

CO_2^- -радикалы в синтетическом гидроксилapatите

© И.П. Ворона, Н.П. Баран, С.С. Ищенко, В.В. Рудько, Л.С. Чумакова, В.Ю. Поварчук*

Институт физики полупроводников им. В.Е.Лашкарёва Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

* Институт физики Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

E-mail: ip_vorona@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2008 г.)

Методом ЭПР исследованы порошки синтетического апатита *B*-типа, облученные γ -лучами и ультрафиолетовым (УФ) светом. Показано, что УФ-облучение приводит к появлению спектра ЭПР вблизи $g = 2$, который подобен спектру, возникающему при γ -облучении. Разложение спектров ЭПР на компоненты и описание формы экспериментальных сигналов ЭПР показали, что они обусловлены главным образом двумя типами радикалов CO_2^- — аксиальными и орторомбическими. Различия в форме спектров ЭПР образцов, облученных γ -лучами и УФ, объяснены разным соотношением аксиальных и орторомбических CO_2^- . Показано, что при термическом отжиге происходит увеличение относительного вклада в суммарный спектр ЭПР. Такое увеличение объяснено преобразованием орторомбических радикалов в аксиальные.

PACS: 61.72.Nh, 76.30.Lh, 61.80.-x

1. Введение

Гидроксилapatит (ГАП), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления имплантантов в биологические ткани благодаря своей хорошей биосовместимости, обусловленной химическим сродством с минеральной основой кальцированных тканей [1,2]. Помимо широкого его применения в медицине, в частности стоматологии и ортопедии, он используется как катализатор и адсорбент, а также рассматривается как перспективный материал для дозиметрии [3] и лазерной техники [4–6]. Указанные применения ГАП основываются на способности его решетки к различным анионным и катионным замещениям, наиболее важным из которых является карбонатный анион CO_3^{2-} . Карбонатные ионы существенно влияют на физико-химические свойства вещества и являются прекурсорами ряда парамагнитных дефектов.

Известно, что карбонатный ион в ГАП может занимать два разных структурных положения — *A* и *B*. В первом случае CO_3^{2-} располагается в узлах решетки вдоль гексагональной кристаллографической оси, замещающая гидроксильную группу OH^- , в то время как во втором случае CO_3^{2-} замещает фосфатный ион PO_4^{3-} (см., например, [7,8]). В зависимости от доминирующего типа замещения такой карбонатсодержащий ГАП называют апатитом *A*- или *B*-типа соответственно.

Под воздействием ионизирующего излучения в карбонатсодержащем апатите — как синтетическом, так и биологическом — образуются различные парамагнитные комплексы, такие как CO_2^- , CO_3^{3-} , CO_3^- , CO^- , O^- и некоторые другие, которые широко исследовались методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [9–14]. Эти радикалы могут занимать различные структурные положения в решетке ГАП, что приводит к образованию

большого числа парамагнитных центров, в результате чего детальная расшивка спектров ЭПР становится нетривиальной задачей. Недавно было показано, что радиационно-индуцированный сигнал ЭПР в биологическом карбонатсодержащем ГАП формируется в основном вкладами от радикалов CO_2^- и спектр ЭПР вблизи $g = 2$ может быть достаточно хорошо описан только с учетом вклада от двух типов CO_2^- — аксиальных и орторомбических [15,16]. Однако свойства биоapatитов существенно отличаются от свойств их синтетических аналогов; например, радиационная чувствительность последних на порядок ниже. Целью настоящей работы являются установление основных парамагнитных центров, которые образуются в синтетическом карбонатсодержащем ГАП под воздействием γ - и УФ-облучения, изучение их термической стабильности, а также описание соответствующих спектров ЭПР.

2. Материалы и методы

Порошок апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ получен в результате смешивания в водном растворе солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Для легирования углеродом в раствор добавлялся Na_2CO_3 . После фильтрации и промывки порошок был высушен при 90°C до постоянного веса. Рентгеноструктурный анализ образца показал дифракционную картину, характерную для апатита, и отсутствие примеси какой-либо другой фазы.

Образцы были облучены γ -лучами от источника ^{60}Co с мощностью $2.58 \cdot 10^{-2} \text{C} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (100 R/s) при комнатной температуре. Поглощенная доза точно не определялась; по оценкам она составляла 1–10 kGy. Для облучения ультрафиолетом использовалась ртутная лампа высокого давления типа ДРТ. Время облучения составляло около 100 h.

Изохронный отжиг проводился в муфельной печи в температурном диапазоне 20–260° С. Время отжига составляло 30 min при каждой выбранной температуре. Температура контролировалась термопарой, что обеспечивало точность ее измерения не хуже чем $\pm 1^\circ$ С.

ЭПР исследования проводились на спектрометре X-диапазона (~ 9.5 GHz) при комнатной температуре. Использовалась модуляция магнитного поля с частотой 100 kHz и амплитудой 0.05 mT. Ошибка измерения индукции магнитного поля не превышала 0.01 mT.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Под воздействием γ -облучения в синтетическом ГАП, содержащем углерод, появляется хорошо известный спектр ЭПР возле $g = 2$ (рис. 1). Несмотря на то что его природа активно исследовалась, удовлетворительного описания формы спектра до сих пор получить не удалось. Поэтому структура указанного сигнала ЭПР остается предметом дискуссий. Было только установлено, что доминирующий вклад в этот спектр ЭПР формируется углеродсодержащими радикалами, преимущественно CO_2^- [9,17]. Как оказалось, появление подобного спектра ЭПР может вызываться и облучением образца ультрафиолетом. При этом на первый взгляд формы линий ЭПР, индуцированные γ - и УФ-облучением, подобны. Тем не менее отличия можно увидеть, если ввести величины I_1 , I_2 и I_3 , соответствующие амплитудам спектра в экстремумах (рис. 1). Если отношение I_2/I_1 для обоих спектров примерно одинаково и составляет $\approx 0.42 \pm 0.005$, то I_3/I_1 существенно разное и составляет $\approx 0.48 \pm 0.005$ и 0.42 ± 0.005 для γ - и УФ-облучения соответственно. Такое отличие в форме ЭПР свидетельствует о том, что спектры ЭПР в γ - и

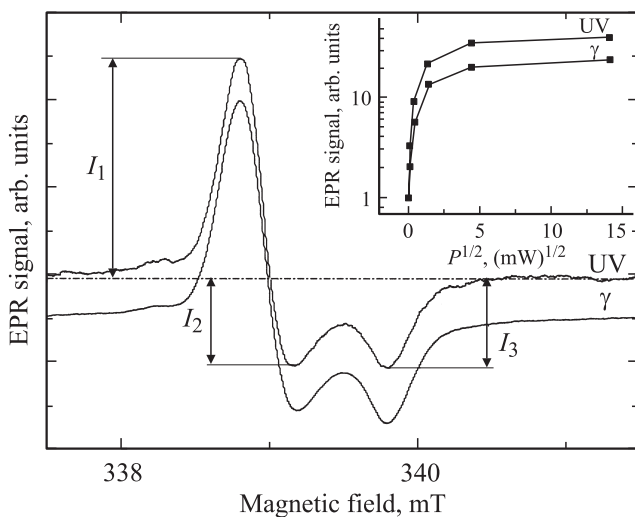


Рис. 1. Спектры ЭПР порошков карбонатсодержащего ГАП, возникающие после γ - или УФ-облучения. На вставке показаны кривые насыщения соответствующих сигналов ЭПР.

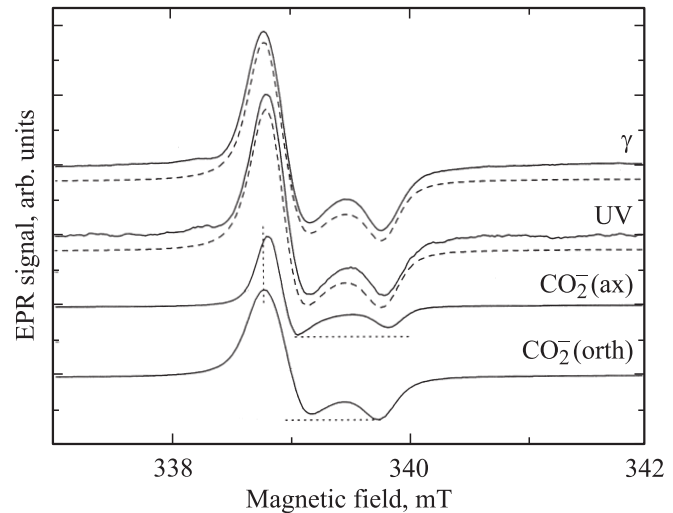


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные) и модельные (штриховые линии) спектры ЭПР γ - и УФ-облученных порошков ГАП. Внизу показаны индивидуальные компоненты, используемые для моделирования экспериментальных спектров. Пунктирные горизонтальные и вертикальные линии проведены для подчеркивания отличий в форме спектров ЭПР аксиального и орторомбического центров.

УФ-облученных образцах имеют составной характер и сформированы вкладом по меньшей мере от двух различающихся типов радикалов. Дополнительным подтверждением этого предположения могут служить эксперименты по насыщению сигналов ЭПР (см. вставку на рис. 1). При увеличении СВЧ-мощности рост интенсивности γ - и УФ-индуцированных сигналов ЭПР различен. По аналогии с биологическими апатитами естественно предположить, что спектр ЭПР, появляющийся в синтетическом карбонатсодержащем ГАП после облучения, формируется вкладами от двух типов радикалов CO_2^- — аксиальных и орторомбических. Тогда различие формы спектров ЭПР при разных облучениях и различия в их релаксационных характеристиках можно было бы объяснить разным вкладом этих типов центров при γ - и УФ-облучении ГАП.

На рис. 2 приведены экспериментальные и модельные спектры γ - и УФ-облученных образцов, а также отдельные компоненты, используемые нами для построения модельных спектров. Как видно из рис. 2, удовлетворительное описание экспериментальных ЭПР удается получить с учетом вкладов только от двух парамагнитных центров. Один из них характеризуется параметрами $g_x = 2.0017$, $g_y = 1.9972$, $g_z = 2.0031$ и является орторомбическим радикалом CO_2^- , в то время как параметры второго — $g_x = 2.0027$, $g_y = 1.9970$, $g_z = 2.0027$ (или $g_{\parallel} = 1.9970$, $g_{\perp} = 2.0027$) — характерны для аксиального радикала CO_2^- . При моделировании порошковых спектров ЭПР обоих центров использовалась форма линии Фойхта с близкими вкладами однородного и неоднородного уширения: $\Delta B_{1/2}^G = 0.15$ mT, $\Delta B_{1/2}^L = 0.13$ mT

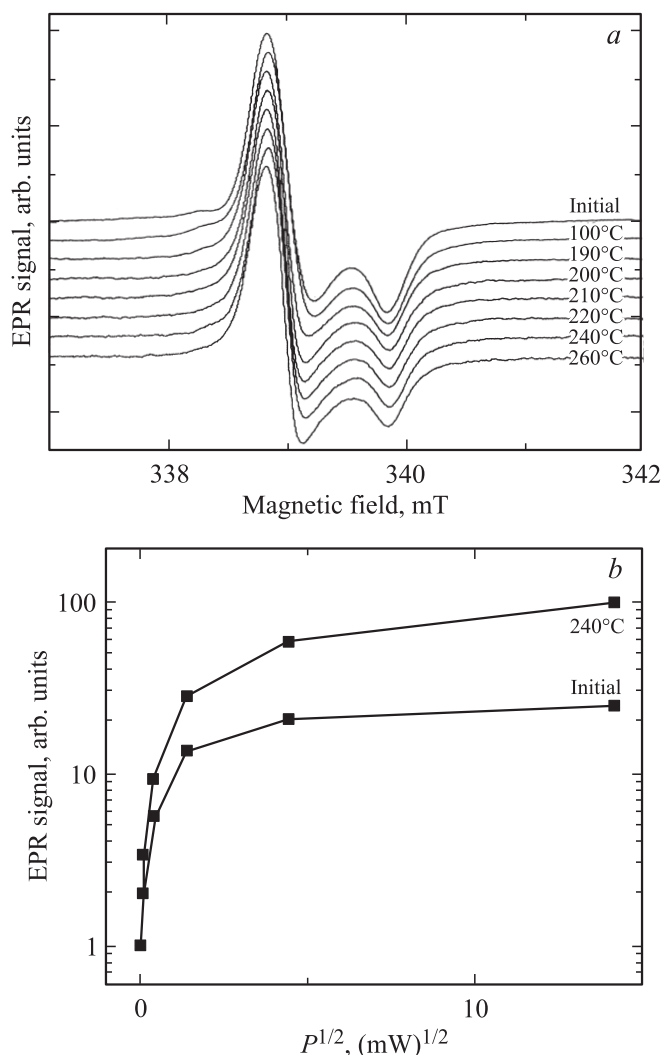


Рис. 3. Изменение формы спектра ЭПР γ -облученного ГАП при его отжиге (а) и кривые насыщения сигнала ЭПР исходного и отожженного образцов (б).

и $\Delta B_{1/2}^G = 0.15$ мТ, $\Delta B_{1/2}^L = 0.20$ мТ для орторомбического и аксиального центров соответственно. Величины $\Delta B_{1/2}^G$ и $\Delta B_{1/2}^L$ обозначают ширины на полувысоте гауссиана и лоренциана, входящих в свертку. Двойное интегрирование полученных спектров ЭПР отдельных компонент с учетом их интенсивностей дает возможность оценить относительное количество аксиальных и орторомбических радикалов CO₂⁻ в образцах при разных типах облучения: доля аксиальных центров составляет 27 и 20% при УФ- и γ -облучении соответственно.

Дополнительную информацию о структуре радиационно-индуцированных спектров ЭПР в углеродсодержащем ГАП можно получить из исследования термической стабильности центров. На рис. 3,а приведены нормированные спектры ЭПР γ -облученных образцов, отожженных при разных температурах. Поведение образцов, облученных УФ, было аналогичным в пределах экспериментальных ошибок, что подтверждает гипотезу

о формировании обоих сигналов одинаковыми типами центров. На рис. 3,б приведены зависимости интенсивности сигналов ЭПР исходного порошка ГАП и порошка, отожженного при 240°С. Хорошо видно, что спектр ЭПР отожженного образца насыщается в меньшей степени, чем спектр исходного образца. Следует отметить, что подобная тенденция наблюдается и для образца, облученного УФ. Причем для отожженных образцов, облученных γ - и УФ-излучением, кривые насыщения сближаются.

Для детального анализа формы спектров ЭПР отожженных образцов нами использовался тот же метод моделирования спектров, что и для неотожженных образцов. Разложение спектров на компоненты проводилось для всех образцов, отожженных при разных температурах, что дало возможность отдельно проанализировать изменение интенсивности каждой компоненты сигнала ЭПР при отжигах и определить относительное количество разных типов радикалов CO₂⁻ при каждой температуре отжига. Изменение количества парамагнитных центров (аксиальных и орторомбических) в синтетическом ГАП с температурой отжига показано на рис. 4. Видно, что в неотожженном (исходном) образце ($T = 20^\circ\text{C}$) доминируют орторомбические центры, их вклад в суммарный спектр составляет примерно 80%. В рассмотренном температурном диапазоне (20–260°С) суммарная концентрация CO₂⁻-центров уменьшается незначительно (12%). В то время как количество орторомбических радикалов падает, концентрация аксиальных центров увеличивается (примерно в 2 раза). Подобное поведение радикалов CO₂⁻ с увеличением температуры отжига наблюдалось в биологических апатитах [15] и было объяснено преобразованием орторомбических центров в аксиальные. По всей видимости, в синтетических апатитах имеет место такое же преобразование орторомбических CO₂⁻ в аксиальные. В γ -облученных

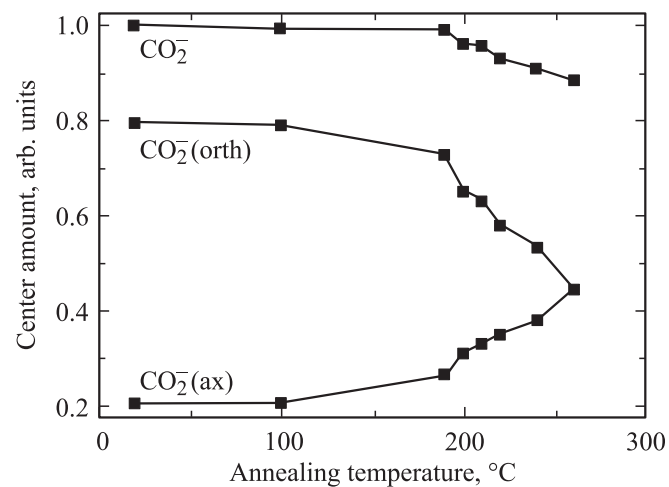


Рис. 4. Изменение общего количества радикалов CO₂⁻, аксиальных и орторомбических центров при отжиге γ -облученного ГАП. За единицу принято общее количество CO₂⁻ в исходном образце.

порошках синтетического ГАП при температуре отжига 240°C доля аксиальных радикалов CO_2^- составляет 41%.

Совпадение параметров спектров ЭПР парамагнитных центров и кинетики их отжига в синтетических и биологических апатитах позволяет сделать вывод об идентичности основных радикалов, возникающих в этих материалах при их облучении, а также об одинаковой позиции центров в кристаллической решетке. Таким образом, как аксиальные, так и орторомбические радикалы CO_2^- в синтетическом ГАП расположены в структурном положении *B* и образуются из карбонатного иона CO_3^{2-} , замещающего фосфорный тетраэдр PO_4^{3-} [18]. Аксиальность радикалов обусловлена их быстрым вращением вокруг оси $\text{O}-\text{O}$, совпадающей с кристаллографической осью *c* гидроксилapatита. Орторомбические радикалы CO_2^- расположены в том же структурном положении, но имеют вблизи дефекты структуры, тормозящие их вращение. Отношение количества аксиальных радикалов CO_2^- к общему количеству CO_2^- при определенном типе облучения может выступать показателем степени дефектности структуры апатита в ближайшем окружении карбонатного иона. Тот факт, что при γ -облучении доля аксиальных радикалов меньше, чем при УФ-облучении, можно объяснить тем, что γ -излучение вследствие большей энергии квантов будет создавать большее количество дополнительных дефектов, способных затормаживать вращение радикалов CO_2^- .

4. Заключение

Как γ -, так и УФ-облучение порошков синтетического апатита вызывает появление сигнала ЭПР вблизи $g = 2$. Радиационно-индуцированный спектр ЭПР в порошках синтетического ГАП, а также его изменения с отжигом могут быть хорошо описаны учетом вклада от двух типов CO_2^- радикалов, аксиальных и орторомбических. Различие формы спектров ЭПР γ - и УФ-облученных синтетических ГАП объясняется разным соотношением аксиальных и орторомбических радикалов CO_2^- , возникающих при этих облучениях: γ -излучение создает большее, чем УФ, число дефектов и соответственно большее число орторомбических радикалов CO_2^- . Показано, что в порошках синтетического апатита при температурах отжига выше 200°C имеет место преобразование орторомбических радикалов в аксиальные аналогично биоapatитам. Совпадение параметров спектров ЭПР парамагнитных центров и кинетики их отжига в облученных синтетических и биологических апатитах позволяет сделать вывод об идентичности радикалов CO_2^- , возникающих при облучении, и одинаковом способе их локализации в структуре обоих материалов.

Список литературы

- [1] W. Suchanek, M. Yoshimura. *J. Mat. Res.* **13**, 94 (1998).
- [2] A. Ito, M. Otsuka, H. Kawamura, M. Ikuechi, H. Ohgushi, Y. Sogo, N. Ichinose. *Current Appl. Phys.* **5**, 402 (2005).

- [3] G.M. Hassan, M.A. Sharaf, O.S. Desouky. *Rad. Meas.* **38**, 311 (2004).
- [4] P. Song, Z. Zhao, X. Xu, P. Deng, J. Xu. *Opt. Mater.* **29**, 471 (2007).
- [5] D.K. Sardar, F. Castano. *Appl. Phys.* **91**, 911 (2002).
- [6] M.A. Scott, D.L. Russell, B. Hendesson, T.P.J. Han, H.G. Gallagher. *J. Cryst. Growth* **183**, 366 (1998).
- [7] K. Beshah, C. Rey, M.J. Glimcher, M. Schimizu, R.G. Griffin. *J. Solid State Chem.* **84**, 71 (1990).
- [8] C. Rey, V. Renugopalakrishnan, M. Schimizu, B. Collins, M.J. Glimcher. *Calcif. Tissue Int.* **49**, 259 (1991).
- [9] F. Callens, G. Vanhaelewyn, D. Naessens, P. Matthys, E. Boesman. *Calcif. Tissue Int.* **44**, 114 (1989).
- [10] P.D. Moens, F.J. Callens, P.F. Matthys. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 2653 (1994).
- [11] P. Moens, F. Callens, S. Van Doorslaer, P. Matthys. *Phys. Rev. B* **53**, 5190 (1996).
- [12] U. Schramm, A.M. Rossi. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2007 (1999).
- [13] D.U. Schramm, J. Terra, A.M. Rossi, D.E. Ellis. *Phys. Rev. B* **63**, 024 107 (2000).
- [14] D.U. Schramm, A.M. Rossi. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1339 (2000).
- [15] I.P. Vorona, S.S. Ishchenko, N.P. Baran, T.L. Petrenko, V.V. Rudko. *Rad. Meas.* **41**, 577 (2006).
- [16] N.P. Baran, I.P. Vorona, S.S. Ishchenko, V.V. Rudko. *Ukr. J. Phys.* **52**, 681 (2007).
- [17] F.J. Callens. *Nucleonika.* **42**, 565 (1997).
- [18] S. Ishchenko, I. Vorona, S. Okulov. *Semicond. Phys. Quant. Electronics Optoelectronics* **2**, 84 (1999).