



Київський національний університет
імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра молекулярної фізики

ПРОСТОРОВА СТРУКТУРА КЛАСТЕРІВ ГІДРОКСИАПАТИТУ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ

Магістерська робота
студента 2-го курсу магістратури
Самцевича Артема Ігоровича

Науковий керівник:
асистент, к.ф.-м.н,
Ніколаєнко Тимофій Юрійович

Київ 2015

Фізична основа дослідження

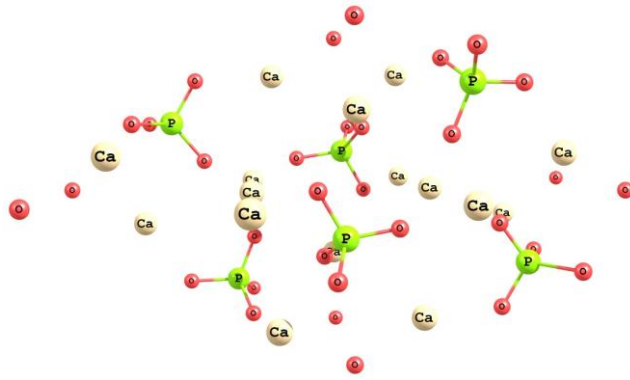


Рис. 1. Просторова структура гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2$

Масове число (m/z)	Передбачувана стехіометрія та структура
159	$[\text{Ca}_2\text{PO}_3]^+$, $[\text{CaPO}_2 \cdot (\text{CaO})]^+$
168	$[3(\text{CaO})]^+$
169	$[\text{CaOH} \cdot 2(\text{CaO})]^+$
175	$[\text{Ca}_2\text{PO}_4]^+$, $[\text{CaPO}_3 \cdot (\text{CaO})]^+$
208	$[\text{Ca}_3 \cdot (\text{CaO})]^+$
215	$[\text{Ca}_3\text{PO}_4]^+$
231	$[\text{Ca}_3\text{PO}_5]^+$

Табл. 1. Характеристичні позитивні іони мас-спектру [1].

Гідроксиапатит (OhAp) (рис.1) – біологічний об'єкт, що застосовується в медичних цілях, як заміник кістки або проміжним шаром між металевим протезом та кістковою тканиною людини.

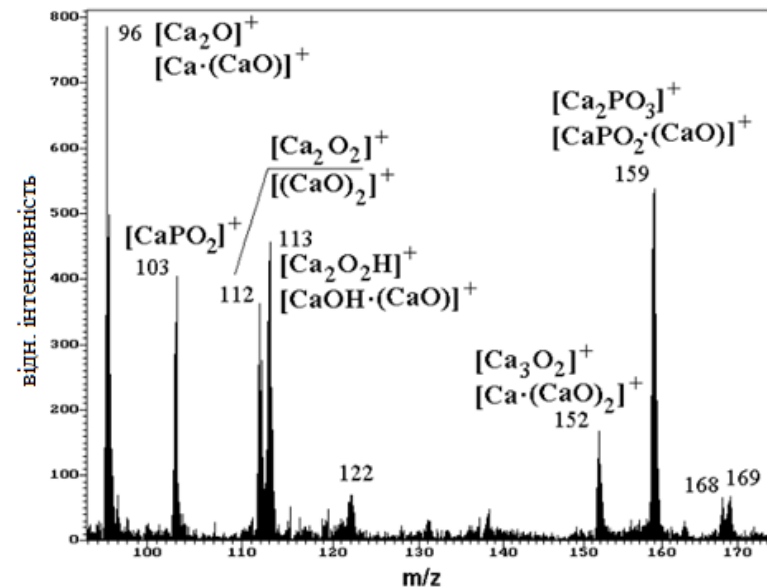


Рис. 1. Масс-спектр позитивних іонів гідроксиапатиту [1].

Постановка задачі

Метою даної роботи є визначення структури та властивостей простіших кластерів іонів гідроксиapatиту.

Задачі:

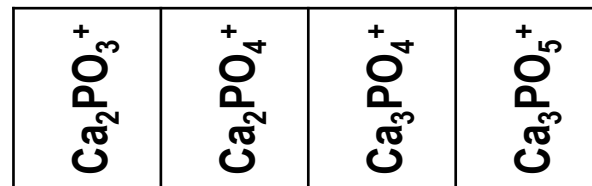
- визначити можливі конформації кластерів іонів гідроксиapatиту, що відповідають єдиній брутто-формулі іону;
- визначити геометрію та властивості конформацій;
- вирахувати частку найбільш енергетичновигідних структур в газовій фазі.

Об'єкти дослідження:

Іони Ca_2PO_3^+ , Ca_2PO_4^+ , Ca_3PO_4^+ та Ca_3PO_5^+

Загальний алгоритм дії

хімічна брутто-формула



MOLGEN

Можливі конформації
молекули

33	73	216	297
----	----	-----	-----

Gaussian

Оптимізація геометрії
квантовохімічними
методами

33	73	216	297
----	----	-----	-----

Власноруч
написані
фільтри

Геометричний

Фільтр зв'язності

33	72	216	291
----	----	-----	-----

7	21	45	94
---	----	----	----

Опис газової фази комплексів

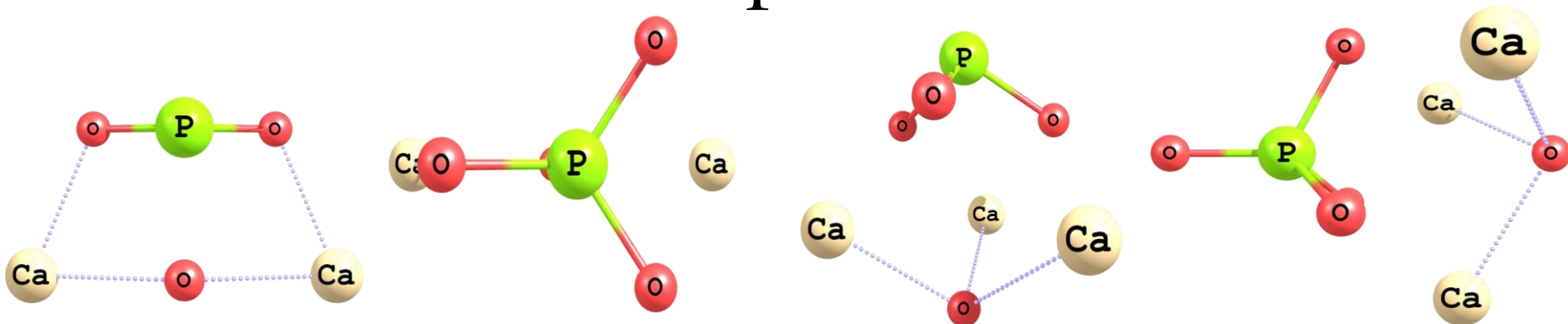


Рис. 2. Структура найбільш енергетичновигідних комплексів.
Зліва направо: Ca_2PO_3^+ , Ca_2PO_4^+ , Ca_3PO_4^+ та Ca_3PO_5^+

Табл. 2. Пара найбільш енергетичновигідних комплексів.
 p – ймовірність знайти іон з даною енергією в газовій фазі

	ΔG , ккал/моль	p
Ca_2PO_3^+	0,000	0,999994
	7,110	$6 \cdot 10^{-6}$
Ca_2PO_4^+	0,150	0,99988
	5,550	0,00012
Ca_3PO_4^+	0,000	1
	29,730	$<10^{-22}$
Ca_3PO_5^+	0,010	1
	21,680	$<10^{-16}$

Аналіз структури іонів

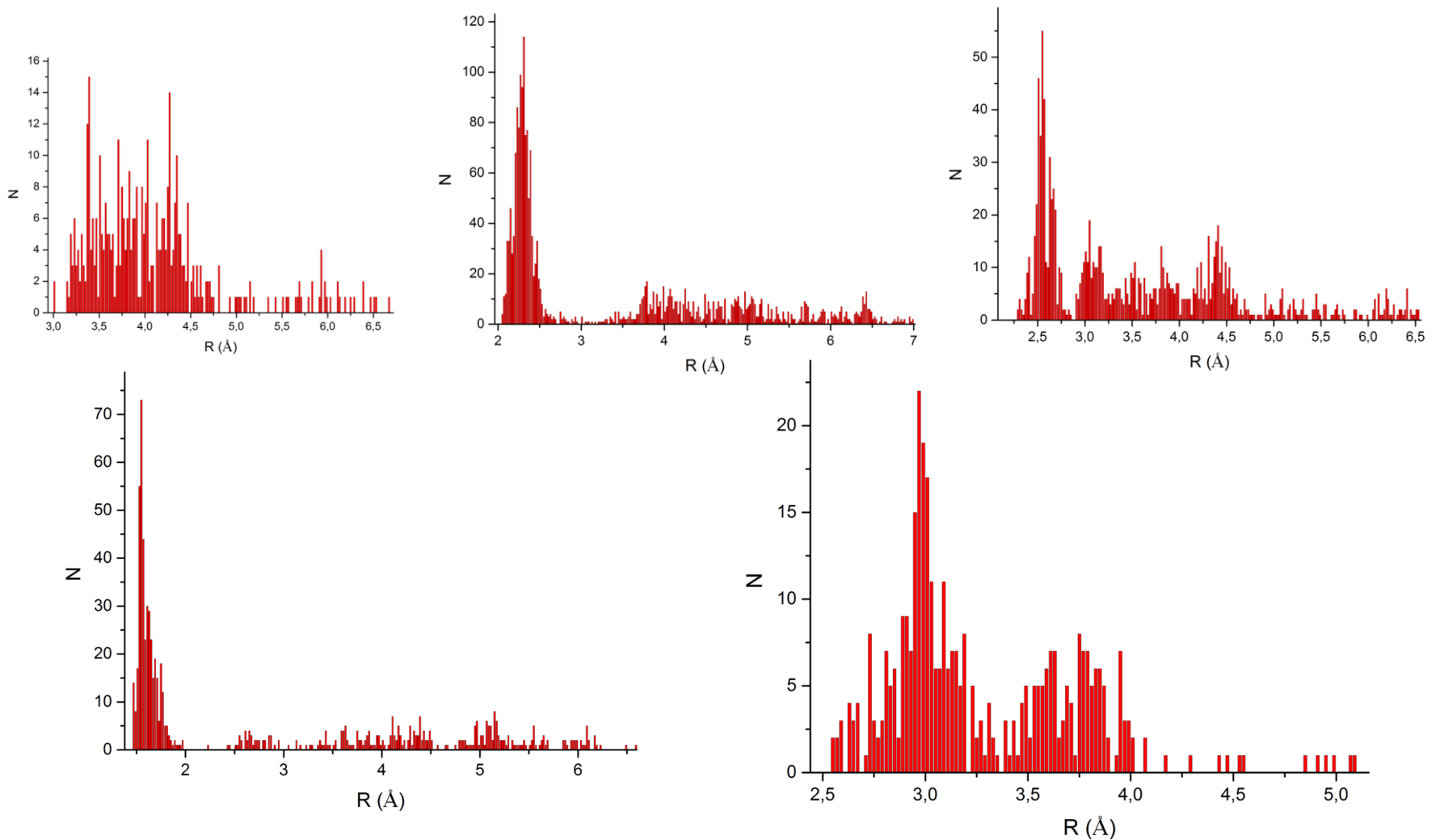


Рис. 3. Розподіли міжатомних відстаней наступних типів:

Перший ряд (зліва направо): Ca-Ca, O-Ca та O-O.

Другий ряд (зліва направо): O-P та P-Ca

Задача апроксимації

$$G = a_0 + \sum_i a_i \cdot n_i$$

n_i – кількість хімічних зв'язків в молекулі

a_i – коефіцієнти розкладу

G – вільна енергія Гібса кожного іону

Визначення хімічних зв'язків

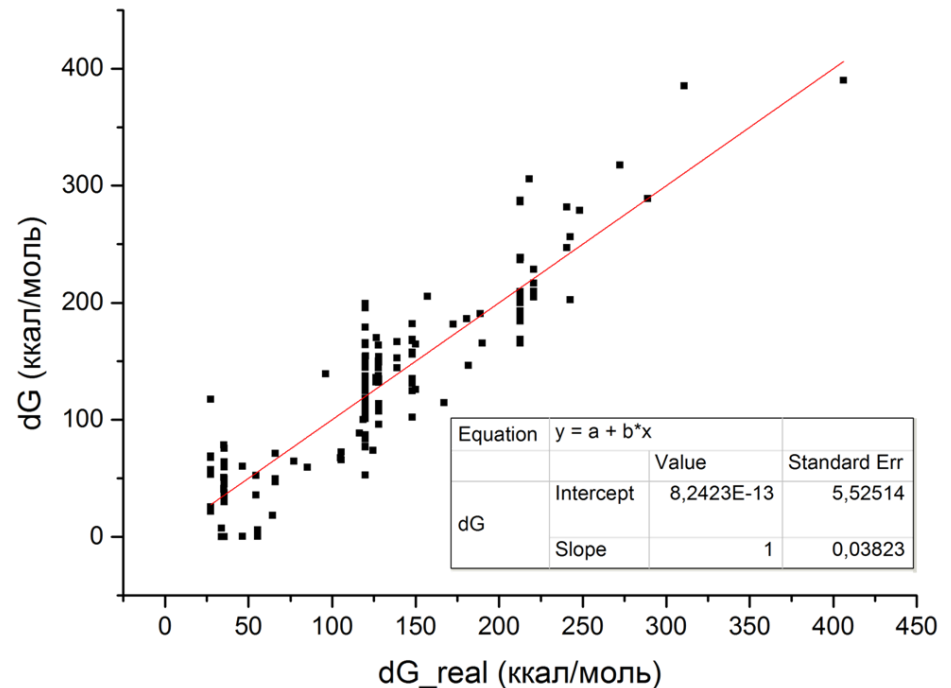
$$\left| \frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{r_i^{ef} + r_j^{ef}} - 1 \right| < 0.2$$

r_i – радіус-вектор атома,

r_i^{ef} – ефективний атомний радіус

Результати апроксимації

Енергія зв'язку a_i , ккал/моль	Хімічний зв'язок
-3,022	Ca-Ca
-36,461	O-Ca
56,026	O-O
-36,160	O-P
43,464	O=Ca
64,703	O=O
-10,416	O=P
26,841	P-Ca



Висновки

- Поєднуючи методи комбінаторного пошуку графів хімічних зв'язків молекул, прикладної квантової механіки та власноруч розробленого програмного коду було досліджені структури іонів гідроксиапатиту в газовій фазі;
- Знайдені та приведені найбільш енергетично вигідні структури та їх частка в газовій фазі;
- Отримані розподіли попарних міжатомних відстаней показують, що більшість P-O, P-Ca, O-O та Ca-O зв'язків в іонах є ковалентними, а зв'язки Ca-Ca – іонні;
- Досліджені ефективні атомні заряди та знайдені найбільш ймовірні з них;
- Запропонована фізична модель, що визначає енергію комплексу за графом хімічних зв'язків в іоні.

Дякую за увагу