

## Caracterização *Ab initio* de Hidroxiapatitas Mono-, Bi- e Tri-Substituídas

**Henrique Souza Marques**

**Albert F. B. Bittencourt**

**Juarez L. F. Da Silva**

Avenida Trabalhador São-carlense, 400, 13566-590 - São Carlos - SP – Brasil, IQSC/USP

hesomarques@usp.br

### Motivação

A Hidroxiapatita estequiométrica (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , Ca/P=1.67) é um hidroxifosfato de cálcio comumente utilizado em áreas biomédicas, como a odontologia e ortopedia.<sup>1</sup> Recentemente, a hidroxiapatita sintética vem sendo investigada como um possível sítio de adsorção para a catálise em algumas reações,<sup>2,3,4</sup> particularmente na conversão de metano em substâncias de maior valor agregado, como o metanol, que é de particular interesse do Grupo QTNano. Além disso, foi descoberto que substituições iônicas na HAp *bulk* tem um significante impacto nas características mecânicas, eletrônicas e estruturais, resultando no surgimento de novos materiais com ampla variedade de possíveis aplicações.<sup>5</sup>

### Objetivos

Apesar de recentes esforços para estudar os efeitos dos substituintes iônicos nas propriedades físico-químicas da HAp, uma compreensão atomística dos fatores que levam a mudanças nas propriedades cristalinas permanece insatisfatória. No presente estudo, nós usamos cálculos *ab initio* para caracterizar a fase *bulk* hexagonal de HAp mono-, bi- e tri-substituídas.

### Métodos e Procedimentos

Todos os cálculos foram realizados utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) spin-polarizada implementada no software Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP),<sup>6</sup> com o funcional de troca-correlação semi-local Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).<sup>7</sup> A

energia de corte das ondas planas de 548.660 eV e a malha de pontos  $\mathbf{k}$  de  $2 \times 2 \times 3$  foram determinadas após testes de convergência sistemáticos, sendo empregados para todos os cálculos. Todos os átomos e parâmetros de rede foram relaxados através do algoritmo do gradiente conjugado (GGA). O critério de convergência para a energia total foi configurado em  $10^{-5}$  eV, além de 0,025 eV/Å em cada átomo para a convergência das forças. Somente elementos com mesmo número de valência que os átomos na HAp na fase de *bulk* foram escolhidos como substituintes iônicos.

### Resultados

De um ponto de vista energético, 17 *bulks* dos 72 sistemas analisados com momento magnético nulo se mostraram mais estáveis que a HAp não-substituída. A configuração mais estável foi  $\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)\text{F}_2$ , com uma energia de coesão de -6,04 eV. Além disso, foi encontrado que o tamanho do íon afeta os parâmetros de rede das células unitárias: raios iônicos grandes, como  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , aumentaram os valores dos vetores  $a_0$  e  $c_0$ , resultando em um aumento do volume da célula. Contrariamente, íons menores como o  $\text{Mg}^{2+}$  reduziram o tamanho dos parâmetros de rede

### Conclusões

Cálculos de DFT foram utilizados nesse estudo para caracterizar as propriedades de hidroxiapatitas mono-, bi- e tri-substituídas. A análise do momento magnético total releva que alguns substituintes iônicos podem produzir HAp *bulks* com momento magnético diferente

de zero. De um ponto de vista energético, a fase bulk tri-substituída  $\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)\text{F}_2$  é a mais estável entre todas as configurações avaliadas.

Além disso, é mantida a proporcionalidade entre o tamanho dos íons e o tamanho dos vetores de rede.

## Referências Bibliográficas

1. Cacciotti, I. *Int J Applied Ceramic Technology* **2019**, 16, 1864–1884.
2. Ishisone, K.; Jiraborvornpong, N.; Isobe, T.; Matsushita, S.; Wakumura, M.; Oshikiri, M.; Nakajima, A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 264, 118516.
3. Ishisone, K.; Isobe, T.; Matsushita, S.; Wakumura, M.; Oshikiri, M.; Nakajima, A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, 283, 119658.
4. Bittencourt, A. F. B.; Mendes, P. C. D.; Valenca, G. P.; Silva, J. L. F. D. *Physical Review Materials* **2021**, 5.
5. Jiang, Y.; Yuan, Z.; Huang, J. *Materials Technology* **2020**, 35, 785–796.
6. Kresse, G.; Furthmüller, J. *Physical Review B* **1996**, 54, 11169–11186.
7. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3865–3868.