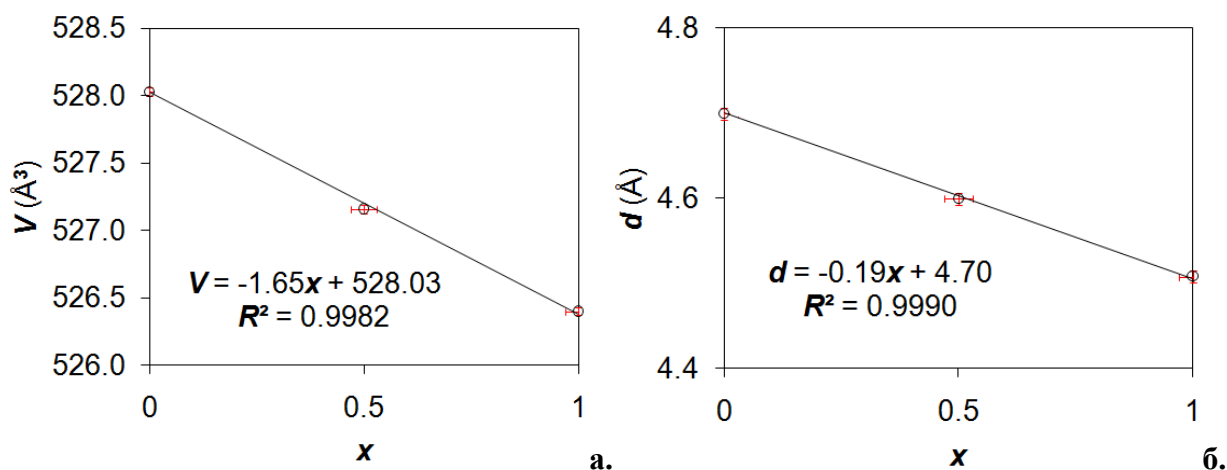


Рисунок 33. Зависимость объема элементарной ячейки V (а.) и диаметра гексагонального канала d (б.) в зависимости от содержания европия x в $\text{Ca}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x}$.

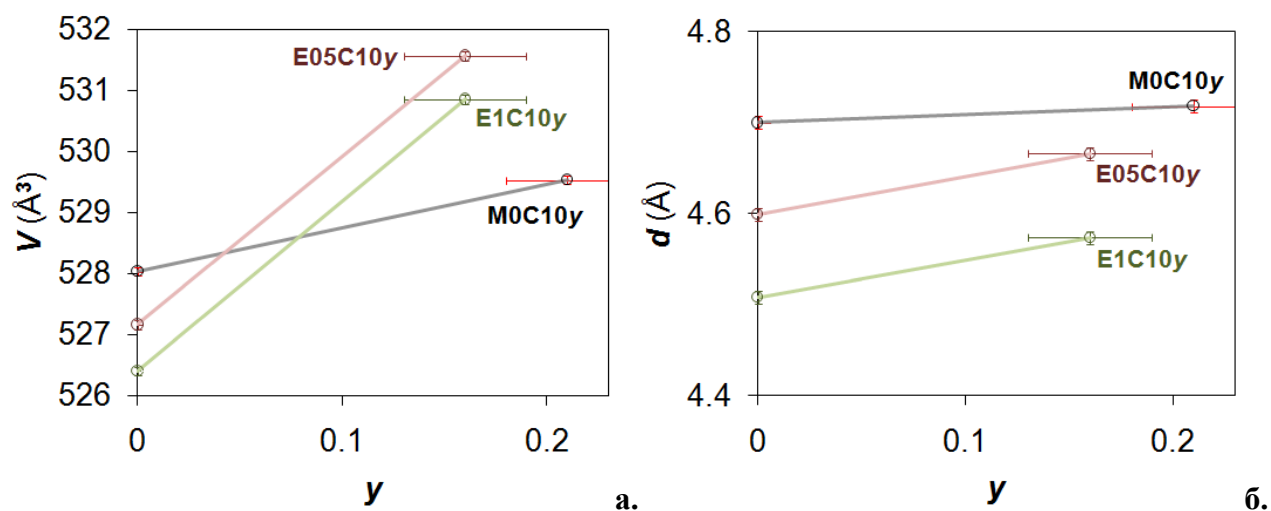


Рисунок 34. Зависимость объема элементарной ячейки V (а.) и диаметра гексагонального канала d (б.) от содержания меди y для различного содержания европия x (M0C10y , E05C10y , E1C10y)

Введение меди сопровождается ростом V и d в гораздо большей степени, чем в образцах серии M0C10y . Так, значения V образцов E05C2 и E1C2 превышает значения M0C2 , несмотря на то, что $V_{\text{M0C0}} > V_{\text{E05C0}} > V_{\text{E1C0}}$ (рисунок 34).

В работе [83] на основании анализа спектров люминесценции кальциевого гидроксиапатита, легированного европием (синтез проводился комбинированным методом, завершающимся прокаливанием на воздухе при 600°C), было установлено присутствие ионов Eu^{2+} . Опираясь на эти результаты, а также на наличие люминесценции Eu^{2+} в медьсодержащих образцах можно предположить, что в кристаллической решетке апатита образцов ExC10y присутствует некоторое количество ионов Eu^{2+} , размер которых значительно превышает размер Ca^{2+} ($R_{\text{Eu}^{2+}} = 1.17 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$, КЧ = 6 [6]). Таким образом, сильный рост V образцов

ЕхС10у при введении ионов меди может быть связан с восстановлением некоторой части Eu^{3+} до Eu^{2+} .

Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения для образцов **Е05С2**, **Е1С2**, а также образца **М0С2**, не легированного европием, представлены на рисунке 35а.

Отсутствие основной полосы поглощения **А** отвечающей основному хромофору, при наличии достаточно большого количества внутриканальной меди **у**, может говорить о практически полном отсутствии глубоко окисленной меди внутри гексагонального канала.

Введение европия сопровождается появлением полосы поглощения **D**, аналогичной наблюдаемой ранее в медьсодержащих образцах, легированных висмутом и лантаном, и отвечающей хромофору нового типа. Ее интенсивность относительно невелика и значительно меньше, чем в висмут-содержащих образцах. В результате, цвет образцов стал бледно-желтым.

В дополнение к описанным выше полосам поглощения было замечено присутствие узких полос малой интенсивности аналогичных описанным ранее для **Е1С0** (рисунок 30). Данные полосы хорошо согласуются со спектрами возбуждения европий-содержащего кальциевого гидроксиапатита, описанного в [82].

Спектроскопия КР

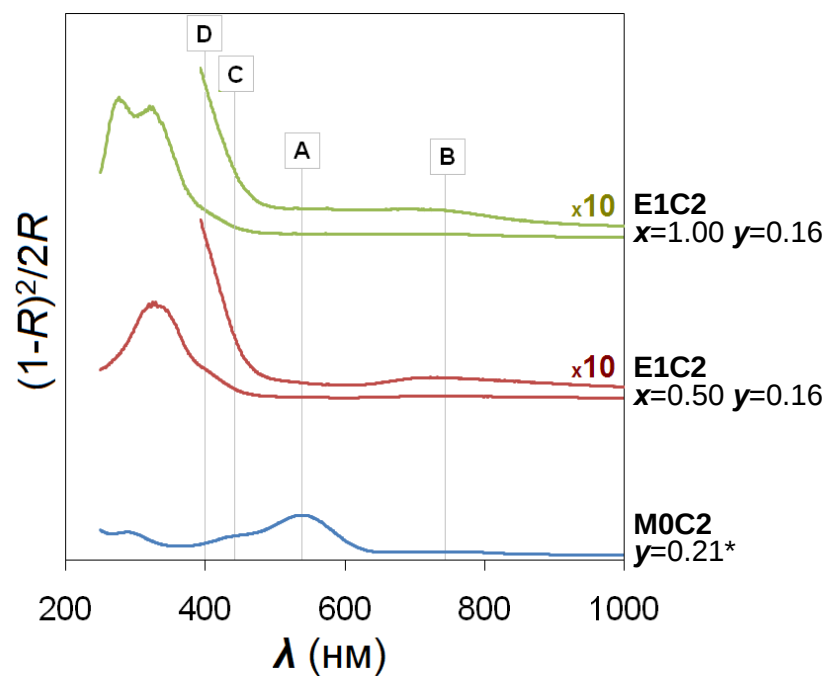
Спектры КР для образцов **Е05С2**, **Е1С2**, а также образца сравнения **М0С2** представлены на рисунке 35б.

В европий-содержащих образцах наблюдается полное отсутствие основной резонансной полосы **Сu0**. Резонансную полосу **Сu1**, отвечающую хромофору нового типа, не удастся достоверно идентифицировать - она может присутствовать только в качестве правого плеча интенсивной полосы при 558 и 560 см^{-1} . Еще одна интенсивная полоса расположена на 450 и 453 см^{-1} .

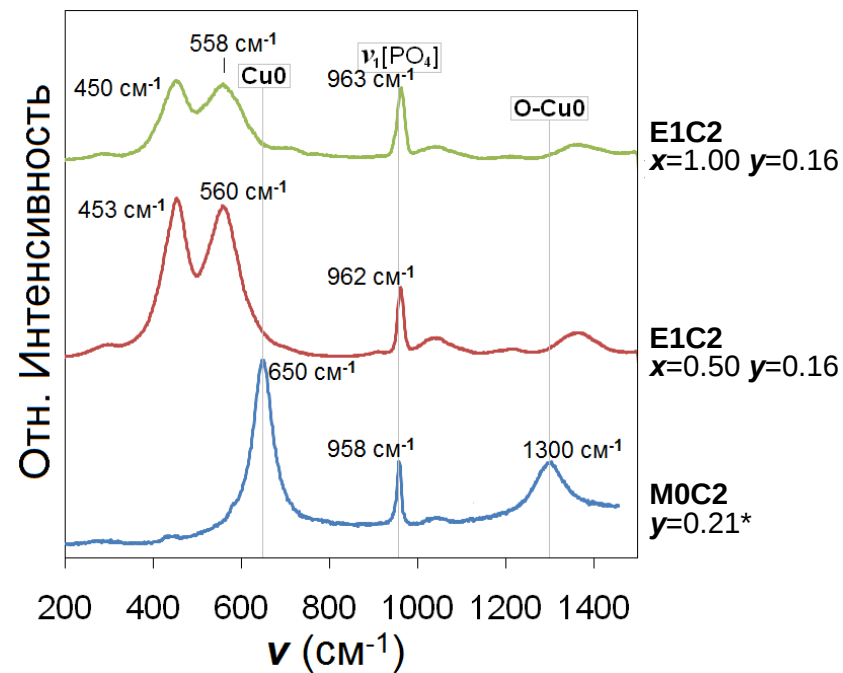
Отсутствие полосы **Сu0** согласуется с данными спектроскопии диффузного отражения и говорит об отсутствии основного хромофора.

Наличие правого плеча у интенсивной полосы на 558-560 см^{-1} может свидетельствовать о наличии полосы **Сu1** малой интенсивности, что согласуется с малой интенсивностью дополнительной полосы **D** в спектрах диффузного отражения. Это может быть связано с присутствием малого количества нового хромофора.

С ростом **х** наблюдается слабое монотонное смещение полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ в сторону больших волновых чисел, что в соответствии с описанным ранее в главе 4.2.1. может быть связано с уменьшением **V**.



а.



б.

Рисунок 35. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y}\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y и европия x (M0C2, E05C2, E1C2). Значения x и y , полученные методом прецизионной рентгеновской дифракции, отмечены звездочкой *.

Отдельное внимание в спектрах КР привлекают две очень интенсивных и широких полосы на $450\text{--}453\text{ см}^{-1}$ и $558\text{--}560\text{ см}^{-1}$. Характер этих полос позволяет предположить люминесцентную природу. Для проверки данного предположения следует рассмотреть КР спектр образца **E1C0**, перестроенный с учетом длины волны возбуждающего излучения (514.5 нм) и относительно длин волн (а не волновых чисел) и представленный на рисунке 30.

Видно, что аналогичные полосы в **ExC10y** сдвинуты в сторону меньших волновых чисел относительно их положения в образце **E1C0** - 461 см^{-1} (527 нм) и 568 см^{-1} (530 нм). Эти полосы хорошо соответствуют полосам поглощения в спектре диффузного отражения, расположенным на 522, 527 и 533 нм и соответствуют релеевскому излучению $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$. Можно также отметить понижение интенсивности полос люминесценции при введении ионов меди. Наблюдаемые полосы были идентифицированы в соответствии с информацией, описанной в [80, 82, 173].

На базе литературных данных можно предположить наличие нескольких центров люминесценции европия. В связи с тем, что в медьсодержащих образцах, по сравнению с безмедными, наблюдается сдвиг всех люминесцентных полос европия, наблюдаемых в спектрах КР, можно сделать вывод, что введение меди влияет на все центры люминесценции, которые могут присутствовать в полученных образцах. Это согласуется с данными уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда, которые говорят о присутствии европия в позиции Ca(2), т.е. достаточно близко к внутриканальной меди.

Влияние внутриканальной меди на положение полос люминесценции европия может быть связано с перераспределением электронной плотности в сторону ионов меди. Так, сила кристаллического поля, действующая на ион европия, ослабевает, что приводит к уменьшению расщепления энергетических уровней Eu^{3+} . Это может привести к смещению полос люминесценции в сторону меньших энергий – меньших волновых чисел – что и наблюдается в спектрах КР в европий-содержащих образцах при введении меди.

4.4.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C

Кристаллическая структура

После окислительного отжига ионы меди остаются в гексагональных каналах в количестве y , близком к номинальному. Аналогично не легированным катионами-заместителями образцам, окислительный отжиг приводит к небольшому уменьшению, как объема элементарной ячейки, так и диаметра гексагонального канала, что можно связать с частичным замещением внутриканальных OH^- групп на O_2^{2-} .

Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения для образцов **E05C2-O2**, **E1C2-O2**, а также образца **M0C2-O2**, не легированного европием, приведены на рисунке 36а.

В спектре образца **E05C2-O2** наблюдается слабая полоса **A**, в то время как в спектре образца **E1C2-O2** ее нет. Таким образом, содержание основного хромофора, вероятно, несколько увеличивается в ходе окислительного отжига, однако все еще остается очень низким.

В то же время, после окислительного отжига наблюдается значительный рост дополнительной полосы **D**. Увеличение интенсивности данной полосы по сравнению с результатами основного отжига говорит об увеличении содержания нового хромофора.

Данные спектроскопии диффузного отражения хорошо соответствуют видимой окраске образцов, обладающих светлой лимонно-желтой окраской.

Спектроскопия КР

Спектры КР образцов **E05C2-O2**, **E1C2-O2** и образца **M0C2-O2** приведены на рисунке 36б. В образце **E05C2-O2** присутствует основная резонансная полоса средней интенсивности **Cu0**. В образце **E1C2-O2** эта полоса присутствует лишь в виде пологого правого плеча люминесцентной полосы при 536 см^{-1} и дополнительной резонансной полосы **Cu1**. Появление основной резонансной полосы **Cu0** при 655 см^{-1} после окислительного отжига говорит о формировании небольшого количества основного хромофора. Это согласуется с результатами спектроскопии диффузного отражения.

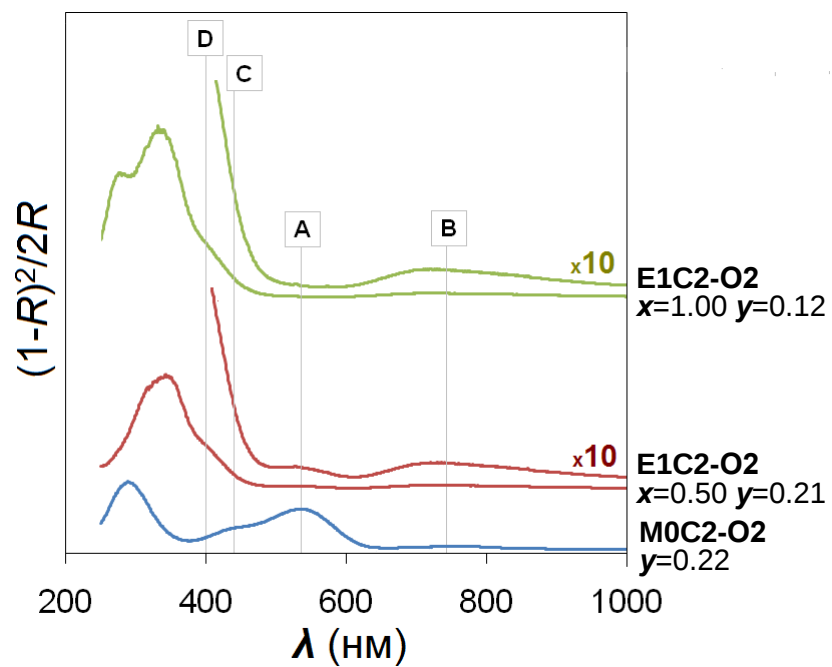
Интенсивная резонансная полоса **Cu1** также возникает в спектрах после окислительного отжига, что говорит об увеличении содержания хромофора нового типа. Это также согласуется с усилением полосы поглощения **D** в спектрах диффузного отражения.

После окислительного отжига положение полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ остается неизменным в пределах 1 см^{-1} .

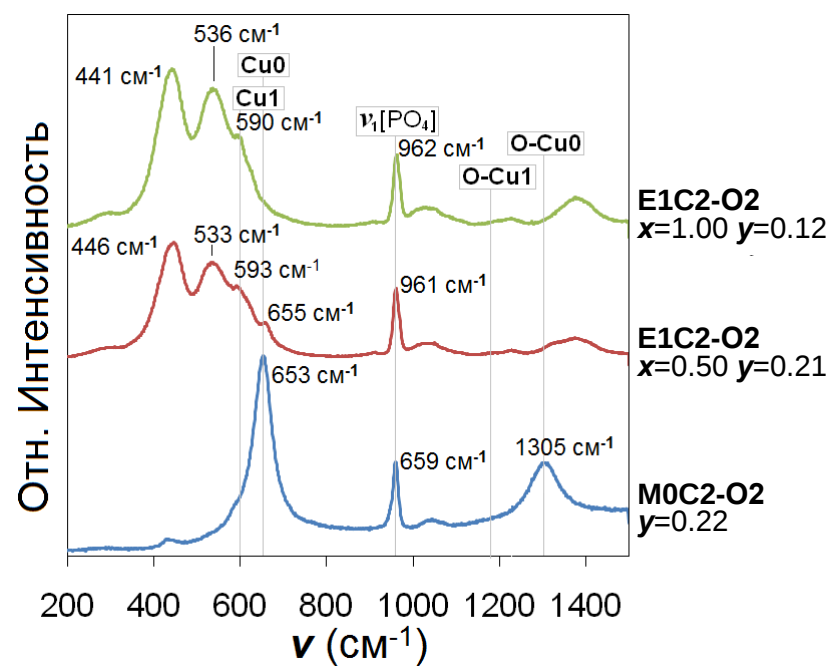
Интенсивные люминесцентные полосы, наблюдающиеся при $441\text{--}446\text{ см}^{-1}$ ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$) и $533\text{--}536\text{ см}^{-1}$ ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$), присутствующие в **E05C2-O2** и **E1C2-O2**, сильно смещены в сторону меньших волновых чисел относительно исходных образцов **E05C2** и **E1C2** ($450\text{--}453$ и $558\text{--}560\text{ см}^{-1}$ соответственно). Причины этого смещения могут быть связаны с ослаблением кристаллического поля ближайшего окружения европия за счет глубокого окисления внутриканальной меди.

Люминесцентная спектроскопия

Окислительный отжиг образцов **E05C2** и **E1C2** привел к усилению относительной интенсивности люминесцентной полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (рисунок 32). Ее интенсивность многократно



а.



б.

Рисунок 36. Синтез в кислороде при 1100°C. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $Ca_{10-x}Eu_x(PO_4)_6O_2H_{2-x-y-\delta}Cu_y$ при различном содержании меди y и европия x (M0C2-O2, E05C2-O2, E1C2-O2).

превышает интенсивность полос $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Как было показано ранее, увеличение относительной интенсивности полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ наблюдается при введении меди (рисунок 32).

Это свидетельствует о влиянии внутриканальной меди как на относительное содержание двух разных центров люминесценции Eu^{3+} , так и на интенсивность люминесценции (введение меди сопровождается частичным гашением люминесценции). Таким образом, окислительный отжиг способствовал усилению этого влияния, вероятно, связанного с увеличением содержания глубоко окисленной меди.

4.4.3. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 900°C

Кристаллическая структура

После окислительного отжига содержание внутриканальной меди y заметно уменьшается (таблица 15), так же, как и во всех рассмотренных ранее медьсодержащих образцах.

Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения для образцов **E05C2-O2-900**, **E1C2-O2-900** и образца **M0C2-O2-900**, не легированного европием, приведены на рисунке 37а.

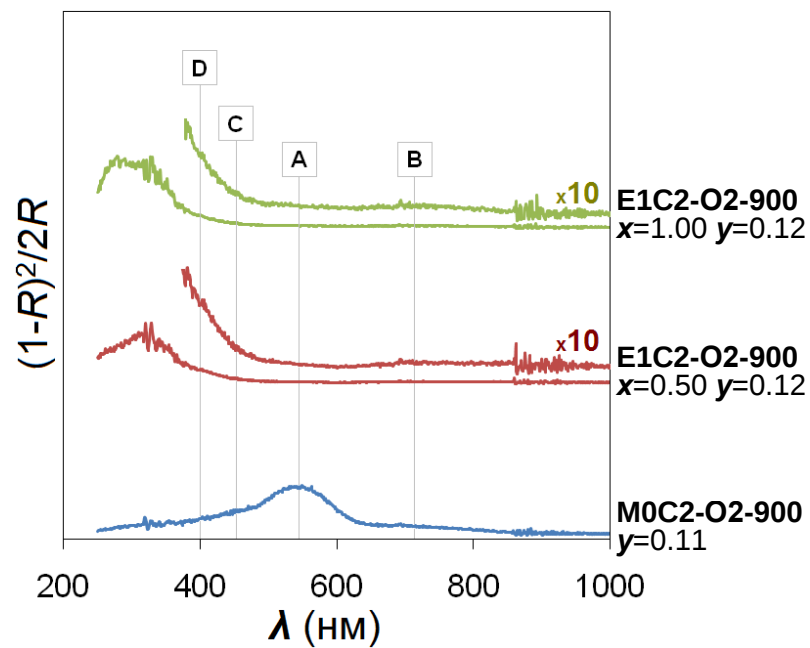
Отсутствие основной полосы **A** говорит об отсутствии основного хромофора. Дополнительная полоса **D** обладает очень низкой интенсивностью и образует пологое плечо полосы в УФ области спектра, что может говорить о наличии лишь малого количества хромофора нового типа.

Спектроскопия КР

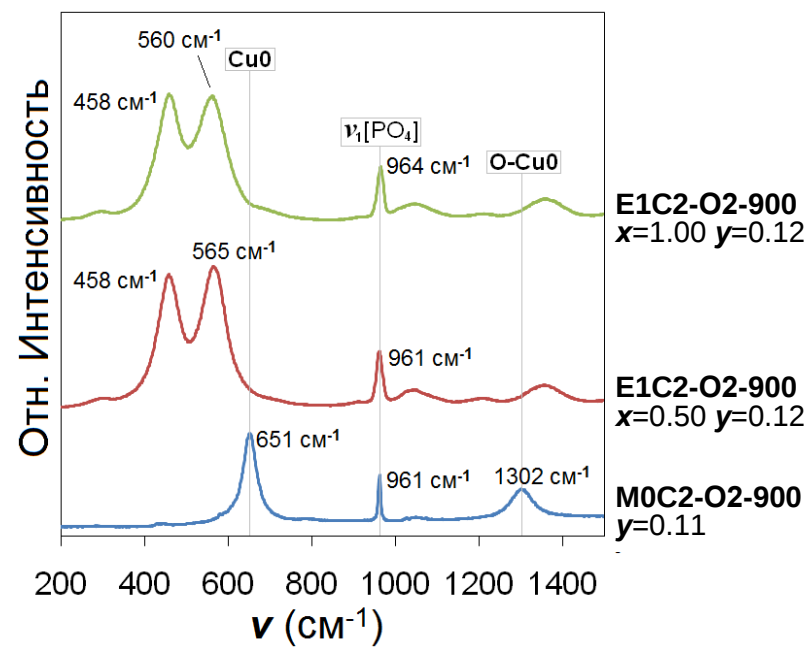
Спектры КР для образцов **E05C2-O2-900**, **E1C2-O2-900** и образца **M0C2-O2-900** приведены на рисунке 37б.

На представленных спектрах не наблюдаются резонансные полосы **Cu0** и **Cu1**, что может подтверждать предположение об отсутствии хромофоров обоих типов.

Наиболее интенсивные люминесцентные полосы европия, наблюдаемые в образцах **E05C2-O2-900** и **E1C2-O2-900** при 458 и 560-565 cm^{-1} , несколько сдвинуты в сторону больших волновых чисел, по сравнению с исходными образцами **E05C2** и **E1C2** (450-453 и 558-560 cm^{-1} соответственно), что противонаправлено влиянию окислительного отжига при 1100°C. Положения полос приближаются к значениям, наблюдаемым в безмедных образцах, что согласуется с уменьшением содержания внутриканальной меди.



а.



б.

Рисунок 37. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 900°C. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2-x-y-6}\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y и европия x (M0C2-O2-900, E05C2-O2-900, E1C2-O2-900).

По итогам исследования кальций-европиевых гидроксиапатитов можно сделать следующие выводы:

- Ионы европия занимают позицию Ca(2). Рост содержания ионов европия x приводит к уменьшению объема элементарной ячейки V и уменьшению диаметра гексагонального канала d .
- Ионы меди занимают позицию (0,0,0) внутри гексагонального канала в количестве y , незначительно меньшем номинального y_0 . Однако основной хромофор при этом не образуется, а появляется хромофор нового типа. Положение характеристических полос хромофора нового типа в КР- (Cu1) и УФ-Видимых (D) спектрах соответствует их положению в соответствующих спектрах медьсодержащих образцов, легированных висмутом и лантаном. Это говорит в пользу предположения, что хромофор нового типа не зависит от природы катиона-заместителя и сформирован ионами меди, занимающими позицию, отличную от внутриканальной (0,0,0). Подтверждено наличие особых люминесцентных свойств у кальциевого гидроксиапатита, легированного европием. На основании результатов рентгеновской дифракции, люминесцентной, КР- и УФ-Видимой спектроскопии, сделан вывод, что в полученных материалах возможно присутствие трех центров люминесценции, два из которых связаны с наличием Eu^{3+} в позиции Ca(2), и один связан с наличием Eu^{2+} в той же позиции (Рисунок 31).
- Введение ионов меди приводит к резкому росту d и V . Степень увеличения V и d с введением меди в европий-содержащий гидроксиапатит гораздо выше, чем в случае чистого кальциевого апатита. Это может быть связано с частичным восстановлением Eu^{3+} до Eu^{2+} .
- Отжиг в атмосфере кислорода при температуре 1100°C приводит к увеличению содержания хромофоров обоих типов.
- Отжиг в атмосфере кислорода при температуре 900°C приводит к уменьшению y . При этом хромофор основного типа не появляется, а хромофор нового типа практически исчезает.

4.6. Синтез и исследование кальций-иттриевых гидроксиапатитов

Полученные соединения обладают структурой апатита с пространственной группой симметрии $R\bar{6}_3/m$. Количество примесей не превышает 4 масс. % (по результатам синтеза на воздухе, таблица 16). Номинальные составы и краткие обозначения приведены ниже:

$\text{Ca}_9\text{Y}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_1$	Y1C0
$\text{Ca}_9\text{Y}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.8-\delta}\text{Cu}_{0.2}$	Y1C2
$\text{Ca}_9\text{Y}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.4-\delta}\text{Cu}_{0.6}$	Y1C6

Синтез образцов, легированных бóльшим количеством иттрия ($x_0 = 2$), не привел у образованию удовлетворительного количества исследуемой фазы апатита (порядка 70 масс. %), и, по этой причине, не приведены в текущей работе.

Номинальное и установленное содержание меди (y_0 и y соответственно) и иттрия (x_0 и x), параметры элементарной ячейки, диаметр гексагонального канала и цвет образцов приведены в таблице 14. В качестве примера на рисунке 38 представлены экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **Y1C6** (рентгенограммы и структурные данные остальных образцов приведены в приложении: рисунки П-53 —П-56; таблицы П-55 —П-58).

4.6.1. Синтез в атмосфере воздуха

Влияние ионов иттрия на кристаллическую структуру апатита

Ионы иттрия занимают позиции Ca(2) в стенках гексагональных каналов в количествах x меньших или равных номинальным x_0 (таблица 16).

С введением иттрия объем элементарной ячейки V и диаметр гексагонального канала апатита d уменьшаются (таблица 16), что согласуется с малыми размерами иона Y^{3+} по сравнению Ca^{2+} ($R_{\text{Y}^{3+}} = 0.92 \text{ \AA}$; $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$; КЧ = 6 [6]).

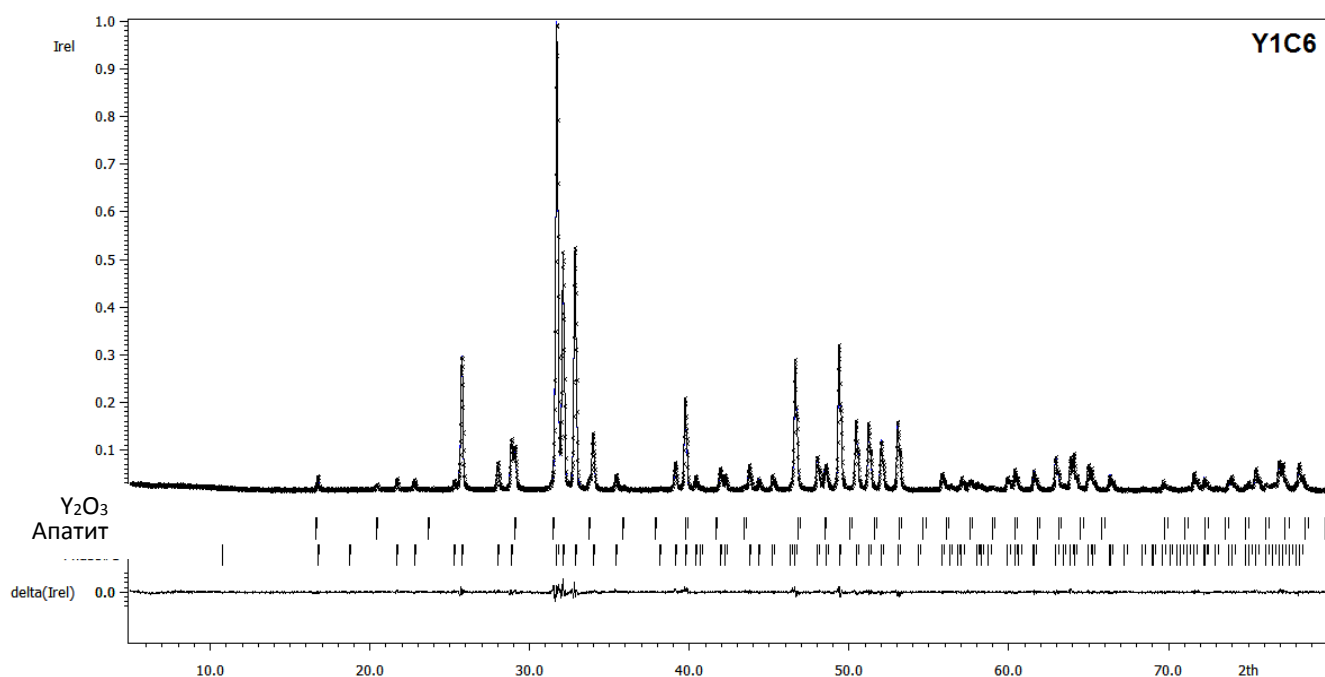


Рисунок 38. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **Y1C6**.

Таблица 16. Результаты исследования образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-y-\delta}\text{Cu}_y$: содержание иттрия: x_0 – номинальное, x – установленное; содержание внутриканальной меди: y_0 – номинальное, y – установленное; параметры элементарной ячейки a и c ; объем элементарной ячейки V ; диаметр гексагонального канала d и примесная фаза (масс. %). Метод анализа (МА): Р – порошковая рентгеновская дифракция; ПР – прецизионная порошковая рентгеновская дифракция; РСМА – рентгеноспектральный микроанализ.

Образец	Цвет	x_0	y_0	МА	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	x	y	$d, \text{\AA}$	Примесная фаза, масс. %			
Y1C0	Белый	1	0	P	9.3943(1)	6.8640(1)	524.59(1)	1.02(1)	-	4.526(1)	2.31(3)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.62(6)	Y_2O_3
Y1C2	Бледный хаки	1	0.2	P	9.4018(2)	6.8716(1)	526.03(2)	0.74(1)	0.22(1)	4.550(1)	1.80(5)	Y_2O_3		
				PCMA ¹⁾				0.66(5)	0.27(3)					
Y1C6	Хаки	1	0.6	P	9.4138(1)	6.8875(1)	528.60(1)	0.70(1)	0.51(1)	4.550(1)	1.83(6)	Y_2O_3		
				PCMA ¹⁾				0.62(2)	0.63(3)					
Отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C														
Y1C2-O2	Бледно-розовый	1	0.2	P	9.3962(3)	6.8707(3)	525.34(3)	0.79(1)	0.28(1)	4.516(1)	27.81(2)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2.15(4)	Y_2O_3

¹⁾ Несмотря на кажущееся несоответствие результатов РСМА и РСА, их значения близки в рамках 3σ .

Влияние ионов иттрия и меди на кристаллическую структуру апатита

С ростом содержания внутриканальной меди y наблюдается закономерный рост V и d (таблица 16).

Ионы меди занимают позиции (0,0,0) в внутри гексагональных каналов структуры апатита. При этом, значения y близки к номинальным y_0 . С ростом y значения x уменьшаются. В то же время, с ростом x значения y также несколько уменьшаются относительно y_0 .

Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения для образца **Y1C2**, а также образца **M0C2**, не легированного иттрием, представлены на рисунке 39а.

С введением ионов иттрия наблюдается практически полное подавление основной полосы поглощения **A**, связанной с основным хромофором, что, можно интерпретировать как его отсутствие. В то же время, содержание внутриканальной меди близко к номинальному y_0 . Таким образом, иттрий оказывает дестабилизирующее действие на основной хромофор – внутриканальный линейный анион $[\text{O-Cu-O}]^-$ – что, вероятно, связано со смещением электронной плотности от $\text{O}^{2-}(4)$ к $\text{Y}^{3+}(2)$, аналогично описанным ранее катион-замещенным образцам.

Полоса поглощения **D**, отвечающая новому типу хромофора, обладает очень низкой интенсивностью, что соответствует присутствию очень малых количеств хромофора.

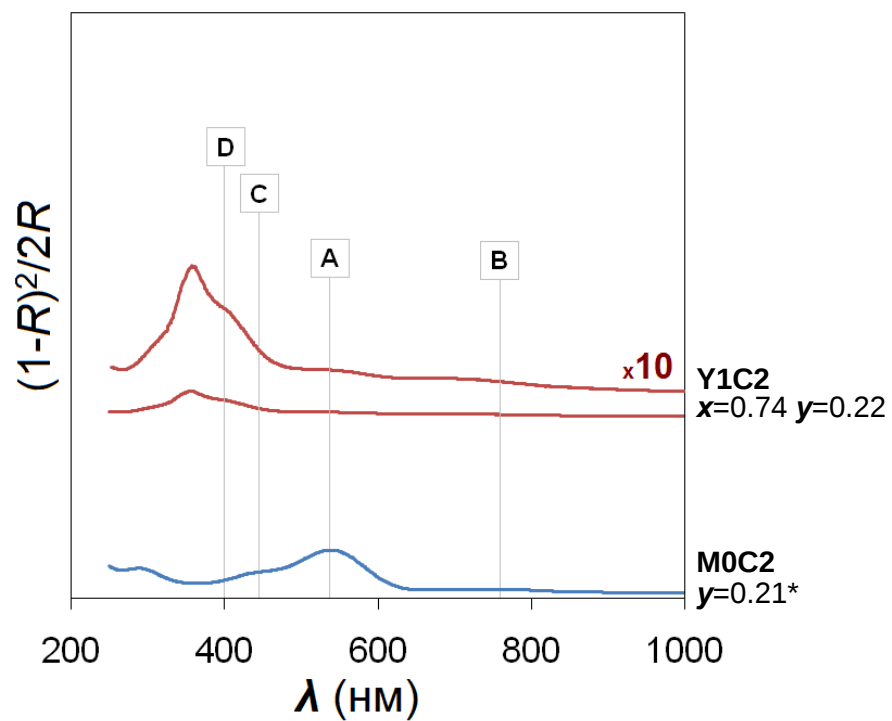
Спектры диффузного отражения соответствуют наблюдаемым оттенкам полученных материалов, которые варьируются от светло-серого, до светлого хаки (таблица 16).

Спектроскопия КР

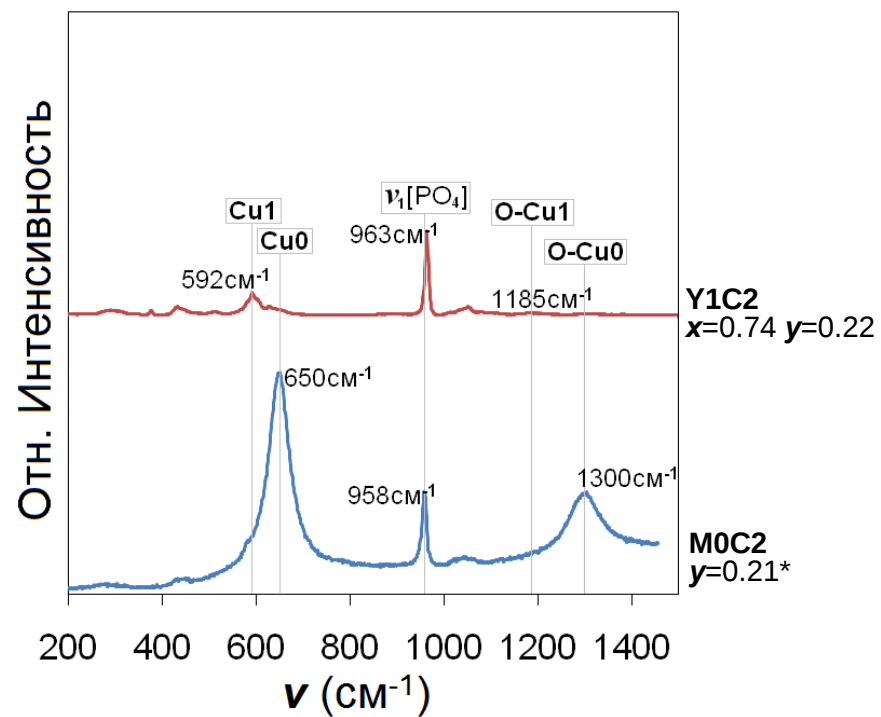
Спектры КР для **Y1C2**, а также образца **M0C2** представлены на рисунке 39б.

Видно, что с введением иттрия интенсивность основной резонансной полосы **Cu0** подавляется практически полностью, что подтверждает отсутствие основного хромофора. В то же время, наблюдается появление слабой резонансной полосы **Cu1**, отвечающей хромофору нового типа. Это согласуется с результатами спектроскопии диффузного отражения и говорит о возможном присутствии малого количества хромофора нового типа.

Полоса $\nu_1[\text{PO}_4]$ смещается в сторону больших волновых чисел на 5 см^{-1} , что, аналогично описанному ранее в главе 4.1.1., связано с уменьшением V по сравнению с **M0C2**.



а.



б.

Рисунок 39. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y}\delta\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y и иттрия x (M0C2, Y1C2). Значения y , полученные методом прецизионной рентгеновской дифракции, отмечены звездочкой *.

4.6.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C

Кристаллическая структура

Окислительный отжиг образца **Y1C2** не приводит к заметным изменениям x и y . Небольшое уменьшение V и d (таблица 16) может быть связано с частичным замещением внутриканальных OH^- групп на O_2^{2-} группы, аналогично медьсодержащим кальциевым гидроксипатитам, описанным в главе 4.1.2.

Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения для образца **Y1C2-O2** и образца **M0C2-O2**, не легированного иттрием, представлены на рисунке 40а.

После окислительного отжига наблюдается небольшое увеличение интенсивности основной полосы поглощения **A**, что соответствует увеличению содержания основного хромофора.

Интенсивность полосы поглощения **D**, напротив, несколько падает, что свидетельствует об уменьшении количества хромофора нового типа.

Заметного смещения полос поглощения в видимой области спектра не наблюдается.

Спектроскопия КР

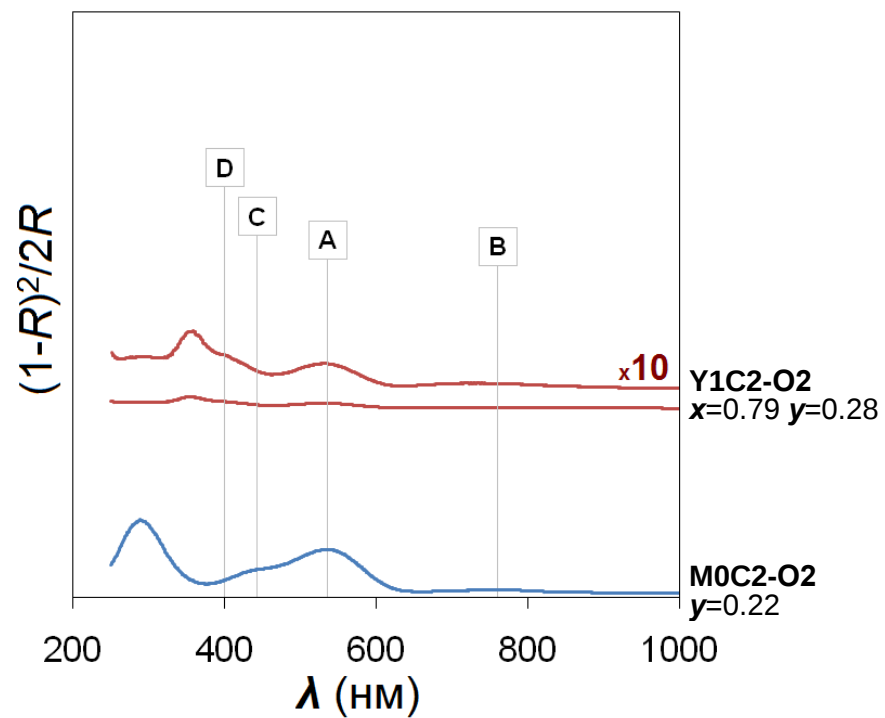
Спектры КР для образца **Y1C2-O2**, а также образца **M0C2-O2** представлены на рисунке 40б.

Окислительный отжиг приводит к появлению основной резонансной полосы **Cu0** (что соответствует результатам спектроскопии диффузного отражения). Это может говорить об относительном сильном увеличении содержания основного хромофора, количество которого, все же, не достигает уровня образца **M0C2-O2**. С введением иттрия полоса **Cu0** сильно смещается в сторону бóльших волновых чисел на 13 см^{-1} . Это соответствует поведению аналогичной полосы медьсодержащего кальциевого гидроксипатита при введении ионов висмута, описанного ранее в главе 4.2.2., и обусловлено влиянием близко расположенного катиона-заместителя Y^{3+} на хромофор основного типа – внутриканального линейного аниона $[\text{O-Cu-O}]^-$.

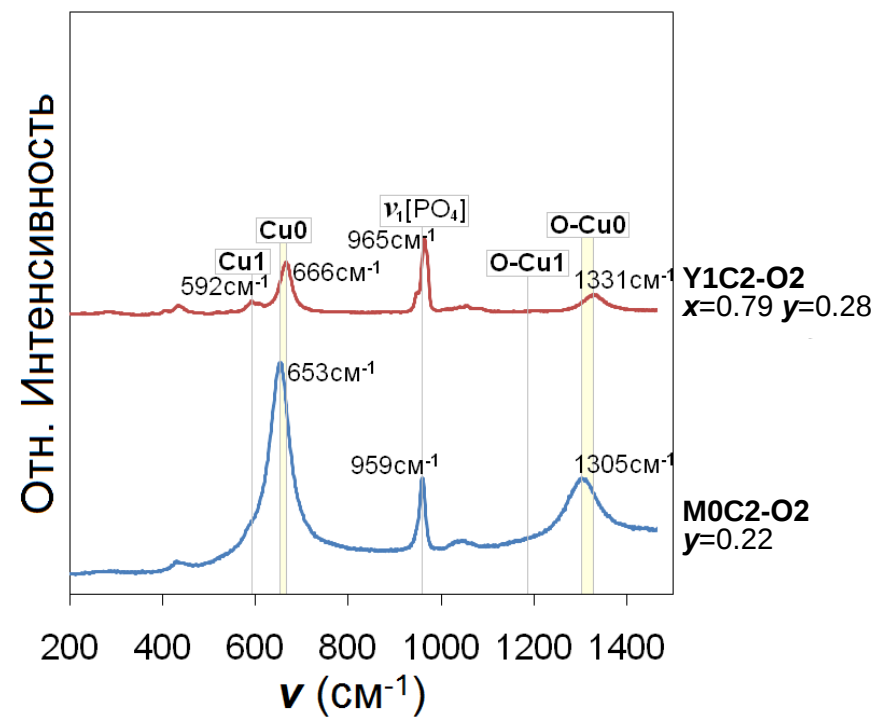
После окислительного отжига полоса $\nu_1[\text{PO}_4]$ смещается в сторону бóльших волновых чисел на 2 см^{-1} .

По итогам исследования кальций-иттриевых гидроксипатитов можно сделать следующие выводы:

- Ионы иттрия занимают позицию $\text{Ca}(2)$



а.



б.

Рисунок 40. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y и иттрия x (M0C2-O2, Y1C2-O2).

- Ионы меди занимают позицию (0,0,0) внутри гексагонального канала в количествах y близких к номинальным. Однако основной хромофор практически отсутствует, в то время как наблюдается присутствие малого количества хромофора нового типа. Ионы иттрия ($R_{Y^{3+}} = 0.90 \text{ \AA}$, КЧ = 6 [6]), как и европия ($R_{Eu^{3+}} = 0.95 \text{ \AA}$, КЧ = 6 [6]), отличаются от лантана ($R_{La^{3+}} = 1.03 \text{ \AA}$, КЧ = 6 [6]) малым радиусом при аналогичном заряде +3. Это приводит к большей плотности заряда на катионе и к усилению смещения электронной плотности от $O^{2-}(4)$ к $Y^{3+}(2)$ (по сравнению с $La^{3+}(2)$), что препятствует глубокому окислению внутриканальных ионов меди. Наличие хромофора нового типа, положение характеристических полос которого в спектрах КР (**Cu1**) и в УФ-Видимом диапазоне (**D**), аналогично описанным ранее медьсодержащим образцам, подтверждает его независимость от природы катиона-заместителя и, косвенно, может свидетельствовать о том, что данный хромофор сформирован ионами меди в позиции, отличной от (0,0,0).
- Введение ионов иттрия x приводит к уменьшению объема элементарной ячейки V и уменьшению диаметра гексагонального канала d .
- Рост содержания внутриканальной меди y приводит к росту параметров элементарной ячейки и диаметра гексагонального канала d аналогично образцам сравнения **M0C10y**.
- Отжиг в атмосфере кислорода при температуре 1100°C сопровождается небольшим увеличением содержания основного хромофора, но не приводит к заметному изменению содержания хромофора нового типа.

4.7. Синтез и исследование кальций-литиевых гидроксипатитов

Полученные соединения обладают структурой апатита с пространственной группой симметрии $P6_3/m$ (таблица 17). Номинальный состав и краткие обозначения образцов приведены ниже:

$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.4}Li_{0.6}$	Li06C0
$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.2-8}Li_{0.6}Cu_{0.2}$	Li06C2
$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{0.8-8}Li_{0.6}Cu_{0.6}$	Li06C6
$Ca_{10}(PO_4)_6O_2Li_2$	Li2C0
$Ca_{10}(PO_4)_6O_2Li_2Cu_{0.2}$	Li2C2
$Ca_{10}(PO_4)_6O_2Li_2Cu_{0.6}$	Li2C6

Таблица 17. Результаты исследования образцов состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Li}_x\text{Cu}_y$: содержание лития: x_0 – номинальное, x – установленное; содержание внутриканальной меди: y_0 – номинальное, y – установленное; параметры элементарной ячейки a и c ; объем элементарной ячейки V ; диаметр гексагонального канала d и примесная фаза (масс. %). Метод анализа, **МА**: **Р** – порошковая рентгеновская дифракция; **ПР** – прецизионная порошковая рентгеновская дифракция; **ИСП-МС** – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Образец	Цвет	x_0	y_0	МА	a , Å	c , Å	V , Å ³	x	y	d , Å	Примесная фаза, масс. %	
Li06C0	Белый	0.6	0	ПР	9.4213(1)	6.8765(1)	528.60(1)	0.44(1)	-	4.679(1)		
				Р	9.4235(1)	6.8787(1)	529.01(1)	0.43(1)	-	4.688(1)		
				ИСП-МС				0.41(5)				
Li06C2	Розовый	0.6	0.2	Р	9.4345(1)	6.8816(1)	530.46(1)	0.48(1)	0.21(1)	4.696(1)		
Li06C6	Винный	0.6	0.6	ПР	9.4370(1)	6.9044(1)	532.50(1)	0.42(1)	0.57(1)	4.716(1)		
				Р	9.4407(2)	6.9063(1)	533.07(2)	0.42(1)	0.56(1)	4.722(1)		
				ИСП-МС				0.42(5)	0.64(1)			
Li2C0	Белый	2	0	ПР	9.4160(1)	6.8772(1)	528.05(1)	0.49(1)	-	4.647(1)	5.50(3)	Ca ₃ (PO ₄) ₂
				Р	9.4182(1)	6.8803(1)	528.53(1)	0.48(1)	-	4.667(1)		
				ИСП-МС				0.46(6)	-			
Li2C2	Персиковый	2	0.2	Р	9.4314(2)	6.8845(2)	530.35(2)	0.62(1)	0.25(1)	4.697(1)		
Li2C6	Песочный	2	0.6	ПР	9.4375(1)	6.9009(1)	532.30(1)	0.43(1)	0.57(1)	4.692(1)	3.08(2)	Ca ₃ (PO ₄) ₂
				Р	9.4410(2)	6.9056(2)	533.05(2)	0.47(1)	0.63(1)	4.696(1)	3.11(3)	Ca ₃ (PO ₄) ₂
				ИСП-МС				0.43(6)	0.64(1)			
Отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C												
Li06C2-O2	Белый	0.6	0.2	Р	9.4201(2)	6.8817(2)	528.86(3)	0.64(1)	0.24(1)	4.659(1)		
Li2C2-O2	Белый	2	0.2	Р	9.4152(2)	6.8935(2)	529.21(2)	0.67(1)	0.27(1)	4.645(1)		

В качестве примера на рисунке 41 представлены прецизионные экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **Li2C6** (рентгенограммы и структурные данные остальных образцов приведены в приложении: рисунки П-57—П-68; таблицы П-59—П-70). Для подтверждения наличия ионов лития в структуре кальциевого апатита был проведен анализ образца с максимальным номинальным содержанием лития при помощи спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ, анализу были подвергнуты три субмикронные области образца **Li06C0**, рисунок 42, П-71). Для определения содержания лития был выполнен анализ образцов методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

4.7.1. Синтез в атмосфере воздуха

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ)

На рисунке 42 представлен спектр ХПЭЭ и просвечивающая микрофотография, на которой помечена анализируемая область (все результаты представлены в приложении, рисунок П-71). Установлено, что ионы лития присутствуют в кристаллической решетке, характеризующейся гексагональной симметрией, и соответствующей фазе апатита.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)

Результаты ИСП-МС для образцов **Li06C0**, **Li06C6**, **Li2C0** и **Li2C6** приведены в таблице 18 (более подробно с результатами можно ознакомиться в приложении, таблицы П-71, П-72; рисунки П-69, П-70).

По результатам ИСП-МС было установлено, что содержание лития x в образцах варьируется от 0.41 до 0.46 на формульную единицу. Таким образом, значения x значительно ниже номинальных x_0 , что может быть связано с испарением лития в форме LiOH в условиях синтеза (1150°C, воздух). Образование летучего LiOH может быть обусловлено присутствием паров воды в атмосфере воздуха.

Таблица 18. Элементный состав, установленный методом ИСП-МС в расчете на одну формульную единицу ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y}\text{Li}_x\text{Cu}_y$) относительно суммарного содержания Ca и P, приведенного к 16.

	Элементный состав			
	Ca	P	Li	Cu
Li06C0	10.0(2)	6.00(5)	0.41(5)	-
Li06C6	10.0(2)	5.96(5)	0.42(5)	0.637(5)
Li2C0	10.0(2)	6.00(6)	0.46(6)	-
Li2C6	10.0(2)	6.03(6)	0.43(6)	0.640(6)

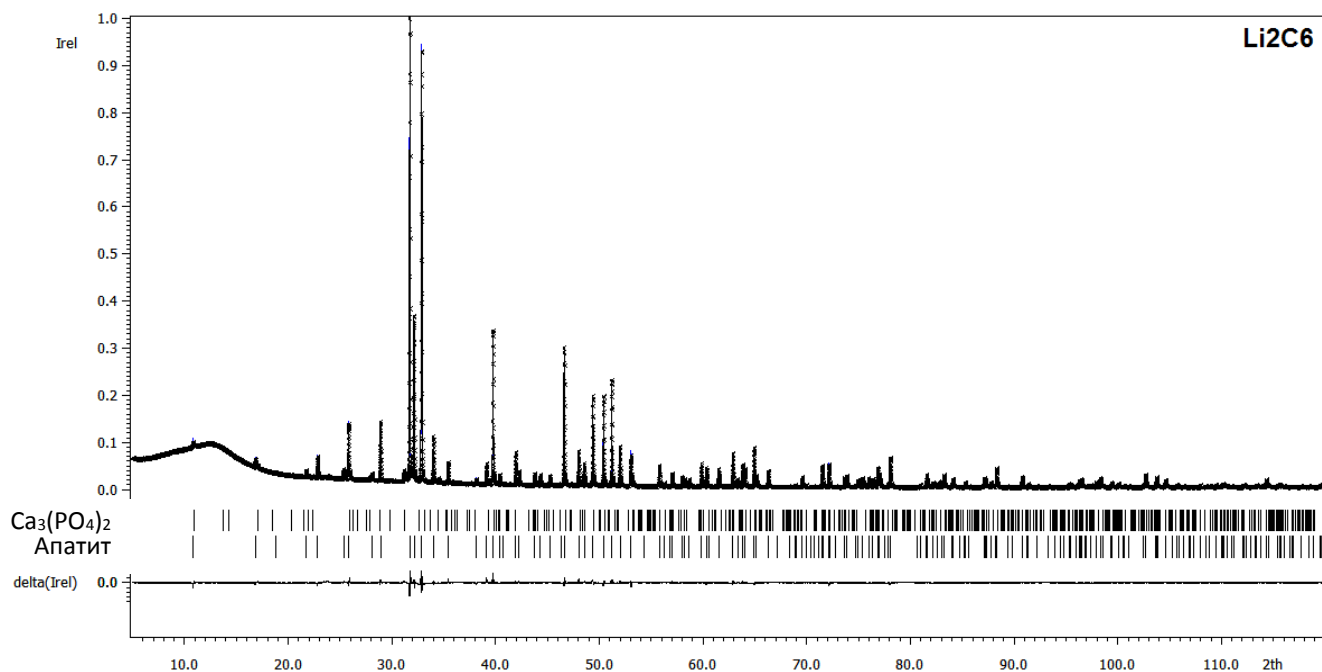


Рисунок 41. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца **Li2C6**.

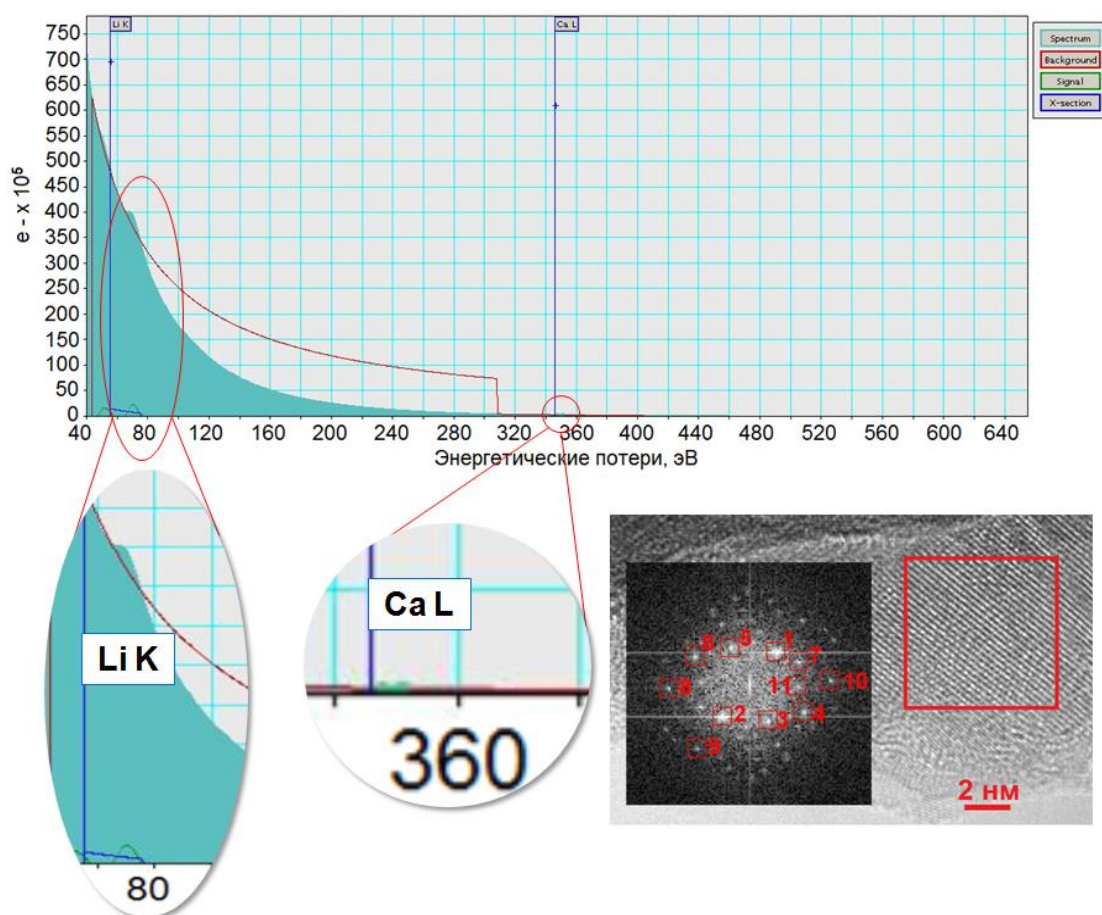


Рисунок 42. Спектр характеристических потерь энергии электронов, и микрофотография исследуемой области (просвечивающая электронная микроскопия) образца **Li06C0**. Основная доля кристаллитов характеризуется гексагональной симметрией, что, в совокупности с данными рентгеновской дифракции этого образца, позволяет отнести их к фазе апатита. Все результаты представлены в приложении (рисунок П-71).

Влияние ионов лития на кристаллическую структуру апатита

В ходе уточнения структуры методом Ритвельда была установлена ненулевая электронная плотность во внутриканальной позиции (0,0,0) при отсутствии меди в составе, что может свидетельствовать о присутствии ионов лития внутри гексагонального канала. По аналогии с медьсодержащими апатитами, можно ожидать увеличение объема элементарной ячейки V и диаметра гексагонального канала d с ростом содержания лития ($R_{Li^+} = 0.76 \text{ \AA}$; $R_{Cu^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$; КЧ = 6 [6]). Однако, в соответствии с результатами РСА, введение лития в структуру апатита сопровождается небольшим уменьшением V и d . В связи с тем, что ионный радиус Li^+ значительно меньше ионного радиуса Ca^{2+} ($R_{Ca^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$; КЧ = 6 [6]), можно предположить, что ионы лития занимают также позицию Ca(2), что должно приводить к уменьшению V и d . Учитывая, что метод РСА неприменим для определения содержания такого легкого иона, как литий, содержание лития в позициях кристаллической решетки рассчитывалось исходя из результатов ИСП-МС:

$$N = x/(0.6 \cdot z)$$
$$ai[Li0] = N \cdot ai[Ca2] - ai[Li2]$$
$$ai[Li2] + ai[Ca2] = 1$$

Где: x – содержание лития, установленное методом ИСП-МС (таблица 18); z – содержание кальция, установленное методом ИСП-МС (таблица 18); $ai[Li0]$ – заселенность по литию во внутриканальной позиции с координатами (0,0,0); $ai[Ca2]$ – заселенность по кальцию в позиции Ca[2]; $ai[Li2]$ – заселенность по литию в позиции Ca[2].

По данным прецизионной рентгеновской дифракции, уточнение структуры с использованием описанной выше методики показало, что ионы лития, вероятно, занимают две позиции: Ca(2) (порядка $\frac{1}{3}$ от общего содержания лития) и внутриканальную (0,0,0) (таблица П-2, рисунок 43).

Влияние ионов лития и меди на кристаллическую структуру апатита

В ходе РСА содержание лития в образцах **Li06C6** и **Li2C6** задавалось аналогично описанным ранее **Li06C0** и **Li2C0**. В связи с тем, что для образцов **Li06C2** и **Li2C2** нет данных ИСП-МС, уравнение, для расчета содержания лития, задавалось исходя из содержания лития в безмедных образцах. Выбор подобной формы уравнения основан на том, что, по данным ИСП-МС, содержание лития в образцах **Li06C0**, **Li06C6**, **Li2C0** и **Li2C6** одинаково, в рамках 3σ (таблица 18).

С ростом y наблюдается ожидаемое монотонное увеличение V и d , аналогично серии **M0C10y**.

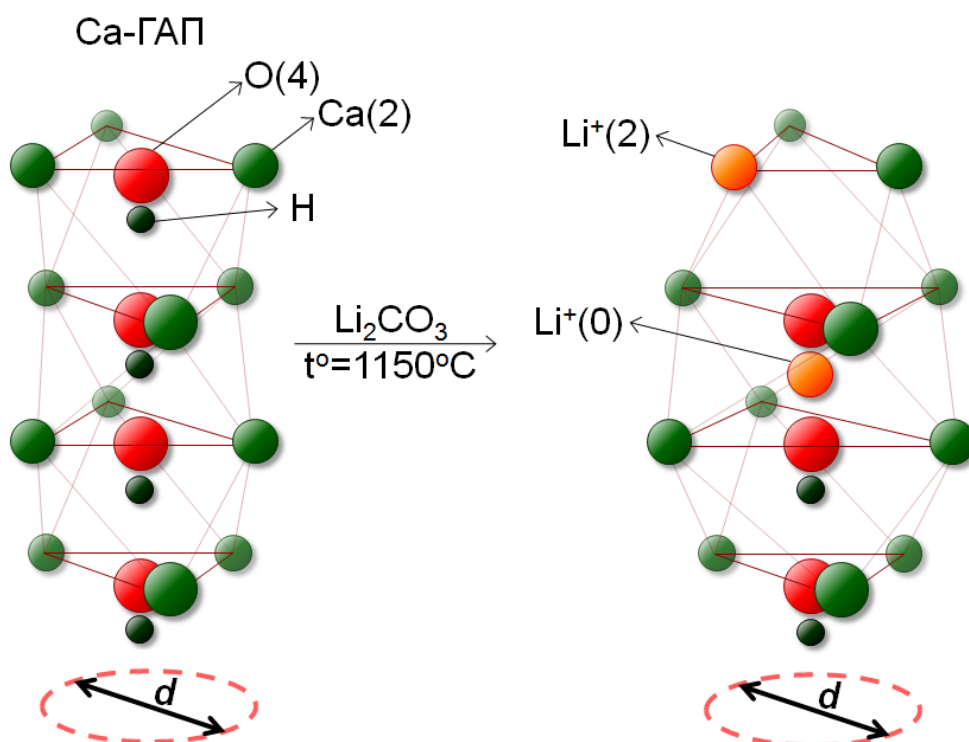


Рисунок 43. Схема гексагонального канала кальциевого гидроксиапатита (Са-ГАП) в ходе легирования ионами лития. Противонаправленное искажение канала, вызванное присутствием ионов лития в позициях Ca(2) и (0,0,0), приводит к небольшому уменьшению d .

Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения для образцов **Li06C2**, **Li2C2** и образца **M0C2**, не легированного литием, приведены на рисунке 44а.

С введением ионов лития интенсивность основной полосы поглощения **A**, отвечающей основному хромофору, несколько уменьшается.

В образце **Li2C2** наблюдается появление полосы поглощения в той же области при 400 нм, что и полоса **D** в ранее рассмотренных катион-замещенных образцах. Полагая единую природу этих полос (новый хромофор, сформированный ионами меди в позициях кальция), наблюдаемой полосе было присвоено аналогичное обозначение. Интенсивность полосы **D** в **Li2C2** соответствует интенсивности основной полосы **A**.

Спектры диффузного отражения хорошо согласуются с наблюдаемой окраской полученных материалов, которая смещается в винно-красную и, затем, в персиковую область (таблица 17).

Заметного смещения полос поглощения в видимой области спектра с введением лития не наблюдается.

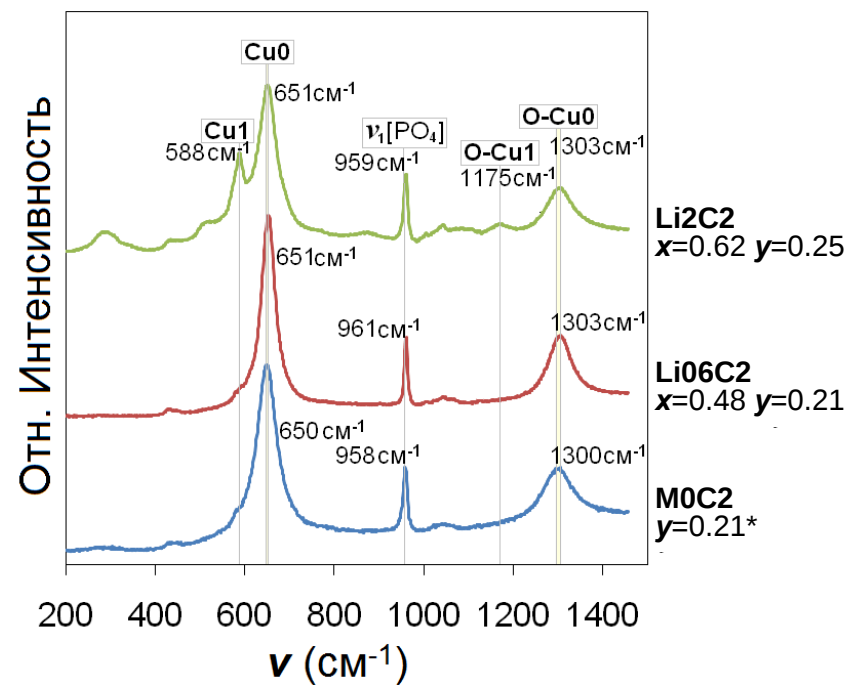
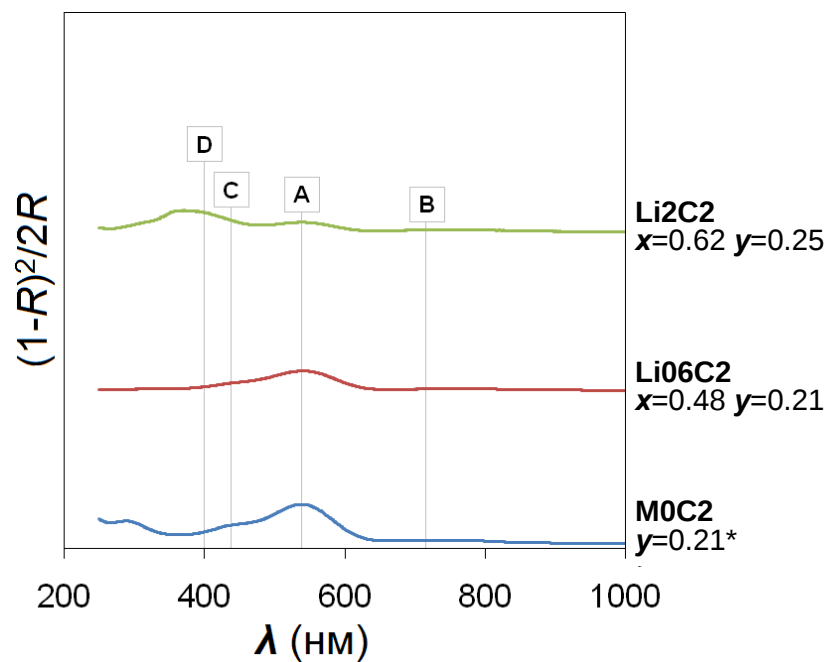


Рисунок 44. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{10-\zeta}\text{Li}_{\zeta}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}\text{H}_{1.2-\delta}\text{Li}_{x-\zeta}\text{Cu}_{0.2}$ при различном содержании меди y и лития x_0 (**M0C2**, **Li06C2**, **Li2C2**). Значения y , полученные методом прецизионной рентгеновской дифракции, отмечены звездочкой *.

Спектроскопия КР

Спектры КР для образцов **Li06C2**, **Li2C2** и образца **M0C2** приведены на рисунке 38б.

Основная резонансная полоса **Cu0** с обертоном **O-Cu0**, отвечающая основному хромофору, присутствует на всех спектрах и обладает высокой интенсивностью, сопоставимой с ее интенсивностью в образце **M0C2**. Положение полосы **Cu0** неизменно в пределах 1 см^{-1} .

Резонансная полоса **Cu1** с обертоном **O-Cu1**, соответствующая хромофору нового типа, очень мала при $x_0 = 0.6$ и ее интенсивность многократно возрастает при $x_0 = 2$. Это может говорить о появлении значительных количеств хромофора нового типа в образце **Li2C2**.

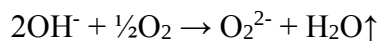
Таким образом, в образце **Li2C2** содержание обоих хромофоров велико.

С ростом номинального количества лития x_0 , положение полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ немного изменяется (в пределах 3 см^{-1}), однако, корреляция с V отсутствует.

4.7.2. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C

Кристаллическая структура

Окислительный отжиг образцов **Li06C2** и **Li2C2** привел к значительному уменьшению объема элементарной ячейки V и диаметра гексагонального канала d относительно результатов синтеза на воздухе (таблица 17) аналогично образцам сравнения **M0C10y**. Как было рассмотрено ранее в главе 4.1.2., это, вероятно, связано с замещением внутриканальных OH^- групп на O_2^{2-} группы:



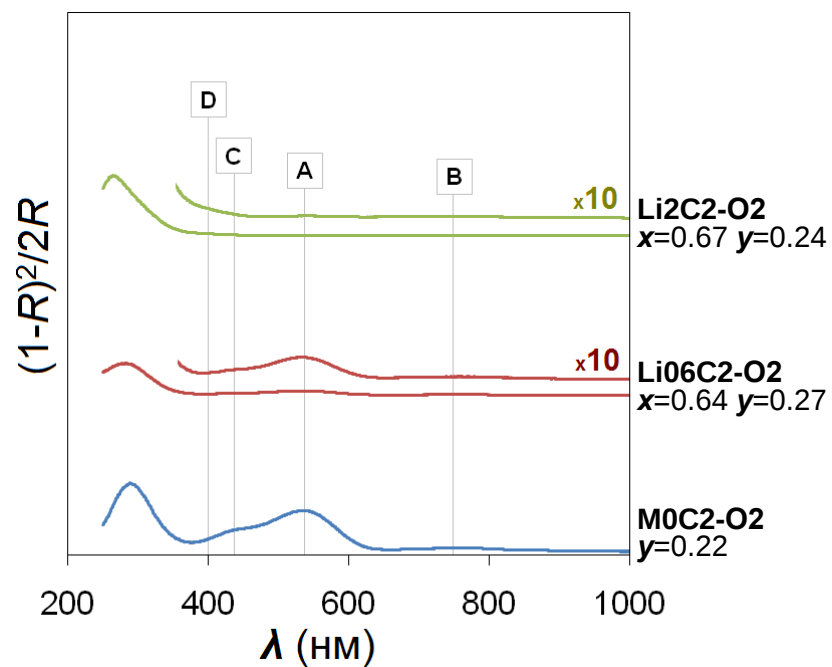
После окислительного отжига содержание внутриканальной меди y изменяется незначительно.

Спектроскопия диффузного отражения

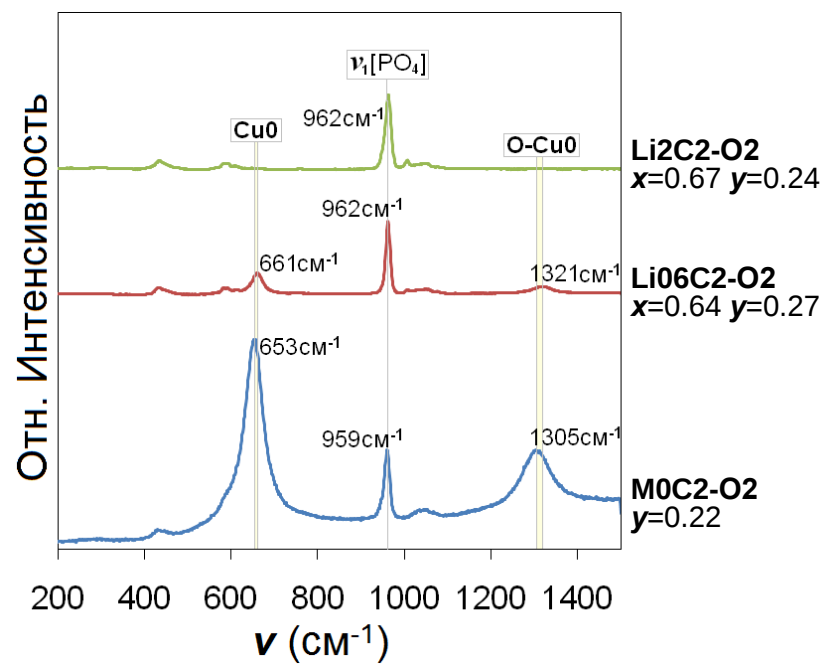
Спектры диффузного отражения для образцов **Li06C2-O2**, **Li2C2-O2**, а также образца **M0C2-O2**, не легированного литием, приведены на рисунке 45а.

Видно, что после окислительного отжига сильно подавляются все полосы поглощения в видимом диапазоне: **A**, **B**, **C** (основной хромофор) и **D** (хромофор нового типа), так, что в образце **Li2C2-O2** они полностью отсутствуют. Это может быть связано с резким уменьшением содержания хромофоров обоих типов, что согласуется с потерей цвета после окислительного отжига.

Заметного смещения полос в видимой области спектра после окислительного отжига не наблюдается.



а.



б.

Рисунок 45. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C. Спектры диффузного отражения (а.) и КР (б.) образцов состава $\text{Ca}_{4+y}\text{Li}_x\text{O}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-2}\text{Cu}_y$ при различном содержании меди y и лития x_0 (**M₀C₂-O₂**, **Li_{0.6}C₂-O₂**, **Li₂C₂-O₂**). Указанное содержание лития x соответствует установленному методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для **Li_xC₆** (отмечено двумя звездочками **).

Спектроскопия КР

Спектры КР, полученные для образцов **Li06C2-O2**, **Li2C2-O2**, а также образца **M0C2-O2** приведены на рисунке 45б.

После окислительного отжига наблюдается сильное подавление основной резонансной полосы **Cu0**, соответствующей основному хромофору (в **Li2C2-O2** полоса вовсе отсутствует). Резонансная полоса **Cu1**, отвечающая хромофору нового типа, исчезает.

Слабая полоса **Cu0** в спектре образца **Li06C2-O2** смещена в сторону больших волновых чисел на 10см^{-1} по сравнению с **Li06C2**. В то же время, смещение полосы **Cu0** после окислительного отжига **M0C2** составляет всего 3см^{-1} . При этом, окислительный отжиг не приводит к заметному смещению полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$.

Смещение полосы **Cu0** в сторону больших волновых чисел после окислительного отжига, вероятнее всего, связано с уменьшением содержания внутриканальных OH^- групп (см. выше), и, следовательно, уменьшением растягивающего действия водородных связей на внутриканальный анион $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$, как отмечалось ранее в главе 4.1.2. Возможно, внутриканальный литий многократно усиливает этот эффект. Таким образом, после окислительного отжига, литий оказывает сильное дестабилизирующее влияние, как на внутриканальный хромофор, так и на хромофор нового типа. В связи с тем, что литий локализован в позициях Ca(2) и (0,0,0), т.е. находится в рамках гексагонального канала, можно предположить, что хромофор нового типа также лежит в пределах канала.

По итогам исследования кальций-литиевых гидроксипатитов можно сделать следующие выводы:

- Ионы лития занимают две позиции в структуре апатита: внутриканальную с координатами (0,0,0) и, в меньшей степени, позицию Ca(2) (рисунок 43). Ионы меди занимают внутриканальную позицию (0,0,0) в количествах y близких к номинальным.
- В литий-содержащих образцах хромофоры обоих типов присутствуют в значительном количестве. В отличие от трехзарядных катионов-заместителей, введение лития не сопровождается подавлением основного хромофора (при термообработке в атмосфере воздуха). Положение характеристической полосы хромофора нового типа, как в спектрах КР, так и в УФ-Видимом диапазоне, согласуется с положениями полос в спектрах описанных ранее медьсодержащих образцов. Таким образом, хромофор нового типа не зависит от природы катиона-заместителя.
- Рост содержания внутриканальной меди y приводит к увеличению V и d .

- Наблюдается небольшое уменьшение объема элементарной ячейки, характерное для окислительного отжига при 1100°C. Однако окислительный отжиг привел к обесцвечиванию медьсодержащих образцов. Установлено специфическое влияние лития на хромофор основного типа, заметное по сильному смещению резонансной полосы **Cu0** в сторону больших волновых чисел. Можно предположить, что обесцвечивание происходит за счет сильного дестабилизирующего влияния лития на хромофор основного типа (внутриканальный линейный анион $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$) и нового типа в условиях окислительного отжига.

4.9. Сравнительный анализ полученных материалов

1. Влияние гетеровалентного катионного замещения на структуру кальциевого апатита

Трехвалентные катионы-заместители занимают позицию $\text{Ca}(2)$ в стенках гексагонального канала в структуре апатита. Легирование трехвалентными катионами приводит к закономерному изменению объема элементарной ячейки V в соответствии с объемом катиона-заместителя v_m и его содержанием x . На рисунке 46 представлены зависимости $V(x)$ и $d(x)$. Видно, что введение катиона, радиус которого превышает радиус Ca^{2+} (Bi^{3+} , La^{3+}), приводит к увеличению V , в то время как введение катионов меньших по размеру (Eu^{3+} , Y^{3+}) приводит к уменьшению V (рисунок 46а).

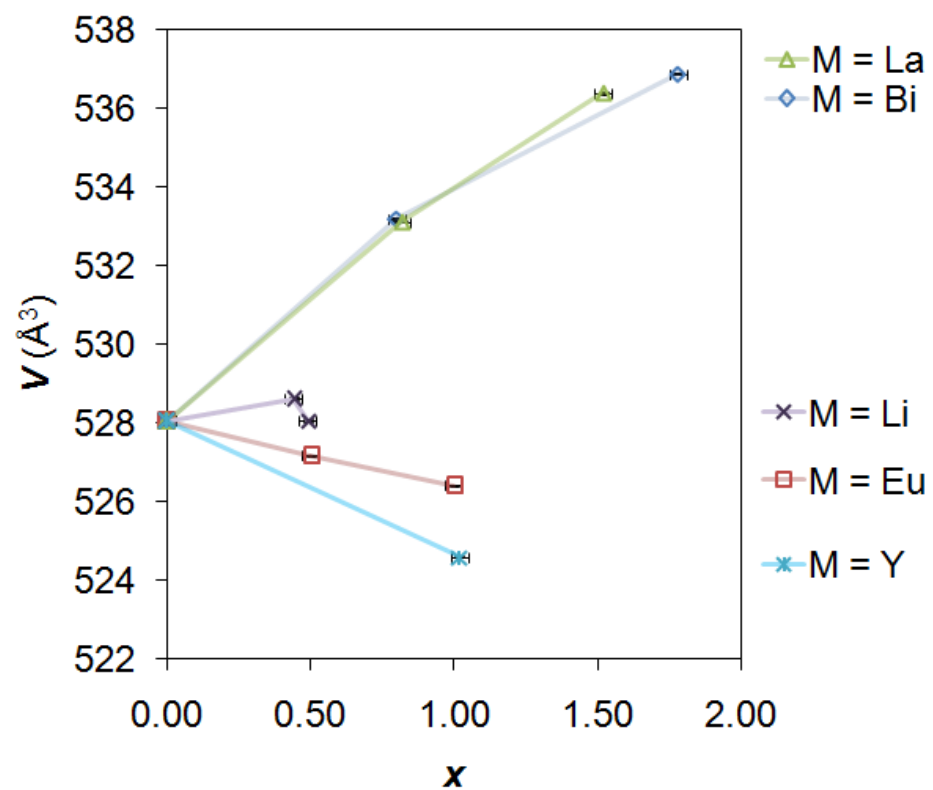
Легирование трехвалентными катионами-заместителями приводит к значительному уменьшению диаметра гексагонального канала d , что может быть связано с влиянием нескольких факторов. Наиболее важным из них, вероятно, является частичное замещение внутриканальных OH^- групп на O^{2-} группы для сохранения электронейтральности, что усиливает кулоновское сжатие стенок гексагонального канала (рисунок 46б). Это приводит к уменьшению d даже в том случае, когда размер катиона-заместителя превышает размер Ca^{2+} .

Введение ионов лития приводит к незначительным изменениям V и d , что может быть связано с внедрением ионов лития, как в катионные, так и во внутриканальные позиции (рисунок 43).

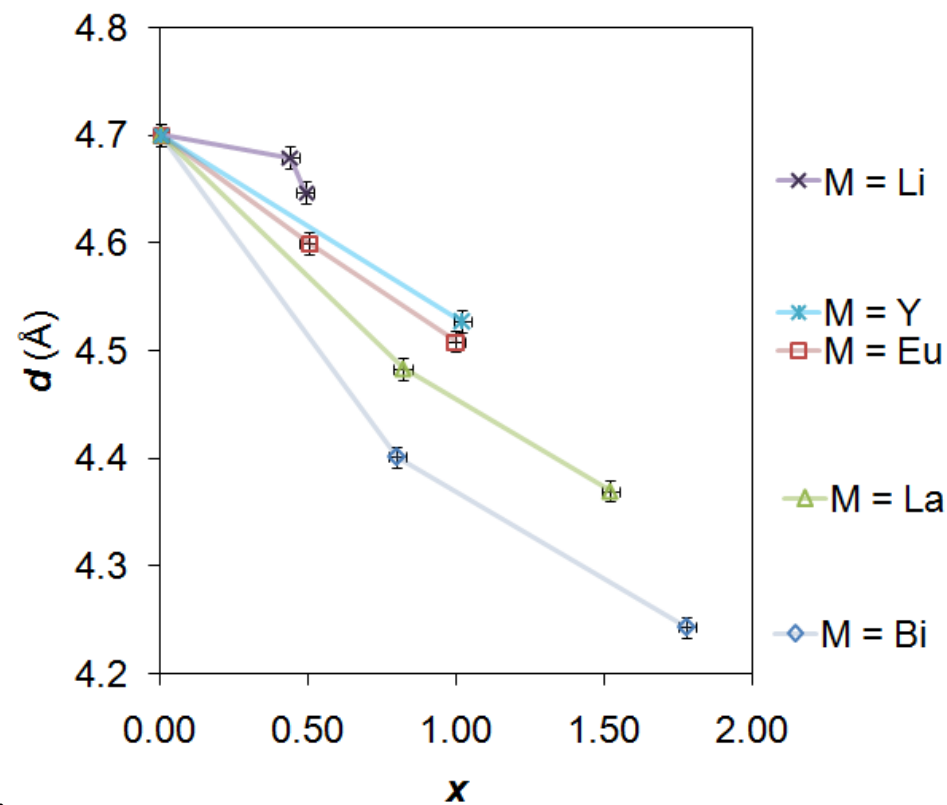
2. Влияние ионов меди на структуру катион-замещенных апатитов

Ионы меди занимают позицию (0,0,0) внутри гексагонального канала. Введение ионов меди внутрь гексагонального канала апатита сопровождается, как правило, увеличением диаметра гексагонального канала и объема элементарной ячейки (таблица П-2).

Введение трехвалентных катионов приводит к затруднению внедрения ионов меди в гексагональные каналы. Причем, с ростом содержания катиона-заместителя, содержание



a.



б.

Рисунок 46. Зависимость объема элементарной ячейки V (а.) и диаметра гексагонального канала d (б.) от содержания катиона-заместителя x в $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-\delta}$.

внутриканальной меди уменьшается. Как было описано ранее, ионы меди занимают позиции с координатами (0,0,0) внутри гексагонального канала апатита, вытесняя протон из внутриканальных OH^- групп. Уменьшение содержания внутриканальной меди может быть связано с уменьшением доступных позиций водорода H^+ внутри гексагонального канала за счет частичного замещения OH^- групп на O^{2-} группы, упомянутого выше. Последнее связано с сохранением электронейтральности при замещении ионов Ca^{2+} на M^{3+} . Наименьшее содержание внутриканальной меди было определено в структурах висмут-содержащих образцов

Это может быть вызвано повышенной поляризуемостью ионов висмута (усиленной наличием неподеленной электронной пары), что увеличению степени ковалентности связи в ионной группировке $\text{Bi}^{3+}(2)\text{-O}^{2-}(4)$. Таким образом, снижается вероятность координации ионов меди с ионами кислорода, связанными с висмутом в стенке канала (рисунок 20).

В образцах, легированных литием содержание внутриканальной меди соответствует номинальному.

На рисунке 47 представлены зависимости $V(x)$ и $d(x)$ для медьсодержащих образцов. Видно, что введение меди не приводит к нарушению общих закономерностей, наблюдавшихся в безмедных образцах.

3. Влияние катионного замещения на спектры диффузного отражения образцов, не содержащих меди

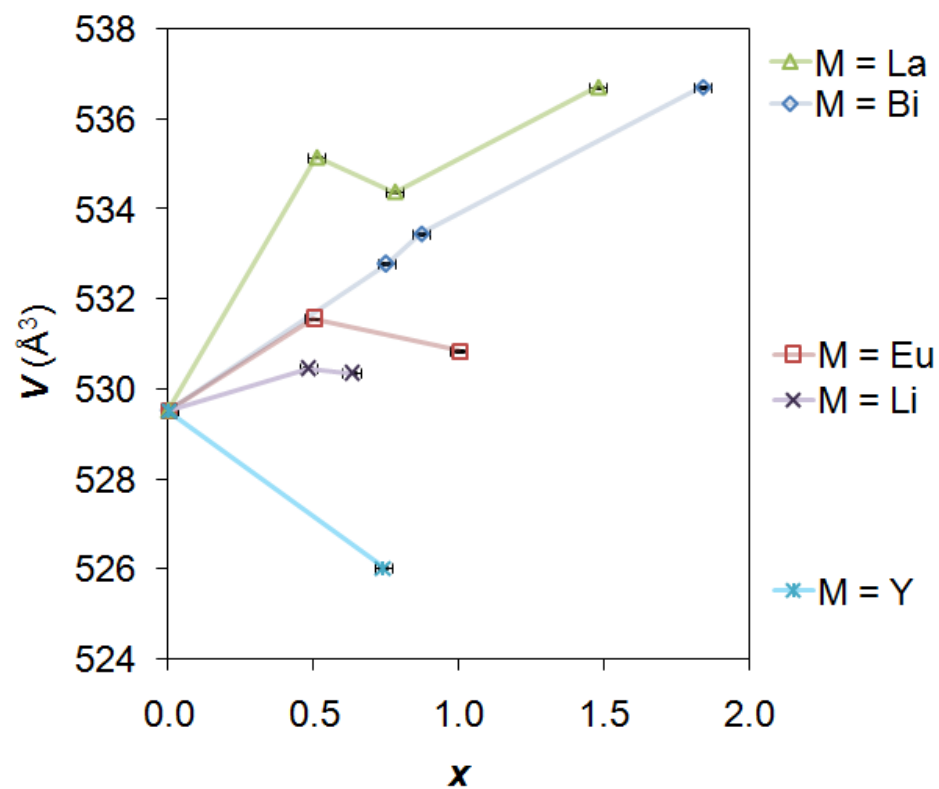
Катионное замещение не приводит к значительным изменениям спектров диффузного отражения в видимой области спектра, что хорошо соответствует видимому белому цвету всех безмедных образцов (рисунок 48а).

Введение европия сопровождается появлением узких полос очень малой интенсивности, соответствующих полосам возбуждения люминесцентных уровней ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ и ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ (рисунок 48а).

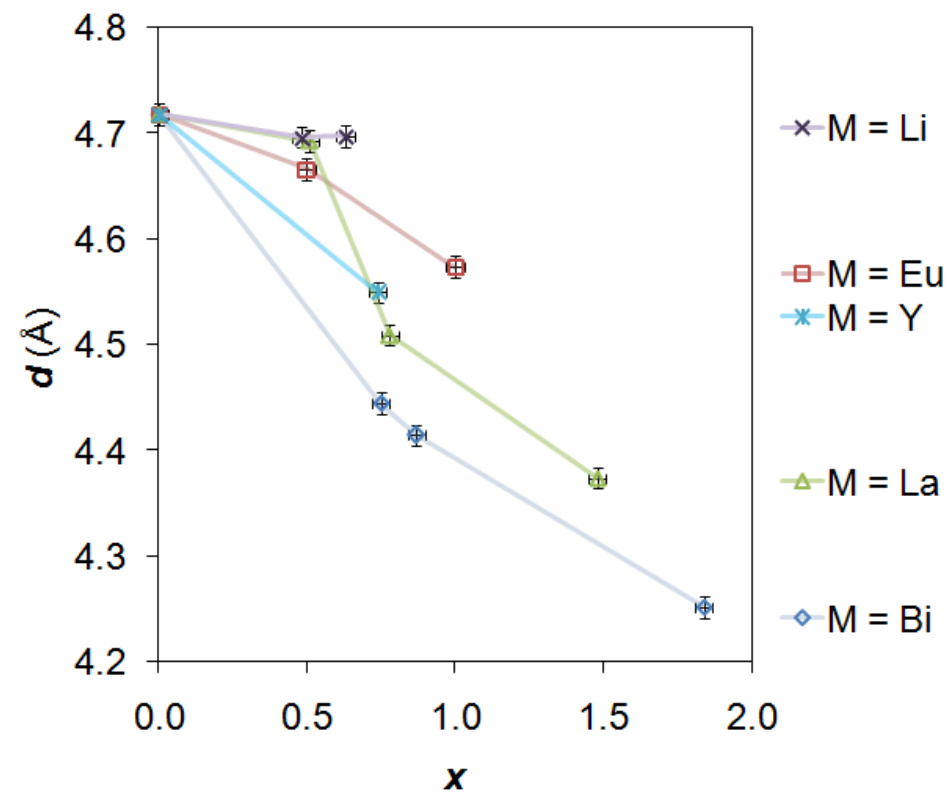
4. Влияние катионного замещения на спектры КР образцов, не содержащих меди

Основной полосой в полученных спектрах КР является $\nu_1[\text{PO}_4]$, соответствующая «дышащим» колебаниям фосфатной группы. В легированных образцах ее положение немного варьируется относительно нелегированного кальциевого гидроксиапатита (962 см^{-1}) в пределах 3 см^{-1} .

Введение европия сопровождается появлением очень интенсивных люминесцентных полос, соответствующих переходам ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (рисунок 48б).

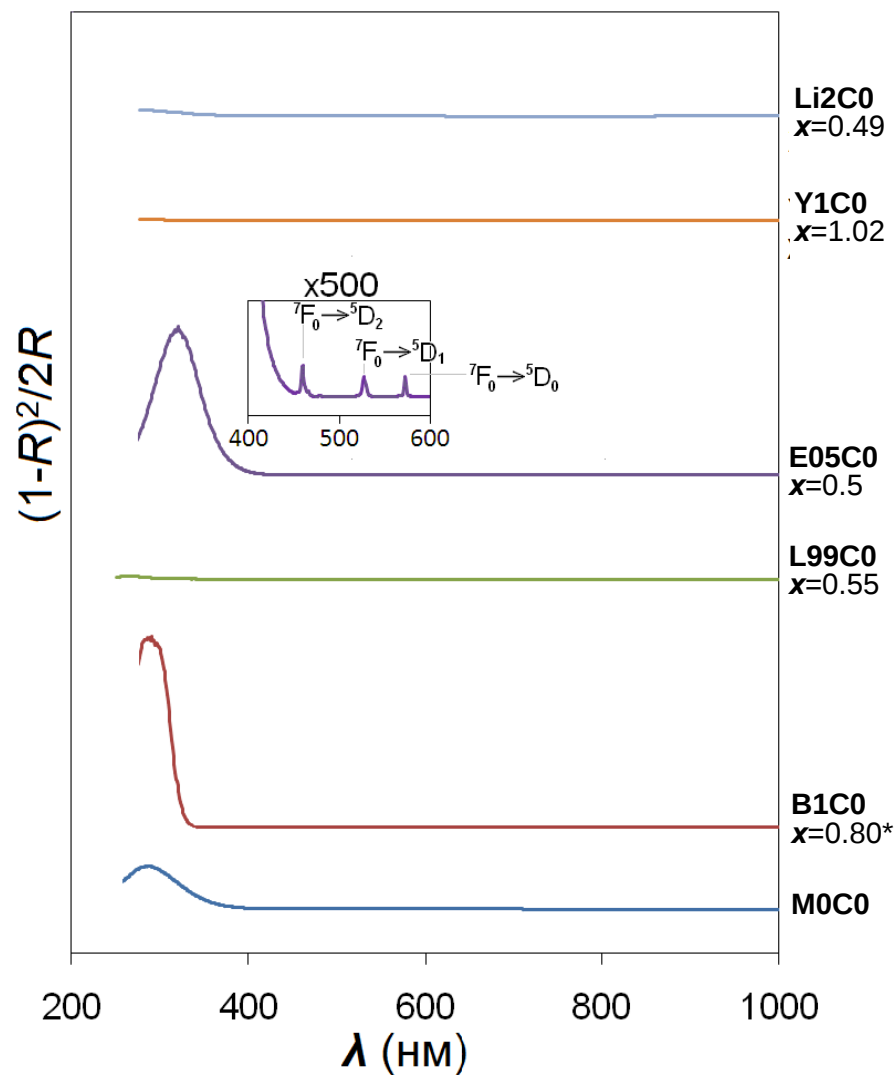


а.

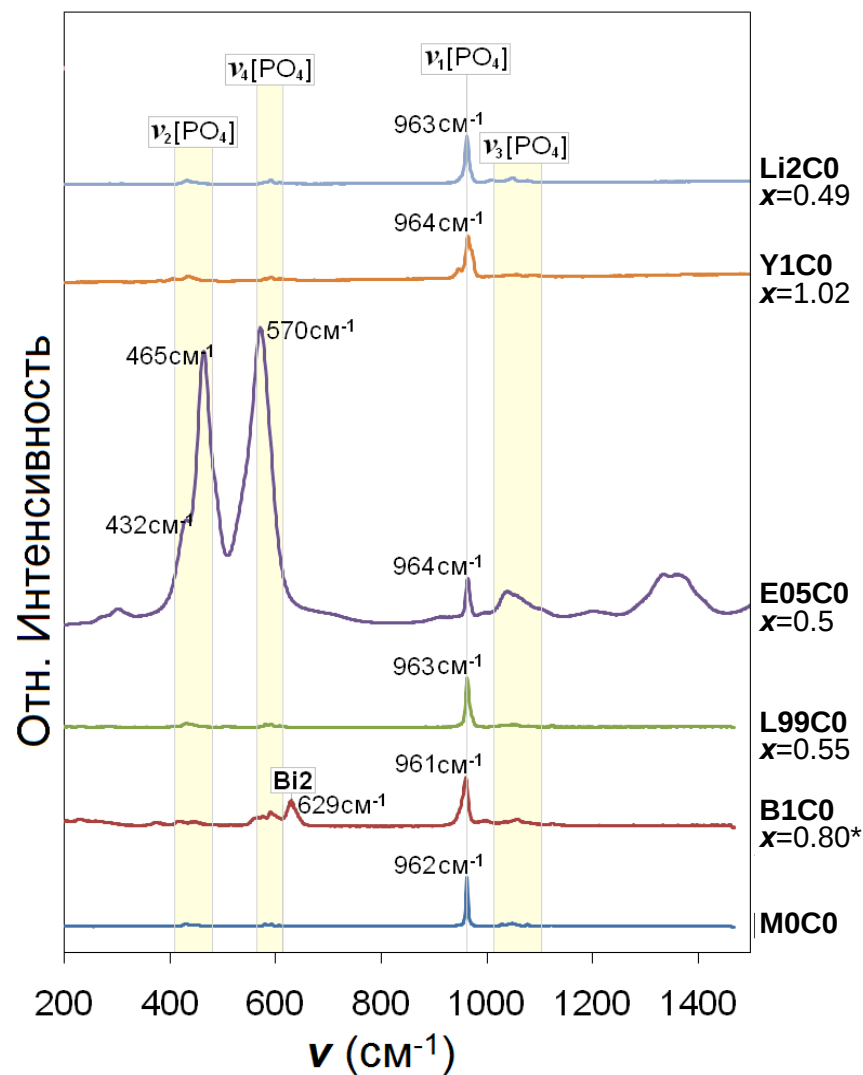


б.

Рисунок 47. Зависимость объема элементарной ячейки V (а.) и диаметра гексагонального канала d (б.) от содержания катиона-заместителя x в $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y\theta-\delta}\text{Cu}_{y0}$ где $y_0 = 0.2$.



а.



б.

Рисунок 48. Зависимость спектров диффузного отражения (**а.**) и спектров КР (**б.**) от содержания катиона-заместителя x в $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x}$.

5. Влияние ионов меди на формирование хромофоров в катион-замещенных образцах

Замещение Ca^{2+} на катионы M^{3+} сопровождается существенным уменьшением содержания основного хромофора, сформированного линейными внутриканальными анионами $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$. Это выражается в подавлении основной полосы поглощения Λ (отвечает малиновому оттенку) в спектрах диффузного отражения и резонансной полосы $\text{Cu}0$ в спектрах КР по мере увеличения содержания катиона-заместителя (рисунок 49). Это может говорить об уменьшении содержания основного хромофора, что может быть связано как с падением общего содержания внутриканальной меди y (подробнее описано выше в п. 2), так и с уменьшением доли глубоко окисленной меди (относительно y). Последнее может быть связано с двумя факторами.

Во-первых, гетеровалентное замещение Ca^{2+} на M^{3+} сопровождается уменьшением содержания внутриканальных OH^- групп за счет замещения на O^{2-} группы (подробнее описано выше в п. 2), в то время, как формирование основного хромофора, формально, протекает с замещением трех внутриканальных OH^- групп на анионы $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$ и O^{2-} . Дополнительное присутствие O^{2-} (и трехвалентного катиона в позиции $\text{Ca}(2)$) препятствует этому процессу из-за нарушения электронейтральности, компенсировать которое возможно только при дополнительном замещении OH^- на O^{2-} в отсутствие M^{3+} (рисунок 50). Однако чем больше содержание трехвалентного катиона, и чем равномернее он распределен, тем ниже вероятность подобной компенсации.

Во-вторых, гетеровалентное замещение сопровождается формированием прочной поляризованной связи $\text{M}^{3+}(2)-\text{O}^{2-}(4)$ со смещением электронной плотности в сторону M^{3+} ,

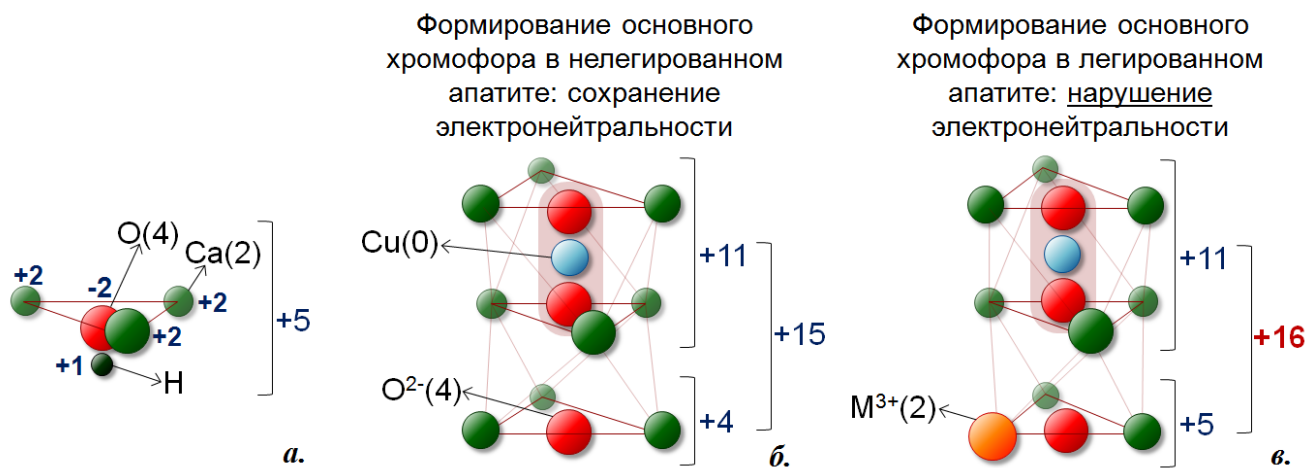
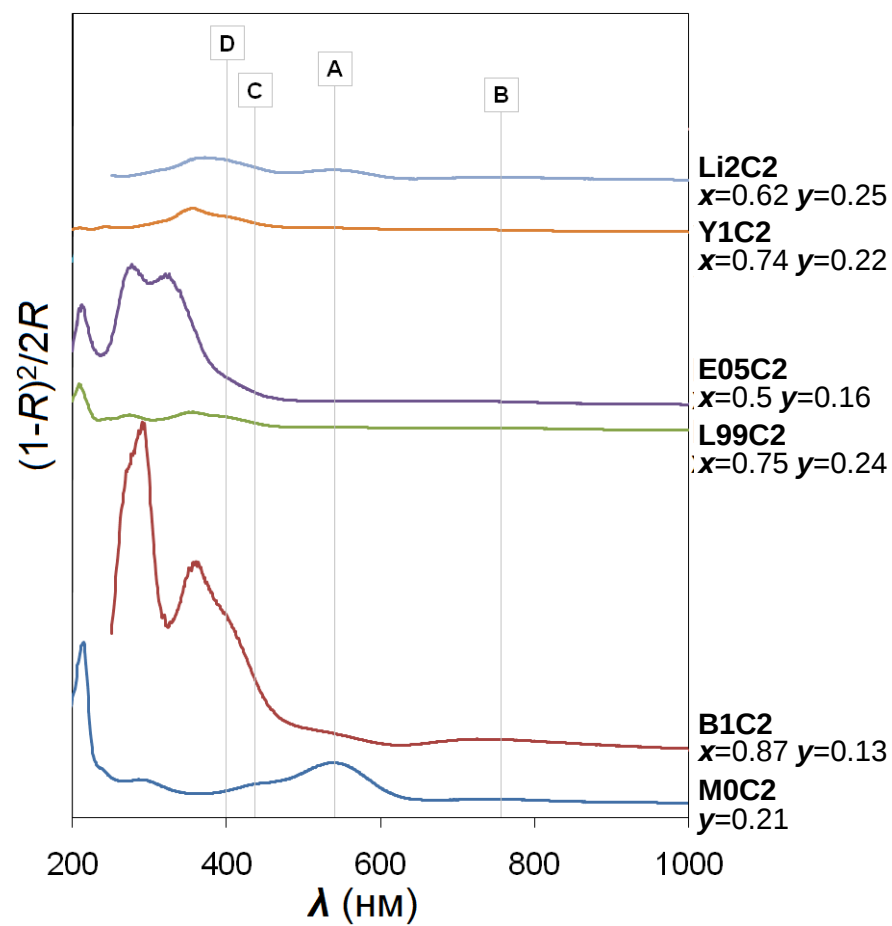
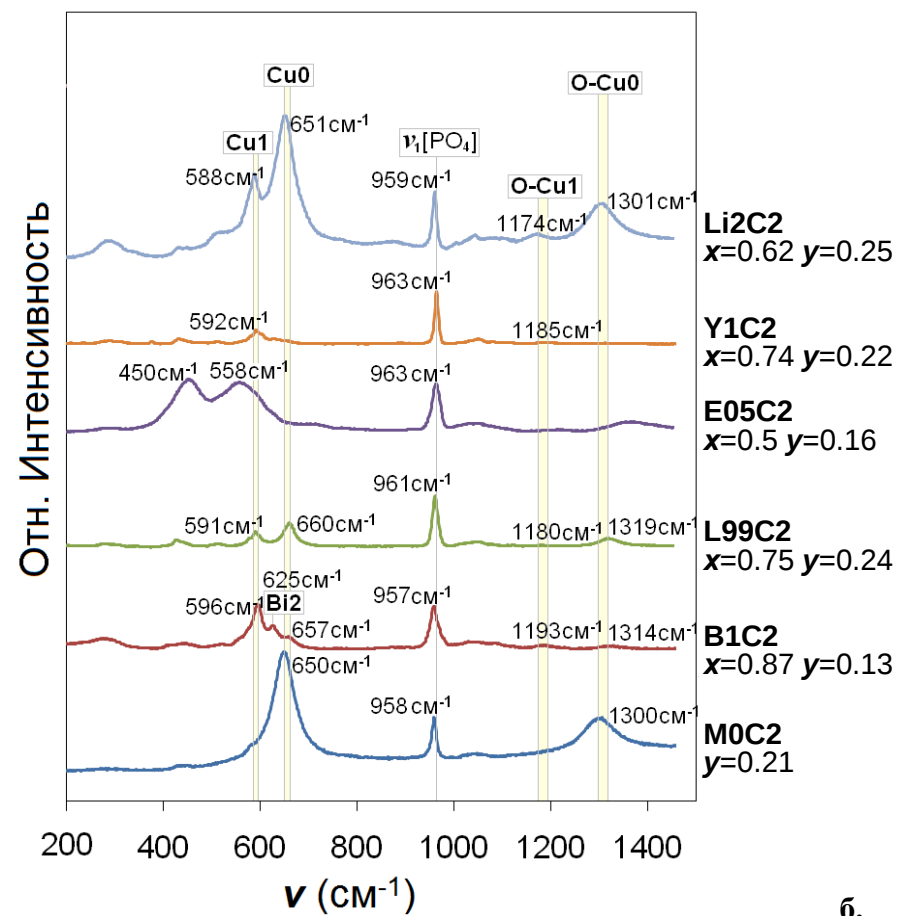


Рисунок 50. Схема распределения заряда внутри фрагмента гексагонального канала апатита (а.), сохранение зарядового баланса при формировании основного хромофора в нелегированном апатите (б.), и нарушение зарядового баланса при формировании основного хромофора в апатите, легированном трехвалентным катионом (в.)



а.



б.

Рисунок 49. Зависимость спектров диффузного отражения (а.) и спектров КР (б.) от содержания катиона-заместителя x и меди y в $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$.

что понижает вероятность координации $\text{Cu}^{3+}(0,0,0)\cdots\text{O}^{2-}(4)\text{-M}^{3+}(2)$. Слабее всего подавление основного хромофора наблюдается для $\text{M} = \text{La}^{3+}$, отличающегося от Y^{3+} или Eu^{3+} бóльшим радиусом, а от Bi^{3+} - отсутствием неподеленной электронной пары, усиливающей полярирующий эффект.

В отличие от частичного замещения ионов кальция на трехвалентные катионы, легирование апатита ионами Li^+ не приводит к значительным изменениям содержания основного хромофора. Это может быть связано с небольшой степенью замещения ионов кальция в позиции $\text{Ca}(2)$ и внутриканального водорода на литий: по данным ИСП-МС, содержание лития варьируется от 0.41 до 0.46 (таблица 18, П-72). Более того, низкий заряд лития по сравнению с трехвалентными катионами, вероятно, не препятствует координации $\text{Cu}^{3+}(0,0,0)\cdots\text{O}^{2-}(4)\text{-Li}^+(2)$ или $\text{Cu}^{3+}(0,0,0)\cdots\text{O}^{2-}(4)\text{-Li}^+(0,0,0)$.

Заметного изменения положения основной полосы поглощения **A** с введением и ростом содержания катионов-заместителей не наблюдается. В то же время, положение резонансной КР-полосы **Cu0** при $650\text{-}660\text{ см}^{-1}$, отвечающей симметричным валентным колебаниям внутриканального аниона $[\text{O-Cu-O}]^-$, в целом, смещается в сторону бóльших волновых чисел. Это свидетельствует о том, что катионное замещение заметно влияет на основной хромофор. Данное влияние может быть связано с несколькими причинами. Так, введение трехвалентных катионов сопровождается увеличением силы поля катионов, что может сопровождаться сокращением длины связей O-Cu аниона $[\text{O-Cu-O}]^-$ и, следовательно, увеличением частоты **Cu0** аналогично рассмотренным ранее PO_4 группам (глава 4.1.1.). Дополнительным фактором может служить частичное замещение внутриканальных OH^- групп на O^{2-} (в случае замещения Ca^{2+} на M^{3+}) или вакансии (в случае замещения Ca^{2+} на Li^+). В обоих случаях это приводит к уменьшению содержания внутриканальных протонов H^+ , что, очевидно, уменьшает вероятность образования водородных связей $[\text{O-Cu-O}]\cdots\text{H-O}$. Таким образом, «растягивающее» действие водородных связей на внутриканальный анион $[\text{O-Cu-O}]^-$, скорее всего, уменьшается с введением катионов-заместителей. Это также может привести к укорачиванию связи O-Cu и, как следствие, увеличению частоты нормальных колебаний аниона.

В то же время катионное замещение медьсодержащих образцов сопровождается появлением в спектрах диффузного отражения дополнительной полосы поглощения **D** при 400 нм и соответствующей ей резонансной полосы **Cu1** при $588\text{-}596\text{ см}^{-1}$ в спектрах КР. Эти полосы соответствуют хромофору нового типа, отвечающему за желтый оттенок образцов, а их положение в спектрах не зависит от природы катиона-заместителя. Это свидетельствует в пользу того, что хромофор нового типа также сформирован ионами меди.

6. Влияние отжига в кислороде при 1100/1000°C на характеристики хромофоров

По результатам спектроскопии диффузного отражения и КР отжиг в атмосфере кислорода при температуре 1100°C (1000°C для **VxC10y**) образцов, легированных трехвалентными катионами, приводит к росту содержания хромофоров как основного, так и нового типов (рисунок 51). Подобное влияние окислительного отжига ожидаемо, в связи с тем, что условия термообработки могут способствовать дополнительному глубокому окислению ионов меди.

В отличие от образцов, легированных трехвалентными катионами, в образцах серии **LixC10y** после окислительного отжига наблюдается неожиданный эффект практически полного подавления хромофоров обоих типов. При этом, содержание лития и внутриканальной меди остается практически неизменным. Это говорит о дестабилизирующем влиянии ионов лития на хромофоры обоих типов в условиях окислительного отжига. То, что литий был локализован в позициях Ca(2) и (0,0,0), может свидетельствовать о том, что хромофор нового типа также занимает позиции в пределах гексагонального канала структуры апатита.

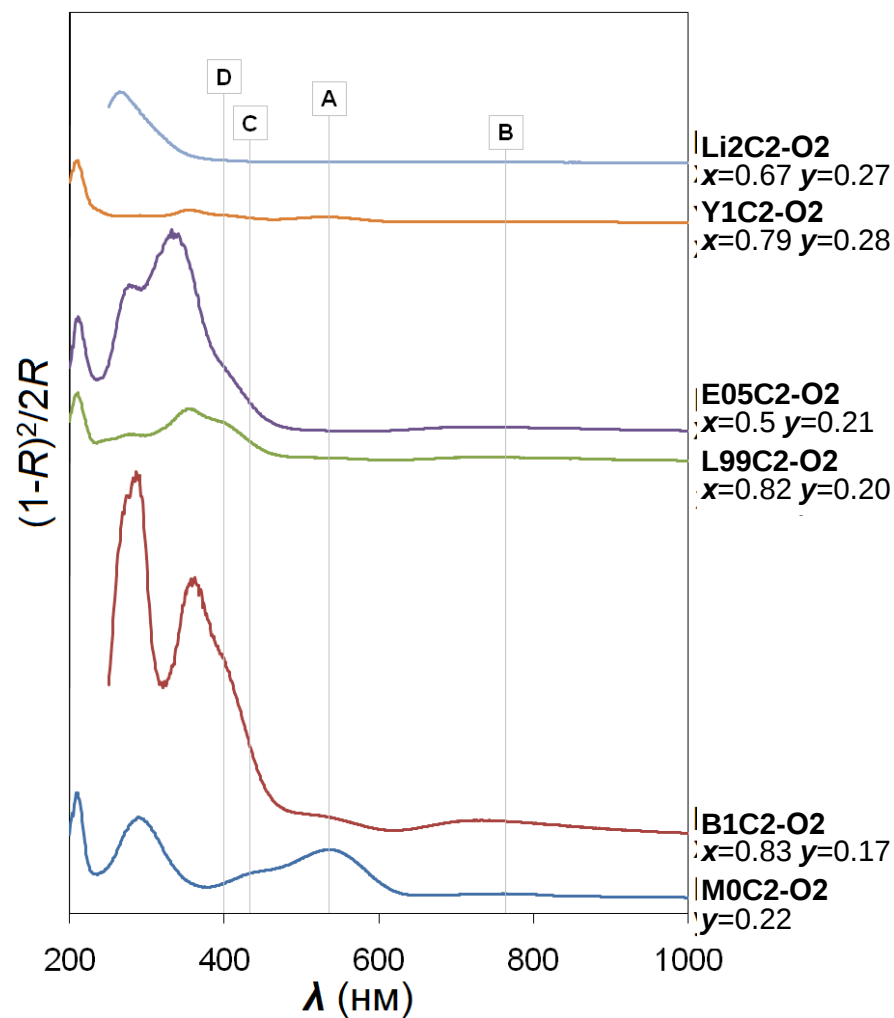
7. Влияние отжига в кислороде при 900°C на характеристики хромофоров

По результатам спектроскопии диффузного отражения и КР, отжиг в атмосфере кислорода при температуре 900°C, привел к падению содержания хромофоров обоих типов (рисунок 52). Это может говорить о нестабильности хромофоров обоих типов в данных условиях термообработки.

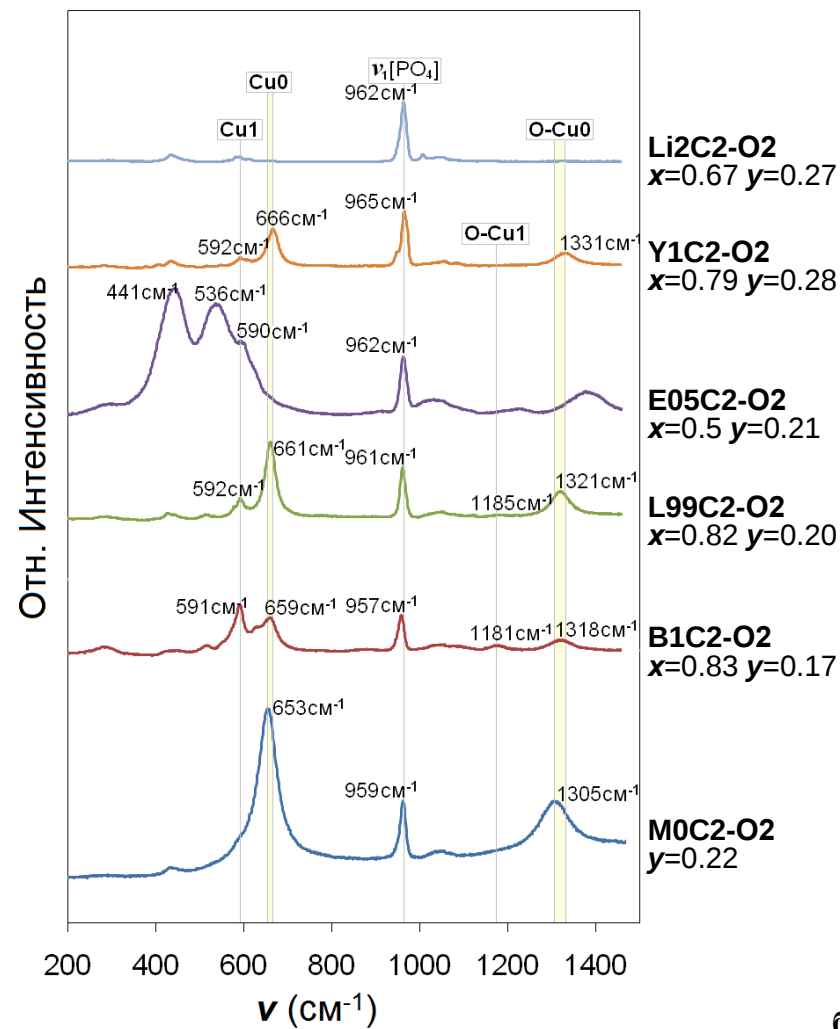
8. Цветовые характеристики - желтый цвет

Цветовая характеристика образцов (в форме графиков в цветовых координатах **a** и **b**) представлена на рисунках 53, 54 и в таблицах П-75, П-76. Большинство медьсодержащих образцов окрашены в розовый цвет различных оттенков. Образцы, легированные литием, окрашены в винный ($x_0 = 0.6$) и персиковый ($x_0 = 2$) цвета. Образцы, легированные лантаном, имеют окраску от светло-розового ($x_0 = 0.5$) до светлого серо-голубого ($x_0 = 2$). Медьсодержащие кальций-висмутовые и кальций-европиевые гидроксипатиты, а именно **B1C2** и **E1C2** (песочно-желтый и светлый лимонно-желтый после окислительного отжига при 1100/1000°C) обладают наиболее интенсивной желтой окраской и кажутся перспективными для дальнейшей оптимизации (рисунки 53, 54, таблицы П-75, П-76).

По совокупности характеристик, полученных для образцов всех серий, представленных в работе, можно предположить природу хромофора нового типа. В ходе работы были установлены следующие факты:

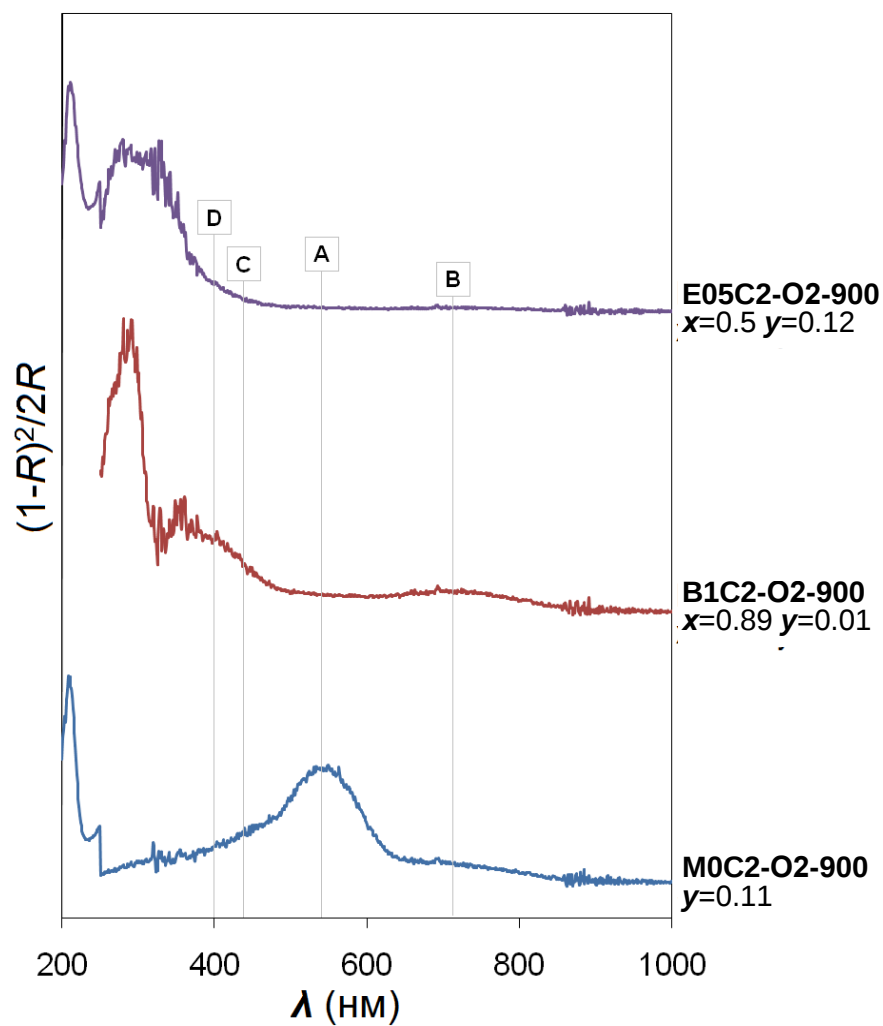


а.

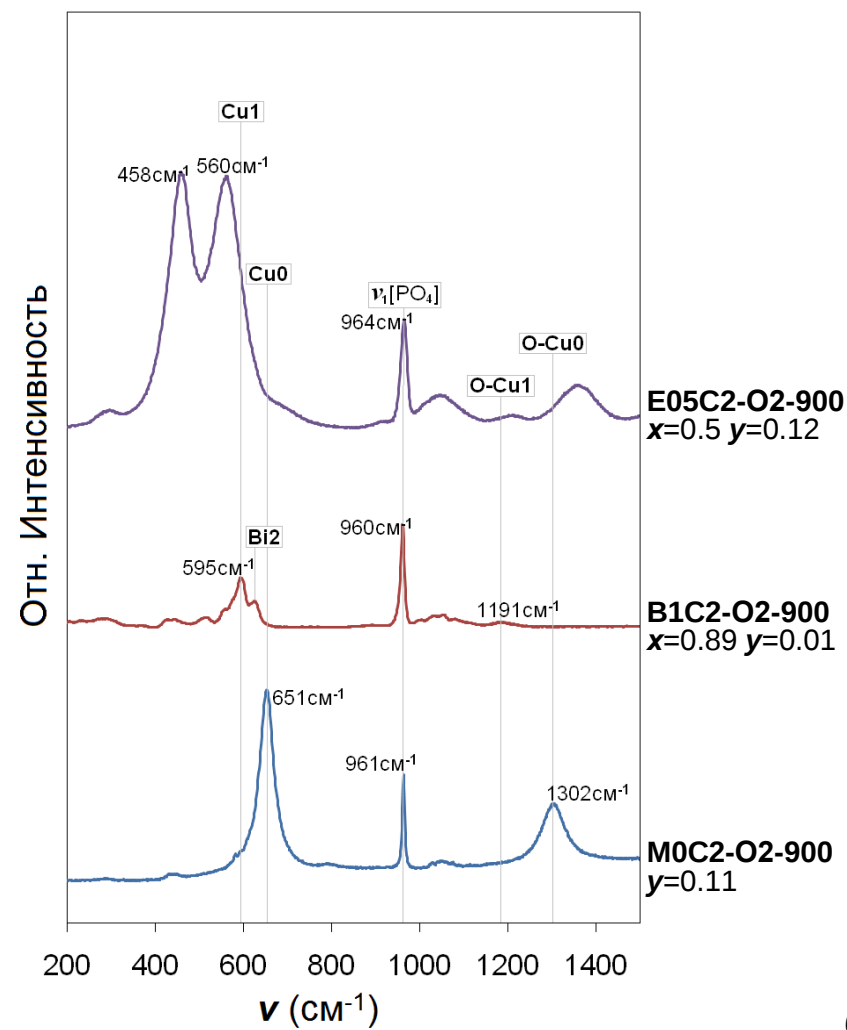


б.

Рисунок 51. Отжиг в сухом кислороде при 1000/1100°C. Зависимость спектров диффузного отражения (а.) и спектров КР (б.) от содержания катиона-заместителя x и меди y в $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$



а.



б.

Рисунок 52. Отжиг в сухом кислороде при 900°C. Зависимость спектров диффузного отражения (а.) и спектров КР (б.) от содержания катиона-заместителя x и меди y в $Ca_{10-x}M_x(PO_4)_6O_2H_{2-x-y-\delta}Cu_y$

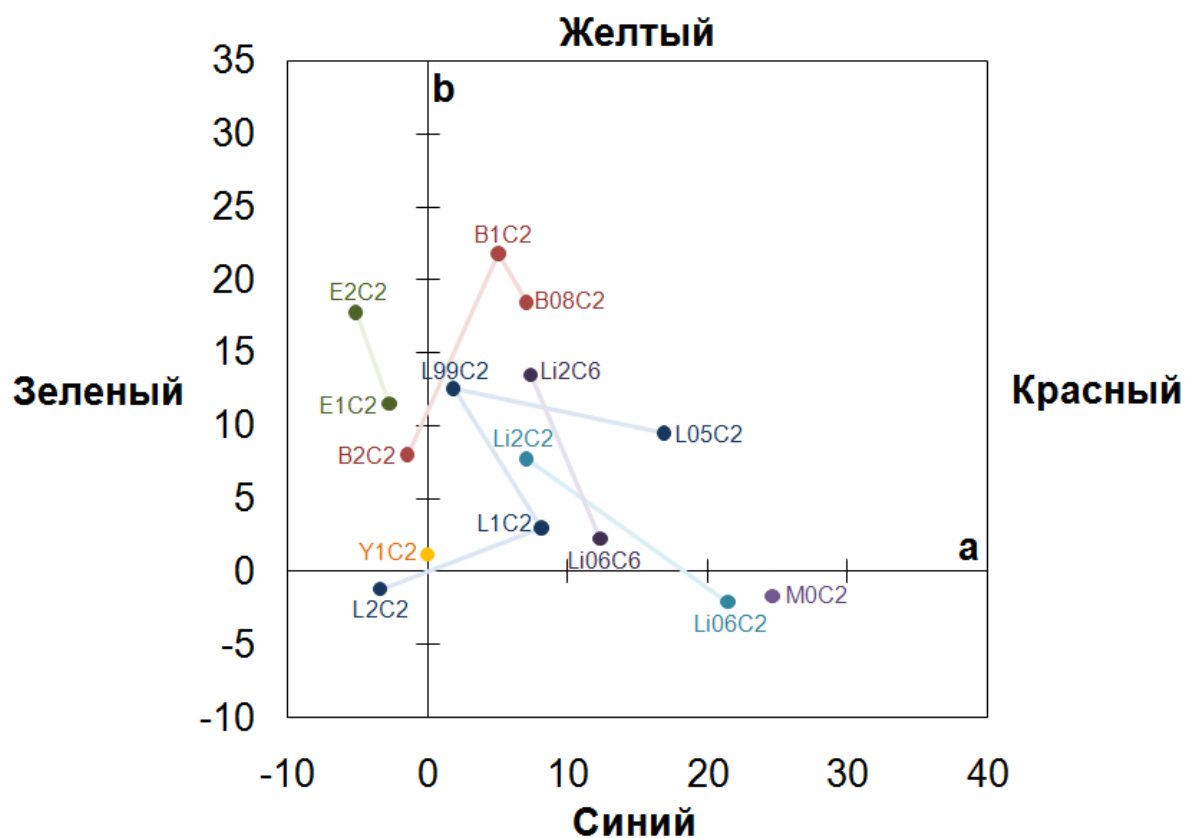


Рисунок 53. Цветовые координаты *a* и *b* систему CIE- $L^*a^*b^*$ некоторых образцов, синтезированных на воздухе.

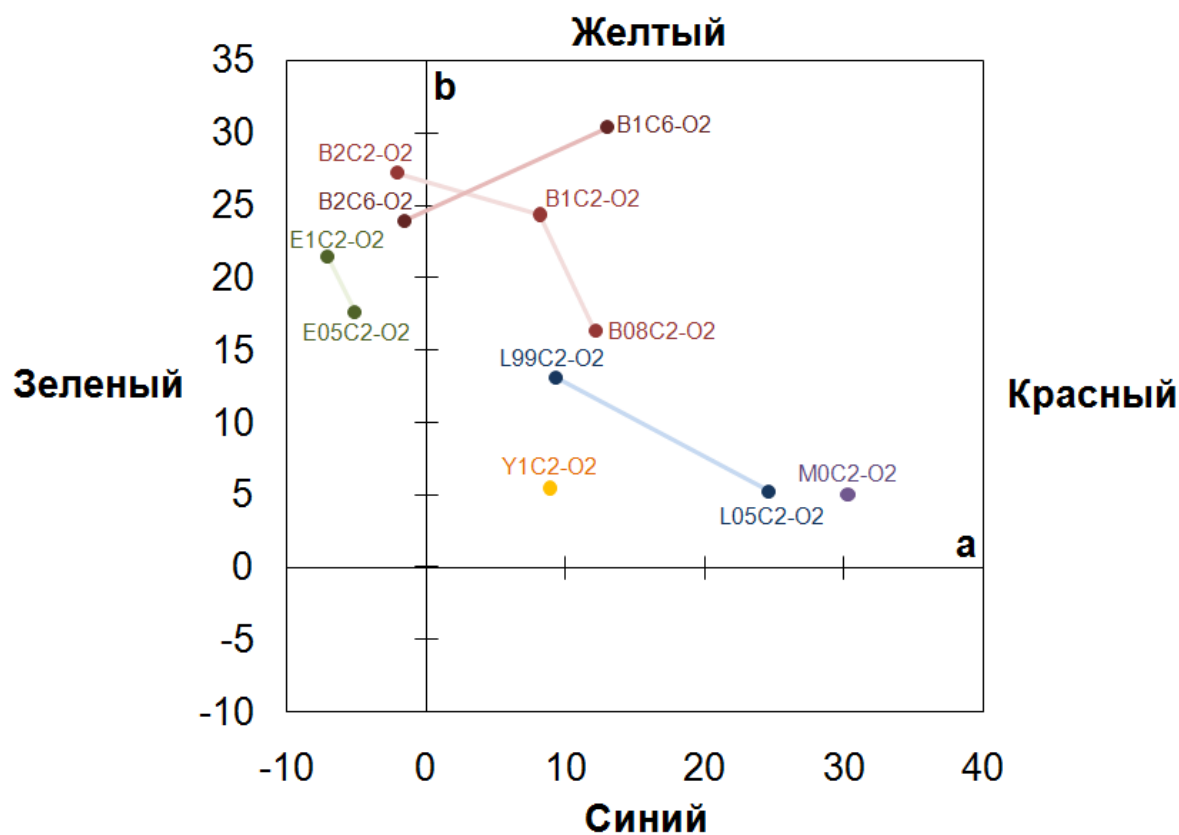


Рисунок 54. Цветовые координаты *a* и *b* систему CIE- $L^*a^*b^*$ некоторых образцов, отожженных в кислороде при 1000/1100°C.

1. Хромофор нового типа отсутствует в образцах, не легированных медью. Таким образом, он не формируется при гетеровалентном катионном замещении чистого кальциевого апатита.
2. Хромофор нового типа отсутствует в чистом кальциевом гидрок시아патите, легированном медью.
3. Хромофор нового типа (в том или ином количестве) присутствует только в медьсодержащих образцах с катионным замещением.
4. Присутствие полос хромофора нового типа (полоса поглощения **D** в УФ-Видимых спектрах и резонансная полоса **Cu1** в спектрах КР) не зависит от природы катиона-заместителя, причем положение полос остается практически неизменным.
5. Сильное отличие положения полос, характерных для хромофора основного и нового типов, в спектрах диффузного отражения (**A** и **D** соответственно), а также в спектрах КР (**Cu0** и **Cu1** соответственно). Это свидетельствует о том, что данные полосы принадлежат различным хромофорам. В некоторых медьсодержащих образцах, легированных висмутом, содержание внутриканальной меди близко к 0 (что, закономерно, сопровождается отсутствием основного хромофора), при этом сохраняется присутствие хромофора нового типа.

Таким образом, хромофор нового типа, вероятнее всего, сформирован ионами меди, занимающими позиции, отличные от внутриканальной (0,0,0).

6. Введение меди в висмут-содержащие образцы (**B1C10y** и **B2C10y**) сопровождалось неожиданным уменьшением объема элементарной ячейки. В связи с тем, что все образцы (включая образцы сравнения – **M0C10y**) были синтезированы на воздухе при близких температурных режимах, можно предположить одинаковую активность компонентов воздуха (пары воды, кислород, углекислый газ). Таким образом, влияние условий термообработки на *V* и *d* для образцов серий **M0C10y** и **VxC10y** можно считать аналогичным. Учитывая вышесказанное, наиболее вероятной причиной уменьшения объема элементарной ячейки является замещение ионов кальция в позициях Ca(1) или Ca(2) ионами меди, меньшими по размеру.
7. Окислительный отжиг медьсодержащих образцов, легированных литием, сопровождается полным обесцвечиванием медьсодержащих образцов. В связи с тем, что литий был локализован в позициях Ca(2) (стенка канала) и (0,0,0) (внутри канала), можно

предположить, что хромофор нового типа сформирован ионами меди, также занимающими позиции в пределах канала.

С учетом предыдущих факторов, можно предположить, что хромофор нового типа сформирован ионами меди, которые занимают позицию Ca(2) в стенках гексагонального канала структуры апатита.

С целью оценки возможного содержания меди в позициях кальция был рассчитан ожидаемый объем элементарной ячейки апатита V_p , легированного висмутом и *внутриканальной* медью. В качестве исходных данных были использованы параметры решетки серий образцов, легированных только висмутом (серия **BxC0**: $V = 5.21x + 528.03$) и только медью (серия **M0C10y**, ионы меди занимают только внутриканальную позицию: $V = 7.17y + 528.03$) в предположении их аддитивного влияния на объем элементарной ячейки (рисунок 55):

$$V_p = 5.21x + 7.17y + 528.03 \quad (1)$$

Рассчитанные значения V_p для медьсодержащих образцов (по данным прецизионной рентгеновской дифракции) превышают установленные значения V . Так, для образца **B2C6** $V_p = 536.9 \text{ \AA}^3$, в то время, как $V = 535.94 \text{ \AA}^3$. Для образца **B1C6** $V_p = 533.1 \text{ \AA}^3$, а $V = 532.75 \text{ \AA}^3$.

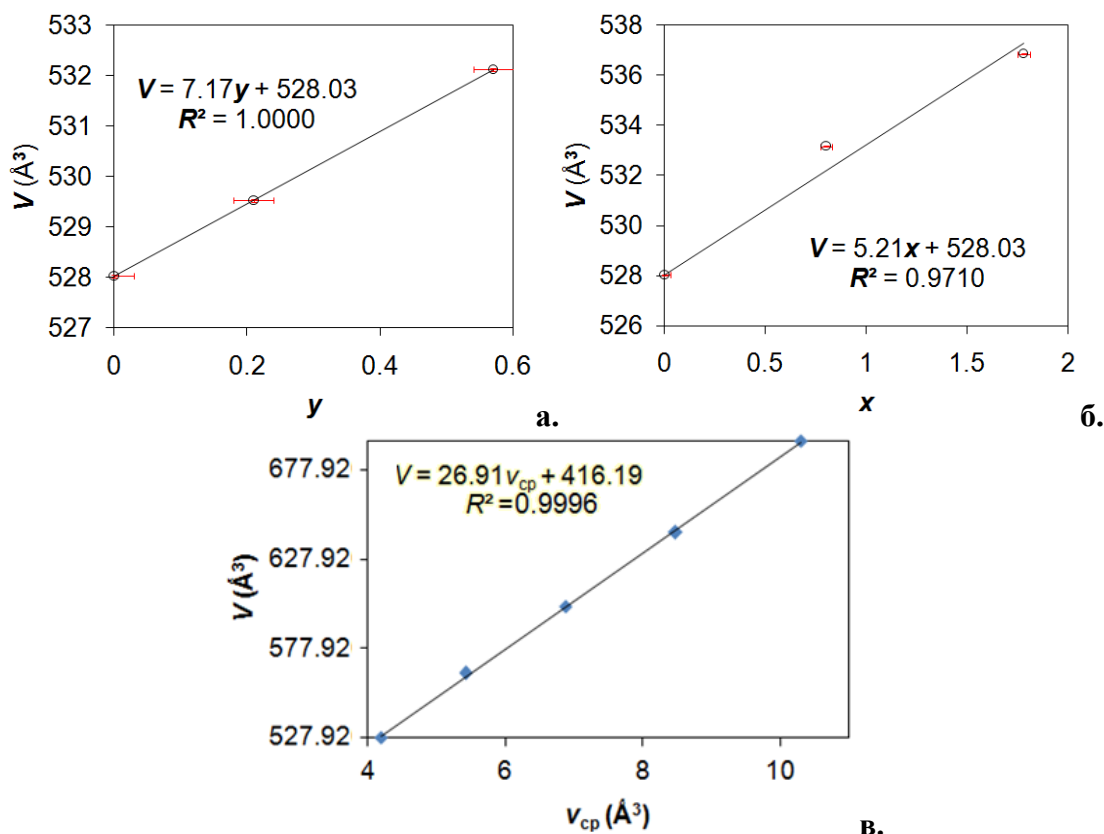


Рисунок 55. Зависимость объема элементарной ячейки V от содержания внутриканальной меди y (а.) и висмута x (б.). На основании данных прецизионной рентгеновской дифракции (таблица 13), а также от среднего объема катиона ЦЗЭ v_{cp} в соединениях состава $M_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$

где $M_{10} = \text{Ca}_{10}, \text{Ca}_5\text{Sr}_5, \text{Sr}_{10}, \text{Sr}_5\text{Ba}_5, \text{Ba}_{10}$ [7, 8](в.).

Ион меди значительно меньше иона кальция ($R_{Cu^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$; $R_{Ca^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$; КЧ = 6 [6]). В связи с этим оценка возможного содержания меди в позициях кальция основана на зависимости V гидроксиапатита состава $M_{10-x}N_x(PO_4)_6(OH)_2$, где $M_{10-x}N_x = Ca_{10}$; Ca_5Sr_5 ; Sr_{10} ; Sr_5Ba_5 ; Ba_{10} от среднего объема катиона v_{cp} (рисунок 55в):

$$v_{cp} = (v_M \cdot [10-x] + v_N \cdot x) / 10 \quad (2)$$

Где v_M – объем иона M (аналогично v_N):

$$v_M = 4 \cdot \pi \cdot R_M^3 / 3 \quad (3)$$

Таким образом, объем элементарной ячейки можно выразить следующим образом:

$$V = 26.91 \cdot (v_{Ca^{2+}} \cdot [10-x_2-z] + v_{Bi^{3+}} \cdot x_2 + v_{Cu^{2+}} \cdot z) / 10 + 416.19$$

$$V = 26.91 \cdot (v_{Ca^{2+}} \cdot [10-x_2] + v_{Bi^{3+}} \cdot x_2) / 10 + 416.19 + z \cdot 26.91 \cdot [v_{Cu^{2+}} - v_{Ca^{2+}}] / 10$$

Где первое слагаемое – объем элементарной ячейки кальциевого апатита, легированного висмутом и *внутриканальной* медью. Таким образом, приравнявая первое слагаемое к V_p из формулы (1) получаем:

$$V = V_p + z \cdot 26.91 \cdot [v_{Cu^{2+}} - v_{Ca^{2+}}] / 10$$

$$z = (V_p - V) \cdot 10 / 26.91 [v_{Ca^{2+}} - v_{Cu^{2+}}] \quad (4)$$

Исходя из формулы (4) и на основании данных прецизионной рентгеновской дифракции, содержание меди в позиции кальция z составляет 0.05 для **B1C6** и 0.15 для **B2C6**. Таким образом, можно предположить наличие порядка 1% меди в позициях кальция в висмут- и медьсодержащих кальциевых гидроксиапатитах. Такое малое содержание меди препятствует ее определению по порошковым дифракционным данным. Однако, как видно, даже такое низкое содержание меди может привести к наблюдаемому уменьшению V .

Частичное замещение ионов кальция на ионы меди может быть вызвано стремлением структуры компенсировать сильные искажения гексагонального канала, которые возникают из-за гетеровалентного катионного замещения: в тех областях, где присутствует катион-заместитель, гексагональный канал сильно сжат (рисунок 20). Таким образом, внедрение малых по размеру ионов меди в позиции $Ca(2)$ более равномерно распределяет сужение канала. Максимальная интенсивность полосы поглощения **D** и КР-полосы **Cu0**, соответствующих новому хромофору, наблюдается в висмут-содержащих, европий-содержащих и литий-содержащих образцах. Кальций-висмутовые образцы обладают минимальными d , которые представляют собой средневзвешенное значение диаметров гексагонального канала как в областях, содержащих ионы висмута, так и свободных от них. Такое сильное сжатие канала по сравнению с другими катионами-заместителями, может быть вызвано наличием неподеленной электронной пары на атоме висмута, что усиливает полярность и укорачивает длину связи $Bi^{3+}(2)-O^{2-}(4)$. Таким образом, искажения гексагонального канала в данной серии образцов, вероятно, очень велики. Анализ объемов элементарных ячеек, а также спектров

люминесценции образцов, легированных европием, показал, что введение меди сопровождается частичным восстановлением Eu^{3+} до Eu^{2+} , размер которых очень сильно различается ($R_{\text{Eu}^{3+}} = 0.95 \text{ \AA}$, $R_{\text{Eu}^{2+}} = 1.17 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$, КЧ = 6 [6]). Таким образом, в процессе формирования структуры, в системе, вероятно, возникают ионы, размер которых отличается от ионов кальция сильнее всех остальных катионов-заместителей. Более того, можно предположить, что в то время, когда области гексагонального канала, содержащие Eu^{3+} , сильно сжаты, то области, содержащие Eu^{2+} , напротив, расширены (рисунок 31). Таким образом, в европий-содержащих образцах можно ожидать сильное двояконаправленное искажение гексагонального канала, которое, вероятно, лежит в основе формирования хромофора нового типа. Аналогичное двояконаправленное искажение наблюдается в случае с литий-содержащими образцами: ионы лития, занимающие позицию Ca(2) сжимают канал, в то время, как ионы лития во внутриканальной позиции (0,0,0) – расширяют (рисунок 43)56

Следует уделить отдельное внимание феномену обесцвечивания медьсодержащих образцов, легированных литием.

Результаты УФ-Видимой и КР-спектроскопии образцов **Li06C2** и **Li2C2** говорят о высоком содержании основного хромофора. Можно предположить, что большая часть внутриканальной меди находится в глубоко окисленном состоянии. Это означает, что в гексагональном канале присутствуют соседствующие группы анионов: $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$ и O^{2-} (Рисунок 56). Далее, исходя из низкой электроотрицательности лития (0.98, для сравнения: электроотрицательность водорода 2.20), можно ожидать повышенный эффективный заряд на атоме лития по сравнению с атомом водорода. Тем самым, внутриканальный литий, вероятно, будет координироваться к O^{2-} , т.е. в непосредственной близости от основного хромофора.

Известно, что термообработка кальциевых гидроксипатитов в атмосфере кислорода сопровождается увеличением содержания внутриканальных пероксидных групп [47-51]. Присутствие внутриканального лития может способствовать образованию и стабилизации внутриканальных пероксо-групп (Li_2O_2 , как самостоятельное соединение, устойчив: Тразл = 315°C [178]),

Образование перекиси лития, находящегося вблизи аниона $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$, может сопровождаться разрушением хромофора и образованием литий-пероксидной ионной группировки (рисунок 56).

Следуя логике, что хромофор нового типа сформирован благодаря стремлению структуры компенсировать искажения гексагонального канала, можно предположить, что ионы лития и меди расположены близко друг к другу.

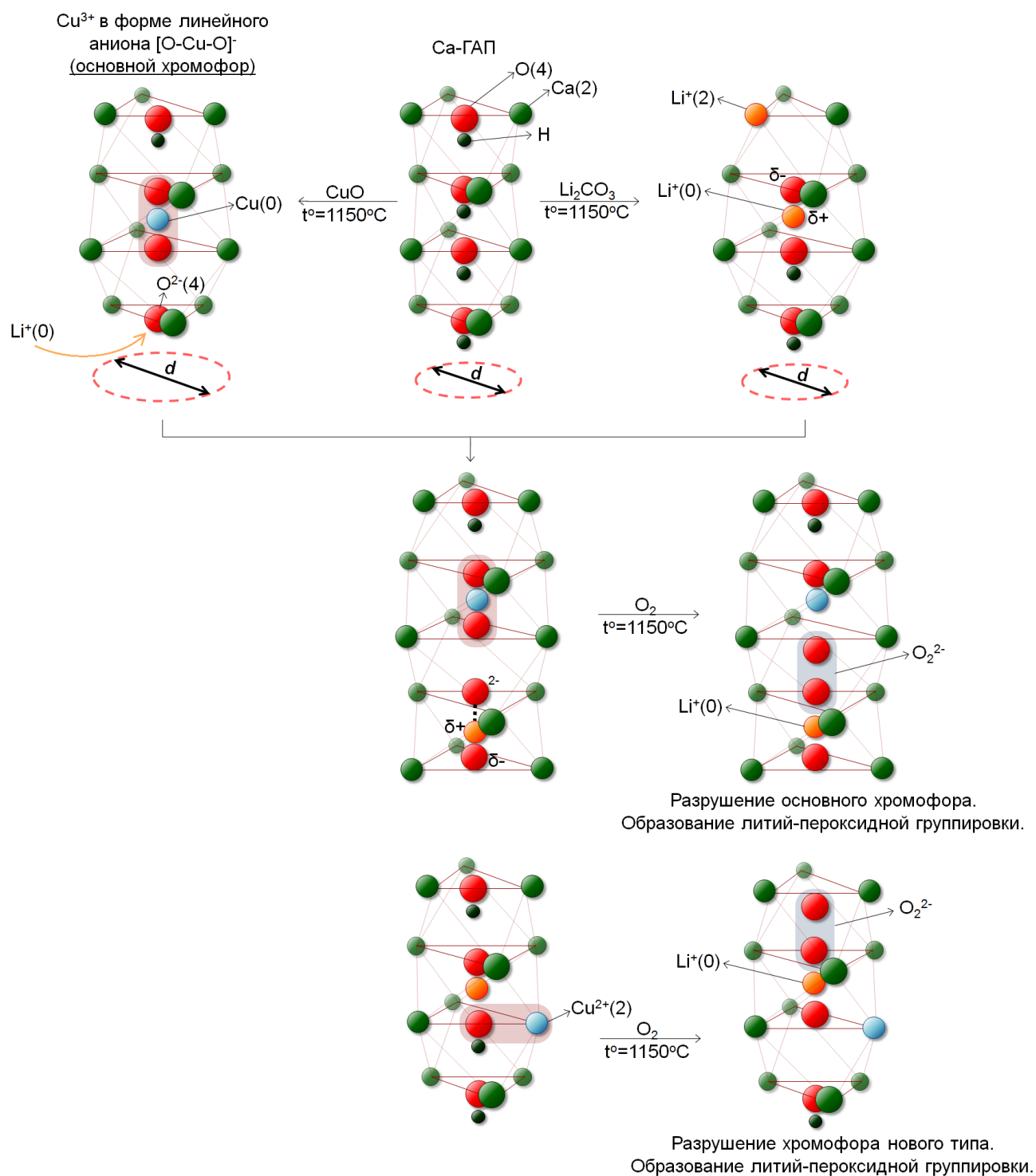


Рисунок 56. Схема образования пероксида лития внутри гексагонального канала апатита и его дестабилизирующего действия на хромофоры обоих типов после отжига в атмосфере кислорода.

Таким образом, образование пероксидной группировки с литием приведет к нарушению первоначального распределения электронной плотности и, следовательно, к дестабилизации хромофора нового типа (рисунок 56)

5. Выводы

1. Впервые был синтезирован ряд медьсодержащих апатитов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$, где $\text{M} = \text{Bi}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Li}$. Проведено уточнение кристаллической структуры полученных соединений и установлены их спектроскопические характеристики с использованием порошковой рентгеновской дифракции, спектроскопии диффузного отражения, КР-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии.
2. Установлено, что во всех медьсодержащих апатитах трехзарядные катионы-заместители занимают позиции $\text{Ca}(2)$ в стенках гексагональных каналов, а ионы меди внедряются внутрь гексагональных каналов в позицию $(0,0,0)$. Впервые установлено, что ионы лития занимают как позиции $\text{Ca}(2)$, так и внутриканальные позиции с координатами $(0,0,0)$.
3. Установлен характер влияния катионного замещения на хромофор основного типа - внутриканальный анион $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$. Показано, что катионное замещение не приводит к заметному смещению полос поглощения этого хромофора. Содержание основного хромофора сильно уменьшается при замещении ионов кальция на трехзарядные катионы, и остается неизменным при замещении ионов кальция на литий (при термообработке в атмосфере воздуха).
4. По данным КР и УФ-Видимой спектроскопии впервые установлено формирование хромофора нового типа, характеризующегося полосой поглощения при 400 нм и резонансной полосой в спектрах КР при $588\text{--}595\text{ см}^{-1}$, и отвечающего за желтый оттенок образцов. Высказано предположение, что хромофор нового типа может быть сформирован ионами меди в позиции $\text{Ca}(2)$.
5. Установлено, что отжиг в атмосфере кислорода при $1100/1000^\circ\text{C}$ приводит к увеличению содержания хромофоров основного и нового типов во всех соединениях, легированных трехзарядными катионами и к их полному подавлению в образцах, легированных литием.
6. Установлено, что введение ионов меди в кальций-европиевые апатиты сопровождается смещением полос люминесценции в сторону меньших частот и уменьшением их относительной интенсивности. Это согласуется с нахождением европия в стенках гексагонального канала вблизи внутриканальных ионов меди, выявленным путем анализа кристаллической структуры. Определено, что ионы европия формируют как минимум три центра люминесценции, два из которых связаны с присутствием ионов Eu^{3+} в позициях $\text{Ca}(2)$, а третий - с присутствием ионов Eu^{2+} в той же позиции.
7. Определены цветовые характеристики медьсодержащих образцов, и показано, что наиболее насыщенной желтой окраской обладают образцы, легированные висмутом и европием.

5. Список литературы

1. Беленький Е.Ф., Riskin И.В. Химия и технология пигментов / - 3-е изд., испр. и доп. - Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 756 с.
2. Федоров А. Найден самый древний наскальный рисунок (ФОТО) // - КМ Онлайн, 2012. – Режим доступа: <http://www.km.ru/nauka/2012/07/03/issledovaniya-rossiiskikh-i-zarubezhnykh-uchenykh/naiden-samyi-drevnii-naskalny-ri>
3. Киселев В.Р., Абашкина А.Ф. Производство лаков, олиф и красок / - 3-е изд., перераб. и доп. - Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1961. – 209 с.
4. Kazin P.E., Karpov A.S., Jansen M., Nuss J., Tretyakov Y.D. Crystal Structure and Properties of Strontium Phosphate Apatite with Oxocuprate Ions in Hexagonal Channels // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2003. – Vol. 629. – P. 344-352
5. Kazin P.E., Zykin M.A., Zubavichus Y.V., Magdysyuk O.V., Dinnebier R.E., Jansen M. Identification of the Chromophore in the Apatite Pigment $[\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cu}_x\text{OH}_{1-x-y})_2]$: Linear OCuO- Featuring a Resonance Raman Effect, an Extreme Magnetic Anisotropy, and Slow Spin Relaxation // Chemistry-A European Journal. – 2014. – Vol. 20. – №. 1. – P. 165-178.
6. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. – 1976. – Vol. 32. – №. 5. – P. 751-767.
7. Karpov A.S., Nuss J., Jansen M., Kazin P.E., Tretyakov Y.D. Synthesis, crystal structure and properties of calcium and barium hydroxyapatites containing copper ions in hexagonal channels //Solid state sciences. – 2003. – Vol. 5. – №. 9. – P. 1277-1283.
8. Казин П.Е., Зыкин М.А., Ромашов А.А., Третьяков Ю.Д., Янзен М. Синтез и свойства окрашенных медьсодержащих фосфатов щелочноземельных металлов со структурой апатита //Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – №. 2. – С. 179-183.
9. The Performance Materials Company / - FERRO, 2014. – Режим доступа: <http://www.ferro.com> (Performance pigments and colors. European markets. Pigment 28-5333)
10. Chan J.C., Ohnsorge R., Meise-Gresch K., Eckert H., Höland W., Rheinberger V. Apatite crystallization in an aluminosilicate glass matrix: mechanistic studies by X-ray powder diffraction, thermal analysis, and multinuclear solid-state NMR spectroscopy //Chemistry of materials. – 2001. – Vol. 13. – №. 11. – P. 4198-4206.

11. Nassif N., Martineau F., Syzgantseva O., Gobeaux F., Willinger M., Coradin T., Cassaignon S., Giraud-Guille M. M. In vivo inspired conditions to synthesize biomimetic hydroxyapatite //Chemistry of Materials. – 2010. – Vol. 22. – №. 12. – P. 3653-3663.
12. Arcos D., Lopez-Noriega A., Ruiz-Hernandez E., Terasaki O., Vallet-Regi M. Ordered mesoporous microspheres for bone grafting and drug delivery //Chemistry of Materials. – 2009. – Vol. 21. – №. 6. – P. 1000-1009.
13. Nassif N., Gobeaux F., Seto J., Belamie E., Davidson P., Panine P., Mosser G., Fratzl P., Giraud Guille, M.M. Self-assembled collagen– apatite matrix with bone-like hierarchy //Chemistry of Materials. – 2010. – Vol. 22. – №. 11. – P. 3307-3309.
14. Kharisov B. I., Kharissova O. V., Jose-Yacaman M. Nanostructures with animal-like shapes //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – Vol. 49. – №. 18. – P. 8289-8309.
15. Chu X., Jiang W., Zhang Z., Yan Y., Pan H., Xu X., Tang R. Unique roles of acidic amino acids in phase transformation of calcium phosphates //The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol. 115. – №. 5. – P. 1151-1157.
16. Ikawa N., Kimura T., Oumi Y., Sano T. Amino acid containing amorphous calcium phosphates and the rapid transformation into apatite //Journal of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19. – №. 28. – P. 4906-4913.
17. Пластика Дефектов Черепы // - Официальный Сайт Отделения Неотложной Нейрохирургии НИИ Скорой Помощи им. Н.В. Склифосовского, 2014. – Режим доступа: <http://www.neurosklif.ru/Diseases/Reconstruction>
18. Эндопротезы Тазобедренного Сустава // - ALTIMED, 2014. – Режим доступа: <http://www.altimed.by/products/hips/>.
19. Бедренные Компоненты Эндопротезы Цементной Фиксации // - Портал о Хирургии Костной Ткани BONE-SURGEY.RU, 2014. – Режим доступа: http://bone-surgery.ru/view/bedrennye_komponenty_endoproteza_cementnoj_fiksacii/
20. Гурин А.Н., Комлев В.Р., Фадеева И.В., Баринков Р.М. Костные кальций-фосфатные цементы. Применение в челюстно-лицевой хирургии и хирургической стоматологии //Stomatologiya (Mosk). – 2011. – Т. 5. – С. 64.
21. Best S.M., Porter A.E., Thian E.S., Huang J. Bioceramics: past, present and for the future //Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – №. 7. – P. 1319-1327.
22. Kannan S., Lemos A. F., Ferreira J. M. F. Synthesis and mechanical performance of biological-like hydroxyapatites //Chemistry of materials. – 2006. – Vol. 18. – №. 8. – P. 2181-2186.
23. Ginebra M.P., Canal C., Espanol M., Pastorino D., Montufar E.B. Calcium phosphate cements as drug delivery materials //Advanced drug delivery reviews. – 2012. – Vol. 64. – №. 12. – P. 1090-1110.

24. von Rechenberg B., Génot O.R., Nuss K., Galuppo L., Fulmer M., Jacobson E., Kronen P., Zlinszky K., Auer J.A. Evaluation of four biodegradable, injectable bone cements in an experimental drill hole model in sheep //European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2013. – Vol. 85. – №. 1. – P. 130-138.
25. Буле Ж.-М., Бюжоли Б., Жанвье П., Каирун И., Ардженсон Ж.-Н. Инъецируемый кальций-фосфатный цемент в форме апатита, высвобождающий ингибитор резорбции костной ткани // - патент РФ № 2465922, 10.11.2012
26. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования // - гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03, 01.10.2008
27. Gauthier G., Jobic S., Evain M., Koo H.J., Whangbo M.H., Fouassier C., Brec R. Syntheses, structures, and optical properties of yellow Ce₂SiS₅, Ce₆Si₄S₁₇, and Ce₄Si₃S₁₂ materials //Chemistry of materials. – 2003. – Vol. 15. – №. 4. – P. 828-837.
28. Henle J., Simon P., Frenzel A., Scholz S., Kaskel S. Nanosized BiOX (X= Cl, Br, I) particles synthesized in reverse microemulsions //Chemistry of materials. – 2007. – Vol. 19. – №. 3. – P. 366-373.
29. Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L. Strong akaganeite aerogel monoliths using epoxides: Synthesis and characterization //Chemistry of materials. – 2003. – Vol. 15. – №. 17. – P. 3268-3275.
30. Фомичева Т.Н. Химия и технология пигментов. Кристалличность неорганических пигментов / - Москва: Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, 1981. – 32 с.
31. White T.J., Dong Z.L. Structural derivation and crystal chemistry of apatites //Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2003. – Vol. 59. – №. 1. – P. 1-16.
32. White T., Ferraris C., Kim J., Madhavi S. Apatite—an adaptive framework structure //Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2005. – Vol. 57. – №. 1. – P. 307-401.
33. Posner A.S., Perloff A., Diorio A.F. Refinement of the hydroxyapatite structure //Acta Crystallographica. – 1958. – Vol. 11. – №. 4. – P. 308-309.
34. Kay M.I., Young R.A., Posner A.S. Crystal structure of hydroxyapatite //Nature. – 1964. – Vol. 204. – P. 1050-1052.
35. Kim J.Y., Fenton R.R., Hunter B.A., Kennedy B.J. Powder diffraction studies of synthetic calcium and lead apatites //Australian Journal of Chemistry. – 2000. – Vol. 53. – №. 8. – P. 679-686.
36. Van Rees H.B., Menegeot M., Kostiner E. Monoclinic-hexagonal transition in hydroxyapatite and deuterohydroxyapatite single crystals //Materials Research Bulletin. – 1973. – Vol. 8. – №. 11. – P. 1307-1309.

37. Young R.A., Elliott J.C. Atomic-scale bases for several properties of apatites //Archives of oral biology. – 1966. – Vol. 11. – №. 7. – P. 699-707.
38. Ikoma T., Yamazaki A., Nakamura S., Akao M. Preparation and structure refinement of monoclinic hydroxyapatite //Journal of Solid State Chemistry. – 1999. – Vol. 144. – №. 2. – P. 272-276.
39. Suetsugu Y., Tanaka J. Crystal growth and structure analysis of twin-free monoclinic hydroxyapatite //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2002. – Vol. 13. – №. 8. – P. 767-772.
40. Osaka A., Miura Y., Takeuchi K., Asada M., Takahashi K. Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 1991. – Vol. 2. – №. 1. – P. 51-55.
41. Kreidler E.R., Hummel F.A. Phase relations in the system $\text{SrO-P}_2\text{O}_5$ and the influence of water vapor on the formation of $\text{Sr}_4\text{P}_2\text{O}_9$ //Inorganic Chemistry. – 1967. – Vol. 6. – №. 5. – P. 884-891.
42. Riboud P.V. Composition et stabilite des phases a structure d'Apatite dans le systeme $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ -oxyde de fer-H, O a haute temperature //Ann. Chim. – 1973. – Vol. 8. – P. 381-390.
43. Liao C.J., Lin F.H., Chen K.S., Sun J.S. Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere //Biomaterials. – 1999. – Vol. 20. – №. 19. – P. 1807-1813.
44. Kaneda K., Mizugaki T. Development of concerto metal catalysts using apatite compounds for green organic syntheses //Energy & Environmental Science. – 2009. – Vol. 2. – №. 6. – P. 655-673.
45. Trombe J.C., Montel G. Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice—I On the existence of calcium and strontium oxyapatites //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1978. – Vol. 40. – №. 1. – P. 15-21.
46. Rey C., Trombe J.C., Montel G. Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice—III Synthesis and properties of some oxygenated apatites //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1978. – Vol. 40. – №. 1. – P. 27-30.
47. Trombe J.C., Montel G. Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice—II On the synthesis and properties of calcium and strontium peroxiapatites //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1978. – Vol. 40. – №. 1. – P. 23-26.
48. Zhao H., Li X., Wang J., Qu S., Weng J., Zhang X. Characterization of peroxide ions in hydroxyapatite lattice //Journal of biomedical materials research. – 2000. – Vol. 52. – №. 1. – P. 157-163.
49. Yu H., Zhang H., Wang X., Gu Z., Li X., Deng F. Local structure of hydroxy-peroxy apatite: a combined XRD, FT-IR, Raman, SEM, and solid-state NMR study //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – Vol. 68. – №. 10. – P. 1863-1871.

50. Kijima T., Tsutsumi M. Preparation and thermal properties of dense polycrystalline oxyhydroxyapatite //Journal of the American Ceramic Society. – 1979. – Vol. 62. – №. 9-10. – P. 455-460.
51. Kazin P.E., Zykin M.A., Dinnebier R.E., Magdysyuk O.V., Tretyakov Y.D., Jansen M. An Unprecedented Process of Peroxide Ion Formation and its Localization in the Crystal Structure of Strontium Peroxy-Hydroxyapatite $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-2x}$ //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2012. – Vol. 638. – №. 6. – P. 909-919.
52. Feki E.H., Savariault M.J., Salah B.A., Jemal M. Sodium and carbonate distribution in substituted calcium hydroxyapatite //Solid state sciences. – 2000. – Vol. 2. – №. 5. – P. 577-586.
53. El Feki H., Savariault J. M., Ben Salah A. Structure refinements by the Rietveld method of partially substituted hydroxyapatite: $\text{Ca}_9\text{Na}_{0.5}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{OH})_2$ //Journal of alloys and compounds. – 1999. – Vol. 287. – №. 1. – P. 114-120.
54. Yamashita K., Owada H., Umegaki T., Kanazawa T., Futagami T. Ionic conduction in apatite solid solutions //Solid State Ionics. – 1988. – Vol. 28. – P. 660-663.
55. Singh B., Kumar S., Basu B., Gupta R. Conductivity Studies of Silver-, Potassium-, and Magnesium-Doped Hydroxyapatite //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2013. – P. 1-10.
56. Pieters I.Y., De Maeyer E.A.P., Verbeeck R.M.H. Stoichiometry of K^+ -and CO_3^{2-} -containing apatites prepared by the hydrolysis of octacalcium phosphate //Inorganic Chemistry. – 1996. – Vol. 35. – №. 20. – P. 5791-5797.
57. Verbeeck R.M.H., De Maeyer E.A.P., Driessens F.C.M. Stoichiometry of Potassium-and Carbonate-Containing Apatites Synthesized by Solid State Reactions //Inorganic Chemistry. – 1995. – Vol. 34. – №. 8. – P. 2084-2088.
58. Ciobanu C.S., Massuyeau F., Constantin L.V., Predoi D. Structural and physical properties of antibacterial Ag-doped nano-hydroxyapatite synthesized at 100 C //Nanoscale research letters. – 2011. – Vol. 6. – №. 1. – P. 1-8.
59. Turkoz M., Atilla A. O., Evis Z. Silver and fluoride doped hydroxyapatites: Investigation by microstructure, mechanical and antibacterial properties //Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – №. 8. – P. 8925-8931.
60. Yang L., Ning X., Xiao Q., Chen K., Zhou H. Development and characterization of porous silver-incorporated hydroxyapatite ceramic for separation and elimination of microorganisms //Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2007. – Vol. 81. – №. 1. – P. 50-56.

61. Webster T.J., Massa-Schlueter E.A., Smith J.L., Slamovich E.B. Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations //Biomaterials. – 2004. – Vol. 25. – №. 11. – P. 2111-2121.
62. Norhidayu D., Sopyan I., Ramesh S. Development of zinc doped hydroxyapatite for bone implant applications //International Conference on Construction and Building Technology. – 2008.
63. Ergun C., Webster T.J., Bizios R., Doremus R.H. Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. I. Structure and microstructure //Journal of biomedical materials research. – 2002. – Vol. 59. – №. 2. – P. 305-311.
64. Miyaji F., Kono Y., Suyama Y. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite //Materials Research Bulletin. – 2005. – Vol. 40. – №. 2. – P. 209-220.
65. Collin R. L. Strontium-Calcium Hydroxyapatite Solid Solutions: Preparation and Lattice Constant Measurements1 //Journal of the American Chemical Society. – 1959. – Vol. 81. – №. 20. – P. 5275-5278.
66. Hata M., Okada K., Iwai S., Akao M., Aoki H. Cadmium hydroxyapatite //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1978. – Vol. 34. – №. 10. – P. 3062-3064.
67. Yasukawa A., Higashijima M., Kandori K., Ishikawa T. Preparation and characterization of cadmium–calcium hydroxyapatite solid solution particles //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2005. – Vol. 268. – №. 1. – P. 111-117.
68. Owada H., Yamashita K., Kanazawa T. High-temperature stability of hydroxyl ions in yttrium-substituted oxyhydroxyapatites //Journal of Materials Science Letters. – 1991. – Vol. 10. – №. 1. – P. 26-28.
69. Nathanael A.J., Mangalaraj D., Hong S.I., Masuda Y. Synthesis and in-depth analysis of highly ordered yttrium doped hydroxyapatite nanorods prepared by hydrothermal method and its mechanical analysis //Materials Characterization. – 2011. – Vol. 62. – №. 12. – P. 1109-1115.
70. Yasukawa A., Kandori K., Tanaka H., Gotoh K. Preparation and structure of carbonated calcium hydroxyapatite substituted with heavy rare earth ions //Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47. – №. 5. – P. 1257-1263.
71. Yamashita K., Owada H., Umegaki T., Kanazawa T., Katayama K. ceramics and their applicability to H₂-O₂ fuel cell //Solid State Ionics. – 1990. – Vol. 40. – P. 918-921.
72. Serret A., Cabanas M. V., Vallet-Regi M. Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III)-created anionic vacancies //Chemistry of materials. – 2000. – V. 12. – №. 12. – P. 3836-3841.
73. Ardanova L.I., Get'man E.I., Loboda S.N., Prisedsky V.V., Tkachenko T.V., Marchenko V.I., Antonovich V.P., Chivireva N.A., Chebishev K.A., Lyashenko A.S. Isomorphous substitutions of

- rare earth elements for calcium in synthetic hydroxyapatites //Inorganic chemistry. – 2010. – Vol. 49. – №. 22. – P. 10687-10693.
74. Bigi A., Ripamonti A., Bruckner S., Gazzano M., Roveri N., Thomas S.A. Structure refinements of lead-substituted calcium hydroxyapatite by X-ray powder fitting //Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 1989. – Vol. 45. – №. 3. – P. 247-251.
 75. Bigi A., Ripamonti A., Bruckner S., Gazzano M., Roveri N., Thomas S.A. Structure refinements of lead-substituted calcium hydroxyapatite by X-ray powder fitting //Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 1989. – Vol. 45. – №. 3. – P. 247-251.
 76. Verbeeck R.M.H., Lassuyt C.J., Heijligers H.J.M., Driessens F.C.M., Vrolijk J.W.G.A. Lattice parameters and cation distribution of solid solutions of calcium and lead hydroxyapatite //Calcified tissue international. – 1981. – Vol. 33. – №. 1. – P. 243-247.
 77. Trabelsi I.T., Madani A., Mercier A.M., Toumi M. Rietveld refinement and ionic conductivity of $\text{Ca}_{8.4}\text{Bi}_{1.6}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.8}$ //Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – Vol. 197. – P. 154-159.
 78. Ramesh S., Tan C.Y., Yeo W.H., Tolouei R., Amirian M., Sopyan I., Teng W.D. Effects of bismuth oxide on the sinterability of hydroxyapatite //Ceramics International. – 2011. – Vol. 37. – №. 2. – P. 599-606.
 79. Yang C., Yang P., Wang W., Wang J., Zhang M., Lin J. Solvothermal synthesis and characterization of Ln (Eu^{3+} , Tb^{3+}) doped hydroxyapatite //Journal of colloid and interface science. – 2008. – Vol. 328. – №. 1. – P. 203-210.
 80. Piriou B., Fahmi D., Dexpert-Ghys J., Taitai A., Lacout J.L. Unusual fluorescent properties of Eu^{3+} in oxyapatites //Journal of luminescence. – 1987. – Vol. 39. – №. 2. – P. 97-103.
 81. Taitai A., Lacout J. L. Hydroxylation and fluorination of europium containing oxyapatites //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1987. – Vol. 48. – №. 7. – P. 629-633.
 82. Ternane R., Trabelsi-Ayedi M., Kbir-Ariguib N., Piriou B. Luminescent properties of Eu^{3+} in calcium hydroxyapatite //Journal of Luminescence. – 1999. – Vol. 81. – №. 3. – P. 165-170.
 83. Feng Z., Li Y., Huang Y., Seo, H.J. Luminescence properties of Eu^{2+} and Eu^{3+} doped calcium-deficient hydroxyapatite prepared in air //Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – №. 25. – P. 7087-7092.
 84. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия // - Москва: Мир, 2009. – 4 т. – 486 с.
 85. Tanaka M., Nishimura G., Kushida T. Contribution of J mixing to the $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$ transition of Eu^{3+} ions in several host matrices //Physical Review B. – 1994. – Vol. 49. – №. 24. – P. 16917.
 86. Nishimura G., Tanaka M., Kurita A., Kushida T. $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$ transition mechanism of Eu^{3+} in $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ glass, Y_2O_3 crystal and polyvinyl alcohol //Journal of luminescence. – 1991. – Vol. 48. – P. 473-476.

87. Пржевийский А.К., Никоноров Н.В. Конденсированные лазерные среды // - Санкт-Петербург: государственный университет ИТМО, 2009. – 76 с.
88. Blasse G., Bril A., Nieuwpoort W.C. On the Eu^{3+} fluorescence in mixed metal oxides: Part I—The crystal structure sensitivity of the intensity ratio of electric and magnetic dipole emission // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – Vol. 27. – №. 10. – P. 1587-1592.
89. Caro P., Porcher P. The paramagnetic susceptibility of C-type europium sesquioxide // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1986. – Vol. 58. – №. 1. – P. 61-66.
90. Yan R., Sun X., Wang X., Peng Q., Li Y. Crystal Structures, Anisotropic Growth, and Optical Properties: Controlled Synthesis of Lanthanide Orthophosphate One-Dimensional Nanomaterials // *Chemistry-A European Journal*. – 2005. – Vol. 11. – №. 7. – P. 2183-2195.
91. Qiao X., Seo H.J. Luminescence and Crystallographic Sites for Eu^{3+} Ions in $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ Phosphor // *J. of Alloys and Compounds*. – 2014. – doi. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.164>.
92. Ternane R., Panczer G., Cohen-Adad M.T., Goutaudier C., Boulon G., Kbir-Ariguib N., Trabelsi-Ayedi M. Relationships between structural and luminescence properties in Eu^{3+} -doped new calcium borohydroxyapatite // *Optical Materials*. – 2001. – Vol. 16. – №. 1. – P. 291-300.
93. Boyer L., Piriou B., Carpena J., Lacout J.L. Study of sites occupation and chemical environment of Eu^{3+} in phosphate-silicates oxyapatites by luminescence // *Journal of alloys and compounds*. – 2000. – Vol. 311. – №. 2. – P. 143-152.
94. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U. V. Eu^{3+} luminescence—a structural probe in $\text{BiCa}_4(\text{PO}_4)_3\text{O}$, an apatite related phosphate // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – Vol. 177. – №. 10. – P. 3536-3544.
95. El Ouenzerfi R., Goutaudier C., Cohen-Adad M.T., Panczer G., Boulon G. Luminescent properties of rare-earth (Eu^{3+} , Eu^{2+} and Ce^{3+}) doped apatitic oxyphosphosilicates // *Journal of luminescence*. – 2003. – Vol. 102. – P. 426-433.
96. Gomes S., Nedelec J.M., Jallot E., Sheptyakov D., & Renaudin G. Unexpected mechanism of Zn^{2+} insertion in calcium phosphate bioceramics // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23. – №. 12. – P. 3072-3085.
97. Kazin P.E., Gazizova O.R., Karpov A.S., Jansen M., Tretyakov Y.D. Incorporation of 3d-metal Ions in the Hexagonal Channels of the $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ Apatite // *Solid State Sciences*. – 2007. – V. 9. – P. 82-87.
98. Эвенчик Н.В., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений // - Москва: Химия, 1987. – 464 с.
99. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений // Москва: Химия, 1988. – 320 с.

100. Gilkes R.J. An insoluble copper phosphate in copper superphosphate // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1977. – Vol. 25. – №. 3. – P. 667-670.
101. Jackson L.L., Baedeker P.A., Fries T.L., Lamothe P.J. Geological and inorganic materials // *Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol. 67. – №. 12. – P. 71-85.
102. Manly M.L.F., Levy S.R. Adsorption Studies on Enamel, Dentine and Bone // *Journal of the American Chemical Society*. – 1939. – Vol. 61. – №. 10. – P. 2588-2590.
103. Barrett E.B., Brown J.M., Oleck S.M. Some Granular Carbonaceous Adsorbents for Sugar Refining-A Study of Bone Char Replacements Based on Hydroxyapatite // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1951. – Vol. 43. – №. 3. – P. 639-654.
104. Dry M.E., Beebe R.A. Adsorption Studies on Bone Mineral and Synthetic Hydroxy Apatite // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1960. – Vol. 64. – №. 9. – P. 1300-1304.
105. Holmes J.M., Davies D.H., Meath W.J., Beebe R.A. Gas Adsorption and Surface Structure of Bone Mineral // *Biochemistry*. – 1964. – Vol. 3. – №. 12. – P. 2019-2024.
106. Xu Y., Schwartz F.W., Traina S.J. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces // *Environmental science & technology*. – 1994. – Vol. 28. – №. 8. – P. 1472-1480.
107. Srinivasan M., Ferraris C., White T. Cadmium and lead ion capture with three dimensionally ordered macroporous hydroxyapatite // *Environmental science & technology*. – 2006. – Vol. 40. – №. 22. – P. 7054-7059.
108. Yang H., Masse S., Zhang H., Hélarly C., Li L., Coradin T. Surface reactivity of hydroxyapatite nanocoatings deposited on iron oxide magnetic spheres toward toxic metals // *Journal of colloid and interface science*. – 2014. – Vol. 417. – P. 1-8.
109. Piccirillo C., Pereira S.I.A., Marques A.P., Pullar R.C., Tobaldi D.M., Pintado M.E., Castro P.M. Bacteria immobilisation on hydroxyapatite surface for heavy metals removal // *Journal of environmental management*. – 2013. – Vol. 121. – P. 87-95.
110. Peld M., Tõnsuaadu K., Bender V. Sorption and desorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} ions in apatite-aqueous systems // *Environmental science & technology*. – 2004. – Vol. 38. – №. 21. – P. 5626-5631.
111. Prasad M., Saxena S. Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low-cost mineral adsorbent // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2004. – Vol. 43. – №. 6. – P. 1512-1522.
112. Prasad M., Saxena S. Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low-cost mineral adsorbent // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2004. – Vol. 43. – №. 6. – P. 1512-1522.
113. Saxena S., Prasad M., D'Souza S.F. Radionuclide sorption onto low-cost mineral adsorbent // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2006. – Vol. 45. – №. 26. – P. 9122-9128.

114. Arey J.S., Seaman J.C., Bertsch P.M. Immobilization of uranium in contaminated sediments by hydroxyapatite addition // *Environmental science & technology*. – 1999. – Vol. 33. – №. 2. – P. 337-342.
115. Manohar D.M., Noeline B.F., Anirudhan T.S. Removal of vanadium (IV) from aqueous solutions by adsorption process with aluminum-pillared bentonite // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2005. – Vol. 44. – №. 17. – P. 6676-6684.
116. Sandström D.E., Jarlbring M., Antzutkin O.N., Forsling W. A spectroscopic study of calcium surface sites and adsorbed iron species at aqueous fluorapatite by means of ¹H and ³¹P MAS NMR // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – №. 26. – P. 11060-11064.
117. Liu G., Talley J.W., Na C., Larson S.L., Wolfe L.G. Copper doping improves hydroxyapatite sorption for arsenate in simulated groundwaters // *Environmental science & technology*. – 2010. – Vol. 44. – №. 4. – P. 1366-1372.
118. Rezaee A., Rangkooy H., Jonidi-Jafari A., Khavanin A. Surface modification of bone char for removal of formaldehyde from air // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 286. – P. 235-239.
119. Rezaee A., Rangkooy H., Jonidi-Jafari A., Khavanin A. Surface modification of bone char for removal of formaldehyde from air // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 286. – P. 235-239.
120. Walton H.F. Ion exchange and liquid column chromatography // *Analytical Chemistry*. – 1976. – Vol. 48. – №. 5. – P. 52-66.
121. Landi E., Riccobelli S., Sangiorgi N., Sanson A., Doghieri F., Miccio F. Porous apatites as novel high temperature sorbents for carbon dioxide // *Chemical Engineering Journal*. – 2014.
122. Fan Y., Yang P., Huang S., Jiang J., Lian H., Lin J. Luminescent and mesoporous europium-doped bioactive glasses (MBG) as a drug carrier // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – №. 18. – P. 7826-7830.
123. Milev A.S., Kamali Kannangara G.S., Ben-Nissan B., Wilson M.A. Temperature effects on a hydroxyapatite precursor solution // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – №. 18. – P. 5516-5521.
124. Jiang D., Zhang J. Calcium phosphate with well controlled nanostructure for tissue engineering // *Current Applied Physics*. – 2009. – Vol. 9. – №. 3. – P. S252-S256.
125. Iijima M., Moradian-Oldak J. Control of octacalcium phosphate and apatite crystal growth by amelogenin matrices // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – Vol. 14. – №. 14. – P. 2189-2199.
126. Wu D., Yang J., Li J., Chen L., Tang B., Chen X., Wu W., Li J. Hydroxyapatite-anchored dendrimer for in situ remineralization of human tooth enamel // *Biomaterials*. – 2013. – Vol. 34. – №. 21. – P. 5036-5047.

127. Morozowich N.L., Nichol J.L., Allcock H.R. Investigation of apatite mineralization on antioxidant polyphosphazenes for bone tissue engineering // *Chemistry of Materials*. – 2012. – Vol. 24. – №. 17. – P. 3500-3509.
128. Sugiyama S., Nakanishi T., Ishimura T., Moriga T., Hayashi H. Preparation, characterization, and thermal stability of lead hydroxyapatite // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – Vol. 143. – №. 2. – P. 296-302.
129. Sugiyama S., Minami T., Moriga T., Hayashi H., Moffat J.B. Calcium–lead hydroxyapatites: thermal and structural properties and the oxidation of methane // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – Vol. 135. – №. 1. – P. 86-95.
130. Al-Kattan, A., Girod-Fullana, S., Charvillat, C., Ternet-Fontebasso, H., Dufour, P., Dexpert-Ghys, J., Santran V., Bordere J., Pipy B., Bernad J., Drouet, C. Biomimetic nanocrystalline apatites: Emerging perspectives in cancer diagnosis and treatment // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2012. – Vol. 423. – №. 1. – P. 26-36.
131. Kannan S., Ferreira J.M.F. Synthesis and thermal stability of hydroxyapatite- β -tricalcium phosphate composites with cosubstituted sodium, magnesium, and fluorine // *Chemistry of materials*. – 2006. – Vol. 18. – №. 1. – P. 198-203.
132. Shchukin D.G., Sukhorukov G.B., Möhwald H. Biomimetic fabrication of nanoengineered hydroxyapatite/polyelectrolyte composite shell // *Chemistry of materials*. – 2003. – Vol. 15. – №. 20. – P. 3947-3950.
133. Mori K., Oshiba M., Hara T., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. Creation of monomeric La complexes on apatite surfaces and their application as heterogeneous catalysts for Michael reactions // *New journal of chemistry*. – 2006. – Vol. 30. – №. 1. – P. 44-52.
134. Boukha Z., Kacimi M., Pereira M.F.R., Faria J.L., Figueiredo J.L., Ziyad M. Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 317. – №. 2. – P. 299-309.
135. Takarroumt N., Kacimi M., Bozon-Verduraz F., Liotta L.F., Ziyad M. Characterization and performance of the bifunctional platinum-loaded calcium-hydroxyapatite in the one-step synthesis of methyl isobutyl ketone // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – Vol. 377. – P. 42-50.
136. Matsuura Y., Onda A., Ogo S., Yanagisawa K. Acrylic acid synthesis from lactic acid over hydroxyapatite catalysts with various cations and anions // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 226. – P. 192-197.
137. Matsuura Y., Onda A., Yanagisawa K. Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts // *Catalysis Communications*. – 2014. – Vol. 48. – P. 5-10.

138. Maaten B., Moussa J., Desmarests C., Gredin P., Beaunier P., Kanger T., Tonsuaadu K., Villemain D., Gruselle M. Cu-modified hydroxy-apatite as catalyst for Glaser–Hay C C homo-coupling reaction of terminal alkynes // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – Vol. 393. – P. 112-116.
139. Gopal B., Vydehi P. Investigation of catalytic activity of copper modified $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in electron transfer reaction // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 462. – P. 262-270.
140. Chakraborty R., Roy Chowdhury D. Fish bone derived natural hydroxyapatite-supported copper acid catalyst: Taguchi optimization of semibatch oleic acid esterification // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 215. – P. 491-499.
141. Zhang F., Shi Y., Zhao Z., Song W., Cheng Y. The photo-catalytic activities of MP ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Sr}, \text{Ag}$; $\text{P} = \text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}$) microparticles // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 292. – P. 570-575.
142. Kangwansupamonkon W., Lauruengtana V., Surassmo S., Ruktanonchai U. Antibacterial effect of apatite-coated titanium dioxide for textiles applications // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2009. – Vol. 5. – №. 2. – P. 240-249.
143. Jacobson A. J. Materials for solid oxide fuel cells† // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 22. – №. 3. – P. 660-674.
144. Orera A., Slater P.R. New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells† // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 22. – №. 3. – P. 675-690.
145. Ali R., Yashima M., Matsushita Y., Yoshioka H., Ohoyama K., Izumi F. Diffusion path of oxide ions in an apatite-type ionic conductor $\text{La}_{9.69}(\text{Si}_{5.70}\text{Mg}_{0.30})\text{O}_{26.24}$ // *Chemistry of Materials*. – 2008. – Vol. 20. – №. 16. – P. 5203-5208.
146. Kreuer K.D. Proton conductivity: materials and applications // *Chemistry of Materials*. – 1996. – Vol. 8. – №. 3. – P. 610-641.
147. Reisfeld R., Gaft M., Boulon G., Panczer C., Jørgensen, C.K. Laser-induced luminescence of rare-earth elements in natural fluor-apatites // *Journal of luminescence*. – 1996. – Vol. 69. – №. 5. – P. 343-353.
148. El Ouenzerfi R., Kbir-Ariguib N., Trabelsi-Ayedi M., Piriou B. Spectroscopic study of Eu^{3+} in strontium hydroxyapatite $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ // *Journal of luminescence*. – 1999. – Vol. 85. – №. 1. – P. 71-77.
149. Bharat L.K., Park J.Y., Yu J.S. Hydrothermal synthesis, structures and luminescent properties of nanocrystalline $\text{Ca}_8\text{Gd}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$: Eu^{2+} , Eu^{3+} phosphors // *Chemical engineering journal*. – 2014. – Vol. 240. – P. 179-186.

150. Peng C., Li G., Kang X., Li C., Lin J. The fabrication of one-dimensional $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O} \cdot \text{Ln}^{3+}$ (Ln= Eu, Tb) phosphors by electrospinning method and their luminescence properties //Journal of colloid and interface science. – 2011. – Vol. 355. – №. 1. – P. 89-95.
151. Mori K., Kanai S., Hara T., Mizugaki T., Ebitani K., Jitsukawa K., Kaneda K. Development of ruthenium-hydroxyapatite-encapsulated superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystallites as an efficient oxidation catalyst by molecular oxygen //Chemistry of materials. – 2007. – Vol. 19. – №. 6. – P. 1249-1256.
152. Low H.R., Phonthammachai N., Maignan A., Stewart G.A., Bastow T.J., Ma L.L., White T.J. The crystal chemistry of ferric oxyhydroxyapatite //Inorganic chemistry. – 2008. – Vol. 47. – №. 24. – P. 11774-11782.
153. Pan H., Darvell B.W. Effect of carbonate on hydroxyapatite solubility //Crystal growth & design. – 2010. – Vol. 10. – №. 2. – P. 845-850.
154. Sakhno Y., Bertinetti L., Iafisco M., Tampieri A., Roveri N., Martra G. Surface hydration and cationic sites of nanohydroxyapatites with amorphous or crystalline surfaces: a comparative study //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – №. 39. – P. 16640-16648.
155. Dasgupta S., Banerjee S.S., Bandyopadhyay A., Bose S. Zn-and Mg-doped hydroxyapatite nanoparticles for controlled release of protein //Langmuir. – 2010. – Vol. 26. – №. 7. – P. 4958-4964.
156. Layrolle P., Lebugle A. Synthesis in pure ethanol and characterization of nanosized calcium phosphate fluoroapatite //Chemistry of materials. – 1996. – Vol. 8. – №. 1. – P. 134-144.
157. Llusar M., Sanchez C. Inorganic and hybrid nanofibrous materials templated with organogelators //Chemistry of Materials. – 2008. – Vol. 20. – №. 3. – P. 782-820.
158. Al-Kattan A., Dufour P., Dexpert-Ghys J., Drouet C. Preparation and physicochemical characteristics of luminescent apatite-based colloids //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – №. 7. – P. 2918-2924.
159. Steiner Z., Rapaport H., Oren Y., Kasher R. Effect of surface-exposed chemical groups on calcium-phosphate mineralization in water-treatment systems //Environmental science & technology. – 2010. – Vol. 44. – №. 20. – P. 7937-7943.
160. Nzihou A., Adhikari B., Pfeffer R. Effect of metal chlorides on the sintering and densification of hydroxyapatite adsorbent //Industrial & engineering chemistry research. – 2005. – Vol. 44. – №. 6. – P. 1787-1794.
161. Nzihou A., Adhikari B. Effect of oxides and nitrates of lead on the sintering and densification of hydroxyapatite adsorbents //Industrial & engineering chemistry research. – 2004. – Vol. 43. – №. 13. – P. 3325-3335.

162. Loher S., Stark W.J., Maciejewski M., Baiker A., Pratsinis S.E., Reichardt D., Maspero F., Krumeich F., Günther D. Fluoro-apatite and calcium phosphate nanoparticles by flame synthesis // *Chemistry of materials*. – 2005. – Vol. 17. – №. 1. – P. 36-42.
163. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов / Москва: Издательство Наука, 2006. — 342 с.
164. Вест А. Химия твердого тела // Москва: Мир, 1988. – 1 т. – 555 с.
165. Wang F., Cao B., Mao C. Bacteriophage bundles with prealigned Ca^{2+} initiate the oriented nucleation and growth of hydroxylapatite // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22. – №. 12. – P. 3630-3636.
166. Mieszawska A.J., Nadkarni L.D., Perry C.C., Kaplan D.L. Nanoscale Control of Silica Particle Formation via Silk–Silica Fusion Proteins for Bone Regeneration // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22. – №. 20. – P. 5780-5785.
167. Takadama H., Kim H.M., Kokubo T., Nakamura T. Mechanism of biomineralization of apatite on a sodium silicate glass: TEM-EDX study in vitro // *Chemistry of materials*. – 2001. – Vol. 13. – №. 3. – P. 1108-1113.
168. Pérez-Pariente J., Balas F., Vallet-Regí M. Surface and Chemical Study of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-(MgO)}$ Bioactive Glasses // *Chemistry of materials*. – 2000. – Vol. 12. – №. 3. – P. 750-755.
169. Brixner L.H., Weiher J.F. Magnetic study of a chlorapatite of manganese, $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$ // *Inorganic Chemistry*. – 1968. – Vol. 7. – №. 7. – P. 1474-1475.
170. Казин П.Е., Зыкин М.А., Третьяков Ю.Д., Янзен М. Синтез и свойства окрашенных медьсодержащих апатитов состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_y\text{O}_{y+\delta}(\text{OH})_{0.5-y-0.5x} \text{X}_{0.5}$ ($x = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$) // *Журнал неорганической химии*. – 2008. – Т. 53. – №. 3. – С. 409-414.
171. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 2014. – V. 229. – №. 5. – P. 345-352.
172. Dollase W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model // *Journal of Applied Crystallography*. – 1986. – V. 19. – №. 4. – P. 267-272.
173. Pitschke W., Hermann H., Mattern N. The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg–Brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis // *Powder Diffraction*. – 1993. – V. 8. – №. 02. – P. 74-83.
174. Albert Thompson, Ingolf Lindau, David Attwood, Yanwei Liu et.al. X-Ray Data Booklet. Third Edition // California: University of California, Berkley, 2009. – 176 p.
175. Апыри В.В., Дмитренко С.Г., Золотов Я.А. Unusual application of common digital devices: Potentialities of Eye-One Pro mini-spectrophotometer—A monitor calibrator for registration of

- surface plasmon resonance bands of silver and gold nanoparticles in solid matrices //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 188. – P. 1109-1115.
- 176.Fowler B. O. Infrared studies of apatites. II. Preparation of normal and isotopically substituted calcium, strontium, and barium hydroxyapatites and spectra-structure-composition correlations //Inorganic Chemistry. – 1974. – Vol. 13. – №. 1. – P. 207-214.
- 177.Silva C.C., Sombra A.S.B., Rosa I.L.V., Leite E.R., Longo E., Varela J.A. Study of Structural and Photoluminescent Properties of $\text{Ca}_8\text{Eu}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ //Journal of fluorescence. – 2008. – Vol. 18. – №. 2. – P. 253-259.
- 178.Vol'nov I. I. Peroxides, superoxides, and ozonides of alkali and alkaline earth metals. – New York; Plenum Press, 1966, 154 p.
- 179.Wright W. D. A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours //Transactions of the Optical Society. – 1929. – V. 30. – №. 4. – P. 141.
- 180.Guild J. The colorimetric properties of the spectrum //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character. – 1932. – P. 149-187.
- 181.Центральная ямка (fovea) / – Национальная энциклопедическая служба, 2004. – Режим доступа: <http://vocabulary.ru/dictionary/493/word/centralnaja-jamka-fovea> (Шиффер Р. Психология ощущений, глоссарий к книге)
- 182.Hunter R. S. Photoelectric tristimulus colorimetry with three filters //JOSA. – 1942. – V. 32. – №. 9. – P. 509-538.
- 183.Hunter R. S. Photoelectric color difference meter //Josa. – 1958. – V. 48. – №. 12. – P. 985-993.
- 184.International Commission on Illumination. Colorimetry: Recommendations on Uniform Color Spaces-Color Difference Equations, Psychometric Color Terms.. Suppl. 2. – Bureau Central de la CIE, 1978.
- 185.Цветовое зрение / – Национальная энциклопедическая служба, 2004. – Режим доступа: <http://vocabulary.ru/dictionary/30/word/cvetovoe-zrenie> (Мещеряков Б., Зинченко В. Большой психологический словарь)
- 186.Margulis D. Photoshop LAB color: The canyon conundrum and other adventures in the most powerful colorspace. – Peachpit Press, 2005.

6. Приложение

Таблица П-1. Ионные радиусы катионов-заместителей, рассмотренных в работе [6].

Катион	Ионный радиус, Å		
	КЧ = 6	КЧ = 7	КЧ = 9
Замещение ионов кальция			
Li ⁺	0.76	-	-
Na ⁺	1.02	1.12	1.24
K ⁺	1.38	1.46	1.55
Ag ⁺	1.15	1.22	-
Mg ²⁺	0.72	-	-
Zn ²⁺	0.74	-	-
Sr ²⁺	1.18	1.21	1.31
Cd ²⁺	0.95	0.95	-
Y ³⁺	0.90	0.96	1.07
In ³⁺	0.80	-	-
La ³⁺	1.03	1.10	1.22
Pb ²⁺	1.19	1.23	1.35
Bi ³⁺	1.03	-	-
Eu ³⁺	0.95	1.01	1.12
Eu ²⁺	1.17	1.20	1.30
Zn ²⁺	0.74	-	-
Co ²⁺	0.65/0.74	-	-
Ni ²⁺	0.69	-	-

Таблица П-2. Результаты исследования образцов состава $\text{Ca}_{10}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$, представленных в работе: химический состав номинальный и установленный различными методами анализа (**МА**) (порошковая рентгеновская дифракция (**P**), прецизионная порошковая рентгеновская дифракция (**ПР**), рентгеноспектральный микроанализ (**РСМА**) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (**ИСП-МС**)); факторы не достоверности полнопрофильного анализа метдом Ритвельда (**R_{wp}** , **R_{p}** , **$R_{\text{F(all)}}$** , **GOF**); параметры элементарной ячейки **a** и **c** ; объем элементарной ячейки **V** ; содержание катиона-заместителя **x** ; содержание внутриканальной меди **y** ; диаметр гексагонального канала **d** ; примесная фаза.

Образец, цвет и номинальный состав	МА	Установленный состав	R_{wp}	R_p	$R_{F(all)}$	GOF	a , Å	c , Å	V , Å ³	x	y	d , Å	Примесная фаза, масс.%			
M0C0 Белый $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	ПР	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH_{1-\delta})_2$	7.78	5.74	2.70	1.81	9.4147(1)	6.8788(1)	528.03(1)	-	-	4.700(1)				
	P	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH_{1-\delta})_2$	9.25	6.27	2.70	1.67	9.4196(1)	6.8822(1)	528.83(1)	-	-	4.696(1)				
M0C2 Розовый $Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.8-\delta}Cu_{0.2}$	ПР	$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.79-\delta}Cu_{0.21}$	8.11	6.27	2.62	1.79	9.4222(1)	6.8873(1)	529.53(1)	-	0.21(1)	4.718(1)				
	P	$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.82-\delta}Cu_{0.18}$	7.73	5.81	3.09	1.56	9.4239(1)	6.8894(1)	529.88(1)	-	0.18(1)	4.710(1)				
	PCMA	$Ca_{10.1}(PO_4)_{5.8}O_2H_{1.78-\delta}Cu_{0.22}$								-	0.22(1)					
M0C2-O2 Малиновый $Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.8-\delta}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.78-\delta}Cu_{0.22}$	8.57	6.40	3.09	1.12	9.4069(2)	6.8829(2)	527.46(3)	-	0.22(1)	4.666(1)	1.80(3)	$Ca_3(PO_4)_2$		
M0C2-O2-900 Пепельный малиновый $Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.8-\delta}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.89-\delta}Cu_{0.11}$	8.67	6.57	3.20	1.37	9.4274(2)	6.8863(2)	530.04(2)	-	0.11(1)	4.741(1)				
M0C6 Малиновый $Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.4-\delta}Cu_{0.6}$	ПР	$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.43-\delta}Cu_{0.57}$	7.78	5.75	2.80	1.69	9.4317(1)	6.9080(1)	532.12(1)	-	0.57(1)	4.745(1)				
	P	$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.44-\delta}Cu_{0.56}$	6.13	4.66	2.85	1.35	9.4340(1)	6.9085(1)	532.49(1)	-	0.56(1)	4.748(1)	0.65(4)	CaO		
	PCMA	$Ca_{10.2}(PO_4)_{5.7}O_2H_{1.34-\delta}Cu_{0.66}$								-	0.66(3)					
B05C6 Теплый розовый $Ca_{9.5}Bi_{0.5}(PO_4)_6O_2H_{0.9-\delta}Cu_{0.6}$	P	$Ca_{9.63}Bi_{0.37}(PO_4)_6O_2H_{1.38-\delta}Cu_{0.25}$	5.74	4.32	2.35	1.43	9.4386(2)	6.9096(2)	533.09(3)	0.37(1)	0.25(1)	4.555(1)	2.11(2)	CuO		
B08C2 Коричневый $Ca_9Bi_{0.8}(PO_4)_6O_2H_{1-\delta}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{9.69}Bi_{0.71}(PO_4)_6O_2H_{1.09-\delta}Cu_{0.20}$	7.78	6.02	2.82	1.55	9.4343(2)	6.9119(2)	532.78(2)	0.75(1)	0.15(1)	4.444(1)				
	PCMA	$Ca_{9.3}Bi_{0.7}(PO_4)_6O_2H_{1.09-\delta}Cu_{0.21}$								0.74(8)	0.21(2)					
B08C2-O2 Пепельный розовый $Ca_9Bi_{0.8}(PO_4)_6O_2H_{0.8-\delta}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{9.69}Bi_{0.71}(PO_4)_6O_2H_{1.09-\delta}Cu_{0.20}$	8.77	6.80	3.32	1.11	9.4362(4)	6.9205(3)	533.66(5)	0.71(1)	0.20(1)	4.442(1)				
B99C6 Коричневый $(Ca_9Bi_1)_{0.99}(PO_4)_6O_2H_{0.4-\delta}Cu_{0.6}$	P	$Ca_{8.26}Bi_{0.90}(PO_4)_6O_2H_{0.09-\delta}Cu_{0.17}$	5.92	4.62	2.79	1.24	9.4377(2)	6.9223(1)	533.96(2)	0.90(1)	0.17(1)	4.397(1)	3.23(4)	CuO		
B1C0 Белый $Ca_9Bi_1(PO_4)_6O_2H$	ПР	$Ca_{9.20}Bi_{0.80}(PO_4)_6O_2H_{1.20-\delta}$	6.06	3.94	3.54	4.29	9.4345(1)	6.9167(1)	533.17(1)	0.80(1)	-	4.401(1)	1.72(3)	$Ca_3(PO_4)_2$		
	P	$Ca_{9.20}Bi_{1.02}(PO_4)_6O_2H_{0.92-\delta}$	7.15	5.52	3.12	1.41	9.4400(1)	6.9190(1)	533.97(2)	1.02(1)	-	4.374(1)				
B1C1 Бледно-песочный $Ca_9Bi_1(PO_4)_6O_2H_{0.9-\delta}Cu_{0.1}$	P	$Ca_{9.01}Bi_{0.99}(PO_4)_6O_2H_{0.92-\delta}Cu_{0.12}$	7.41	5.42	3.02	1.34	9.4373(1)	6.9167(1)	533.49(2)	0.99(1)	0.12(1)	4.398(1)				
B1C2 Песочный $Ca_9Bi_1(PO_4)_6O_2H_{0.8-\delta}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{9.13}Bi_{0.87}(PO_4)_6O_2H_{1.00-\delta}Cu_{0.13}$	6.28	4.89	2.88	1.26	9.4357(1)	6.9188(1)	533.46(1)	0.87(1)	0.13(1)	4.414(1)				
	PCMA	$Ca_{8.9}Bi_{0.94}(PO_4)_{6.2}O_2H_{0.86-\delta}Cu_{0.2}$								0.97(2)	0.19(1)					
B1C2-O2 Желто-песочный $Ca_9Bi_1(PO_4)_6O_2H_{0.8-\delta}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{9.17}Bi_{0.83}(PO_4)_6O_2H_{1.00-\delta}Cu_{0.17}$	7.62	5.85	3.69	1.04	9.4364(1)	6.9260(2)	534.10(2)	0.83(1)	0.17(1)	4.394(1)				
B1C2-O2-900 Бледно-песочный $Ca_9Bi_1(PO_4)_6O_2H_{0.8-\delta}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{9.11}Bi_{0.89}(PO_4)_6O_2H_{1.10-\delta}Cu_{0.01}$	8.37	6.50	2.43	1.34	9.4343(3)	6.9111(2)	532.72(3)	0.89(1)	0.01(1)	4.412(1)				
B1C6 Темный бежевый $Ca_9Bi_1(PO_4)_6O_2H_{0.4-\delta}Cu_{0.6}$	ПР	$Ca_{9.19}Bi_{0.81}(PO_4)_6O_2H_{1.07-\delta}Cu_{0.12}$	3.91	2.61	2.26	2.80	9.4321(1)	6.9147(1)	532.75(1)	0.81(1)	0.12(1)	4.425(1)	0.94(3)	CuO		
	P	$Ca_{9.17}Bi_{0.83}(PO_4)_6O_2H_{0.99-\delta}Cu_{0.18}$	5.72	4.42	2.79	1.14	9.4346(1)	6.9232(1)	533.69(1)	0.83(1)	0.18(1)	4.414(1)	1.91(5)	CuO		
B2C0 Белый $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$	ПР	$Ca_{8.22}Bi_{1.78}(PO_4)_6O_2H_{0.22-\delta}$	5.01	3.11	2.68	3.77	9.4507(1)	6.9407(1)	536.86(1)	1.78(1)	-	4.242(1)				
	P	$Ca_{8.17}Bi_{1.93}(PO_4)_6O_2H_{0.17-\delta}$	6.01	4.68	2.80	1.23	9.4555(1)	6.9456(1)	537.79(1)	1.93(1)	-	4.234(1)				
B2C2 Серый $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2H_0Cu_{0.2}$	P	$Ca_{8.16}Bi_{1.84}(PO_4)_6O_2H_{0.11-\delta}Cu_{0.05}$	6.40	4.94	2.57	1.19	9.4480(1)	6.9427(1)	536.71(1)	1.84(1)	0.05(1)	4.252(1)				
	PCMA	$Ca_{7.9}Bi_{1.95}(PO_4)_{6.23}O_2H_0Cu_{0.1}$								1.95(1)	0.14(4)					
B2C2-O2 Серо-желтый $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2H_0Cu_{0.2}$	P	$Ca_{8.27}Bi_{1.73}(PO_4)_6O_2H_{0.27-\delta}Cu_0$	7.75	5.87	2.63	1.08	9.4473(2)	6.9443(1)	536.76(2)	1.73(1)	-	4.247(1)				
B2C2-O2-900 Светло-серый $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2H_0Cu_{0.2}$	P	$Ca_{8.26}Bi_{1.74}(PO_4)_6O_2H_{0.23-\delta}Cu_{0.03}$	6.54	5.07	2.86	1.30	9.4471(2)	6.9372(1)	536.18(2)	1.74(1)	0.03(1)	4.278(1)				
B2C6 Темно-серый $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2Cu_{0.6}$	ПР	$Ca_{8.31}Bi_{1.69}(PO_4)_6O_2H_{0.30-\delta}Cu_{0.01}$	4.79	2.93	2.37	3.58	9.4433(1)	6.9397(1)	535.94(1)	1.69(1)	0.01(1)	4.262(1)	11.20(3)	$Ca_3(PO_4)_2$	0.54(4)	CuO
	P	$Ca_{8.39}Bi_{1.61}(PO_4)_6O_2H_{0.39-\delta}$	7.50	5.74	3.40	1.44	9.4452(1)	6.9427(1)	536.39(1)	1.61(1)	-	4.252	4.13(5)	$Ca_3(PO_4)_2$		

Таблица П-2. Продолжение.

Образец, цвет и номинальный состав	МА	Установленный состав	<i>R</i> _{wp}	<i>R</i> _p	<i>R</i> _{F(all)}	<i>GOF</i>	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>d</i> , Å	Примесная фаза, масс.%		
E05C0 Белый Ca _{9.5} Eu _{0.5} (PO ₄) ₆ O ₂ H ₁	P	Ca _{9.50} Eu _{0.50} (PO ₄) ₆ O _{2.00} H _{1.5}	3.37	2.45	2.87	1.10	9.4095(2)	6.8750(1)	527.16(2)	0.5	-	4.599(1)	8.61(4)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	
E05C2 Бледно-лимонный Ca _{9.5} Eu _{0.5} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.3-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.50} Eu _{0.50} (PO ₄) ₆ O _{2.00} H _{1.33-δ} Cu _{0.17}	9.73	7.33	2.62	1.11	9.4333(3)	6.8974(2)	531.56(3)	0.5	0.17(1)	4.666(1)	9.30(3)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	
	PCMA	Ca _{9.9} Eu _{0.45} (PO ₄) _{5.7} O _{2.00} H _{1.43-δ} Cu _{0.12}								0.45(1)	0.12(1)				
E05C2-O2 Лимонный Ca _{9.5} Eu _{0.5} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.3-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.50} Eu _{0.50} (PO ₄) ₆ O _{2.00} H _{1.29-δ} Cu _{0.21}	9.40	7.14	2.92	1.08	9.4266(3)	6.9021(2)	531.16(3)	0.5	0.21(1)	4.650(1)	13.20(3)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	
E05C2-O2-900 Бледно-серый Ca _{9.5} Eu _{0.5} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.3-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.50} Eu _{0.50} (PO ₄) ₆ O _{2.00} H _{1.38-δ} Cu _{0.12}	9.19	7.08	2.52	1.35	9.4366(3)	6.8912(2)	531.44(3)	0.5	0.12(1)	4.678(1)	11.31(4)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	
E1C0 Белый Ca ₉ Eu ₁ (PO ₄) ₆ O ₂ H ₁	P	Ca _{9.00} Eu _{1.00} (PO ₄) ₆ O _{2.00}	3.30	2.39	2.74	1.26	9.4024(2)	6.8756(1)	526.40(2)	1.00	-	4.508(1)	17.43(5)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	
E1C2 Лимонный Ca ₉ Eu ₁ (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.8-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.00} Eu _{1.00} (PO ₄) ₆ O _{2.00} Cu _{0.16}	9.23	7.08	2.78	1.10	9.4270(3)	6.8975(2)	530.85(3)	1.00	0.16(1)	4.574(1)	10.12(4)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	
	PCMA	Ca _{9.2} Eu _{0.9} (PO ₄) _{5.9} O ₂ H _{1.43-δ} Cu _{0.12}								0.92(4)	0.12(1)				
E1C2-O2 Салатово-лимонный Ca ₉ Eu ₁ (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.8-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.00} Eu _{1.00} (PO ₄) ₆ O _{2.00} Cu _{0.15}	9.07	6.83	2.38	1.09	9.4214(3)	6.9019(2)	530.56(3)	1.00	0.15(1)	4.599(1)	11.50(6)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	
E1C2-O2-900 Бледно-серый Ca ₉ Eu ₁ (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.8-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.00} Eu _{1.00} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.88-δ} Cu _{0.11}	9.34	7.29	2.96	1.25	9.4262(4)	6.8882(3)	530.04(4)	1.00	0.11(1)	4.573(1)	10.31(4)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	
L05C0 Белый Ca _{9.5} La _{0.5} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.5}	P	Ca _{9.56} La _{0.44} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.56-δ}	10.02	7.34	2.95	1.55	9.4394(2)	6.8895(2)	531.62(2)	0.44(1)	-	4.604(1)	0.60(3)	La ₃ PO ₇	
L05C2 Розовый Ca _{9.5} La _{0.5} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.3-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.49} La _{0.51} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.25-δ} Cu _{0.24}	8.45	6.37	2.57	1.06	9.4519(3)	6.9169(2)	535.16(3)	0.51(1)	0.24(1)	4.693(1)	11.70(4)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.10(2) LaPO ₄
L05C2-O2 Розовый Ca _{9.5} La _{0.5} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.3-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.54} La _{0.46} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.27-δ} Cu _{0.28}	7.90	6.16	2.29	1.10	9.4370(3)	6.9047(2)	532.53(3)	0.46(1)	0.28(1)	4.597(1)	11.92(6)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.11(3) LaPO ₄
L05C6 Сиренево-кирпичный Ca _{9.5} La _{0.5} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.9-δ} Cu _{0.6}	P	Ca _{9.54} La _{0.46} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.27-δ} Cu _{0.28}	7.38	5.66	3.01	1.02	9.4553(3)	6.9229(2)	536.00(3)	0.48(1)	0.37(1)	4.678(1)	3.12(5)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	
L99C0 Белый (Ca ₉ La ₁) _{0.99} (PO ₄) ₆ O ₂ H ₁	P	Ca _{9.45} La _{0.55} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.45-δ}	4.45	3.12	3.86	1.53	9.4313(2)	6.8954(2)	531.17(2)	0.55(1)	-	4.492(1)	0.70(3)	La ₃ PO ₇	
L99C2 Светло-песочный (Ca ₉ La ₁) _{0.99} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.8-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.25} La _{0.75} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.01-δ} Cu _{0.24}	9.18	7.03	2.66	1.08	9.4646(3)	6.9213(3)	536.93(4)	0.75(1)	0.24(1)	4.582(1)	6.23(3)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2.90(3) LaPO ₄
L99C2-O2 Песочный (Ca ₉ La ₁) _{0.99} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.8-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.18} La _{0.82} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.98-δ} Cu _{0.20}	8.68	6.67	2.56	1.28	9.4463(2)	6.9118(2)	534.14(2)	0.82(1)	0.20(1)	4.509(1)	6.80(4)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2.80(3) LaPO ₄
L99C6 Хаки (Ca ₉ La ₁) _{0.99} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.4-δ} Cu _{0.6}	P	Ca _{9.17} La _{0.83} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.86-δ} Cu _{0.31}	8.01	6.27	3.44	1.10	9.4687(3)	6.9274(2)	537.87(3)	0.83(1)	0.31(1)	4.613(1)	3.91(2)	LaPO ₄	
L1C0 Белый Ca ₉ La ₁ (PO ₄) ₆ O ₂ H	ПП	Ca _{9.18} La _{0.82} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.18-δ}	4.71	3.20	2.68	3.25	9.4436(1)	6.9024(1)	533.10(1)	0.82(1)	-	4.483(1)			
	P	Ca _{9.23} La _{0.77} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{1.23-δ}	10.75	8.25	2.46	1.56	9.4448(3)	6.8998(3)	533.03(3)	0.77(1)	-	4.492(1)	2.20(4)	La ₃ PO ₇	
L1C2 Бледно-розовый Ca ₉ La ₁ (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.8-δ} Cu _{0.2}	P	Ca _{9.22} La _{0.78} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.99-δ} Cu _{0.23}	8.79	6.68	2.24	1.38	9.4512(3)	6.9078(2)	534.38(3)	0.78(1)	0.23(1)	4.509(1)	1.50(3)	La ₃ PO ₇	
	PCMA	Ca _{9.1} La _{0.9} (PO ₄) _{5.9} O ₂ H _{0.97-δ} Cu _{0.13}								0.93(4)	0.13(2)				
L1C6 Холодный розовый Ca ₉ La ₁ (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.4-δ} Cu _{0.6}	P	Ca _{9.08} La _{0.92} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.62-δ} Cu _{0.46}	6.03	4.56	2.27	1.02	9.4620(1)	6.9230(1)	536.78(1)	0.92(1)	0.46(1)	4.518(1)			
	PCMA	Ca _{9.2} La _{0.9} (PO ₄) _{5.9} O ₂ H _{0.5-δ} Cu _{0.6}								0.94(4)	0.58(5)				
L2C0 Белый Ca ₈ La ₂ (PO ₄) ₆ O ₂	ПП	Ca _{8.48} La _{1.52} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.48-δ}	2.47	1.77	2.40	1.90	9.4609(1)	6.9194(1)	536.37(1)	1.52(1)	-	4.369(1)	5.72(2)	LaPO ₄	
	P	Ca _{8.56} La _{1.44} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.56-δ}	8.70	6.41	1.90	1.30	9.4542(2)	6.9133(2)	535.12(2)	1.44(1)	-	4.366(1)	1.60(3)	La ₃ PO ₇	8.72(3) LaPO ₄
L2C2 Светло-серый Ca ₈ La ₂ (PO ₄) ₆ O ₂ H ₀ Cu _{0.2}	P	Ca _{8.52} La _{1.48} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.37-δ} Cu _{0.15}	7.04	5.27	2.03	1.23	9.4614(1)	6.9230(1)	536.71(1)	1.48(1)	0.15(1)	4.374(1)	4.10(2)	La ₃ PO ₇	3.40(3) LaPO ₄
L2C6 Серо-голубой Ca ₈ La ₂ (PO ₄) ₆ O ₂ H ₀ Cu _{0.6}	ПП	Ca _{8.21} La _{1.79} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.04-δ} Cu _{0.17}	2.83	1.93	2.42	2.14	9.4625(1)	6.9324(1)	537.56(1)	1.79(1)	0.17(1)	4.341(1)	1.71(3)	LaPO ₄	
	P	Ca _{8.26} La _{1.74} (PO ₄) ₆ O ₂ H _{0.10-δ} Cu _{0.16}	6.79	4.98	2.02	1.35	9.5655(2)	6.9315(1)	537.72(2)	1.74(1)	0.16(1)	4.342(1)	0.63(2)	La ₃ PO ₇	1.60(2) LaPO ₄

Таблица П-2. Продолжение.

Образец, цвет и номинальный состав	МА	Установленный состав	R_{wp}	R_p	$R_{F(all)}$	GOF	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	x	y	$d, \text{\AA}$	Примесная фаза, масс.%		
Li06C0 Белый $Ca_{10-z}Li_z(PO_4)_6O_{2-z}H_{1.4}Li_{0.6-z}$	ПР	$Ca_{9.94}Li_{0.06}(PO_4)_6O_{1.94}H_{1.56-\delta}Li_{0.38}$	4.15	2.32	2.99	3.33	9.4213(1)	6.8765(1)	528.60(1)	0.44(1)	-	4.679(1)			
	P	$Ca_{9.90}Li_{0.10}(PO_4)_6O_{1.90}H_{1.57-\delta}Li_{0.33}$	10.10	6.99	2.18	1.20	9.4235(1)	6.8787(1)	529.01(1)	0.43(1)	-	4.688(1)			
	ИСП-МС	$Ca_{10.1}(PO_4)_{5.9}O_2H_{2-\delta}Li_{0.45}$	0.41(5)												
Li06C2 Розовый $Ca_{10-z}Li_z(PO_4)_6O_{2-z}H_{1.2-\delta}Li_{0.6-z}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.11-\delta}Li_{0.48}Cu_{0.21}$	7.71	5.84	2.72	1.17	9.4345(1)	6.8816(1)	530.46(1)	0.48(1)	0.21(1)	4.696(1)			
Li06C2-O2 Белый $Ca_{10-z}Li_z(PO_4)_6O_{2-z}H_{1.2-\delta}Li_{0.6-z}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{9.84}Li_{0.16}(PO_4)_6O_{1.84}H_{0.33-\delta}Li_{0.48}Cu_{0.24}$	8.37	6.40	3.00	1.11	9.4201(2)	6.8817(2)	528.86(3)	0.64(1)	0.24(1)	4.659(1)			
Li06C6 Винный $Ca_{10-z}Li_z(PO_4)_6O_{2-z}H_{0.8-\delta}Li_{0.6-z}Cu_{0.6}$	ПР	$Ca_{9.90}Li_{0.10}(PO_4)_6O_{1.90}H_{1.10-\delta}Li_{0.33}Cu_{0.57}$	3.96	2.44	2.36	3.12	9.4370(1)	6.9044(1)	532.50(1)	0.42(1)	0.57(1)	4.716(1)			
	P	$Ca_{10}Li_0(PO_4)_6O_2H_{1.02-\delta}Li_{0.42}Cu_{0.56}$	6.50	4.94	1.83	1.02	9.4407(2)	6.9063(1)	533.07(2)	0.42(1)	0.56(1)	4.722(1)			
	ИСП-МС	$Ca_{10.1}(PO_4)_{5.9}O_2H_{2-\delta}Li_{0.46}Cu_{0.63}$	0.42(5) 0.64(1)												
Li2C0 Белый $Ca_{10-z}Li_z(PO_4)_6O_{2-z}Li_{2-z}$	ПР	$Ca_{9.92}Li_{0.08}(PO_4)_6O_{1.92}H_{1.51-\delta}Li_{0.41}$	3.77	2.39	2.85	3.17	9.4160(1)	6.8772(1)	528.05(1)	0.49(1)	-	4.647(1)	5.50(3)	$Ca_3(PO_4)_2$	
	P	$Ca_{9.86}Li_{0.14}(PO_4)_6O_{1.86}H_{1.52-\delta}Li_{0.34}$	10.65	7.71	3.55	1.41	9.4182(1)	6.8803(1)	528.53(1)	0.48(1)	-	4.667(1)			
	ИСП-МС	$Ca_{10.1}(PO_4)_{5.9}O_2H_{2-\delta}Li_{0.50}$	0.46(6) -												
Li2C2 Персиковый $Ca_{10-z}Li_z(PO_4)_6O_{2-z}Li_{0.6-z}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{10}(PO_4)_6O_2H_{1.13-\delta}Li_{0.62}Cu_{0.25}$	8.45	6.52	3.74	1.15	9.4314(2)	6.8845(2)	530.35(2)	0.62(1)	0.25(1)	4.697(1)			
Li2C2-O2 Белый $Ca_{10-z}Li_z(PO_4)_6O_{2-z}Li_{0.6-z}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{9.87}Li_{0.13}(PO_4)_6O_{1.87}H_{1.07-\delta}Li_{0.54}Cu_{0.27}$	8.39	6.35	3.25	1.16	9.4152(2)	6.8935(2)	529.21(2)	0.67(1)	0.27(1)	4.645(1)			
Li2C6 Песочный $Ca_{10-z}Li_z(PO_4)_6O_{2-z}Li_{2-z}Cu_{0.6}$	ПР	$Ca_{9.86}Li_{0.14}(PO_4)_6O_{1.86}H_{1.00-\delta}Li_{0.29}Cu_{0.57}$	3.95	2.45	2.26	3.12	9.4375(1)	6.9009(1)	532.30(1)	0.43(1)	0.57(1)	4.692(1)	3.08(2)	$Ca_3(PO_4)_2$	
	P	$Ca_{9.77}Li_{0.23}(PO_4)_6O_{1.77}H_{0.53-\delta}Li_{0.24}Cu_{0.63}$	5.87	4.59	3.42	1.12	9.4410(2)	6.9056(2)	533.05(2)	0.47(1)	0.63(1)	4.696(1)	3.11(3)	$Ca_3(PO_4)_2$	
	ИСП-МС	$Ca_{10.0}(PO_4)_{5.9}O_2H_{2-\delta}Li_{0.47}Cu_{0.63}$	0.43(6) 0.64(1)												
Y1C0 Белый $Ca_9Y_1(PO_4)_6O_2H_1$	P	$Ca_{8.98}Y_{1.02}(PO_4)_6O_2H_{0.98-\delta}$	8.81	6.47	2.32	1.64	9.3943(1)	6.8640(1)	524.59(1)	1.02(1)	-	4.526(1)	2.31(3)	$Ca_3(PO_4)_2$	1.62(6) Y_2O_3
Y1C2 Бледный хаки $Ca_9Y_1(PO_4)_6O_2H_{0.8-\delta}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{9.26}Y_{0.74}(PO_4)_6O_2H_{1.04-\delta}Cu_{0.22}$	7.05	5.11	1.71	1.42	9.4018(2)	6.8716(1)	526.03(2)	0.74(1)	0.22(1)	4.550(1)	1.80(5)	Y_2O_3	
	РСМА	$Ca_{9.4}Y_{0.7}(PO_4)_{5.9}O_2H_{1.03-\delta}Cu_{0.27}$	0.66(5) 0.27(3)												
Y1C2-O2 Бледно-розовый $Ca_9Y_1(PO_4)_6O_2H_{0.8-\delta}Cu_{0.2}$	P	$Ca_{9.21}Y_{0.79}(PO_4)_6O_2H_{0.93-\delta}Cu_{0.28}$	9.09	6.87	2.20	1.25	9.3962(3)	6.8707(3)	525.34(3)	0.79(1)	0.28(1)	4.516(1)	27.81(2)	$Ca_3(PO_4)_2$	2.15(4) Y_2O_3
Y1C6 Хаки $Ca_9Y_1(PO_4)_6O_2H_{0.4-\delta}Cu_{0.6}$	P	$Ca_{9.30}Y_{0.70}(PO_4)_6O_2H_{0.79-\delta}Cu_{0.51}$	4.98	3.81	1.57	1.14	9.4138(1)	6.8875(1)	528.60(1)	0.70(1)	0.51(1)	4.550(1)	1.83(6)	Y_2O_3	
	РСМА	$Ca_{9.1}Y_{0.62}(PO_4)_{6.2}O_2H_{0.75-\delta}Cu_{0.63}$	0.62(2) 0.63(3)												

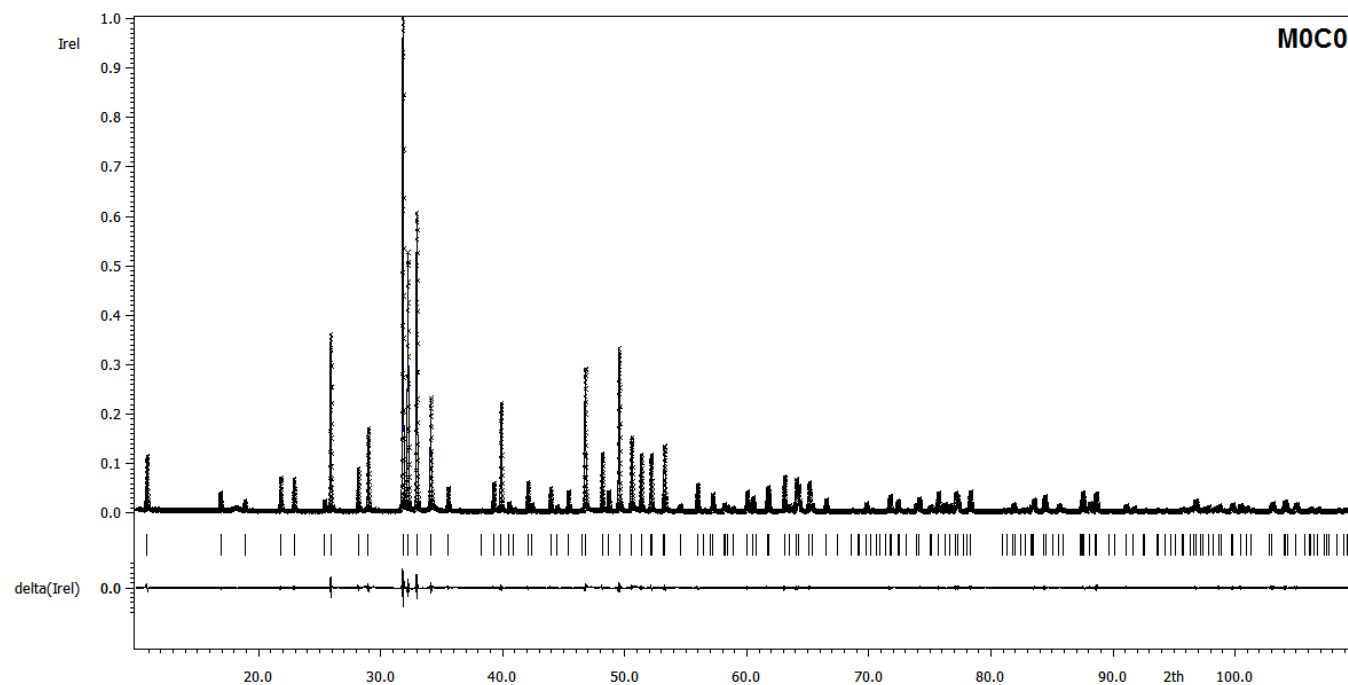


Рисунок П-1. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}_{1-\delta})_2$

Таблица П-3. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}_{1-\delta})_2$.

Позиция	a_i	x	y	z	U_{iso}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0012(2)	0.0230(4)	0.0239(5)	0.0239(5)	0.0213(8)	0.0119(3)	0	0
Ca2	6h	1	0.2457(1)	0.9924(1)	0.25	0.0223(5)	0.0246(7)	0.0208(6)	0.0222(7)	0.0120(6)	0	0
P1	6h	1	0.3980(2)	0.3681(1)	0.25	0.0214(7)	0.0239(8)	0.0198(9)	0.0195(9)	0.0102(6)	0	0
O1	6h	1	0.3271(3)	0.4836(4)	0.25	0.0257(5)						
O2	6h	1	0.5855(3)	0.4641(4)	0.25	0.0257(5)						
O3	12i	1	0.3414(3)	0.2569(3)	0.0711(3)	0.0257(5)						
O4	4e	0.5	0	0	0.1891(8)	0.0257(5)						

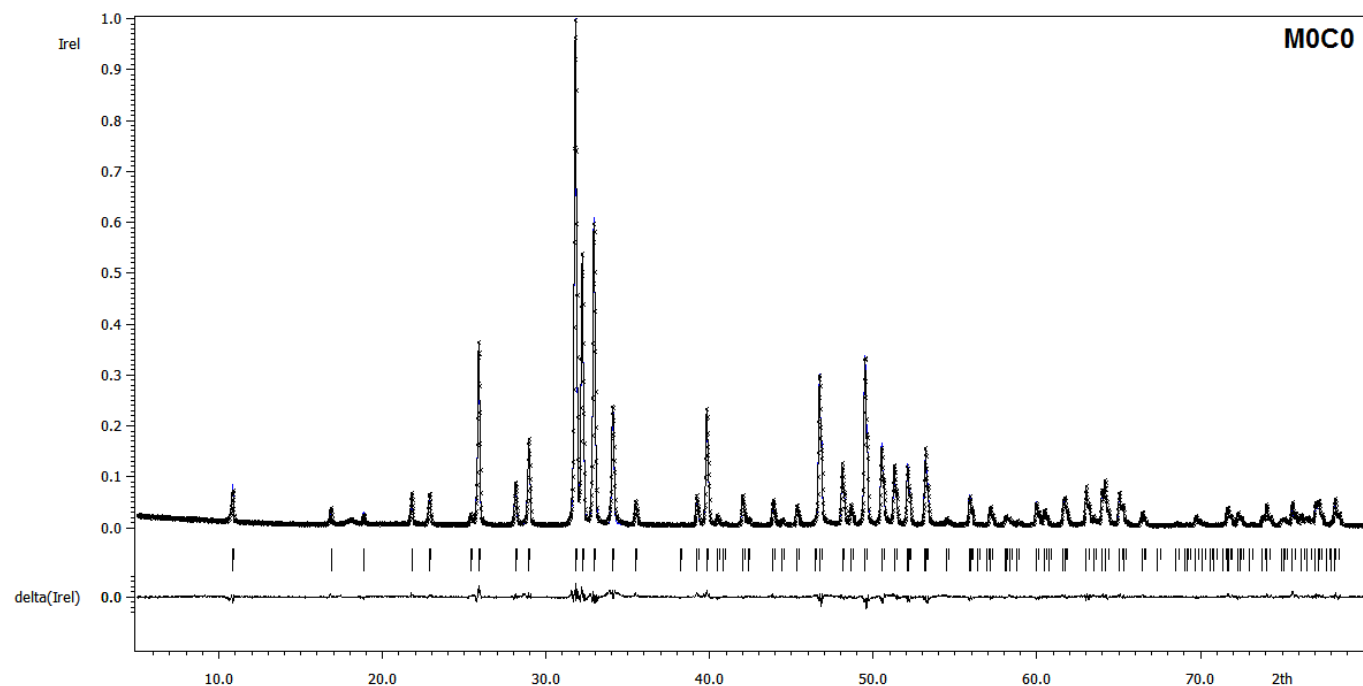


Рисунок П-2. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}_{1-\delta})_2$.

Таблица П-4. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}_{1-\delta})_2$.

Позиция		a_i	x	y	z	U_{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0010(3)	0.0409(9)
Ca2	6h	1	0.2457(2)	0.9930(2)	0.25	0.0427(8)
P1	6h	1	0.3979(3)	0.3677(3)	0.25	0.0387(9)
O1	6h	1	0.3284(5)	0.4822(5)	0.25	0.0415(11)
O2	6h	1	0.5838(5)	0.4643(5)	0.25	0.0415(11)
O3	12i	1	0.3401(4)	0.2556(4)	0.0706(4)	0.0415(11)
O4	4e	0.4829	0	0	0.1947(14)	0.0415(11)

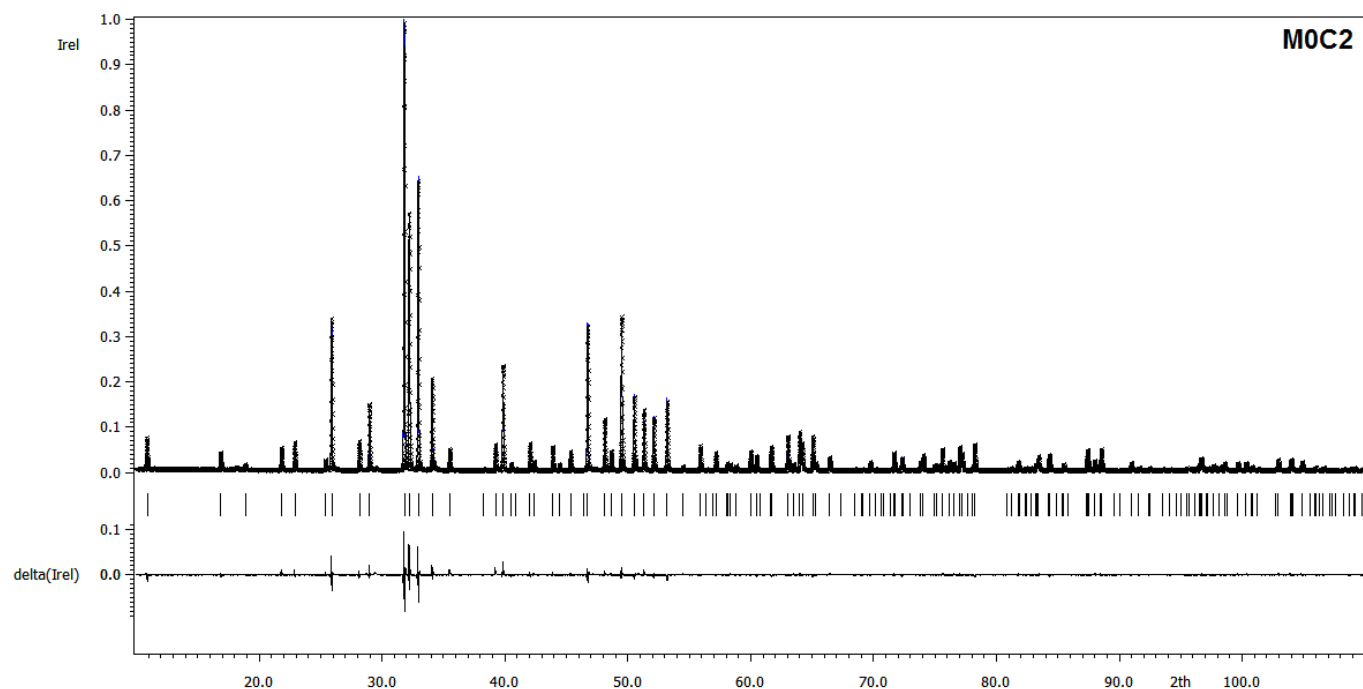


Рисунок П-3. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.79-\delta}\text{Cu}_{0.21}$.

Таблица П-5. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.79-\delta}\text{Cu}_{0.21}$.

Позиция		<i>a</i> i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0016(2)	0.0199(5)	0.0211(6)	0.0211(6)	0.0173(9)	0.0106(3)	0	0
Ca2	6h	1	0.2465(1)	0.9925(2)	0.25	0.0195(6)	0.0220(8)	0.0177(8)	0.0188(8)	0.0098(7)	0	0
P1	6h	1	0.3985(2)	0.3681(2)	0.25	0.0176(8)	0.0210(9)	0.0161(10)	0.0167(10)	0.0100(7)	0	0
O1	6h	1	0.3284(4)	0.4846(4)	0.25	0.0228(6)						
O2	6h	1	0.5856(4)	0.4636(4)	0.25	0.0228(6)						
O3	12i	1	0.3429(3)	0.2579(3)	0.0702(3)	0.0228(6)						
O4	4e	0.5	0	0	0.1965(9)	0.0228(6)						
Cu0	2e	0.107(3)	0	0	0	0.0228(6)						

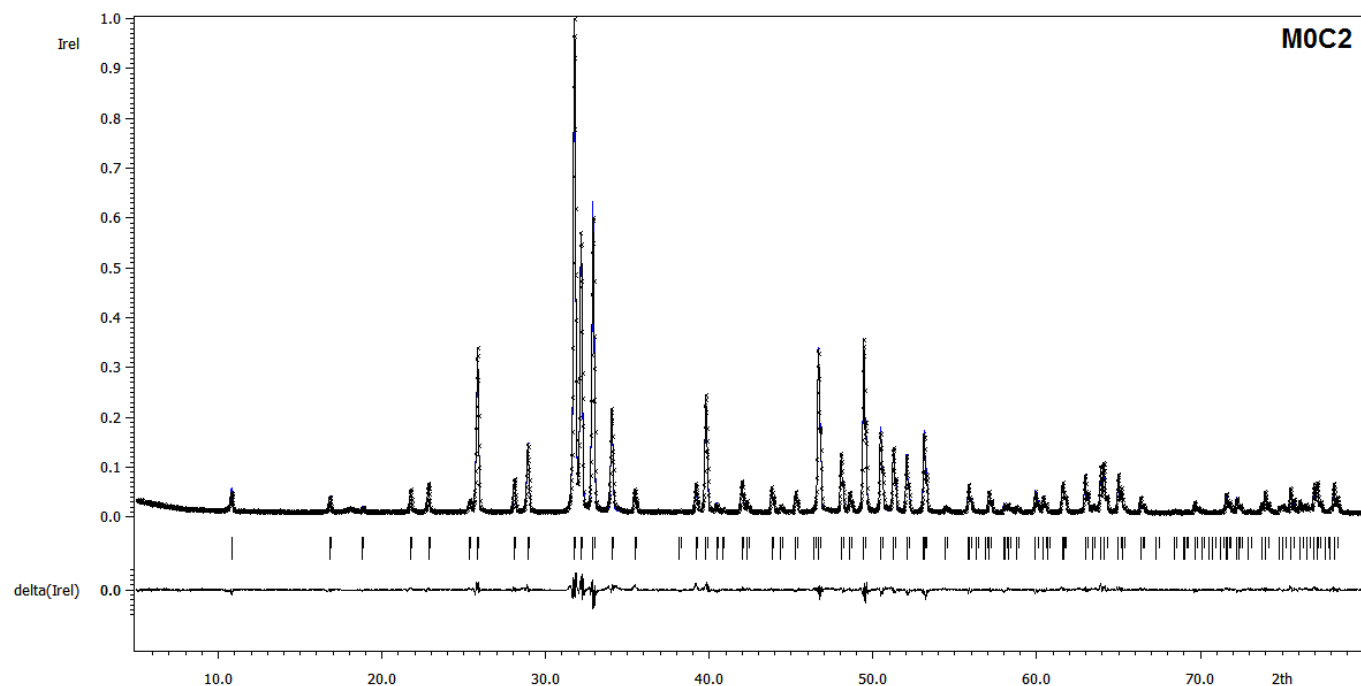


Рисунок П-4. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.82-d}\text{Cu}_{0.18}$.

Таблица П-6. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.82-d}\text{Cu}_{0.18}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0013(4)	0.0410(10)
Ca2	6h	1	0.2461(2)	0.9926(3)	0.25	0.0407(10)
P1	6h	1	0.3986(3)	0.3673(3)	0.25	0.0377(10)
O1	6h	1	0.3298(5)	0.4843(5)	0.25	0.0405(12)
O2	6h	1	0.5843(6)	0.4634(6)	0.25	0.0405(12)
O3	12i	1	0.3417(4)	0.2564(4)	0.0710(4)	0.0405(12)
O4	4e	0.5	0	0	0.1952(15)	0.0405(12)
Cu1	2e	0.091(3)	0	0	0	0.0405(12)

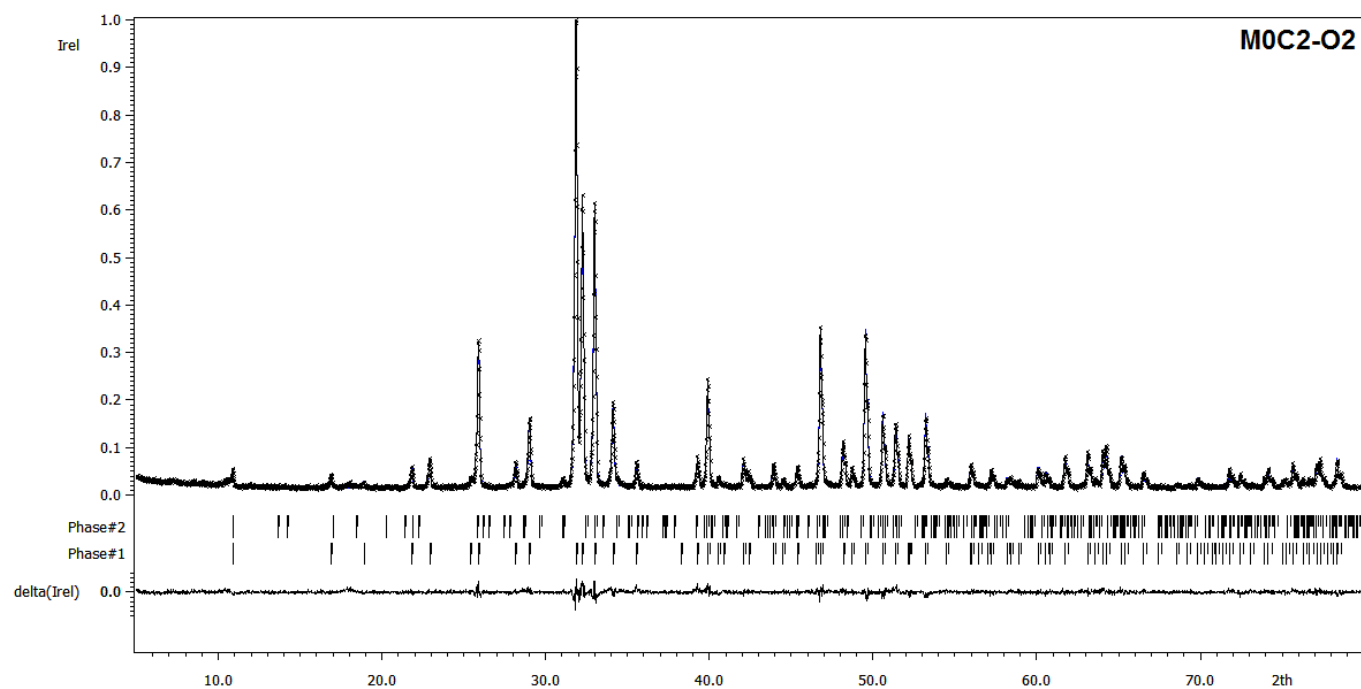


Рисунок П-5. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.78-\delta}\text{Cu}_{0.22}$.

Таблица П-7. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.78-\delta}\text{Cu}_{0.22}$.

Позиция		a_i	x	y	z	U_{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0016(9)	0.020(3)
Ca2	6h	1	0.2442(5)	0.9924(6)	0.25	0.021(3)
P1	6h	1	0.3980(6)	0.3683(6)	0.25	0.018(3)
O1	6h	1	0.3282(12)	0.4832(12)	0.25	0.021(4)
O2	6h	1	0.5838(13)	0.4642(13)	0.25	0.021(4)
O3	12i	1	0.3427(9)	0.2575(10)	0.0710(11)	0.021(4)
O4	4e	0.41(2)	0	0	0.178(4)	0.021(4)
Cu0	2e	0.108(8)	0	0	0	0.021(4)

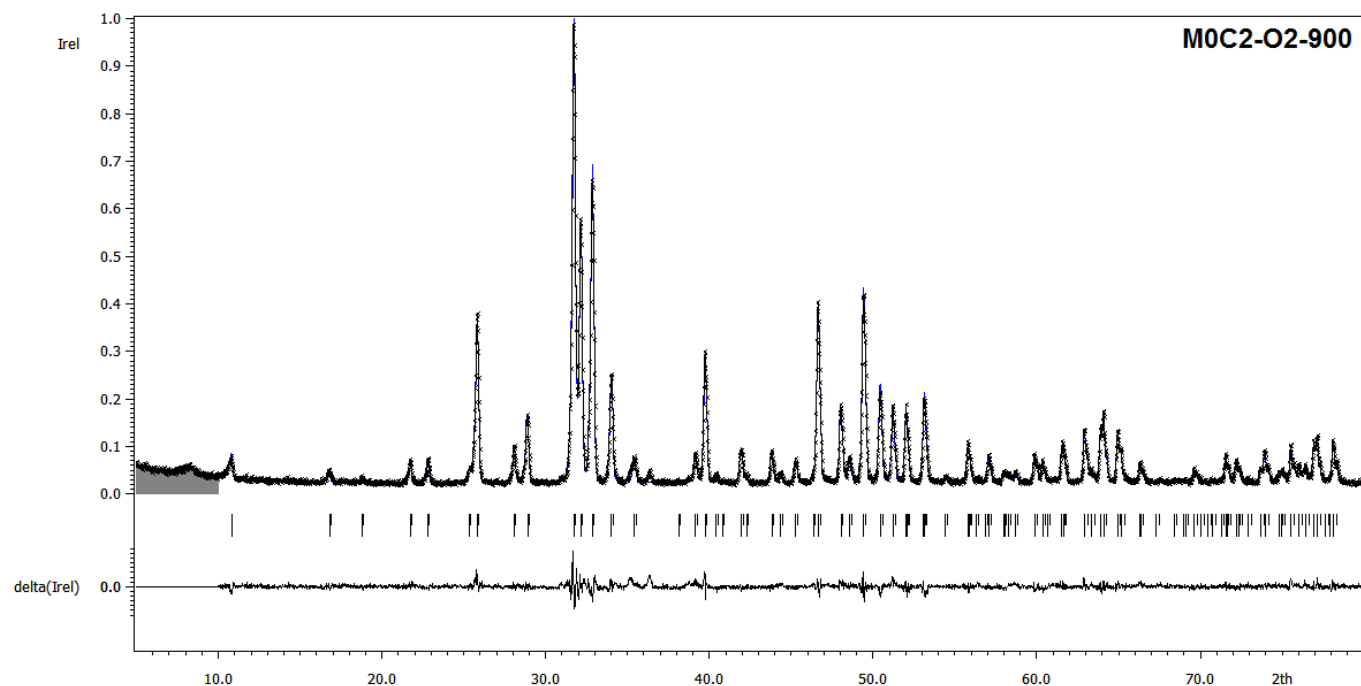


Рисунок П-6. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.89-\delta}\text{Cu}_{0.11}$.

Таблица П-8. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.89-\delta}\text{Cu}_{0.11}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0026(6)	0.0213(15)
Ca2	6h	1	0.2483(3)	0.9938(4)	0.25	0.0220(15)
P1	6h	1	0.3984(4)	0.3675(4)	0.25	0.0204(15)
O1	6h	1	0.3278(8)	0.4862(8)	0.25	0.0193(18)
O2	6h	1	0.5865(8)	0.4645(8)	0.25	0.0193(18)
O3	12i	1	0.3402(6)	0.2570(6)	0.0755(7)	0.0193(18)
O4	4e	0.5	0	0	0.205(2)	0.0193(18)
Cu0	2e	0.055(5)	0	0	0	0.0193(18)

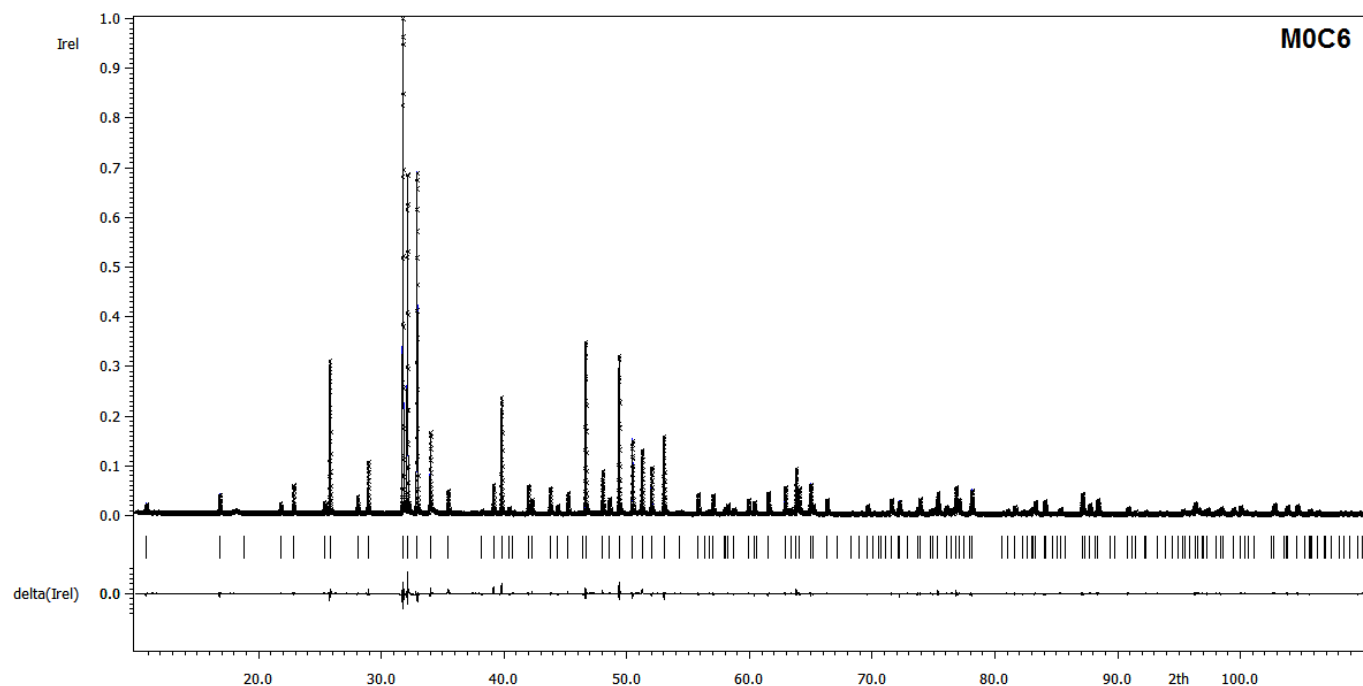


Рисунок П-7. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.43-\delta}\text{Cu}_{0.57}$.

Таблица П-9. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.43-\delta}\text{Cu}_{0.57}$.

Позиция	<i>a</i> i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> iso	<i>U</i> 11	<i>U</i> 22	<i>U</i> 33	<i>U</i> 12	<i>U</i> 13	<i>U</i> 23	
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0018(2)	0.0216(5)	0.0232(6)	0.0232(6)	0.0186(9)	0.0116(3)	0	0
Ca2	6h	1	0.2479(1)	0.9929(2)	0.25	0.0221(6)	0.0233(8)	0.0203(8)	0.0223(8)	0.0107(7)	0	0
P1	6h	1	0.3993(2)	0.3685(2)	0.25	0.0200(8)	0.0235(9)	0.0174(10)	0.0196(9)	0.0107(7)	0	0
O1	6h	1	0.3287(4)	0.4847(4)	0.25	0.0241(6)						
O2	6h	1	0.5868(4)	0.4638(4)	0.25	0.0241(6)						
O3	12i	1	0.3449(3)	0.2589(3)	0.0704(3)	0.0241(6)						
O4	4e	0.5	0	0	0.2029(10)	0.0241(6)						
Cu0	2e	0.287(3)	0	0	0	0.0241(6)						

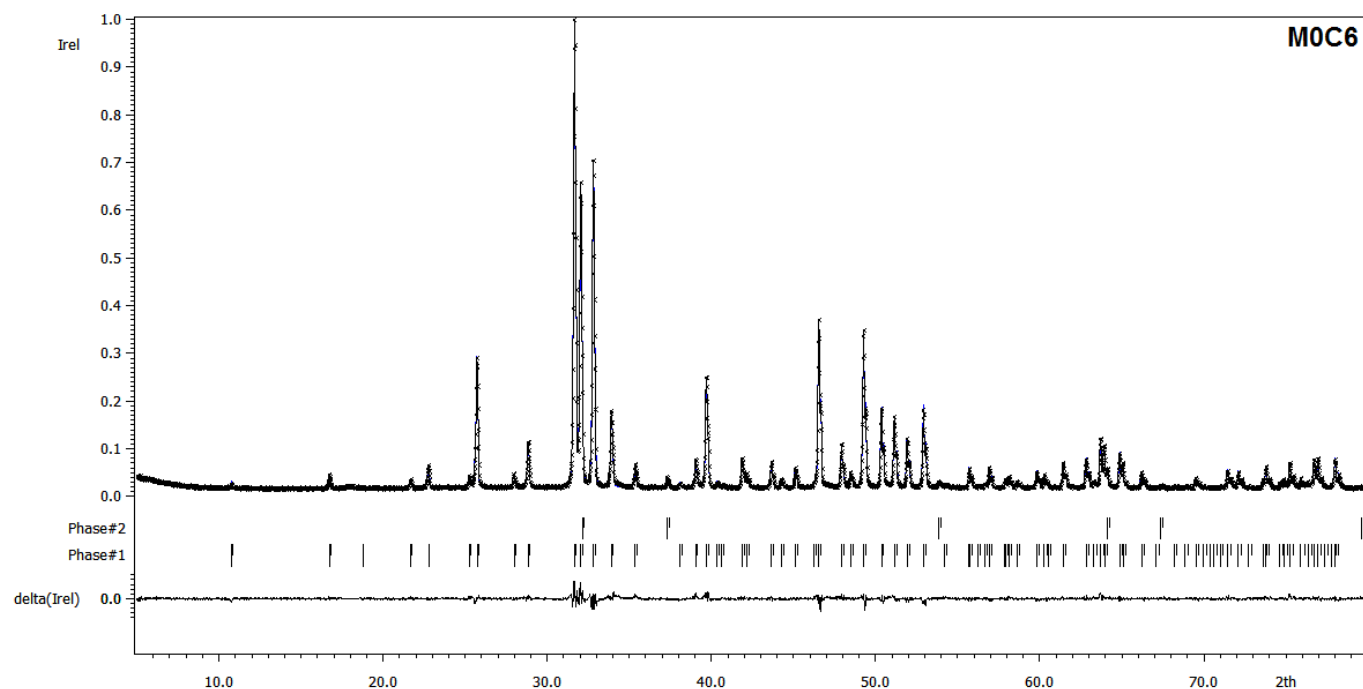


Рисунок П-8. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.44-\delta}\text{Cu}_{0.56}$.

Таблица П-10. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.44-\delta}\text{Cu}_{0.56}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0027(4)	0.0367(14)
Ca2	6h	1	0.2479(2)	0.9926(3)	0.25	0.0343(14)
P1	6h	1	0.4005(3)	0.3691(3)	0.25	0.0323(13)
O1	6h	1	0.3292(6)	0.4831(6)	0.25	0.0335(16)
O2	6h	1	0.5842(6)	0.4643(7)	0.25	0.0335(16)
O3	12i	1	0.3444(4)	0.2589(5)	0.0697(5)	0.0335(16)
O4	4e	0.483(9)	0	0	0.209(3)	0.0335(16)
Cu1	2e	0.282(4)	0	0	0	0.0335(16)

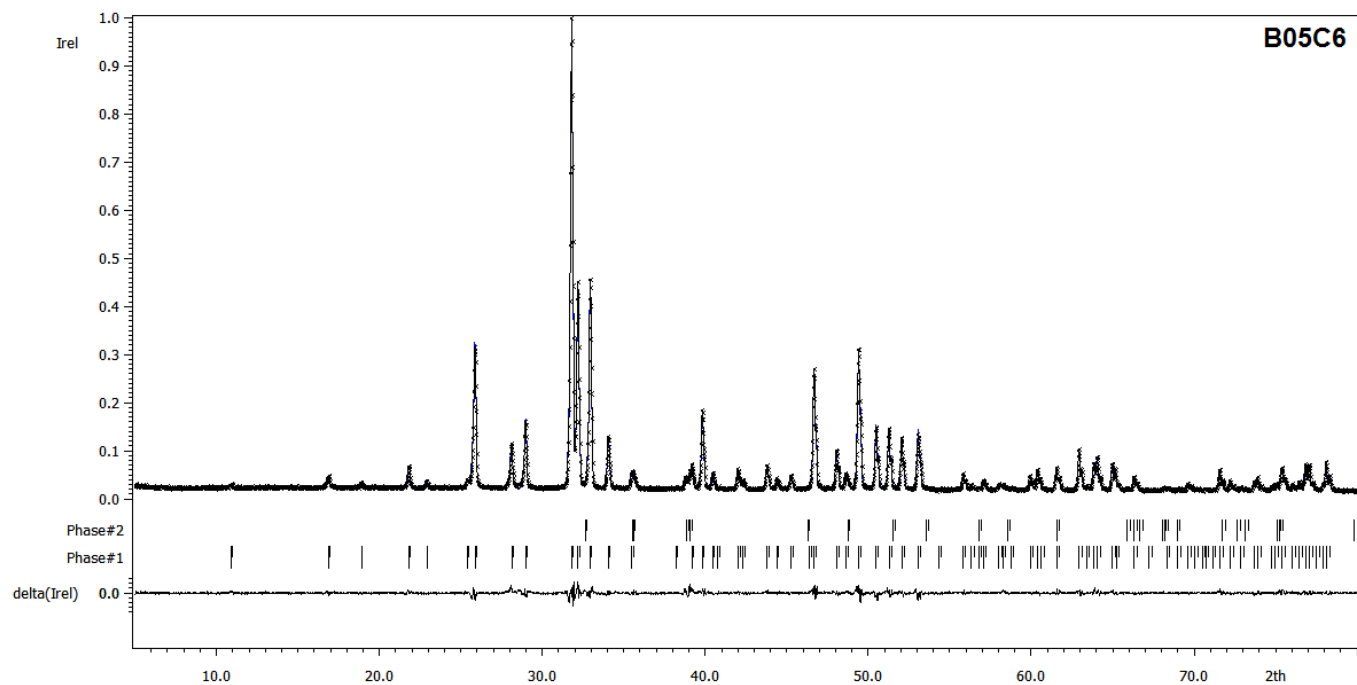


Рисунок П-9. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.63}\text{Bi}_{0.37}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.38-\delta}\text{Cu}_{0.25}$.

Таблица П-11. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.63}\text{Bi}_{0.37}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.38-\delta}\text{Cu}_{0.25}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0021(11)	0.005(3)
Ca2	6h	0.938(5)	0.2380(4)	0.9936(6)	0.25	0.007(3)
Bi2	6h	0.062(5)	0.2380(4)	0.9936(6)	0.25	0.007(3)
P1	6h	1	0.3990(7)	0.3688(6)	0.25	0.003(3)
O1	6h	1	0.3332(14)	0.4875(14)	0.25	0.009(3)
O2	6h	1	0.5883(16)	0.4642(15)	0.25	0.009(3)
O3	12i	1	0.3441(9)	0.2591(11)	0.0717(12)	0.009(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.201(5)	0.009(3)
Cu1	2e	0.126(8)	0	0	0	0.009(3)

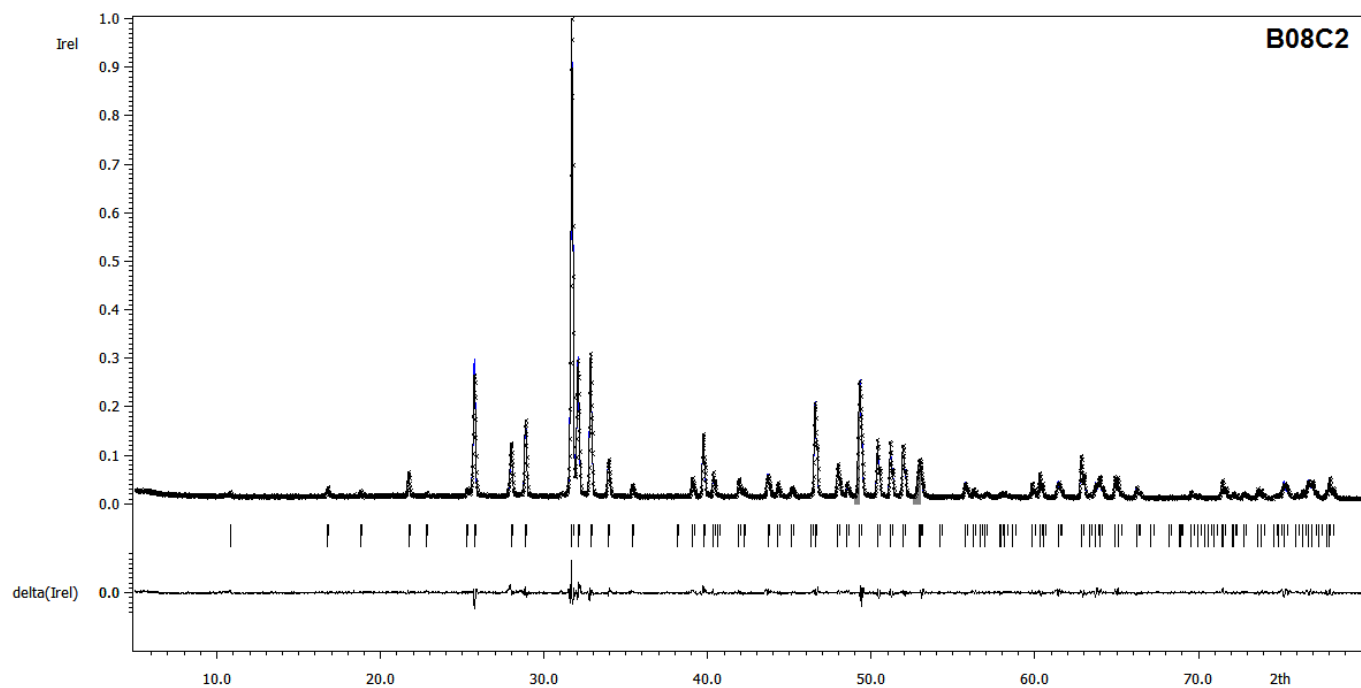


Рисунок П-10. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.69}\text{Bi}_{0.71}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.09-\delta}\text{Cu}_{0.20}$.

Таблица П-12. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.69}\text{Bi}_{0.71}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.09-\delta}\text{Cu}_{0.20}$.

Позиция		ai	x	y	z	U_{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0024(8)	0.030(2)
Ca2	6h	0.875(4)	0.2333(3)	0.9956(4)	0.25	0.0325(19)
Bi2	6h	0.125(4)	0.2333(3)	0.9956(4)	0.25	0.0325(19)
P1	6h	1	0.3983(5)	0.3683(5)	0.25	0.021(2)
O1	6h	1	0.3326(10)	0.4894(10)	0.25	0.026(2)
O2	6h	1	0.5840(12)	0.4593(12)	0.25	0.026(2)
O3	12i	1	0.3426(7)	0.2588(8)	0.0692(10)	0.026(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.208(3)	0.026(2)
Cu1	2e	0.077(6)	0	0	0	0.026(2)

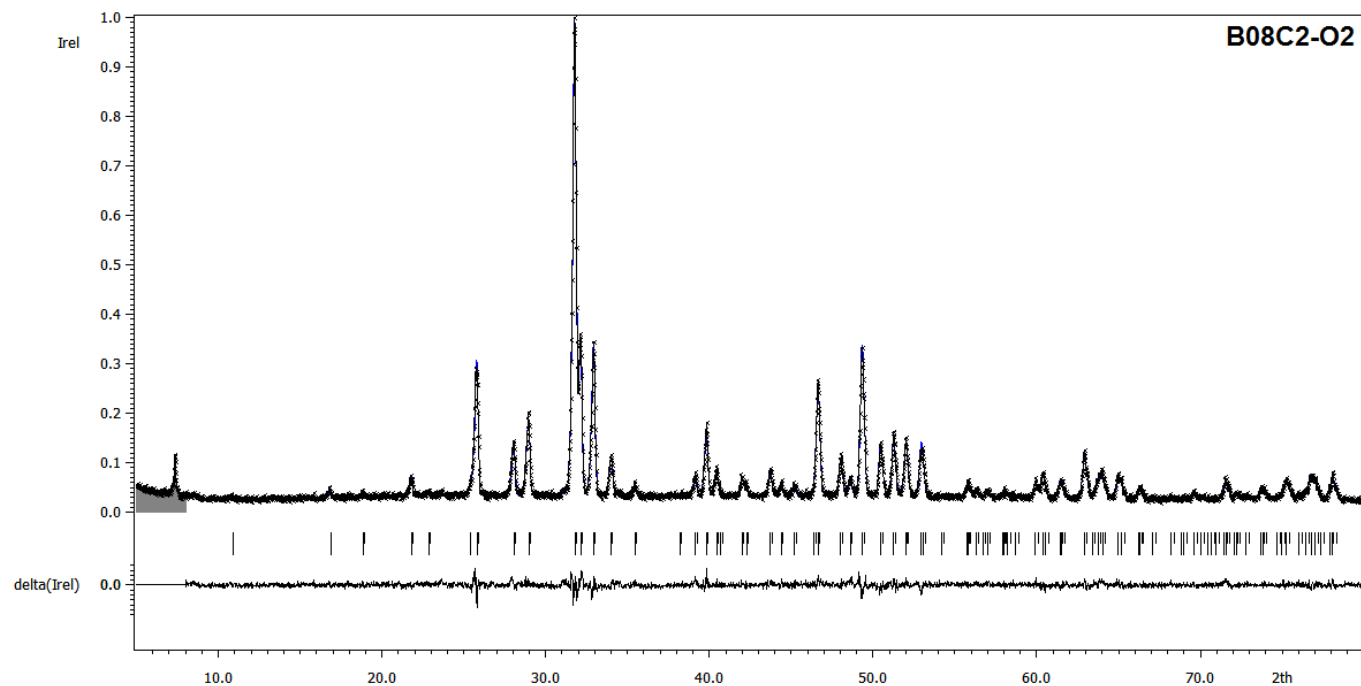


Рисунок П-11. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.69}\text{Bi}_{0.71}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.09-\delta}\text{Cu}_{0.20}$.

Таблица П-13. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.69}\text{Bi}_{0.71}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.09-\delta}\text{Cu}_{0.20}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0012(12)	0.020(3)
Ca2	6h	0.881(6)	0.2329(4)	0.9952(6)	0.25	0.031(3)
Bi2	6h	0.119(6)	0.2329(4)	0.9952(6)	0.25	0.031(3)
P1	6h	1	0.3968(8)	0.3677(7)	0.25	0.022(3)
O1	6h	1	0.3349(15)	0.4898(15)	0.25	0.024(4)
O2	6h	1	0.5787(17)	0.4557(17)	0.25	0.024(4)
O3	12i	1	0.3421(10)	0.2579(11)	0.0735(13)	0.024(4)
O4	4e	0.5	0	0	0.297(4)	0.024(4)
Cu0	2e	0.099(9)	0	0	0	0.024(4)

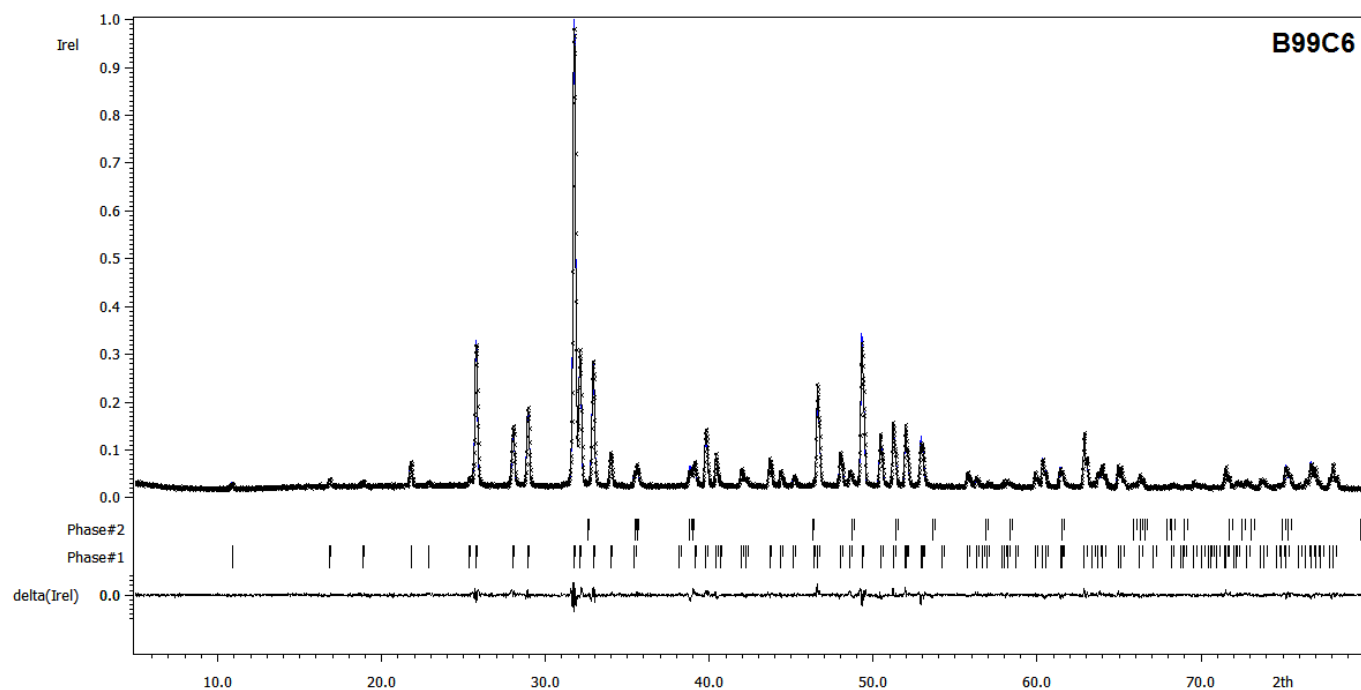


Рисунок П-12. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{8.26}\text{Bi}_{0.90}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.09-\delta}\text{Cu}_{0.17}$

Таблица П-14. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.26}\text{Bi}_{0.90}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.09-\delta}\text{Cu}_{0.17}$

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0020(8)	0.0243(17)
Ca2	6h	0.850(4)	0.2308(3)	0.9958(4)	0.25	0.0266(18)
Bi2	6h	0.150(4)	0.2308(3)	0.9958(4)	0.25	0.0266(18)
P1	6h	1	0.3981(6)	0.3698(5)	0.25	0.0228(19)
O1	6h	1	0.3360(11)	0.4911(10)	0.25	0.021(2)
O2	6h	1	0.5871(12)	0.4625(12)	0.25	0.021(2)
O3	12i	1	0.3407(7)	0.2569(8)	0.0750(9)	0.021(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.217(4)	0.021(2)
Cu	2e	0.083(5)	0	0	0	0.021(2)

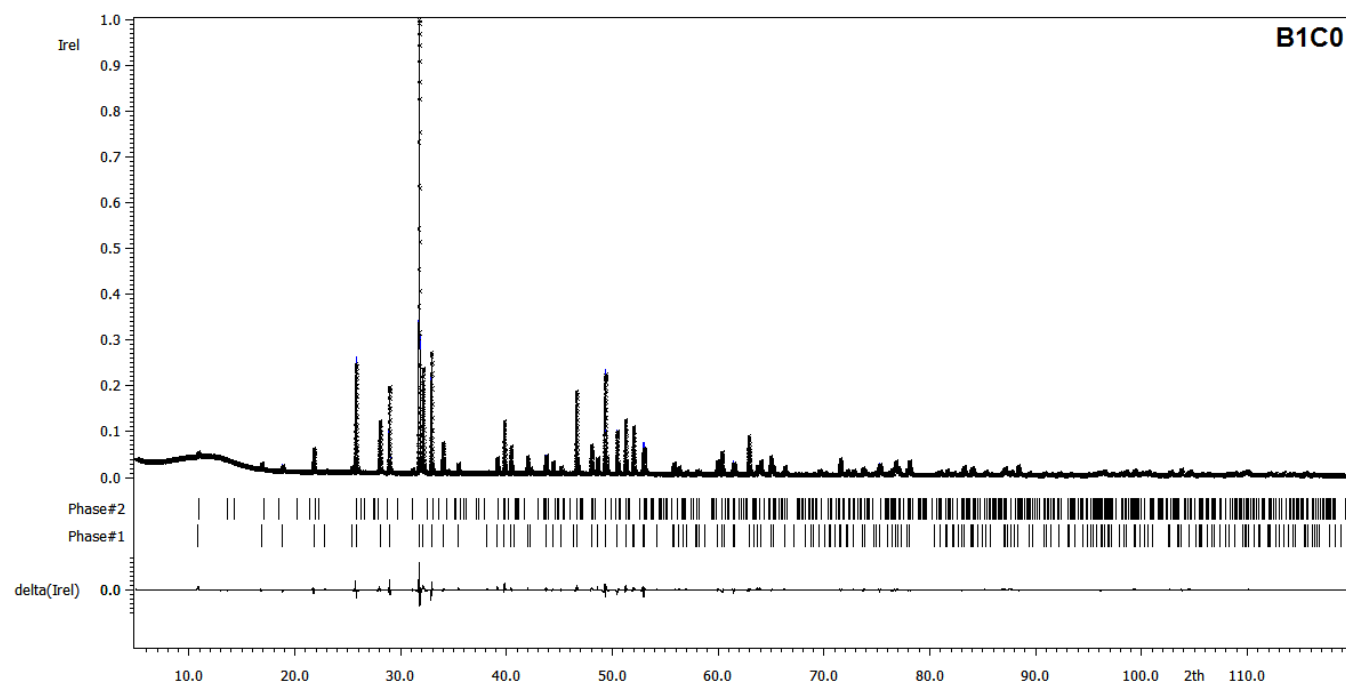


Рисунок П-13. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{9.20}\text{Bi}_{0.80}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.20-\delta}$.

Таблица П-15. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.20}\text{Bi}_{0.80}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.20-\delta}$.

Позиция		a_i	x	y	z	U_{iso}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0031(4)	0.0193(5)	0.0208(6)	0.0208(6)	0.0161(10)	0.0104(3)	0	0
Ca2	6h	0.867(2)	0.2306(1)	0.9949(2)	0.25	0.0247(5)	0.0329(8)	0.0147(6)	0.0191(6)	0.0065(6)	0	0
Bi2	6h	0.133(2)	0.2306(1)	0.9949(2)	0.25	0.0247(5)	0.0329(8)	0.0147(6)	0.0191(6)	0.0065(6)	0	0
P1	6h	1	0.3999(2)	0.3705(2)	0.25	0.0197(8)	0.0232(11)	0.0115(10)	0.0228(11)	0.0074(7)	0	0
O1	6h	1	0.3319(4)	0.4890(5)	0.25	0.0178(12)						
O2	6h	1	0.5856(5)	0.4633(6)	0.25	0.0273(13)						
O3	12i	1	0.3421(3)	0.2591(4)	0.0720(5)	0.0272(10)						
O4	4e	0.480(8)	0	0	0.2014(14)	0.027(3)						

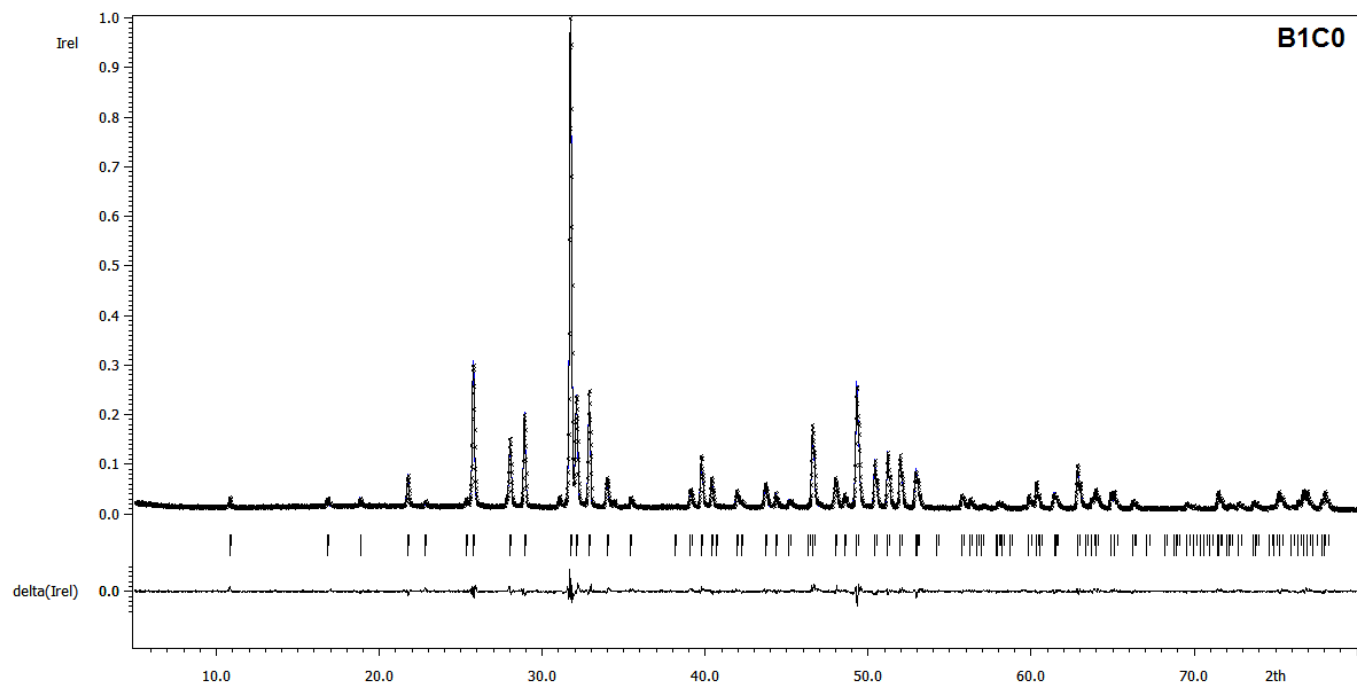


Рисунок П-14. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.20}\text{Bi}_{1.02}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.92-\delta}$.

Таблица П-16. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.20}\text{Bi}_{1.02}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.92-\delta}$.

Позиция		ai	x	y	z	U_{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0029(9)	0.0297(19)
Ca2	6h	0.829(4)	0.2300(2)	0.9966(4)	0.25	0.0317(17)
Bi2	6h	0.171(4)	0.2300(2)	0.9966(4)	0.25	0.0317(17)
P1	6h	1	0.3999(6)	0.3695(5)	0.25	0.023(2)
O1	6h	1	0.3337(10)	0.4891(9)	0.25	0.024(2)
O2	6h	1	0.5872(11)	0.4625(11)	0.25	0.024(2)
O3	12i	1	0.3420(6)	0.2591(7)	0.0716(9)	0.024(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.207(3)	0.024(2)

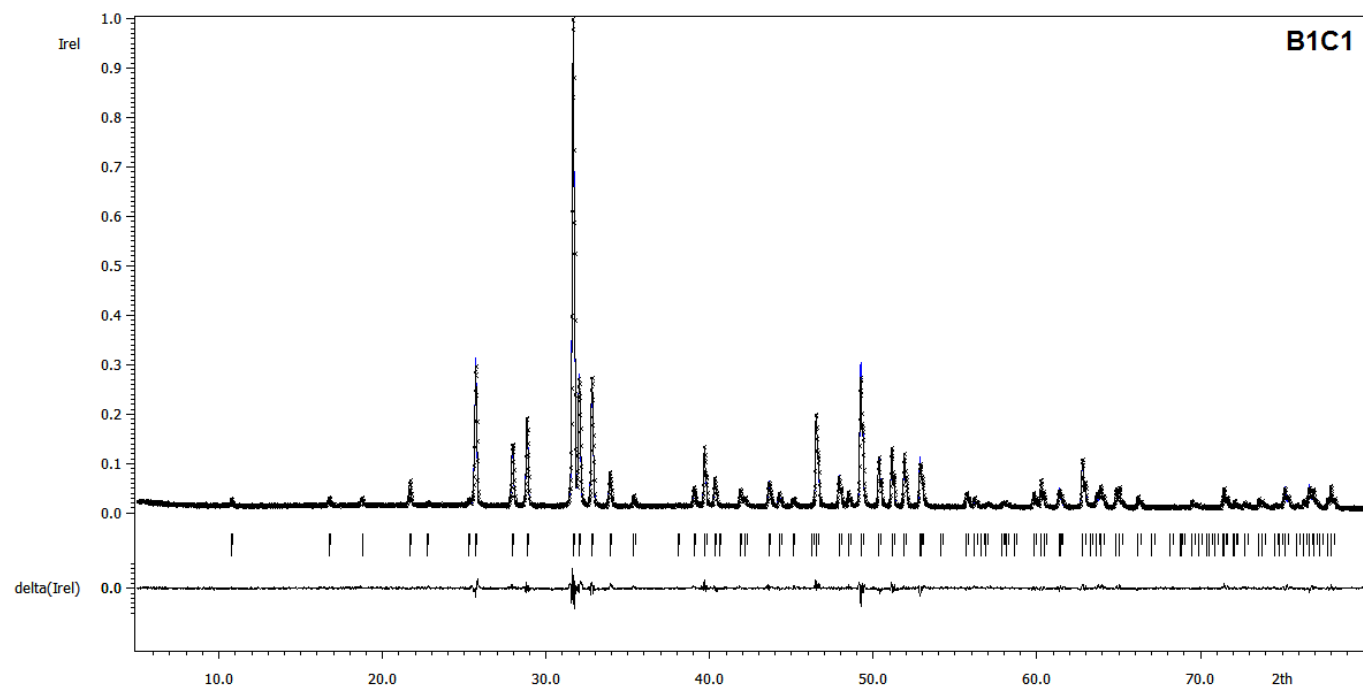


Рисунок П-15. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.01}\text{Bi}_{0.99}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.92-d}\text{Cu}_{0.12}$.

Таблица П-17. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.01}\text{Bi}_{0.99}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.92-d}\text{Cu}_{0.12}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0028(8)	0.0204(17)
Ca2	6h	0.8356	0.2310(3)	0.9959(4)	0.25	0.0291(14)
Bi2	6h	0.1644	0.2310(3)	0.9959(4)	0.25	0.0291(14)
P1	6h	1	0.3990(5)	0.3692(5)	0.25	0.0131(18)
O1	6h	1	0.3351(10)	0.4915(10)	0.25	0.016(2)
O2	6h	1	0.5843(12)	0.4621(12)	0.25	0.016(2)
O3	12i	1	0.3428(7)	0.2602(8)	0.0715(9)	0.016(2)
O4	4e	0.495(13)	0	0	0.206(4)	0.016(2)
Cu1	2e	0.059(6)	0	0	0	0.016(2)

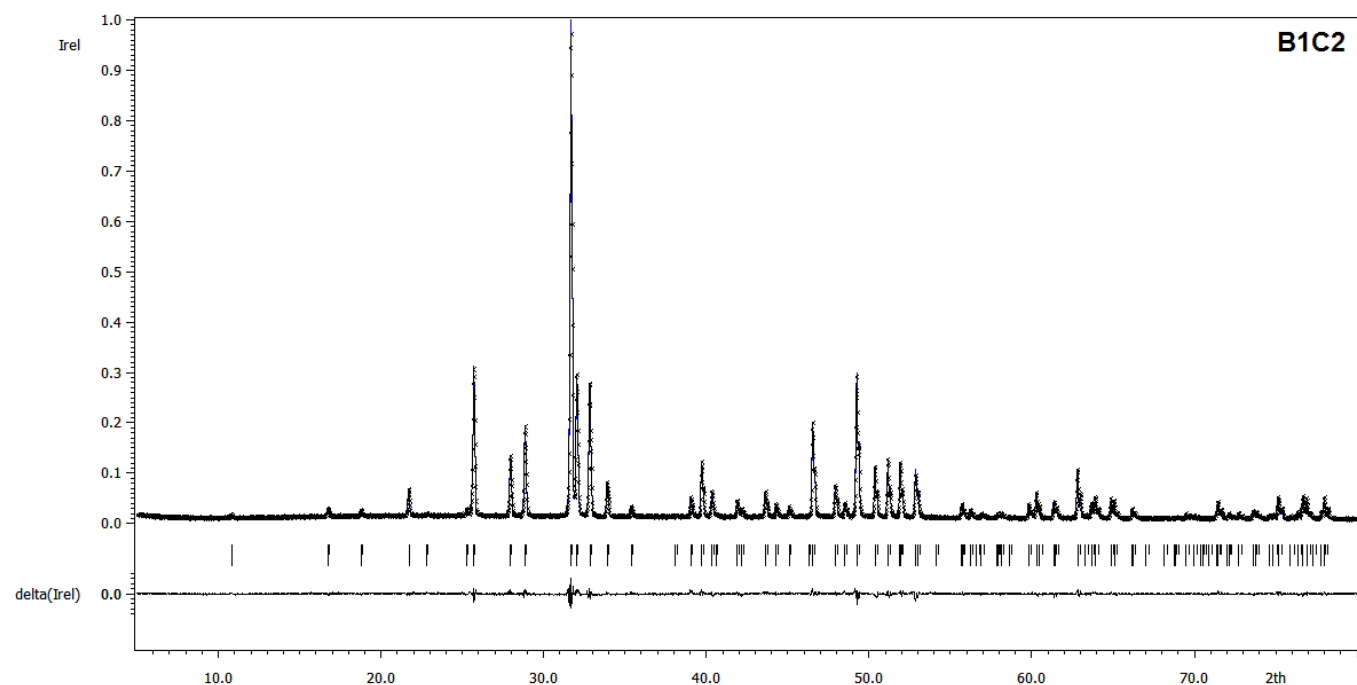


Рисунок П-16. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.13}\text{Bi}_{0.87}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.00-\delta}\text{Cu}_{0.13}$.

Таблица П-18. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.13}\text{Bi}_{0.87}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.00-\delta}\text{Cu}_{0.13}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0027(7)	0.0253(17)
Ca2	6h	0.855(4)	0.2317(2)	0.9957(3)	0.25	0.0313(16)
Bi2	6h	0.145(4)	0.2317(2)	0.9957(3)	0.25	0.0313(16)
P1	6h	1	0.3997(5)	0.3695(4)	0.25	0.0201(17)
O1	6h	1	0.3340(9)	0.4893(9)	0.25	0.025(2)
O2	6h	1	0.5826(10)	0.4597(10)	0.25	0.025(2)
O3	12i	1	0.3434(6)	0.2603(7)	0.0738(8)	0.025(2)
O4	4e	0.465(12)	0	0	0.212(4)	0.025(2)
Cu1	2e	0.064(5)	0	0	0	0.025(2)

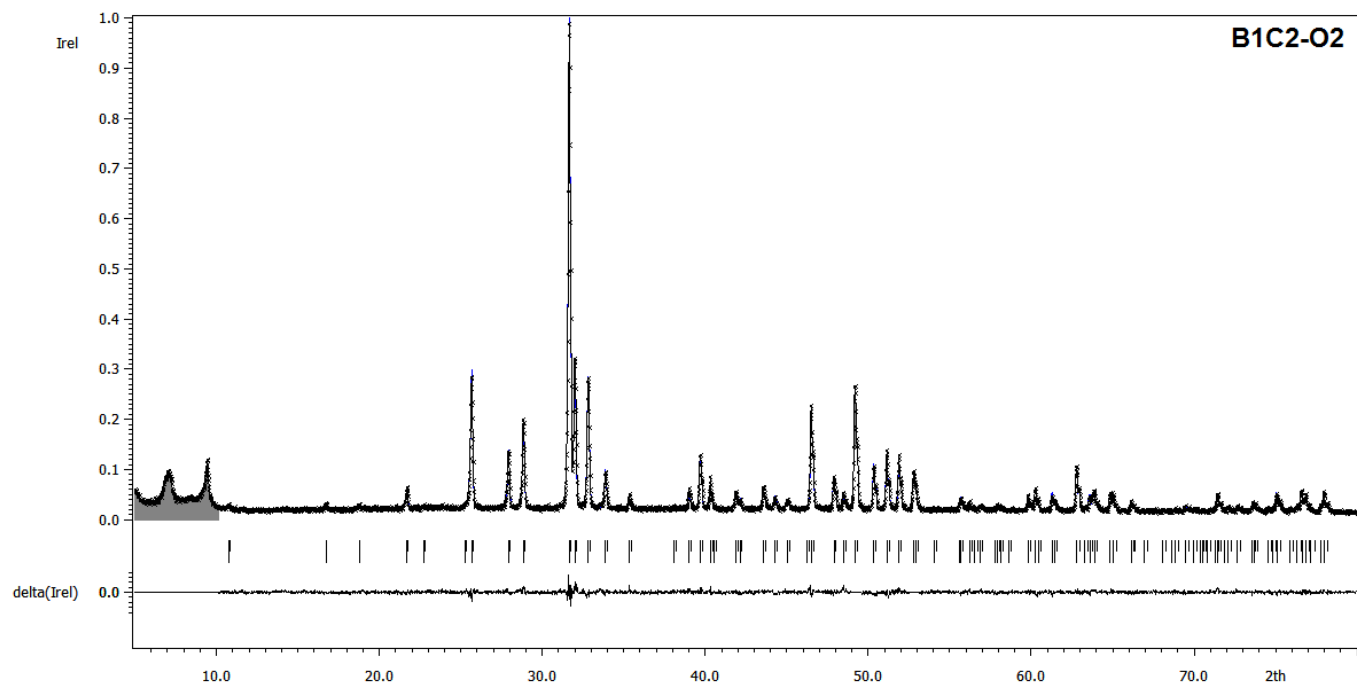


Рисунок П-17. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.17}\text{Bi}_{0.83}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.00-\delta}\text{Cu}_{0.17}$.

Таблица П-19. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.17}\text{Bi}_{0.83}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.00-\delta}\text{Cu}_{0.17}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0014(9)	0.045(3)
Ca2	6h	0.861(4)	0.2305(3)	0.9954(4)	0.25	0.051(2)
Bi2	6h	0.139(4)	0.2305(3)	0.9954(4)	0.25	0.051(2)
P1	6h	1	0.3960(6)	0.3658(6)	0.25	0.040(2)
O1	6h	1	0.3374(11)	0.4900(11)	0.25	0.047(3)
O2	6h	1	0.5713(13)	0.4507(13)	0.25	0.047(3)
O3	12i	1	0.3380(8)	0.2562(8)	0.0669(11)	0.047(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.204(3)	0.047(3)
Cu0	2e	0.083(5)	0	0	0	0.047(3)

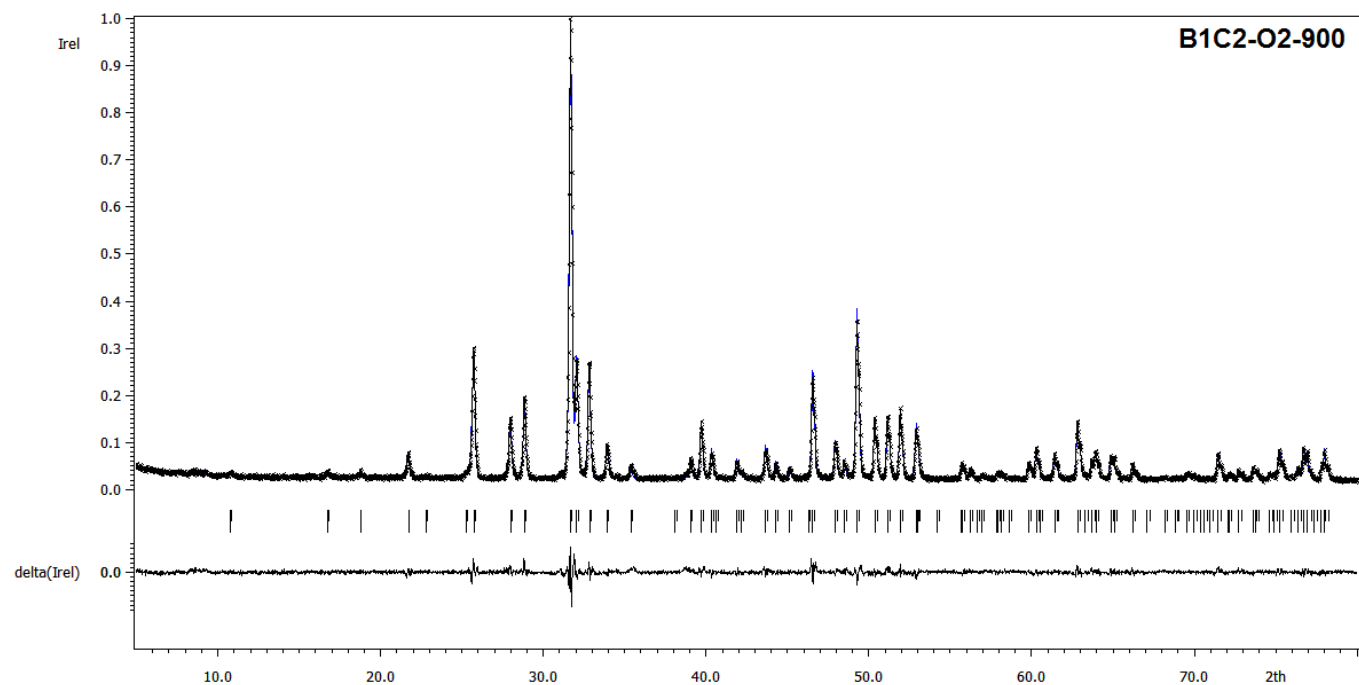


Рисунок П-18. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.11}\text{Bi}_{0.89}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.10-\delta}\text{Cu}_{0.01}$.

Таблица П-20. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.11}\text{Bi}_{0.89}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.10-\delta}\text{Cu}_{0.01}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0026(12)	0.011(4)
Ca2	6h	0.851(6)	0.2325(4)	0.9973(5)	0.25	0.009(4)
Bi2	6h	0.149(6)	0.2325(4)	0.9973(5)	0.25	0.009(4)
P1	6h	1	0.4005(7)	0.3703(6)	0.25	0.004(4)
O1	6h	1	0.3304(14)	0.4866(13)	0.25	0.006(5)
O2	6h	1	0.5862(16)	0.4602(15)	0.25	0.006(5)
O3	12i	1	0.3415(9)	0.2550(12)	0.0714(12)	0.006(5)
O4	4e	0.53(2)	0	0	0.196(4)	0.006(5)
Cu0	2e	0.005(8)	0	0	0	0.006(5)

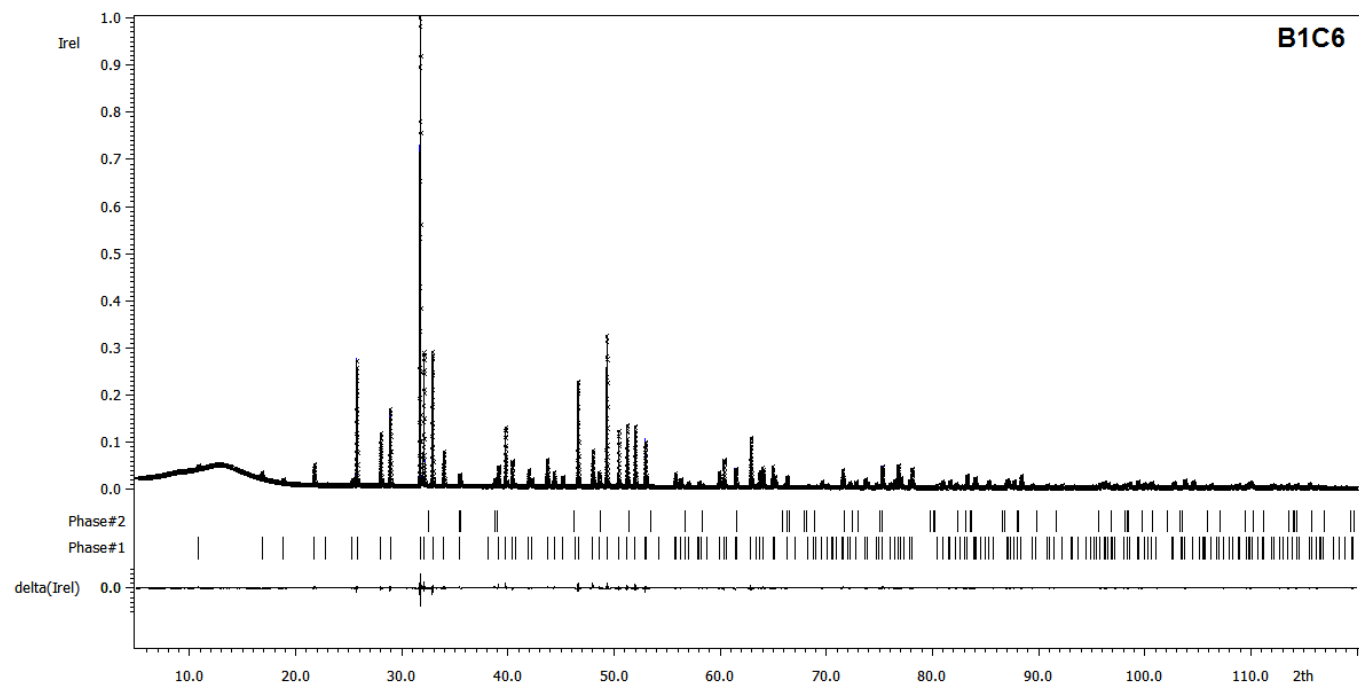


Рисунок П-19. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{9.19}\text{Bi}_{0.81}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.07-\delta}\text{Cu}_{0.12}$.

Таблица П-21. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.19}\text{Bi}_{0.81}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.07-\delta}\text{Cu}_{0.12}$.

Позиция		<i>a</i> i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0025(2)	0.0228(3)	0.0245(4)	0.0245(4)	0.0193(6)	0.0123(2)	0	0
Ca2	6h	0.864(1)	0.23222(7)	0.99536(9)	0.25	0.0269(3)	0.0337(4)	0.0190(4)	0.0213(4)	0.0083(3)	0	0
Bi2	6h	0.136(1)	0.23222(7)	0.99536(9)	0.25	0.0269(3)	0.0337(4)	0.0190(4)	0.0213(4)	0.0083(3)	0	0
P1	6h	1	0.40027(13)	0.37034(12)	0.25	0.0198(5)	0.0221(6)	0.0186(6)	0.0205(6)	0.0115(5)	0	0
O1	6h	1	0.3319(3)	0.4886(3)	0.25	0.0254(4)						
O2	6h	1	0.5865(3)	0.4626(3)	0.25	0.0254(4)						
O3	12i	1	0.3440(2)	0.2592(2)	0.0720(3)	0.0254(4)						
O4	4e	0.491(5)	0	0	0.2059(8)	0.0254(4)						
Cu0	2e	0.062(2)	0	0	0	0.0254(4)						

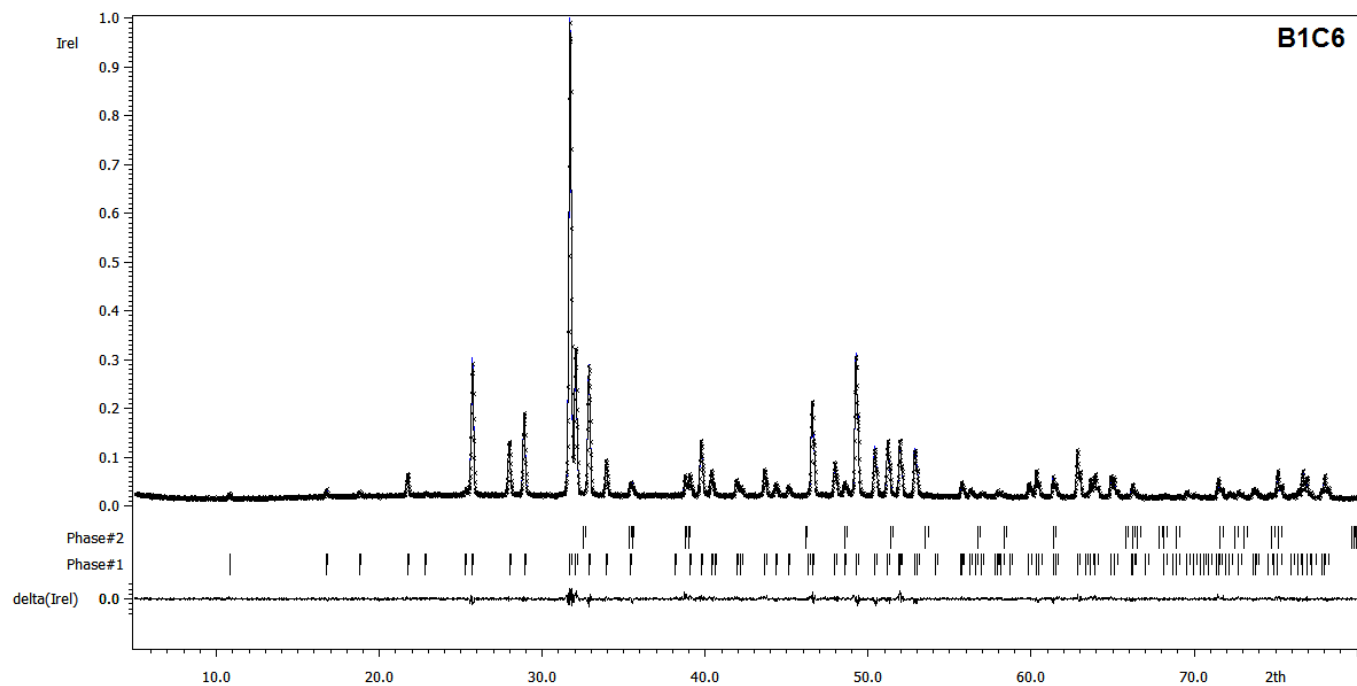


Рисунок П-20. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.17}\text{Bi}_{0.83}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.99-\delta}\text{Cu}_{0.18}$.

Таблица П-22. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.17}\text{Bi}_{0.83}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.99-\delta}\text{Cu}_{0.18}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0029(7)	0.0257(17)
Ca2	6h	0.861(4)	0.2312(2)	0.9946(3)	0.25	0.0307(17)
Bi2	6h	0.139(4)	0.2312(2)	0.9946(3)	0.25	0.0307(17)
P1	6h	1	0.3995(5)	0.3696(4)	0.25	0.0225(18)
O1	6h	1	0.3370(10)	0.4919(9)	0.25	0.032(2)
O2	6h	1	0.5825(11)	0.4598(11)	0.25	0.032(2)
O3	12i	1	0.3423(6)	0.2583(7)	0.0728(8)	0.032(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.208(3)	0.032(2)
Cu1	2e	0.092(5)	0	0	0	0.032(2)

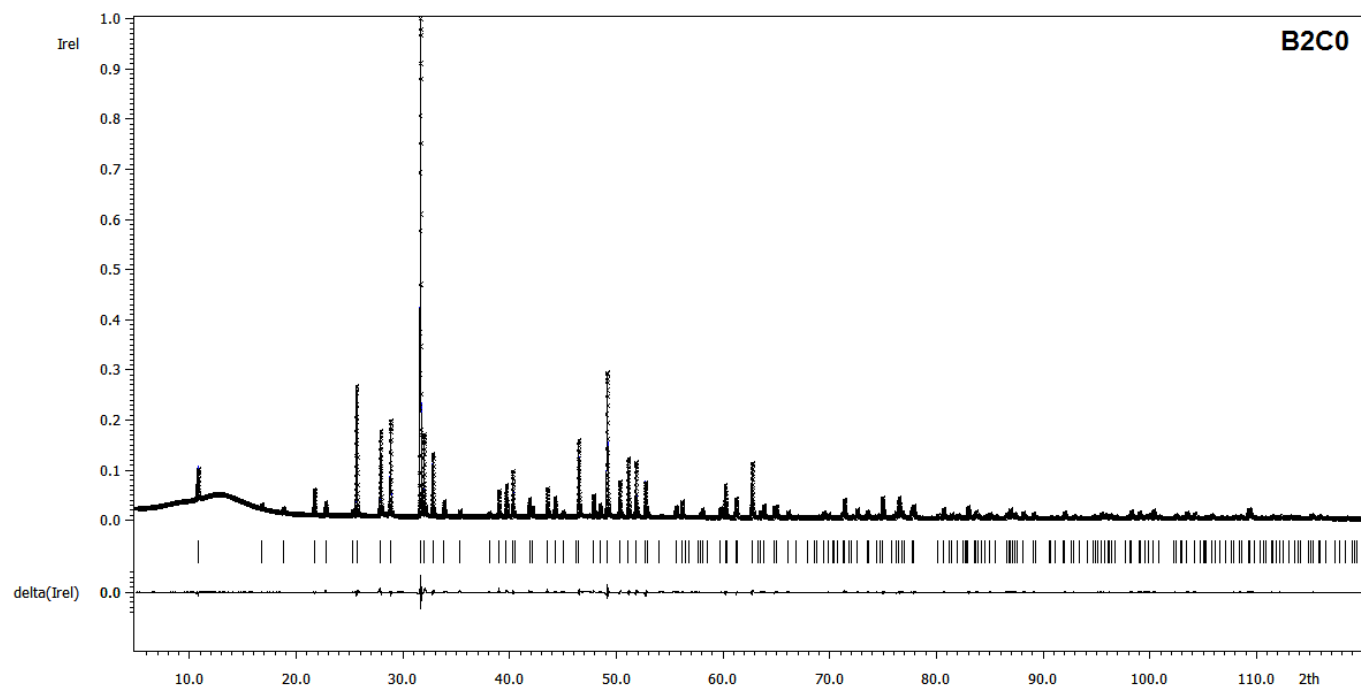


Рисунок П-21. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{8.22}\text{Bi}_{1.78}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.22-\delta}$.

Таблица П-23. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.22}\text{Bi}_{1.78}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.22-\delta}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0034(4)	0.0220(5)	0.0237(6)	0.0237(6)	0.0188(9)	0.0118(3)	0	0
Ca2	6h	0.703(2)	0.22309(9)	0.9973(1)	0.25	0.0286(4)	0.0342(6)	0.0181(4)	0.0282(5)	0.0090(5)	0	0
Bi2	6h	0.297(2)	0.22309(9)	0.9973(1)	0.25	0.0286(4)	0.0342(6)	0.0181(4)	0.0282(5)	0.0090(5)	0	0
P1	6h	1	0.4023(2)	0.3725(2)	0.25	0.0189(5)						
O1	6h	1	0.3343(5)	0.4902(5)	0.25	0.0221(12)						
O2	6h	1	0.5895(6)	0.4647(6)	0.25	0.0298(13)						
O3	12i	1	0.3434(3)	0.2599(4)	0.0724(4)	0.0284(10)						
O4	4e	0.481(9)	0	0	0.2065(14)	0.021(3)						

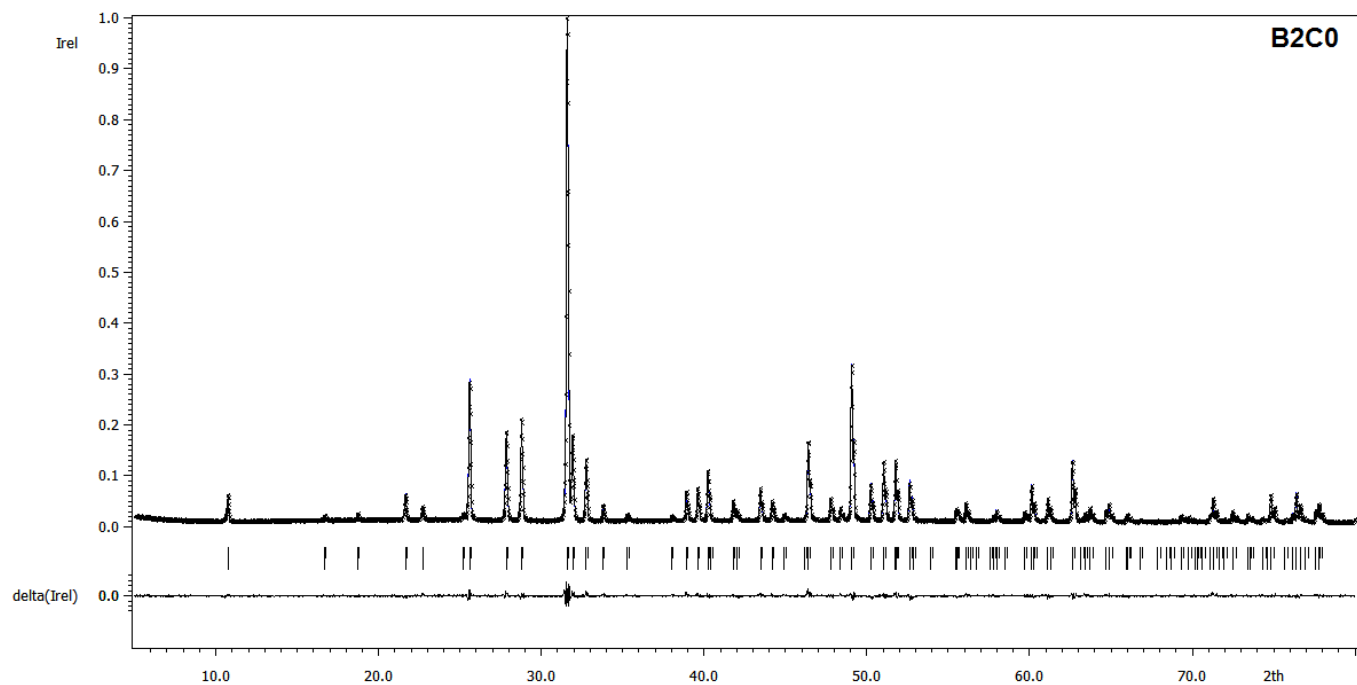


Рисунок П-22. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{8.17}\text{Bi}_{1.93}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.17-\delta}$.

Таблица П-24. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.17}\text{Bi}_{1.93}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.17-\delta}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0024(11)	0.020(2)
Ca2	6h	0.678(6)	0.2230(2)	0.9981(3)	0.25	0.026(2)
Bi2	6h	0.322(6)	0.2230(2)	0.9981(3)	0.25	0.026(2)
P1	6h	1	0.4024(6)	0.3718(5)	0.25	0.011(2)
O1	6h	1	0.3372(12)	0.4935(11)	0.25	0.016(3)
O2	6h	1	0.5876(13)	0.4628(13)	0.25	0.016(3)
O3	12i	1	0.3433(7)	0.2617(8)	0.0744(10)	0.016(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.210(3)	0.016(3)

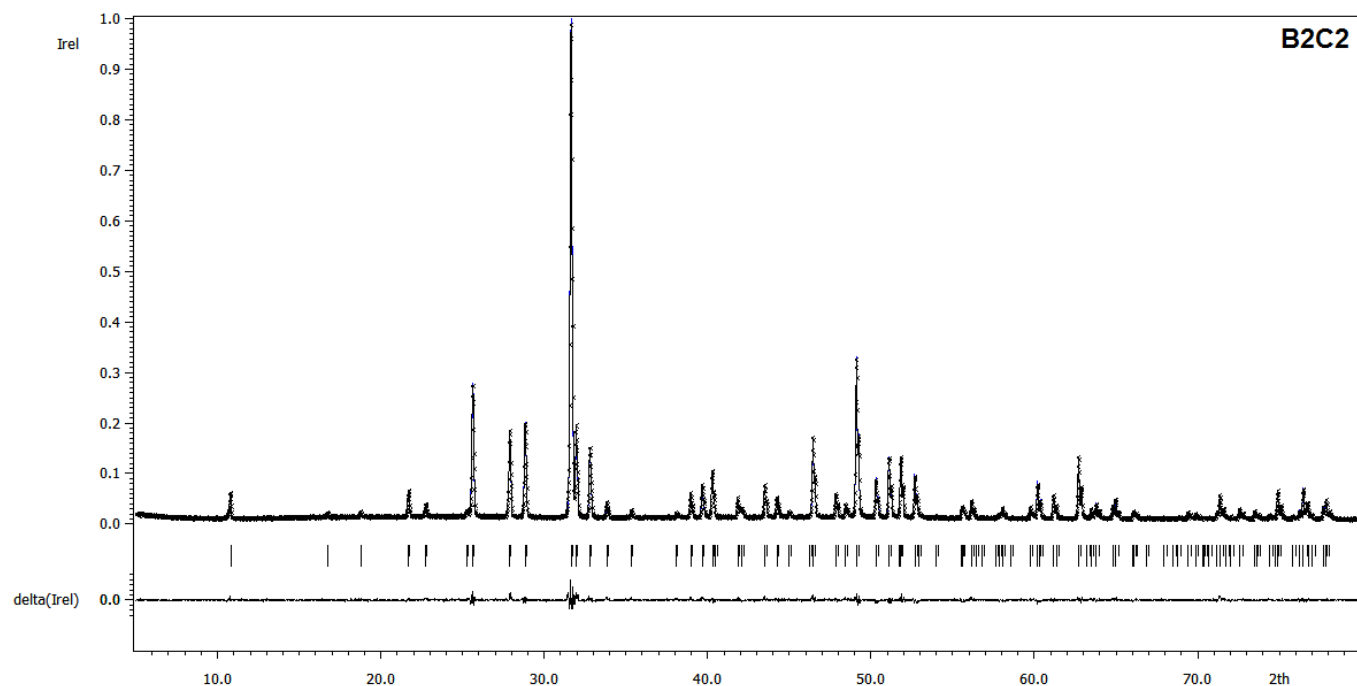


Рисунок П-23. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{8.16}\text{Bi}_{1.84}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.11-\delta}\text{Cu}_{0.05}$.

Таблица П-25. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.16}\text{Bi}_{1.84}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.11-\delta}\text{Cu}_{0.05}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0013(12)	0.018(2)
Ca2	6h	0.694(6)	0.2241(2)	0.9982(4)	0.25	0.025(2)
Bi2	6h	0.306(6)	0.2241(2)	0.9982(4)	0.25	0.025(2)
P1	6h	1	0.4011(6)	0.3702(6)	0.25	0.011(3)
O1	6h	1	0.3362(13)	0.4929(12)	0.25	0.018(3)
O2	6h	1	0.5851(14)	0.4606(14)	0.25	0.018(3)
O3	12i	1	0.3406(8)	0.2600(10)	0.0721(11)	0.018(3)
O4	4e	0.547(17)	0	0	0.204(4)	0.018(3)
Cu1	2e	0.026(7)	0	0	0	0.018(3)

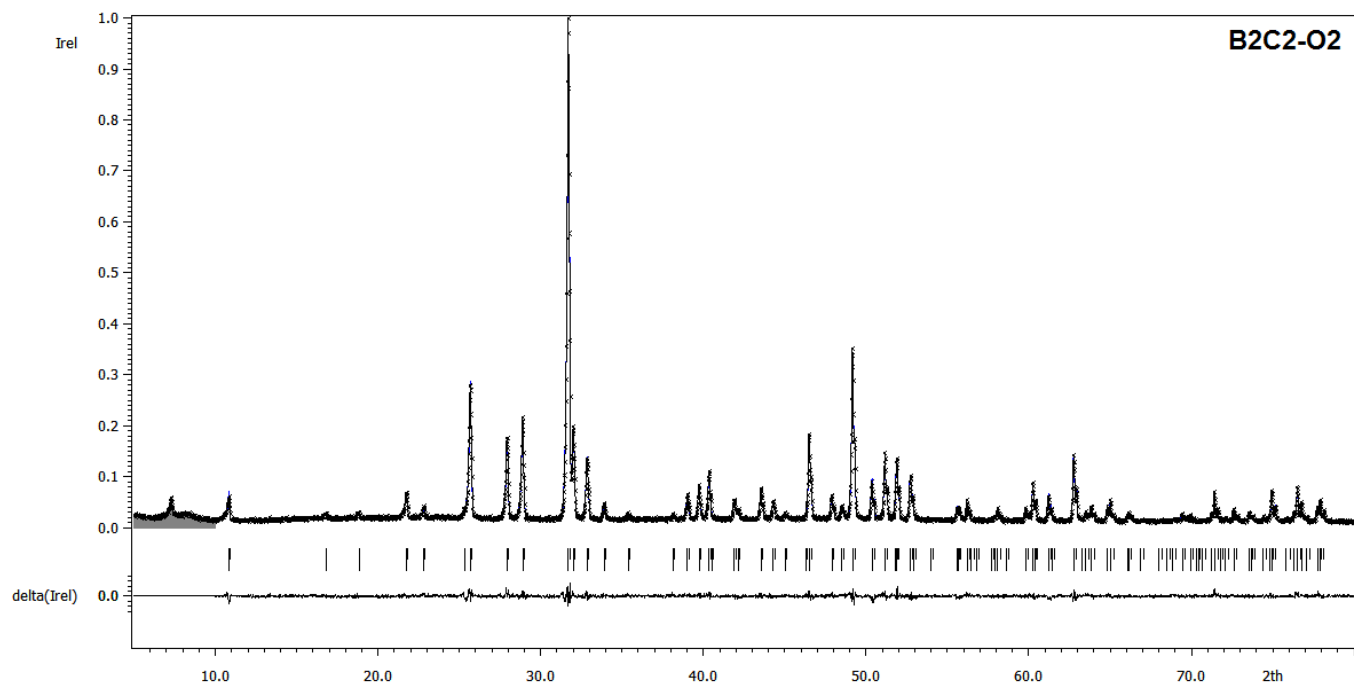


Рисунок П-24. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{8.27}\text{Bi}_{1.73}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.27-\delta}\text{Cu}_0$.

Таблица П-26. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.27}\text{Bi}_{1.73}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.27-\delta}\text{Cu}_0$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0001(14)	0.028(2)
Ca2	6h	0.711(6)	0.2236(3)	0.9976(4)	0.25	0.0315(16)
Bi2	6h	0.289(6)	0.2236(3)	0.9976(4)	0.25	0.0315(16)
P1	6h	1	0.4030(7)	0.3712(6)	0.25	0.019(2)
O1	6h	1	0.3353(15)	0.4937(14)	0.25	0.030(3)
O2	6h	1	0.5852(16)	0.4608(16)	0.25	0.030(3)
O3	12i	1	0.3419(9)	0.2594(10)	0.0737(12)	0.030(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.195	0.030(3)
Cu0	2e	-0.002(6)	0	0	0	0.030(3)

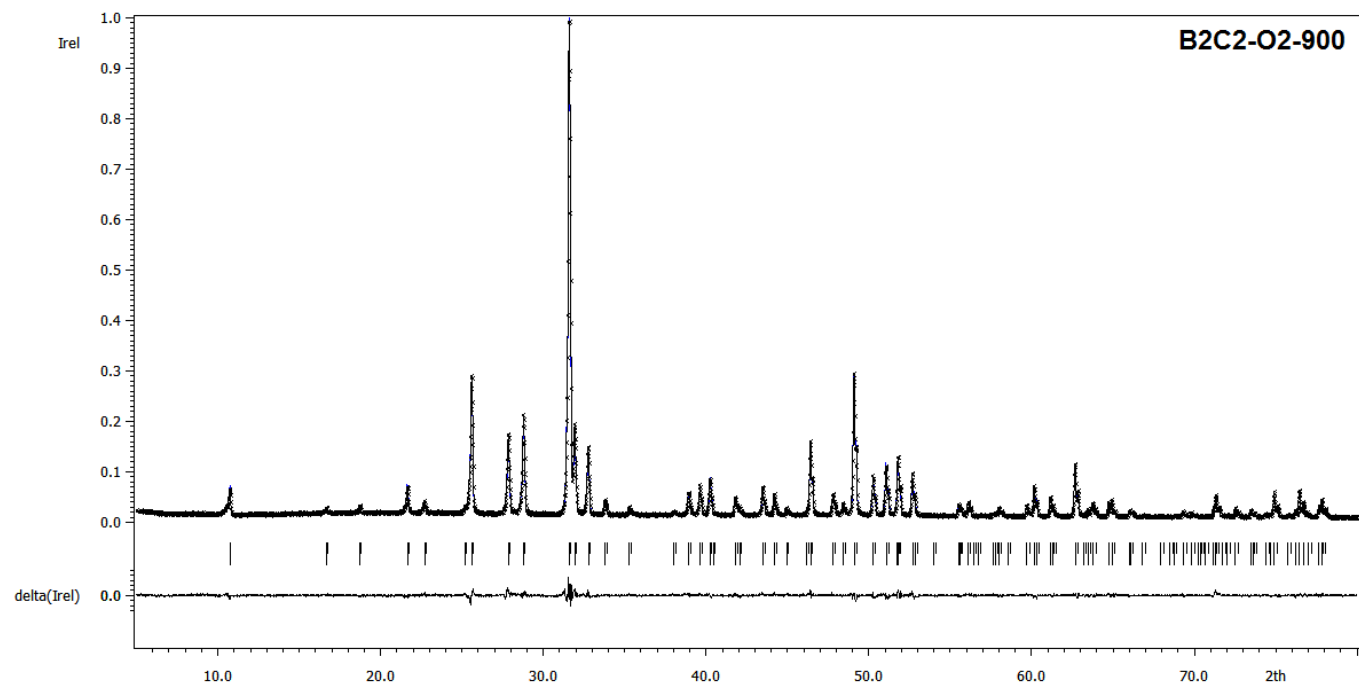


Рисунок П-25. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{8.26}\text{Bi}_{1.74}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2\text{H}_{0.23-\delta}\text{Cu}_{0.03}}$.

Таблица П-27. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.26}\text{Bi}_{1.74}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2\text{H}_{0.23-\delta}\text{Cu}_{0.03}}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0052(15)	0.026(2)
Ca2	6h	0.711(7)	0.2252(3)	0.9975(5)	0.25	0.0294(18)
Bi2	6h	0.289(7)	0.2252(3)	0.9975(5)	0.25	0.0294(18)
P1	6h	1	0.4034(7)	0.3704(7)	0.25	0.013(2)
O1	6h	1	0.3325(16)	0.4924(14)	0.25	0.026(3)
O2	6h	1	0.5812(17)	0.4591(17)	0.25	0.026(3)
O3	12i	1	0.3450(9)	0.2634(11)	0.0705(14)	0.026(3)
O4	4e	0.442(17)	0	0	0.228(10)	0.026(3)
Cu0	2e	0.015(8)	0	0	0	0.026(3)

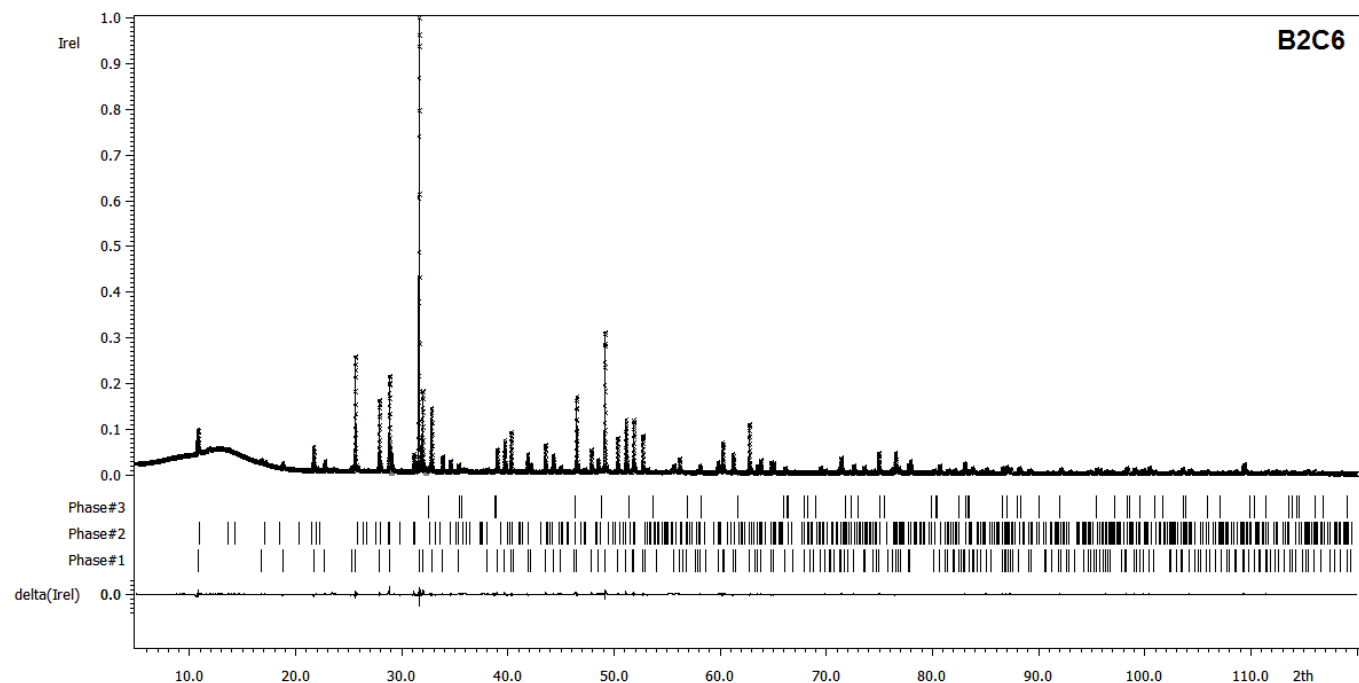


Рисунок П-26. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{8.31}\text{Bi}_{1.69}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.30-\delta}\text{Cu}_{0.01}$.

Таблица П-28. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.31}\text{Bi}_{1.69}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.30-\delta}\text{Cu}_{0.01}$.

Позиция		<i>a</i> i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0029(4)	0.0246(5)	0.0269(6)	0.0269(6)	0.0202(9)	0.0134(3)	0	0
Ca2	6h	0.719(2)	0.22456(8)	0.99782(13)	0.25	0.0313(4)	0.0362(6)	0.0214(4)	0.0293(5)	0.0090(5)	0	0
Bi2	6h	0.281(2)	0.22456(8)	0.99782(13)	0.25	0.0313(4)	0.0362(6)	0.0214(4)	0.0293(5)	0.0090(5)	0	0
P1	6h	1	0.4019(2)	0.37209(20)	0.25	0.0215(5)						
O1	6h	1	0.3366(5)	0.4930(5)	0.25	0.0290(7)						
O2	6h	1	0.5871(5)	0.4630(6)	0.25	0.0290(7)						
O3	12i	1	0.3399(3)	0.2581(3)	0.0734(4)	0.0290(7)						
O4	4e	0.437(7)	0	0	0.2129(17)	0.0290(7)						
Cu0	2e	0.007(3)	0	0	0	0.0290(7)						

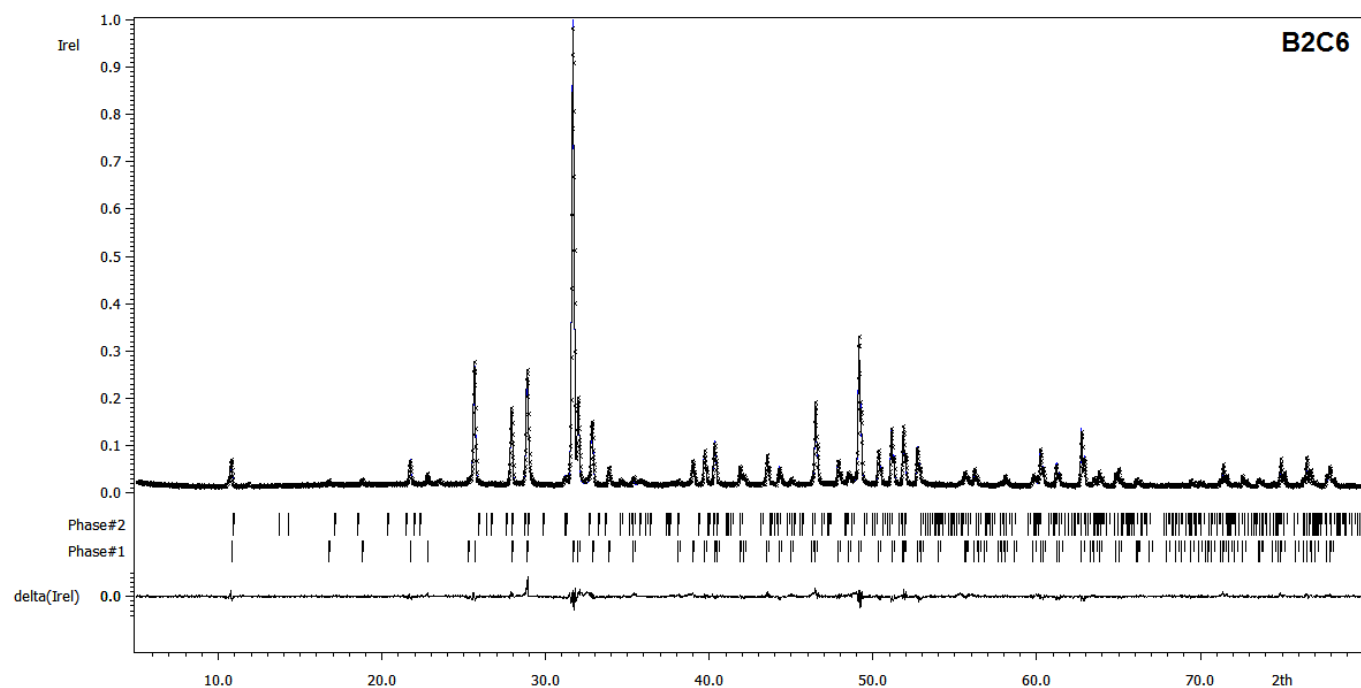


Рисунок П-27. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{8.39}\text{Bi}_{1.61}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.39-\delta}$.

Таблица П-29. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.39}\text{Bi}_{1.61}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.39-\delta}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	-0.0004(12)	0.0374(18)
Ca2	6h	0.732(5)	0.2243(2)	0.9984(4)	0.25	0.0382(14)
Bi2	6h	0.268(5)	0.2243(2)	0.9984(4)	0.25	0.0382(14)
P1	6h	1	0.4013(7)	0.3707(6)	0.25	0.032(2)
O1	6h	1	0.3435(13)	0.5024(13)	0.25	0.048(3)
O2	6h	1	0.5842(14)	0.4636(14)	0.25	0.048(3)
O3	12i	1	0.3355(8)	0.2545(9)	0.0727(11)	0.048(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.201(3)	0.048(3)
Cu1	2e	-0.001(5)	0	0	0	0.048(3)

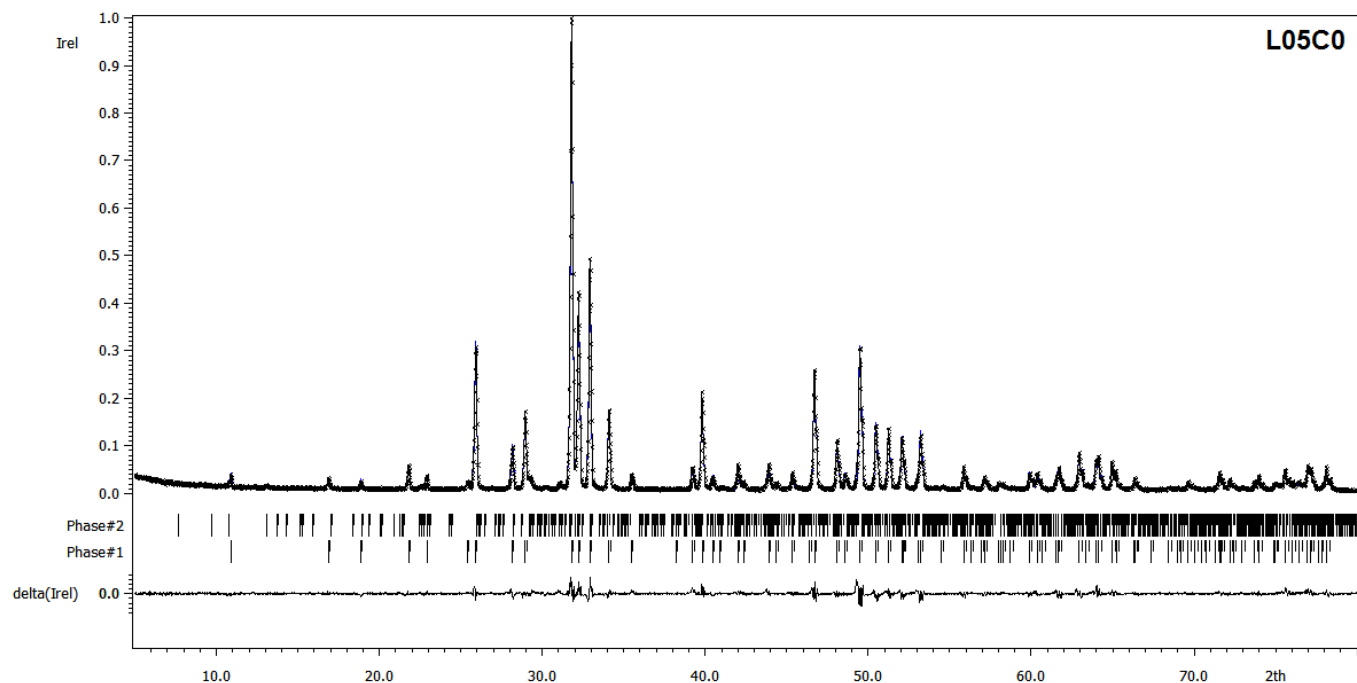


Рисунок П-28. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.56}\text{La}_{0.44}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.56-\delta}$.

Таблица П-30. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.56}\text{La}_{0.44}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.56-\delta}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0014(6)	0.0335(16)
Ca2	6h	0.927(4)	0.2393(3)	0.9911(3)	0.25	0.0417(15)
La2	6h	0.073(4)	0.2393(3)	0.9911(3)	0.25	0.0417(15)
P1	6h	1	0.3993(4)	0.3686(4)	0.25	0.0300(15)
O1	6h	1	0.3306(8)	0.4860(7)	0.25	0.0322(19)
O2	6h	1	0.5846(8)	0.4652(8)	0.25	0.0322(19)
O3	12i	1	0.3438(5)	0.2597(6)	0.0718(7)	0.0322(19)
O4	4e	0.5	0	0	0.1915(18)	0.0322(19)

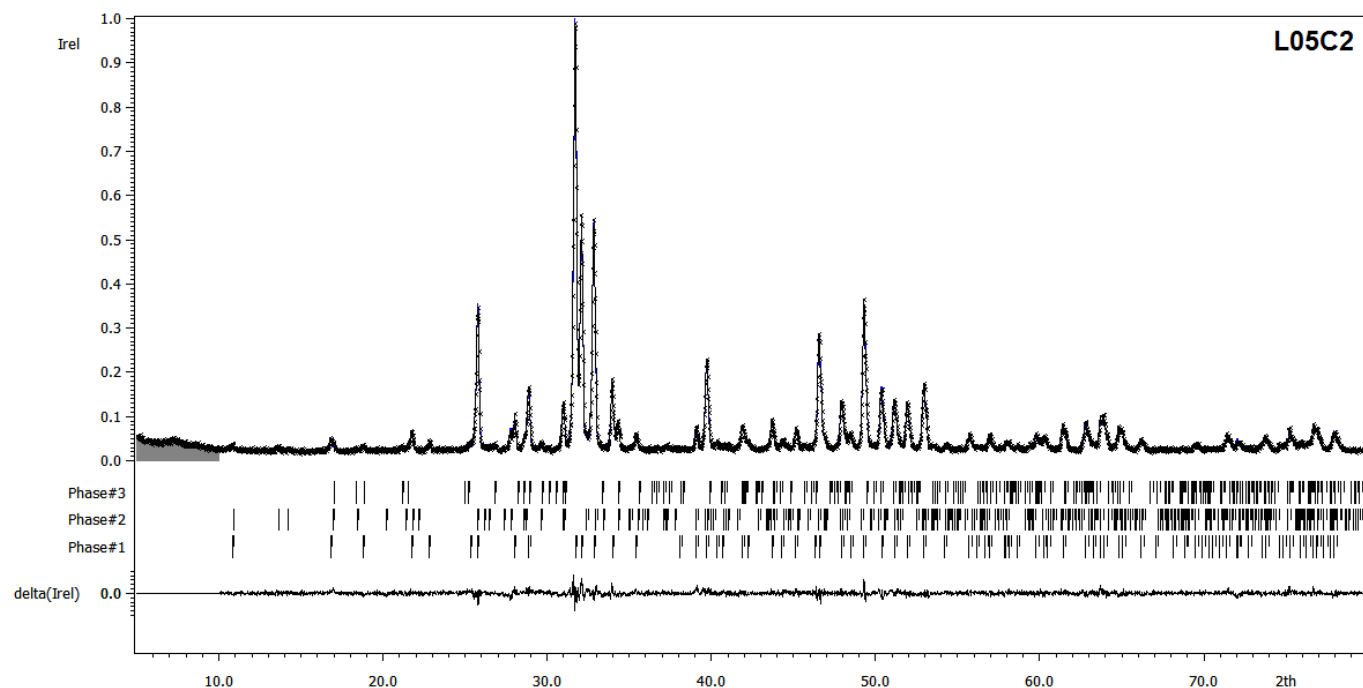


Рисунок П-29. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.49}\text{La}_{0.51}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.25-\delta}\text{Cu}_{0.24}$.

Таблица П-31. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.49}\text{La}_{0.51}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.25-\delta}\text{Cu}_{0.24}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0016(8)	0.022(2)
Ca2	6h	0.914(6)	0.2432(4)	0.9901(5)	0.25	0.033(2)
La2	6h	0.086(6)	0.2432(4)	0.9901(5)	0.25	0.033(2)
P1	6h	1	0.4004(6)	0.3712(6)	0.25	0.024(2)
O1	6h	1	0.3317(11)	0.4862(11)	0.25	0.021(3)
O2	6h	1	0.5840(12)	0.4610(12)	0.25	0.021(3)
O3	12i	1	0.3436(7)	0.2611(8)	0.0726(9)	0.021(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.185(3)	0.021(3)
Cu0	2e	0.120(7)	0	0	0	0.021(3)

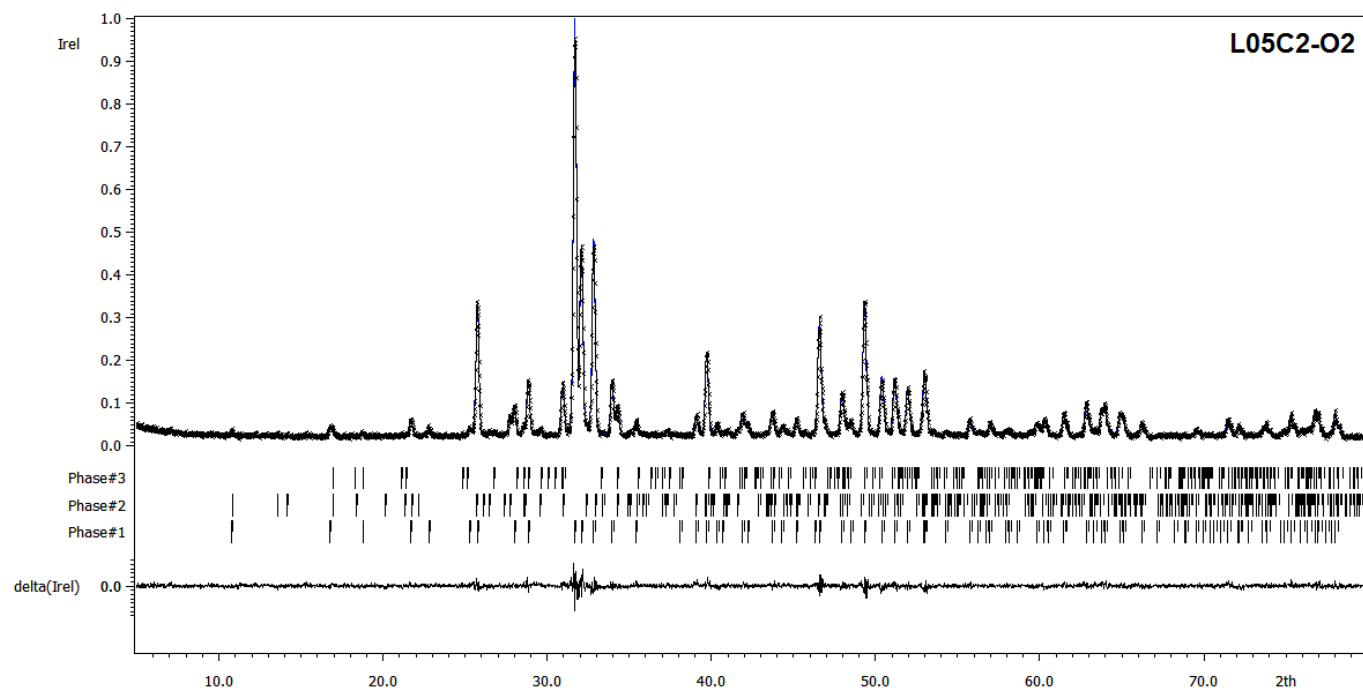


Рисунок П-30. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.54}\text{La}_{0.46}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.27-\delta}\text{Cu}_{0.28}$.

Таблица П-32. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.54}\text{La}_{0.46}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.27-\delta}\text{Cu}_{0.28}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0030(8)	0.030(2)
Ca2	6h	0.924(6)	0.2391(3)	0.9913(4)	0.25	0.031(2)
La2	6h	0.076(6)	0.2391(3)	0.9913(4)	0.25	0.031(2)
O1	6h	1	0.3333(10)	0.4888(10)	0.25	0.028(2)
P1	6h	1	0.4011(6)	0.3710(5)	0.25	0.028(2)
O2	6h	1	0.5876(11)	0.4640(11)	0.25	0.028(2)
O3	12i	1	0.3453(7)	0.2600(7)	0.0715(8)	0.028(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.196(3)	0.028(2)
Cu	2e	0.142(6)	0	0	0	0.028(2)

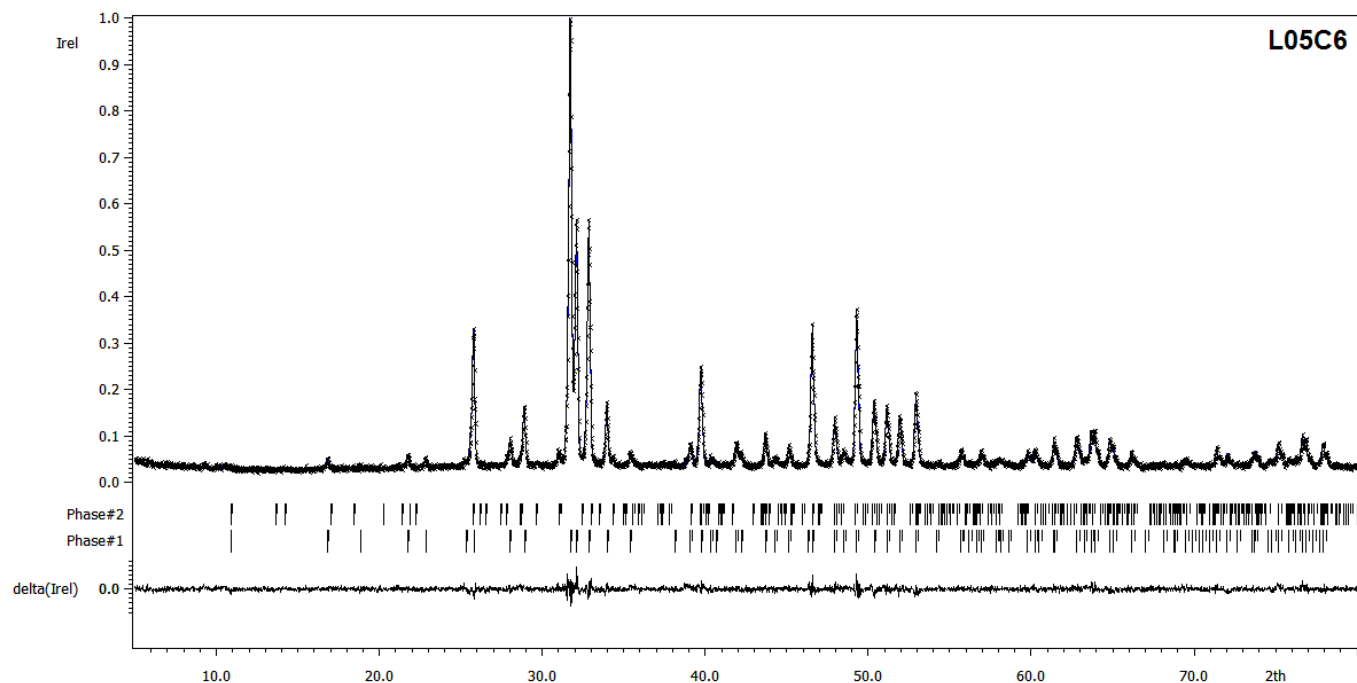


Рисунок П-31. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.54}\text{La}_{0.46}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.27-\delta}\text{Cu}_{0.28}$.

Таблица П-33. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.54}\text{La}_{0.46}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.27-\delta}\text{Cu}_{0.28}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0016(8)	0.027(3)
Ca2	6h	0.920(6)	0.2420(4)	0.9896(5)	0.25	0.033(3)
La2	6h	0.080(6)	0.2420(4)	0.9896(5)	0.25	0.033(3)
P1	6h	1	0.4010(6)	0.3712(6)	0.25	0.028(3)
O1	6h	1	0.3336(11)	0.4903(12)	0.25	0.024(3)
O2	6h	1	0.5849(13)	0.4632(13)	0.25	0.024(3)
O3	12i	1	0.3447(8)	0.2616(9)	0.0719(10)	0.024(3)
O4	4e	0.469(17)	0	0	0.196(4)	0.024(3)
Cu0	2e	0.187(7)	0	0	0	0.024(3)

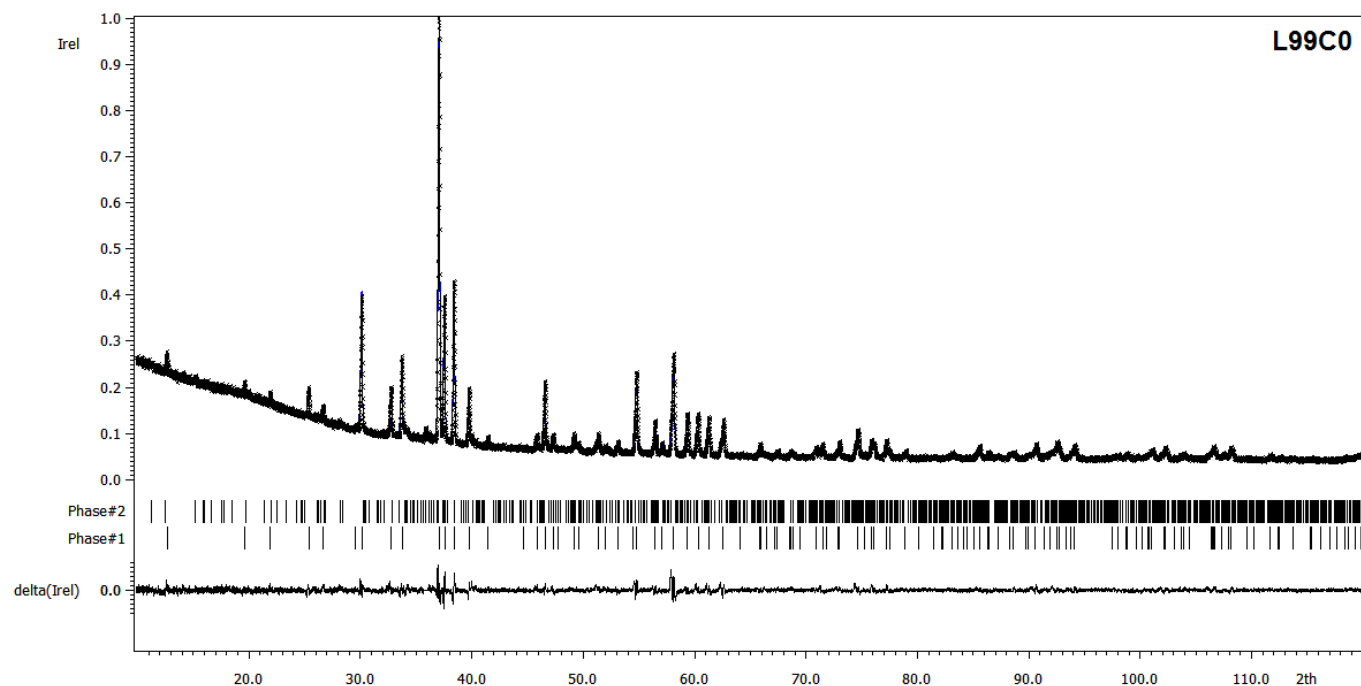


Рисунок П-32. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.45}\text{La}_{0.55}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.45-\delta}$.

Таблица П-34. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.45}\text{La}_{0.55}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.45-\delta}$.

Позиция		<i>a</i> i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0010(10)	0.016(2)
Ca2	6h	0.909(8)	0.2328(4)	0.9896(5)	0.25	0.013(2)
La2	6h	0.091(8)	0.2328(4)	0.9896(5)	0.25	0.013(2)
P1	6h	1	0.4007(6)	0.3704(6)	0.25	0.0180(19)
O1	6h	1	0.3315(13)	0.4888(13)	0.25	0.017(2)
O2	6h	1	0.5858(13)	0.4607(14)	0.25	0.017(2)
O3	12i	1	0.3449(9)	0.2588(10)	0.0731(10)	0.017(2)
O4	4e	0.434(18)	0	0	0.208(5)	0.017(2)

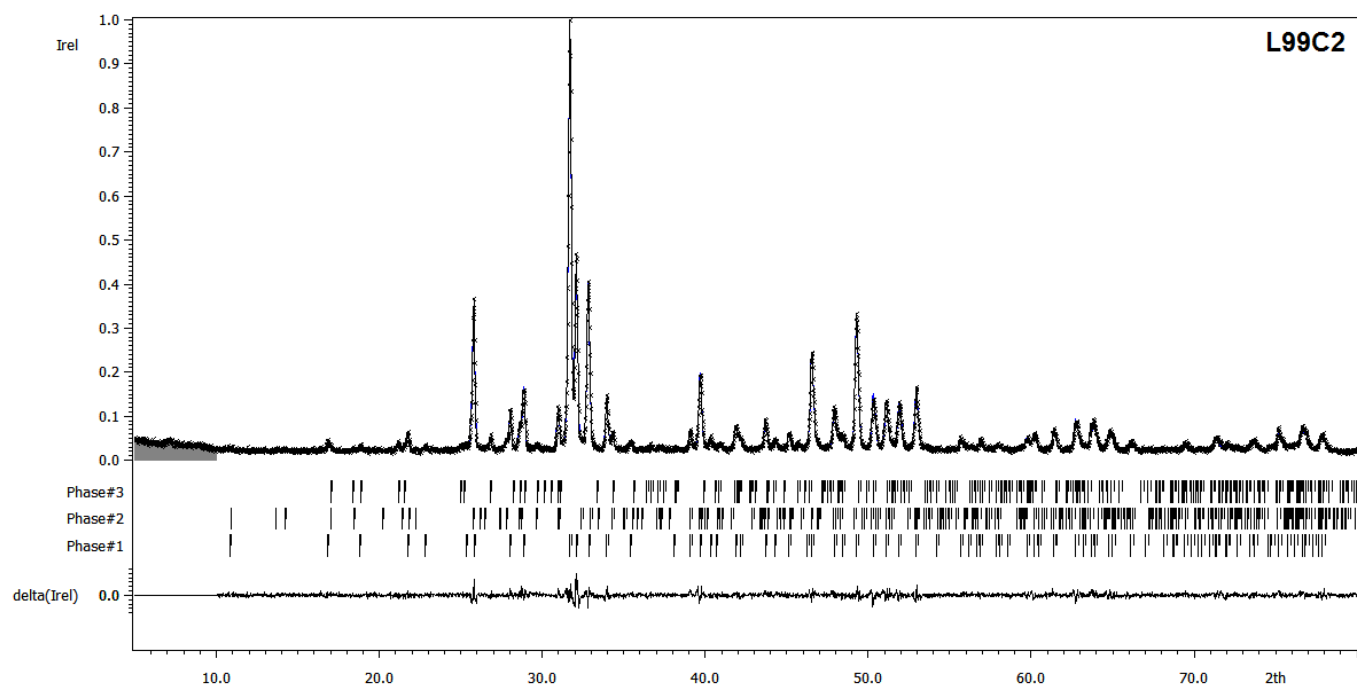


Рисунок П-33. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.25}\text{La}_{0.75}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.01-\delta}\text{Cu}_{0.24}$.

Таблица П-35. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.25}\text{La}_{0.75}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.01-\delta}\text{Cu}_{0.24}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0031(9)	0.036(3)
Ca2	6h	0.875(8)	0.2362(4)	0.9886(5)	0.25	0.035(3)
La2	6h	0.125(8)	0.2362(4)	0.9886(5)	0.25	0.035(3)
P1	6h	1	0.4028(7)	0.3726(7)	0.25	0.036(3)
O1	6h	1	0.3336(12)	0.4902(13)	0.25	0.032(3)
O2	6h	1	0.5871(15)	0.4617(14)	0.25	0.032(3)
O3	12i	1	0.3451(8)	0.2616(9)	0.0725(10)	0.032(3)
O4	4e	0.472(17)	0	0	0.208(5)	0.032(3)
Cu0	2e	0.121(7)	0	0	0	0.032(3)

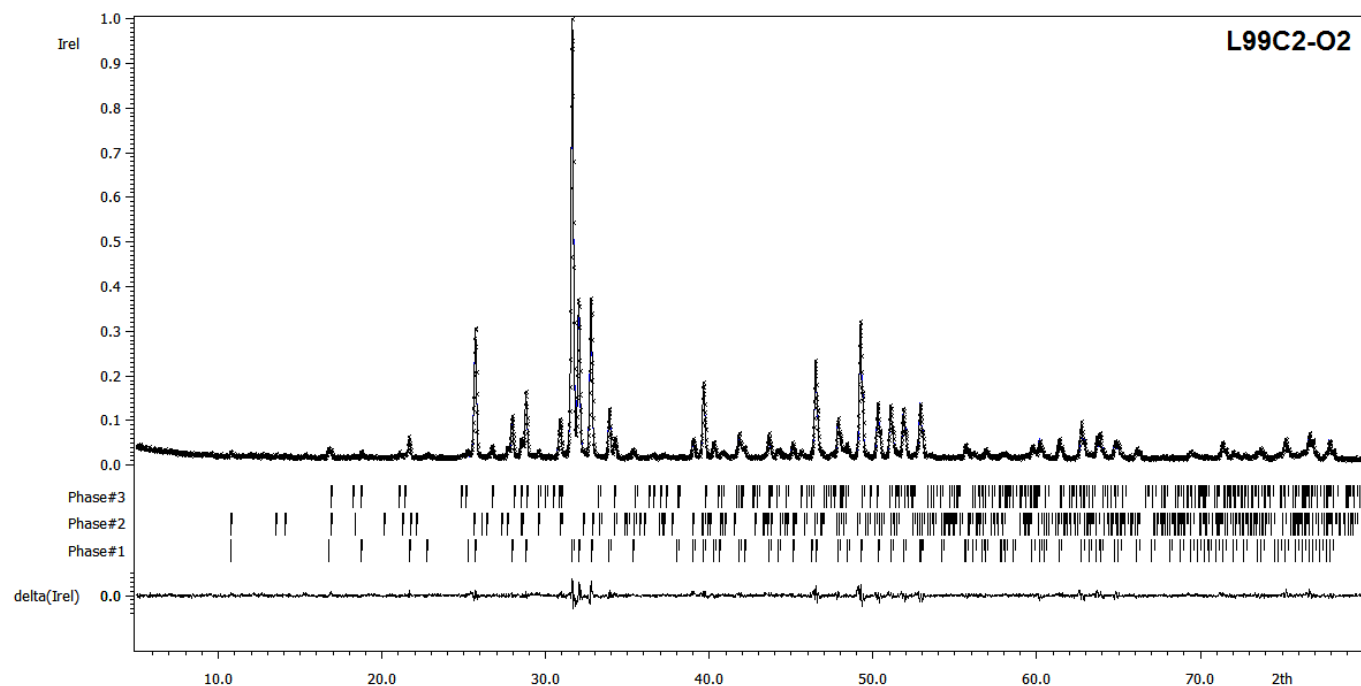


Рисунок П-34. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.18}\text{La}_{0.82}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.98-\delta}\text{Cu}_{0.20}$.

Таблица П-36. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.18}\text{La}_{0.82}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.98-\delta}\text{Cu}_{0.20}$.

Позиция		Ai	x	y	z	U_{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0030(8)	0.036(2)
Ca2	6h	0.863(7)	0.2335(3)	0.9899(4)	0.25	0.037(2)
La2	6h	0.137(7)	0.2335(3)	0.9899(4)	0.25	0.037(2)
P1	6h	1	0.4025(6)	0.3720(5)	0.25	0.033(2)
O1	6h	1	0.3328(10)	0.4891(10)	0.25	0.030(3)
O2	6h	1	0.5881(12)	0.4648(11)	0.25	0.030(3)
O3	12i	1	0.3459(7)	0.2612(8)	0.0723(9)	0.030(3)
O4	4e	0.479(15)	0	0	0.212(5)	0.030(3)
Cu	2e	0.101(6)	0	0	0	0.030(3)

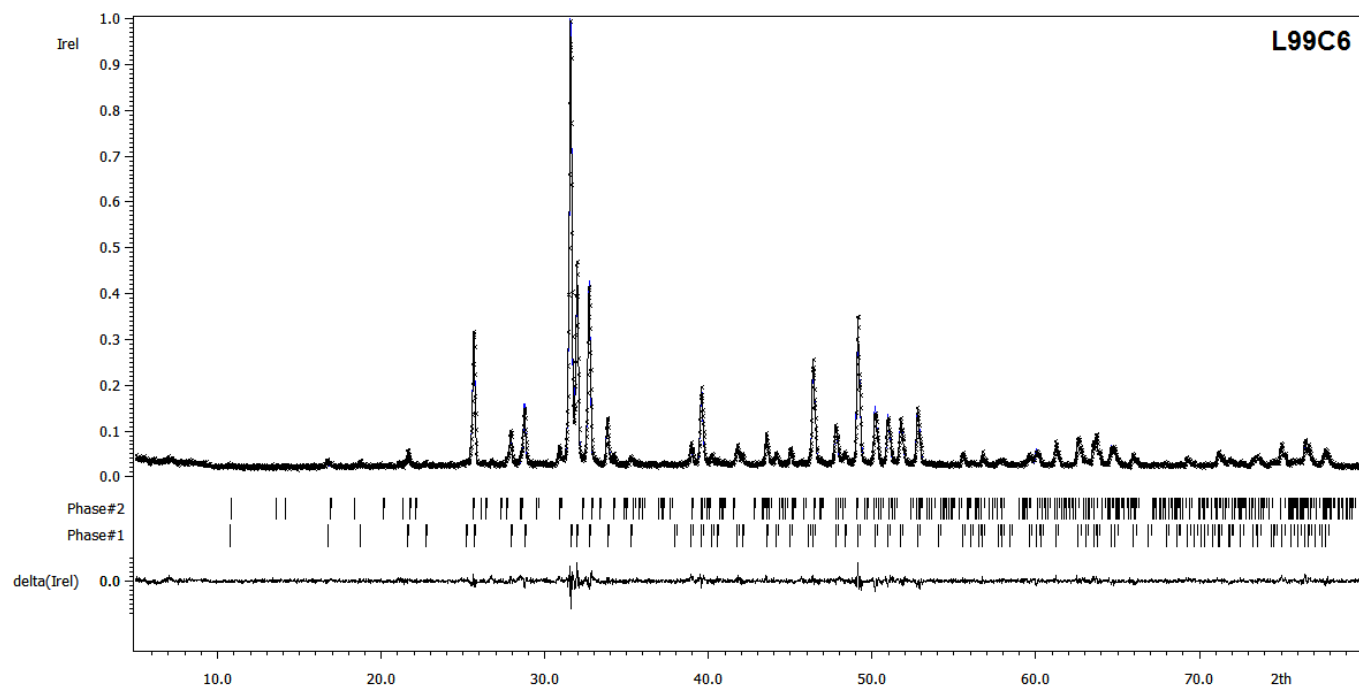


Рисунок П-35. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.17}\text{La}_{0.83}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.86-\delta}\text{Cu}_{0.31}$.

Таблица П-37. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.17}\text{La}_{0.83}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.86-\delta}\text{Cu}_{0.31}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0017(9)	0.035(3)
Ca2	6h	0.862(8)	0.2375(4)	0.9883(5)	0.25	0.037(3)
La2	6h	0.138(8)	0.2375(4)	0.9883(5)	0.25	0.037(3)
P1	6h	1	0.4024(7)	0.3725(6)	0.25	0.034(3)
O1	6h	1	0.3339(12)	0.4899(12)	0.25	0.031(3)
O2	6h	1	0.5851(14)	0.4621(13)	0.25	0.031(3)
O3	12i	1	0.3474(8)	0.2634(9)	0.0717(10)	0.031(3)
O4	4e	0.473(17)	0	0	0.196(4)	0.031(3)
Cu0	2e	0.153(7)	0	0	0	0.031(3)

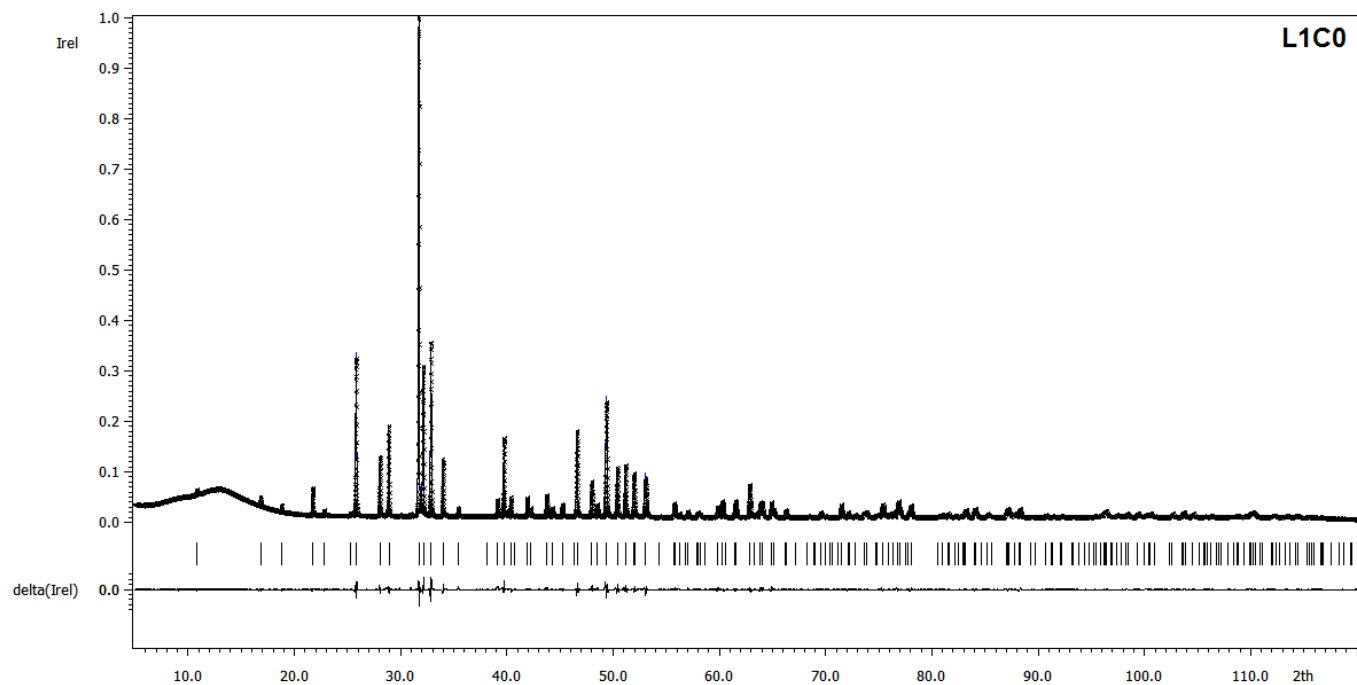


Рисунок П-36. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{9.18}\text{La}_{0.82}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.18-\delta}$.

Таблица П-38. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.18}\text{La}_{0.82}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.18-\delta}$.

Позиция		<i>a</i> i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0017(3)	0.0216(6)	0.0221(7)	0.0221(7)	0.0204(10)	0.0111(3)	0	0
Ca2	6h	0.863(3)	0.2319(1)	0.9895(2)	0.25	0.0220(6)	0.0355(9)	0.0180(8)	0.0166(7)	0.0164(7)	0	0
La2	6h	0.137(3)	0.2319(1)	0.9895(2)	0.25	0.0220(6)	0.0355(9)	0.0180(8)	0.0166(7)	0.0164(7)	0	0
P1	6h	1	0.4024(2)	0.3724(2)	0.25	0.0200(8)	0.0180(11)	0.0184(11)	0.0201(11)	0.0065(8)	0	0
O1	6h	1	0.3324(4)	0.4882(4)	0.25	0.0228(7)						
O2	6h	1	0.5903(5)	0.4664(5)	0.25	0.0228(7)						
O3	12i	1	0.3448(3)	0.2607(3)	0.0709(4)	0.0228(7)						
O4	4e	0.5	0	0	0.2035(11)	0.0228(7)						

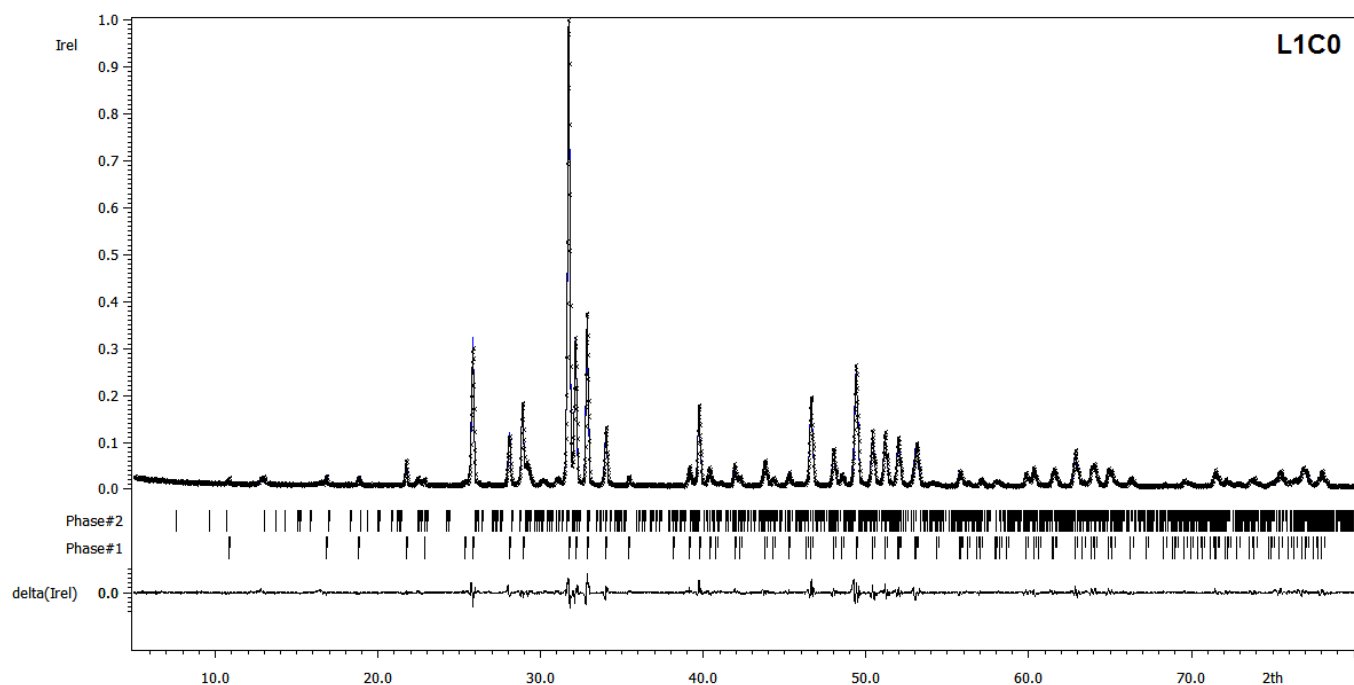


Рисунок П-37. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.23}\text{La}_{0.77}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.23-\delta}$.

Таблица П-39. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.23}\text{La}_{0.77}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.23-\delta}$.

Позиция		a_i	x	y	z	U_{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0021(8)	0.025(2)
Ca2	6h	0.872(7)	0.2328(3)	0.9902(4)	0.25	0.025(2)
La2	6h	0.128(7)	0.2328(3)	0.9902(4)	0.25	0.025(2)
P1	6h	1	0.4024(6)	0.3712(5)	0.25	0.018(2)
O1	6h	1	0.3315(11)	0.4880(11)	0.25	0.018(3)
O2	6h	1	0.5884(13)	0.4670(12)	0.25	0.018(3)
O3	12i	1	0.3458(8)	0.2626(8)	0.0720(10)	0.018(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.197(3)	0.018(3)

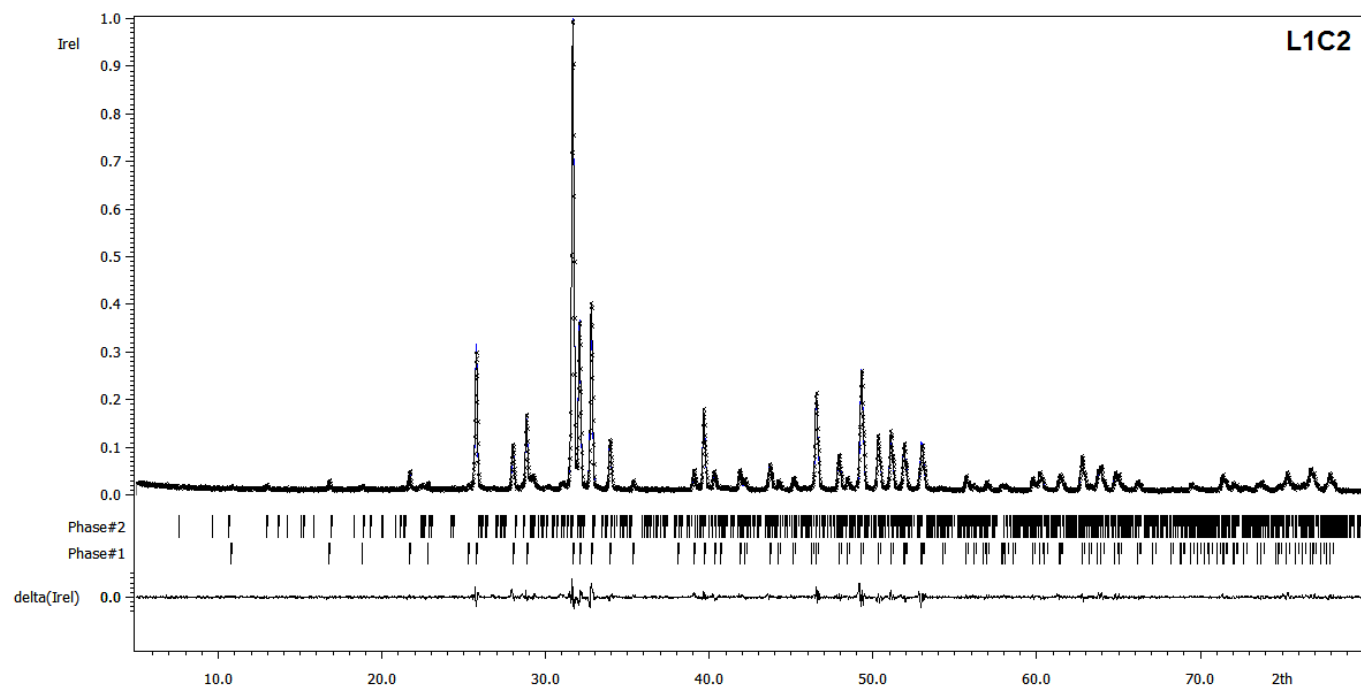


Рисунок П-38. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.22}\text{La}_{0.78}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.99-\delta}\text{Cu}_{0.23}$.

Таблица П-40. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.22}\text{La}_{0.78}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.99-\delta}\text{Cu}_{0.23}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0014(8)	0.026(2)
Ca2	6h	0.869(7)	0.2332(3)	0.9896(4)	0.25	0.026(2)
La2	6h	0.131(7)	0.2332(3)	0.9896(4)	0.25	0.026(2)
P1	6h	1	0.4028(6)	0.3716(5)	0.25	0.022(2)
O1	6h	1	0.3327(10)	0.4892(10)	0.25	0.021(3)
O2	6h	1	0.5882(12)	0.4681(11)	0.25	0.021(3)
O3	12i	1	0.3472(7)	0.2629(7)	0.0725(9)	0.021(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.208(3)	0.021(3)
Cu	2e	0.114(7)	0	0	0	0.021(3)

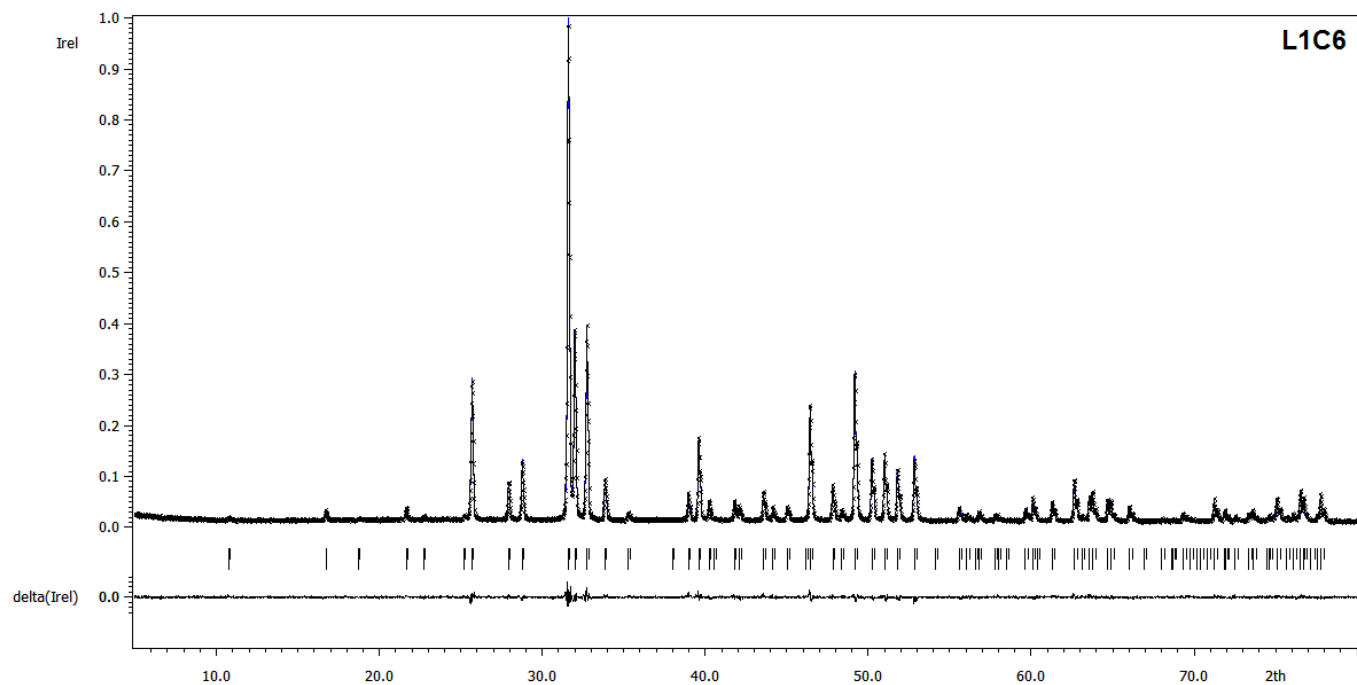


Рисунок П-39. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.08}\text{La}_{0.92}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.62-\delta}\text{Cu}_{0.46}$.

Таблица П-41. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.08}\text{La}_{0.92}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.62-\delta}\text{Cu}_{0.46}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0014(8)	0.026(2)
Ca2	6h	0.869(7)	0.2332(3)	0.9896(4)	0.25	0.026(2)
La2	6h	0.131(7)	0.2332(3)	0.9896(4)	0.25	0.026(2)
P1	6h	1	0.4028(6)	0.3716(5)	0.25	0.022(2)
O1	6h	1	0.3327(10)	0.4892(10)	0.25	0.021(3)
O2	6h	1	0.5882(12)	0.4681(11)	0.25	0.021(3)
O3	12i	1	0.3472(7)	0.2629(7)	0.0725(9)	0.021(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.208(3)	0.021(3)
Cu	2e	0.114(7)	0	0	0	0.021(3)

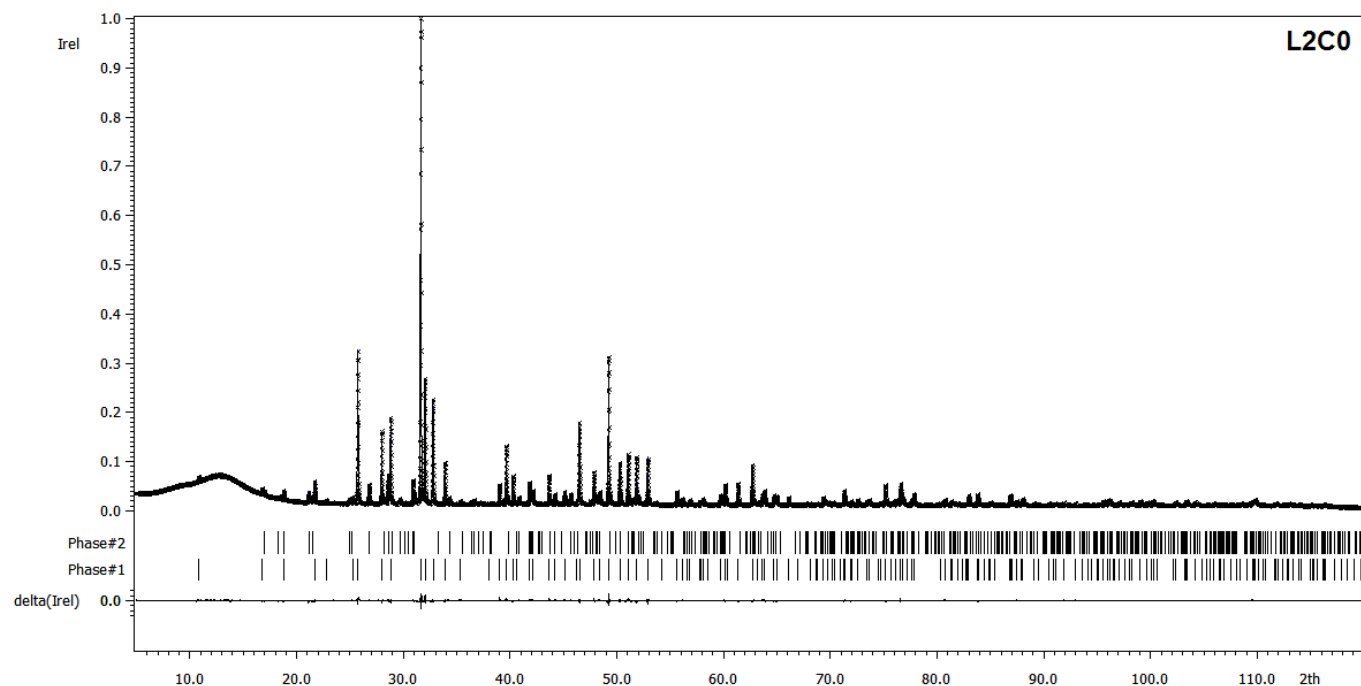


Рисунок П-40. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{8.48}\text{La}_{1.52}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.48-\delta}$.

Таблица П-42. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.48}\text{La}_{1.52}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.48-\delta}$.

Позиция		a_i	x	y	z	U_{iso}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0020(3)	0.0226(4)	0.0240(5)	0.0240(5)	0.0196(8)	0.0120(3)	0	0
Ca2	6h	0.747(2)	0.22464(9)	0.98790(12)	0.25	0.0256(4)	0.0393(6)	0.0225(5)	0.0174(4)	0.0174(5)	0	0
La2	6h	0.253(2)	0.22464(9)	0.98790(12)	0.25	0.0256(4)	0.0393(6)	0.0225(5)	0.0174(4)	0.0174(5)	0	0
P1	6h	1	0.4050(2)	0.3744(2)	0.25	0.0205(7)						
O1	6h	1	0.3349(3)	0.4904(3)	0.25	0.0175(9)						
O2	6h	1	0.5931(4)	0.4681(4)	0.25	0.0242(9)						
O3	12i	1	0.3465(2)	0.2629(3)	0.0721(3)	0.0249(7)						
O4	4e	0.511(7)	0	0	0.2054(10)	0.026(3)						

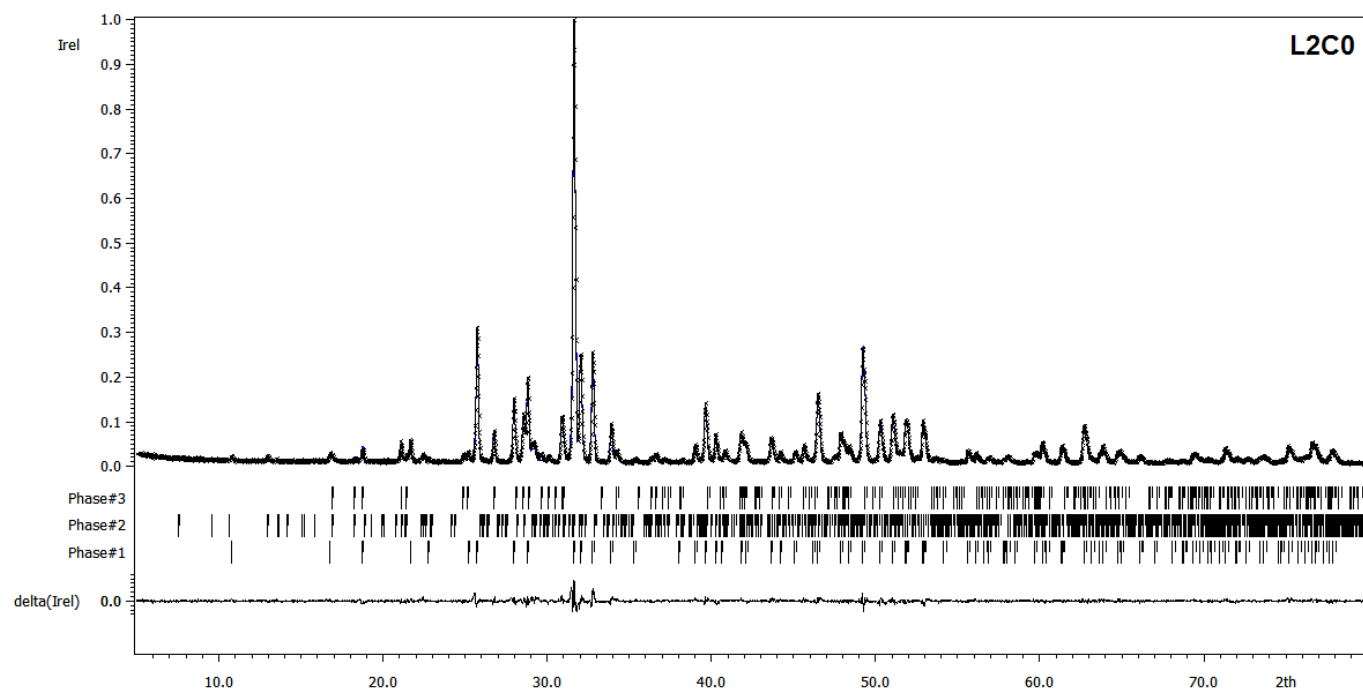


Рисунок П-41. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{8.56}\text{La}_{1.44}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.56-\delta}$.

Таблица П-43. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.56}\text{La}_{1.44}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.56-\delta}$.

Позиция		<i>a</i> i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0028(8)	0.0365(18)
Ca2	6h	0.760(7)	0.2254(2)	0.9893(3)	0.25	0.0358(14)
La2	6h	0.240(7)	0.2254(2)	0.9893(3)	0.25	0.0358(14)
P1	6h	1	0.4040(5)	0.3735(5)	0.25	0.0301(18)
O1	6h	1	0.3361(10)	0.4904(9)	0.25	0.025(2)
O2	6h	1	0.5908(11)	0.4669(11)	0.25	0.025(2)
O3	12i	1	0.3465(6)	0.2649(6)	0.0726(8)	0.025(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.198(2)	0.025(2)

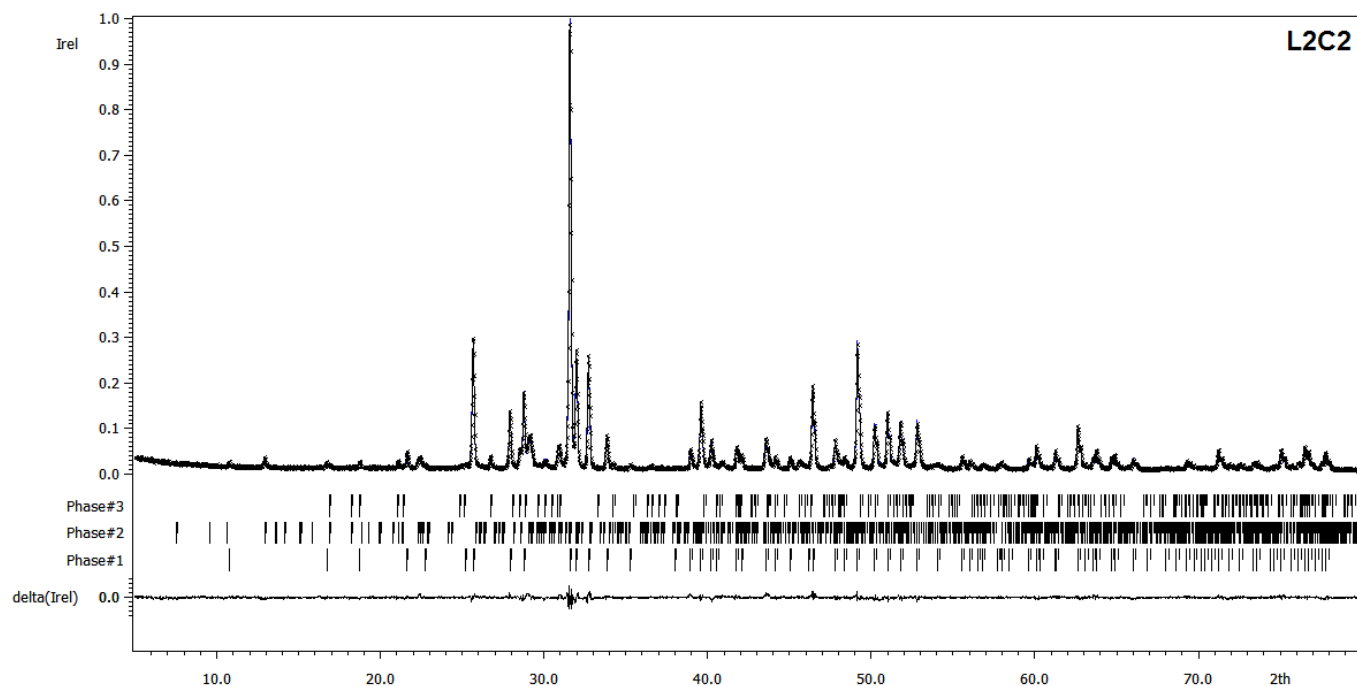


Рисунок П-42. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{8.52}\text{La}_{1.48}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.37-\delta}\text{Cu}_{0.15}$.

Таблица П-44. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.52}\text{La}_{1.48}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.37-\delta}\text{Cu}_{0.15}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0019(7)	0.0345(17)
Ca2	6h	0.753(6)	0.2254(2)	0.9888(3)	0.25	0.0331(14)
La2	6h	0.247(6)	0.2254(2)	0.9888(3)	0.25	0.0331(14)
P1	6h	1	0.4038(5)	0.3730(4)	0.25	0.0285(17)
O1	6h	1	0.3355(9)	0.4908(9)	0.25	0.024(2)
O2	6h	1	0.5874(11)	0.4666(10)	0.25	0.024(2)
O3	12i	1	0.3479(6)	0.2642(6)	0.0748(7)	0.024(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.210(3)	0.024(2)
Cu1	2e	0.075(5)	0	0	0	0.024(2)

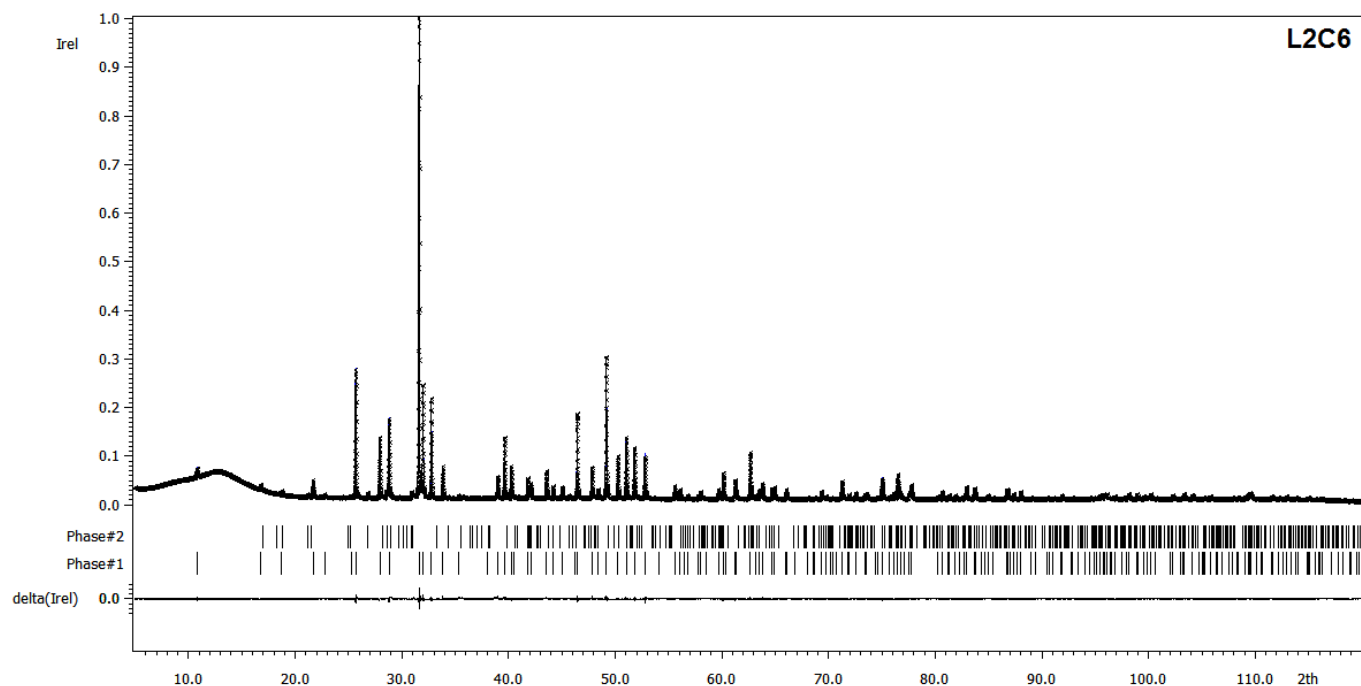


Рисунок П-43. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{8.21}\text{La}_{1.79}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.04-\delta}\text{Cu}_{0.17}$.

Таблица П-45. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.21}\text{La}_{1.79}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.04-\delta}\text{Cu}_{0.17}$.

Позиция		<i>a</i> i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0011(3)	0.0225(4)	0.0234(5)	0.0234(5)	0.0206(8)	0.0117(3)	0	0
Ca2	6h	0.702(2)	0.22266(8)	0.98710(10)	0.25	0.0251(4)	0.0376(6)	0.0212(5)	0.0185(4)	0.0162(4)	0	0
La2	6h	0.298(2)	0.22266(8)	0.98710(10)	0.25	0.0251(4)	0.0376(6)	0.0212(5)	0.0185(4)	0.0162(4)	0	0
P1	6h	1	0.40581(16)	0.37484(16)	0.25	0.0188(6)						
O1	6h	1	0.3367(4)	0.4923(4)	0.25	0.0224(5)						
O2	6h	1	0.5917(4)	0.4669(4)	0.25	0.0224(5)						
O3	12i	1	0.3479(2)	0.2634(2)	0.0724(3)	0.0224(5)						
O4	4e	0.490(5)	0	0	0.2152(12)	0.0224(5)						
Cu0	2e	0.083(2)	0	0	0	0.0224(5)						

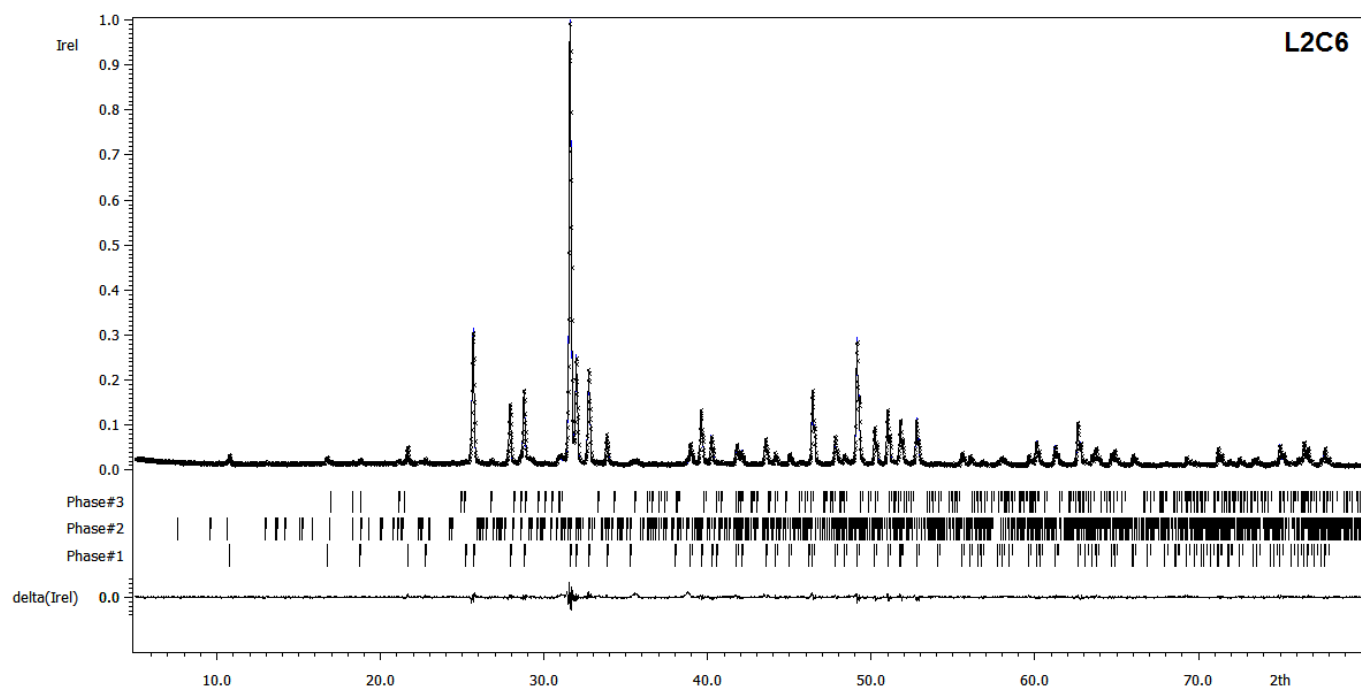


Рисунок П-44. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{8.26}\text{La}_{1.74}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.10-\delta}\text{Cu}_{0.16}$.

Таблица П-46. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.26}\text{La}_{1.74}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.10-\delta}\text{Cu}_{0.16}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0007(9)	0.025(2)
Ca2	6h	0.709(9)	0.2231(3)	0.9880(4)	0.25	0.0226(19)
La2	6h	0.289(9)	0.2231(3)	0.9880(4)	0.25	0.0226(19)
P1	6h	1	0.4048(6)	0.3736(5)	0.25	0.015(2)
O1	6h	1	0.3364(12)	0.4933(11)	0.25	0.011(3)
O2	6h	1	0.5338(13)	0.1230(12)	0.25	0.011(3)
O3	12i	1	0.3489(7)	0.2662(8)	0.0722(9)	0.011(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.206(3)	0.011(3)
Cu	2e	0.080(6)	0	0	0	0.011(3)

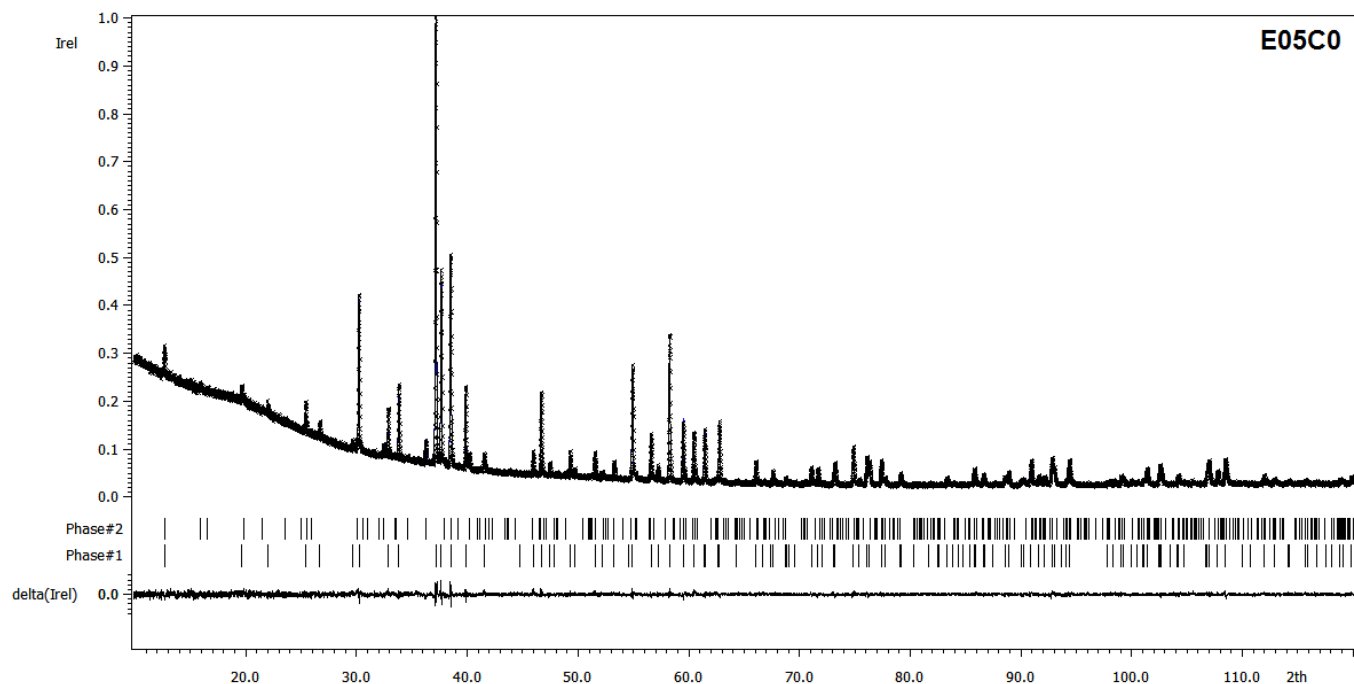


Рисунок П-45. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{H}_{1.5}$.

Таблица П-47. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{H}_{1.5}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0000(5)	0.0064(9)
Ca2	6h	0.9167	0.2402(2)	0.9917(3)	0.25	0.0071(10)
Eu2	6h	0.0833	0.2402(2)	0.9917(3)	0.25	0.0071(10)
P1	6h	1	0.3992(3)	0.3691(3)	0.25	0.0031(9)
O1	6h	1	0.3294(7)	0.4852(7)	0.25	0.0054(11)
O2	6h	1	0.5881(6)	0.4672(7)	0.25	0.0054(11)
O3	12i	1	0.3435(5)	0.2588(6)	0.0696(6)	0.0054(11)
O4	4e	0.5	0	0	0.1984(14)	0.0054(11)

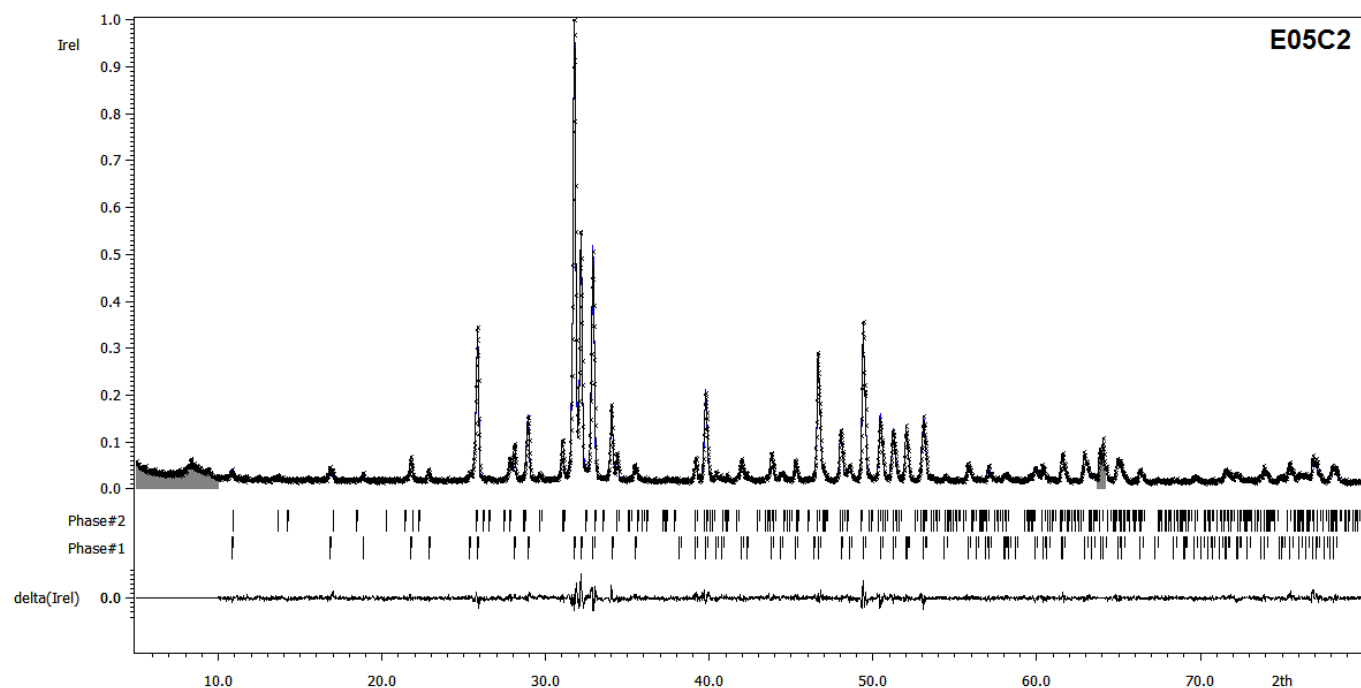


Рисунок П-46. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{H}_{1.33-\delta}\text{Cu}_{0.17}$.

Таблица П-48. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{H}_{1.33-\delta}\text{Cu}_{0.17}$.

Позиция		Ai	x	y	z	U_{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0015(8)	0.034(2)
Ca2	6h	0.9167	0.2434(4)	0.9923(5)	0.25	0.042(2)
Eu2	6h	0.0833	0.2434(4)	0.9923(5)	0.25	0.042(2)
P1	6h	1	0.3999(6)	0.3702(5)	0.25	0.035(2)
O1	6h	1	0.3320(10)	0.4868(10)	0.25	0.032(3)
O2	6h	1	0.5848(11)	0.4631(11)	0.25	0.032(3)
O3	12i	1	0.3439(7)	0.2595(8)	0.0721(9)	0.032(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.184(3)	0.032(3)
Cu0	2e	0.083(6)	0	0	0	0.032(3)

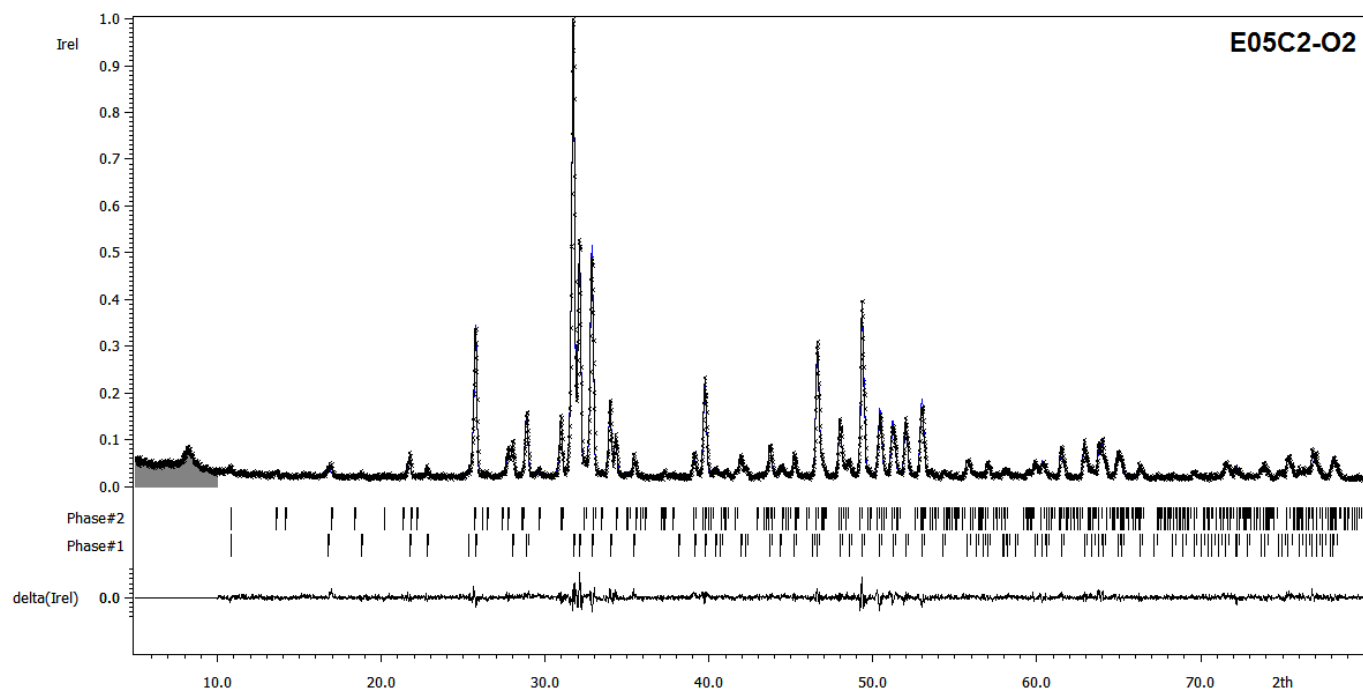


Рисунок П-47. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{H}_{1.29-\delta}\text{Cu}_{0.21}$.

Таблица П-49. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{H}_{1.29-\delta}\text{Cu}_{0.21}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0021(8)	0.030(2)
Ca2	6h	0.9167	0.2423(4)	0.9916(5)	0.25	0.0365(19)
Eu2	6h	0.0833	0.2423(4)	0.9916(5)	0.25	0.0365(19)
P1	6h	1	0.4003(6)	0.3709(5)	0.25	0.034(2)
O1	6h	1	0.3313(10)	0.4871(11)	0.25	0.030(2)
O2	6h	1	0.5846(12)	0.4610(11)	0.25	0.030(2)
O3	12i	1	0.3430(7)	0.2596(8)	0.0702(9)	0.030(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.312(3)	0.030(2)
Cu0	2e	0.107(6)	0	0	0	0.030(2)

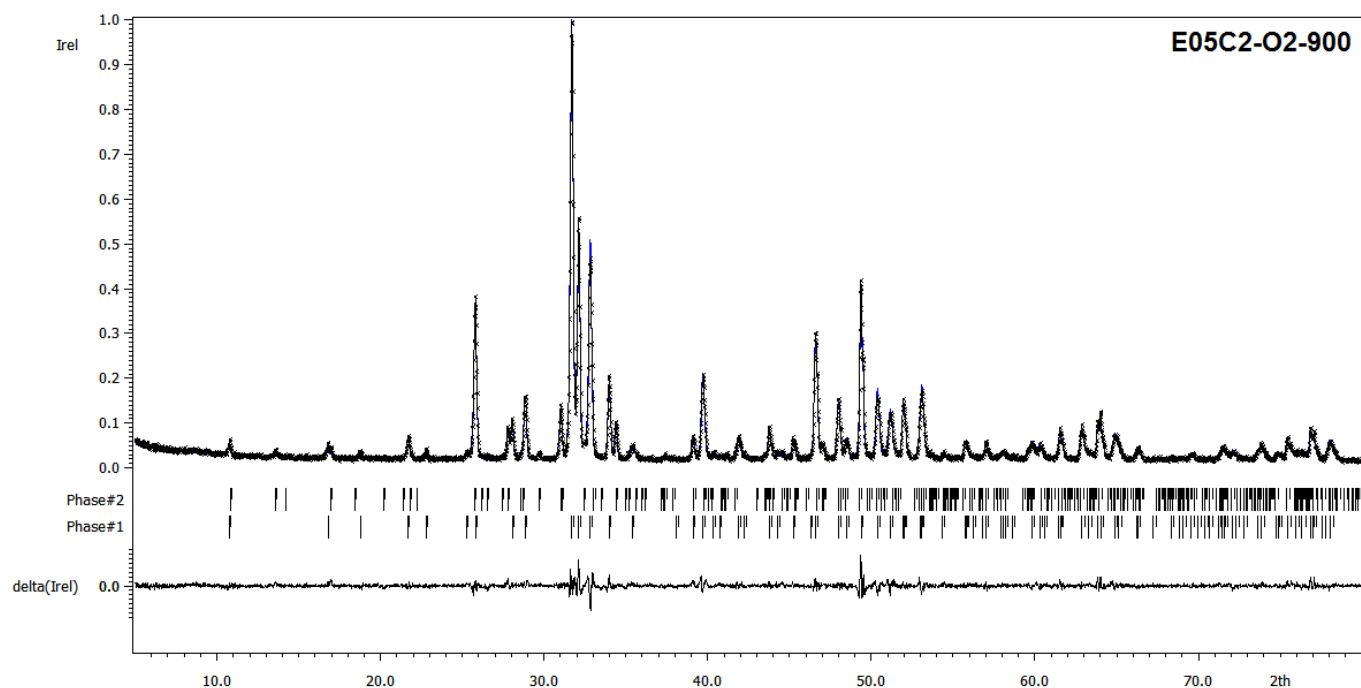


Рисунок П-48. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{H}_{1.38-\delta}\text{Cu}_{0.12}$.

Таблица П-50. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{H}_{1.38-\delta}\text{Cu}_{0.12}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0008(7)	0.0287(19)
Ca2	6h	0.9167	0.2434(3)	0.9913(4)	0.25	0.0347(17)
Eu2	6h	0.0833	0.2434(3)	0.9913(4)	0.25	0.0347(17)
P1	6h	1	0.3998(5)	0.3701(5)	0.25	0.0294(18)
O1	6h	1	0.3302(9)	0.4861(10)	0.25	0.027(2)
O2	6h	1	0.5839(11)	0.4623(10)	0.25	0.027(2)
O3	12i	1	0.3443(7)	0.2591(7)	0.0702(8)	0.027(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.193(3)	0.027(2)
Cu0	2e	0.058(6)	0	0	0	0.027(2)

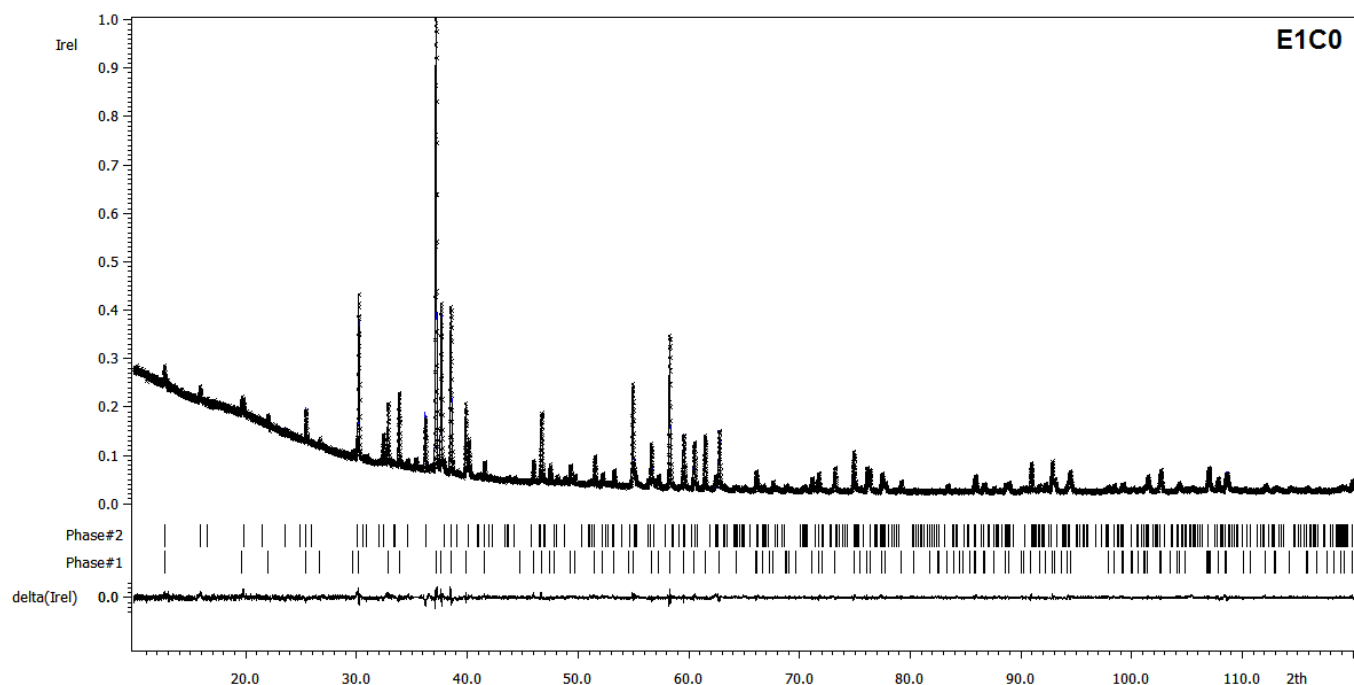


Рисунок П-49. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.00}\text{Eu}_{1.00}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$.

Таблица П-51. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.00}\text{Eu}_{1.00}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0004(5)	0.0092(9)
Ca2	6h	0.8333	0.2356(2)	0.9919(3)	0.25	0.0120(9)
Eu2	6h	0.1667	0.2356(2)	0.9919(3)	0.25	0.0120(9)
P1	6h	1	0.4006(3)	0.3707(3)	0.25	0.0075(9)
O1	6h	1	0.3305(6)	0.4867(6)	0.25	0.0074(10)
O2	6h	1	0.5901(6)	0.4689(7)	0.25	0.0074(10)
O3	12i	1	0.3441(4)	0.2598(5)	0.0708(5)	0.0074(10)
O4	4e	0.5	0	0	0.2079(15)	0.0074(10)

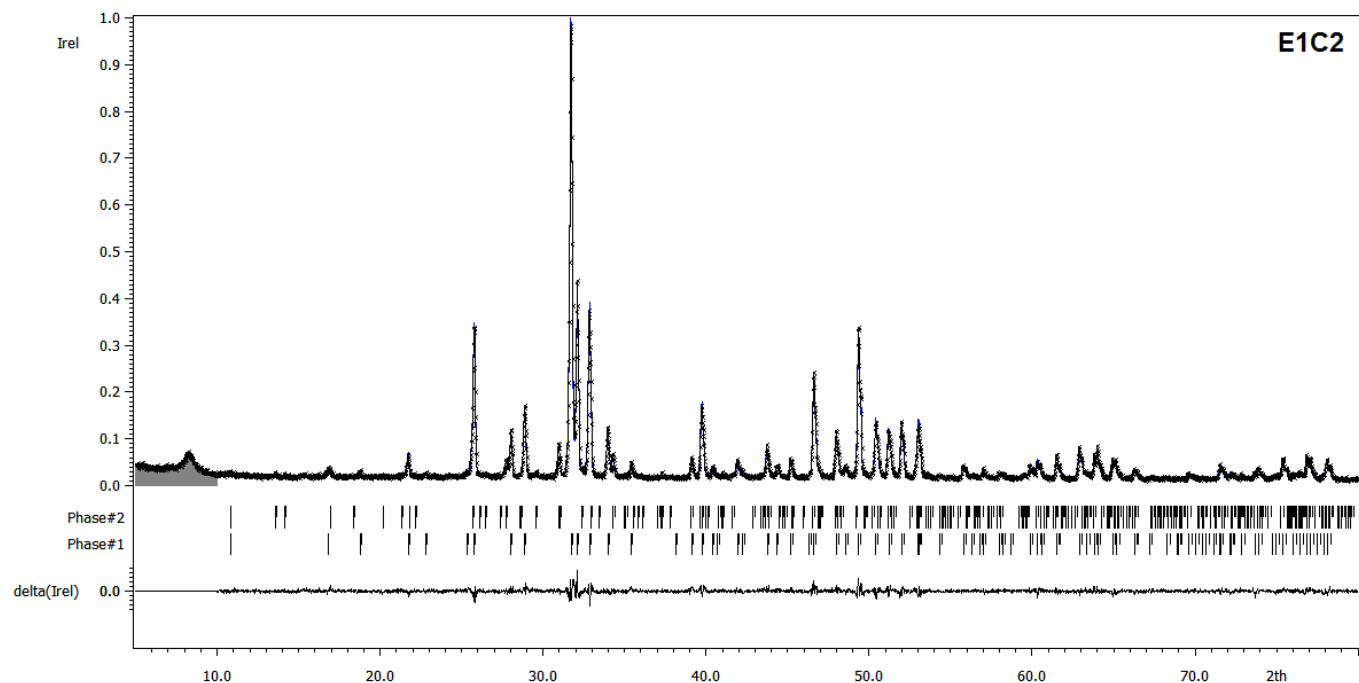


Рисунок П-50. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.00}\text{Eu}_{1.00}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{Cu}_{0.16}$.

Таблица П-52. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.00}\text{Eu}_{1.00}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{Cu}_{0.16}$.

Позиция		a_i	x	y	z	U_{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0030(8)	0.034(2)
Ca2	6h	0.8333	0.2379(3)	0.9912(4)	0.25	0.0368(19)
Eu2	6h	0.1667	0.2379(3)	0.9912(4)	0.25	0.0368(19)
P1	6h	1	0.4016(6)	0.3712(6)	0.25	0.031(2)
O1	6h	1	0.3305(10)	0.4880(11)	0.25	0.028(3)
O2	6h	1	0.5850(12)	0.4637(12)	0.25	0.028(3)
O3	12i	1	0.3441(7)	0.2599(8)	0.0730(10)	0.028(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.197(4)	0.028(3)
Cu0	2e	0.082(6)	0	0	0	0.028(3)

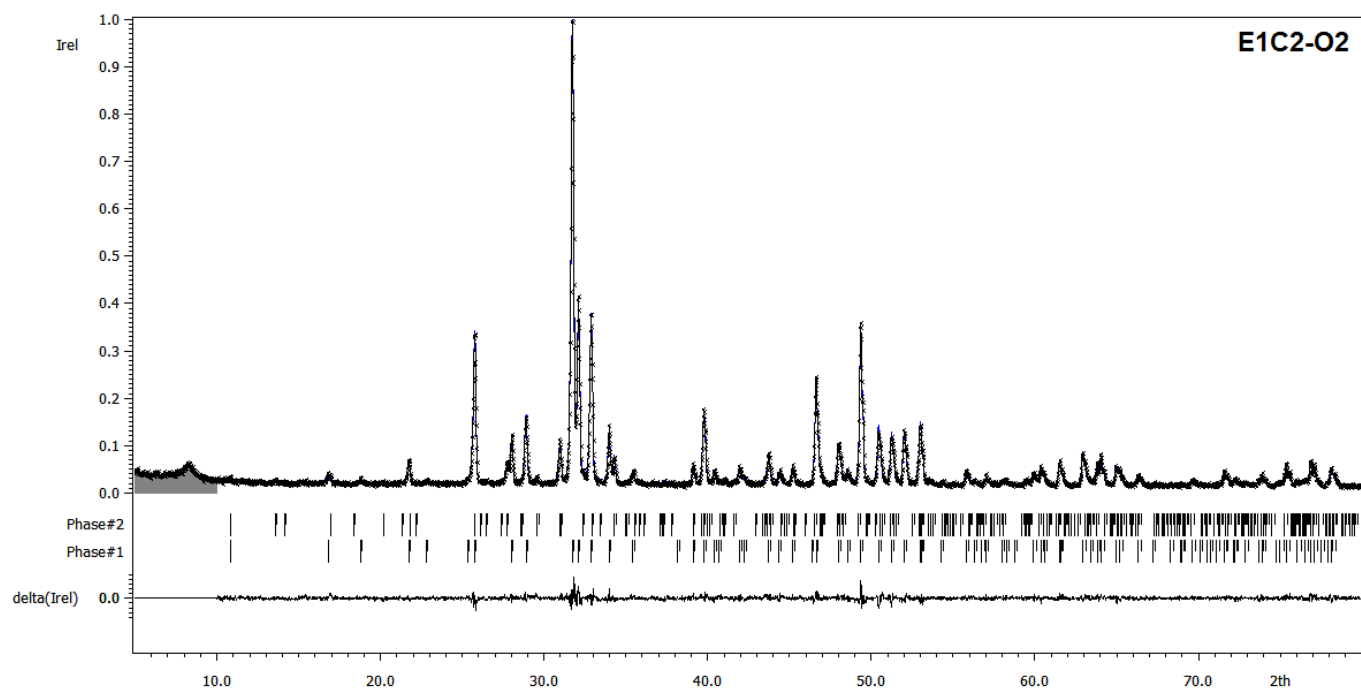


Рисунок П-51. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.00}\text{Eu}_{1.00}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{Cu}_{0.15}$.

Таблица П-53. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.00}\text{Eu}_{1.00}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.00}\text{Cu}_{0.15}$.

Позиция		a_i	x	y	z	U_{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0028(9)	0.031(2)
Ca2	6h	0.8333	0.2366(3)	0.9911(5)	0.25	0.034(2)
Eu2	6h	0.1667	0.2366(3)	0.9911(5)	0.25	0.034(2)
P1	6h	1	0.4017(7)	0.3719(6)	0.25	0.029(2)
O1	6h	1	0.3297(11)	0.4878(12)	0.25	0.027(3)
O2	6h	1	0.5856(13)	0.4633(13)	0.25	0.027(3)
O3	12i	1	0.3441(8)	0.2599(9)	0.0712(10)	0.027(3)
O4	4e	0.5	0	0	0.197(4)	0.027(3)
Cu0	2e	0.076(6)	0	0	0	0.027(3)

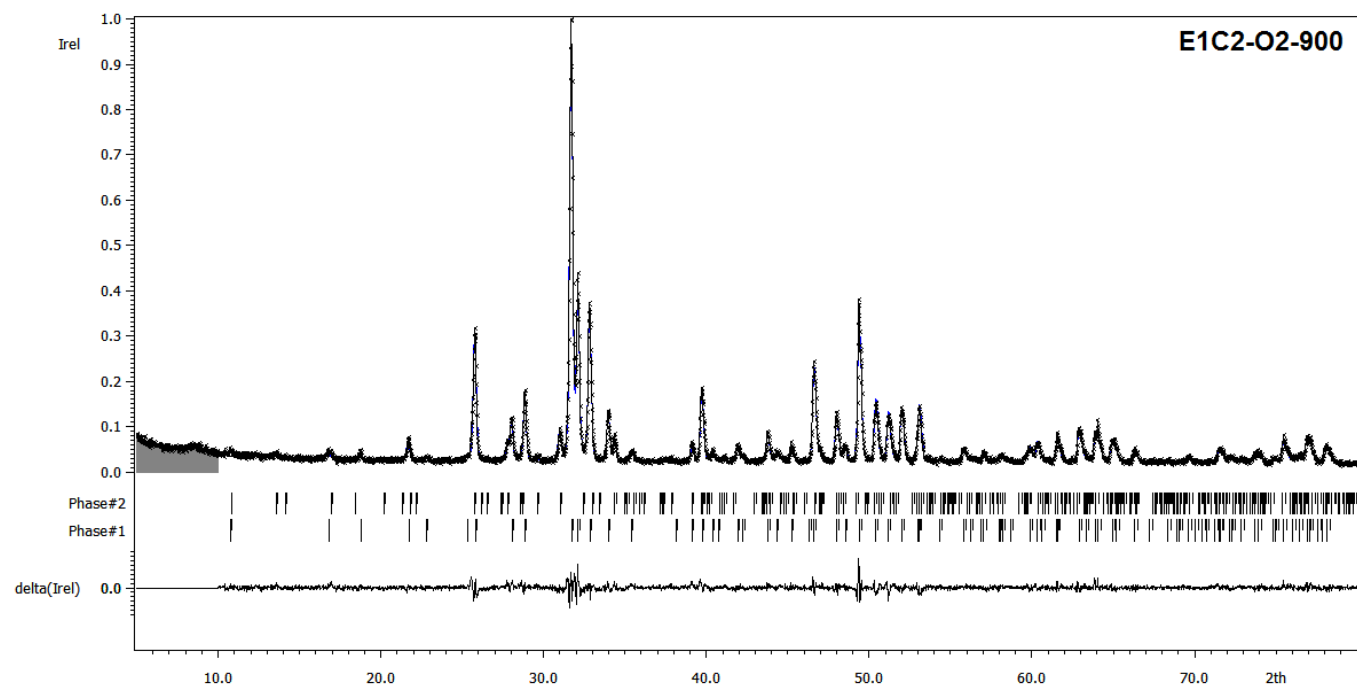


Рисунок П-52. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.00}\text{Eu}_{1.00}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.88-\delta}\text{Cu}_{0.11}$.

Таблица П-54. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений
в структуре $\text{Ca}_{9.00}\text{Eu}_{1.00}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.88-\delta}\text{Cu}_{0.11}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0027(10)	0.030(3)
Ca2	6h	0.8333	0.2377(4)	0.9905(5)	0.25	0.031(2)
Eu2	6h	0.1667	0.2377(4)	0.9905(5)	0.25	0.031(2)
P1	6h	1	0.4024(7)	0.3729(6)	0.25	0.025(2)
O1	6h	1	0.333(1)	0.4878(13)	0.25	0.029(3)
O2	6h	1	0.585(1)	0.4624(14)	0.25	0.029(3)
O3	12i	1	0.3449(9)	0.2590(10)	0.0735(12)	0.029(3)
O4	4e	0.456(18)	0	0	0.200(5)	0.029(3)
Cu0	2e	0.056(7)	0	0	0	0.029(3)

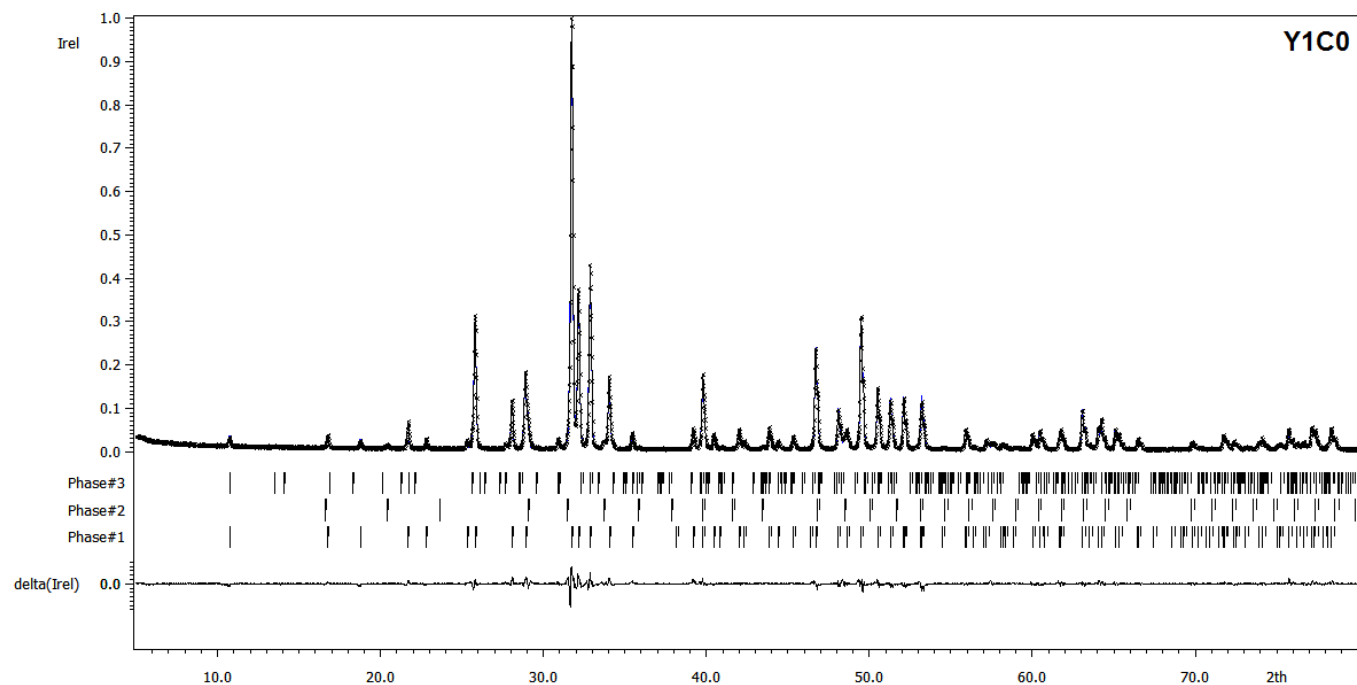


Рисунок П-53. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{8.98}\text{Y}_{1.02}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.98-\delta}$.

Таблица П-55. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{8.98}\text{Y}_{1.02}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.98-\delta}$.

Позиция		<i>a</i> i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0013(5)	0.0246(14)
Ca2	6h	0.830(7)	0.0063(3)	0.2440(2)	0.25	0.0294(13)
Y2	6h	0.170(7)	0.0063(3)	0.2440(2)	0.25	0.0294(13)
P1	6h	1	0.3998(4)	0.3702(3)	0.25	0.0246(14)
O1	6h	1	0.3292(7)	0.4862(7)	0.25	0.0230(16)
O2	6h	1	0.5872(7)	0.4657(7)	0.25	0.0230(16)
O3	12i	1	0.3424(5)	0.2573(5)	0.0707(6)	0.0230(16)
O4	4e	0.5	0	0	0.2033(19)	0.0230(16)

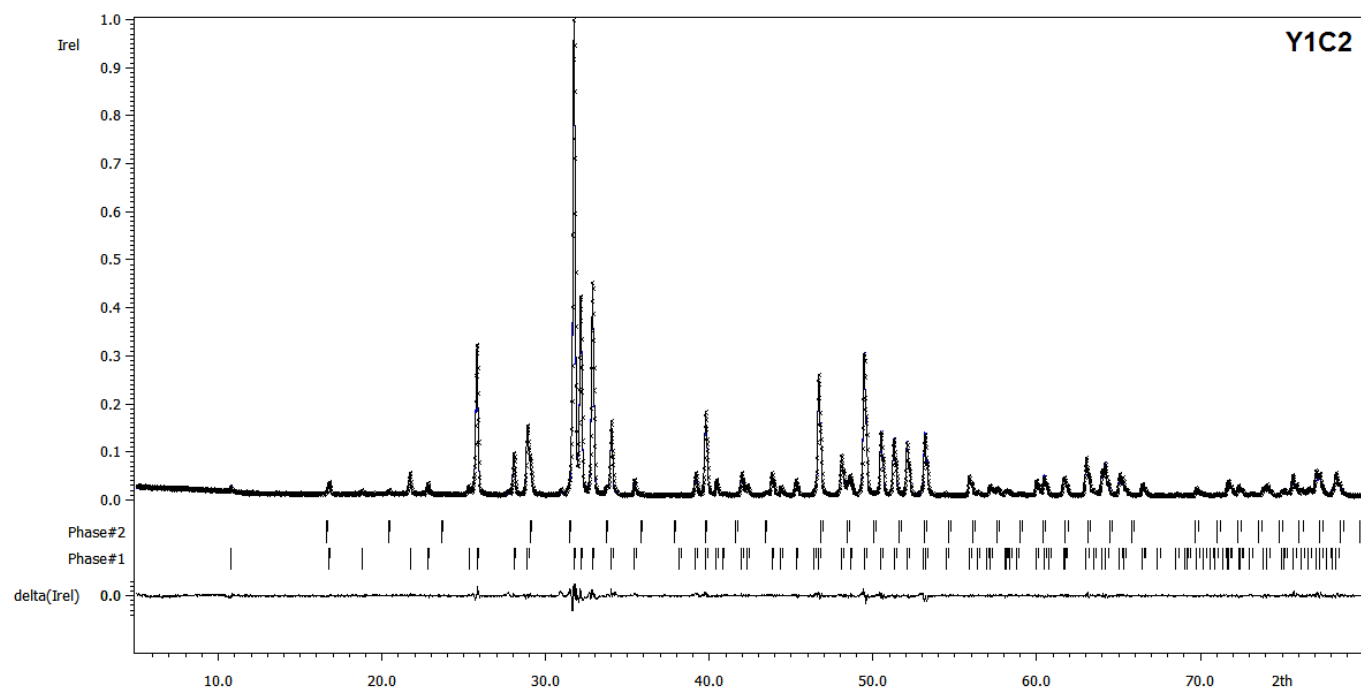


Рисунок П-54. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.26}\text{Y}_{0.74}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.04-d}\text{Cu}_{0.22}$.

Таблица П-56 Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.26}\text{Y}_{0.74}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.04-d}\text{Cu}_{0.22}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0020(5)	0.0248(16)
Ca2	6h	0.877(7)	0.0062(3)	0.2450(2)	0.25	0.0215(16)
Y1	6h	0.123(7)	0.0062(3)	0.2450(2)	0.25	0.0215(16)
P1	6h	1	0.4008(4)	0.3706(4)	0.25	0.0216(15)
O1	6h	1	0.3272(7)	0.4851(7)	0.25	0.0196(18)
O2	6h	1	0.5887(8)	0.4668(8)	0.25	0.0196(18)
O3	12i	1	0.3445(5)	0.2582(6)	0.0693(6)	0.0196(18)
O4	4e	0.5	0	0	0.209(2)	0.0196(18)
Cu1	2e	0.105(5)	0	0	0	0.0196(18)

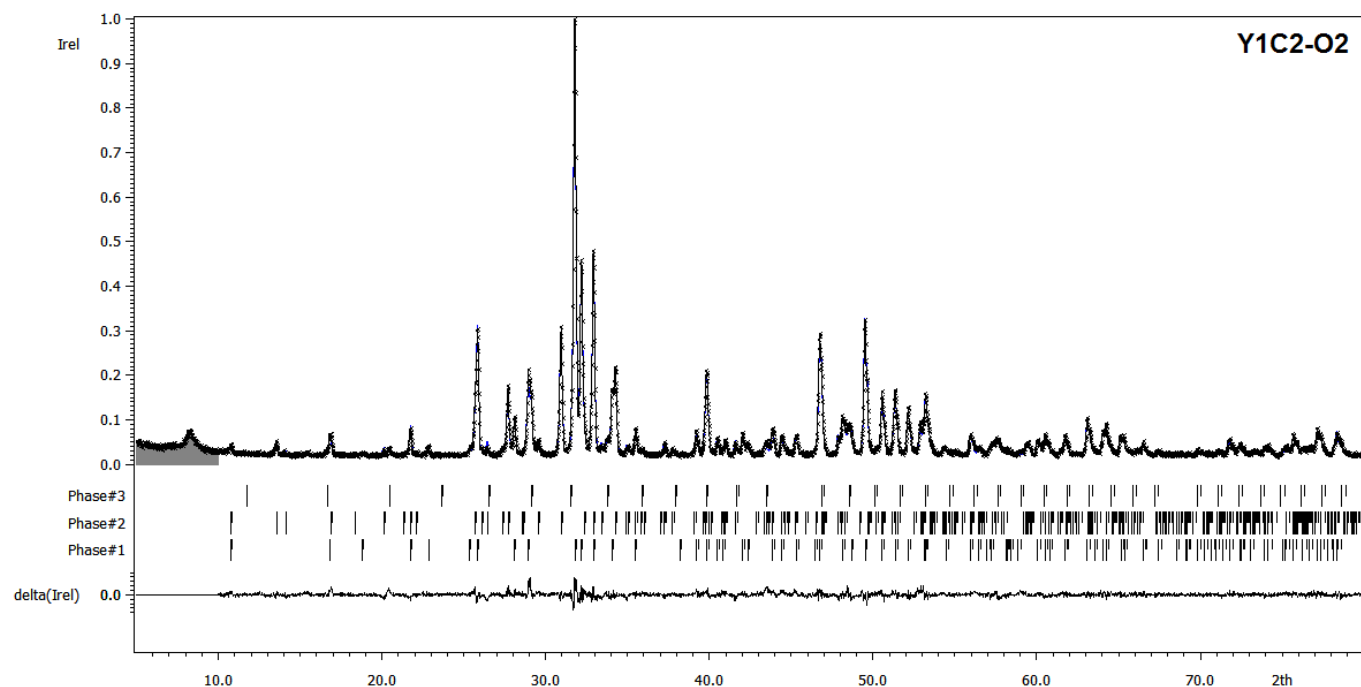


Рисунок П-55. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.21}\text{Y}_{0.79}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.93-\delta}\text{Cu}_{0.28}$.

Таблица П-57 Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.21}\text{Y}_{0.79}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.93-\delta}\text{Cu}_{0.28}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0027(11)	0.026(3)
Ca2	6h	0.868(15)	0.2368(5)	0.9932(6)	0.25	0.023(2)
Y2	6h	0.132(15)	0.2368(5)	0.9932(6)	0.25	0.023(2)
P1	6h	1	0.4015(8)	0.3710(7)	0.25	0.024(3)
O1	6h	1	0.3302(15)	0.4876(14)	0.25	0.024(3)
O2	6h	1	0.5899(17)	0.4681(16)	0.25	0.024(3)
O3	12i	1	0.3423(10)	0.2581(11)	0.0689(12)	0.024(3)
O4	4e	0.48(2)	0	0	0.207(6)	0.024(3)
Cu	2e	0.138(9)	0	0	0	0.024(3)

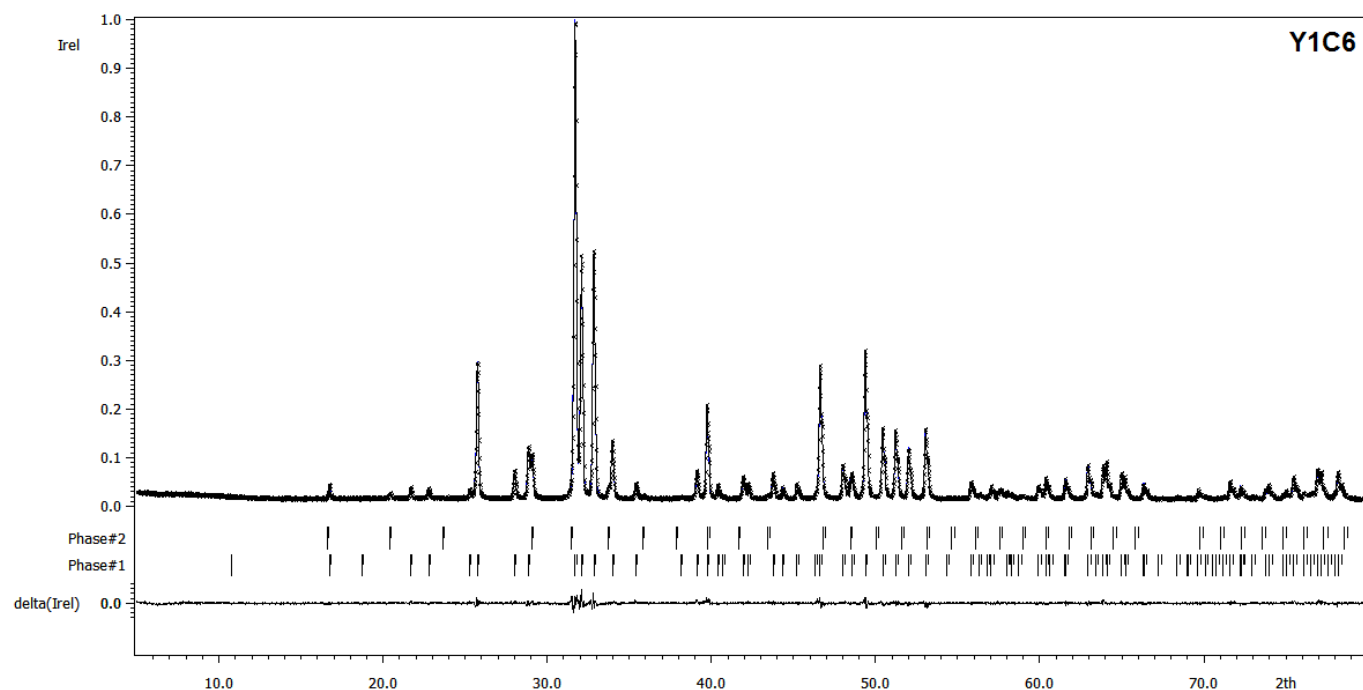


Рисунок П-56. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.30}\text{Y}_{0.70}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.79-\delta}\text{Cu}_{0.51}$.

Таблица П-58. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.30}\text{Y}_{0.70}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{0.79-\delta}\text{Cu}_{0.51}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0019(5)	0.0237(14)
Ca2	6h	0.884(7)	0.0063(3)	0.2467(2)	0.25	0.0200(15)
Y1	6h	0.116(7)	0.0063(3)	0.2467(2)	0.25	0.0200(15)
P1	6h	1	0.4011(3)	0.3711(3)	0.25	0.0211(13)
O1	6h	1	0.3288(6)	0.4855(6)	0.25	0.0184(15)
O2	6h	1	0.5893(7)	0.4682(7)	0.25	0.0184(15)
O3	12i	1	0.3461(4)	0.2598(5)	0.0693(5)	0.0184(15)
O4	4e	0.490(10)	0	0	0.215(3)	0.0184(15)
Cu1	2e	0.254(4)	0	0	0	0.0184(15)

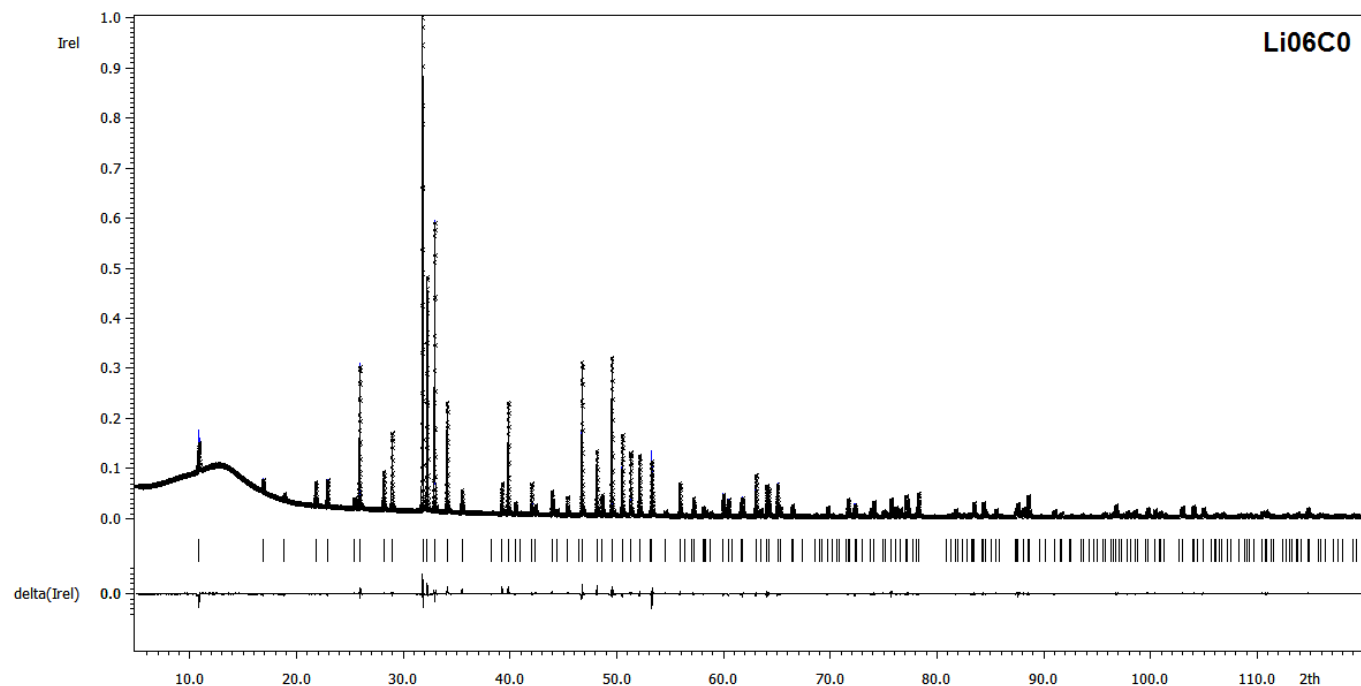


Рисунок П-57. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{9.94}\text{Li}_{0.06}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.94}\text{H}_{1.56-d}\text{Li}_{0.38}$.

Таблица П-59. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.94}\text{Li}_{0.06}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.94}\text{H}_{1.56-d}\text{Li}_{0.38}$.

Позиция		a_i	x	y	z	U_{iso}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.00184(18)	0.0278(3)	0.0286(4)	0.0286(4)	0.0260(6)	0.0143(2)	0	0
Ca2	6h	0.990(3)	0.24464(10)	0.99276(12)	0.25	0.0261(4)	0.0293(5)	0.0245(5)	0.0255(5)	0.0142(4)	0	0
Li2	6h	0.010(3)	0.24464(10)	0.99276(12)	0.25	0.0261(4)	0.0293(5)	0.0245(5)	0.0255(5)	0.0142(4)	0	0
P1	6h	1	0.39943(12)	0.36933(11)	0.25	0.0248(5)						
O1	6h	1	0.3288(3)	0.4848(3)	0.25	0.0310(4)						
O2	6h	1	0.5865(3)	0.4651(3)	0.25	0.0310(4)						
O3	12i	1	0.3430(2)	0.2581(2)	0.0708(2)	0.0310(4)						
O4	4e	0.5	0	0	0.1957(6)	0.0310(4)						
Li0	2e	0.1906(6)	0	0	0	0.0310(4)						

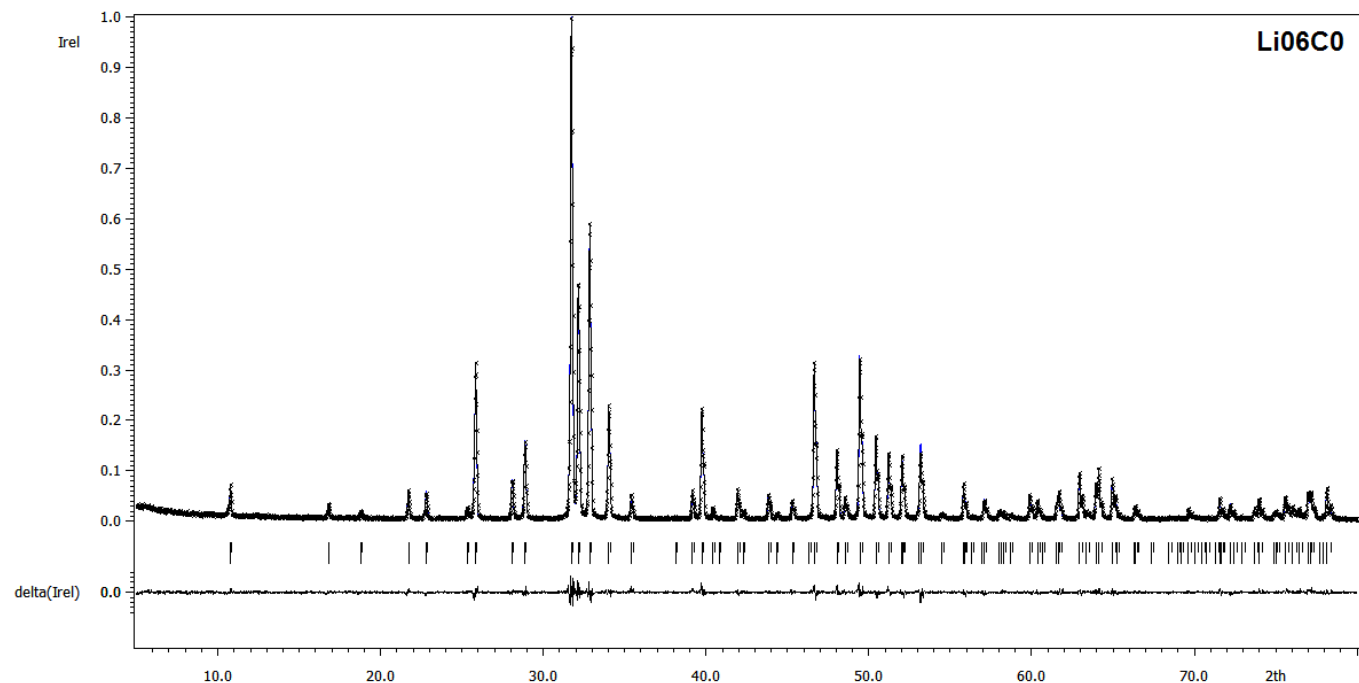


Рисунок П-58. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.90}\text{Li}_{0.10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.90}\text{H}_{1.57-\delta}\text{Li}_{0.33}$.

Таблица П-60. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.90}\text{Li}_{0.10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.90}\text{H}_{1.57-\delta}\text{Li}_{0.33}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0017(5)	0.0270(19)
Ca2	6h	0.983(8)	0.2452(3)	0.9930(3)	0.25	0.024(2)
Li2	6h	0.017(8)	0.2452(3)	0.9930(3)	0.25	0.024(2)
P1	6h	1	0.3994(4)	0.3692(4)	0.25	0.0242(19)
O1	6h	1	0.3295(7)	0.4861(7)	0.25	0.027(2)
O2	6h	1	0.5866(8)	0.4652(8)	0.25	0.027(2)
O3	12i	1	0.3442(6)	0.2588(6)	0.0695(7)	0.027(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.197(2)	0.027(2)
Li1	2e	0.1650(17)	0	0	0	0.027(2)

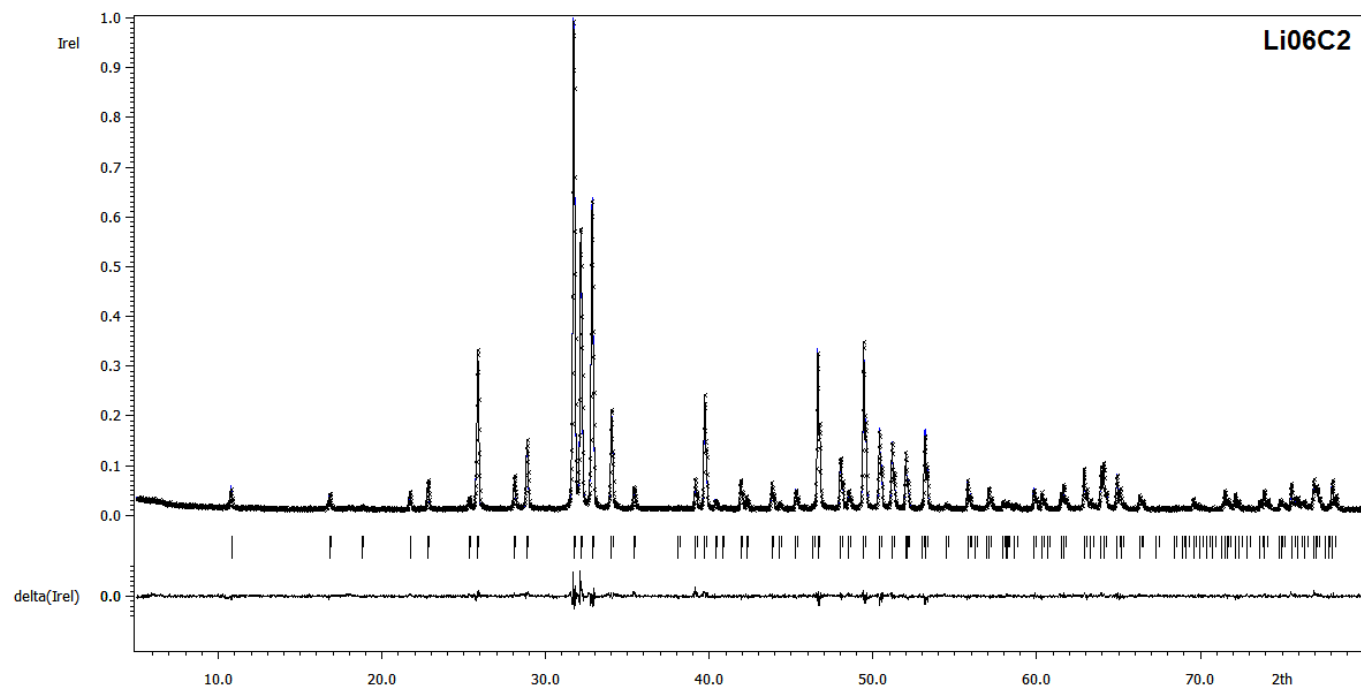


Рисунок П-59. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.11-\delta}\text{Li}_{0.48}\text{Cu}_{0.21}$.

Таблица П-61. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений

в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.11-\delta}\text{Li}_{0.48}\text{Cu}_{0.21}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0019(4)	0.0387(13)
Ca2	6h	0.999(9)	0.2452(2)	0.9927(3)	0.25	0.0402(13)
P1	6h	0.001(9)	0.2452(2)	0.9927(3)	0.25	0.0402(13)
O1	6h	1	0.4002(3)	0.3690(3)	0.25	0.0354(12)
O2	6h	1	0.3302(6)	0.4851(6)	0.25	0.0387(14)
O3	12i	1	0.5858(6)	0.4657(7)	0.25	0.0387(14)
O4	4e	1	0.3438(5)	0.2589(5)	0.0708(5)	0.0387(14)
Cu0	2e	0.488(9)	0	0	0.200(2)	0.0387(14)
Li0	2e	0.107(3)	0	0	0	0.0387(14)

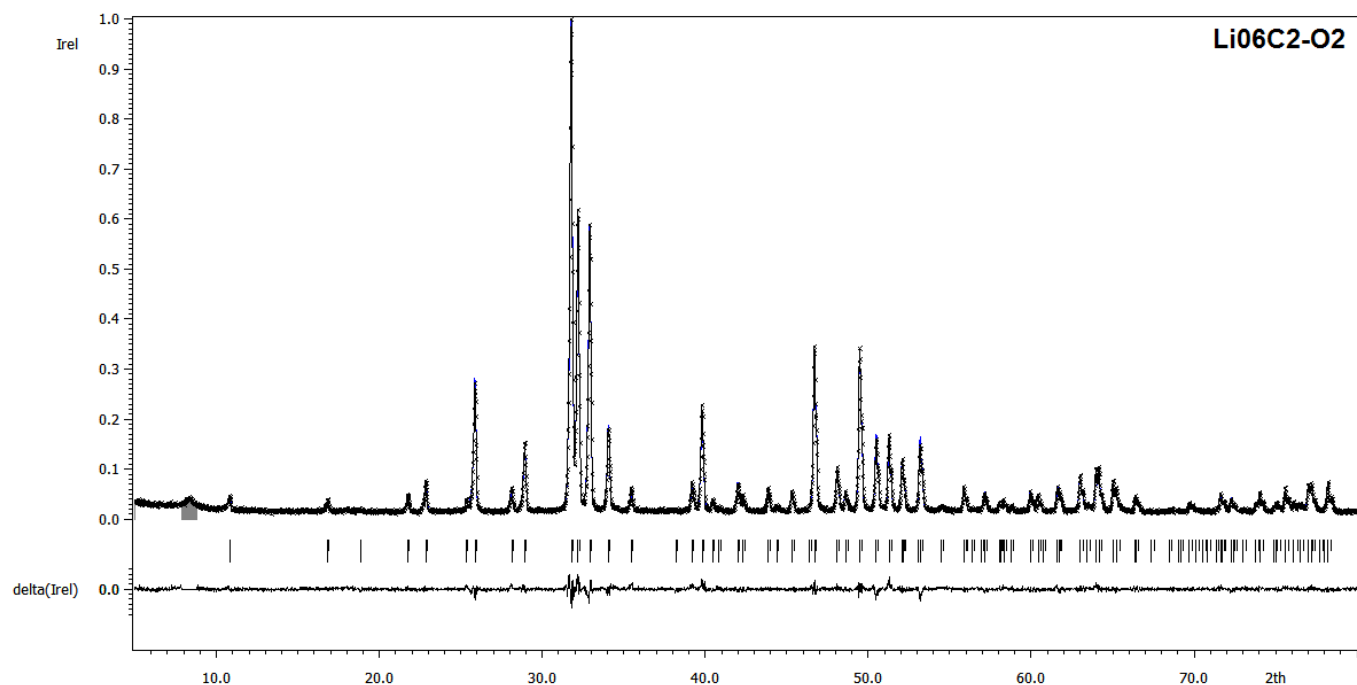


Рисунок П-60. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.84}\text{Li}_{0.16}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.84}\text{H}_{0.33-\delta}\text{Li}_{0.48}\text{Cu}_{0.24}$.

Таблица П-62. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.84}\text{Li}_{0.16}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.84}\text{H}_{0.33-\delta}\text{Li}_{0.48}\text{Cu}_{0.24}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0014(8)	0.026(3)
Ca2	6h	0.973(11)	0.2431(4)	0.9920(5)	0.25	0.024(3)
Li2	6h	0.027(11)	0.2431(4)	0.9920(5)	0.25	0.024(3)
P1	6h	1	0.4001(6)	0.3700(5)	0.25	0.021(3)
O1	6h	1	0.3290(10)	0.4841(11)	0.25	0.027(3)
O2	6h	1	0.5850(12)	0.4651(11)	0.25	0.027(3)
O3	12i	1	0.3464(8)	0.2595(8)	0.0697(9)	0.027(3)
O4	4e	0.362(17)	0	0	0.193(5)	0.027(3)
Cu0	2e	0.121(6)	0	0	0	0.027(3)
Li0	2e	0.237(13)	0	0	0	0.027(3)

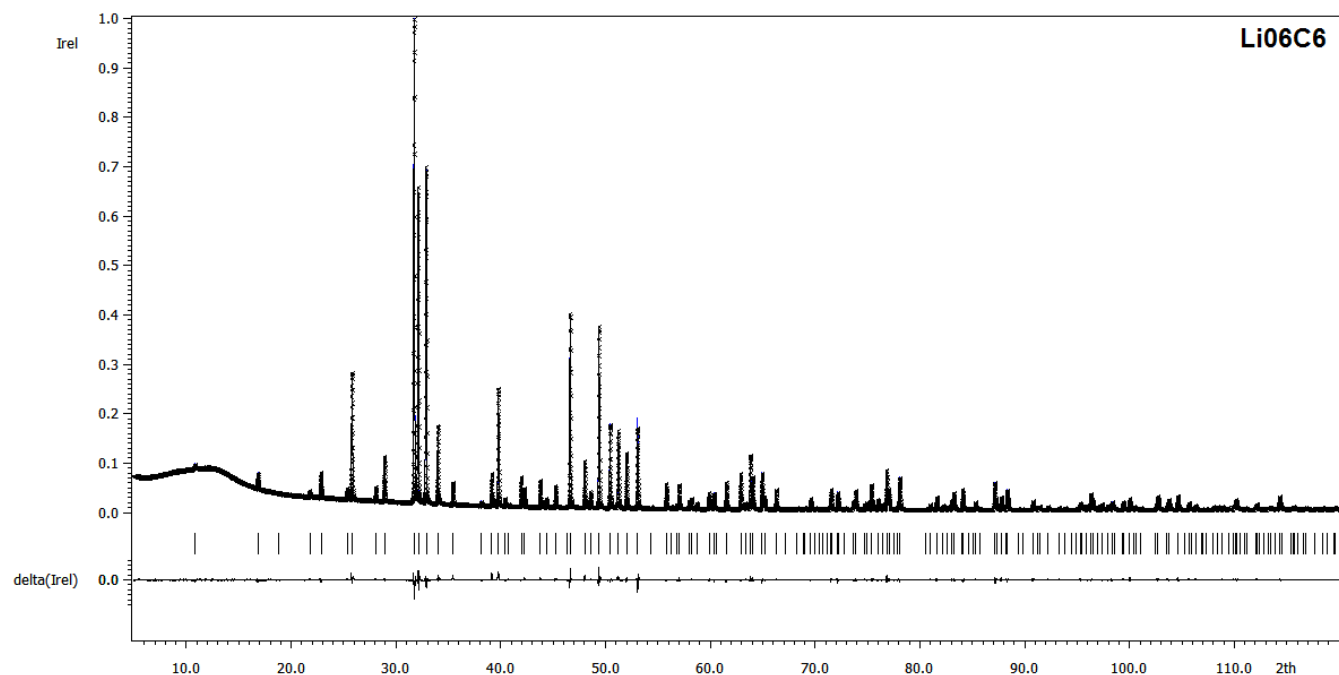


Рисунок П-61. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{9.90}\text{Li}_{0.10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.90}\text{H}_{1.10-\delta}\text{Li}_{0.33}\text{Cu}_{0.57}$.

Таблица П-63. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.90}\text{Li}_{0.10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.90}\text{H}_{1.10-\delta}\text{Li}_{0.33}\text{Cu}_{0.57}$.

Позиция		a_i	x	y	z	U_{iso}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.00177(17)	0.0179(3)	0.0196(4)	0.0196(4)	0.0145(6)	0.00982(19)	0	0
Ca2	6h	0.984(3)	0.24638(10)	0.99306(12)	0.25	0.0165(4)	0.0181(5)	0.0151(5)	0.0159(5)	0.0080(4)	0	0
Li2	6h	0.016(3)	0.24638(10)	0.99306(12)	0.25	0.0165(4)	0.0181(5)	0.0151(5)	0.0159(5)	0.0080(4)	0	0
P1	6h	1	0.40072(12)	0.36961(11)	0.25	0.0143(5)						
O1	6h	1	0.3304(3)	0.4860(3)	0.25	0.0202(4)						
O2	6h	1	0.5880(3)	0.4652(3)	0.25	0.0202(4)						
O3	12i	1	0.3456(2)	0.2597(2)	0.0704(2)	0.0202(4)						
O4	4e	0.488(5)	0	0	0.2100(9)	0.0202(4)						
Cu0	2e	0.2871(18)	0	0	0	0.0202(4)						
Li0	2e	0.1631(13)	0	0	0	0.0202(4)						

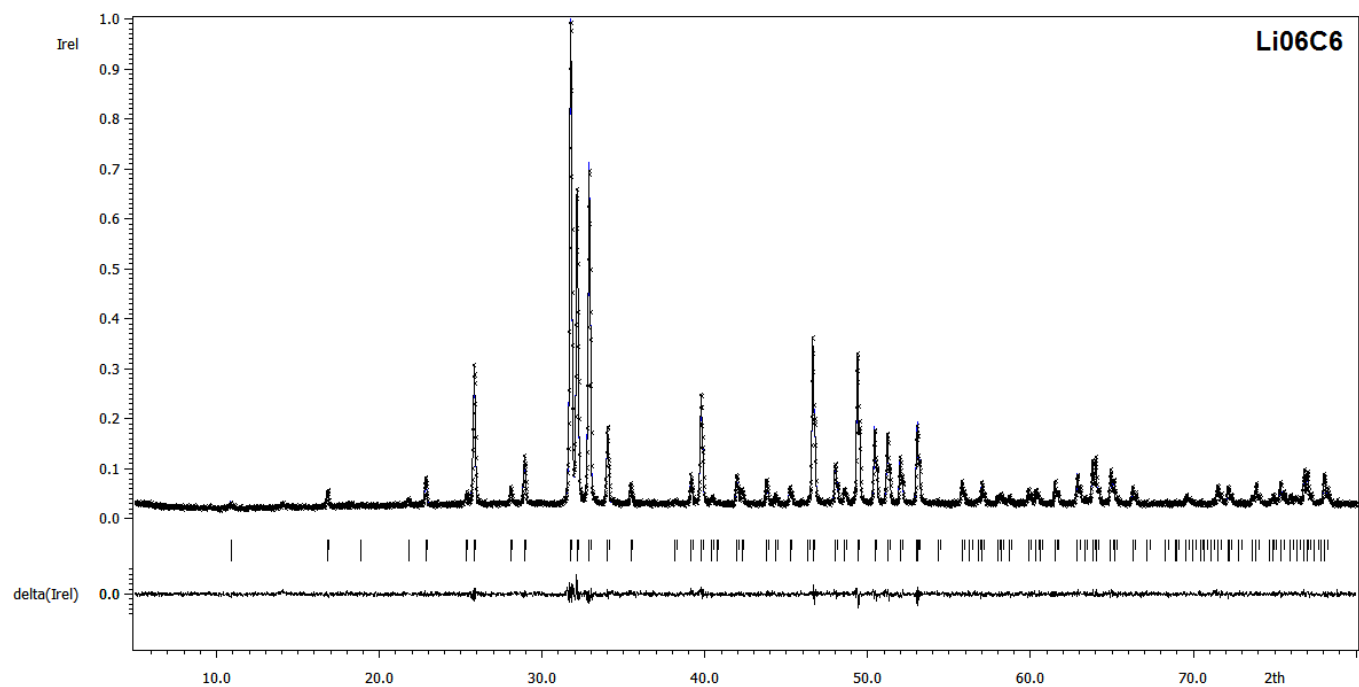


Рисунок П-62. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{10}\text{Li}_0(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.02-\delta}\text{Li}_{0.42}\text{Cu}_{0.56}$.

Таблица П-64. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{10}\text{Li}_0(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.02-\delta}\text{Li}_{0.42}\text{Cu}_{0.56}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0020(7)	0.0298(19)
Ca2	6h	1	0.2467(4)	0.9933(4)	0.25	0.031(2)
P1	6h	0	0.2467(4)	0.9933(4)	0.25	0.031(2)
O1	6h	1	0.4001(5)	0.3691(5)	0.25	0.0256(19)
O2	6h	1	0.3305(9)	0.4857(9)	0.25	0.026(2)
O3	12i	1	0.5859(9)	0.4646(10)	0.25	0.026(2)
O4	4e	1	0.3462(6)	0.2612(7)	0.0702(7)	0.026(2)
Cu0	2e	0.5	0	0	0.216(6)	0.026(2)
Li0	2e	0.283(6)	0	0	0	0.026(2)

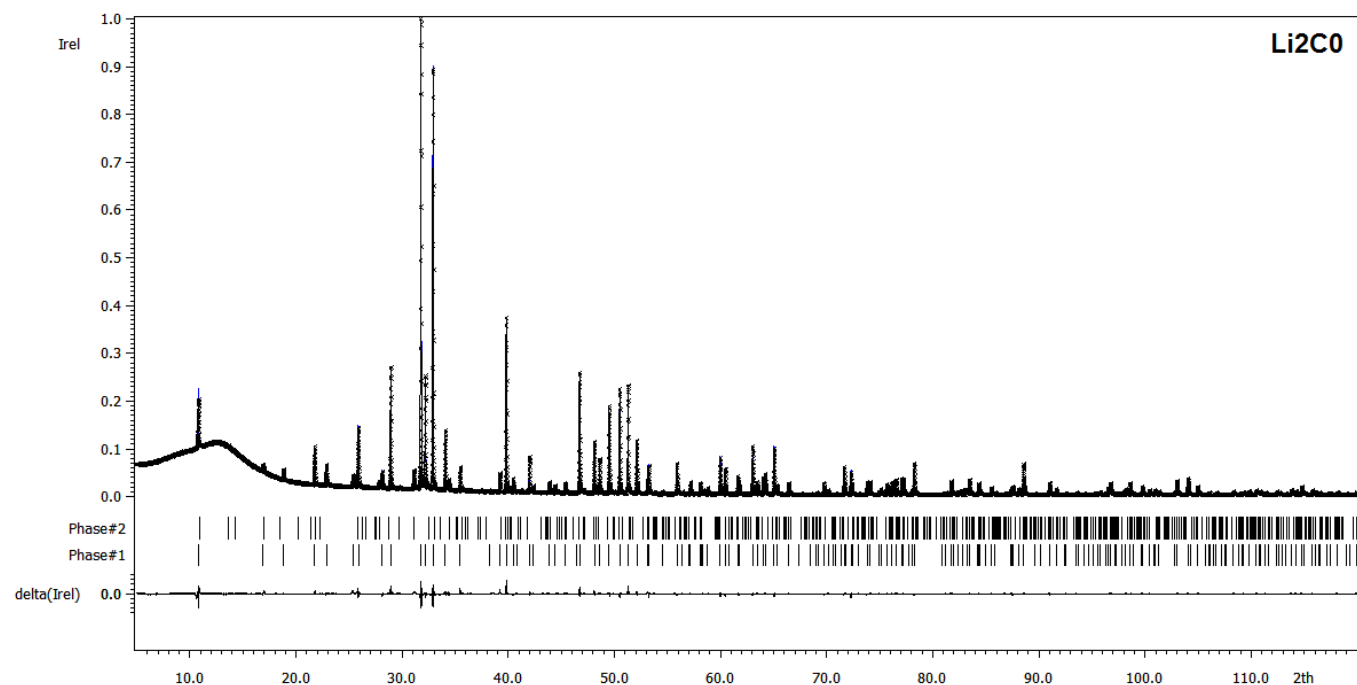


Рисунок П-63. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{9.92}\text{Li}_{0.08}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.92}\text{H}_{1.51-\delta}\text{Li}_{0.41}$.

Таблица П-65. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.92}\text{Li}_{0.08}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.92}\text{H}_{1.51-\delta}\text{Li}_{0.41}$.

Позиция		<i>a</i> _i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0023(2)	0.0240(3)	0.0259(3)	0.0259(3)	0.0201(8)	0.01296(17)	0	0
Ca2	6h	0.987(3)	0.24316(9)	0.99291(11)	0.25	0.0235(4)	0.0258(4)	0.0241(4)	0.0206(6)	0.0125(4)	0	0
Li2	6h	0.013(3)	0.24316(9)	0.99291(11)	0.25	0.0235(4)	0.0258(4)	0.0241(4)	0.0206(6)	0.0125(4)	0	0
P1	6h	1	0.39898(10)	0.36839(9)	0.25	0.0208(3)						
O1	6h	1	0.3294(2)	0.4871(2)	0.25	0.0267(4)						
O2	6h	1	0.5868(2)	0.4647(3)	0.25	0.0267(4)						
O3	12i	1	0.34334(18)	0.25865(19)	0.0702(3)	0.0267(4)						
O4	4e	0.495(4)	0	0	0.2006(9)	0.0267(4)						
Li0	2e	0.2038(7)	0	0	0	0.0267(4)						

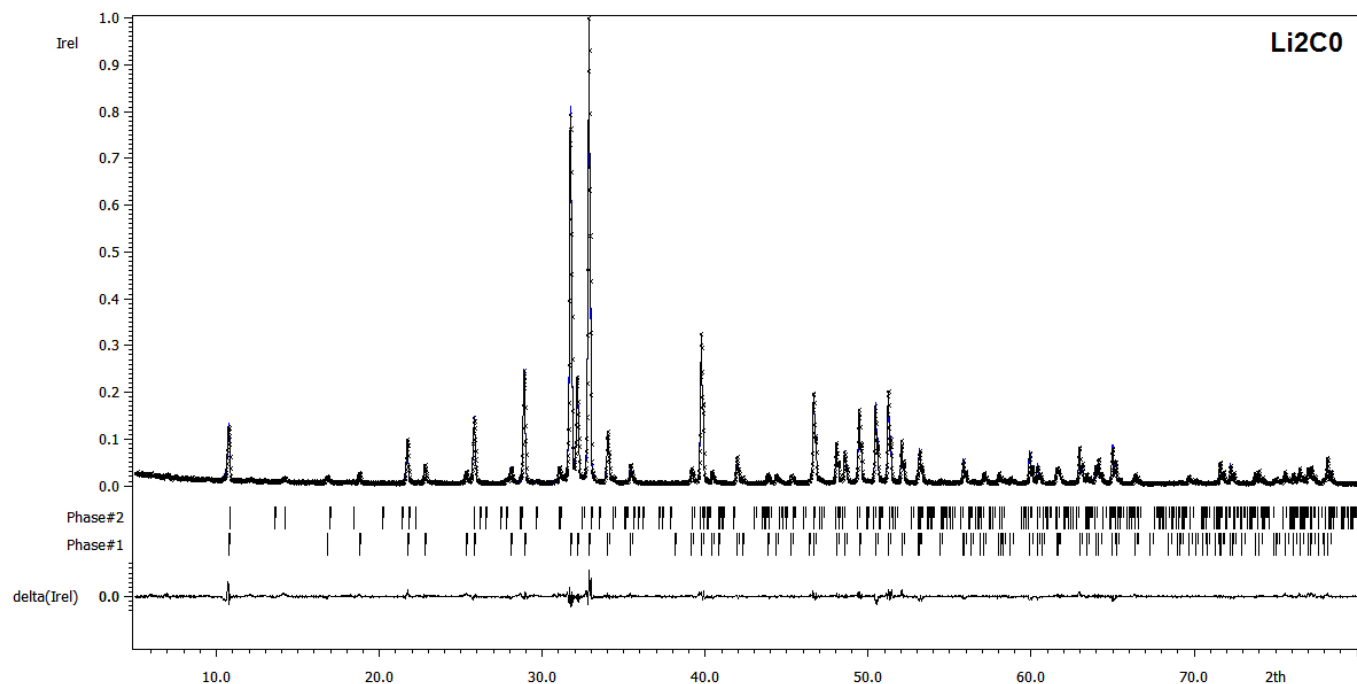


Рисунок П-64. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.86}\text{Li}_{0.14}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.86}\text{H}_{1.52-d}\text{Li}_{0.34}$.

Таблица П-66. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.86}\text{Li}_{0.14}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.86}\text{H}_{1.52-d}\text{Li}_{0.34}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0046(7)	0.0425(13)
Ca2	6h	0.975(7)	0.2456(3)	0.9957(4)	0.25	0.0423(11)
Li2	6h	0.024(7)	0.2456(3)	0.9957(4)	0.25	0.0423(11)
P	6h	1	0.3983(3)	0.3673(3)	0.25	0.0390(14)
O1	6h	1	0.3297(7)	0.4872(6)	0.25	0.0452(16)
O2	6h	1	0.5892(7)	0.4634(7)	0.25	0.0452(16)
O3	12i	1	0.3408(5)	0.2587(5)	0.0680(8)	0.0452(16)
O4	4e	0.5	0	0	0.200(3)	0.0452(16)
Li0	2e	0.1664(16)	0	0	0	0.0452(16)

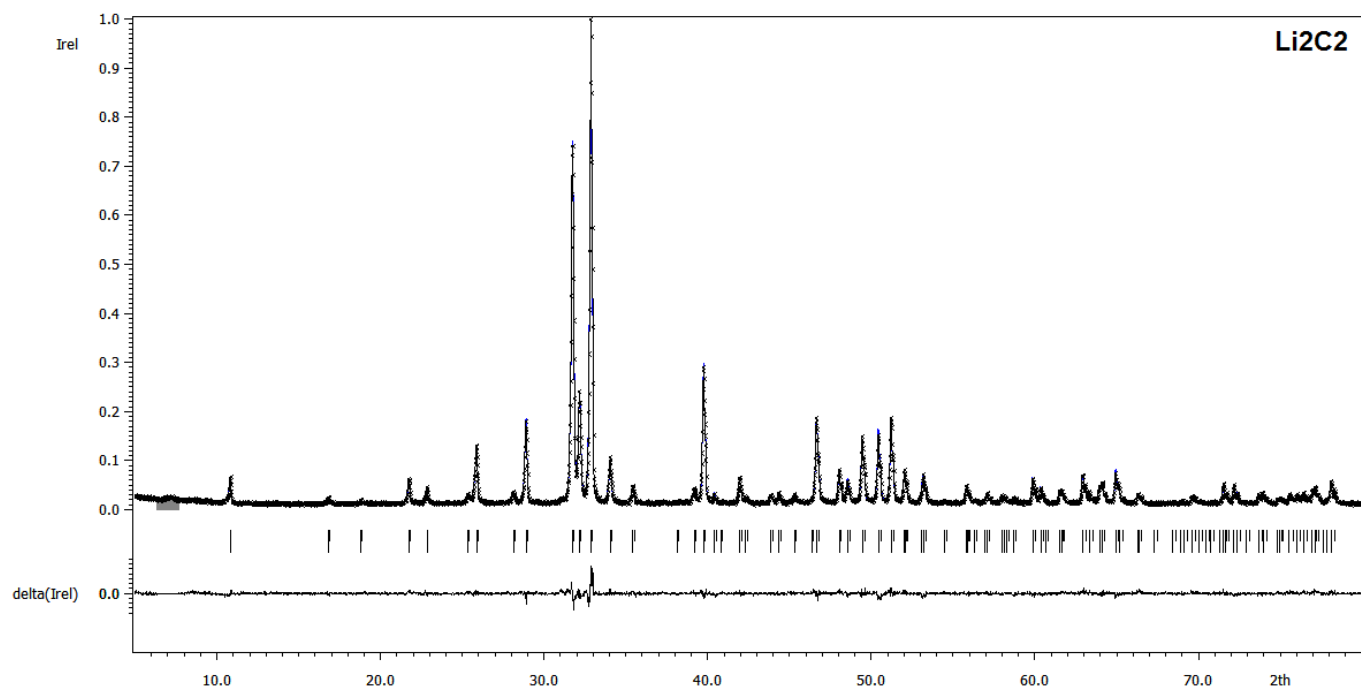


Рисунок П-65. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.13-\delta}\text{Li}_{0.62}\text{Cu}_{0.25}$.

Таблица П-67. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{1.13-\delta}\text{Li}_{0.62}\text{Cu}_{0.25}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0030(9)	0.0366(18)
Ca2	6h	1.000(9)	0.2472(3)	0.9963(5)	0.25	0.0373(17)
Li2	6h	0.000(9)	0.2472(3)	0.9963(5)	0.25	0.0373(17)
P1	6h	1	0.3986(4)	0.3688(4)	0.25	0.034(2)
O1	6h	1	0.3312(9)	0.4863(8)	0.25	0.039(2)
O2	6h	1	0.5902(9)	0.4639(10)	0.25	0.039(2)
O3	12i	1	0.3410(7)	0.2596(7)	0.0682(9)	0.039(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.2500(9)	0.039(2)
Cu0	2e	0.125(4)	0	0	0	0.039(2)
Li0	2e	0.314(10)	0	0	0	0.039(2)

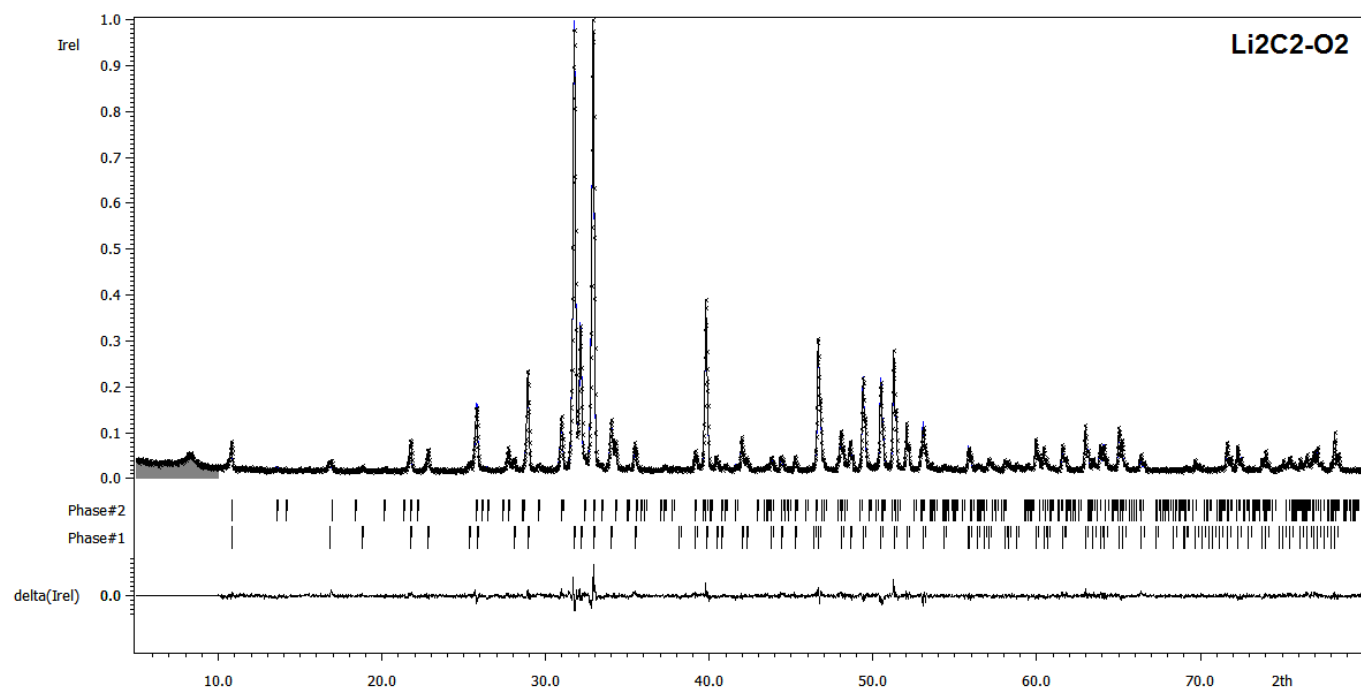


Рисунок П-66. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.87}\text{Li}_{0.13}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.87}\text{H}_{1.07-\delta}\text{Li}_{0.54}\text{Cu}_{0.27}$.

Таблица П-68. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.87}\text{Li}_{0.13}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.87}\text{H}_{1.07-\delta}\text{Li}_{0.54}\text{Cu}_{0.27}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>Z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0013(8)	0.0341(17)
Ca2	6h	0.975(8)	0.2437(3)	0.9941(4)	0.25	0.0334(16)
Li2	6h	0.025(8)	0.2437(3)	0.9941(4)	0.25	0.0334(16)
P1	6h	1	0.3992(4)	0.3684(4)	0.25	0.0340(18)
O1	6h	1	0.3293(8)	0.4860(8)	0.25	0.038(2)
O2	6h	1	0.5882(9)	0.4629(10)	0.25	0.038(2)
O3	12i	1	0.3414(6)	0.2591(6)	0.0677(9)	0.038(2)
O4	4e	0.448(16)	0	0	0.194(5)	0.038(2)
Cu0	2e	0.1	0	0	0	0.038(2)
Li0	2e	0.67(8)	0	0	0	0.038(2)

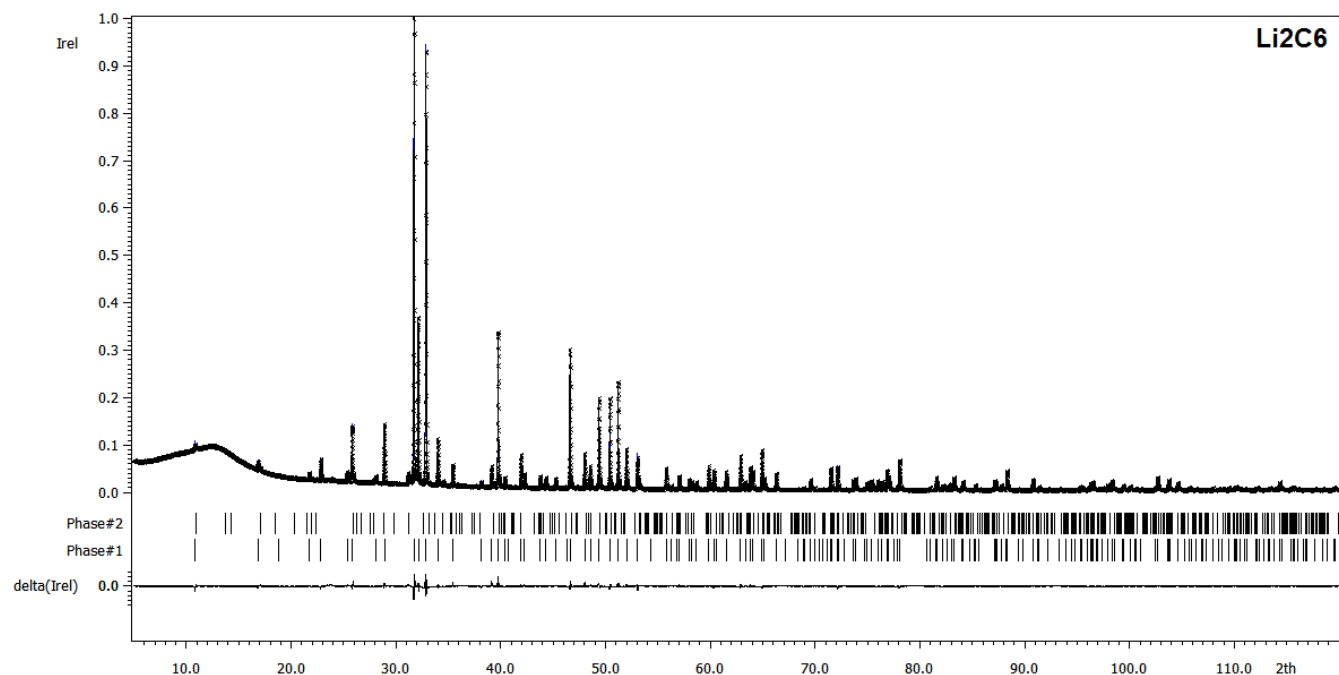


Рисунок П-67. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы (прецизионная съемка), полученные для образца $\text{Ca}_{9.86}\text{Li}_{0.14}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.86}\text{H}_{1.00-\delta}\text{Li}_{0.29}\text{Cu}_{0.57}$.

Таблица П-69. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.86}\text{Li}_{0.14}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.86}\text{H}_{1.00-\delta}\text{Li}_{0.29}\text{Cu}_{0.57}$.

Позиция		a_i	x	y	z	U_{iso}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0018(2)	0.0202(4)	0.0221(4)	0.0221(4)	0.0164(8)	0.01105(19)	0	0
Ca2	6h	0.977(3)	0.24514(10)	0.99329(12)	0.25	0.0194(4)	0.0211(5)	0.0203(5)	0.0170(6)	0.0106(4)	0	0
Li2	6h	0.023(3)	0.24514(10)	0.99329(12)	0.25	0.0194(4)	0.0211(5)	0.0203(5)	0.0170(6)	0.0106(4)	0	0
P1	6h	1	0.40103(12)	0.36984(11)	0.25	0.0169(5)						
O1	6h	1	0.3319(3)	0.4876(3)	0.25	0.0222(4)						
O2	6h	1	0.5887(3)	0.4655(3)	0.25	0.0222(4)						
O3	12i	1	0.3457(2)	0.2607(2)	0.0702(3)	0.0222(4)						
O4	4e	0.5	0	0	0.7088(10)	0.0222(4)						
Cu0	2e	0.287(2)	0	0	0	0.0222(4)						
Li0	2e	0.1450(15)	0	0	0	0.0222(4)						

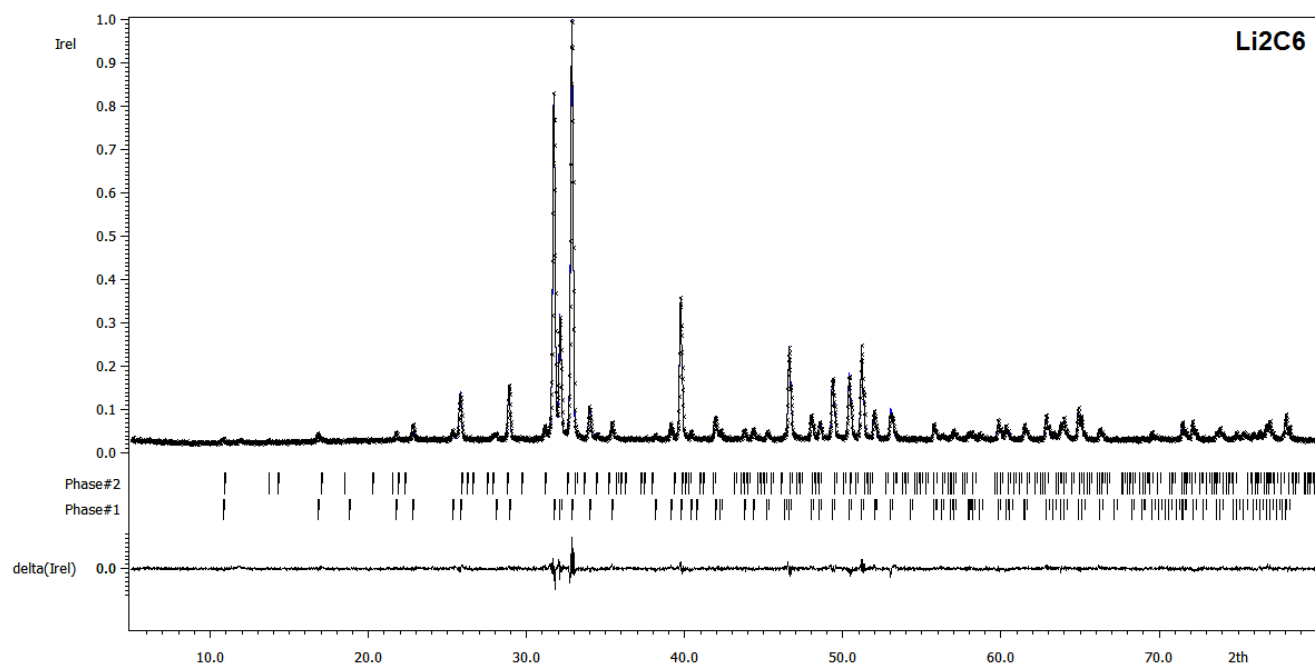


Рисунок П-68. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные для образца $\text{Ca}_{9.77}\text{Li}_{0.23}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.77}\text{H}_{0.53-\delta}\text{Li}_{0.24}\text{Cu}_{0.63}$.

Таблица П-70. Координаты, заселенности атомных позиций, а также параметры тепловых смещений в структуре $\text{Ca}_{9.77}\text{Li}_{0.23}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1.77}\text{H}_{0.53-\delta}\text{Li}_{0.24}\text{Cu}_{0.63}$.

Позиция		<i>ai</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ca1	4f	1	0.3333	0.6667	0.0035(9)	0.034(2)
Ca2	6h	0.960(9)	0.2459(4)	0.9942(5)	0.25	0.030(2)
Li2	6h	0.040(9)	0.2459(4)	0.9942(5)	0.25	0.030(2)
P	6h	1	0.4004(5)	0.3682(5)	0.25	0.032(2)
O1	6h	1	0.3336(9)	0.4897(9)	0.25	0.036(2)
O2	6h	1	0.5916(10)	0.4663(11)	0.25	0.036(2)
O3	12i	1	0.3428(7)	0.2605(7)	0.0676(10)	0.036(2)
O4	4e	0.5	0	0	0.277(7)	0.036(2)
Cu0	2e	0.3	0	0	0	0.036(2)
Li0	2e	0.32(8)	0	0	0	0.036(2)

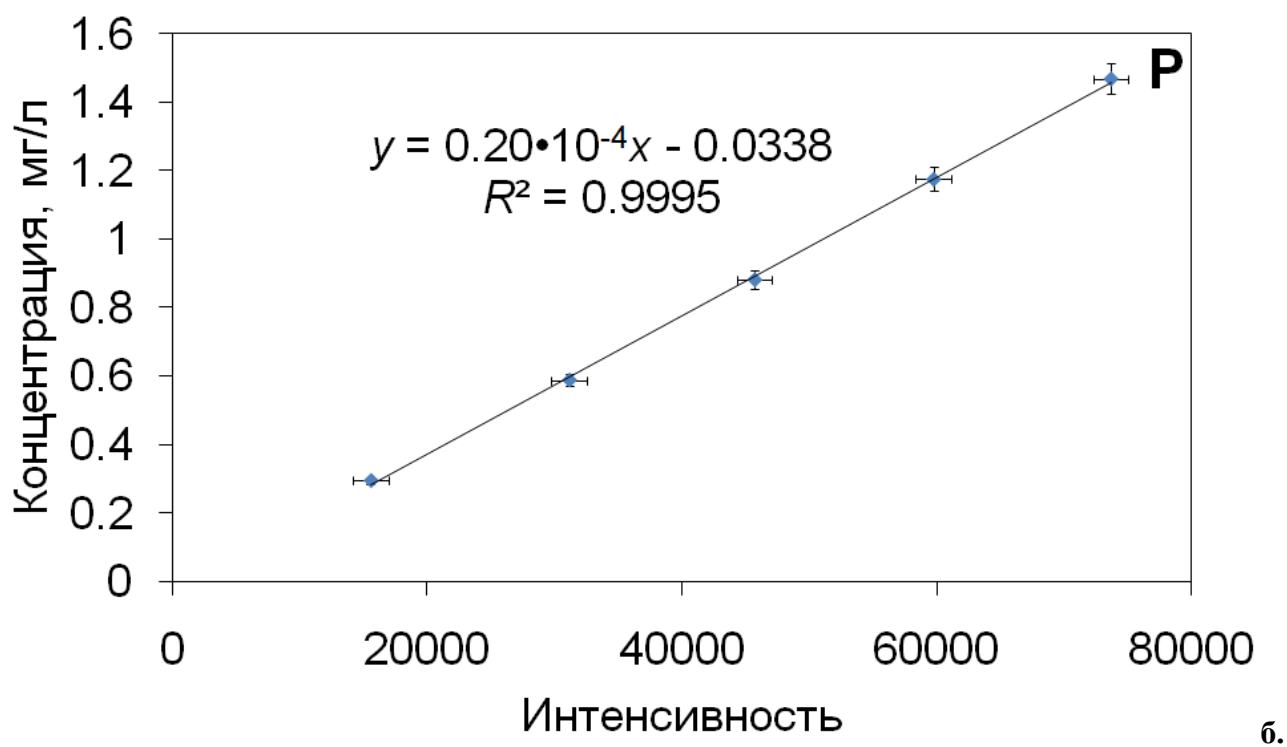
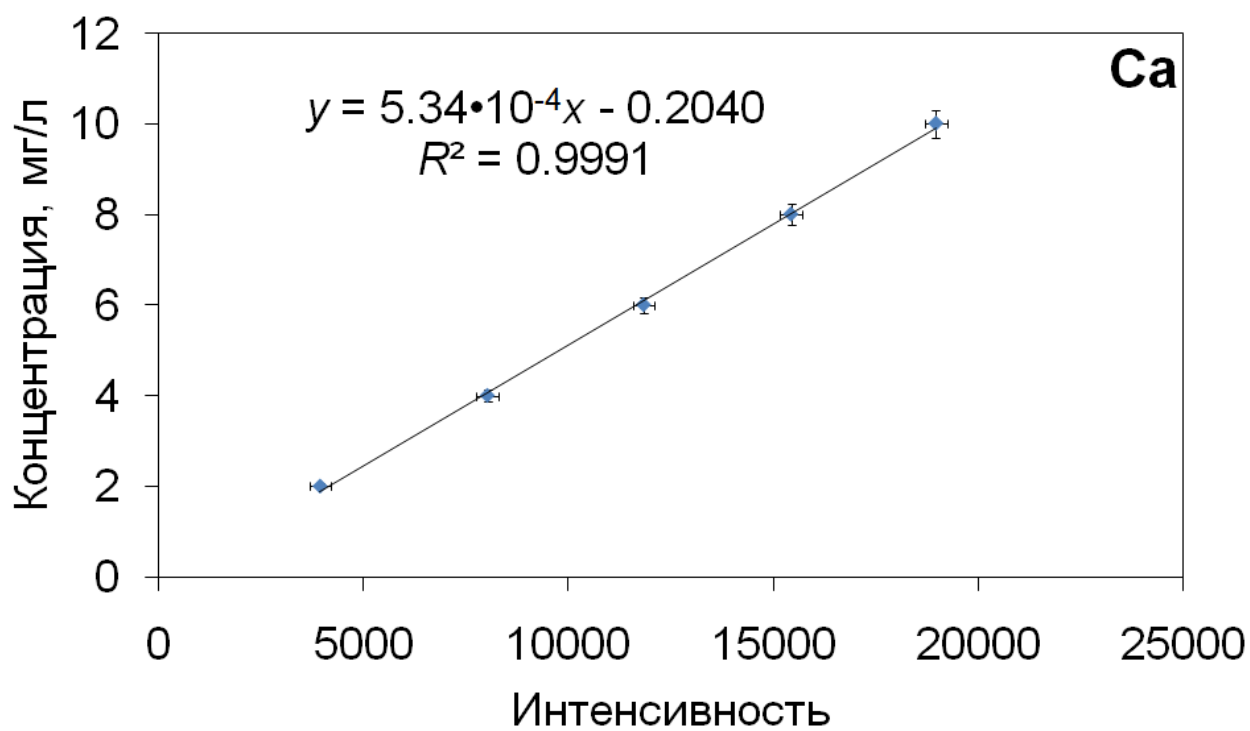
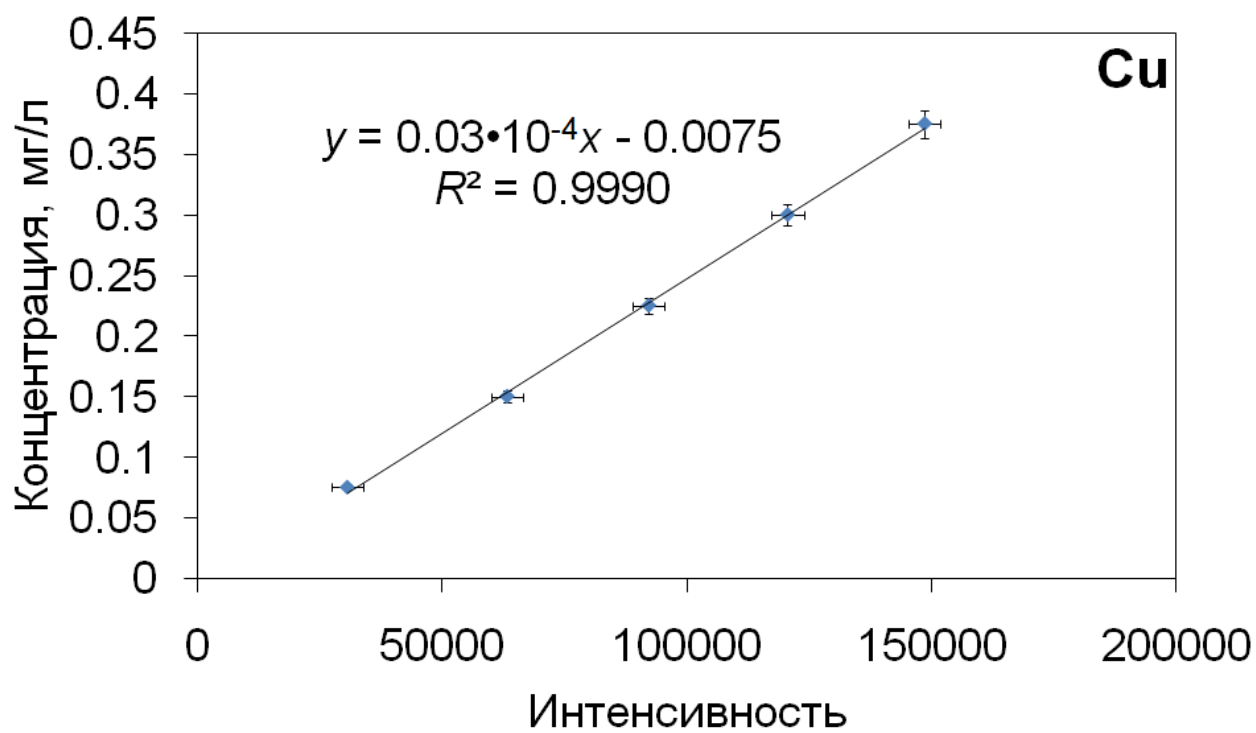
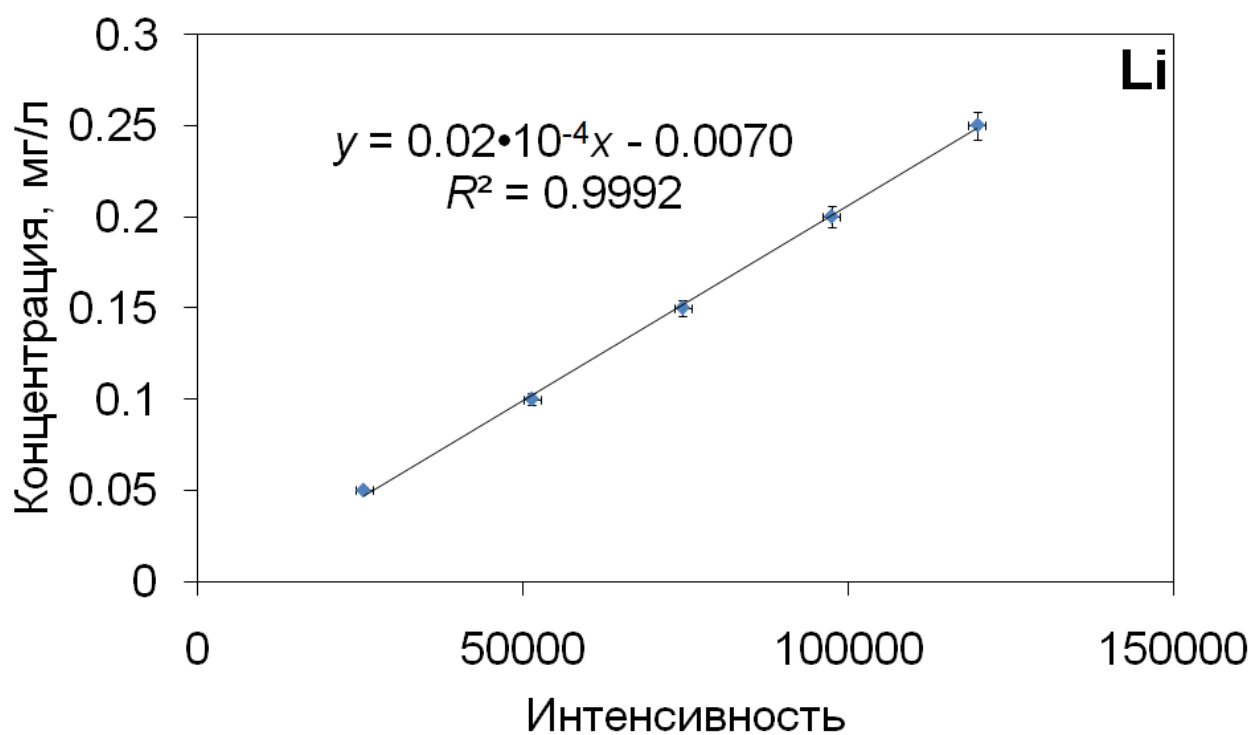


Рисунок П-69. Градуировочные графики для кальция (а.) и фосфора (б.), построенный по стандартным растворам для масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.



а.



б.

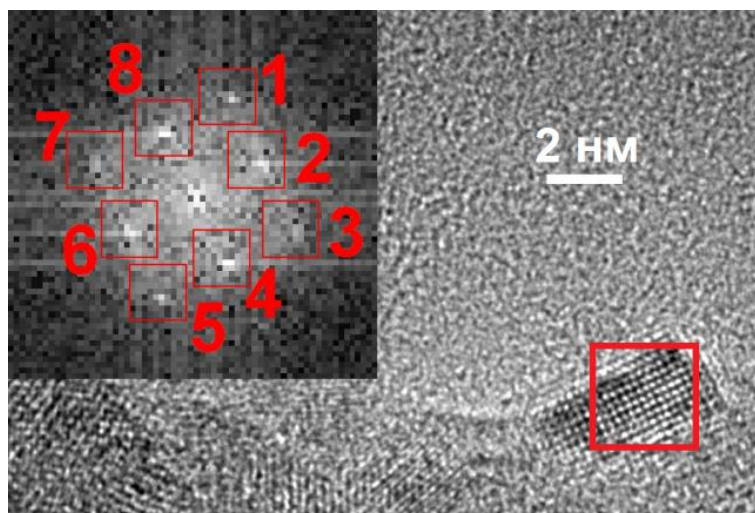
Рисунок П-70. Градуировочные графики для меди (а.) и лития (б.), построенный по стандартным растворам для масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Таблица П-71. Расчет погрешностей определения концентрации элементов методом ИСП-МС на основании данных градуировочных графиков. δ = Интенсивность (эксперимент) – Интенсивность (расчет //по градуировочному графику//); $\sigma = \sqrt{\sum \delta^2_i}$;

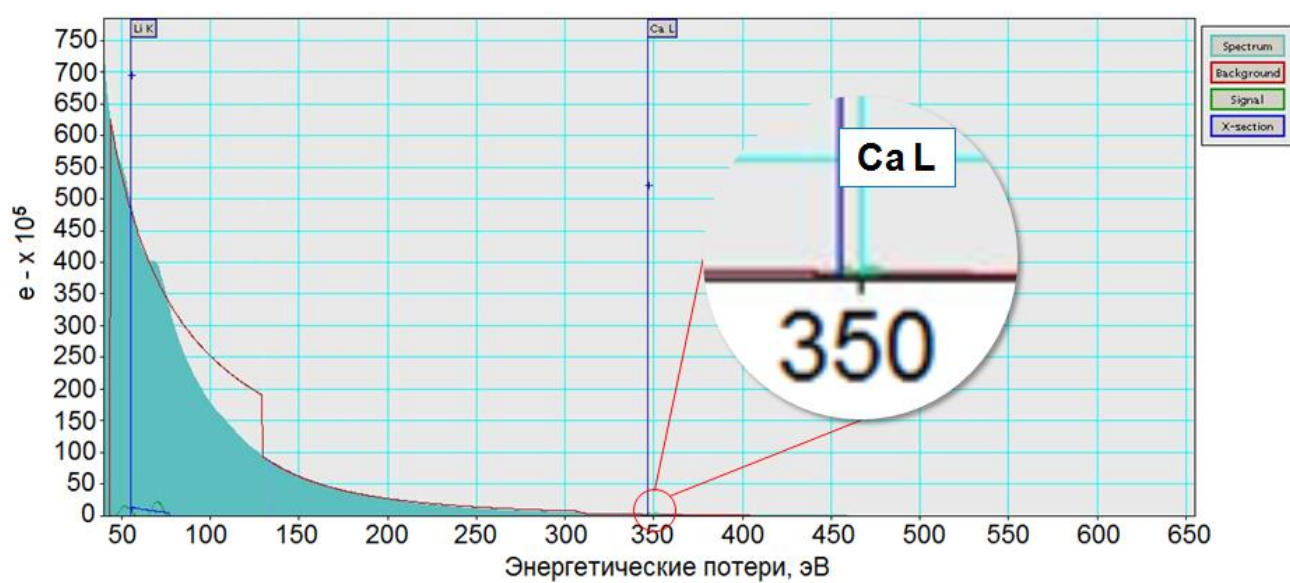
Концентрация, мг/л	Интенсивность (эксперимент)	Интенсивность (расчет)	δ	δ^2	σ	σ , мг/л	σ , моль/л
Ca							
2	4130.917	3932.166	198.751	39501.789	158.270	0.1	0.003
4	7879.517	8012.664	-133.147	17728.016			
6	11628.118	11821.983	-193.865	37583.546			
8	15376.719	15417.969	-41.250	1701.556			
10	19125.320	18955.813	169.507	28732.592			
P							
0.3	16153.705	15533.141	620.564	385099.064	471.746	0.02	0.001
0.6	30641.020	31112.437	-471.417	222233.992			
0.9	45128.335	45656.250	-527.915	278693.734			
1.2	59615.651	59704.608	-88.957	7913.352			
1.5	74102.966	73635.224	467.742	218783.016			
Li							
0.05	26768.088	25518.551	1249.537	1561342.540	924.529	0.005	0.001
0.1	50241.164	51364.365	-1123.201	1261579.787			
0.15	73714.241	74529.146	-814.905	664070.659			
0.2	97187.317	97366.024	-178.707	31936.165			
0.25	120660.393	119791.578	868.815	754840.296			
Cu							
0.075	32281.132	30547.869	1733.263	3004199.949	1284.968	0.004	0.0001
0.15	61631.893	63202.269	-1570.376	2466080.883			
0.225	90982.654	92140.766	-1158.112	1341223.102			
0.3	120333.415	120531.969	-198.554	39423.574			
0.375	149684.176	148498.939	1185.237	1404787.829			

Таблица П-72. Результаты ИСП-МС. Элементный состав, установленный методом ИСП-МС в расчете на одну формульную единицу ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y}\text{Li}_x\text{Cu}_y$) относительно суммарного содержания Ca и P, приравненного к 16.

	Ca	P	Li	Cu
Масса, ат.ед.	40.078	30.974	6.941	63.546
Li06C0				
Интенсивность	14211.677	168929.694	28064.345	-
мг/л	7.378	3.389	0.053	-
моль/л	0.184	0.109	0.008	-
Элементный состав	10.0(2)	6.00(5)	0.41(5)	-
Li06C6				
Интенсивность	14230.488	168810.883	28335.303	293590.092
мг/л	7.388	3.386	0.053	0.743
моль/л	0.184	0.109	0.008	0.012
Элементный состав	10.0(2)	5.96(5)	0.42(5)	0.637(5)
Li2C0				
Интенсивность	13482.221	161296.909	29643.272	-2276.483
мг/л	6.989	3.234	0.056	-
моль/л	0.174	0.104	0.008	-
Элементный состав	10.0(2)	6.00(6)	0.46(6)	-
Li2C6				
Интенсивность	13353.121	161229.843	27555.794	278741.508
мг/л	6.920	3.233	0.052	0.705
моль/л	0.173	0.104	0.007	0.011
Элементный состав	10.0(2)	6.03(6)	0.43(6)	0.640(6)

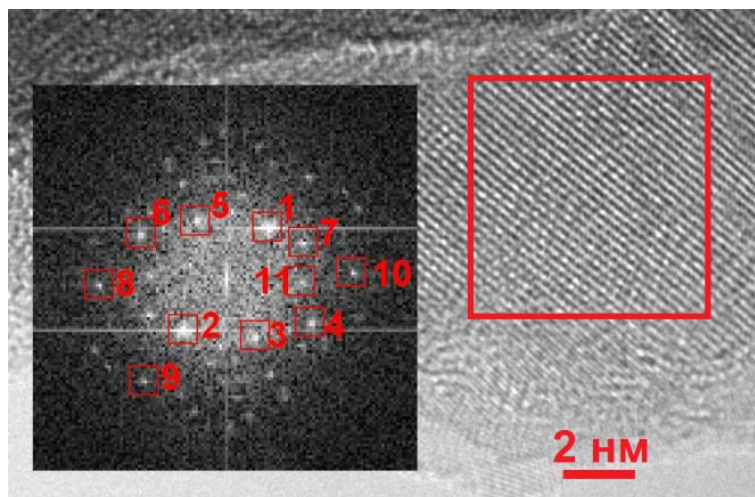


а.

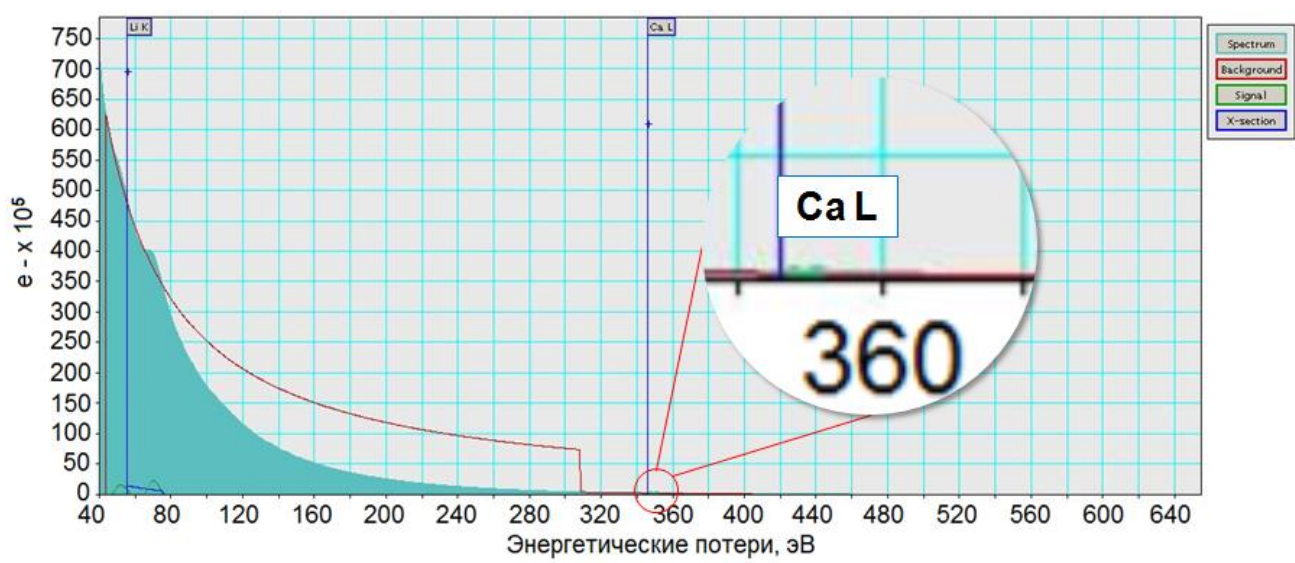


б.

Рисунок П-71. Просвечивающая микрофотография (а.) а также спектр характеристических потерь энергии электронов (б.) образца **Li06C0**. Первая область съемки.



а.



б.

Рисунок П-71. Продолжение. Вторая область съемки.

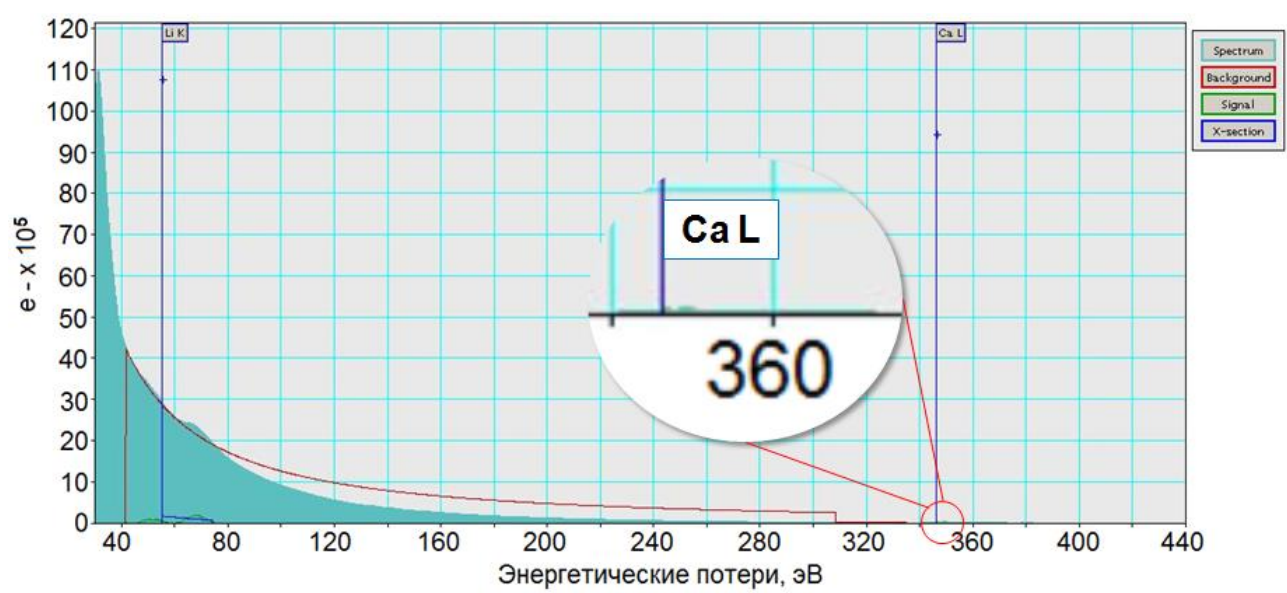
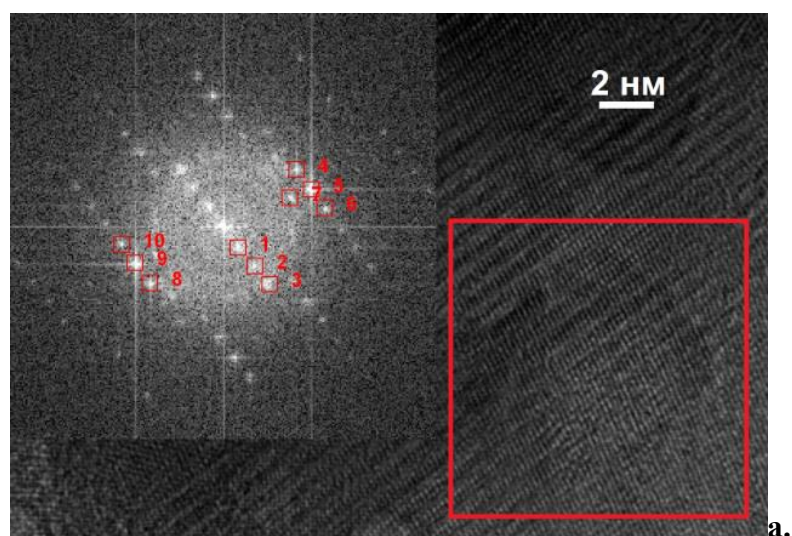


Рисунок П-71. Продолжение. Третья область съемки.

Таблица П-73. Энергии рентгеновского излучения элементов, эВ [174].

№ элемента	Элемент	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\gamma_1$	$L\gamma_1$	$M\alpha_1$
15	P	2 013.7	2 012.7	2 139.1	-	-	-	-	-	-
20	Ca	3 692.7	3 688.1	4 012.7	341.3	341.3	344.9	-	-	-
29	Cu	8 047.8	8 027.8	8 905.3	929.7	929.7	949.8	-	-	-
39	Y	14 958.4	14 882.9	16 737.8	1 922.6	1 920.5	1 995.8	-	-	-
57	La	33 441.8	33 034.1	37 801.0	4 651.0	4 634.2	5 042.1	833	-	-
63	Eu	41 542.2	40 901.9	47 037.9	5 845.7	5 816.6	6 456.4	6 843.2	7 480.3	1 131.0
82	Pb	74 969.4	72 804.2	84 936.0	10 551.5	10 449.5	12 613.7	12 622.6	14 764.4	2 345.5
83	Bi	77 107.9	74 814.8	87 343.0	10 838.8	10 730.91	13 023.91	12 979.9	15 247.7	2 422.6

Таблица П-74. Результаты рентгеноспектрального микроанализа. Элементный состав на одну формульную единицу ($\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y}\text{Cu}_y$) рассчитывали относительно суммарного содержания Ca, M и P, приравненного к 16.

M0C2				
Элемент	Ca	P	Cu	
Область 1	62.83	35.88	1.29	
Область 2	62.94	35.69	1.37	
Область 3	62.35	36.17	1.49	
Область 4	62.26	36.30	1.44	
Среднее значение	62.6(3)	36.0(3)	1.40(1)	
Состав	10.14(5)	5.83(4)	0.22(1)	
M0C6				
Элемент	Ca	P	Cu	
Область 1	61.84	34.06	4.11	
Область 2	61.98	33.87	4.14	
Область 3	60.65	35.54	3.81	
Область 4	62.33	33.81	3.86	
Среднее значение	61.7(7)	34.3(8)	4.0(2)	
Состав	10.2(1)	5.7(1)	0.66(3)	
B08C2				
Элемент	Ca	Bi	P	Cu
Область 1	57.59	3.99	37.11	1.31
Область 2	57.49	4.49	36.58	1.44
Область 3	56.55	5.16	37.12	1.18
Область 4	57.27	4.55	36.95	1.23
Среднее значение	57.2(5)	4.5(5)	36.9(2)	1.3(1)
Состав	9.27(8)	0.74(8)	5.98(4)	0.21(2)
B1C2				
Элемент	Ca	Bi	P	Cu
Область 1	55.45	5.76	37.56	1.23
Область 2	54.58	5.99	38.32	1.11
Область 3	54.95	5.80	38.11	1.15
Область 4	54.69	5.71	38.31	1.29
Среднее значение	54.9(4)	5.8(1)	38.1(4)	1.19(8)
Состав	9.11(6)	0.97(2)	6.32(6)	0.19(1)

B2C2				
Элемент	Ca	Bi	P	Cu
Область 1	49.03	12.00	38.35	0.61
Область 2	48.57	11.98	38.51	0.94
Область 3	48.43	12.01	38.71	0.85
Область 4	48.59	12.11	38.31	0.99
Среднее значение	48.6(3)	12.03(6)	38.5(2)	0.8(2)
Состав	7.88(4)	1.95(1)	6.23(2)	0.14(4)
L1C2				
Элемент	Ca	La	P	Cu
Область 1	55.89	6.07	36.75	1.29
Область 2	56.71	5.41	36.63	1.24
Область 3	57.26	5.73	35.47	1.53
Область 4	55.46	5.78	37.48	1.28
Среднее значение	56.3(8)	5.7(3)	36.6(8)	1.3(1)
Состав	9.1(1)	0.93(4)	5.9(1)	0.13(2)
L1C6				
Элемент	Ca	La	P	Cu
Область 1	55.02	5.53	36.18	3.27
Область 2	54.16	5.72	36.73	3.39
Область 3	57.86	5.39	32.86	3.90
Область 4	54.50	5.95	36.18	3.36
Среднее значение	55(2)	5.6(2)	35(2)	3.5(3)
Состав	9.2(3)	0.94(4)	5.9(3)	0.58(5)
Y1C2				
Элемент	Ca	Y	P	Cu
Область 1	57.15	4.19	36.98	1.68
Область 2	58.99	3.70	35.54	1.77
Область 3	59.17	3.89	35.04	1.90
Область 4	56.53	4.42	37.67	1.39
Среднее значение	58(1)	4.0(3)	36(1)	1.7(2)
Состав	9.4(2)	0.66(5)	5.9(2)	0.27(3)

Y1C6				
Элемент	Ca	Y	P	Cu
Область 1	55.42	3.75	36.87	3.95
Область 2	54.89	3.76	37.37	3.97
Область 3	54.66	3.57	38.08	3.70
Область 4	54.55	3.90	37.93	3.62
Среднее значение	54.9(4)	3.7(1)	37.6(5)	3.8(2)
Состав	9.11(6)	0.62(2)	6.23(9)	0.63(3)
E05C2				
Элемент	Ca	Eu	P	Cu
Область 1	60.51	2.82	35.85	0.82
Область 2	60.86	2.65	35.84	0.65
Область 3	62.10	2.79	34.41	0.70
Область 4	60.66	2.76	35.83	0.74
Среднее значение	61.0(7)	2.76(7)	35.5(7)	0.73(7)
Состав	9.9(1)	0.45(1)	5.7(1)	0.12(1)
E1C2				
Элемент	Ca	Eu	P	Cu
Область 1	56.38	5.43	37.39	0.81
Область 2	56.65	5.51	37.15	0.70
Область 3	57.22	5.88	36.22	0.68
Область 4	57.99	5.89	35.35	0.77
Среднее значение	57.0(7)	5.7(2)	36.5(9)	0.74(6)
Состав	9.2(2)	0.92(4)	5.9(2)	0.12(1)



Рисунок П-72. Фото некоторых образцов.

L05C2



L05C2-O2



L99C2



L99C2-O2



L1C2



L2C2



Рисунок П-72 (продолжение). Фото некоторых образцов.

Li06C2



Li06C6



Li2C2



Li2C6



E05C2



E05C2-O2



E1C2



E1C2-O2



Y1C2-O2



Рисунок П-72 (продолжение). Фото некоторых образцов.

Цветовое пространство CIE $L^*a^*b^*$

Цветовая модель – математическая модель описания представления цветов в виде набора чисел (чаще всего трех, реже – четырех), называемых *цветовыми координатами*. Цветовая модель дает соответствие между воспринимаемыми человеком цветами и цветами, формируемыми устройствами вывода (мониторы, дисплеи, печать).

Исторически сложилось, что цветовая модель CIE XYZ была принята в качестве эталонной цветовой модели, заданной в строгом математическом смысле международной комиссией по освещению CIE в 1931 году на основании экспериментов, описанных в [179, 180]. Модель CIE XYZ является основой практически всех прочих цветовых моделей, используемых в технических областях.

Координаты XYZ задаются следующим образом:

$$X = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda;$$

$$Y = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda;$$

$$Z = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda;$$

Функции цветового соответствия $\bar{x}$, $\bar{y}$ и $\bar{z}$ (рисунок П-№) изначально были определены для 2-градусного поля зрения. Выбор угла поля зрения был основан на анатомических представлениях того времени. Полагалось, что все цветочувствительные колбочки сконцентрированы в *центральной ямке* глазного яблока. Величина проекции стимула центральной ямки (угол зрения) лежит в пределах 2° (рисунок №) [179, 181]. Позже было установлено, что концентрация колбочек достаточно высока и за пределами центральной ямки [179]. В связи с этим, в 1964 году, комитет CIE опубликовал дополнительные более точные данные для 10-градусного поля зрения. Кривые отклика нормируются так, чтобы площади под ними были одинаковыми.

Функции $\bar{x}$, $\bar{y}$ и $\bar{z}$ были установлены следующим образом. Три стандартных источника света с различной длиной волны (650, 530 и 460нм). У каждого источника света своя диафрагма. В качестве белого света используют 1000 Вт лампу, свет от которой проходит через стандартный фильтр и падает на экран из оксида магния (реализация стандарта освещения d50). Далее проводят калибровку: открывают диафрагмы так, чтобы на экране не было заметно отличий (моделируют белый свет). После фиксируют показания с диафрагм и формулируют

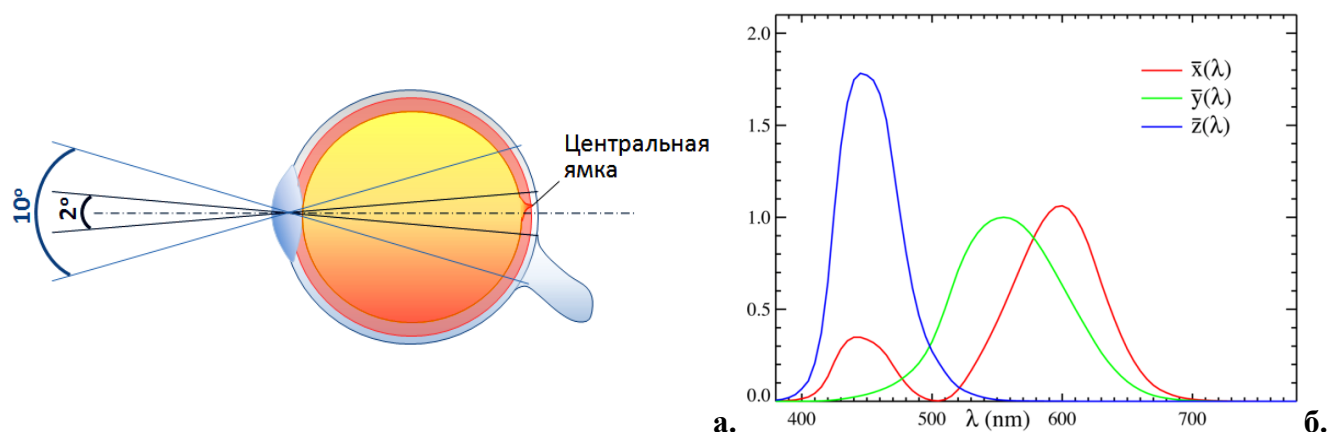


Рисунок П-73. 2° и 10°-ные зоны исследования цветового восприятия (а.) и функции цветового соответствия $\bar{x}$, $\bar{y}$ и $\bar{z}$ (б.).

поправочные коэффициенты. Затем, наблюдателю включают один стандартный цвет и просят его, ориентируясь на белый экран, полностью компенсировать предложенный цвет двумя другими цветами. Далее, из спектра d50 вычитают спектры двух варьируемых цветов, с учетом их интенсивности и поправочных коэффициентов. Процедуру повторяют со всеми цветами по три раза.

Цветовое пространство CIE $L^*a^*b^*$ является производным и взаимно однозначным к CIE XYZ . Это цветовое пространство было создано для того, чтобы изменение цвета в нем выглядело более линейным с точки зрения человеческого восприятия по сравнению с CIE XYZ .

В 1958 году Ричард Хантер создал математическую модель, описывающую цвет в соответствии с характером сигнала, который глаз передает в головной мозг [182, 183]. После доработки математической модели Хантера, в 1976 году была разработана цветовая модель CIE $L^*a^*b^*$, принятая в качестве международного стандарта [184]. Наиболее распространенная теория цветового ощущения говорит о том, что глаз содержит три вида колбочек, специфически реагирующих на красный, синий и зеленый цвет. Однако далее, сигнал из колбочек перерабатывается на два цветооппонентных канала (хроматическая составляющая цвета) и два неоппонентных канала (ахроматическая составляющая цвета) [185]. Схема преобразования цветового сигнала представлена на рисунке №.

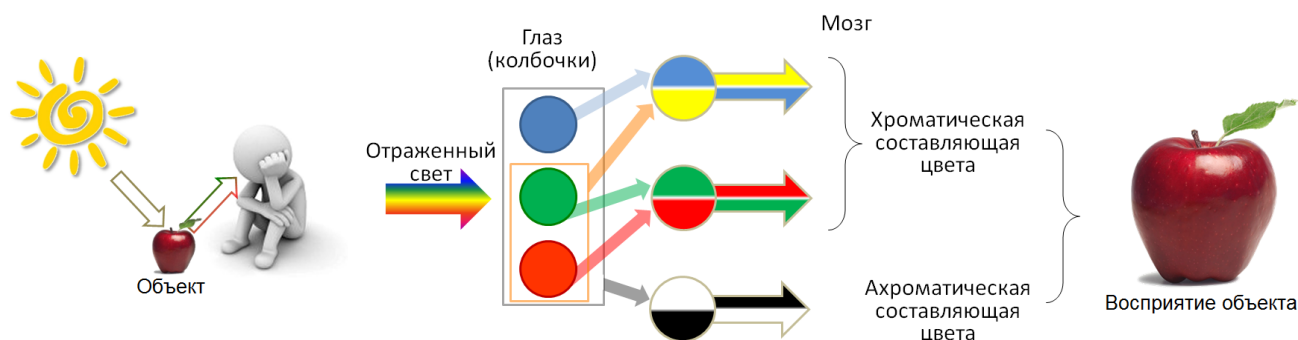


Рисунок П-74. Схема цветового восприятия человека.

По аналогии с описанным механизмом цветового восприятия система CIE $L^*a^*b^*$ разделяет ахроматическую составляющую L^* от хроматической, которую, в свою очередь, делит на два оппонентных канала: зеленый/красный (a^*) и голубой/желтый (b^*). Параметр светлоты L^* может принимать значения от 0 (черный) до 100 (белый). Значения параметров a^* и b^* изменяются в пределах от -128 (зеленый и синий соответственно) до +128 (красный и желтый соответственно).

Таким образом, система CIE $L^*a^*b^*$ позволяет задавать цвет с высокой точностью, а также проводить тонкую цветокоррекцию, независимо варьируя значения светлоты, насыщенности и тона. Цветовой охват системы CIE $L^*a^*b^*$ наиболее широкий из известных сегодня цветовых пространств и максимально приближен к цветовому восприятию человека. В дополнение к этому, система CIE $L^*a^*b^*$ является аппаратно-независимой, т.к. *в качестве исходной точки использует белый цвет*. Более того, достигается интуитивное восприятие информации о цвете на графиках $L^*a^*b^*$ или a^*b^* . Все это выгодно отличает систему CIE $L^*a^*b^*$ от распространенных систем RGB и CMYK [186].

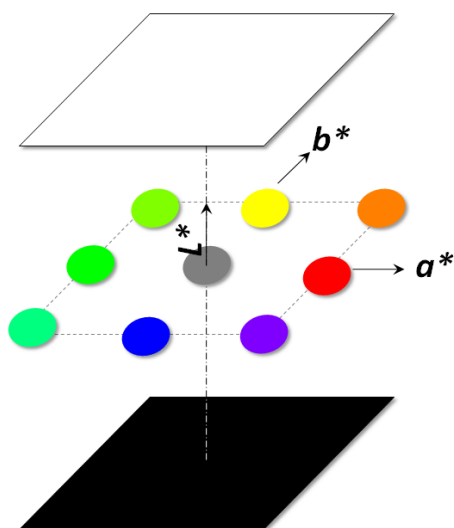


Рисунок П-75. Схема построения цветовых координат CIE $L^*a^*b^*$.

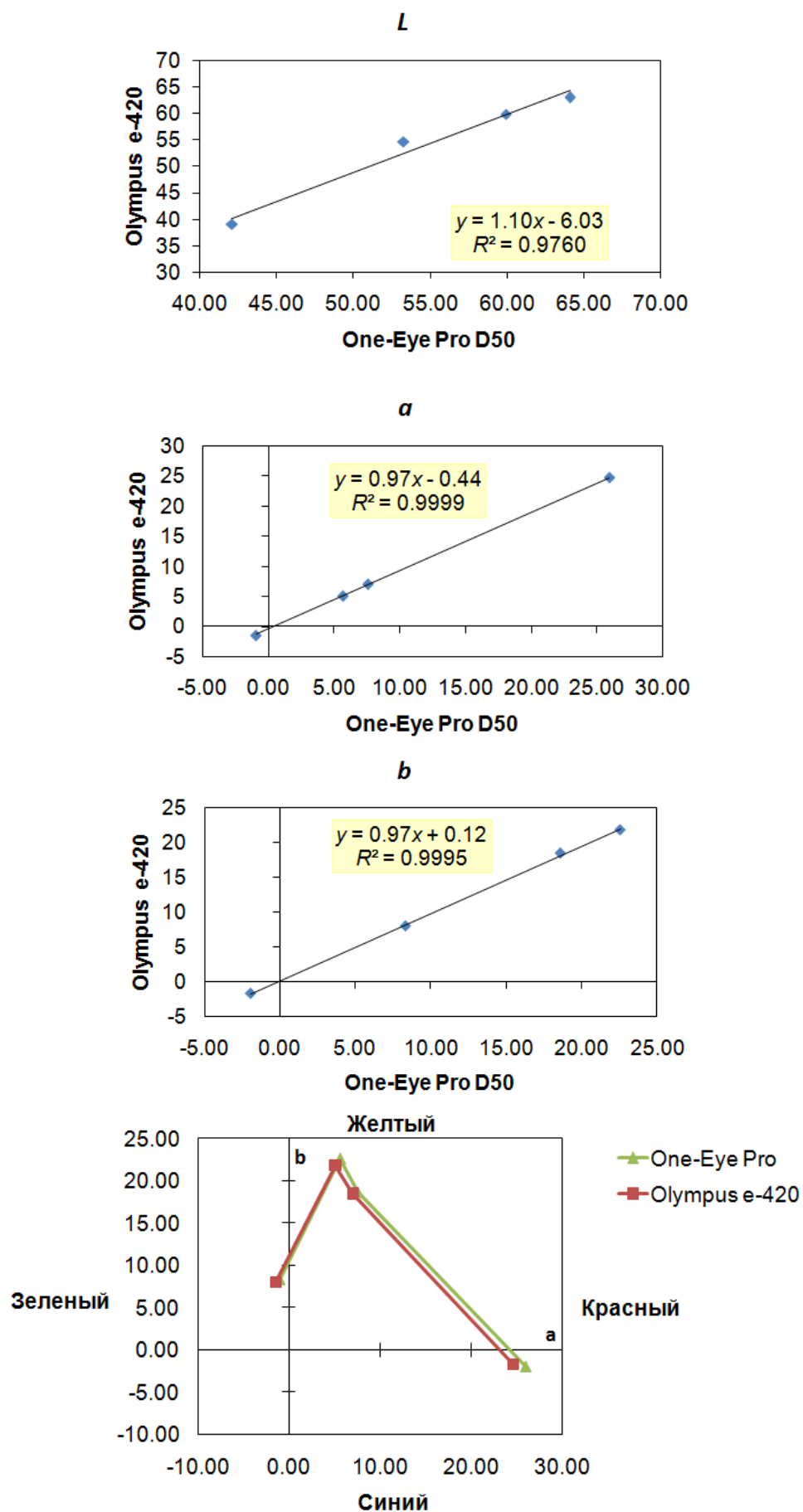


Рисунок П-76. Корреляция цветовых координат *L*, *a* и *b*, установленных при помощи Olympus e-420 и портативного калибратора мониторов One-Eye Pro D50.

Таблица П-75. Цветовые координаты *L*, *a* и *b* некооторых образцов, синтеированных на воздухе.

	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
M0C2	39	24.66	-1.71
B08C2	59.83	7.03	18.4
B1C2	62.93	5.07	21.74
B2C2	54.64	-1.46	7.97
L05C2	66.68	16.87	9.45
L99C2	78.41	1.84	12.49
L1C2	79.22	8.13	2.96
L2C2	80.94	-3.4	-1.19
T1C2	52.05	7.05	18.42
T05C2	48.43	14.15	9.87
Li06C2	67.96	21.47	-2.08
Li2C2	76.91	7.08	7.69
Li06C6	37.88	12.35	2.21
Li2C6	59.46	7.4	13.45
E05C2	81.74	-5.12	17.71
E1C2	76.31	-2.75	11.5
Y1C2	78.09	-0.01	1.12

Таблица П-76. Цветовые координаты *L*, *a* и *b* некооторых образцов, отоженных в кислороде при 1000/1100°C.

	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
M0C2-O2	57.72	30.28	5.07
B08C2-O2	64.13	12.16	16.33
B1C2-O2	67.88	8.15	24.33
B2C2-O2	62.22	-2.06	27.21
B1C6-O2	49.75	13.02	30.37
B2C6-O2	47.02	-1.5	23.97
L05C2-O2	61.05	24.61	5.26
L99C2-O2	74.99	9.31	13.11
Y1C2-O2	80.92	8.88	5.5
E1C2-O2	82.15	-7.04	21.44
E05C2-O2	82.1	-5.12	17.69