

04,05,08

Изучение эффектов содопирования нанокристаллов гидроксиапатита методами импульсного электронного парамагнитного резонанса

© М.Р. Гафуров¹, Т.Б. Биктагиров¹, Г.В. Мамин¹, Д.В. Шуртакова¹, Е.С. Климашина²,
В.И. Путляев², С.Б. Орлинский¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: marat.gafurov@kpfu.ru

(Поступила в Редакцию 13 июля 2015 г.)

Изучено влияние содопирования нанокристаллов гидроксиапатита (ГАП) со средними размерами 35 ± 15 nm в процессе „мокрого“ синтеза карбонат анионами CO_3^{2-} и катионами Mn^{2+} на релаксационные характеристики (на времена электронной спин–спиновой релаксации) нитратного радикал-аниона NO_3^- . На примере ГАП продемонстрировано, что электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является эффективным методом изучения процессов анионного и катионного (со)допирования наноразмерных частиц. Экспериментально и проведенными квантово-механическими расчетами показано, что одновременное внедрение нескольких ионов может быть энергетически более выгодным, чем их отдельное включение. Предложены возможные модели содопирования, рассчитаны их энергетические параметры.

Работа выполнена в рамках проекта бюджетного финансирования и программы повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета. Авторы Е.С.К. и В.И.П. выполнили работу при поддержке грантами РФФИ 15-08-99597, 15-03-09387; использовалось оборудование приобретенное в рамках Программы развития Московского университета.

1. Введение

Положительные эффекты содопирования исходных материалов различными ионами на свойства лазерных и полупроводниковых кристаллов достаточно хорошо изучены экспериментально и теоретически. Оптимально подобранные параметры содопирования могут вести к существенному увеличению энергии выхода излучения лазерных кристаллов, повышению стабильности ряда их физических характеристик к воздействию световых, радиационных и иных внешних факторов, позволяют на несколько порядков подавить или увеличить послесвечение кристаллов, влияют на механические свойства и др. [1–3]. Изучение же эффектов допирования и содопирования наносистем только начинается.

Неослабевающий интерес на протяжении последних десятилетий вызывают модифицированные различными ионами материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [4]. Синтетический ГАП (помимо того, что он является идеальным модельным материалом для изучения процессов остеоинтеграции — взаимодействия имплантата с нативной костью) обладает широким спектром потенциальных и уже реализованных применений как в приборостроении (сорбенты, люминофоры, пьезоэлектрики), так и для биомедицинских приложений (материалы для имплантации костной ткани, для адресной доставки флуоресцирующих препаратов, контрастных агентов и лекарственных средств к исследуемым тканям, сорбенты тяжелых металлов и радионуклидов и др.) [5,6]. В литературе встречаются упоминания о воз-

можности применения ГАП как высокоэффективного абсорбента нитратов из почвы и грунтовых вод [7], подложки для катализаторов [8] и др. Селективная антиопухолевая активность нанокристаллов ГАП продемонстрирована недавно в работах [9,10].

Несмотря на большое количество проведенных исследований, многие важные вопросы, относящиеся к анионным и катионным замещениям в ГАП, остаются изученными недостаточно, а данные многих работ противоречивы. В этом смысле апатит продолжает оправдывать свое название, которое в переводе с греческого означает „вводить в заблуждение“. Наиболее противоречивая информация связана с типом дефектов, возникающих при допировании, местами локализации примесей в биоминералах и синтетических образцах и самой возможностью допирования наночастиц: развитая поверхность нанокристалла определяет принципиально иную термодинамику вхождения примесных ионов. Следует отметить, что некоторые примеси вызывают цитотоксичность и приводят к отторжению материала организмом. Очевидно, что к таким примесям следует отнести, в частности, нитратный анион NO_3^- , учитывая, что основной метод синтеза ГАП — осаждение из растворов нитратных солей.

Вопросы же содопирования наночастиц гидроксиапатита только с недавнего времени стали привлекать пристальное внимание ряда исследовательских групп. Влияние одновременного замещения разными ионами и группами на физико-химические свойства материала и сама возможность такого рода содопирования в процессе

синтеза наночастиц практически не изучены, а соответствующие аналитические подходы не разработаны. Авторам известны лишь несколько работ по данной тематике [11,12]: анионно-катионное содопирование Mg^{2+} и CO_3^{2-} , Zn^{2+} и CO_3^{2-} , Sr^{2+} и CO_3^{2-} и катионно-катионное (Mg^{2+} , Sr^{2+} и Mn^{2+}).

В ряде наших недавних работ [13–19] мы продемонстрировали, что применение некоторых современных, коммерчески реализованных подходов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет значительно расширить границы изучения состава и структуры ГАП, наноразмерного ГАП как синтетического, так и биогенного происхождения [5,20,21]. В работе [16] мы показали, как спектроскопические характеристики радиационно наведенных азотных центров NO_3^{2-} , внедренных изначально в виде нитратов как нежелательная примесь в процессе „мокрого“ синтеза, изменяются с внедрением карбонат-ионов CO_3^{2-} . Было продемонстрировано, что используя NO_3^{2-} центры в качестве ЭПР зонда можно изучать анион-анионное содопирование и замещение. В данной работе изучались спектроскопические и релаксационные характеристики нитратного радикала при содопировании нанокристаллов ГАП карбонат-ионами и катионами Mn^{2+} . На примере наноразмерных порошков ГАП продемонстрировано, что метод ЭПР может служить эффективным средством изучения процессов анионного и катионного (со)допирования.

2. Материалы и методы

Порошки нанокристаллического ГАП, а именно $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ („чистый“ ГАП), $Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_2$ (СО-ГАП) и $Ca_{10-y}Mn_y(PO_4)_6(OH)_2$ (Mn-ГАП) со средними размерами кристаллитов от 20 до 50 nm и значениями x и y в диапазонах от 0 до 2 и от 0 до 0.5 соответственно, были синтезированы методом осаждения из водного раствора. Нитрат кальция моногидрат $Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (235 g) растворяли в 420 ml 20 wt.% NH_4OH (раствор А), в то время как $(NH_4)_2HPO_4$ (72.2 g) растворяли в 380 ml деионизированной воды (раствор Б). 30 ml 20 wt.% NH_4OH добавляли после полного растворения $(NH_4)_2HPO_4$. Нужно стехиометрическое количество $MnSO_4 \cdot H_2O$ растворяли в 100 ml деионизированной воды, добавляли к раствору А, смешивали в течение 5 min. Раствор Б затем добавляли к раствору А при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и оставляли на 24 h. Полученные осадки остаривали 48 h, после чего декантировали и промывали 2.5 l деионизированной воды 3 раза для удаления сопутствующего продукта реакции NH_4OH и NO_3^- . Промывание осадка повторяли 3 раза, после чего его фильтровали на воронке Бюхнера. Осадки Mn-ГАП отжигали при температуре 900°C в течение 3 h для улучшения степени кристалличности и дополнительного удаления NH_4OH . Процедуры синтеза образцов „чистого“ ГАП и СО-ГАП, а также детали

химической и термической обработки образцов с целью достижения наибольшей степени кристалличности и очистки конечного продукта от посторонних примесей приведены в наших работах [13,16,17].

Полученные образцы были охарактеризованы методами электронной микроскопии (LEO SUPRA 50VP, Carl Zeiss, 5 kV), рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX 2500 с вращающимся анодом и Bruker D2 Phaser), локального рентгеноспектрального микроанализа (INCA Energy+ комбинированного с –LEO SUPRA 50VP), инфракрасной спектроскопии (Perkin-Elmer 1600), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, Perkin Elmer, ELAN–DRC II).

Сигналов ЭПР от исследованных образцов „чистого“ НАр и СО-НАр не наблюдалось. Для создания парамагнитных комплексов исследуемые материалы образцы облучались рентгеновскими лучами при комнатной температуре на установке УРС-55 ($U = 55$ kV, $I = 16$ mA, W антикатод), доза облучения составляла около 10 kGy. Для исследования спектров ЭПР использовался спектрометр Центра коллективного пользования физико-химических исследований Казанского федерального университета (КФУ) X-диапазона (9.6 GHz) Eleksys 580 фирмы Bruker, с применением стационарного и импульсного режимов. В импульсном режиме использовались стандартные двух- и трех-импульсные последовательности [22]. Электронное спиновое эхо (ЭСЭ) регистрировалось при помощи последовательности $\pi/2 - \tau - \pi$, где длительность π импульса была равна 16 ns, а временная задержка $\tau = 240$ ns. Для измерения времени фазовой памяти (времени поперечной релаксации, T_2^*) длительность τ варьировалась с минимальным шагом 4 ns. Для измерения времени спин-решеточной (продольной) релаксации, T_1 использовалась последовательность инверсии–восстановления $\tau - T_{delay} - \pi/2 - \tau - \pi$, где варьировалось значение временной задержки T_{delay} , в то время как значение τ было постоянным. Исследования проводились в диапазоне температур от 20 до 300 K. Образцы изучались до и после рентгеновского облучения.

Квантово-химическое исследование взаимодействия примесных центров в кристалле ГАП проведено в рамках теории функционала плотности (DFT) в спинполяризованном формализме с применением обобщенного градиентного приближения в версии PBE [23] для обменно-корреляционного функционала и псевдопотенциалов Вандербиля [24]. Граничное значение кинетической энергии плоских волн было выбрано равным 40 Ry, в то время как электронная плотность не превышала 320 Ry. Описание сильно-коррелированной 3d-оболочки иона Mn^{2+} осуществлялось с помощью локального кулоновского взаимодействия U (метод DFT + U). Значение поправки U в формализме модели Хаббарда было выбрано равным 3 eV с помощью метода линейного отклика [25].

Все расчеты выполнены с применением пакета Quantum Espresso [26]. Детали вычислений, описание структуры ГАП и использованной модели азотсодер-

жащей примеси приведены в наших предыдущих работах [16–18]. Следуя им, ион NO_3^- (и, следовательно, радикал NO_3^{2-}), в структуре ГАП замещает группу ортофосфата, и компенсация заряда осуществляется посредством удаления одного из соседних атомов Са. Положение вакансии Са было выбрано таким, чтобы обеспечивалась наименьшая энергия основного состояния расчетной ячейки ГАП, не содержащей иона Mn^{2+} . Далее в ячейку вводились примесные ионы Mn^{2+} , замещающие ионы Ca^{2+} . Расчетная ячейка ГАП состояла из 88 атомов (в отсутствие примесей). Рассмотрены три конфигурации с различным взаимным расположением примесей NO_3^{2-} и Mn^{2+} с межатомными расстояниями $r_{\text{N-Mn}}$ равными 0.34, 0.63 и 0.85 nm. Для каждой из конфигураций была определена величина скалярного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами, описываемого гамильтонианом вида

$$H = -J_{\text{ex}} S_{\text{Mn}} S_{\text{N}}, \quad (1)$$

где S_{Mn} и S_{N} — операторы спинов иона марганца и радикала. Константа J_{ex} определялась на основании результатов расчетов DFT + U

$$J_{\text{ex}} = (E_{\text{LS}} - E_{\text{HS}}) / S_{\text{max}} (S_{\text{max}} + 1), \quad (2)$$

где E_{HS} и E_{LS} — рассчитанные энергии основного состояния системы для высокоспиновой и низкоспиновой конфигураций соответственно $S_{\text{max}} = |S_{\text{Mn}}| + |S_{\text{N}}| = 3$ (см. работу [27]).

3. Результаты

До облучения рентгеновским излучением в образцах Mn-ГАП в спектре ЭПР W -диапазона (95 GHz) наблюдался типичный 6-компонентный порошковый спектр ЭПР ионов Mn^{2+} с $g = 2.001(1)$ и константой сверхтонкого взаимодействия $A = 9.1(2)$ mT (см. нашу работу [15]). Спектр Mn^{2+} не изменялся при отжиге вплоть до температур порядка 900°C, что можно рассматривать как свидетельство преимущественной локализации ионов Mn^{2+} в объеме нанокристаллов ГАП. В X -диапазоне спектр ЭПР марганца представляет собой широкую неразрешенную линию (см. далее). Спектры ЭПР азотсодержащих и карбонатных радикалов также, как и другие линии ЭПР, зарегистрированы не были.

Спектр ЭПР облученного образца Mn-ГАП показан на рис. 1. Из него следует, что в спектре ЭПР к сигналу от Mn^{2+} (широкая подложка) добавляется характерный сигнал нитратного радикала, обусловленного сверхтонким взаимодействием с ядерным магнитным моментом ядра ^{14}N ($I = 1$). Природа нитратного сигнала, форма линии ЭПР, спектроскопические характеристики и изменения спектра нитратного радикала при допировании ГАП карбонат-ионами подробно рассмотрены в работах [16,17,19].

Значение магнитного поля, в котором проводились измерения релаксационных характеристик, соответствующим

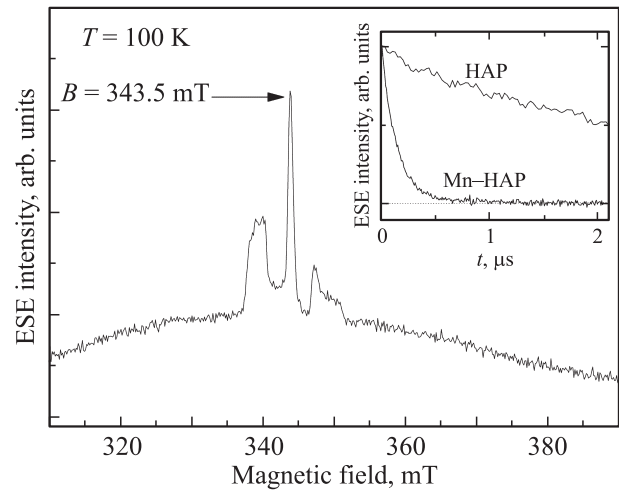


Рис. 1. Эхо-детектированные спектры ЭПР нанокристаллов Mn-ГАП ($y = 0.05$) при $T = 100$ K после воздействия рентгеновского излучения; вставка иллюстрирует влияние содопирования образцов ГАП ионами марганца на распад поперечной намагниченности для радиационного центра NO_3^{2-} при $T = 100$ K. Значение магнитного поля, в котором проводились измерения релаксационных характеристик радикала NO_3^{2-} во всех исследованных образцах, отмечено стрелочкой.

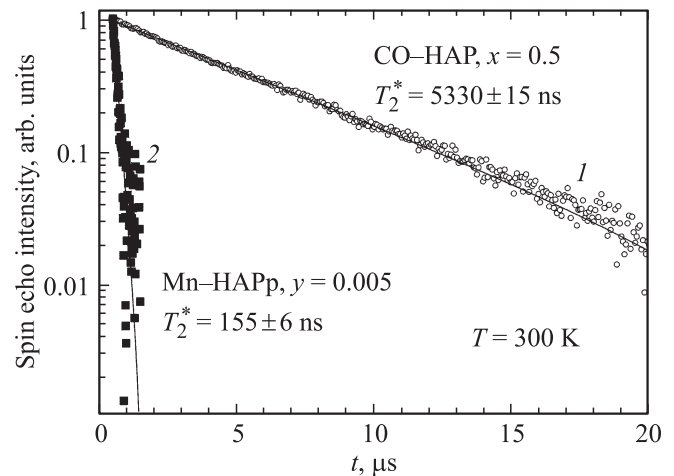


Рис. 2. Влияние содопирования образцов ГАП ионами марганца и карбонат-ионами на распад поперечной намагниченности для нитрат-ионов при $T = 300$ K и их соответствующие моноэкспоненциальные аппроксимации с приведенными временами T_2^* : (1) — образец CO-ГАП $T_2^* = 5330 \pm 15$ ns; (2) — образец Mn-ГАП $T_2^* = 155 \pm 6$ ns. Данные представлены в полулогарифмическом масштабе.

ет значению перпендикулярной компоненты g -фактора азотного радикала g_{\perp} (максимум сигнала электронного спинового эха, см. рис. 1). Как следует из вставки к рис. 1 ($T = 100$ K), рис. 2 ($T = 300$ K) и таблицы, измеренные релаксационные характеристики существенно различаются в зависимости от примесного состава образца. В то время как введение карбонат-ионов не влияет на релаксационные параметры T_1 и T_2^* нитрат-

Времена спин-спиновой T_2^* и спин-решеточной T_1 релаксации нитрат-ионов NO_3^{2-} при $T = 300 \text{ K}$ в зависимости от примесного состава изученных наноразмерных порошков гидроксиапатита

Образец	T_2^* , ns	T_1 , μs
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	5330(40)	20(1)
$\text{Ca}_{9.5}\text{Na}_{0.5}(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_2$	5330(15)	19(2)
$\text{Ca}_{9.995}\text{Mn}_{0.005}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	155(6)	1.0(3)

иона, введение ионов Mn^{2+} в структуру ГАП даже в малой концентрации ($y = 0.005$) приводит к резкому ускорению электронной спиновой релаксации радикала NO_3^{2-} . Описанный эффект наблюдается во всем температурном диапазоне. Измеренные температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации T_1^{-1} имеют достаточно сложный вид, характеризуемый суммой различных вкладов [28–31] и их подробный анализ выходит за рамки данной работы.

4. Обсуждение

Анионы NO_3^- и CO_3^{2-} являются изоэлектронными частицами ($24e^-$) с одинаковой формой молекул в виде плоского треугольника (группа симметрии D_{3h}). Различия в зарядах ионов и их размерах (термохимические радиусы равны 1.89 и 1.85 Å соответственно) приводят к тому, что электростатическое взаимодействие нитратного аниона с катионами кальция более слабое по сравнению с взаимодействием $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$. Это означает, что для нитратного аниона тенденция занятия гексагонального канала в структуре ГАП (так называемая А-позиция), характеризующегося высокой плотностью положительного заряда, менее выражена, чем для карбонат-иона. С химической точки зрения это соответствует тому, что основность анионов падает в ряду $\text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^-$. Действительно, как было показано в наших предыдущих работах [16–18], из спектроскопических характеристик радиационно наведенных нитратных радикалов следует, что по мере увеличения их содержания они практически сразу замещают группу PO_4^{3-} в кристаллической структуре ГАП (замещение В-типа, см. рис. 3). В то же время карбонат-ионы могут внедряться как в позицию ОН-группы (замещение А-типа), так и по уже указанному В-типу. Влияние допирования ГАП карбонат ионами в концентрации от 0 до 14 wt.% на интенсивность спектра ЭПР NO_3^{2-} радикалов позволило установить, что при используемом процессе синтеза образцов ионы CO_3^{2-} внедряются в структуру ГАП сначала по А-, а затем по В-типу замещения [16]. При концентрации карбонат-ионов около 7 wt.% нитрат-ионы практически полностью замещаются более основными карбонатными анионами.

Рассмотрим случай содопирования ионами марганца. Проведенные ЭПР и масс-спектрометрические измере-

ния позволяют количественно оценить концентрацию парамагнитных центров в одной наночастице (предполагая, что все ионы марганца находятся в состоянии $2+$) — не более двух нитрат-ионов для всех исследованных образцов и не более 50 ионов марганца при $y = 0.005$ на одну наночастицу сферической формы диаметром 35 nm. Учитывая моноэкспоненциальность распада поперечной намагниченности и кривой восстановления продольной намагниченности для всех исследованных образцов, можно ожидать существование тенденции к определенному взаимному расположению примесей $\text{NO}_3^-/\text{NO}_3^{2-}$ и Mn^{2+} в кристаллической решетке ГАП. Ускорение релаксации радикала NO_3^{2-} , по всей видимости, обусловлено спин-спиновым взаимодействием с быстро релаксирующими ионами Mn^{2+} , распределенными вблизи примесного нитрата. Для упрощения анализа были рассмотрены простейшие случаи пары взаимодействующих парамагнитных центров, расположенных на фиксированном расстоянии $r_{\text{N-Mn}}$, которые соответствуют межатомным расстояниям в кристаллической решетке ГАП при изовалентном замещении марганцем различных позиций Са.

Принято выделять две основные составляющие спин-спинового взаимодействия: дипольное и скалярное (обменное). При этом обменный механизм преобладает при относительно малом расстоянии между парамагнитными центрами. В самом деле, анализ величины обменного взаимодействия, полученной на основании результатов численных расчетов $\text{DFT} + U$, показывает, что для конфигураций с межатомными расстояниями $r_{\text{N-Mn}} = 0.34 \text{ nm}$ и $r_{\text{N-Mn}} = 0.63 \text{ nm}$ константа J_{ex} равна по своему абсолютному значению 1.72 meV (415.89 GHz) и 0.02 meV (4.84 GHz) соответственно и превышает величину дипольного взаимодействия (1.32 и 0.21 GHz в приближении точечных диполей). В то же время для конфигурации с $r_{\text{N-Mn}} = 0.85 \text{ nm}$ рассчитанное значение J_{ex} составляет менее 10^{-3} meV , что ниже точности вычисляемых энергий основного состояния системы. Следовательно, начиная приблизительно с этого расстояния, должен проявляться превалирующий вклад дипольного механизма.

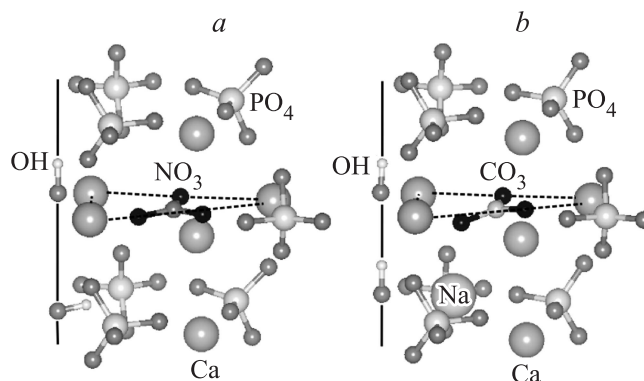


Рис. 3. Кристаллические ячейки гидроксиапатита, содержащие нитрат-ионы (а) и карбонат ионы (б), при замещении В-типа.

Оценить влияние дипольного взаимодействия на ускорение релаксации радикала NO_3^{2-} можно, следуя теории, изложенной, например, в работах [32,33]. Это позволяет приближенно оценить величину $r_{\text{N-Mn}}$

$$r_{\text{N-Mn}}^6 [\text{m}^6] = 8.4 \cdot 10^{-54} / \Delta(1/T_1)T_{2\text{Mn}}, \quad (3)$$

где $\Delta(1/T_1) = 1/T_1 - 1/T_{1i}$ — ускорение продольной спиновой релаксации радикала NO_3^{2-} одиночным ионом Mn^{2+} ; T_{1i} и T_1 — времена релаксации, полученные соответственно для случая изолированного радикала NO_3^{2-} (в отсутствие ионов металла) и в системе, содержащей примесный Mn^{2+} ; $T_{2\text{Mn}}$ — время поперечной релаксации иона Mn^{2+} . При выводе формулы (3) было учтено, что g -фактор иона металла близок по величине g -фактору радикала. Кроме того, принято, что в эксперименте релаксационные характеристики были получены при значении магнитного поля, соответствующем перпендикулярной ориентации радикала NO_3^{2-} .

Расчет по формуле (3) показывает, что расстояние $r_{\text{N-Mn}}$ составляет менее 5 nm. Из этой приближенной оценки с неизбежностью следует, что при содопировании ГАП нитрат-ионами и ионами марганца взаимодействующие центры NO_3^{2-} и Mn^{2+} оказываются локализованы в пределах одной наночастицы (средний размер исследованных образцов составляет 35 ± 15 nm). Таким образом, достаточно простое измерение времен релаксации прямо указывает на возможность содопирования наночастиц различными парамагнитными примесями.

Полученные результаты демонстрируют, что радикал NO_3^{2-} должен испытывать воздействие со стороны совокупности примесных ионов Mn^{2+} , распределенных в его пространственной близости. Как следствие, временная эволюция спинового эха парамагнитного центра NO_3^{2-} должна определяться суперпозицией всех возможных взаимных ориентаций парамагнитных центров, что существенно затрудняет более детальный анализ.

5. Заключение

Использование подхода, основанного на измерении спектроскопических и релаксационных характеристик парамагнитных центров, позволило выявить тенденцию ионов Mn^{2+} и противоположно заряженных азотных примесей локализоваться в пространственной близости в пределах нанокристаллов ГАП. Это является первым экспериментальным наблюдением взаимодействия противоположно заряженных примесных ионов в структуре ГАП на атомном уровне. На примере наноразмерных порошков ГАП показано, что различные ЭПР-подходы могут являться эффективными инструментами изучения процессов анионного и катионного (со)допирования нанокристаллов.

Энергетическое преимущество содопирования может ожидать и в случае введения других типов анионных примесей. В свою очередь это должно напрямую влиять на функциональные свойства материала. Надеемся,

что продемонстрированные возможности современных методов спектроскопии ЭПР могут и должны быть эффективно использованы в исследованиях процессов синтеза функциональных (нано)материалов с заранее заданными свойствами.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский, Б.М. Антипенко. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. Наука, М. (1989). 270 с.
- [2] M. Laroche, S. Girard, R. Moncourge, M. Bettinelli, R. Abdulsabirov, V. Semashko. *Opt. Mater.* **22**, 147 (2003).
- [3] A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, R.Yu. Abdulsabirov, A.N. Polivin, M.A. Marisov. *J. Lumin.* **127**, 71 (2007).
- [4] S.V. Dorozhkin. *Am. J. Biomed. Eng.* **2**, 48 (2012).
- [5] А.Б. Брик, А.П. Шпак, В.Л. Карбовский, А.П. Клименко, В.А. Дубок, А.М. Калиниченко, Н.Н. Багмут, В.В. Бевз. *Минерал. журн.* **27**, 5 (2005).
- [6] J. Hui, X. Wang. *Inorg. Chem. Front.* **1**, 215 (2014).
- [7] M. Islam, P.C. Mishra, R. Patel. *J. Environ. Manag.* **91**, 1883 (2010).
- [8] *Biomedical Engineering — Frontiers and Challenges.* / Ed. R. Fazel-Rezai. Intech, Rijeka. (2011). P. 75.
- [9] S.H. Chu, D.F. Feng, Y. Ma, Z.Q. Li. *Int. J. Nanomed.* **7**, 3659 (2012).
- [10] M. Iafisco, J.M. Delgado-Lopez, E.M. Varoni, A. Tampieri, L. Rimondini, J. Gomez-Morales, M. Prat. *Small* **9**, 3834 (2013).
- [11] R. Gibson, W. Bonfield, J. Biomed. Mater. Res. **52**, 697 (2002).
- [12] M.P. Moreira, V.T. Da Silva Aragão, G. De Almeida Soares, E.A. Dos Santos. *Key Eng. Mater.* **493–494**, 20 (2012).
- [13] B.V. Yavkin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, M.R. Gafurov, M.Kh. Salakhov, T.B. Biktagirov, E.S. Klimashina, V.I. Putlayev, Y.D. Tretyakov, N.I. Silkin. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2246 (2012).
- [14] M.R. Gafurov, B.V. Yavkin, T.B. Biktagirov, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, V.V. Izotov, M.Kh. Salakhov, E.S. Klimashina, V.A. Abdulyanov, I.M. Ignatjev, R.N. Khairullin, A.V. Zamochkin, Y.A. Chelyshev. *Magn. Reson. Solids*, **15**, 13 102 (2013).
- [15] T.B. Biktagirov, Y.A. Chelyshev, M.R. Gafurov, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, Y.N. Osin, M.Kh. Salakhov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **478**, 012 002 (2013).
- [16] T. Biktagirov, M. Gafurov, G. Mamin, E. Klimashina, V. Putlayev, S. Orlinskii. *J. Phys Chem A* **118**, 1519 (2014).
- [17] M. Gafurov, T. Biktagirov, B. Yavkin, G. Mamin, Y. Filippov, E. Klimashina, V. Putlayev, S. Orlinskii. *Письма в ЖЭТФ* **99**, 223 (2014).
- [18] Т.Б. Биктагиров, М.Р. Гафуров, Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, Б.В. Явкин, А.А. Родионов, Е.С. Климашина, В.И. Путляев, Я.Ю. Филлипов, *Оптика и спектроскопия* **116**, 774 (2014).
- [19] M. Gafurov, T. Biktagirov, G. Mamin, S. Orlinskii. *Appl. Magn. Reson.* **45**, 1189 (2014).
- [20] Л.Г. Гилянская, М.Я. Щербакова. Изоморфные замещения и структурные нарушения в апатите по данным ЭПР. В кн.: *Физика апатита*. Отв. ред. В.С. Соболев). Наука, Новосибирск. (1975). С. 7–63.

- [21] P. Fattibene, F. Callens. *Appl. Rad. Isotopes* **68**, 2033 (2010).
- [22] J.A. Weil, J.R. Bolton. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2004) 664 p.
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [24] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [25] H.J. Kulik, M. Cococcioni, D.A. Scherlis, N. Marzari. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 103 001 (2006).
- [26] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazza-rello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395 502 (2009).
- [27] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany. *J. Comp. Chem.* **20**, 1391 (1999).
- [28] A. Abragam, B. Bleaney. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Oxford University Press, Oxford, England (1970). P. 541.
- [29] L.K. Aminov, V.A. Ivanshin, I.N. Kurkin, M.R. Gafurov, I.Kh. Salikhov, H. Keller, M. Gutmann. *Physica C* **349**, 30 (2001).
- [30] M.R. Gafurov, L.K. Aminov, I.N. Kurkin, V.V. Izotov. *Supercond. Sci. Technol.* **18**, 352 (2005).
- [31] H. Sato, B.A. Filas, S.S. Eaton, G.R. Eaton. *Rad. Meas.* **42**, 997 (2007).
- [32] D.J. Hirsh, W.F. Beck, J.B. Innes, G.W. Brudvig. *Biochemistry* **31**, 532–541 (1992).
- [33] A.V. Kulikov, G.I. Likhstein. *Adv. Mol. Relax. Interact. Proc.* **10**, 47 (1977).