

УДК 539.183.3:546.46

РЕНТГЕНОВСКОЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ Mg НА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ГИДРОКСИАПАТИТЕ

© 2020 г. Ю. А. Тетерин^{1,2,*}, В. Н. Рудин¹, А. В. Северин¹, М. Э. Пауль¹,
К. И. Маслаков¹, А. Ю. Тетерин², С. В. Дворяк¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²НИИ “Курчатовский институт”, Площадь Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: teterin_ya@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 11.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Изучена адсорбция ионов Mg^{2+} на нанокристаллах гидроксиапатита (ГАП) и построена ее изотерма в интервале равновесных концентраций катиона от 0 до 0.35 моль/л. Для ряда образцов, соответствующих характерным точкам на изотерме, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определены состав и степень окисления элементов поверхности сорбента. При этом оказалось, что концентрация ионов магния на поверхности, найденная методом РФЭС, когда регистрируются ионы только поверхностных слоев толщиной в несколько нанометров, значительно меньше общего количества катионов, перешедших в твердую фазу, рассчитанного на основе экспериментальной изотермы. Предполагается, что в процессе сорбции часть ионов магния замещает ионы кальция в объеме ГАП, а другая часть адсорбируется в виде $MgCl_2$. Полученные результаты представляют фундаментальную основу для практических решений при разработке комплексных препаратов ГАП с магнием медицинского назначения.

Ключевые слова: Метод РФЭС, адсорбция, гидроксиапатит

DOI: 10.31857/S0002337X20100152

ВВЕДЕНИЕ

Биологический гидроксиапатит (ГАП) является основным минеральным ингредиентом костной ткани животных и человека, причем находится он в ткани в виде нанокристаллов, связанных с коллагеном [1]. В связи с этим остается актуальным определение характеристик нанокристаллов ГАП и состояния молекул биологически активных веществ и ионов, адсорбированных на их поверхности.

Живой организм производит биологический ГАП для использования в качестве структурного компонента в костях. Синтетический ГАП имеет тот же химический состав, что и биологический ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), и отражает многие свойства натуральной костной ткани [2, 3]. Кроме того, в костях содержатся и другие ионы, например, Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- . Особую роль играют ионы магния. Контроль и поддержание гомеостаза магния важны для сохранения целостности костной ткани. В норме структура кости постоянно remodelируется путем координирования взаимодействий между остеокластами и остеобластами. Дисбаланс их функционирования приводит к преобладанию процессов резорбции (разрушения) кости, ухуд-

шению ее структуры, уменьшению плотности и, как следствие, возникновению остеопороза. Непосредственно сам синтетический нанокристаллический ГАП успешно используется для лечения больных с различными переломами костей [4]. Вместе с тем, применение ГАП, допированного ионами Mg^{2+} [2, 3, 5], способствует увеличению активности остеобластов под воздействием ферментной системы организма, что усиливает репаративные возможности последнего. Однако доступность магния при его введении методом сорбции на поверхности нанокристаллов ГАП. В связи с этим актуально изучение особенностей сорбционного взаимодействия магния с ГАП и его состояния на поверхности нанокристаллов сорбента. В качестве метода, характеризующего элементный состав и электронное строение поверхностного слоя кристаллов, используется рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [6–8].

Цель работы состояла в изучении механизма адсорбции ионов Mg^{2+} на поверхности нанокристаллов ГАП [6] и построении изотермы адсорбции при изменении равновесной концентрации

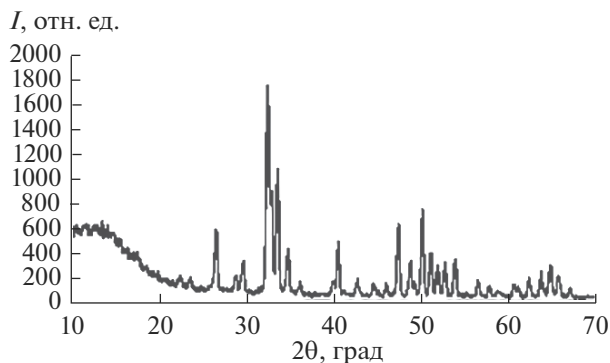


Рис. 1. Рентгенограмма нанокристаллического ГАП.

магния от 0 до 0.35 моль/л, при этом методом РФЭС определяли как количество ионов магния в поверхностном слое сорбента, так и степень окисления элементов, а также в оценке доли поверхностных ионов магния по сравнению с их общим количеством, перешедшим в процессе взаимодействия с ГАП в твердую фазу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллический сорбент. В качестве наносорбента в данных исследованиях использовали 5.5%-ную водную суспензию ГАП, полученную по методике [6]. Нанокристаллы имели следующие средние размеры: длину l 62 ± 30 нм, ширину d 15 ± 7 нм и толщину h от 1 до 3 кристаллографических трансляций элементарной ячейки ГАП (~ 0.8 – 2.4 нм). Расчетная (геометрическая)

удельная поверхность нанокристаллов в суспензии составляла ~ 900 м²/г, однако из-за агрегации наночастиц между собой ее реальная величина существенно меньше – ~ 170 м²/г [6, 7]. Рентгенограмма нанокристаллов ГАП приведена на рис. 1.

Изотерма адсорбции Mg²⁺ на ГАП. В эксперименте определенную навеску суспензии ГАП помещали во флакон емкостью 12 мл, добавляли рассчитанные объемы растворов хлорида магния и воды. Образцы помещали на орбитальный шейкер SkyLine Shaker S-3.08L (Elmi, Латвия) и перемешивали в идентичных условиях. После достижения равновесия (спустя 2 суток) фазы разделяли центрифугированием и остаточную концентрацию магния в растворе определяли с использованием спектрофотометра SHIMADZU UV-1280 при длине волны 540 нм. Содержание магния определяли с помощью специального реагента, основным компонент которого трис(гидроксиметил)аминометан.

Для построения изотермы адсорбции было взято 20 точек с различным соотношением ГАП и хлорида магния. Полученная изотерма адсорбции представлена на рис. 2 (A – величина адсорбции в моль Mg/моль ГАП, C_p – равновесная концентрация Mg в моль/л).

Приготовление образцов для изучения методом РФЭС. Образцы для РФЭС готовили следующим образом: после установления адсорбционного равновесия в изучаемой системе маточный раствор отделяли от твердой фазы центрифугированием при 6000g. Затем брали покровное стекло, обезжировали его поверхность ацетоном и наносили на него небольшое количество твердой фа-

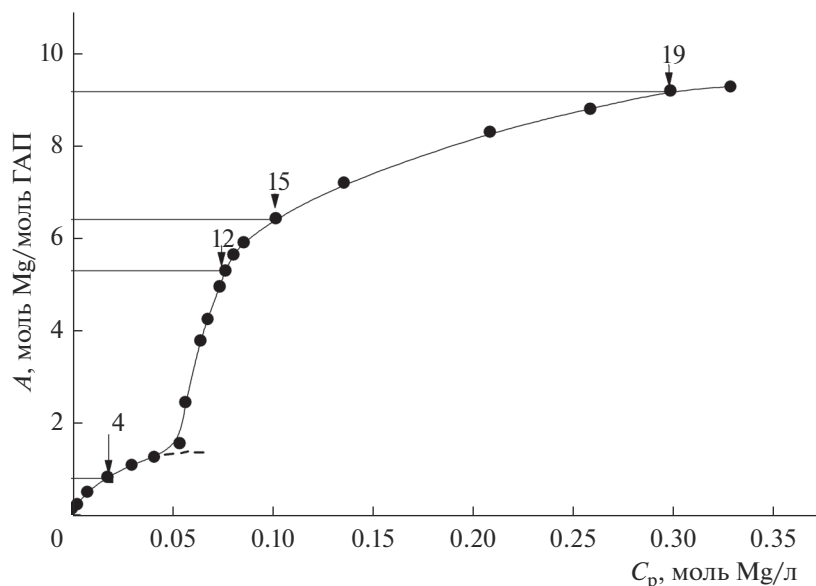


Рис. 2. Изотерма сорбции из раствора ионов Mg²⁺ на нанокристаллический ГАП: A – величина адсорбции в моль Mg/моль ГАП, C_p – равновесная концентрация Mg в моль/л; на изотерме указаны номера точек, для которых отобраны образцы были изучены методом РФЭС.

зы, оставшееся после центрифугирования. Нанокристаллы ГАП распределяли равномерно по покровному стеклу, высушивали при 50°C и остаток воды отгоняли на форвакуумном насосе в течение 2 ч в эксикаторе. При этом на подложке покровного стекла (10 × 10 мм) формировался слой нанокристаллов толщиной 1.5 мкм на площади 7 × 7 мм². В результате для РФЭС были подготовлены следующие образцы: 1 — чистый ГАП (получен центрифугированием исходной суспензии), 2 (ГАП-4), 3 (ГАП-12), 4 (ГАП-15) и 5 (ГАП-19) соответствуют точкам на изотерме адсорбции (см. рис. 2).

Получение РФЭС. РФЭС изученных образцов были получены на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического AlK_{α} -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ) при мощности 150 Вт рентгеновской трубки, давлении 1.3×10^{-7} Па и комнатной температуре. Площадь анализа равна 300×700 мкм². Калибровка спектрометра была проведена относительно положения пиков $Au4f_{7/2}$ (83.96 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.62 эВ) остовных уровней для металлов чистого золота и меди. Спектры были получены в энергетическом постоянном окне с энергией прохождения 20 эВ и шагом 0.05 эВ. Разрешение спектрометра, измеряемое как полная ширина на полувысоте (FWHM) максимума линии $Au4f_{7/2}$ -электронов, была равна 0.65 эВ. Энергии связи (E_b) были измерены относительно E_b C1s-электронов углеводородов, адсорбированных на поверхности образца, которая была принята равной 285.0 эВ. Ошибка в определении энергии связи и ширины линий не превышала ± 0.05 эВ, а погрешности в определении относительной интенсивности линий $\pm 5\%$. Фон, связанный с вторично рассеянными электронами, вычитался по методу Шири [8].

Был проведен количественный элементный анализ поверхностных слоев изученных образцов толщиной в несколько нанометров (~ 3 – 5 нм [9]). Он основан на том, что спектральная интенсивность пропорциональна количеству определяемых атомов в исследуемом образце. Было использовано следующее соотношение: $n_i/n_j = (S_i/S_j)(k_j/k_i)$, где n_i/n_j — относительная концентрация исследуемых атомов, S_i/S_j — относительная спектральная интенсивность, k_j/k_i — относительный экспериментальный коэффициент чувствительности. В работе использованы следующие коэффициенты по отношению к C1s: 1.00 (C1s), 2.81 (O1s), 6.59 (Ca2p), 1.75 (P2p), 3.21 (Cl2p), 8.13 (Mg1s).

Для идентификации линий спектров ГАП и Mg использовали энергии связи электронов для эталонных образцов: 1304.8 и 51.5 эВ для Mg1s- и 2p-электронов ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$); 1302.7 и 49.5 эВ для Mg1s- и 2p-электронов ($Mg(OH)_2$); 1303.9 и 50.8 эВ для Mg1s- и 2p-электронов (MgO) [11]; 346 и 347.3 эВ для Ca2p_{3/2}-электронов (CaO и CaCO₃)

[10, 11]; а также данные для $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $Mg(OH)_2$, полученные в настоящей работе (табл. 1). Во всех случаях были получены обзорные и детализированные спектры валентной зоны в интервале от 0 до 50 эВ, а также наиболее интенсивные линии остовных электронов магния, кальция и фосфора, линии O1s- и C1s-электронов кислорода и углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В обзорном РФЭС (рис. 3) нанокристалла ГАП ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) в интервале энергий связи E_b от 0 до 1250 эВ возникают относительно узкие линии атомов Ca, P и O. В нем также наблюдаются линии C KLL и O KLL оже-электронов углерода и кислорода и линии C1s- и Na1s-электронов углерода и натрия. Адсорбция магния на поверхности нанокристаллического ГАП приводит к появлению в обзорном спектре линий Mg1s-, Mg2s- и Mg2p-электронов, уменьшению интенсивности линии Na1s-электронов и возникновению основной линии Mg KLL оже-электронов при 299.3 эВ. На основании интенсивностей линий с учетом коэффициентов чувствительности проведен элементный химический анализ поверхности изученных образцов (табл. 2).

Значения энергий связи валентных и остовных электронов и ширины линий на их полувысоте приведены в табл. 1. Там же приведены характеристики спектров эталонных образцов [10]. В Базе данных РФЭС [11] приведены значения энергии связи Ca2p_{3/2}-электронов, равные 346.1 эВ для CaO и 347.4 эВ для CaCO₃, которые хорошо согласуются с данными [10].

Спектры валентных и остовных электронов некоторых изученных образцов ГАП, ГАП-4, 12, 15, 19 представлены на рис. 3–6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В обзорном РФЭС ГАП, так же как и в спектре ГАП-12 (рис. 3), наблюдаются все линии элементов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и линия C1s-электронов углеводородов, адсорбированных на поверхности из воздуха. Кроме того, в спектре образца ГАП-12 наблюдаются линии Mg1s-, 2s-, 2p-электронов адсорбированного магния (рис. 3).

В низкоэнергетической области спектра ГАП наблюдаются линии электронов внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) от 0 до ~ 15 эВ и внутренних ВМО от ~ 15 до ~ 35 эВ. Наиболее интенсивные максимумы появляются в области энергий связи O2s- и Ca3p-электронов. Структура спектра электронов внешних и внутренних ВМО ГАП, как и следовало ожидать, слабо изменяется при адсорбции небольшого количества магния (рис. 4). Спектр электронов внешних ВМО со-

Таблица 1. Энергии связи E_b электронов и ширины линий Г образцов

Образец	E_b , эВ (Г, эВ)						
	Mg2p	Mg1s	Ca2p _{3/2}	P2p	Cl2p _{3/2}	O1s	C1s
ГАП	— — —		347.6 (1.2)	133.6 (1.5)		531.4 533.0 (1.2)	285.0 289.0 (1.3)
ГАП-4	51.1 (1.2)	1304.4 (1.4)	347.5 (1.1)	133.6 (1.4)	199.0 (1.0)	531.3 533.2 (1.1)	285.0 289.1 (1.3)
ГАП-12	51.2 (1.3)	1304.5 (1.4)	347.5 (1.1)	133.6 (1.4)	199.0 (1.0)	531.4 533.2 (1.2)	285.0 289.1 (1.3)
ГАП-15	51.2 (1.4)	1304.6 (1.4)	347.6 (1.0)	133.7 (1.4)	199.0 (1.0)	531.6 533.2 (1.1)	285.0 289.2 (1.3)
ГАП-19	51.1 (1.4)	1304.6 (1.4)	347.5 (1.1)	133.6 (1.4)	198.9 (1.0)	531.5 533.2 (1.1)	285.0 289.2 (1.3)
MgCl ₂ · 6H ₂ O	51.4 (1.4) 51.5*	1304.6 (1.4) 1304.8*			199.1 (1.1)		285.0 (1.3)
Mg(OH) ₂	49.5*	1302.7*					
MgO	50.8*	1303.9*					
CaO [10]			346.0 (1.7) 346.1*			528.9 (1.4)	285.0
CaCO ₃ [10]			347.3 (1.7) 347.4*			531.6 (1.6)	285.0 289.7 (1.3)

Примечание. Энергии связи приведены относительно $E_b(C1s) = 285.0(1.3)$ эВ.

* Данные [11] (для сравнения).

держит ряд характерных максимумов. Спектр Mg3s-электронов ГАП-12 имеет малую интенсивность по сравнению со спектрами электронов внешних ВМО ГАП (рис. 4).

Со стороны больших энергий связи электронов внешних ВМО для ГАП-12 при 16.5 эВ наблюдается малоинтенсивный максимум Cl3s-электронов хлора (рис. 4). Со стороны малых энергий связи от линии Ca3p-электронов при 23.1 эВ наблюдается линия O2s-электронов, участвующих в химической связи с образованием внутренних ВМО, тогда как состояния O2p-электронов образуют внешнюю валентную зону. В структуру спектра электронов внешних ВМО заметный вклад вносят состояния P3s-электронов при 12.2 и 23.1 эВ, а состояния P3p-электронов вносят вклад в максимум при 9.8 эВ. Из-за участия в химической связи O2s-электронов их спектр уширен по сравнению с линией O1s-электронов и состоит из несколь-

ких компонент. Структура в области Ca3p- и O2s-электронов связана с участием их оболочек в образовании внутренних ВМО. Ширина валентной полосы у потолка зоны, равная 8.6 эВ для ГАП, и ее структура практически не изменяются с адсорбцией магния. Аналогичная структура наблюдается и в спектрах других образцов ГАП, содержащих Mg. Регистрация валентной области, которая является одной из спектральных характеристик образования нанокристаллической структуры ГАП, важна и для того, чтобы с уверенностью заключить, что на поверхности образца практически отсутствуют неконтролируемые примеси, которые могли появиться в процессе адсорбции магния.

Состав поверхности изученных образцов был определен на основании энергий связи основных электронов и интенсивностей их линий для ионов: Ca2p-, P2p-, Mg2p-, Mg1s-, Cl2p-, O1s- и C1s-электронов (см. табл. 1, 2). Следует отметить,

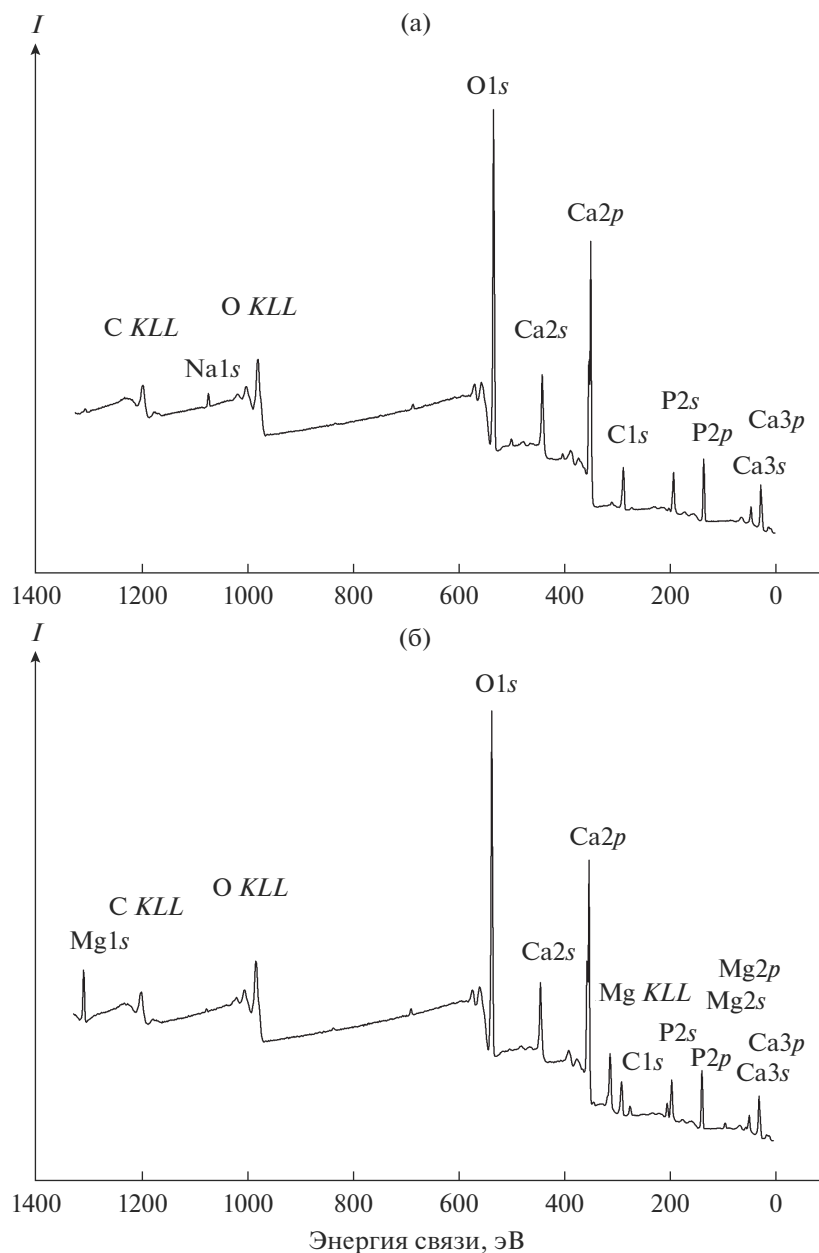


Рис. 3. Обзорные РФЭС: а – спектр недопирированного ГАП, б – спектр образца с адсорбированным Mg (ГАП-12).

что энергии связи $Mg2s$ - и $Mg2p$ -электронов и ширина линий магния, адсорбированного на ГАП, превосходят соответствующие значения для MgO (табл. 1). Это обусловлено тем, что магний в ГАП может быть связан с кислородом фосфатной группы PO_4^{3-} или карбонатной группы CO_3^{2-} на поверхности. Фосфатные группы в ГАП образуют устойчивые тетраэдры, состоящие фосфора в которых мало отличается у разных образцов. Действительно, энергия связи $P2p$ -электронов ГАП не изменяется при адсорбции магния. Поэтому при количественном элементном анализе образцов 1–5 использовали величины интенсивностей

линий электронов других элементов по отношению к интенсивности линии $P2p$ -электронов (см. табл. 2). В этом случае наблюдается меньшее содержание кальция в ГАП (образец 1) по сравнению с расчетным значением. Отметим, что экспериментальный состав ГАП в пределах ошибки измерения согласуется с рассчитанным (табл. 2). Дальнейшее уменьшение содержания кальция происходит при адсорбции магния (образцы 2–5). Можно предположить, что магний частично замещает кальций в ГАП.

В качестве эталонных образцов (6–10) для сравнения их энергий связи с энергиями связи изучен-

Таблица 2. Атомный состав поверхности образцов по отношению к атому Р для различных равновесных концентраций магния

Образец	C_p , моль/л	A , моль Mg/моль ГАП	Состав поверхности*
ГАП	—	—	$Ca_{10}P_6O_{24+2}H_2$ (расчет)
	—	—	$Ca_{9.5}P_6O_{25.1+3.4}C_{1.2}$ (эксперимент)
ГАП-4	0.019	0.84	$Ca_{9.2}P_6O_{25.5+5}C_{0.6}Mg_{1.5}Cl_{0.3}$
ГАП-12	0.078	5.31	$Ca_{8.8}P_6O_{25.3+2.2}C_{0.1}Mg_{3.1}Cl_{0.9}$
ГАП-15	0.103	6.43	$Ca_{9.2}P_6O_{26.0+9.0}C_{1.4}Mg_{3.3}Cl_{3.0}$
ГАП-19	0.31	9.19	$Ca_{8.7}P_6O_{26.0+11.8}C_{1.5}Mg_{3.0}Cl_{2.6}$

Примечание. Атомный состав получен методом РФЭС и приведен по отношению к шести атомам фосфора; цифра у образца ГАП соответствует его номеру на изотерме (рис. 2).

* Для кислорода дополнительно отмечена концентрация атомов, принадлежавших H_2O ; концентрация углерода приведена для карбонатных групп CO_3^{2-} .

ных образцов (1–5) использовали соединения $MgCl_2$, $Mg(OH)_2$, MgO , CaO , $CaCO_3$ (табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что энергии связи $Mg2p$ - и $Mg1s$ -электронов по своим значениям ближе всего к соответствующим величинам для $MgCl_2$ и

заметно больше соответствующих величин для $Mg(OH)_2$ и MgO . С увеличением концентрации магния на поверхности образцов (см. табл. 2) наблюдается заметное уширение линии $Mg2p$ -электронов (см. табл. 1). При этом количество атомов хлора становится сравнимым с числом атомов магния (см. табл. 2). Это позволяет предположить, что при адсорбции магния в начальный момент он частично замещает атомы кальция в ГАП, а 10-я ($0.15MgCl_2/1.5Mg$) часть находится в виде $MgCl_2$. Увеличение адсорбированного магния на поверхности приводит к тому, что примерно половина атомов находится в виде $MgCl_2$ (см. табл. 1).

РФЭС $Ca2p$ -электронов ГАП состоит из дублета, связанного со спин-орбитальным расщеплением с $\Delta E_{st} = 3.5$ эВ. Со стороны больших энергий связи от линии $Ca2p_{3/2}$ -электронов наблюдается спутник небольшой интенсивности (~1%) при 7.8 эВ. При адсорбции магния структура этого спектра изменяется незначительно (см. табл. 1). Энергия связи $Ca2p_{3/2}$ -электронов ГАП $E_b(Ca2p_{3/2}) = 347.6$ эВ остается практически постоянной для изученных образцов. Она превышает соответствующее значение для CaO и даже несколько больше значения для $CaCO_3$. Энергия связи $Cl2p_{3/2}$ -электронов в изученных образцах (2–5) практически не отличается от соответствующего значения для $MgCl_2$ (см. табл. 1).

В спектрах $Cl1s$ -электронов изученных образцов (1–5) кроме мало интенсивной линии при 285.0 эВ, обусловленной насыщенными углеводородами на поверхности, наблюдается линия карбонатной группы CO_3^{2-} при ~290.0 эВ (см. табл. 1). Концентрация углерода этой группы приведена в табл. 2. Ее концентрация изменяется при переходе от одного образца к другому, и она может участвовать в образовании связи с магнием.

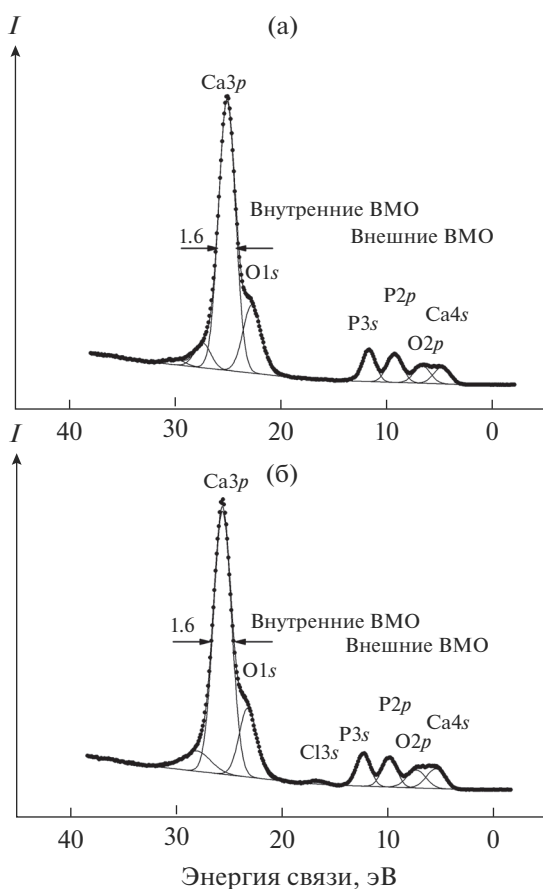


Рис. 4. РФЭС валентных электронов: а – спектр недопированного ГАП, б – спектр образца с адсорбированным Mg (ГАП-12).

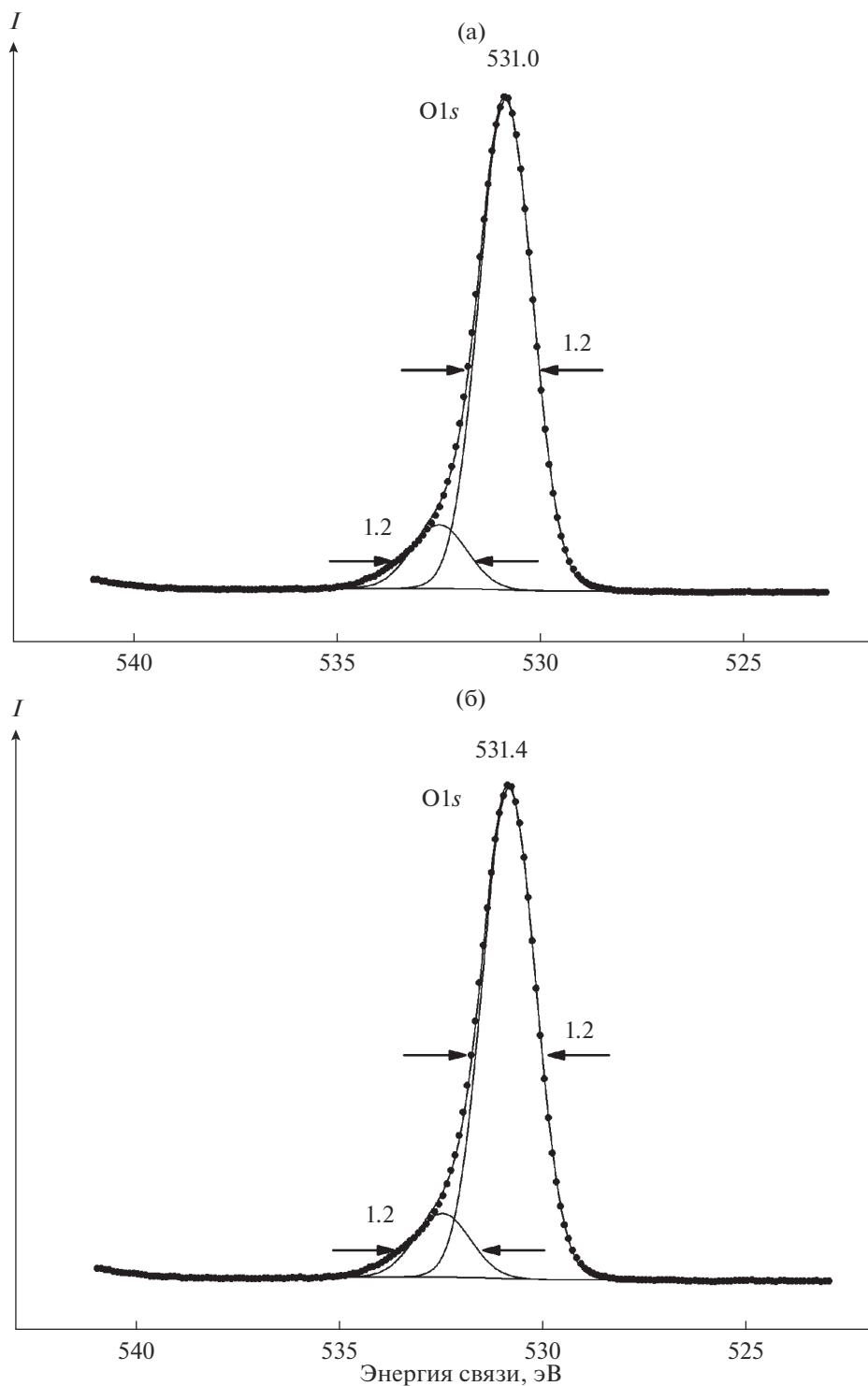


Рис. 5. РФЭС O1s-электронов: а – спектр недопированного ГАП, б – спектр образца с адсорбированным Mg (ГАП-12).

Спектры O1s-электронов изученных образцов содержат одну основную линию, со стороны больших энергий связи от которой наблюдается плечо небольшой интенсивности (рис. 5). Это связано с присутствием на поверхности образцов

кислорода гидроксильных групп и воды. Величина энергии связи ~531.4 эВ относится к гидроксильным группам и мостиковым ионам кислорода преимущественно связей P–O–P при наличии определенного вклада связей P–O–Ca и P–O–

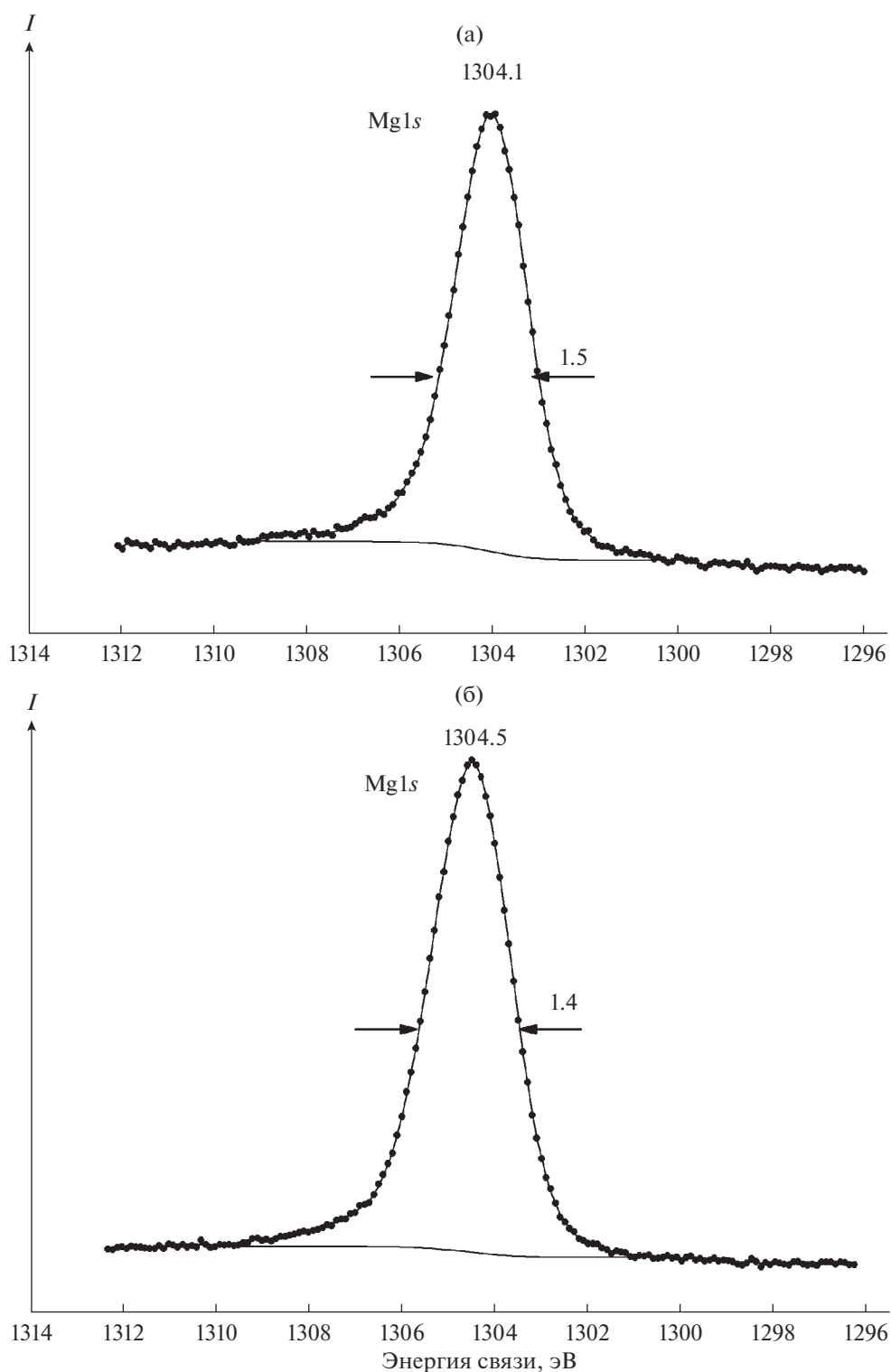


Рис. 6. РФЭС Mg1s-электронов: а – спектр недопированного ГАП, б – спектр образца с адсорбированным Mg (ГАП-12).

Mg, а величины энергии связи ~ 533.0 эВ – к воде в ГАП и адсорбированной на поверхности. Концентрация кислорода тетраэдра PO_4^{2-} и воды, отмеченная в виде суммы в табл. 2, изменяется с

увеличением адсорбции магния на ГАП. С учетом выражения

$$R_{\text{Э-О}}(\text{нм}) = 2.27 (E_b - 519.4)^{-1} \quad (1)$$

были оценены длины связей $R_{\text{Э-О}}$ (нм) элемент–кислород. Эти величины для энергий связи $O1s$ -электронов 531.4 и 533.0 эВ (см. табл. 1) соответственно равны 0.189 и 0.167 нм и характеризуют длины связей элемент–кислород на поверхности изученных образцов. Указанные значения являются усредненными для всех длин связей (P–O, Ca–O, Mg–O), присутствующих в рассматриваемых образцах. Выражение (1) получено для оксидов металлов в октаэдрическом окружении, каким является MgO с $E_b(O1s) = 530.1$ эВ (см. табл. 1). Учитывая выражение (1), для MgO можно найти, что $R_{\text{Mg-O}} = 0.212$ нм. Эта величина сравнима с суммой ионных радиусов $R(O^{2-}) = 0.136$ нм и $R(Mg^{2+}) = 0.074$ нм, равной 0.210 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена адсорбция ионов Mg^{2+} на нанокристаллах ГАП и построена ее изотерма при изменении равновесной концентрации магния от 0 до 0.35 моль/л. Для образцов, соответствующих отдельным участкам изотермы, методом РФЭС определена степень окисления элементов поверхности кристаллов ГАП с адсорбированным магнием. Проведено сравнение полученных результатов с данными изотермы адсорбции.

Результаты сравнения дали возможность предположить, что на начальном этапе адсорбции ионы магния частично замещают ионы кальция в ГАП, а меньшая часть адсорбируется в виде $MgCl_2$. С увеличением концентрации ионов магния в растворе концентрация ионов магния на поверхности растёт и соотношение между адсорбированными ионами магния и ионами в $MgCl_2$ увеличивается до 1 : 1.

Как и следовало ожидать, концентрация ионов магния на поверхности значительно меньше величин, соответствующих изотерме адсорбции. Это связано с тем, что в методе РФЭС регистрируются только те электроны, которые выходят с глубины в несколько нм, остальная часть ионов магния в объеме остается “невидимой” для этого метода.

Полученные результаты объясняют механизм сорбционного взаимодействия нано-ГАП с ионами магния в широких пределах равновесных концентраций последнего, что необходимо для создания препаратов медицинского назначения на основе ГАП и магния.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Melikhov I.V., Teterin Yu.A., Rudin V.N., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Severin A.V. X-ray Study of Nano-Dispersed Hydroxyapatite // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 1. P. 91–97.
2. Webster T.J., Massa-Schlueter E.A., Smith J.L., Slamovich E.B. Osteoblast Response to Hydroxyapatite Doped with Divalent and Trivalent Cations // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 2111–2121.
3. Narasaraaju T.S.B., Phebe D.E. Review: Some Physico-chemical Aspects of Hydroxylapatite // J. Mater. Sci. 1996. V. 3. P. 11–21.
4. Зуев В.П., Панкратов А.С., Алексеева А.Н. Применение гидроксиапатита ультравысокой дисперсности в комплексном лечении больных с переломами нижней челюсти // Стоматология. 1994. № 4. С. 31–33.
5. Janning C., Willbold E., Vogt C., Nellesen J., Meyer-Lindenberg A., Windhagen H., Thorey F., Witte F. Magnesium Hydroxide Temporarily Enhancing Osteoblast Activity and Decreasing the Osteoclast Number in Peri-implant Bone Remodeling // Acta Biomaterialia. 2010. V. 6. P. 1861–1868.
6. Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Северин А.В., Божьевольнов В.Е., Рудин В.Н. Двумернокристаллический гидроксиапатит // ДАН. 2000. Т. 373. № 3. С. 355–358.
7. Suvorova E.I., Buffat P.A. Electron Diffraction from Micro- and Nanoparticle of Hydroapatite // J. Microscopy. 1999. V. 196. № 1. P. 46–58.
8. Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709–4714.
9. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
10. Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A. X-ray Photoelectron Studies of Ca, Sr, Ba and their Oxides and Carbonates // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. V. 59. P. 111–126.
11. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012). <https://doi.org/10.18434/T4T88K>