

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2025-42-04>

UDC 539.26; 535.375; 620.197

PACS numbers: 61.43.Dq; 61.10.Nz; 87.85.J-

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ АМОРФНОГО ФОСФАТУ КАЛЬЦІЮ ЗА ДОПОМОГОЮ ФУНКЦІЇ РАДІАЛЬНОГО РОЗПОДІЛУ АТОМІВ

Р. В. Вовк , К. І. Сокол , Д. В. Рохмістров , А. В. Гончаренко 

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 61022, майдан Свободи. 4, Харків, Україна

E-mail: rokhmistrov@karazin.ua

Надійшла до редакції 11 квітня 2025 р. Переглянуто 17 травня 2025 р.

Прийнято до друку 23 травня 2025 р.

У роботі представлено результати дослідження структури аморфного фосфату кальцію (АФК), синтезованого методом осадження з водних розчинів із різним стехіометричним співвідношенням (Са/Р) в інтервалі від 1 до 2.13. Цей матеріал є важливою проміжною фазою при формуванні кристалічного гідроксиапатиту (ГА) у розчинах. Водночас, ГА є основним неорганічним компонентом кісткових тканин людини та тварин і тому широко застосовується в біомедичних технологіях. Через особливості структури аморфних речовин рентгенограми АФК мають розмиті дифузні максимуми, що унеможливає використання традиційних методів рентгеноструктурного аналізу кристалічної структури. Для отримання детальної інформації про просторове розташування атомів у зразках АФК була побудована функція радіального розподілу атомів (ФРРА) на основі експериментальних рентгенограм, оброблених за допомогою програмного забезпечення PDFGetX. Дослідження показали, що ФРРА всіх зразків мають подібний вигляд: головні максимуми розташовані в інтервалі міжатомних відстаней до 10 Å, а їхнє положення мало змінюється зі зростанням співвідношення Са/Р. Це свідчить про збереження подібної локальної структури у всіх зразках незалежно від хімічного складу, методу синтезу, умов осадження та параметрів обробки. Порівняння результатів з літературними даними дозволило підтвердити модель Познера, згідно з якою АФК та ГА утворені з однакових кластерних елементів – сферичних нанокластерів $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$.

Таким чином, навіть у аморфному стані АФК виявляє локальну впорядкованість, характерну для кристалічного ГА. Отримані результати є важливими для розуміння механізмів нуклеації та росту ГА з аморфної фази та можуть бути використані при розробці нових біосумісних матеріалів з контрольованими властивостями, зокрема у галузі імплантології, ортопедії, регенеративної медицини, стоматології, фармацевтичної хімії, нанотехнологій та тканинної інженерії кісткових замінників.

Ключові слова: гідроксиапатит, аморфний фосфат кальція, функція радіального розподілу атомів, модель Познера.

Як цитувати: Р. В. Вовк, К. І. Сокол, Д. В. Рохмістров, А. В. Гончаренко. Дослідження структури аморфного фосфату кальцію за допомогою функції радіального розподілу атомів. Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». Вип. 42. 2025; 37-42. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2025-42-04>

In cites: R. V. Vovk, K. I. Sokol, D. V. Rokhmistrov, A. V. Goncharenko. Study of the structure of amorphous calcium phosphate by the radial distribution function of atoms. Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 42, 2025; 37-42. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2025-42-04> (in Ukrainian).

ВСТУП

Гідроксиапатит (ГА) є основним мінеральним компонентом твердих тканин людини та тварин [1]. Він широко використовується у медичній практиці як імплант. Найпоширенішим шляхом одержання ГА є метод осадження з водного розчину [2–5]. При цьому одержують осад, який складається з наночастинок.

Аморфний фосфат кальцію (АФК) утворюється на ранніх стадіях осадження ГА з водних розчинів [6]. Ця речовина дає широкий дифузний максимум на рентгенограмах в інтервалі кутів дифракції 2θ 29.0°–30.5°, який є характерним для аморфних речовин [7]. Ця сполука є нестабільною і через деякий час трансформується у кристалічну фазу – ГА [8]. Слід зазначити, що у твердих тканинах людини АФК міститься у значній кількості поряд з ГА [9–12].

За останнє десятиліття було проведено чисельні дослідження, присвячені визначенню складу, структури та функціональних характеристик аморфного фосфату кальцію [13–17]. Їх результати багато в чому є суперечливими. Тим не менше, розуміння процесів кристалізації ГА з АФК є важливим для створення нових біоматеріалів із заданими функціональними характеристиками.

Дослідження структури аморфних речовин проводять за допомогою побудови функції радіального розподілу атомів [18–20], яка дозволяє встановити міжатомні відстані між різними типами атомів, розрахувати кількість атомів, які локалізовано в першій та інших координаційних сферах, та побудувати модель структури аморфної речовини.

Метою роботи було провести дослідження структури аморфного фосфату кальцію методом побудови та аналізу функції радіального розподілу атомів.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтез АФК проводили методом осадження з водних розчинів [2]. Як вихідні компоненти реакції використовували розчини нітрату кальцію та гідрофосфату амонію, які брали у різних пропорціях щоб отримати стехіометричне відношення Са/Р в інтервалі від 1 до 2.13. Цю реакцію проводили протягом 1 хвилини при безперервному перемішуванні реакційної суміші. Температура синтезу становила 19 °С. Відокремлення отриманого осаду від маточного розчину здійснювалось за допомогою фільтрації. Далі отриманий осад відкачували у вакуумній системі до тиску близько 10^{-1} Па. Це дозволило видалити із зразків воду. Зберігання отриманих зразків проводили у морозильній камері при температурі -19 °С у морозильній камері.

Від отриманих зразків знімали рентгенограми в інтервалі кутів дифракції від 7° до 60° у мідному

випромінюванні за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН 2.0 ($U = 30$ кВ, $I = 10$ мА).

Обчислення функції радіального розподілу атомів (ФРРА) здійснювали в декілька етапів:

- визначення кривої розсіяння рентгенівських променів від зразків;
- визначення структурних факторів розсіяння;
- обчислення ФРРА.

На першому етапі здійснювався розрахунок впливу поглинання рентгенівських променів у зразках, коефіцієнта поляризації, а також некогерентного розсіювання на інтенсивність розсіяного сигналу від зразка:

$$I(s) = \frac{I_{exp}(s)}{P \times A}, \quad (1)$$

$$S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

де $I_{exp}(S)$ – значення інтенсивності розсіяного випромінювання зразка, отримане під час експерименту, P – фактор поляризації, A – абсорбційний множник, θ – кут дифракції, λ – довжина хвилі рентгенівських променів.

На другому етапі визначали структурні фактори розсіювання від аморфного зразка за наступною формулою:

$$Y(S) = \frac{I(S) \times k - \Phi_1^2(S) - I_{Hk}}{\Phi^2(S)} \quad (2)$$

$$\Phi^2(s) = \left(\sum_{i=1}^n n_i f_i \right)^2,$$

де k – нормувальна стала, n – кількість сортів атомів у молекулі, n_i – атомна концентрація, f_i – атомний фактор розсіювання, I_{ik} – інтенсивність некогерентного розсіювання.

$$\Phi_1^2(s) = \sum_{i=1}^n n_i f_i^2. \quad (3)$$

Радіальну функцію розподілу атомів обчислювали на підставі наступного співвідношення:

$$4\pi R^2 \rho = 4\pi R^2 \rho_o + \frac{2R}{\pi} \int_{S_{min}}^{S_{max}} S \left(\frac{I(S) \times k - \Phi_1^2(S) - I_{Hk}}{\Phi^2(S)} \right) \sin(sR) dS. \quad (4)$$

$$\rho_o = \frac{d}{A \times m_H}$$

де m_H – маса атома водню, A – атомна маса, d – густина речовини.

Обчислення ФРРА здійснювали за допомогою комп'ютерної програми PDFGetX [22].

Для порівняння отриманих результатів з даними, приведеними у літературі, використовували структурну модель АФК, яку запропонував Познер [23].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис.1 наведені рентгенограми зразків АФК з різним відношенням Ca/P. На них присутні 2 дифузні максимуми в інтервалі кутів від 25° до 35° та від 40° до 60°. Такий вигляд рентгенограми є характерним для аморфних матеріалів. Крім того, дифузний максимум не виявляє значного зсуву зі збільшенням відношення Ca/P.

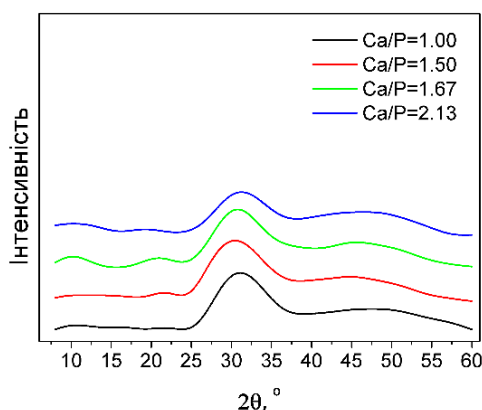


Рис. 1. Рентгенограми зразків АФК з різним співвідношенням Ca/P.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ACP samples with different Ca/P ratios.

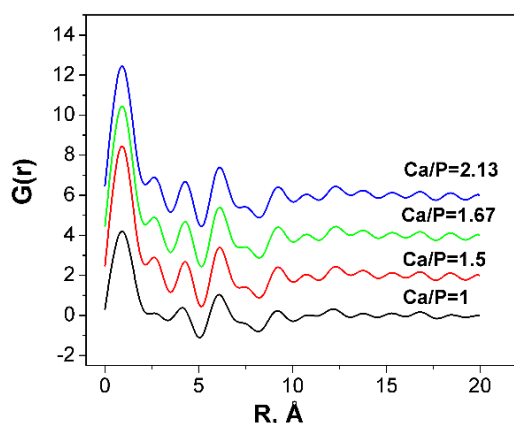


Рис. 2. Функції радіального розподілу атомів для АФК з різним відношенням Ca/P.

Fig. 2. Radial distribution functions of atoms for ACP with different Ca/P ratios.

Оскільки рентгенограми від аморфних зразків не є інформативними з точки зору визначення структурних характеристик, були побудовані ФРРА згідно із вказаною вище методикою (рис. 2).

Як видно, ФРРА мають подібний вигляд, при цьому головні максимуми на них розташовані в інтервалі міжатомних відстаней від 0 Å до 10 Å.

Порівняння положення максимумів на ФРРА (рис. 3 – рис. 6) із моделлю кристалічної структури ГА (рис. 7) показує, що вони відповідають міжатомним відстаням в ГА.

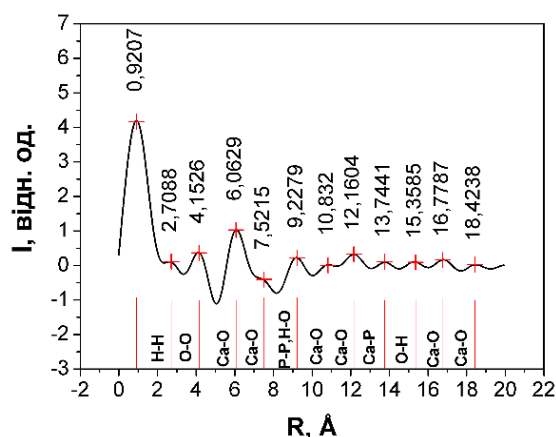


Рис. 3. Функція радіального розподілу атомів АФК з відношенням Ca/P = 1.

Fig. 3. Radial distribution function of ACP atoms with the ratio Ca/P = 1.

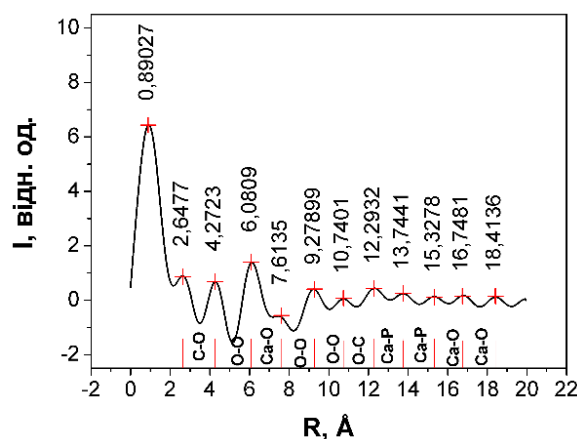


Рис. 4. Функція радіального розподілу атомів АФК з відношенням Ca/P = 1.5.

Fig. 4. Radial distribution function of ACP atoms with the ratio Ca/P = 1.5.

Крім того, слід зазначити, що положення піків на кривих ФРРА майже не залежить від стехіометрії

зразків. Ці результати вказують на те, що зразки з різними відношеннями Ca/P мають схожу структуру, яка була запропонована у моделі Познера.

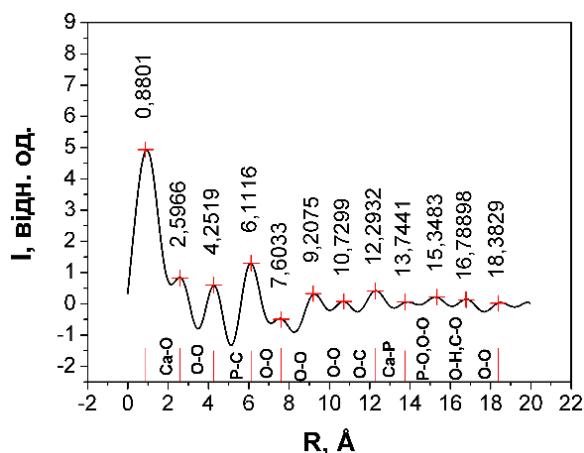


Рис. 5. Функція радіального розподілу атомів АФК з відношенням Ca/P = 1.67.

Fig. 5. Radial distribution function of ACP atoms with the ratio Ca/P = 1.67.

Згідно цієї моделі [23], АФК та ГА складаються з сферичних кластерів, які мають структуру (рис. 8). Результати даної роботи підтверджують цю модель та те, що АФК та ГА мають однакові будівельні блоки, а саме складаються з кластерів Познера.

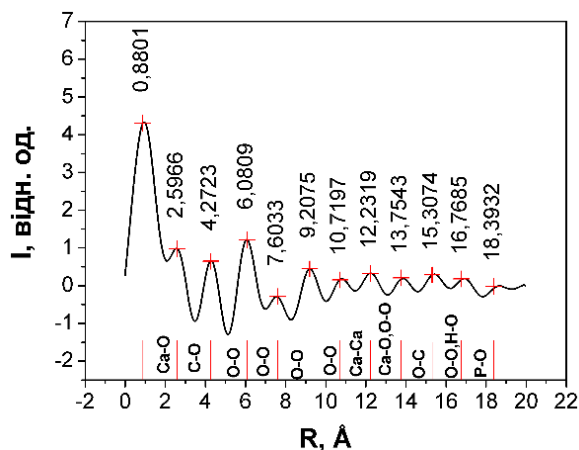


Рис. 6. Функція радіального розподілу атомів АФК з відношенням Ca/P = 2.13.

Fig. 6. Radial distribution function of ACP atoms with the ratio Ca/P = 2.13.

Під час кристалізації ГА із АФК кластери Познера упорядковуються у просторі уздовж певних кристалографічних напрямків забезпечуючи формування кристалічної ґратки.

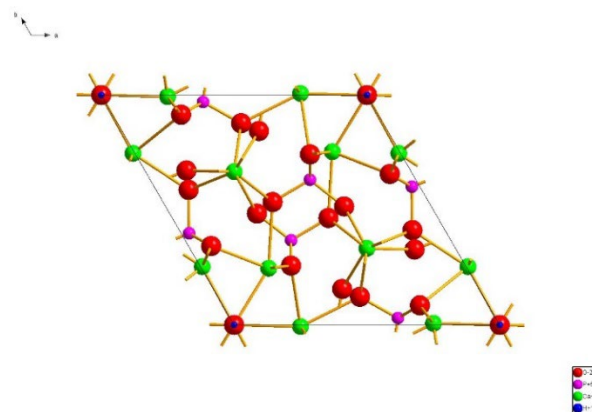


Рис. 7. Проекція кристалічної структури ГА на площину (001).

Fig. 7. Projection of the crystal structure of HA onto the (001) plane.

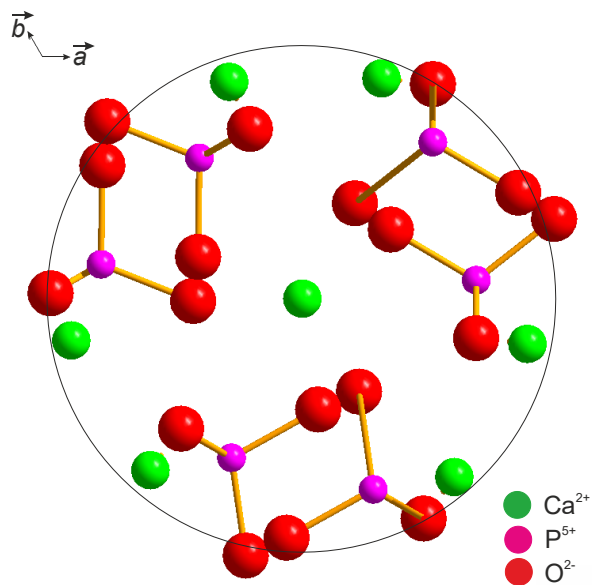


Рис. 8. Структура кластера Познера.

Fig. 8. Posner cluster structure.

ВИСНОВКИ

Таким чином, проведені дослідження структури АФК із стехіометричними відношеннями Ca/P від 1 до 2.13. показало, що аморфний фосфат кальцію та гідроксиапатит мають схожу структуру і складаються з кластерів Познера. Також було показано, що функції радіального розподілу атомів у цих зразках мають подібний вигляд, при цьому положення максимумів на цих функціях відповідають міжатомним відстаням у структурі ГА. АФК та ГА складаються з однакових структурних елементів, які упорядковуються у просторі під час кристалізації ГА, забезпечуючи різноманіття кристалічних сполук фосфатів кальцію.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interests.

REFERENCES

1. J. Shi, W. Dai, A. Gupta, B. Zhang, Z. Wu, Y. Zhang, L. Pan, L. Wang. *Materials*, 15, 8475 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15238475>
2. L. Rodrigues, M. Motisuke, C. A. C. Zavaglia. *Key Eng. Mater*, 396–398, 623 (2008). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.396-398.623>
3. B. Cengiz, Y. Gokce, N. Yildiz, Z. Aktas, A. Calimli. *Colloids Surf, A* 322, 29 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.02.011>
4. S. S. A. Abidi, Q. Murtaza. *J. Mater. Sci. Techno*, 30, 307 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.10.011>
5. A. Yelten-Yilmaz, S. Yilmaz. *Ceram. Int*, 44, 9703 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.201>
6. G. Mancardi, C. E. Hernandez Tamargo, D. Di Tommaso, N. H. De Leeuw. *J. Mater. Chem, B* 5, 7274 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7TB01199G>
7. B. Jin, Z. Liu, C. Shao, J. Chen, L. Liu, R. Tang, J. J. De Yoreo. *Cryst. Growth Des*, 21, 5126 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00503>
8. A. Lotsari, A. K. Rajasekharan, M. Halvarsson, M. Andersson. *Nat. Commun*, 9, 4170 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06570-x>
9. J. Mahamid, L. Addadi, S. Weiner. *J. Struct. Biol*, 174, 527 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2011.05.013>
10. J. Stammeier, B. Purgstaller, D. Hippler, V. Mavromatis, M. Dietzel. *MethodsX*, 5, 1241 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.09.015>
11. A. L. Boskey, A. S. Posner. *J. Phys. Chem*, 77, 2313 (1973). <https://doi.org/10.1021/j100640a040>
12. U. Mählknecht, G. W. Marshall, S. J. Marshall, B. Ganss. *Crit. Rev. Oral Biol. Med*, 30, 227 (2019). <https://doi.org/10.1177/1544111319860081>
13. A. Indurkar, R. Choudhary, K. Rubenis, M. Nimbalkar, A. Sarakovskis, A. R. Boccaccini, J. Locs. *ACS Omega*, 8, 26782 (2023). <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00796>
14. L. D. Esposti, S. Markovic, N. Ignjatovic, S. Panseri, M. Montesi, A. Adamiano, M. Fosca, J. V. Rau, V. Uskokovic, M. Iafisco. *J. Mater. Chem, B* 9, 4832 (2021). <https://doi.org/10.1039/d1tb00601k>
15. E. T. Hwang, R. Tatavarty, J. Chung, M. B. Gu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 532 (2013). <https://doi.org/10.1021/am302580p>
16. M. Mosina, J. Locs. *Key Eng. Mater*, 850, 199 (2020). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.850.199>
17. L. D. Esposti, M. Fosca, A. Canizares, L. Del Campo, M. Ortenzi, A. Adamiano, J. V. Rau, M. Iafisco. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 24, 24514 (2022). <https://doi.org/10.1039/d2cp02352k>
18. M. W. Terban, S. J. L. Billinge. *Chem. Rev*, 122, 1208 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00237>
19. K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, S. C. Moss. *Phys. Rev. Lett.* 82, 3460 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3460>
20. K. C. Nandi, H. N. Acharya, D. Mukherjee. *J. Mater. Sci. Lett.* 11, 38 (1992). <https://doi.org/10.1007/BF00720775>
21. Y. Avsar, A. Saral, F. Ilhan, B. Akyuz, M. T. Gonullu. *J. Air Waste Manag. Assoc*, 71, 293 (2021). <https://doi.org/10.1080/10962247.2020.1832622>
22. P. Juhas, T. Davis, C. L. Farrow, S. J. L. Billinge. *J. Appl. Cryst*, 34, 536 (2001). <https://doi.org/10.1107/S0021889801009207>
23. C. Combes, C. Rey. *Acta Biomater*, 6, 3362 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>

STUDY OF THE STRUCTURE OF AMORPHOUS CALCIUM PHOSPHATE BY THE RADIAL DISTRIBUTION FUNCTION OF ATOMS

R. V. Vovk, K. I. Sokol, D. V. Rohkmistrov, A. V. Goncharenko

V. N. Karazin Kharkiv National University, Svoboda Sq. 4, 61022, Kharkiv, Ukraine

E-mail: rokhmistrov@karazin.ua

Received on April 11, 2025. Reviewed on May 17, 2025.

Accepted for publication on May 23, 2025.

This work presents the results of a study on the structure of amorphous calcium phosphate (ACP), synthesized by precipitation from aqueous solutions with the stoichiometric Ca/P ratios ranging from 1 to 2.13. This material represents an important intermediate phase in the formation of crystalline hydroxyapatite (HA) in solution. At the same time, HA is the main inorganic component of the bone tissue in humans and animals. It is widely used in biomedical technologies. Due to the structural features of amorphous substances, the X-ray diffraction patterns of ACP exhibit broad diffuse maxima, which makes it impossible to use traditional methods of X-ray structure analysis. To obtain detailed information about the spatial arrangement of atoms in ACP samples, a pair distribution function (PDF) was constructed based on experimental X-ray diffraction data processed using the PDFGetX software. The study have been showed that the PDFs of all samples have a similar appearance: the main maxima are located within interatomic distances up to 10 Å, and their positions change only slightly with increasing Ca/P ratio. This indicates that all samples have similar local structure regardless of their chemical composition, synthesis method, precipitation conditions, and processing parameters. Comparison with literature data confirmed the Posner model, according to which both ACP and HA are composed of the same cluster elements – spherical nanoclusters of $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$.

Thus, even in the amorphous state, ACP exhibits local ordering characteristic of crystalline HA. The obtained results are important for understanding the mechanisms of HA nucleation and growth from the amorphous phase and can be used in the development of new biocompatible materials with controlled properties, particularly in the fields of implantology, orthopedics, regenerative medicine, dentistry, pharmaceutical chemistry, nanotechnology, and bone tissue engineering.

Keywords: *hydroxyapatite, amorphous calcium phosphate, atom radial distribution function, Posners' cluster model.*