

Исследование гидроксипатита, легированного ионами гадолиния и церия, методами ЭПР-спектроскопии

© М.А. Садовникова¹, Г.В. Мамин¹, Ф.Ф. Мурзаханов¹, Н.В. Петракова², В.С. Комлев²,
М.Р. Гафуров¹

¹ Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

E-mail: margaritaasadov@gmail.com

Поступило в Редакцию 26 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 12 июня 2024 г.

Принято к публикации 30 октября 2024 г.

Методами импульсного электронного парамагнитного резонанса проведена характеристика синтетических гидроксипатитов, легированных редкоземельными ионами (гадолиний и церий). Обнаружено, что ионы гадолиния и церия успешно встраиваются в кристаллическую решетку гидроксипатита в предлагаемом методе синтеза (влажное осаждение), занимая позицию ионов кальция (Ca^{2+}).

Ключевые слова: гидроксипатит, электронный парамагнитный резонанс, редкоземельные элементы.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.23.59401.6410k

В настоящее время с целью полного восстановления функций костной ткани биосовместимые материалы на основе гидроксипатита (ГАП) с химической формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ широко используются в медицинских приложениях, в частности в ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и имплантологии [1]. Важной особенностью ГАП является то, что его структура позволяет включать различные примесные ионы, которые даже при их малых концентрациях могут изменять его биологические и физико-химические свойства [2]. Среди примесей редкоземельные элементы (РЗЭ), известные своей ролью в создании люминофоров, лазеров, катализаторов, ряда магнитных и сверхпроводящих материалов, контрастирующих агентов, в последние годы привлекают особое внимание в качестве допантов для ГАП [3,4]. Если комплексы гадолиния (Gd^{3+}) используются для создания контрастных веществ для магнитно-резонансной томографии [4], то церий (Ce) вызывает интерес благодаря своей переходной валентности (III)→(IV), что положительно сказывается на таких свойствах ГАП, как бактериостатическое действие, антиоксидантная и противоопухолевая активность [5]. Кроме того, люминесценция, вызванная ионами церия, позволяет создавать на его основе флуоресцентные маркеры [6]. Ранние исследования показали, что РЗЭ в крайне малых концентрациях содержатся в неорганических солевых компонентах твердых тканей человеческого организма, которые играют важную роль в регуляции функций клеток и тканей [7]. Таким образом, введение определенного количества РЗЭ в кристаллическую решетку ГАП способно улучшить биомедицинские свойства материала, а также позволит использовать биоматрицу для диагностической визуализации. В связи с этим возникают вопросы аналитического контроля (качественного и количественного) внедрения РЗЭ и иных примесей в ГАП.

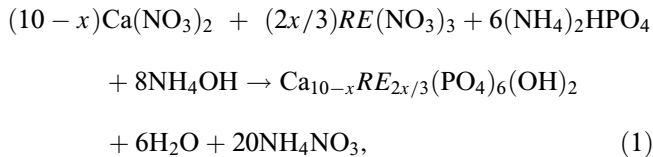
Многие важные вопросы, относящиеся к замещениям в ГАП, остаются изученными недостаточно, а данные различных работ противоречивы. Наиболее противоречивая информация связана с самой возможностью допирования материалов, формами вхождения и местами локализации примесей в биоминералах и синтетических образцах, что сопряжено с проблемой выбора подходящего аналитического метода для детектирования наличия примесных структур. Традиционными при изучении наноразмерных порошков, керамик, цементов, покрытий и композитов на основе замещенных ГАП являются методы рентгенофазового анализа, инфракрасная и рамановская спектроскопия, сканирующая, просвечивающая электронная микроскопия и др. [8]. В ряде наших предыдущих работ было показано, что различные — как стандартные, так и нетрадиционные для большинства аналитических лабораторий — методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) могут в дополнение к указанному выше эффективно использоваться не только для обнаружения и количественного анализа малых концентраций катионных и анионных парамагнитных примесей, но и для получения уникальной информации о структурных и магнитных свойствах ГАП, допированных ионами переходных металлов, фазовом расслоении, фазовых переходах, типах и величинах спин-орбитальных, спин-решеточных и электрон-ядерных взаимодействий и др. [9,10]. Наше исследование посвящено характеристике синтетических порошков ГАП, легированных редкоземельными ионами (Gd и Ce), с использованием возможностей импульсного ЭПР.

Ce-содержащие гидроксипатиты (Ce-ГАП) и Gd-содержащие гидроксипатиты (Gd-ГАП) синтезировали методом осаждения с сохранением суммарного мольного соотношения кальция к фосфору $(\text{Ca}+\text{PЗЭ})/\text{P} = 1.67$

Таблица 1. Времена релаксации в изученных образцах

Образец	$T_1, \mu s$	$T_2, \mu s$
Gd-ГАП (10 K)	82 ± 3 ($B_0 = 346$ mT)	1.20 ± 0.05 ($B_0 = 346$ mT)
Ce-ГАП (10 K)	127 ± 5 ($B_0 = 352$ mT)	2.4 ± 0.1 ($B_0 = 352$ mT)

согласно уравнению реакции



где RE — РЗЭ (Gd, Ce), $x = ([\text{Ca}^{2+}]_y)/100$, $y = 0.5\%$ для Ce и 0.25% для Gd [11].

Полученные суспензии выдерживали 24 h в комнатных условиях, затем фильтровали и сушили при 70°C в течение 48 h. Высушенные образцы измельчали до мелкого порошка и просеивали через сито размером $100 \mu\text{m}$. Синтезированные порошки подвергались термообработке на воздухе при 1300°C .

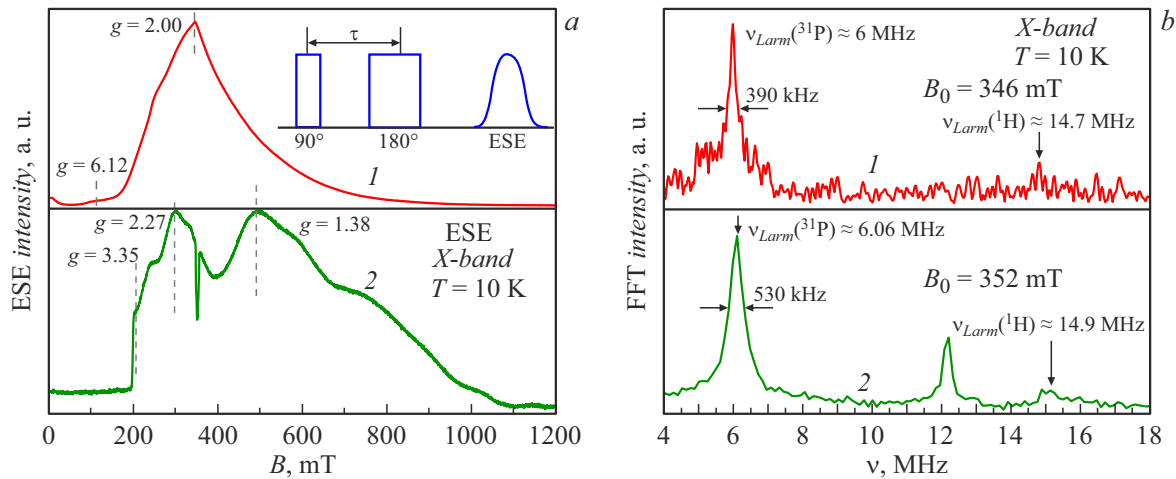
Спектры ЭПР детектировались при температуре 10 K с использованием возможностей спектрометра Bruker Elexsys E580 (Bruker, Карлсруэ, Германия), микроволновая частота $\nu_{\text{MW}} = 9.6$ GHz (X -диапазон). Спектры ЭПР в импульсном режиме были получены посредством измерения интегральной интенсивности электронного спинового эха (ЭСЭ, ESE) в последовательности Хана ($\pi/2-\tau-\pi-\tau-\text{ЭСЭ}$), где длительность импульса $\pi/2$ равна 16 ns. Для измерения времени электронной поперечной релаксации T_2 применялась аналогичная последовательность с дискретным увеличением времени τ при фиксированном значении B . Для измерения времени продольной релаксации T_1 применялась последовательность инверсии–восстановления. Электрон-ядерные взаимодействия, проявляемые в модуляции спада ЭСЭ и обозначаемые в литературе как ESEEM (electron spin echo envelope modulation), анализировались с использованием трехимпульсной последовательности ($\pi/2-\tau-\pi/2-T-\pi/2-\tau-\text{ЭСЭ}$), где при фиксированном значении $\tau = 240$ ns дискретно увеличивали временной параметр T .

Наблюдаемое резонансное микроволновое поглощение в виде широкой линии, представленное на рисунке, *a* (кривая 1), соответствует спектру ЭПР образца Gd-ГАП. Гадолиний в основном состоянии $^8S_{7/2}$ является парамагнитным и имеет электронный спин $S = 7/2$ с нулевым орбитальным моментом $L = 0$. Неупорядоченные поликристаллические матрицы, легированные ионами трехвалентного гадолиния, изучались методом ЭПР в работах [12,13]. Опираясь на ранние исследования [12,13], можно сделать однозначный вывод, что наблюдаемый нами резонансный сигнал ЭПР (кривая 1 на рисунке, *a*) соответствует иону Gd в трехвалентном состоянии ($g_{\text{eff}} = 6.12$ и $g = 2.00$).

Ион Ce^{3+} в основном состоянии имеет электронный спин $S = 1/2$ и орбитальный момент $L = 3$, поэтому с помощью ЭПР возможно зарегистрировать только ионы церия в трехвалентном состоянии. Наличие характерных пиков в сигнале ЭПР с g -факторами, равными 3.35, 2.27, 1.38 (кривая 2 на рисунке, *a*), позволяет заключить, что наблюдаемая линия поглощения обусловлена примесными центрами Ce^{3+} [14]. Измеренные времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации для обоих РЗЭ (табл. 1) соответствуют временам релаксации РЗЭ в ряде других кристаллов [15]. Времена релаксации для ионов гадолиния оказались почти вдвое короче, чем для ионов церия. Одна из возможных причин более короткого времени T_2 для ионов Gd^{3+} , чем для ионов Ce^{3+} , связана (по аналогии с рядом ионов переходных металлов, см. [9]) с локализацией ионов гадолиния во всех кальциевых позициях в решетке ГАП, в то время как для ионов церия энергетически более выгодно занимать только определенные из них. В этом случае спин-спиновые взаимодействия для подрешетки ионов гадолиния будут сильнее, укорачивая T_2 . Можно предположить, что малое время T_1 для иона Gd^{3+} в ГАП при низких температурах связано с большей эффективностью однофононного механизма спин-решеточной релаксации. Однако для понимания механизма спин-решеточной релаксации необходимо провести анализ температурной зависимости T_1 , что планируется реализовать в дальнейших исследованиях.

Наличие магнитных ядер (^1H , ядерный спин $I = 1/2$; ^{31}P , $I = 1/2$) в структуре ГАП приводит к появлению огибающей ядерной модуляции на кривой спада ЭСЭ, что позволяет получить информацию об электрон-ядерных взаимодействиях после преобразования Фурье временного сигнала трехимпульсного ESEEM. На рисунке, *b* (линия 1) показан результат для Gd-ГАП. Пики от ядер фосфора и предположительно водорода на ларморовской частоте $\nu_{\text{Larm}}(^{31}\text{P}) \approx 6$ MHz и $\nu_{\text{Larm}}(^1\text{H}) \approx 14.7$ MHz при фиксированном магнитном поле $B_0 = 346$ mT указывают на успешное внедрение в кристаллическую решетку ГАП парамагнитного центра Gd^{3+} . На спектрах Ce-ГАП (линия 2 на рисунке, *b*) наблюдается сигнал ^{31}P ($\nu_{\text{Larm}}(^{31}\text{P}) \approx 6.06$ MHz) и ^1H ($\nu_{\text{Larm}}(^1\text{H}) \approx 14.9$ MHz) при $B_0 = 352$ mT. В результате было обнаружено, что ионы Ce связаны с фосфатными группами и гидроксильными остатками. Таким образом, установлено присутствие Ce в решетке ГАП.

По ширине линии на полувысоте, соответствующей величине неразрешенного анизотропного сверхтонкого



a — эхо-детектированные спектры ЭПР высушенного образца Gd-ГАП (1) и образца Ce-ГАП после термообработки на воздухе при 1300°C (2). Спектры записаны с использованием импульсной последовательности Хана, длительность импульса $\pi/2$ равна 16 ns, время между импульсами $\tau = 240$ ns (последовательность изображена на вставке). *b* — спектр ядерных переходов после преобразования Фурье в частотный диапазон сигнала трехимпульсного ESEEM от Gd-ГАП ($B_0 = 346$ мТ) (1) и Ce-ГАП ($B_0 = 352$ мТ) (2).

Таблица 2. Расстояние между Ca^{2+} и ^{31}P , полученное на основе анализа пиков ESEEM

Образец	B_0 , мТ	r_{exp} , Å	r_{theory} , Å [16]
Gd-ГАП	346	3.0 ± 0.4	3.2 (Ca1–P)
Ce-ГАП	352	3.9 ± 0.3	3.4 (Ca2–P)

взаимодействия (A_{d-d}), было рассчитано расстояние (r) от парамагнитных ионов (Ce^{3+} и Gd^{3+}) до ^{31}P в диполь-дипольном приближении (результаты представлены в табл. 2) по формуле

$$A_{d-d} \sim \frac{g_n g_e \mu_n \mu_e}{r^3},$$

где $g_n = 2.2632$ — ядерный g -фактор ^{31}P , $g_e = 2.0023$ — электронный g -фактор.

Сравнительный анализ экспериментальной оценки расстояний и теоретических значений (табл. 2) доказывает внедрение РЗЭ в кальциевую позицию.

Таким образом, методами импульсной ЭПР-спектроскопии исследованы структурные особенности спиновых систем Gd-ГАП и Ce-ГАП в виде порошков. Применение импульсных методик неразрушающего, высокочувствительного к наличию парамагнитных дефектов метода ЭПР позволило проанализировать электрон-ядерные сверхтонкие взаимодействия для идентификации ядер вблизи парамагнитного иона, а также оценить расстояние между ядерной и электронной подсистемами. Комплексное исследование позволило выявить наличие ионов гадолиния и церия в кристаллической решетке ГАП. Исходя из полученных результатов показано, что ЭПР-спектроскопия является эффективным эксперимен-

тальным инструментом исследования катионного РЗЭ-легирования.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ (грант № 23-23-00640).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Q.R.T. Lim, X.Y. Cheng, C.Y. Wee, Adv. Mater. Sci. Technol., **5** (2) (2023). DOI: 10.37155/2717-526X-0502-1
- [2] A. Ressler, A. Žužić, I. Ivanišević, N. Kamboj, H. Ivanković, Open. Ceram., **6**, 100122 (2021). DOI: 10.1016/j.oceram.2021.100122
- [3] V. Balaram, Geosci. Front., **10** (4), 1285 (2019). DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005
- [4] N. Iyad, M.S. Ahmad, S.G. Alkhatib, M. Hjouj, Eur. J. Radiol. Open, **11**, 100503 (2023). DOI: 10.1016/j.ejro.2023.100503
- [5] M.M. Farag, M.M. Ahmed, N.M. Abdallah, W. Swieszkowski, A.M. Shehabeldine, Life Sci., **257**, 117999 (2020). DOI: 10.1016/j.lfs.2020.117999
- [6] J. Gao, L. Feng, B. Chen, B. Fu, M. Zhu, Composites B, **235**, 109758 (2022). DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.109758
- [7] K. Saranya, S. Bhuvaneshwari, S. Chatterjee, N. Rajendran, J. Mater. Sci., **55** (25), 11582 (2020). DOI: 10.1007/s10853-020-04742-z
- [8] M.A. Goldberg, O.S. Antonova, N.O. Donskaya, A.S. Fomin, F.F. Murzakhanov, M.R. Gafurov, A.A. Kononov, A.A. Kotyakov, A.V. Leonov, S.V. Smirnov, T.O. Obolkina, E.A. Kudryavtsev, S.M. Barinov, V.S. Komlev, Nanomaterials, **13**, 418 (2023). DOI: 10.3390/nano13030418

- [9] B. Gabbasov, M. Gafurov, A. Starshova, D. Shurtakova, F. Murzakhanov, G. Mamin, S. Orlinskii, J. Magn. Magn. Mater., **470**, 109 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.02.039
- [10] Ф.Ф. Мурзаханов, Г.В. Мамин, М.А. Гольдберг, А.В. Кнотко, М.Р. Гафуров, С.Б. Орлинский, Координационная химия, **46** (11), 653 (2020). DOI: 10.31857/S0132344X20110055 [F.F. Murzakhanov, G.V. Mamin, M.A. Goldberg, A.V. Knotko, M.R. Gafurov, S.B. Orlinskii, Russ. J. Coord. Chem., **46**, 729 (2020). DOI: 10.1134/S1070328420110044].
- [11] A.Yu. Demina, N.V. Petrakova, F.F. Murzakhanov, G.V. Mamin, Yu.O. Nikitina, M.A. Sadovnikova, S.O. Andreev, A.V. Zhukov, M.R. Gafurov, V.S. Komlev, Magn. Reson. Solids, **25** (3), 23303 (2023). DOI: 10.26907/mrsej-23303
- [12] V. Singh, C.B. Annapurna Devi, B.R.V. Rao, A.S. Rao, N. Singh, B.M. Mistry, Optik, **226**, 165932 (2021). DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.165932
- [13] M.A. Sadovnikova, F.F. Murzakhanov, I.V. Fadeeva, A.A. Forysenkova, D.V. Deyneko, G.V. Mamin, M.R. Gafurov, Ceramics, **5** (4), 1154 (2022). DOI: 10.3390/ceramics5040081
- [14] N.V. Petrakova, Y.O. Zobkova, V.S. Komlev, A.A. Ashmarin, A.S. Lysenkov, V.A. Volchenkova, S.M. Barinov, M.A. Sadovnikova, F.F. Murzakhanov, M.R. Gafurov, E.A. Kudryavtsev, S.A. Kozyukhin, A.L. Trigub, A.V. Rogachev, Ceram. Int., **50** (12), 20905 (2024). DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.03.093
- [15] *Multifrequency electron paramagnetic resonance*, ed. by S.K. Misra (John Wiley & Sons, Ltd., U.K., 2011).
- [16] Y. Tang, H.F. Chappell, M.T. Dove, R.J. Reeder, Y.J. Lee, Biomaterials, **30** (15), 2864 (2009). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.01.043