

PACS numbers: 71.15.Mb, 77.22.Ch, 77.22.Ej, 77.84.-s, 78.20.Ci, 82.75.-z, 87.85.Qr

Діелектричні властивості апатитів кальцію і кадмію, розраховані з перших принципів

В. Л. Карбівський, А. П. Сорока, В. Х. Касіяненко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Поляризації, діелектричні тензори, функції залежності діелектричних компонент від частоти, Борнові ефективні заряди для апатитів виду $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, де Me — це Ca або Cd, а $X = F, OH, Cl$ або Br, було розраховано, спираючись на сучасну теорію збурення функціоналу густини (DFPT) з використанням псевдопотенціального підходу і плоских хвиль в якості базису. Проаналізовано ступінь відхилення діелектричних тензорів від ізотропності.

Polarizations, dielectric tensors, frequency-dependent dielectric-tensor components, Born effective charges for apatites $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, where $Me = Ca$ or Cd and $X = F, OH, Cl$ or Br , are calculated, basing on the state-of-the-art density-functional perturbation theory (DFPT) and using pseudopotential approach with plane waves as a basis set. Degree of deviation of dielectric tensors from isotropic ones is analysed.

Поляризации, диэлектрические тензоры, функции зависимости диэлектрических компонент от частоты, эффективные заряды Борна для апатитов вида $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, где Me — это Ca или Cd, а $X = F, OH, Cl$ или Br, были рассчитаны, опираясь на современную теорию возмущения функционала плотности (DFPT) с использованием псевдопотенциального подхода и плоских волн в качестве базиса. Проанализирована степень отклонения диэлектрических тензоров от изотропности.

Ключові слова: апатит, теорія збурення функціоналу густини, псевдопотенціал, константа діелектричності, Борнові ефективні заряди.

(Отримано 18 листопада 2010. р.)

1. ВСТУП

Апатити — це клас сполук, що мають хемічну формулу $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$,

де Me^{n+} , $n = 1-3$ (наприклад, Ca, Pb, Sr); Z^{m+} , $m = 1-3$ (наприклад, P, V, As); X^{k-} — електронегативний елемент, наприклад, галоген або ОН-група і відносяться, в основному, до просторової групи $R6_3/m$. Кальційвмісні апатити близькі по своєму хемічному складу до неорганічної складової кістки, відповідно мають близькі по характеристикам фізико-хемічні і механічні властивості, тому перспективні в якості натуральних імплантатів. Широкий спектр ізо- і гетеро-валентних заміщень спонукає до пошуку нових сполук апатитного ряду з наперед заданими властивостями.

Відомо, що кальційові гідроксо-, хлоро- і флюорапатити є широкощілинними діелектриками з шириною щілини від 5,4 до 5,9 еВ в залежності від типу апатиту [1]. Заміна кальцію на кадмій призводить до деякого зменшення ширини енергетичної щілини [2]. Заміна атома флюору на хлор, гідроксильну групу або бром також призводить до її зменшення. В цілому діелектричні властивості апатитів кальцію і кадмію залишались маловивченими. При цьому особливу зацікавленість викликає характер анізотропії діелектричного тензора, оскільки відомо, що гідроксоapatити в кістці людини мають форму голок, що орієнтуються вздовж осі шостого порядку.

На сьогоднішній день існують дві основні методики для трактовки зовнішнього сталого електричного поля (і відповідно розрахунків діелектричних властивостей різних сполук) в рамках теорії функціоналу густини: це підхід фази Беррі та трактовка в рамках теорії збурення функціоналу густини. Остання методика була вибрана в якості базисної при дослідженні діелектричних властивостей кадмійових і кальційових апатитових сполук.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Основною метою цих досліджень був теоретичний розрахунок із перших принципів діелектричних тензорів, ступенів їх анізотропії та Борнових ефективних зарядів для сполук $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, де $Me = Ca$ і Cd , а $X = F, Cl, Br, OH$.

3. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ

Нами використовувався псевдопотенціальний підхід, пласкі хвилі в якості базису і наближення заморожених кістякових електронів для розв'язку задач теорії функціоналу густини. Використовувалась схема NGH [3] для одержання псевдофункцій і псевдопотенціалів, при цьому кістякові орбіталі Ca $3s$ і Ca $3p$ розглядалися як валентні, що є необхідною специфікою розрахунку через велику кількість атомів кисню і йонності зв'язку кисню з кальцієм. Для цього було обрано код *abinit* [4].

Розрахунок діелектричних тензорів і тензорів Борнових ефективних зарядів виконувався в три етапи.

I етап. Спочатку знаходились рівноважні положення атомів в елементарній комірці, тобто структурна геометрія ґратниці релаксувалася до тих пір, поки кожна із проєкцій сил, що діє на окремі атоми, ставала меншою ніж $4,12 \cdot 10^{-12}$ Н. Така релаксація до настільки малих сил є необхідною складовою розрахунку, оскільки подальший розрахунок фононних збурень виконується при умові, що похідна від енергії по зміщенню довільного атома вздовж довільного напрямку дорівнює нулю, тобто сила, що діє на кожний окремий атом дорівнює нулю. Початкові координати атомів в елементарній комірці брались згідно з роботою [5].

Для цієї частини розрахунку вибирались наступні параметри, що впливають на точність одержаних результатів у рамках теорії функціоналу густини: а) для обмінно-кореляційної частини потенціалу використовувалася функціонал у вигляді наближення льокальної густини з параметризацією Тетера–Пейда; б) при розрахунку використовувалася великий параметер зрізу кінетичної енергії — $1,74 \cdot 10^{-16}$ Дж; в) інтегрування по Бріллюєновій зоні виконувалося на сітці Монкхорста–Пека [6, 7] 2–2–3 з центром у точці Γ (4 нееквівалентні k -точки).

II етап. Розрахунок хвильових функцій, використовуючи координати атомів всередині елементарної комірки, що були одержані на I етапі. При цьому всі параметри, що впливають на точність, брались ті ж самі.

III етап. На цьому етапі був виконаний розрахунок функцій відгуку, використовуючи хвильові функції валентних електронів, що були одержані на II етапі. Для цієї цілі виконувався розрахунок у рамках теорії збурення функціоналу густини та враховувались наступні збурення.

1. Два збурення, що викликані прикладенням сталого електричного поля вздовж осей x і z відповідно [7]. При цьому збурення в напрямку вісі y еквівалентне збуренню в напрямку вісі x в силу поперечної симетрії кристалу.

2. Шість збурень, що викликані прикладанням зовнішнього механічного напруження на елементарну комірку: три нормальні (xx , yy , zz) і три бічні (xy , xz , yz) збурення. Ці збурення використовувались для обчислення релаксаційних поправок до діелектричного тензора.

3. Дев'ятнадцять незалежних фононних збурень (у випадку гідроксоапатитів кальцію і кадмію всього було двадцять вісім незалежних фононних збурень, що викликано зниженням симетрії ґратниці для гідроксоапатитів в порівнянні з хлоро-, флюоро- и бромоналогами) [9]. Ці фононні збурення також використовувались для обчислення релаксаційних поправок до діелектричних тензорів.

Параметри, що впливають на точність розрахунку, брались ті самі, що і для I та II етапів.

Всі збурення, діелектричні тензори, а також тензори ефективних зарядів Борна, були розраховані в Декартовій системі координат, яку можна одержати шляхом перетворення векторів елементарних трансляцій за наступною схемою:

- а) перший вектор направляєється паралельно першому трансляційному вектору;
- б) третій вектор направляєється паралельно третьому трансляційному вектору;
- в) другий вектор є векторним добутком третього і першого векторів.

4. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТЕНЗОРИ АПАТИТІВ ВИДУ $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, ДЕ Me — ЦЕ Ca АБО Cd , А $X = F, OH, Cl$ АБО Br

Для малого зовнішнього електричного поля \mathbf{E} компоненти діелектричного тензора визначаються згідно з наступною формулою: $\epsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi\chi_{\alpha\beta}$, де $\chi_{\alpha\beta} = P_{\alpha}/E_{\beta}$, \mathbf{E} — зовнішнє електричне поле; \mathbf{P} — наведена ним поляризація, а α і β — одна із осей x, y або z . Компоненти діелектричних тензорів апатитів виду $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, де Me — це Ca або Cd , а $X = F, OH, Cl$ або Br представлені в табл. 1.

Недіагональні компоненти тензорів (xy, xz, yz, yx, zx, zy) рівні нулю, а компоненти ϵ_{xx} і ϵ_{yy} рівні між собою в силу симетрії ґратниці. ϵ^{∞} — тензор, що відповідає електронній складовій діелектричності, тобто без урахування релаксації атомів при прикладенні зовнішнього сталого електричного поля. Одночасно ці компоненти є компонентами високочастотної діелектричної проникності (при частотах вищих, ніж 40 ТГц для апатитів $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ і $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; рис. 1), коли при прикладенні зовнішнього сталого електричного поля атоми не встигають перелаштовуватися і враховується лише

ТАБЛИЦЯ 1. Компоненти діелектричних тензорів досліджуваних сполук.

Сполука	ϵ_{xx}^{∞}	ϵ_{yy}^{∞}	ϵ_{zz}^{∞}	ϵ_{xx}^0	ϵ_{yy}^0	ϵ_{zz}^0
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	3,12	3,12	3,11	10,06	10,06	7,95
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	3,19	3,19	3,14	11,45	11,45	7,77
$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	3,19	3,19	3,11	12,62	12,62	7,83
$Ca_{10}(PO_4)_6Br_2$	3,31	3,31	3,09	14,98	14,98	8,03
$Cd_{10}(PO_4)_6F_2$	4,08	4,08	4,12	13,03	13,03	29,28
$Cd_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	4,39	4,39	4,49	13,53	13,53	33,63
$Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$	4,02	4,02	4,20	13,81	13,81	38,76
$Cd_{10}(PO_4)_6Br_2$	4,52	4,52	4,47	13,73	13,73	39,10

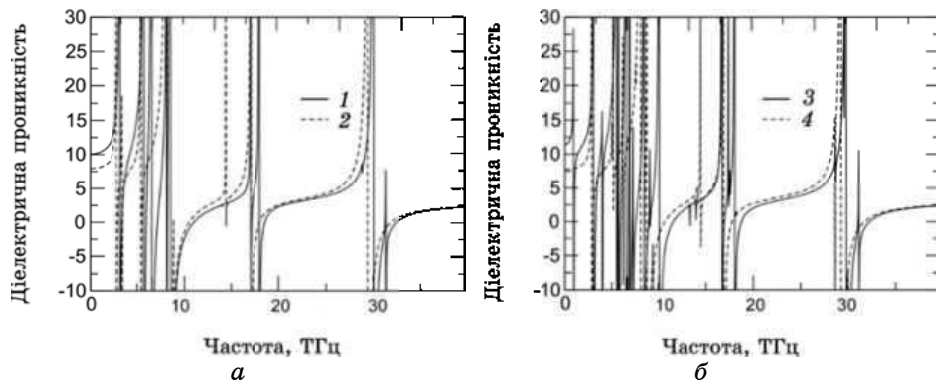


Рис. 1. Компоненти діелектричного тензора як функції частоти для сполук $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. 1 (суцільна лінія) і 2 (пунктирна лінія) — це компоненти ϵ_{xx} і ϵ_{zz} для сполуки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. 3 (суцільна лінія) і 4 (пунктирна лінія) — це компоненти ϵ_{xx} і ϵ_{zz} для сполуки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

електронна складова. Тензор ϵ^∞ має деякий відхил від ізотропності, який суттєво збільшується при заміщенні Ca на Cd. Цей відхил збільшується в ряді $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$ (тобто при зменшенні електронегативності аніона, що розташований на вісі c) як для кальційових апатитів, так і для кадмійових, за виключенням бромоапатиту кадмію, який має найнижчу анізотропію ϵ^∞ зі всіх кадмійових апатитів.

Тензор ϵ^0 включає в себе релаксаційні поправки при ввімкненні сталого електричного поля. Ступінь анізотропії тензора ϵ_0 збільшується також в ряді $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$, але при цьому в кількісному відношенні суттєво збільшується в порівнянні з компонентами тензора ϵ^∞ . Компонента ϵ_{xx}^∞ менша, ніж ϵ_{zz}^∞ , а ϵ_{xx}^0 менша, ніж ϵ_{zz}^∞ для всіх досліджуваних кадмійових апатитів, в той же час як для кальційових апатитів ϵ_{xx}^0 завжди більша, ніж ϵ_{zz}^∞ і ϵ_{xx}^0 більша, ніж ϵ_{zz}^∞ . Окрім того ступінь анізотропії тензора ϵ^0 більший, ніж ϵ^∞ .

Коефіцієнти відбивання і константи діелектричності, як функції частоти є взаємозалежні величини згідно наступної формули

$$r(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\epsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\epsilon(\omega) + 1}} \right)^2.$$

Таким чином, на частотах, що відповідають од-

ній із фононних гілок, константа діелектричності прямує до $\pm\infty$, а коефіцієнт відбивання дорівнює одиниці.

Частотнозалежні діелектричні тензори та коефіцієнти відбивання для сполук $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ представлено на рис. 1 і 2. Графіки наочно демонструють, що основна маса фононних коливань потрапляє в діапазон від 0 до 13 ТГц, при цьому всі фононні

частоти потрапляють у діапазон від 0 до 40 ТГц, за виключенням двох лібраційних мод, що відповідають коливанням ОН-групи відносно центру мас атомів кисню і водню в гідроксоапатитах кальцію. Ці коливання відбуваються на частотах 104,6 і 105,9 ТГц. Більшу частину кривих ϵ_{zz} можна одержати шляхом зсуву кривих ϵ_{xx} вліво, при цьому в кривій ϵ_{zz} спостерігаються деякі особливості, що нехарактерні для кривої ϵ_{xx} , наприклад біля 13 ТГц. Крім того, для сполуки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ крива ϵ_{xx} має особливість біля 0,6 ТГц. Криві ϵ_{xx} і ϵ_{zz} для сполуки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ дуже подібні на їх аналоги для сполуки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. При цьому основні відмінності спостерігаються в діапазоні частот від 0 до 13 ТГц.

5. ТЕНЗОРИ БОРНОВИХ ЕФЕКТИВНИХ ЗАРЯДІВ СПОЛУК $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, ДЕ Me — ЦЕ Ca АБО Cd , А $\text{X} = \text{F}$, OH , Cl АБО Br

Зміна дипольного моменту в загальному випадку записується у вигляді $\Delta\bar{P} = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \bar{r} d(\bar{r}) d^3\bar{r}$, де $\delta(\bar{r})$ — зміна зарядової густини, що ви-

кликана, наприклад, прикладенням зовнішнього електричного поля, а Ω_0 — об'єм елементарної комірки. При цьому зарядова густина визначається як сума електронної та ядрової густин, остання рівна сумі дельта-функцій, помножених на заряди ядер. Тоді Борнів ефективний заряд атома ν визначається як $Z_{\nu,\alpha\beta} = \frac{\Omega_0 (\Delta\bar{P})_\alpha}{e u_\beta}$, де u_β —

зміщення атома ν вздовж напрямку β . Таким чином, тензор Борнових ефективних зарядів $Z_{\nu,\alpha\beta}$ визначає наскільки змінюється поляризація кристалу вздовж осі β при зміщенні атома ν вздовж вісі α .

Діагональні елементи тензорів Борнових ефективних зарядів сполук $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, де Me — це Ca або Cd , а $\text{X} = \text{F}$, OH , Cl або Br , представлено в табл. 2 і 3. При цьому для компонент xx і yy різних атомів, що відповідають одній і тій самій нееквівалентній позиції, виконувалось усереднення цих компонент. Дійсно, якщо атом А має таке ж атомове оточення, як і атом Б, то це ще не означає, що компоненти тензорів Борнових ефективних зарядів xx і yy будуть однакові, оскільки операція симетрії, що переводить атом А в атом Б може поміняти при цьому саму систему координат. Саме усереднені компоненти xx і yy Борнових ефективних зарядів різних атомів, що відповідають одній і тій самій нееквівалентній позиції, дають внесок у відповідні компоненти діелектричного тензора. Всі компоненти тензорів Борнових ефективних зарядів для атомів Са були більшими, ніж два заряди електрона, що означає вплив кістякових Са 3р-орбіталей на поляризацію апатитів.

ТАБЛИЦЯ 2. Діагональні елементи тензорів Борнових ефективних зарядів.

Сполука	Ca(1) _{xx} (Cd(1) _{xx})	Ca(1) _{yy} (Cd(1) _{yy})	Ca(1) _{zz} (Cd(1) _{zz})	Ca(2) _{xx} (Cd(2) _{xx})	Ca(2) _{yy} (Cd(2) _{yy})	Ca(2) _{zz} (Cd(2) _{zz})	<i>P</i> _{xx}	<i>P</i> _{yy}	<i>P</i> _{zz}	<i>X</i> _{xx}	<i>X</i> _{yy}	<i>X</i> _{zz}
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	2,39	2,39	2,67	2,47	2,47	2,34	3,27	3,27	3,15	-1,57	-1,57	-0,74
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	2,43	2,43	2,65	2,43	2,43	2,34	3,31	3,31	3,19	-1,37	-1,37	-0,91
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	2,45	2,45	2,68	2,46	2,46	2,39	3,35	3,35	3,23	-1,47	-1,47	-1,50
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂	2,48	2,48	2,72	2,45	2,45	2,43	3,38	3,38	3,27	-1,37	-1,37	-2,30
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	2,61	2,61	2,96	2,64	2,64	2,99	3,46	3,46	3,43	-1,61	-1,61	-0,54
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	2,63	2,63	3,11	2,60	2,60	3,03	3,52	3,52	3,44	-1,49	-1,49	-1,05
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	2,68	2,68	3,24	2,58	2,58	3,13	3,57	3,57	3,50	-1,45	-1,45	-1,16
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂	2,58	2,58	2,88	2,32	2,32	2,63	3,80	3,80	3,50	-0,57	-0,57	-1,57

ТАБЛИЦЯ 3. Діагональні елементи тензорів Борнових ефективних зарядів для атомів кисню.

Сполука	O(1) _{xx}	O(1) _{yy}	O(1) _{zz}	O(2) _{xx}	O(2) _{yy}	O(2) _{zz}	O(3) _{xx}	O(3) _{yy}	O(3) _{zz}
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	-2,06	-2,06	-1,36	-1,93	-1,93	-1,25	-1,46	-1,46	-2,2
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	-1,97	-1,97	-1,35	-1,97	-1,97	-1,24	-1,48	-1,48	-2,2
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	-1,98	-1,98	-1,32	-2,03	-2,03	-1,23	-1,47	-1,47	-2,18
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂	-1,98	-1,98	-1,28	-2,07	-2,07	-1,20	-1,49	-1,49	-2,13
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	-2,16	-2,16	-1,31	-2,19	-2,19	-1,31	-1,48	-1,48	-2,8
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	-2,11	-2,11	-1,29	-2,22	-2,22	-1,30	-1,49	-1,49	-2,82
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	-2,09	-2,09	-1,23	-2,28	-2,28	-1,28	-1,54	-1,54	-2,88
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂	-2,18	-2,18	-1,42	-2,32	-2,32	-1,32	-1,57	-1,57	-2,40

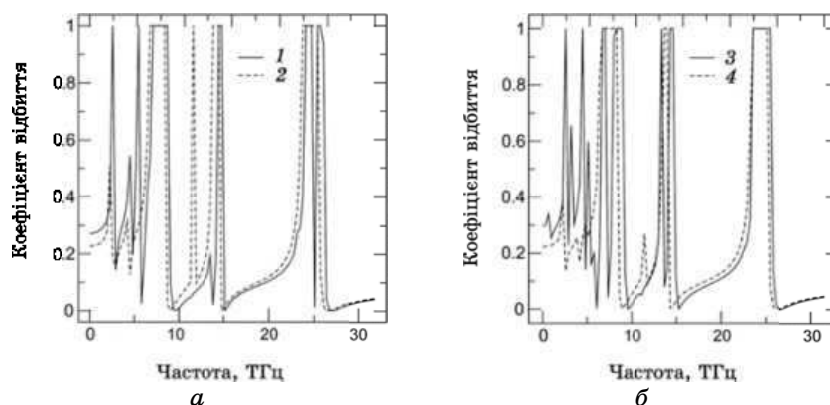


Рис. 2. Коефіцієнти відбивання як функції частоти для сполук $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. 1 (суцільна лінія) і 2 (пунктирна лінія) — це компоненти n_{xx} і n_{yy} для сполуки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. 3 (суцільна лінія) і 4 (пунктирна лінія) — це компоненти n_{xx} і n_{yy} для сполуки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Борнові ефективні заряди для атомів кадмію в кадмійових апатитах могли досягати трьох зарядів електрона, що обумовлено більшою рухливістю Cd $4d$ -електронів у порівнянні з Ca $3p$ -електронами в кальційових апатитах і відповідно більшим внеском у поляризацію. Компоненти zz кальцію і кадмію для Ca(1) і Cd(1) позицій були більші, ніж xx і yy компоненти. Це означає, що атоми Ca(1) і Cd(1) сильніше поляризуються вздовж осі z , ніж вздовж осей x і y . Для атомів у Ca(2)-позиції поляризація вздовж осей x і y є більшою, ніж вздовж осі z , причому ця різниця зменшується при зменшенні електронегативності аніона X. Для кадмійових апатитів спостерігається зворотна картина, поляризація вздовж осей x і y менша, ніж вздовж осі z , причому ця різниця збільшується зі збільшенням електронегативності аніона X. Викривлення відносно ізотропності тензорів Борнових ефективних зарядів атомів кальцію і кадмію вказує на ковалентність зв'язків Ca–Ca і Cd–Cd.

Тензори Борнових ефективних зарядів атомів фосфору мають невеликий відхил від ізотропності. Ефективні заряди були більшими, ніж три заряди електрона, що вказує на суттєвий перерозподіл електронного заряду на атомах фосфору і атомах кисню, що їх оточують, при відносно невеликому зміщенні атома фосфору. Причому в ряді сполук $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$, де Me — це Ca або Cd, ефективний заряд атома фосфору збільшується. Окрім того, Борнові ефективні заряди атомів фосфору мають слабкий відхил від ізотропності, що, очевидно, викликане рівномірним оточенням атомами кисню з усіх боків.

Тензори Борнових ефективних зарядів для атомів кисню мають суттєвий відхил від ізотропності. Ефективний заряд атомів кисню

коливався від $-2,7$ до $-1,3$ зарядів електрона, залежно від напрямку руху. Такий відхил від ізотропності спостерігався в більш явному вигляді для кадмійових апатитів у порівнянні з кальційовими аналогами. Для апатитів виду $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, де Me — це Ca або Cd, а $X = F, OH, Cl$ або Br компонента $O(1)_{xx}$ виявилась більшою, ніж $O(1)_{zz}$, причому різниця коливалася від $0,65$ до $0,85$ зарядів електрона, тобто змінювалася несуттєво при переході від одного типу апатиту до іншого. Така ж ситуація спостерігається і для атомів $O(2)$, тобто $O(2)_{xx}$ виявилась більшою ніж $O(2)_{zz}$, причому різниця також змінювалася несуттєво при переході від одного типу апатиту до іншого. Для третього нееквівалентного атома кисню зафіксована зворотна картина. Компоненти $O(3)_{xx}$ виявились значно меншими, аніж $O(3)_{zz}$, для апатитів виду $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, де Me — це Ca або Cd, а $X = F, OH, Cl$ або Br. У випадку заміщення кальцію на кадмій для апатитів ряду $Me_{10}(PO_4)_6X_2$, де Me — це Ca або Cd, а $X = F, OH, Cl$ або Br, $O(3)_{zz}$ -компоненти суттєво збільшувалися, причому могли досягати $2,88$ зарядів електрона (для хлороapatиту кадмію).

Тензори Борнових ефективних зарядів атомів X , що розташовані на вісі c , мають суттєвий відхил від ізотропності. Цей відхил збільшувався при заміщенні кальцію на кадмій.

6. ВИСНОВКИ

Встановлено, що електронна складова діелектричного тензора ϵ^∞ має деякий відхил від ізотропності, який збільшується при заміщенні в апатиті кальцію на кадмій. Такий відхил також збільшується в ряді $Me_{10}(PO_4)_6F_2 \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6Cl_2 \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6Br_2$ як для кальційових апатитів так і для кадмійових. Встановлено, що ступінь анізотропії діелектричного тензора з урахуванням релаксації атомових позицій також збільшується в ряді сполук $Me_{10}(PO_4)_6F_2 \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6Cl_2 \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6Br_2$.

Виявлено, що основна маса фононних коливань потрапляє в діапазон від 0 до 13 ТГц, при цьому всі фононні частоти потрапляють в діапазон від 0 до 40 ТГц, за виключенням двох лібраційних мод, що відповідають коливанням ОН-групи відносно центру мас атомів кисню і водню. Ці коливання відбуваються на частотах $104,6$ і $105,9$ ТГц. Встановлено, що тензори Борнових ефективних зарядів атомів кальцію, кадмію і фосфору мають незначний відхил від ізотропності, в той час як для атомів кисню, та аніона, що розташований на вісі c , цей відхил доволі значний, що і слугує причиною діелектричної анізотропії кальційових і кадмійових апатитів.

Оскільки діелектричні властивості кальційових і кадмійових апатитів залишалися мало вивченими до цього моменту, то результати, яких одержано в даній роботі, представляють наукову новизну і можуть послужити плацдармом для подальших досліджень цих спо-

лук.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Л. Карбовский, А. П. Шпак, *Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронная структура и свойства* (Киев: Наукова думка: 2010).
2. В. Л. Карбовский, А. П. Сорока, А. П. Шпак и др., *Доповіди НАНУ*, № 7: 82 (2010).
3. C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Phys. Rev. B*, **58**: 3641 (1998).
4. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas et al., *Computational Materials Science*, **25**: 478 (2002).
5. X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B*, **55**: 225 (1997).
6. N. Leroy and E. Bres, *European Cells and Materials*, No. 2: 36 (2001).
7. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**: 5188 (1976).
8. X. Wang and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **75**: 115116 (2007).
9. X. Gonze, *Phys. Rev. B*, **55**: 10337 (1997).