

PACS numbers: 78.70.-g, 79.60.-i, 82.75.-z, 82.80.Pv, 87.64.Dz, 87.64.kj, 87.85.Qr

Влияние условий получения на электронную структуру наноразмерного гидроксиапатита кальция

Н. А. Курган, В. Л. Карбовский, Л. И. Карбовская, С. С. Смоляк

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Досліджено вплив застосування на заключному етапі синтезу різних розчинників (вода, етанол, ацетон, гліцерин, ізопропанол) і температурних режимів 200–1100°C на електронну структуру нанорозмірного гідроксиапатиту кальцію. Встановлено значну зміну електронної будови гідроксиапатиту кальцію в порядку застосування: етанол → ізопропанол → ацетон → гліцерин → вода, що проявляється у збільшенні енергії зв'язку основних електронів атомів Ca, P й O та свідчить про відтік електронної густини з атомів Ca та зміну симетрії Оксигенових тетраедрів. Дані ЯМР-досліджень уможливають зробити висновок про те, що використання зазначених розчинників і температурних режимів 200–900°C не приводить до змін у структурі, пов'язаних зі змінами положення ОН-груп.

The influence of various solvents (water, ethanol, acetone, glycerol, isopropanol) and temperature conditions of 200–1100°C during the final stage of the synthesis on the electronic structure of nanoscale calcium hydroxyapatite is studied. A significant change in the electronic structure of calcium hydroxyapatite is revealed in the order of use: ethanol → isopropanol → acetone → glycerol → water. This change appears in an increase of the binding energy of core electrons of calcium, phosphorus and oxygen atoms and is evidence of the outflow of electron density from calcium atoms and a change in the symmetry of oxygen tetrahedra. NMR data suggest that the use of these solvents and temperature conditions of 200–900°C does not lead to changes in the structure associated with changes in the position of OH-groups.

Ключові слова: нанорозмірний гідроксиапатит кальцію, електронна структура, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, синтез.

Key words: nanoscale calcium hydroxyapatite, electronic structure, x-ray photoelectron spectroscopy, synthesis.

(Отримано 6 грудня 2019 р.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий, материалы на основе гидроксиапатита кальция ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГАП) привлекали внимание благодаря своей высокой биосовместимости [1, 2], близостью к биополимерам [3, 4] и высоким остеогенным потенциалом [5, 6]. ГАП способствует восстановлению кости посредством osteoconductive механизмов, не вызывая никакой местной или системной токсичности, воспаления или внешней реакции организма [5, 7–9]. Последние исследования также показали, что ГАП частицы подавляют рост многих видов раковых клеток [10, 11]. В настоящее время ГАП является материалом для различных биомедицинских применений, таких, например, как замена костных и периодонтальных дефектов [12,13], альвеолярного позвоночника [14], имплантатов среднего уха [15], стоматологических материалов [16] и биологически активным покрытием на металлических костных имплантатах [17]. При этом считается, что именно ГАП в наноразмерной форме является наилучшим материалом для использования при замене костной ткани и её регенерации [18, 19]. Исследования показали, что биоматериалы на основе наноразмерных ГАП проявляют повышенное рассасывание [20, 21] и гораздо более высокую биологическую активность [19, 22], чем образцы микронного размера. Однако, несмотря на всесторонние исследования наноразмерного ГАП [23], нерешёнными остаются проблемы получения нанопорошков ГАП, которым свойственны биоактивность и надёжный беспримесный состав [24], что позволяет достичь максимально возможной биосовместимости, регулируемой биоактивности и способствовать процессам восстановления костной ткани. Одним из способов решения этой проблемы является дополнительная постобработка свежесинтезированных образцов ГАП в различных растворах. Такие исследования также важны и для понимания влияния заключительных процедур мокрого метода (промывания и сушка осадка) на характеристики порошков.

Данная работа посвящена результатам исследования электронной структуры наноразмерного гидроксиапатита кальция, полученного при постобработке синтезированных образцов в различных растворах (вода, этанол, ацетон, глицерин, изопропанол). Кроме того, прокаливание образцов происходило в разных температурных режимах от 200°C до 1100°C, что позволило исследовать весь процесс формирования наночастиц.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы гидроксиапатита кальция были синтезированы в виде по-

рошка растворным химическим методом — путём осаждения из водных растворов нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и двузамещённого фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с дополнительной промывкой на последнем этапе синтеза водой, этанолом, ацетоном, глицерином, изопропанолом и последующим прокаливанием на воздухе с выдержкой при температурах от 200°C до 1100°C в течение 2 часов. Методом атомно-силовой микроскопии установлены размеры частиц 20–100 нм.

Особенности морфологии образования наночастиц гидроксиапатита кальция при варьировании температурных режимов детально описаны в предыдущих исследованиях [25].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФС) получены на фотоэлектронном спектрометре фирмы 'JEOL' — 'JSPM-4610' с использованием немонахроматического MgK_α (1253,6 эВ) рентгеновского источника. Во время проведения эксперимента вакуум в аналитической камере составлял 10^{-7} Па; точность определения энергии связи электронов — 0,1 эВ. Для калибровки рентгеновских фотоэлектронных спектров с учётом заряда, скапливающегося на непроводящем образце во время эксперимента, на его поверхность был нанесён тонкий слой золота. Калибровка рентгеновских фотоэлектронных спектров проводилась по энергии связи $\text{Au}4f$ -линии золота, что позволило получить достаточно высокую точность определения энергий связи электронов для элементов исследуемых образцов.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировались на спектрометре фирмы 'Bruker' серии Avance 400, при комнатной температуре. ЯМР-спектры были получены с вращением образца под магическим углом (MAS ЯМР) на частотах 10 кГц и 15 кГц, что позволяет исключить эффекты, связанные с анизотропией и диполь-дипольным взаимодействием, но не исключает квадрупольные взаимодействия второго порядка.

Самосогласованный расчёт электронной структуры, полной и парциальной плотностей состояний проводился линейным методом МТ-орбиталей (ЛМТО) с учётом комбинированных поправок. В процедуру самосогласования включалась зарядовая плотность остовных состояний. Для обменно-корреляционной части потенциала использовалось приближение Барта–Хедина. Вычисления проводились в так называемом скалярно-релятивистском приближении, т.е. рассматривались все релятивистские эффекты (зависимость массы от скорости, дарвиновский член), за исключением спин-орбитального взаимодействия. В разложении волновой функции учитывались s -, p -, d -гармоники как для металлов, так и для неметаллов. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось улучшенным методом тетраэдров на сетке, соответствующей 3375 опорным точкам.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ввиду того, что наиболее быстрый рост кристаллов ГАП происходит в интервале температур 600–700°C [22, 26–27], а размер частиц апатита при этом составляет 40 нм [25–26] и соответствует размеру частиц апатита в нативной кости, основное внимание было акцентировано именно на образцах, отожжённых при 700°C.

РФС-спектры атомов исследуемых соединений представлены на рис. 1. Спектры валентной полосы имеют слабо выраженную структуру ввиду малого сечения фотоионизации валентных электронов для возбуждаемого излучения, однако, очевидна их корреляция с расчётными полными плотностями состояний (ППС) (рис. 2).

Ввиду того, что энергетическое положение гибридованных *s*-, *p*-состояний гидроксидов OH^- не может быть определено однозначно по данным рентгеновских эмиссионных спектров, были оценены вклады в ППС от подрешётки PO_4 , кальция и гидроксильных групп. Как видно из рис. 2, наибольший вклад в ППС вносят парциальные плотности состояний тетраэдрической кислородной матрицы. Вклад подрешётки металла значительно меньше, а гидроксильных групп нивелирован незначительной долей, преимуще-

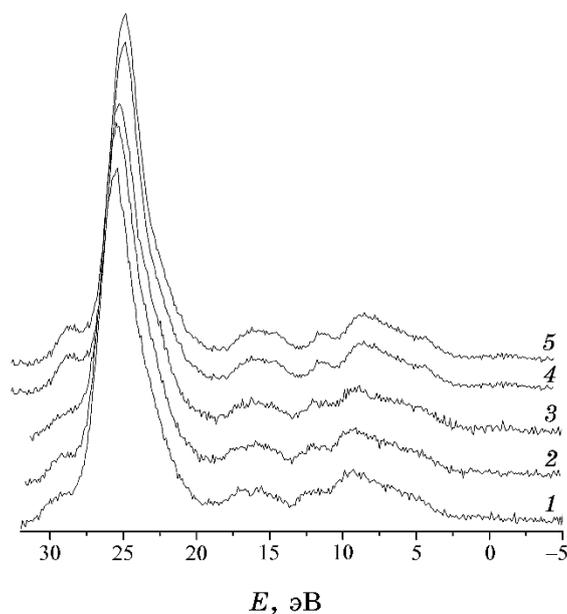


Рис. 1. РФС-спектры валентных полос исследуемых соединений ГАП, промытых различными органическими соединениями: 1 — водой; 2 — глицерином; 3 — ацетоном; 4 — изопропанолом; 5 — этанолом. Отжиг образцов производился при температуре 700°C в течение 2 часов.¹

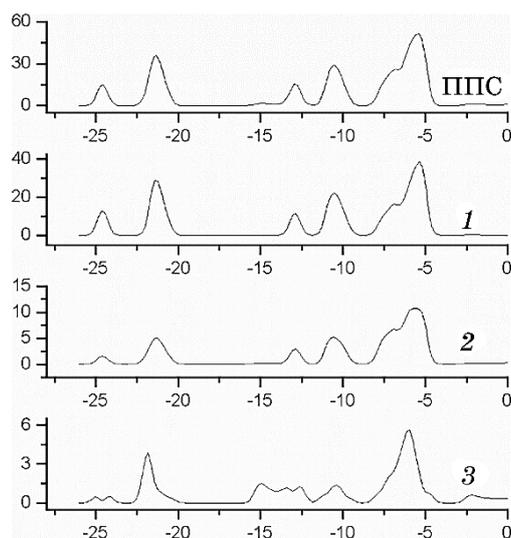


Рис. 2. Полная плотность состояний (ППС) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и вклад в ППС кристалла: 1 — PO_4 -тетраэдров; 2 — подрешётки металла; 3 — гидроксильных групп.²

ственно в область до 10 эВ. Однако именно состояния гидроксила, как видно из расчётных данных (рис. 2, 3), формируют потолок валентной полосы — особенность около 2,5 эВ, отражающей и косвенное взаимодействие металлических ионов [26].

Анализ РФС-спектров основных уровней атомов исследуемых соединений позволил однозначно интерпретировать преобладающие энергетические связи в структуре апатита. Для наглядности рассмотрены РФС-спектры одного соединения, однако наблюдаемые закономерности характерны для всех исследованных образцов.

Наблюдаемый пик $\text{O } 1s$ (рис. 3, а) указывает на энергию связи кислорода в различных конформациях: O-P , O-C , O-H . Причём связь O-P отображает связь тетраэдра в структуре ГАП; в то же время появление связей O-C , O-H , отображающих связи на поверхности наночастиц тоже нельзя исключать ввиду высокой удельной поверхности наночастиц [26]. Энергии связи, измеренные при 347,7 эВ и 133,5 эВ, характерны для $\text{Ca}2p_{3/2}$ и $\text{P}2p_{3/2}$ соответственно (рис. 3, б, в). Ввиду того, что в структуре апатита существует два неэквивалентных положения для атомов кальция — Ca_I и Ca_{II} , связь между которыми осуществляется опосредованно через атомы кислорода [26], то наблюдаемые пики $\text{Ca}2p_{3/2}$ соответствуют связям $\text{Ca}_{II}\text{-OH}$ и $\text{Ca}_I\text{-O}$ (рис. 3, б). Особенность на 133,5 эВ отображает P-O связь в PO_4^{3-} -тетраэдре (рис. 3, в). Никаких особенностей, указывающих на взаимодействие атомов кальция и фосфата с поверхностными примесями [30] в исследуемых образцах не наблюдается.

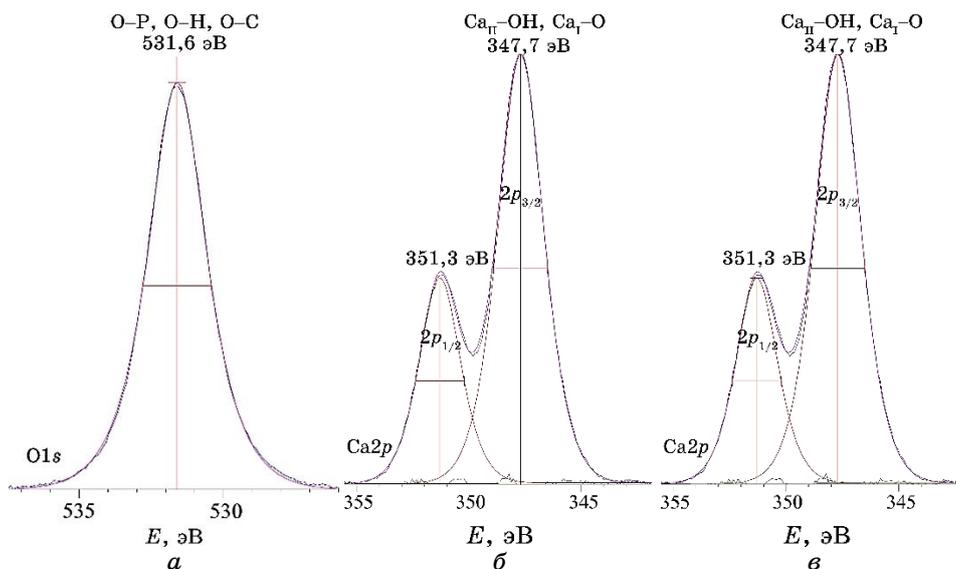


Рис. 3. РФС-спектры остовных уровней атомов ГАП, промытого глицерином и отожжённого при температуре 700°C: а) O1s; б) Ca2p; в) P2p.³

ТАБЛИЦА. Энергия связи электронов (эВ) остовных уровней атомов Ca, оксидов Ca, а также образцов ГАП, полученных при температуре 700°C.⁴

Соединение	O1s	Ca2p _{1/2}	Ca2p _{3/2}	P2p _{3/2}
Ca-металл [28]	—	—	345,9	—
CaO[29]	531,5	—	347,1	—
CaCO ₃ [28]	531,9	—	347,3	—
ГАП, промыт этанолом	530,0	350,3	346,7	132,6
ГАП, промыт изопропанолом	531,2	350,9	347,3	133,1
ГАП, промыт ацетоном	531,4	351,2	347,6	133,3
ГАП, промыт глицерином	531,6	351,3	347,7	133,5
ГАП, промыт водой	532,0	351,5	348,0	133,7

Примечание: Значения энергии связи даны относительно энергии связи электронов C1s — 285,0 эВ. Погрешность измерений — 0,1 эВ.

Энергии связи остовных электронов атомов металлического Ca, оксидов Ca и образцов ГАП, полученных при температуре 700°C приведены в табл. Справочные данные приведены для удобства интерпретации результатов эксперимента.

Энергия связи Ca2p_{3/2} электронов атомов кальция в исследуемых образцах ГАП близка к энергии связи тех же электронов в CaO и CaCO₃, что, по-видимому, связано с близкой степенью ионности

атомов кальция в этих соединениях.

При этом наблюдается существенное увеличение энергии связи $\text{Ca}2p_{3/2}$ электронов в порядке возрастания: ГАП (этанол) \rightarrow ГАП (изопропанол) \rightarrow ГАП (ацетон) \rightarrow ГАП (глицерин) \rightarrow ГАП (вода), что указывает на уход электронной плотности от ионов кальция и возможную нормализацию структурных состояний кальция. Такая же закономерность наблюдается и для атомов кислорода и фосфора.

При использовании воды вместо раствора этанола наблюдаются значительные отклонения положений кислородных $1s$ -уровней: линия $01s$ кислорода увеличивает энергию связи на 2,0 эВ, что свидетельствует о значительном искажении фосфатных тетраэдров. Линия $\text{Ca}2p_{3/2}$ остовных электронов кальция сдвигается в сторону больших энергий связи на 1,3 эВ, а линия $\text{Ca}2p_{1/2}$ на 1,2 эВ. Линия $2p$ -электронов фосфора смещается в сторону больших энергий связи на 1,1 эВ. Следовательно, большой сдвиг наблюдается у электронных уровней, расположенных ближе к валентной зоне, что свидетельствует об увеличении доли ковалентной составляющей в общем балансе химсвязи и зарядовых состояний.

Таким образом, использование на последнем этапе синтеза различных растворителей приводит к заметным изменениям в кислородном окружении атомов кальция, фосфора в порядке применения ГАП (этанол) \rightarrow ГАП (изопропанол) \rightarrow ГАП (ацетон) \rightarrow ГАП (глицерин) \rightarrow ГАП (вода). Это проявляется в увеличении энергии связи остовных электронов атомов кислорода и фосфора и приводит к изменению симметрии тетраэдров.

Следует отметить, что в образцах наблюдается присутствие в следовых количествах органического (CН_x) из органических растворителей и неорганического (CO_2^{3-}), скорее всего, в малых количествах образующегося во время синтеза, типов углерода, адсорбированных на поверхности наночастиц (рис. 4, а) [30–31]. Для наглядности рассмотрены РФС-спектры одного из образцов, однако наблюдаемые закономерности характерны для всех исследованных образцов, промытых органическими растворителями. Для образцов ГАП, промытых водой, наблюдается только наличие максимума при 285,6 эВ, характерного для неорганического типа углерода (рис. 4, б) [31].

Проследить изменения в структуре связанные с положением и концентрацией ОН-групп наиболее детально можно с помощью метода ЯМР. Известно, что ЯМР- ^{31}P -линия довольно узкая для эталонного соединения (фосфорной кислоты), тогда как в образцах ГАП её интенсивность уменьшается, увеличивается её полуширина, а максимум несколько смещается в сторону высоких частот ($\cong 850$ Гц).

В спектрах ЯМР ^{31}P исследуемых соединений наблюдалось незначительное (в рамках погрешности эксперимента) смещение по-

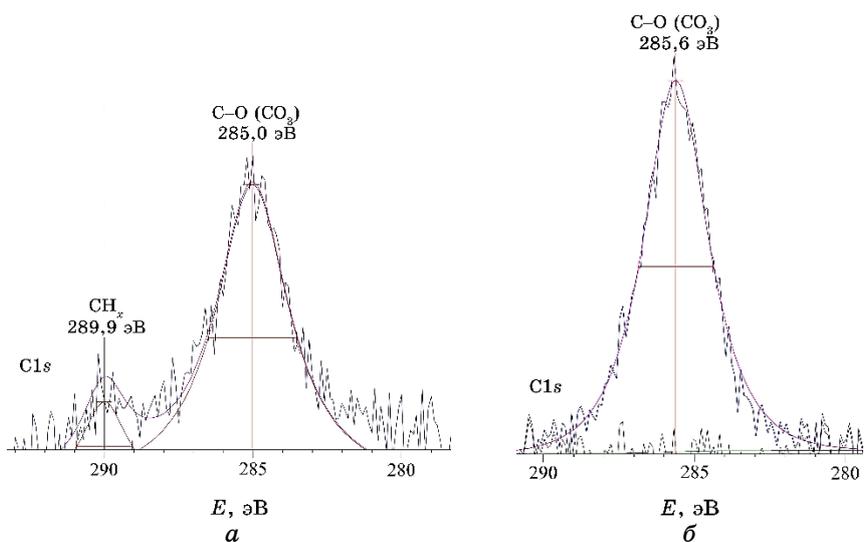


Рис. 4. РФС-спектры $C1s$ -уровня образцов ГАП, промытых глицерином (а) и водой (б) и отожжённых при температуре 700°C .⁵

ложения доминирующего сигнала как при изменении температуры от 200°C до 900°C (рис. 5), так и при изменении реагентов (рис. 6).

Существенное смещение спектра ^{31}P в область более низких частот (рис. 7) происходит при температуре отжига свыше 1000°C , что указывает на увеличение магнитного экранирования ядер фосфора и электронной плотности на атомах фосфора.

Таким образом, можно заключить, что использование на заключительном этапе синтеза растворов воды, этанола, ацетона, глицерина и изопропанола не приводит к изменениям в структуре, которые связаны с изменениями положения OH -групп. Температурный отжиг ГАП свыше 1000°C приводит к изменениям в подрешётке гидроксила — количество ионов OH^- уменьшается с увеличением температуры отжига.

4. ВЫВОДЫ

Установлено, что использование на последнем этапе синтеза органических растворителей и воды приводит к значительным изменениям электронного строения гидроксиапатита кальция. Наблюдается увеличение энергии связи остовных электронов атомов кальция, фосфора и кислорода в порядке увеличения: ГАП (этанол) \rightarrow ГАП (изопропанол) \rightarrow ГАП (ацетон) \rightarrow ГАП (глицерин) \rightarrow

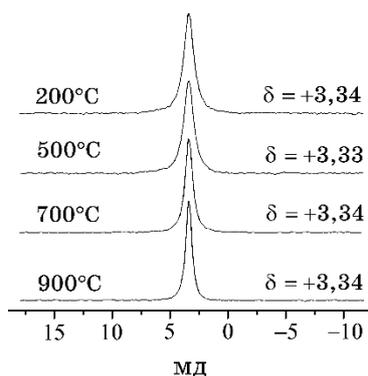


Рис. 5. ЯМР- ^{31}P -спектры наноструктурного ГАП, промытого изопропанолом и отожжённого при разных температурах.⁶

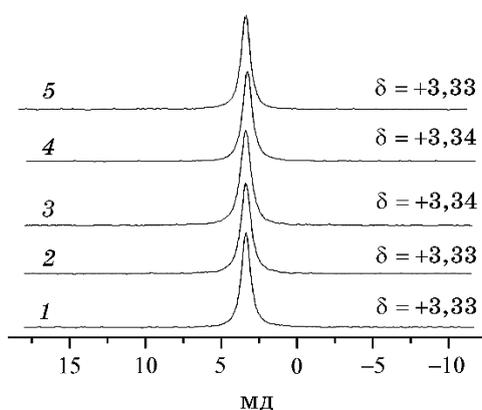


Рис. 6. ЯМР- ^{31}P -спектры образцов наноструктурного ГАП, промытого различными органическими соединениями: 1 — водой; 2 — изопропанолом; 3 — глицерином; 4 — этанолом; 5 — ацетоном. Отжиг образцов производился при температуре 700°C в течение 2 часов.⁷

→ ГАП (вода), что свидетельствует об оттоке электронной плотности с атомов кальция и изменении симметрии кислородных тетраэдров.

Наибольший вклад в ППС вносят парциальные плотности состояний тетраэдрической кислородной матрицы, а состояния гидроксила формируют потолок валентной полосы, отражающей косвенное взаимодействие металлических ионов.

В образцах наблюдается присутствие в следовых количествах органического (C_xH_y) из органических растворителей и неорганического (CO_2^{3-}), скорее всего, в малых количествах образующегося во время синтеза, типов углерода, адсорбированных на поверхности

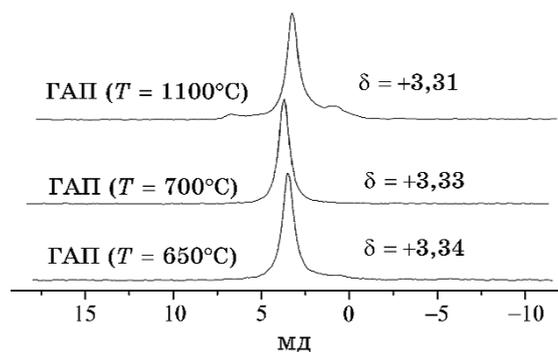


Рис. 7. ЯМР- ^{31}P -спектры наноструктурного ГАП, промытого водой и отожжённого при разных температурах.⁸

наночастиц.

Использование на заключительном этапе синтеза растворов воды, этанола, ацетона, глицерина, изопропанола и температурных режимов 200–900°C не приводит к изменениям в структуре, связанных с изменениями положения ОН-групп. Температурный отжиг свыше 1000°C приводит к изменениям в подрешётке гидроксила — количество ионов OH^- уменьшается с увеличением температуры отжига.

Коллектив авторов выражает благодарность проф. В. А. Дубку за предоставленные образцы ГАП.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. Rabiei, T. Blalock, B. Thomas, J. Cuomo, Y. Yang, and J. Ong, *Mater. Sci. Eng. C*, **27**, No. 3: 529 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.05.036>.
2. L. Chen, J. M. McCrate, J. C. M. Lee, and H. Li, *Nanotechnology*, **22**, No. 10: 105708 (2011); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/10/105708>.
3. D. Chen, C. Tang, K. Chan, C. Tsui, P. H. F. Yu, M. C. P. Leung et al., *Compos. Sci. Technol.*, **67**, No. 7: 1617 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.034>.
4. I. M. Pelin, S. S. Maier, G. C. Chitanu, and V. Bulacovschi, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, No. 7: 2188 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.04.021>.
5. P. O'Hare, B. J. Meenan, G. A. Burke, G. Byrne, D. Dowling, and J. A. Hunt, *Biomaterials*, **31**, No. 3: 515 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.09.067>.
6. Y. Gu, K. Khor, and P. Cheang, *Biomaterials*, **25**, No. 18: 4127 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.11.030>.
7. P. Habibovic, M. C. Kruyt, M. V. Juhl, S. Clyens, R. Martinetti et al., *J. Orthop. Res.*, **26**, No. 10: 1363 (2008); <https://doi.org/10.1002/jor.20648>.
8. E. Marini, P. Ballanti, G. Silvestrini, F. Valdinucci, and E. Bonucci,

- J. Orthopaed Traumatol.*, **5**, No. 1: 34 (2004);
<https://doi.org/10.1007/s10195-004-0037-6>.
9. T. Kokubo and H. Takadama, *Biomaterials*, **27**, No. 15: 2907 (2006);
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
 10. C. H. Hou, S. M. Hou, Y. S. Hsueh, J. Lin, H. C. Wu, and F. H. Lin, *Biomaterials*, **30**, No. 23–24: 3956 (2009);
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.04.020>.
 11. J. Li, Y. Yin, F. Yao, L. Zhang, and K. Yao, *Mater. Lett.*, **62**, No. 17: 3220 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.072>.
 12. T. Furukawa, Y. Matsusue, T. Yasunaga, Y. Nakagawa, Y. Okada, Y. Shikinami et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **50**, No. 3: 410 (2000);
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(20000605\)50:33.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(20000605)50:33.0.CO;2-Y).
 13. L. Trombelli, A. Simonelli, M. Pramstraller, U. M. E. Wikesjo, and R. Farina, *J. Periodontol.*, **81**, No. 9: 1256 (2010);
<https://doi.org/10.1902/jop.2010.100113>.
 14. F. P. Strietzel, P. A. Reichart, and H. L. Graf, *Clin. Oral. Implants Res.*, **18**, No. 6: 743 (2007); <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2007.01416.x>.
 15. Q. Ye, K. Ohsaki, K. Li, D.J. Li, C.S. Zhu, T. Ogawa et al., *Auris Nasus Larynx*, **28**, No. 2: 131 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0385-8146\(00\)00079-1](https://doi.org/10.1016/S0385-8146(00)00079-1).
 16. M. Sadat-Shojai, M. Atai, and A. Nodehi, *Method for Production of Biocompatible Nanoparticles Containing Dental Adhesive* (US Patent 8,357,732 (2013));
www.uspto.gov/web/patents/patog/week04/OG/html/13864/US08357732-20130122.html.
 17. D. Blackwood and K. Seah, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, No. 4: 1233 (2009);
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.015>.
 18. M. Vallet-Regi, and J. M. Gonzalez-Calbet, *Prog. Solid State Chem.*, **32**, Nos. 1–2: 1 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.07.001>.
 19. Y. Cai, Y. Liu, W. Yan, Q. Hu, J. Tao, M. Zhang et al., *J. Mater. Chem.*, **17**, No. 36: 3780 (2007); <https://doi.org/10.1039/B705129H>.
 20. Y. Wang, L. Liu, and S. Guo, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, No. 2: 207 (2010);
<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2009.11.023>.
 21. Z. Dong, Y. Li, and Q. Zou, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, No. 12: 6087 (2009);
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.083>.
 22. S. V. Dorozhkin, *Acta Biomater.*, **6**, No. 3: 715 (2010);
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.10.031>.
 23. M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, and A. Jamshidi, *Acta Biomater.*, **9**, No. 8: 7591 (2013);
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>.
 24. Z. Z. Zyman, *Kaltsii-Fosfatni Biomaterialy: Navchalnyi Posibnyk* [Calcium-Phosphate Biomaterials: Tutorial] (Kharkiv: KhNU imeni V. N. Karazina: 2018) (in Ukrainian); З. З. Зима́н, *Кальцій-фосфатні біоматеріали: навчальний посібник* (Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна: 2018).
 25. N. Kurgan, V. Karbivskyy, and V. Kh. Kasyanenko, *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, No. 41: 1 (2015); <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0770-1>.
 26. V. L. Karbovskiy and A. P. Shpak, *Apatity i Apatitopodobnyye Soedineniya. Ehlektronnoye Stroyeniye i Svoistva* [Apatite and Apatite-Like Compounds. Electronic Structure and Properties] (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian); В. Л. Карбовский, А. П. Шпак, *Апатиты и апатитоподобные*

соединения. Электронное строение и свойства (Киев: Наукова думка: 2010).

27. S. V. Dorozhkin, *Mater.*, **2**, No. 4: 1975 (2009); <https://doi.org/10.3390/ma2041975>.
28. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura et al., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Tokyo, Japan: JEOL Ltd: 1991).
29. B. Vincent Crist, *Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements and Native Oxides* (New York, USA: John Wiley & Sons Inc: 2000).
30. E. O. Lypcz, A. L. Rossi, B. S. Archanjo, R. O. Ospina, A. Mello, and A. M. Rossi, *Surf. Coat. Tech.*, **264**: 163 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.055>.
31. Y. Ruan, Z. Zhang, H. Luo, Ch. Xiao, F. Zhou, and R. Chi, *Minerals*, **8**, No. 4: 141 (2018); <https://doi.org/10.3390/min8040141>.

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** XPS spectra of the valence bands of the investigated HAP compounds washed with various organic compounds: 1—water; 2—glycerol; 3—acetone; 4—*isopropanol*; 5—*ethanol*. Samples were annealed at a temperature of 700°C for 2 hours.

² **Fig. 2.** Total density of states (TDS) of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and the contribution to the TDS of the crystal: 1— PO_4 -tetrahedra; 2—metal sublattices; 3—hydroxyl groups.

³ **Fig. 3.** XPS spectra of core levels of HAP atoms washed with glycerol and annealed at temperature 700°C: a) O1s; б) Ca2p; в) P2p.

⁴ **TABLE.** The binding energy of electrons (eV) of core levels of Ca atoms, Ca oxides, as well as HAP samples obtained at a temperature of 700°C.

⁵ **Fig. 4.** XPS spectra of the C1s level of HAP samples washed with (a) glycerol and (б) water and annealed at a temperature of 700°C.

⁶ **Fig. 5.** ³¹P NMR spectra of the nanostructured HAP washed with *isopropanol* and annealed at different temperatures.

⁷ **Fig. 6.** ³¹P NMR spectra of samples of nanostructured HAP washed with various organic compounds: 1—water; 2—*isopropanol*; 3—glycerol; 4—*ethanol*; 5—acetone. Samples were annealed at a temperature of 700°C for 2 hours.

⁸ **Fig. 7.** ³¹P NMR spectra of the nanostructured HAP washed with water and annealed at different temperatures.