Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Estudo da estrutura eletrônica da Hidroxiapatita e Carboapatita do tipo B

Patricia Granzotto Antunes

Tese de Mestrado

Rio de Janeiro - 2002

Aos meus Pais, pela oportunidade
de viver todos os meus sonhos.

Agradecimentos

Palavras não podem traduzir todo o sentimento de gratidão que tenho às pessoas que colaboraram para realização deste trabalho.

Em primeiro lugar agradeço a meus pais, Dorita e Orestes, e as minhas irmãs que me apoiaram em todos os momentos e me incentivaram a lutar pelos meus ideais. Guga, aquele período em Florianópolis foi crucial para que este trabalho pudesse ser concluído. Obrigada por estarem sempre do meu lado.

A minha orientadora, Joice Terra, por sua paciência, dedicação, estímulo, amizade e compreensão em todos os momentos. A Diana J. R. Guenzburger, Donald E. Ellis, Alexandre M. Rossi e Javier A. Gomez pela ajuda nos problemas computacionais, pelas reuniões nos seminários do grupo nos quais estudamos diversos temas que foram extremamente relevantes.

Agradecimentos especiais aos professores Suzana I. Zanette Caride, Alexander W. Smith, Anibal O. Caride, Ivan S. Oliveira Junior e José Abdalla Helayel Neto que muito contribuíram à minha formação profissional, por tudo que aprendi dentro e fora da sala de aula.

Ao CBPF pelas condições de trabalho e facilidades concedidas durante a realização desta tese.

A todos os funcionários do CBPF, especialmente a Aline, Rosa, Ramalho, Ronaldo, Socorro e Vera da biblioteca (incomodei vocês um bocado!); da secretaria da CFC e do CME, em particular, à Myrian, Ricardo, Célia e Gil, por zelar com paciência e bom humor por minha tranqüilidade em meio a tantas obrigações burocráticas.

Finalmente, agradeço aos meus amigos. Aos de sempre (que me aturam nos dias que as coisas não correm muito bem), aos da época do Fundão (foi bom reencontra-los no CBPF) e as novas amizades que aqui fiz; obrigada pelo carinho que sempre me dedicaram.

Enfim, a todos que contribuíram para o meu crescimento e amadurecimento.

Resumo

A hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6 OH_2$ é o principal constituinte mineral dos tecidos calcificados, como ossos e dentes, e um dos mais importantes biomateriais para uso médico. Os íons carbonatos participam das apatitas biológicas contribuindo para a reatividade química das apatitas aumentando a solubilidade da estrutura.

O estudo da estrutura eletrônica de um material é muito importante para melhorar nossos conhecimentos sobre as propriedades mecânicas, químicas e estruturais, sendo um valoroso complemento para os dados experimentais.

Apesar do grande número de trabalhos experimentais sobre hidroxiapatitas carbonatadas são poucos os estudos básicos envolvendo a estrutura eletrônica deste sistema.

Neste trabalho investigamos a estrutura eletrônica de três aglomerados de átomos definidos para representar a hidroxiapatita e as carboapatitas tipo B, considerando os mecanismos de substituição

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow \square_{Ca} + CO_3^{2-} + \square_{OH}$$

e de formação

$$CO_3^{2-} \xrightarrow{\gamma} CO_2^- + O^-.$$

Utilizamos o Método Variacional Discreto (DVM) na aproximação da densidade local e calculamos as populações de Mulliken, densidade de estados parciais, mapas de contorno de cargas e ordem de ligação para aglomerados de hidroxiapatitas e carboapatitas.

Abstract

Hydroxyapatite is the main mineral constituent of the calcified woven, like bones and teeth, and it's one of most important biomaterials for medical proposes. The carbonate ions participate in biological apatites contributing for apatites chemical reactivity, increasing the solubility of the structure.

The study of the electronic structure of the material is important to their to improve our knowledge about the chemical, mechanical and structural proprieties and will be a valuable compliment to the experimental data.

In the spite of several experimental works about this carbonate, just a few studies have been done involving the electronic structure of that system. In this work we investigate the electronic structure of three clusters defined to represent hydroxyapatite and carbonated apatites, considering the mechanisms of substitution

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow \square_{Ca} + CO_3^{2-} + \square_{OH}$$

and of formation

$$CO_3^{2-} \xrightarrow{\gamma} CO_2^- + O^-.$$

by using a self-consistent density-functional discrete-variational method. Calculations are reported for Mulliken populations, analysis of density and bond distributions, charge density maps and density of states.

Conteúdo

Dedicatória ii

Agradecimentos iii

Resumo iv

Abstract v

1 Introdução 9

2 Hidroxiapatita 12
2.1 Composição Química 13
2.2 Estrutura Cristalina da Hidroxiapatita 14
2.3 Carboapatita do tipo B (Cap-B) 24

3 Método Variacional Discreto 33
3.1 Fundamentos do Método 33
3.2 Método de Integração Diophantine 36
3.3 Aproximação LCAO 40
3.4 Ordem de ligação e Análise Populacional 43
3.5 Densidade Modelo e Potencial Modelo 48
3.5.1 Aproximação de Carga Autoconsistente - SCC 49
3.5.2 Expansão em Multipolos - SCM 50
3.6 Condição de contorno para o aglomerado 54
3.7 Densidade de Estados - DOS 55

4 Resultados 57
4.1 Introdução 57
4.2 Detalhes dos cálculos 59
4.3 Estrutura Eletrônica da Hidroxiapatita pura e Carboapatita do tipo B . . . 69

4.4 Estrutura Eletrônica da Carboapatita do tipo B com o radical CO_2^- 77

5 Considerações Finais **83**

Bibliografia **86**

Lista de Tabelas

2.1 Coordenações, propriedades de simetria e parâmetros de rede da Hap [45]. 23
2.2 Razão Ca / P. 28
2.3 Parâmetros de rede. 30
2.4 Posições fracionárias dos 44 átomos da célula unitária da Hidroxiapatita [1]. 31

4.1 Informações sobre a estrutura do íon CO_3^{2-}. 64
4.2 Configurações atômicas e cargas dos átomos da Hap usadas nas funções de base [22, 44]. 67
4.3 Cargas Q sobre os aglomerados, cargas sobre o "embedding" e número de elétrons no cálculo autoconsistente. 68
4.4 Populações atômicas de Mulliken e cargas obtidas dos aglomerados Hap-84 e Cap-B80 para os radicais PO_4 e CO_3. 70
4.5 Cargas e populações atômicas de Mulliken para os íons O e H nos aglomerados Hap-84 e Cap-B80. 71
4.6 Distâncias (r) e orientações (θ_N) para os grupos equivalentes de prótons e núcleos de fósforo interagindo com os radicais CO_2^-. 79
4.7 Populações de Mulliken CO_2^-. 81

Capítulo 1

Introdução

A maior motivação para uma pesquisa científica é melhorar a qualidade de vida dos seres humanos. Neste trabalho estudamos a hidroxiapatita que é de grande interesse científico (nas ciências médicas e de materiais), pois as hidroxiapatitas além de serem constituintes minerais dos tecidos duros, como ossos e dentes, também podem ser utilizadas como biomateriais e como controladores da poluição ambiental.

De 30 a 70% da massa orgânica dos ossos são hidroxiapatitas [1], [2]. No esmalte dentário 95% de seu peso é hidroxiapatita [3], [2]. As hidroxiapatitas sintéticas possuem as propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, isso permite que ela seja usada como substituta do osso humano em implantes e próteses [2]. O esmalte dentário tem sido extensivamente estudado devido aos custos econômicos e sociais relativos ao tratamento das cáries dentárias.

A cárie é uma doença infecciosa que ocorre, pela desmineralização do esmalte, por ácidos produzidos na fermentação dos carboidratos pela placa bacteriana na superfície dos dentes; e é influenciada pelos efeitos da salivação. A observação precoce da cárie no esmalte desmineralizado é de profunda importância, pois nesta fase é possível reverter a lesão pela remineralização do dente. No estágio inicial das cáries, ocorre a perda de carbonato e magnésio e, a concentração de fluorídos aumenta na lesão. Portanto o estudo das hidroxiapatitas é de vital importância para a solução deste problema.

Ainda na área odontológica, a hidroxiapatita é usada, após a restauração ou remoção

dentária, para evitar a perda óssea. Pinos de titânio revestidos por hidroxiapatita podem ser usados em implantes para a substituição da raiz [2].

No tratamento de tumores, a hidroxiapatita é usada como suporte de ação prolongada. Ou seja, drogas anticancerígenas são introduzidas em blocos de hidroxiapatita porosa permitindo que o tratamento da doença seja realizado com a liberação gradual da droga no organismo [4]. Quando o câncer é ósseo é possível ainda combinar o tratamento do tumor com a substituição do osso doente [5].

Biomateriais são materiais planejados para substituir partes do corpo e permitir a recuperação de funções biológicas paralisadas devido a doenças ou acidentes. As características necessárias para que esses materiais exerçam essas funções são: a biocompatibilidade, que é a aceitação do biomaterial pelo corpo, e a biofuncionalidade, que representa a habilidade do material desempenhar a função planejada.

Em ortopedia, há o interesse de usar hidroxiapatitas como revestimento de próteses metálicas fazendo a interface entre o material implantado e o tecido vivo [4], uma vez que elas são biocompatíveis e biofuncionais.

A concentração de metais pesados é grande em áreas populosas e desenvolvidas devido a poluição atmosférica e outros fatores não param de aumentar. Conseqüentemente, a chance deste elemento alcançar a cadeia alimentar também aumenta. Há metais muito tóxicos e nocivos à população. Existem várias técnicas para tratamento e despoluição da água e de solos contaminados [6]. Estes tratamentos além de caros, muitas vezes acabam devastando o meio ambiente de outras formas. Como a hidroxiapatita é um regulador da concentração de cálcio, fósforo e chumbo no meio ambiente [1], este material pode ser usado com baixo custo na remoção de chumbo em solos e águas contaminadas [2].

As hidroxiapatitas vem sendo estudadas para agirem como catalisadores na decomposição de compostos orgânicos clorados excretados pelas indústrias metalúrgicas e também pela incineração de lixo industrial [2, 6]. Elas são catalisadores efetivos para a desidratação e desidrogenação de álcoois primários a altas temperaturas para aldeídos e cetonas [7].

Ou seja, o estudo das hidroxiapatitas pode ser de extrema importância para nossas vidas.

Devido a facilidade de substituições que envolvem as hidroxiapatitas é necessário ter uma definição clara do tipo de aglomerado que se está analisando. O modelo de aglomerados é um dos modelos mais populares usados em estudos teóricos de estado sólido. Uma molécula é rodeada por outras moléculas, geometricamente arranjada de acordo com a simetria do grupo espacial.

Estudar a estrutura eletrônica de um determinado material é muito importante para melhorar o nosso conhecimento das propriedades mecânicas, químicas e estruturais sendo um valoroso complemento para os dados experimentais.

Nós estudamos aglomerados de hidroxiapatita com 84 átomos o Hap-84, aglomerados de carboapatita com 79 e 80 átomos chamados respectivamente de Cap-B79 e Cap-B80. A descrição detalhada de cada aglomerado será feita no capítulo 4. Para estes aglomerados foram feitos dois tipos de cálculos, SCC e SCM, descritos no capítulo do método.

Este trabalho está descrito da seguinte forma:

No capítulo 2 primeiro descrevemos a hidroxiapatita, para a seguir chegarmos ao material que nos interessa, a carboapatita do tipo B. Aqui também mostramos os parâmetros por nós escolhidos neste estudo, pois certos aspectos interferem diretamente na composição e estrutura das carboapatitas e estas dependem estritamente das condições de preparação. Para o estudo teórico isto também é de suma importância, uma vez que vamos confrontar nossos dados com dados experimentais.

O capítulo 3 descreve o Método Variacional Discreto. Este é um assunto muito extenso, que já foi amplamente discutido. Para referências mais completas veja [8], [9] e [10].

No capítulo 4 descrevemos os grupos de aglomerados para então mostrar os resultados encontrados para o cálculo das propriedades do material e fazemos uma discussão sobre estes resultados.

E finalmente o capítulo 5 expõem as principais conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Hidroxiapatita

O nome "apatita" é dado ao grupo de minerais cuja fórmula química geral é:

$$M_{10}^{2+}\,(XO_4)_6^{3-}\,Z_2^{-}. \tag{2.1}$$

onde as ocupações dos sítios M, X, e Z são discutidas na próxima seção.

As apatitas formam uma vasta gama de soluções sólidas; variações consideráveis de apatitas podem originar-se por substituições iônicas [11]. Entre as apatitas, a hidroxiapatita (Hap), focalizada nesta tese,

$$Ca_{10}\,(PO_4)_6\,(OH)_2 \tag{2.2}$$

é um material cientificamente importante [12]. Como componente mineral básico dos tecidos duros tais como osso, esmalte dentário, etc, a Hap tem sido intensamente estudada e usada no reparo, reconstrução e troca de partes doentes ou danificadas do corpo humano, tornando-se nos dias atuais um dos mais importantes biomateriais cerâmicos [2, 4, 5]. Além disso, devido a sua propriedade "cation-exchange", a Hap pode ser usada para

tratamento e confinamento de lixo industrial e nuclear, assim como a implantação de íons metálicos pode torná-la um material cataliticamente ativo [1, 2].

Neste capítulo discutiremos a composição química, a estrutura cristalina e os desvios da fórmula ideal (eq. 2.2) da Hap.

2.1 Composição Química

A fim de obter uma compreensão clara e precisa da Hap, a descrição da composição do grupo das apatita em geral é bastante útil. Como foi comentado acima, as apatitas formam uma família de soluções sólidas com fórmula química dada pela eq. 2.1. Estas apatitas são freqüentemente não estequiométricas, ou seja, 1 mol de apatita pode conter menos de 10 moles de íons metálicos nas posições M^{2+} e menos de 2 moles de ânions nas posições Z^{-}. No entanto, o número de moles nas posições $(XO_4)_6^{3-}$ é sempre 6. Os íons M^{2+} (eq. 2.1) são cátions duplamente carregados tais como Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{2+} e Pb^{2+}. O radical $(XO_4)^{3-}$ pode ser do tipo $(PO_4)^{3-}$, $(AsO_4)^{3-}$, $(VO_4)^{3-}$, $(CrO_4)^{3-}$ e $(MnO_4)^{3-}$ [13] - [20], enquanto os íons monovalentes Z^{-} são F^{-}, $(OH)^{-}$, Cl^{-}, Br^{-} e C_2^{-} [21]. Entretanto, estruturas mais complexas podem ocorrer. No lugar dos ânions monovalentes, ânions bivalentes tais como O^{2-}, O_2^{2-} e CO_3^{2-} podem ocupar as posições Z^{-} [22]. Quando um ânion bivalente é trocado por dois ânions monovalentes, a neutralidade elétrica do sistema é preservada e ao mesmo tempo uma posição aniônica transforma-se em uma vacância, representada a partir de agora pelo símbolo $\square$ [23]. Podemos citar como exemplo a chamada carboapatita do tipo A, $Ca_{10}\,(PO_4)_6^{3-}\,(CO)_3^{2-}\,\square_{OH}$, onde o radical $(CO_3)^{2-}$ ocupa aproximadamente uma posição $(OH)^{-}$ na eq. 2.2, criando consequentemente uma vacância $\square_{OH}$ [24] - [38].

As posições M^{2+} da eq. (2.1) podem apresentar vacâncias parciais [25] - [28], [30]. A neutralidade elétrica da estrutura cristalina é preservada por duas modificações que podem ocorrer simultaneamente. A primeira modificação é a presença de vacâncias nas posições Z^{-} gerando uma hidroxiapatita não estequiométrica da forma $Ca_{9.8}\square_{0.2}\,(PO_4)_6\,(OH)_{1.4}\,\square_{0.6}$.

Na segunda modificação, as mesmas vacâncias originam-se devido à substituição de

algum dos radicais $(PO_4)^{3-}$ por grupos bivalentes [39], como na apatita carbonatada $Ca_8\square_2\,(PO_4)_4^{3-}\,(CO_3)_2^{2-}\,\square_2$. Esta apatita carbonatada chamada de carboapatita do tipo B (objeto de investigação desta tese) apresenta diferenças marcantes em relação a carboapatita do tipo A, onde o íon $(CO)_3^{2-}$ está localizado na posição $(OH)^-$.

Os grupos aniônicos trivalentes $(PO_4)^{3-}$ podem também ser substituídos por grupos tetravalentes tais como $(SiO_4)^{4-}$ e $(GeO_4)^{4-}$. A neutralidade elétrica é então preservada pela substituição ou vacâncias nas posições M^{2+} e Z^-. Entretanto, não se conhece apatitas com vacâncias nas posições $(XO_4)^{3-}$.

2.2 Estrutura Cristalina da Hidroxiapatita

A Hap tem estrutura hexagonal com grupo espacial $P6_{3/m}$ e parâmetros de rede $\underline{a}$=$\underline{b}$=9.432 Å, $\underline{c}$=6.881 Å determinados por Posner e outros em 1958 [40] - [43], com uma fórmula $Ca_{10}\,(PO_4)_6\,(OH)_2$ (eq. 2.2) por célula unitária. Considerando os diferentes sítios nos quais os átomos de Ca e O são encontrados, a fórmula da Hap (eq. 2.2) pode ser reescrita [44]

$$Ca(I)_4Ca(II)_6\,[PO(I)O(II)O(III)_2]_6\,(O_HH)_2\,. \tag{2.3}$$

O arranjo destes átomos sobre os planos perpendiculares ao eixo $\underline{c}$ é mostrado na figura 2.1. Os íons $(OH)^-$ e os quatro cálcios Ca(I) alinham-se ao longo de colunas paralelas ao eixo $\underline{c}$ (identificados a partir de agora de eixo-OH e eixo-Ca(I)) na razão de 1:2 através de todo o cristal, com z=0.001 e 0.499 definindo uma das colunas ou eixo-Ca(I) e z=0.501 e 0.999 definindo o outro eixo-Ca(I) (veja figura 2.1). Cada átomo de Ca(I) ao longo de uma coluna está conectado aos átomos de Ca(I) vizinhos acima e abaixo dele através de

três átomos de oxigênios localizados de um lado nos sítios O(I) e de outro lado nos sítios

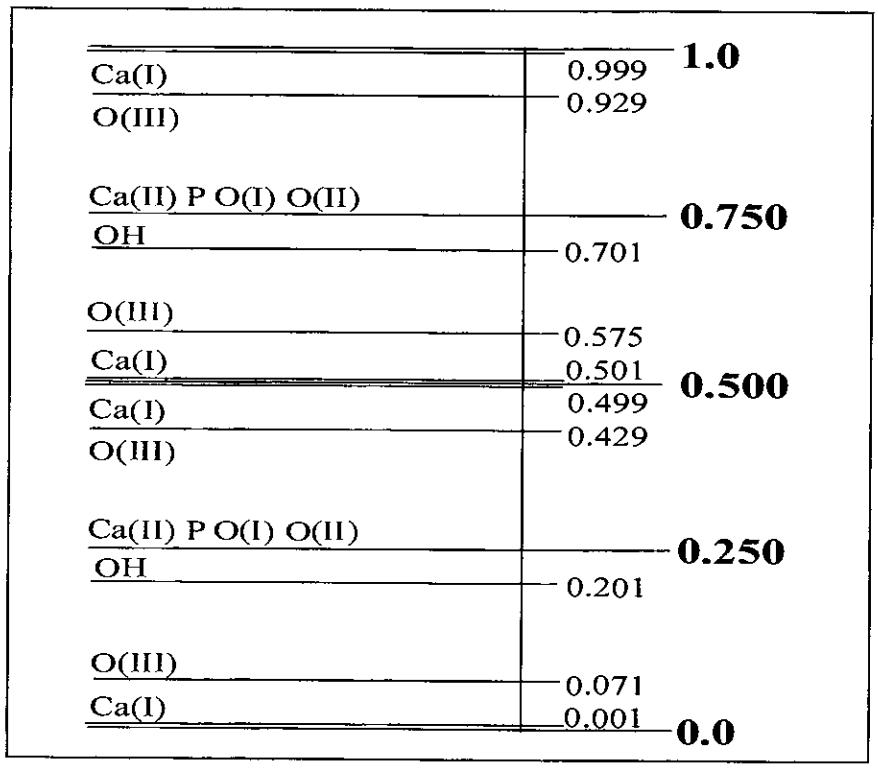

Figura 2.1: Estrutura da Hap ao longo do eixo c.

O(II). A estrutura resultante dá origem a um canal, entitulado a partir de agora de "canal-Ca(I)", cuja unidade de construção pode ser visualizada como um poliedro bipiramidal conectado pelos átomos de Ca(I), com uma base triangular ocupada por oxigênios do tipo O(I) e a outra base ocupada por oxigênios do tipo O(II). Os restantes seis cálcios, localizados nos sítios Ca(II) (veja eq. 2.3), estão associados com as duas hidroxilas na célula unitária, onde eles formam triângulos centrados e perpendiculares ao eixo-OH. A repetição deste padrão ao longo do eixo-OH define um outro canal na Hap, chamado a partir de agora de "canal-OH". Neste canal, a unidade de construção apresenta uma

geometria monopiramidal com base triangular: O_H forma o ápice do poliedro, enquanto a base é ocupada pelos três átomos Ca(II). As figuras 2.2 e 2.3 mostram os canais Ca(I) e OH vistos perpendicularmente e paralelamente ao eixo c respectivamente. As unidades estruturais destes canais são mostradas nas figuras de 2.4 a 2.7.

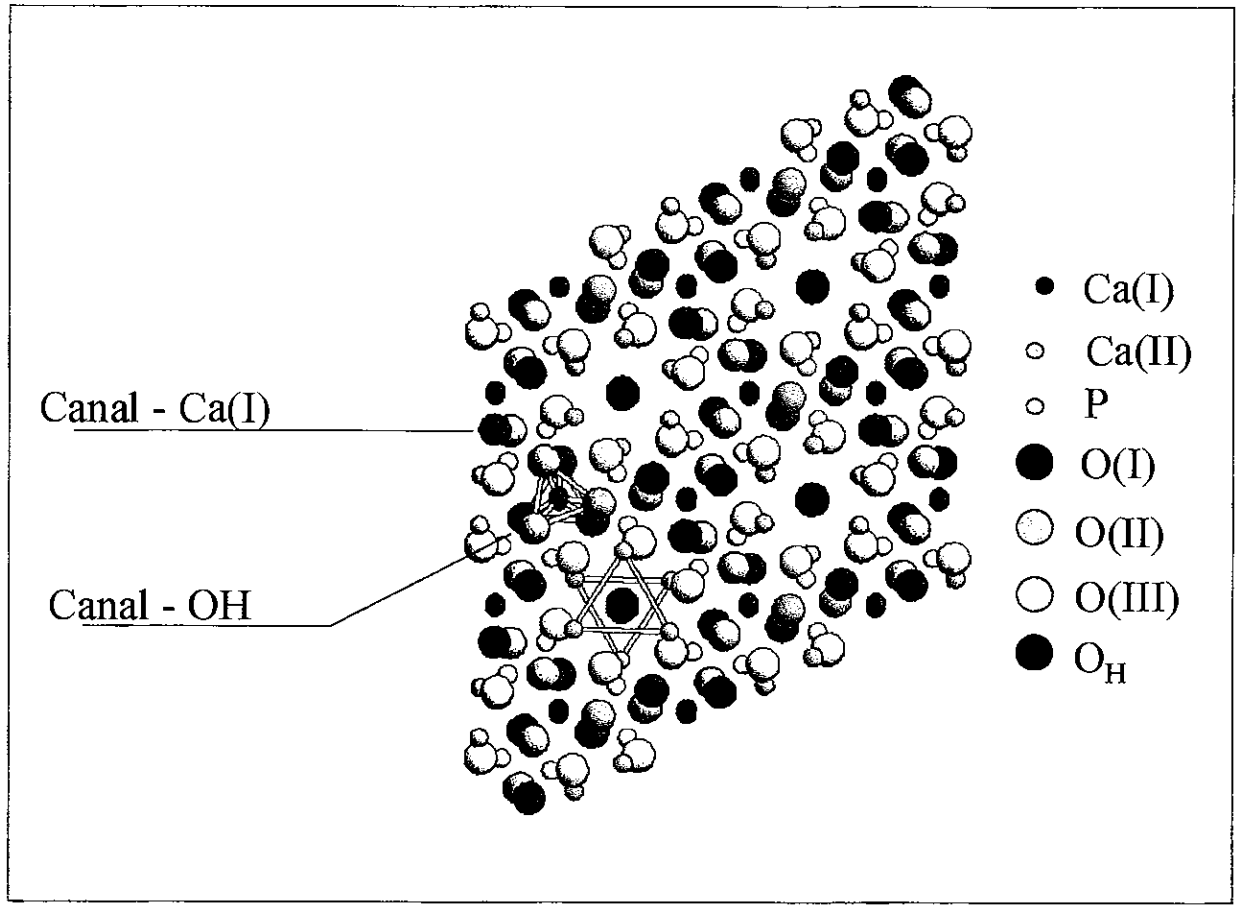

Figura 2.2: Estrutura da Hap projetada no plano x, y.

Os tetraedros de fosfato PO_4, os quais formam a unidade estrutural básica da Hap,

estão conectados por dois ou três Ca, dependendo do número de coordenação do átomo de oxigênio coordenado ao Ca. A tabela 2.1 fornece a primeira camada de coordenação de todos os sítios existentes na Hap, assim como as propriedades de simetria e parâmetros

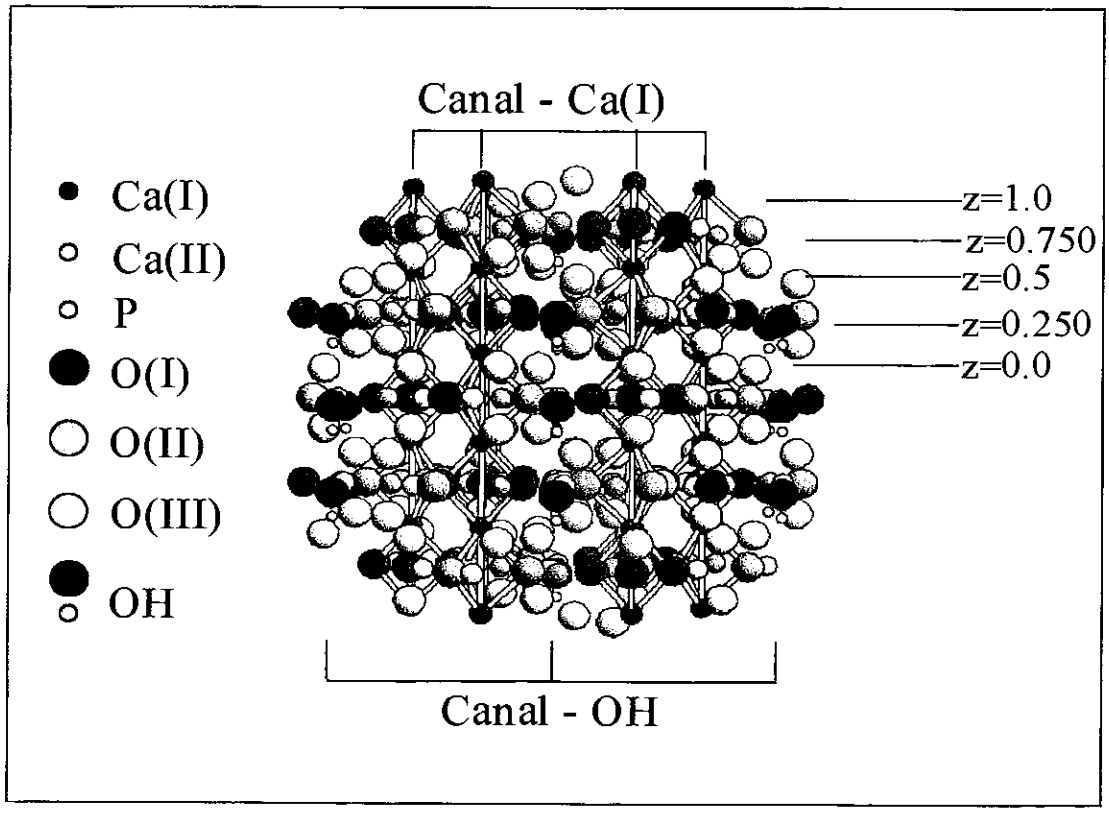

Figura 2.3: Visão frontal da Hap.

de rede segundo Kay e outros [45]; os símbolos I, II, III e o subscrito H denotam sítios não equivalentes. De fato, a primeira camada de coordenação do fosfato $(PO_4)^{3-}$ é formada por quatro átomos de Ca(I) e um de Ca(II). Mais ainda, considerando o número de coordenação dado na tabela 2.1 para o Ca em ambos os sítios I e II, podemos estabelecer

através da regra 2 de Pauling que cargas de $1.33e$ de quatro íons Ca(I) ($\cong 0.33e$ por Ca(I)), e $1.67e$ devido ao Ca(II) neutralizam completamente e exatamente a carga sobre o íons $(PO_4)^{3-}$ [46].

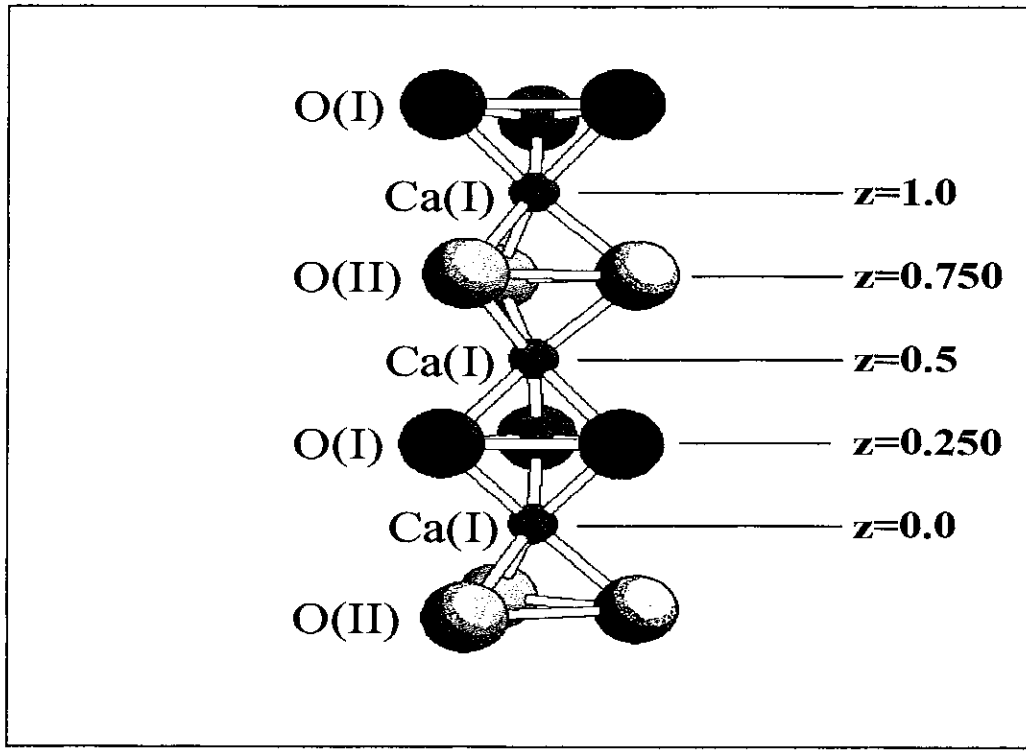

Figura 2.4: Canal do Ca I.

Finalmente, podemos visualizar o cristal Hap como uma estrutura tipo folha ("sheet") de camadas tetraédricas de PO_4. Considerando os números de coordenação dos diversos sítios do oxigênio dados na tabela 2.1, podemos ver que a conecção entre as unidades

tetraédricas PO_4 acontece através dos átomos Ca(I) e Ca(II), embora somente os átomos

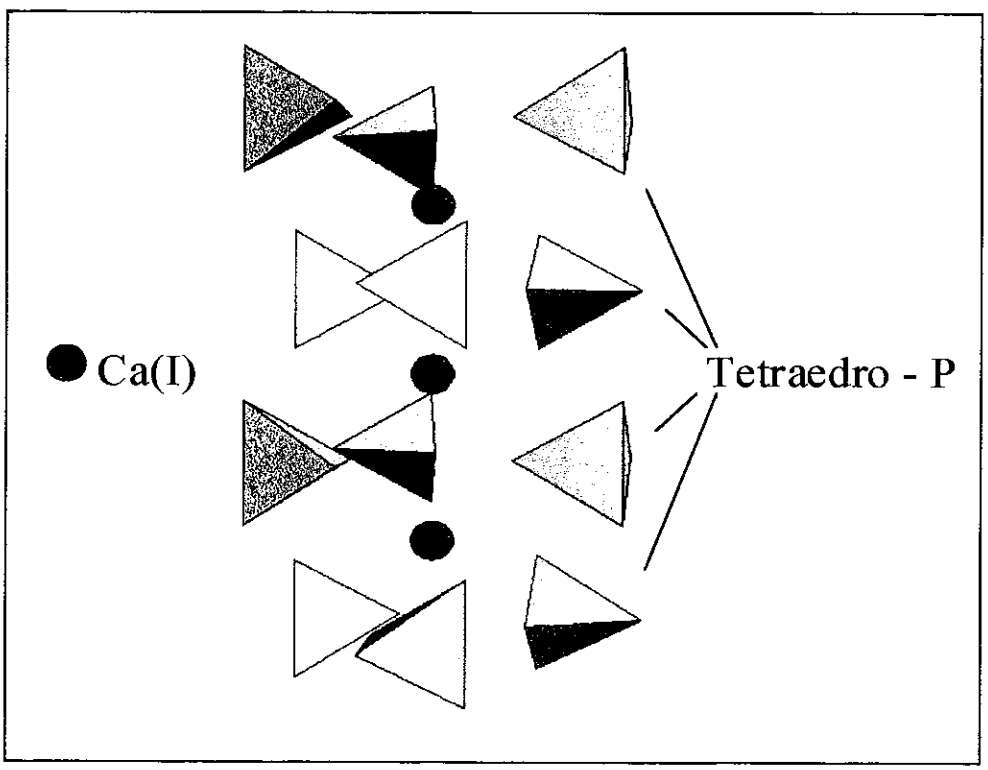

Figura 2.5: Canal do Ca I com os tetraédros de fosfato.

de Ca(I) conectem os tetraedros PO_4 pertencentes a um plano específico. Ambos os sítios de cálcio (Ca(I) e Ca(II)) podem ser considerados octaedricamente coordenados a oxigênios, apresentando contudo, características distintas. Por exemplo, o sítio de Ca(I)

é octaedricamente coordenado a três O(I) e três O(II) como mostrado na figura 2.4,

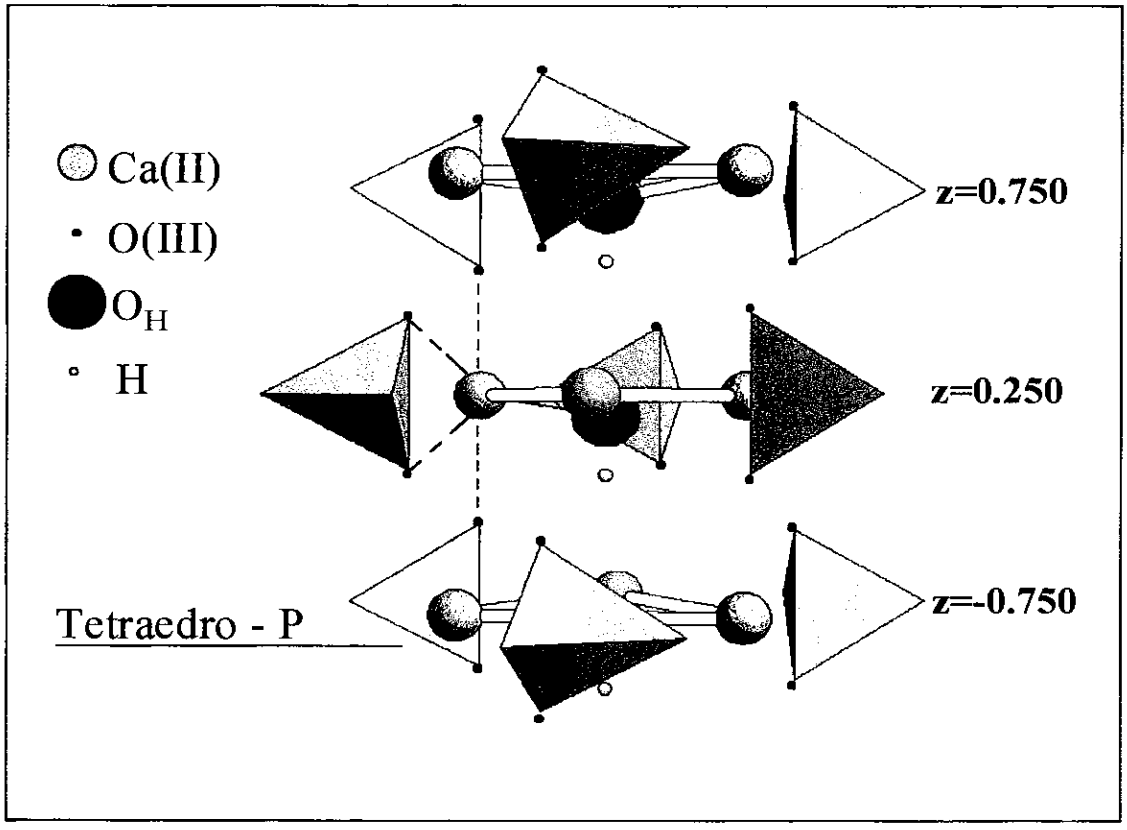

Figura 2.6: Canal do Ca II com os tetraédros de fosfato.

e conseqüentemente os átomos de Ca(I) estão coordenados a seis PO_4 como visto na figura 2.5. No caso do Ca(II), a coordenação octaédrica é preenchida por quatro átomos de oxigênios pertencentes ao sítio O(III) como ilustrado na figura 2.6 e dois oxigênios localizados nos sítios O(II) e O_H como mostrado na figura 2.7. A fim de fornecer uma distinção adicional as propriedades substitucionais dos sítios I e II dos átomos de Ca na Hap, alguns autores preferem descrever o átomo Ca(I) com a primeira camada de

coordenação constituída de 9 oxigênios (os três oxigênios adicionais são do tipo O(III) e estão à ~ 2.81 $\AA$ do Ca(I)) e o Ca(II) coordenado a 7 oxigênios (o oxigênio adicional pertence ao sítio O(I) e está localizado à ~ 2.70 $\AA$ do Ca(II)).

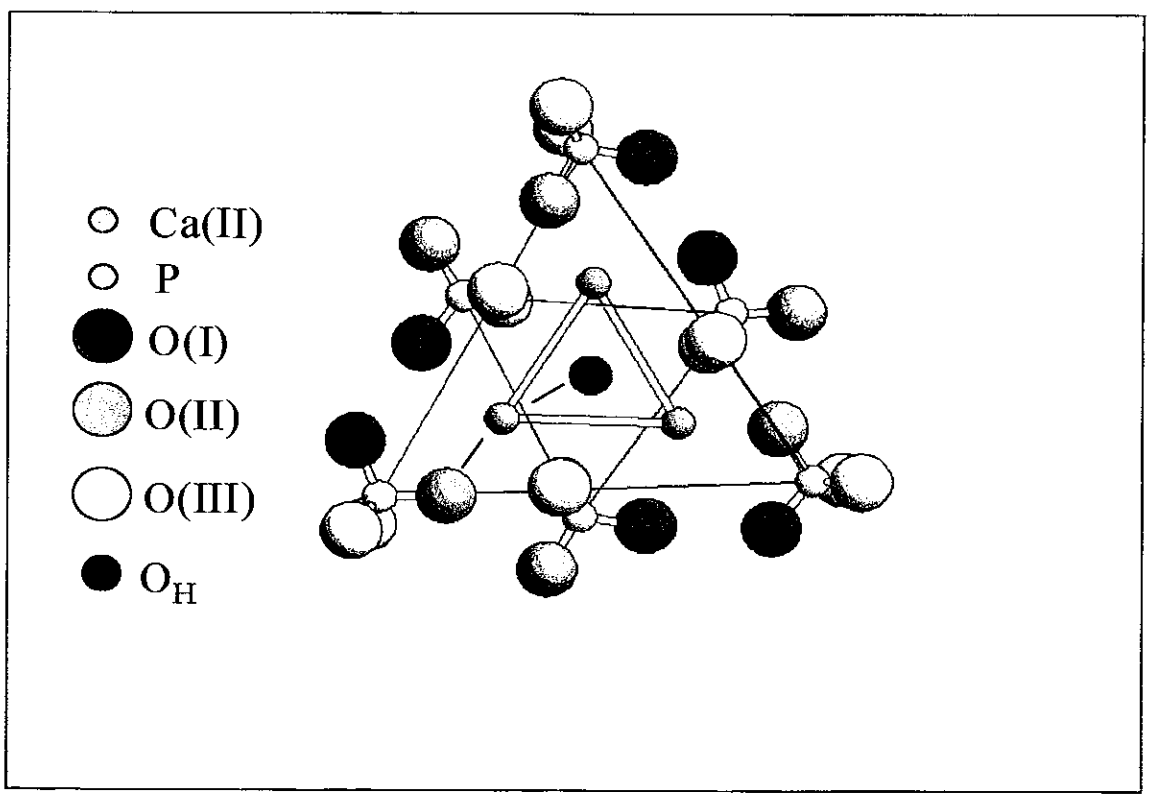

Figura 2.7: Canal da hidroxila projetado ao longo do plano x, y.

A distorção dos poliedros existentes na Hap podem ser quantificada com a expressão :

$$\triangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{R_i - \bar{R}}{\bar{R}}\right)^2, \tag{2.4}$$

onde N é o número de vértices do poliedro, R_i uma distância específica X-O (X=P, Ca(I), Ca(II)), e $\bar{R}$ a média da distância X-O no poliedro [47]. Nós encontramos $\triangle = 0.61 \times 10^{-4}$ ($\bar{R} = 1.54\,\mathring{A}$) para o tetraedro PO_4, $\triangle = 0.81 \times 10^{-4}$ ($\bar{R} = 2.434\,\mathring{A}$) para o octaedro centrado no Ca(I), e $\triangle = 8.65 \times 10^{-4}$ ($\bar{R} = 2.42\,\mathring{A}$) para o octaedro centrado no Ca(II). Logo, o octaedro centrado no Ca(I) e o tetraedro PO_4 tem grau similar de distorção, enquanto o octaedro centrado no Ca(II) é consideravelmente mais distorcido. De fato, $\triangle$(Ca(II)) é cerca de onze vezes maior do que $\triangle$(Ca(I)), embora as médias $\bar{R}$ sejam da mesma ordem de grandeza.

Tabela 2.1: Coordenações, propriedades de simetria e parâmetros de rede da Hap [45].

Átomo	Átomo Coordenante	Número de Coordenações	Distâncias atômicas (Å) e ângulos O - M - O
Ca(I)	3 O(I), 3 O(II)	6	Ca(I) - O(I) $\cong$ 2.41 Ca(I) - O(II) $\cong$ 2.45 O(I) - O(I) $\cong$ 3.02 O(II) - O(II) $\cong$ 2.93 Ca(I) - Ca(I) $\cong$ 3.43 O(I) - Ca(I) - O(I) $\cong$ 76 ° O(III)B - Ca(II) - O(III)B $\cong$ 75 °
Ca(II)	O(II), 4 O(III), O_H	6	Ca(II) - O(II) $\cong$ 2.36 Ca(II) - $O_H \cong$ 2.39 Ca(II) - O(III) $\cong$ 2.36, 2.51 Ca(II) - Ca(II) $\cong$ 4.09 $O(III)_A$ - Ca(II) - $O(III)_A \cong$ 140 ° $O(III)_B$ - Ca(II) - $O(III)_B \cong$ 58 ° $O(III)_A$ - Ca(II) - O(II) $\cong$ 86 ° $O(III)_B$ - Ca(II) - O(II) $\cong$ 75 °
P	O(I), O(II), 2O(III)	4	P - O(I) $\cong$ 1.54 P - O(II) $\cong$ 1.55 P - O(III) $\cong$ 1.52 O(I) - O(II) $\cong$ 2.55 O(I) - O(III) $\cong$ 2.52 O(II) - O(III) $\cong$ 2.46, 2.48 O(III) - O(III) $\cong$ 2.44 O(I) - P - O(II) $\cong$ 111 ° O(I) - P - O(III) $\cong$ 108 ° O(II) - P - O(III) $\cong$ 111 ° O(III) - P - O(III) $\cong$ 107 °
O(I)	P, 2Ca(I)	3	
O(II)	P, 2Ca(I), Ca(II)	4	
O(III)	P, 2Ca(II)	3	
OH	3Ca(II), H	4	
grupo espacial	Hexagonal P $6_{3/m}$	$\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	$a = b = 9.432$ $c = 6.881$

2.3 Carboapatita do tipo B (Cap-B)

Os cálcio-fosfatos formando a fase inorgânica dos tecidos calcificados dos mamíferos são estruturalmente descritos pela hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Estudos usando técnicas espectroscópicas como difração de raio-X e infravermelho mostram que os tecidos calcificados mineralizados podem estar relacionados à hidroxiapatitas não estequiométricas contendo íon carbonatado $(CO_3)^{2-}$ [48], [37]. A qualidade de não estequiometria é devido principalmente a perdas iônicas como a deficiência em cálcio e/ou à substituições iônicas como mencionado na seção anterior. As impurezas mais abundantes encontradas na Hap são os íons carbonatados que podem substituir os grupos de hidroxila (OH^-) e fosfato $(PO_4)^{3-}$ na Hap dando origem as chamadas carboapatitas do tipo A (Cap-A) e B (Cap-B). As carboapatitas sintéticas são classicamente usadas como modelos estruturais nos processos de crescimento e dissolução de cristais biológicos devido principalmente as seguintes propriedades [49]:

i) a presença dos íons carbonatados $(CO_3)^{2-}$ na rede da Hap induz desordens estruturais. Tais defeitos cristalográficos podem favorecer a nucleação da apatita biológica.

ii) a presença dos íons carbonatados aumentam a solubilidade da amostra, ou seja mais íons de cálcio e fosfato estão disponíveis para calcificação posterior, ou mineralização biológica [50].

iii) como um efeito colateral, o aumento da solubilidade da carboapatita pode favorecer a formação de ligações químicas mais fortes entre o metal e a apatita biológica.

Tais propriedades conferem as carboapatitas potencialidades clínicas importantes. De fato, esse material tem sido intensamente estudado para ser usado como rotina na restauração óssea e no revestimento de implantes metálicos por ortopedistas e dentistas; curiosamente somente as apatitas sintéticas não carbonatadas são atualmente empregadas para este fim. Além disto, como existe uma correlação entre a quantidade e a localização dos íons carbonatados na rede da Hap e o processo de desmineralização dos tecidos calcificados [51], um estudo teórico sobre incorporação do $(CO_3)^{2-}$ na Hap é muito importante do ponto de vista médico.

Os carbonatos nas apatitas biológicas ocorrem principalmente mas não exclusivamente nos sítios B. Por exemplo, estudos mostram que a fração densa do esmalte dentário humano apresenta 11% do íons $(CO_3)^{2-}$ localizados no sítio A [52]. Outros estudos [53, 54] sugerem a possibilidade da passagem de íons $(CO_3)^{2-}$ de um sítio para o outro no esmalte dentário. Por esta razão , numerosas pesquisas tem sido feitas para investigar como certos aspectos da composição e da estrutura das carboapatitas sintéticas, ou seja a escolha do sítio (A, B ou ambos) e mecanismos de balanceamento de cargas [35], dependem estritamente das condições de preparação , por exemplo, excesso de íons de fosfato e cálcio no meio reacional, a concentração de $(CO_3)^{2-}$, pH e a presença ou não de amônia. A seguir discutiremos alguns destes tópicos []. Embora interessados na Cap-B incluiremos algumas informações sobre a Cap-A, necessárias em discussões futuras.

O mecanismo para substituição do $(OH)^-$ pelo $(CO_3)^{2-}$ na formação da Cap-A é bem conhecido. Neste processo, cada grupo $(CO_3)^{2-}$ substitui uma hidroxila e cria uma vacância no sítio da hidroxila adjacente ($\square_{OH}$), segundo o mecanismo proposto por Driessens e outros [55]

$$2\,(OH)^- \;\rightarrow\; CO_3^{2-} + \square_{OH}, \tag{2.5}$$

resultando na estequiometria $Ca_{10}\,(PO_4)_6\,(CO_3)_x\,(OH)_{2-2x}$. Conseqüentemente a Cap-A

permite apenas um íon $(CO_3)^{2-}$ por célula unitária.

Por outro lado, os mecanismos propostos na literatura para a formação da Cap-B, ou seja a substituição do íons fosfato $(PO_4)^{3-}$ pelo íon $(CO_3)^{2-}$ na presença ou não de íons Na^+, são numerosas e inconsistentes [26, 55, 56]. Tal variabilidade pode ser atribuída a diferença inerente entre os métodos utilizados na preparação das amostras [58]. Entretanto, baseados em argumentos geométricos e eletrostáticos, teoricamente três mecanismos fundamentais de substituição podem ser considerados na incorporação do $(CO_3)^{2-}$ no sítio B da Hap. São eles:

$$\begin{aligned} \text{I)} \quad Ca^{2+} + PO_4^{3-} + OH^- &\Leftrightarrow \square_{Ca} + CO_3^{2-} + \square_{OH} \\ \text{II)} \quad PO_4^{3-} &\Leftrightarrow CO_3^{2-} + OH^- \\ \text{III)} \quad Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} &\Leftrightarrow \square_{Ca} + 2CO_3^{2-}, \end{aligned} \tag{2.6}$$

sendo a estequiometria para a Cap-B:

$$Ca_{10-x+u}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x+2u} \tag{2.7}$$

com $0 \leq x \leq 2$ e $0 \leq u \leq x$. Os mecanismos de substituição I, II e III são respectivamente obtidos para $u = 0$, $u = x$ e $u \neq 0$ [59]. Observe que no mecanismo I para x=2 obtemos o máximo teórico de íons $(CO_3)^{2-}$ por célula unitária.

O mecanismo de substituição I implica, de fato, na criação de três vacâncias: além das vacâncias de $\square_{Ca}$ e $\square_{OH}$ temos a vacância no sítio de um oxigênio do fosfato criado pela substituição do íons PO_4 pelo CO_3. Baseados no conceito que estas três vacâncias devem estar tão próximas quanto possível, é proposto que este aglomerado de vacâncias seja formado pelos sítios O(III), Ca(II) e OH [12]. Este modo de aglomeração requer que o íon $(CO_3)^{2-}$ ocupe uma face do tetraedro do PO_4. Tem sido proposto que a água intersticial

da Cap-B poderia estar localizada no aglomerado de vacâncias nos sítios O(III), Ca(II) e OH. Foi observado perda de água abaixo de 400°C e que tal perda aumenta com o aumento da concentração do $(CO_3)^{2-}$ [12].

O mecanismo de substituição II requer a inexistência de vacâncias, ou seja o íon $(CO_3)^{2-}$ acompanhado por um íon OH^- substitui o íon $(PO_4)^{3-}$. Este mecanismo tem sido usado para explicar o excesso de íons de F^- na carboapatita do tipo B, ou seja a fórmula da equação 2.7 com F no lugar de OH.

Os mecanismos de substituição I e II são aceitos como predominantes para a incorporação do $(CO_3)^{2-}$ na Hap. Dependendo das condições de preparação mencionadas acima, ou um ou outro destes dois mecanismos é dominante.

A partir dos mecanismos propostos para a formação das carboapatitas A e B (eq. 2.5 e 2.6), podemos observar que a razão Ca/P na Cap-A e na Cap-B formada segundo o mecanismo II é igual ao da Hap (eq. 2.2), ou seja teoricamente Ca/P = 1.67. Por outro lado, na Cap-B associada ao mecanismo I, podemos constatar que a razão Ca/P cresce com a concentração do íon carbonato $(CO_3)^{2-}$ até o valor máximo formal de Ca/P = 2.

Com o objetivo de ilustrar a discussão acima, apresentamos a seguir os resultados experimentais obtidos por Schramm e outros [20] na caracterização estrutural das amostras sintéticas de hidroxiapatita e carboapatitas Schramm. Vale a pena mencionar que utilizamos os resultados experimentais obtidos por especroscopia ENDOR na amostra de Cap-B [19].

A tabcla (2.2) mostra os resultados da razão Ca/P obtidos através da análise química elementar das amostras Hap, Cap-A e Cap-B.

Observamos que a Hap possui uma razão igual a 1.62. Este valor é menor que aquele encontrado na Hap estequiométrica (Ca/P = 1.67) (veja a eq. 2.2), indicando que esta amostra possui uma pequena deficiência de Ca. A Cap-A apresenta razão igual a da Hap, como esperado, enquanto que a Cap-B possui razão Ca/P igual a 1.93, indicando a existência de vacância de Ca, ou seja, que o mecanismo de substituição I é predominante nesta amostra. Além disto, considerando a estequiometria da eq. 2.6, obtemos x=1.7, ou

Tabela 2.2: Razão Ca / P.

AMOSTRA	Ca / P
Hap	1.62
Cap-A	1.61
Cap-B	1.93

seja muito próximo do valor máximo (= 2) de íons $(CO_3)^{2-}$ por célula unitária.

A caracterização via infravermelho apresenta bandas de freqüência características do tipo de substituição de grupos carbonatados na estrutura da hidroxiapatita como visto na figura 2.8 [20]. Uma evidência adicional da predominância do mecanismo I na amostra da Cap-B é a intensidade da banda da hidroxila localizada a 3570 cm $^{-1}$ (não mostrada na figura) que cai a zero quando x aproxima-se de dois na eq. 2.6.

A caracterização através da difratometria de raio-X mostra alguns deslocamentos dos picos em relação ao espectro da Hap, refletindo uma variação nas dimensões da célula unitária devido a incorporação do íon carbonato $(CO_3)^{2-}$; é observado que ambos os parâmetros de rede variam linearmente com a quantidade do íon carbonatado. No caso da Cap-B o eixo a decresce sistematicamente e o eixo c aumenta com o aumento da quantidade de $(CO_3)^{2-}$ [60]. Por outro lado, a substituição do íon OH pelo $(CO_3)^{2-}$ na Cap-A causa uma expansão da dimensão do eixo a e uma discreta contração da dimensão do eixo c. Os parâmetros de rede das amostras Hap e carboapatitas A e B são dados na tabela 2.3 [20]. Como a Hap, as carboapatitas A e B tem estrutura hexagonal e portanto

os eixos a e b são iguais.

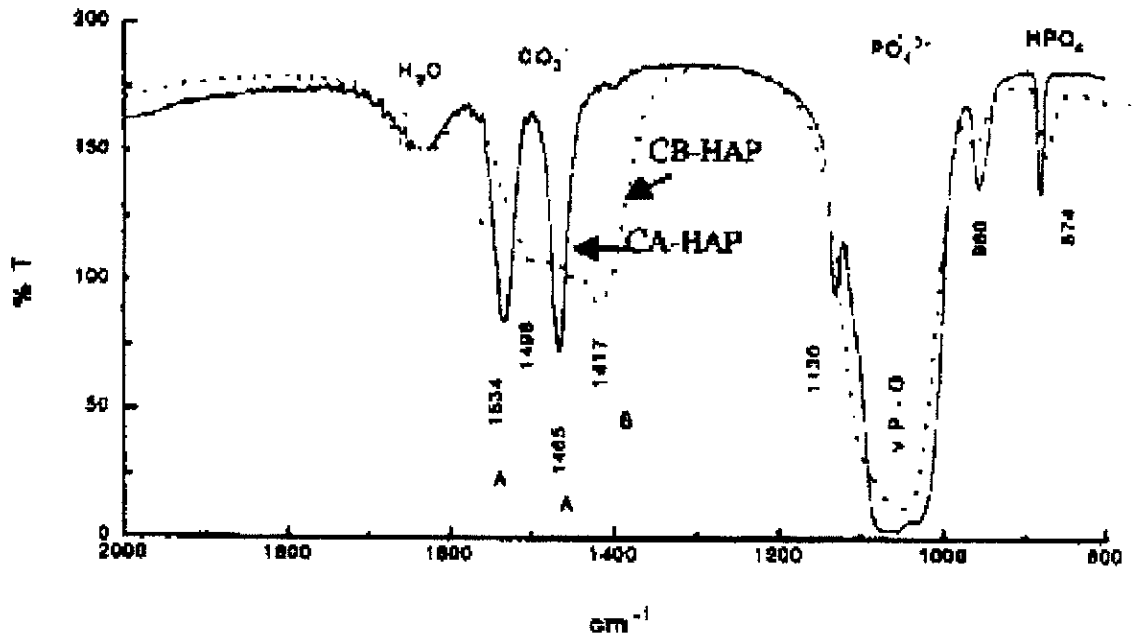

Figura 2.8: Espectro de infravermelho de amostras de Cap-A e Cap-B [20].

Os parâmetros de rede utilizados nesta tese para construir a hidroxiapatita e carboapatita são aqueles determinados por Posner e outros [40] e apresentados na seção 2.2, ou seja a=b= 9.432 $\AA$ e c= 6.881 $\AA$. A diferença entre estes valores e aqueles mostrados na tabela 2.3 está dentro do intervalo associado a presença de impurezas na amostra, modo de preparação , etc.

As principais informações sobre a descrição da primeira camada de coordenação de

Tabela 2.3: Parâmetros de rede.

AMOSTRA	a, b $(\mathring{A})$	c $(\mathring{A})$
Hap	9.4195 ± 0.0014	6.8796 ± 0.0015
Cap-A	9.4705 ± 0.0249	6.8820 ± 0.0302
Cap-B	9.3458 ± 0.0191	6.8932 ± 0.0136

cada sítio da Hap, bem como as propriedades de simetria e parâmetros de rede são mostrados na tabela 2.1. As posições fracionárias doa átomos da célula unitária da Hap como obtidas por Posner e outros [1, 40] são mostradas na tabela 2.4.

Tabela 2.4: Posições fracionárias dos 44 átomos da célula unitária da Hidroxiapatita [1].

CaI	0.333	0.667	0.001
	0.667	0.333	0.501
	0.667	0.333	0.999
	0.333	0.667	0.499
CaII	0.247	0.993	0.250
	0.007	0.254	0.250
	0.747	0.753	0.250
	0.753	0.007	0.750
	0.993	0.747	0.750
	0.254	0.247	0.750
P	0.398	0.368	0.250
	0.632	0.030	0.250
	0.970	0.602	0.250
	0.602	0.632	0.750
	0.368	0.970	0.750
	0.030	0.398	0.750

OI	0.328	0.485	0.250
	0.515	0.844	0.250
	0.156	0.672	0.250
	0.672	0.515	0.750
	0.485	0.156	0.750
	0.844	0.328	0.750
OII	0.588	0.465	0.250
	0.535	0.122	0.250
	0.878	0.412	0.250
	0.412	0.535	0.750
	0.465	0.878	0.750
	0.122	0.588	0.750
OIII	0.343	0.258	0.071
	0.742	0.085	0.071
	0.915	0.657	0.071
	0.657	0.742	0.575
	0.258	0.915	0.575
	0.085	0.343	0.575
	0.657	0.742	0.929
	0.258	0.915	0.929
	0.085	0.343	0.929
	0.343	0.258	0.429
	0.742	0.085	0.429
	0.915	0.657	0.429
O_H	0.000	0.000	0.201
	0.000	0.000	0.701
H	0.000	0.000	0.062
	0.000	0.000	0.562

Capítulo 3

Método Variacional Discreto

3.1 Fundamentos do Método

Neste capítulo introduziremos o Método Variacional Discreto (DVM), usado neste trabalho para calcular a estrutura eletrônica da hidroxiapatita e da carboapatita do tipo B.

O DVM, inicialmente desenvolvido por Ellis e Painter (1970) [62, 63] para o cálculo de bandas e posteriormente adaptado para o cálculo de estrutura eletrônica no espaço real, é um método de primeiros-princípios baseado na teoria do funcional da densidade na chamada aproximação da densidade local.

O objetivo do DVM é resolver as equações autoconsistentes de Kohm-Sham [64, 65], as quais para sistemas não magnéticos e considerando a aproximação da densidade local podem ser escritas na forma (em hartrees):

$$\hat{h}\phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\mathrm{N}}(\vec{r}) + V_{\mathrm{C}}(\vec{r}) + V_{\mathrm{xc}}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \mathcal{E}_i\phi_i(\vec{r}), \tag{3.1}$$

Na equação (3.1), $V_{\mathrm{N}}(\vec{r})$ é o potencial Coulombiano nuclear

$$V_N(\vec{r}) = -\sum_q \frac{Z_q}{\left|\vec{r} - \vec{R}_q\right|}, \tag{3.2}$$

onde Z_q é o número atômico do núcleo q e $\vec{R}_q$ é o vetor posição do núcleo q em relação ao sistema de coordenadas do aglomerado. O termo $V_C(\vec{r})$ corresponde ao potencial Coulombiano eletrônico

$$V_C(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \tag{3.3}$$

onde a densidade do sistema no ponto $\vec{r}$ é escrita

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \tag{3.4}$$

e a soma é feita sobre os N mais baixos estados ocupados. O termo $V_{\mathrm{xc}}(\vec{r})$ é o potencial local de troca e correlação . Neste trabalho utilizamos o potencial de troca e correlação derivado por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [66].

É possível obter soluções aproximadas para a equação de autovalores (3.1), expandindo-se as autofunções $\phi_i(\vec{r})$ em relação a um conjunto finito de funções de base $\{\chi_\mu(\vec{r})\}$, [67, 68, 63, 69]

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_\mu \chi_\mu(\vec{r}) C_{\mu i}\ , \tag{3.5}$$

onde os coeficientes $C_{\mu i}$ são parâmetros obtidos variacionalmente.

O DVM considera as autofunções $\phi_i(\vec{r})$ como expansões da forma descrita na equação (3.5) e define um funcional erro, ligado às soluções aproximadas da eq. (3.1), que deve ser minimizado pela variação dos coeficientes $C_{\mu i}$ (3.5) sobre um conjunto discreto de pontos no espaço de configuração. O funcional erro tem a forma

$$\begin{aligned} \Delta_{ij} &= \langle \phi_i \left| \hat{h} - \mathcal{E} \right| \phi_j \rangle = \\ &= \sum_k \omega(\vec{r}_k) \phi_i^*(\vec{r}_k) \left(\hat{h} - \mathcal{E} \right) \phi_j(\vec{r}_k) \ , \end{aligned} \tag{3.6}$$

onde o elemento da matriz de erro Δ_{ij} é o valor esperado do operador $\left(\hat{h} - \mathcal{E}\right)$ sobre um conjunto discreto de pontos $\{\vec{r}_k\}$ ponderado por uma função peso positiva $\omega(\vec{r}_k)$.

A substituição da expansão (3.5) em (3.6) conduz a expressão ,

$$\Delta_{ij} = \sum_k \sum_\mu \sum_\nu \omega(\vec{r}_k) \left[C_{\mu i}^* \chi_\mu^*(\vec{r}_k) \left(\hat{h} - \mathcal{E} \right) \chi_\nu(\vec{r}_k) C_{\nu j} \right] \ . \tag{3.7}$$

A condição de extremo do funcional, $\partial \Delta_{ij} / \partial C_{\mu i} = 0$, para todos i, j, resulta na equação matricial secular

$$\widetilde{H}\widetilde{C} = \widetilde{E}\widetilde{S}\widetilde{C} \ , \tag{3.8}$$

a partir da qual são calculados os autovalores $\mathcal{E}_i$ e os coeficientes das autofunções $C_{\mu i}$. Os elementos das matrizes $\widetilde{H}$ e $\widetilde{S}$ da equação (3.8), entretanto, não são integrais como no procedimento variacional de Rayleigh e Ritz [70], desde que a eq. (3.6) implica que os mesmos tenham a forma:

$$H_{\mu\nu} = \sum_k \omega(\vec{r}_k) \chi_\mu^*(\vec{r}_k) h(\vec{r}_k) \chi_\nu(\vec{r}_k) \ , \tag{3.9}$$

e

$$S_{\mu\nu} = \sum_k \omega(\vec{r}_k)\,\chi_\mu^*(\vec{r}_k)\,\chi_\nu(\vec{r}_k) \ . \tag{3.10}$$

Embora as somas discretas do método DVM não devam ser vistas como uma aproximação para as integrais $\langle \phi_i \left| \hat{h} - \mathcal{E} \right| \phi_j \rangle$ do método de Rayleigh e Ritz, é evidente que existe uma conexão entre o DVM e métodos de integração numérica. Portanto, uma escolha apropriada da função peso $\omega(\vec{r}_k)$ implica na convergência do DVM para o método de Rayleigh e Ritz, conforme o número de pontos $\{\vec{r}_k\}$ aumenta. Na próxima seção discutiremos o método de integração utilizado em nossos cálculos.

3.2 Método de Integração Diophantine

O DVM disponibiliza três esquemas [71, 72] para gerar a grade de pontos $\{\vec{r}_k\}$ e as funções peso $\omega(\vec{r}_k)$: método pseudo-randômico Diophantine [73, 74], regra do produto [72], e regras de partição [76, 77]. Nesta tese utilizamos o método Diophantine desenvolvido por Haselgrove [74] e Conroy [73], com uma função peso apropriada $\omega(\vec{r}_k)$ introduzida por Ellis [62] que descreveremos a seguir.

No método Diophantine, a integral I de uma função periódica de n variáveis e período L em cada uma das variáveis [78]

$$I = \int F(\vec{r}_k)\, dx_1 \cdots dx_n \tag{3.11}$$

é estimada pela soma

$$S_1(N) \cong \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} F(\vec{r}_k) \tag{3.12}$$

para um determinado conjunto de pontos $\{\vec{r}_m\}$. De acordo com o trabalho de Haselgrove [74], os pontos são escolhidos de tal forma que:

$$\vec{r}_k = kL\vec{\alpha}\,, \tag{3.13}$$

onde $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_n)$ é um vetor cujas componentes α_i são números irracionais linearmente independentes e a soma $S_1(N)$ converge com N^{-1} para esta escolha de pontos.

No DVM, distribuições de pontos são geradas em torno de cada núcleo e posteriormente referenciadas a um sistema único de coordenadas cartesianas [78]. Escolhendo as coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) para coordenadas de integração, o procedimento de Haselgrove é possível fazendo-se transformações de r, θ, ϕ definidas respectivamente nos intervalos $(0, \infty)$, $(0, \pi)$ e $(0, 2\pi)$ para coordenadas periódicas apropriadas (ξ, ν, μ) definidas no intervalo $(0, 1)$, ou seja,

$$\begin{aligned} 0 \leq r \leq \infty \;&\rightarrow\; 0 \leq \xi \leq 1\,, \\ 0 \leq \theta \leq \pi \;&\rightarrow\; 0 \leq \nu \leq 1\,, \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \;&\rightarrow\; 0 \leq \mu \leq 1\,, \end{aligned} \tag{3.14}$$

As relações propostas abaixo satisfazem estas condições de contorno periódicas:

$$\begin{aligned} \xi(r) &= \int_0^r r^2 D(r)\, dr\,, \\ \nu &= \frac{1 - \cos\theta}{2}\,, \\ \mu &= \frac{\phi}{2\pi}\,, \end{aligned} \tag{3.15}$$

onde $D(\vec{r})$ é uma função de distribuição tal que:

$$
\begin{aligned}
I &= \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{F(\vec{r}_k)}{D(\vec{r}_k)} D(\vec{r}_k)\, r^2 \operatorname{sen}\theta dr d\theta d\phi = \\
&= \int_0^1\int_0^1\int_0^1 G(\xi,\nu,\mu)\, d\xi d\nu d\mu
\end{aligned}
\tag{3.16}
$$

com $G = F/D$. De acordo com a equação (3.12) a integral acima pode ser estimada pela soma

$$
\begin{aligned}
S_1(N) &\cong \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} G(\xi_k,\nu_k,\mu_k) = \\
&= \sum_{k=1}^{N} \frac{F(\vec{r}_k)}{ND(\vec{r}_k)}.
\end{aligned}
\tag{3.17}
$$

Definindo

$$
\omega(\vec{r}_k) = \frac{1}{ND(\vec{r}_k)}\ , \tag{3.18}
$$

obtemos a somatória

$$
S_1(N) = \sum_{k=1}^{N} \omega(\vec{r}_k) F(\vec{r}_k) \tag{3.19}
$$

como a estimativa da integral

$$
I = \int F(\vec{r}_k)\, r^2 \operatorname{sen}\theta dr d\theta d\phi. \tag{3.20}
$$

Os elementos de matrizes que pretendemos estimar (equações 3.9 e 3.10) são definidos em termos dos orbitais atômicos simetrizados χ_μ. Isto sugere um mapeamento de pontos para a coordenada ξ altamente concentrado na região dos núcleos do aglomerado e caindo rapidamente a grandes distâncias do sistema físico. Uma distribuição que satisfaz tais requisitos é uma soma linear de funções do tipo Fermi centradas nos núcleos q do aglomerado, ou seja, define-se $D(\vec{r})$ para ser

$$D(\vec{r}) = \sum_q t_q d_q(\vec{r}) \ , \tag{3.21}$$

com

$$d_q(\vec{r}) = \frac{A_q}{4\pi r_q^2 \left[1 + e^{\alpha_q (r_q - R_q^0)}\right]} \ , \tag{3.22}$$

onde t_q é a fração de pontos designados para o núcleo q (por convenção $\sum_q t_q = 1$) e A_q é uma constante de normalização escolhida tal que $\int d_q(\vec{r})\, d\vec{r} = 1$. As variáveis α_q e R_q^0 são arbitrárias e usualmente escolhidas iguais a um e a metade da distância interatômica respectivamente.

O mapeamento de r (não periódico) em ξ (passos constantes) através da função de Fermi pode ser representado pela figura abaixo, para um grande número de pontos. Esta

figura mostra claramente a distribuição mais densa próxima ao núcleo.

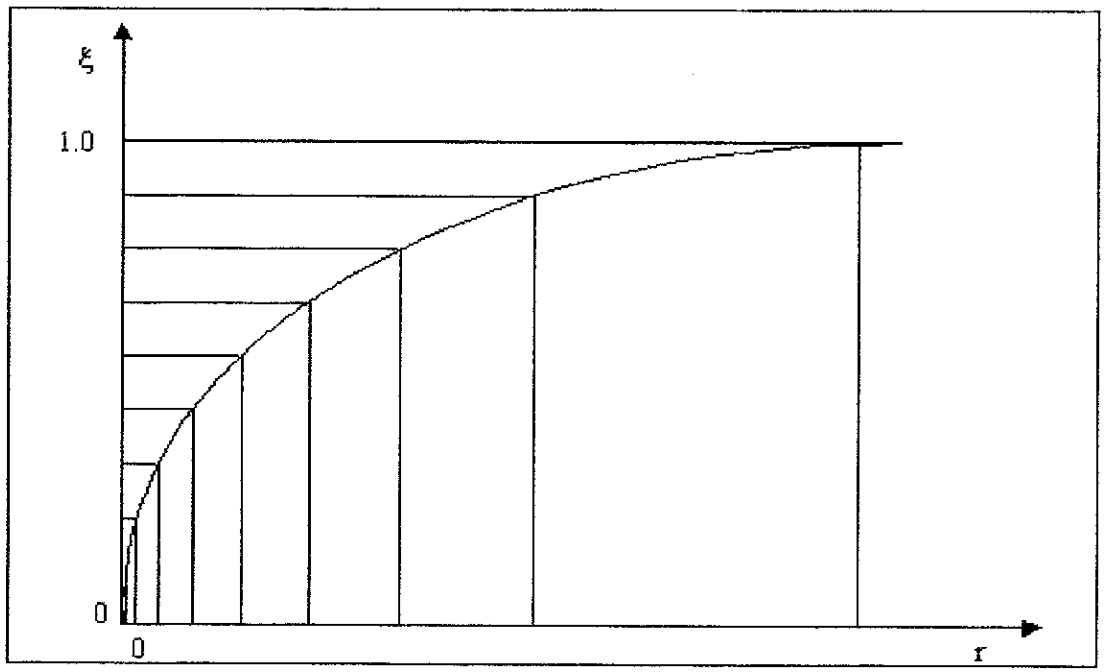

Figura 3.1: Mapeamento de η em função de r segundo a distribuição D.

Como mencionamos anteriormente os pontos gerados em torno de cada núcleo se referem a um sistema de coordenadas cartesianas.

O peso para calcular os elementos das matrizes (3.9 e 3.10) é definido como o volume médio por ponto, e é dado pela eq. (3.18).

Usamos 157200 pontos na rede Diophantine nos cálculos de estrutura eletrônica para os nossos aglomerados.

3.3 Aproximação LCAO

No DVM, os orbitais ϕ_i (eq. 3.5), descrevendo o aglomerado de átomos escolhido para representar o sólido real, são definidos como uma combinação linear do tipo (aproximação LCAO)

$$\phi_i^{\eta}(\vec{r}) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}^{\eta}(\vec{r})\, C_{\mu i}^{\eta} \tag{3.23}$$

onde $\eta = (k, \lambda)$ e χ_{μ}^{η} são funções de base simetrizadas, que se transformam com a λ-ésima coluna da representação k do grupo local de simetria do aglomerado. Estas funções de base são definidas como combinações lineares de orbitais atômicos centrados nos átomos equivalentes por simetria, ou seja,

$$\chi_{\mu}^{\eta}(\vec{r}) = \sum_{q,m} W_{q\,m}^{\eta\,\mu\,l} R_{nl}(r_q)\, \mathcal{Y}_{lm}(\hat{r_q})\,. \tag{3.24}$$

Na equação acima, $R_{nl}(r_q)$ é a componente radial da função de onda atômica associada aos números quânticos principal n e orbital l, $\mathcal{Y}_{lm}(\hat{r_q})$ é um harmônico esférico real, a soma em q considera apenas os núcleos equivalentes por simetria e os coeficientes de simetrização $W_{q\,m}^{\eta\,\mu\,l}$ são obtidos através dos operadores de projeção da teoria de grupos [75].

A função atômica radial $R_{nl}(r_q)$ é obtida numericamente de um cálculo atômico autoconsistente na aproximação da densidade local, utilizando o potencial de troca e correlação VWN. Nos cálculos deste trabalho foram utilizados 300 pontos na rede radial de integração, obedecendo a uma distribuição exponencial que garante uma maior concentração de pontos próximo ao núcleo. As funções da base, ao serem lidas no programa para calcular o aglomerado, são redefinidas por interpolação na rede tridimensional de pontos determinada para o aglomerado usando-se o método Diophantine (seção 3.2). Infelizmente, entretanto, o Hamiltoniano de um átomo livre tem relativamente poucas autofunções ligadas com caráter espacial apropriado para descrever os orbitais ϕ_i^{η} (eq. 3.23) do aglomerado [79]. Para contornar esta dificuldade, podemos acrescentar ao Hamiltoniano do átomo livre um poço de potencial que modifica, por um lado, os orbitais

atômicos ocupados mais externos, tornando-os menos difusos e conseqüentemente mais compatíveis com a estrutura do sólido real. Por outro lado, podemos estender o conjunto da base, aumentando a liberdade variacional dos ϕ_i, incluindo orbitais atômicos não ocupados que se tornam ligados com a ajuda desta condição de contorno. Deste modo, com o poço de potencial, podem ser geradas autofunções atômicas localizadas, sem alterar significativamente o conjunto de base atômica mínima, ou seja, o conjunto de estados ligados ocupados associados à configuração fundamental do átomo livre. Funções de base obtidas deste modo são chamadas de orbitais de um sítio (SSO- Single Site Orbitals) [80]

Em nossos cálculos utilizamos um poço de forma trapezoidal (figura 3.2) definido pelos seguintes parâmetros: a profundidade do poço V_T^q e os raios interno R_T^q e externo R_N^q. Então o potencial atômico é escrito na forma

$$V_{SSO}^q = \begin{cases} V_a^q(\vec{r}) + V_T^q, & \text{para } r \leq R_T^q \\ V_a^q(\vec{r}) + V_T^q \dfrac{\left(R_N^q - r\right)^2 \left(r - \frac{3R_T^q - R_N^q}{2}\right)}{\left(\frac{R_N^q - R_T^q}{2}\right)^3}, & R_T^q \geq r \leq R_N^q \\ V_a^q(\vec{r}), & \text{para } r \geq R_N^q \end{cases} \tag{3.25}$$

onde $V_a^q(r)$ é a soma dos potenciais Coulombiano e de troca e correlação associado ao q-ésimo átomo. Os valores dos parâmetros $V_T^q(r)$, $R_T^q(r)$ e $R_N^q(r)$ são fixados a partir das características do sólido estudado. Assim, além de obter autofunções localizadas, podemos ter a extensão radial dos orbitais atômicos mais difusos, modificando-os menos

ou mais intensamente dependendo dos valores atribuídos a $R_T^q(r)$ e $R_N^q(r)$.

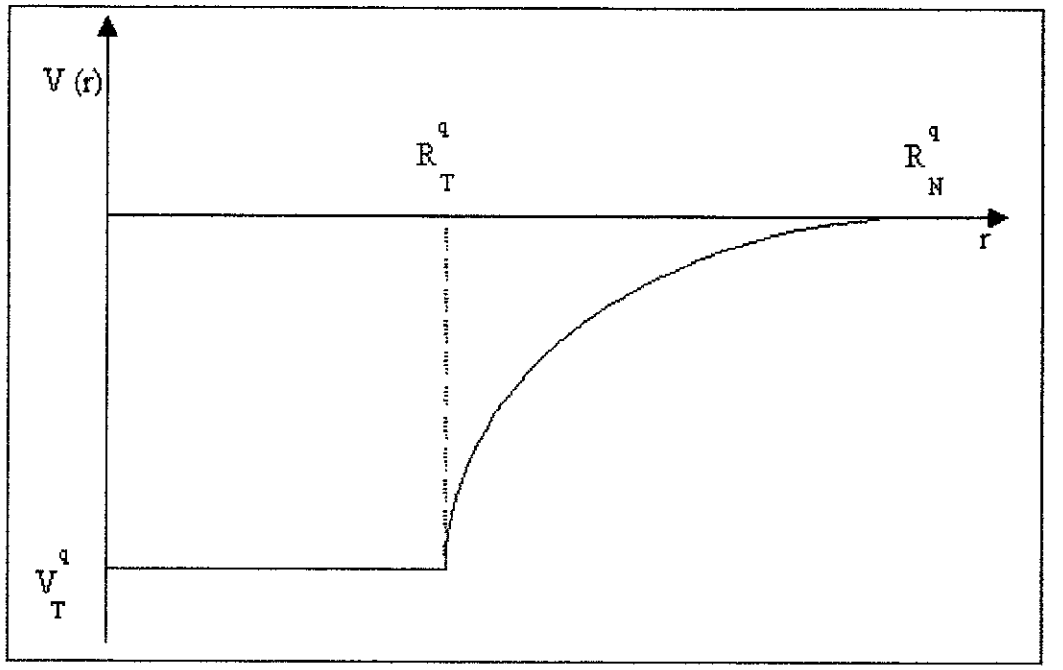

Figura 3.2: Potencial poço que gera autofunções atômicas localizadas.

3.4 Ordem de ligação e Análise Populacional

Na formulação de Kohn e Sham a densidade eletrônica do aglomerado é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i\eta} n_i^\eta |\phi_i^\eta(\vec{r})|^2 , \tag{3.26}$$

onde n_i^η é o número de ocupação do i-ésimo orbital do aglomerado da representação irredutível η. Em geral, $n_i^\eta = 0, 1$ e 2, entretanto, se for conveniente, a teoria do funcional da densidade admite a ocupação fracionária dos orbitais. Utilizando a expansão do orbital (eq. 3.23), obtemos $\rho(\vec{r})$ em função dos orbitais simetrizados, ou seja,

$$\begin{aligned}
\rho(\vec{r}) &= \sum_{i\eta} n_i^{\eta} \sum_{\mu\nu} \left[\chi_{\mu}^{\eta *}(\vec{r})\, C_{\mu i}^{\eta *}\, \chi_{\nu}^{\eta}(\vec{r})\, C_{\nu i}^{\eta} \right] = \\
&= \sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} \chi_{\mu}^{\eta *}(\vec{r})\, \chi_{\nu}^{\eta}(\vec{r}) \left[\sum_{i} n_i^{\eta} C_{\mu i}^{\eta *}\, C_{\nu i}^{\eta} \right] = \\
&= \sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} s_{\mu\nu}^{\eta} T_{\mu\nu}^{\eta} \,,
\end{aligned} \tag{3.27}$$

onde

$$\begin{aligned}
s_{\mu\nu}^{\eta} &= \chi_{\mu}^{\eta *}(\vec{r})\, \chi_{\nu}^{\eta}(\vec{r}) \,, \\
T_{\mu\nu}^{\eta} &= \sum_{i} n_i^{\eta} C_{\mu i}^{\eta *}\, C_{\nu i}^{\eta} \,,
\end{aligned} \tag{3.28}$$

e a soma em η representa a soma sobre todas as representações irredutíveis do grupo de simetria do aglomerado. Conforme o procedimento proposto por Mulliken [81, 82] integramos a equação 3.27 e obtemos:

$$\begin{aligned}
\int \rho(\vec{r})\, d\vec{r} &= N \\
\int \sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} s_{\mu\nu}^{\eta} T_{\mu\nu}^{\eta}\, d\vec{r} &= N \\
\sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} T_{\mu\nu}^{\eta} \int s_{\mu\nu}^{\eta}\, d\vec{r} &= N \\
\sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu}^{\eta}, &= N
\end{aligned} \tag{3.29}$$

onde

$$Q_{\mu\nu}^{\eta} = T_{\mu\nu}^{\eta} S_{\mu\nu}^{\eta} \tag{3.30}$$

são os elementos de matriz de carga, associada à representação η do grupo de simetria,

$$S^{\eta}_{\mu\nu} = \int s^{\eta}_{\mu\nu}\, d\vec{r} \tag{3.31}$$

é o elemento de matriz da matriz de recobrimento, definido entre os orbitais de simetria μ e ν da representação η e N é o número total de elétrons existentes no aglomerado.

A ordem de ligação entre dois átomos q e q', definida como a população de recobrimento, é obtida somando-se, sobre todas as representações irredutíveis η, todos os elementos não diagonais da matriz de carga $Q^{\eta}_{\mu\nu}$ (3.30) associados aos conjuntos de átomos equivalentes por simetria aos átomos q e q' e dividindo-se o resultado pelo número de átomos de cada conjunto ($(\mathrm{NEQ})_q$ e $(\mathrm{NEQ})_{q'}$), ou seja,

$$O_{q\,q'} = \left[\sum_{\eta} \sum_{\mu \in q} \sum_{\nu \in q'} Q^{\eta}_{\mu\nu} \right] / \left[(NEQ)_q * (NEQ)_{q'} \right] \ . \tag{3.32}$$

Com o mesmo procedimento determinado acima podemos determinar a participação dos orbitais simetrizados da base χ^{η}_{μ} (eq. 3.24) em um dado orbital do aglomerado ϕ^{η}_{i}. Assim, a densidade eletrônica do i-ésimo orbital do aglomerado da η-ésima representação irredutível do grupo de simetria do aglomerado pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \rho^{\eta}_{i}(\vec{r}) &= n^{\eta}_{i} |\phi^{\eta}_{i}(\vec{r})|^2 = \\ &= n^{\eta}_{i} \sum_{\mu,\nu} \chi^{\eta *}_{\mu}\, \chi^{\eta}_{\nu}\, C^{\eta *}_{\mu i}\, C^{\eta}_{\nu i} = \\ &= \sum_{\mu,\nu} \chi^{\eta *}_{\mu}\, \chi^{\eta}_{\nu}\, t^{i\,\eta}_{\mu\nu} \end{aligned} \tag{3.33}$$

com

$$t^{i\,\eta}_{\mu\nu} = n^{\eta}_{i}\, C^{\eta *}_{\mu i}\, C^{\eta}_{\nu i} \ . \tag{3.34}$$

Integrando ρ_i^η teremos

$$\begin{aligned} n_i^\eta &= \int \rho_i^\eta(\vec{r})\, d\vec{r} = \\ &= \int \sum_{\mu,\nu} \chi_\mu^{\eta *} \chi_\nu^\eta \, t_{\mu\nu}^{i\eta} = \\ &= \sum_{\mu,\nu} S_{\mu\nu}^\eta \, t_{\mu\nu}^{i\eta} \end{aligned} \tag{3.35}$$

e considerando a eq.(3.34) obtemos a relação

$$n_i^\eta = \sum_{\mu,\nu} S_{\mu\nu}^\eta \, n_i^\eta \, C_{\mu i}^{\eta *} \, C_{\nu i}^\eta \,, \tag{3.36}$$

ou

$$1 = \sum_{\mu,\nu} S_{\mu\nu}^\eta \, C_{\mu i}^{\eta *} \, C_{\nu i}^\eta = \sum_{\mu,\nu} f_{\mu\nu}^{i\eta} \,, \tag{3.37}$$

a qual define a contribuição percentual dos orbitais da base χ_μ^η para o orbital do aglomerado ϕ_i^η.

O método DVM apresenta duas opções de análise populacional dos orbitais ϕ_i^η:

1 Esquema de Mulliken usual [81, 82]

Os elementos fora da diagonal da matriz percentual são divididos igualmente entre os dois elementos correspondentes da diagonal, ou seja, somando em μ na eq. (3.36) obtemos

$$f_\mu^{i\eta} = \sum_\nu f_{\mu\nu}^{i\eta} \tag{3.38}$$

que fornece a contribuição do μ-ésimo orbital de simetria ao i-ésimo orbital do aglomerado ϕ_i^η.

2 Esquema de Mulliken modificado

Os elementos fora da diagonal da matriz percentual são divididos proporcionalmente em relação aos elementos da diagonal, isto é:

$$f_\mu^{i\eta} = \sum_\nu \frac{2f_{\mu\mu}^{i\eta}}{\left(f_{\mu\mu}^{i\eta} + f_{\nu\nu}^{i\eta}\right)} f_{\mu\nu}^{i\eta} \ . \tag{3.39}$$

É possível também definir a contribuição fracionária do μ-ésimo orbital χ_μ^η para a η-ésima representação, somando-se sobre todos os orbitais do aglomerado ϕ_i^η associados a η, isto é:

$$f_\mu^\eta = \sum_i n_i^\eta f_\mu^{i\eta} \ . \tag{3.40}$$

Finalmente, podemos determinar a população total do orbital nl do q-ésimo átomo do aglomerado, somando-se todos os f_μ^η de mesmo nl (veja eq. 3.24) e dividindo-se o resultado pelo número de átomos equivalentes por simetria ao q-ésimo átomo $(NEQ)_q$, ou seja:

$$f_{nl}^q = \frac{\sum_{\eta,\text{mesmo } nl} f_\mu^\eta}{(\text{NEQ})_q} \ . \tag{3.41}$$

Neste trabalho utilizamos o esquema de Mulliken modificado.

As cargas do átomo q e do aglomerado são definidas pelas seguintes relações:

$$\text{carga do átomo } q = Z_q - \sum_{nl} f^q_{nl} \tag{3.42}$$

e

$$\text{carga do aglomerado} = \sum_q \left[Z_q - \sum_{nl} f^q_{nl} \right] , \tag{3.43}$$

onde Z_q é o número atômico do átomo q.

3.5 Densidade Modelo e Potencial Modelo

Os potenciais Coulombiano eletrônico ($V_C(\vec{r})$) e de troca e correlação ($V_{xc}(\vec{r})$), contidos nas equações autoconsistentes de Kohn e Sham (3.1) dependem explicitamente da densidade de carga $\rho(\vec{r})$ (veja eq. 3.26). A densidade $\rho(\vec{r})$ (eqs. 3.26 e 3.23), quando substituída no potencial Coulombiano eletrônico (eq 3.3), pode gerar as chamadas integrais de três centros, pois os orbitais χ^η_μ e χ^η_ν podem estar centrados em diferentes centros e sem coincidir com a origem do sistema de eixos em relação a qual define-se $\vec{r'}$. O cálculo dessas integrais exige um grande esforço computacional, principalmente quando aumenta o número de pontos de integração. Para contornar esse problema, o Método Variacional Discreto utiliza uma aproximação [83, 8] para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, definindo uma densidade de carga do aglomerado (densidade modelo) $\rho_{MOD}(\vec{r})$, a qual requer somente integrais numéricas unidimensionais para o cálculo do potencial Coulombiano (eq. 3.3). Diferentes níveis de aproximação para a densidade modelo $\rho_{MOD}(\vec{r})$ podem ser utilizados, dependendo do grau de precisão desejado no potencial, como veremos a seguir.

3.5.1 Aproximação de Carga Autoconsistente - SCC

A aproximação mais simples para o potencial modelo é a chamada aproximação de carga autoconsistente (SCC), que consiste em definir a densidade modelo como uma superposição de densidades de carga esfericamente simétricas centradas em cada átomo q do aglomerado. Ou seja, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é aproximada por $\rho_{MOD}(\vec{r})$ tal que:

$$\rho(\vec{r}) \cong \rho_{MOD}(\vec{r}) = \sum_{q,n,l} A^q_{nl} \left| R^q_{nl}(r_q) \right|^2 \tag{3.44}$$

onde $\{R^q_{nl}\}$ são as autofunções radiais usadas na construção da base LCAO e os coeficientes A^q_{nl} são as populações dos orbitais atômicos nl centrados no q-ésimo átomo do aglomerado, obtidas a partir de uma análise populacional Mulliken. Ou seja,

$$A^q_{nl} = f^q_{nl} \tag{3.45}$$

em que f^q_{nl} é definido pela expressão (3.40).

Desta forma, o potencial Coulombiano não esférico total [84] ($V_{Coul}(\vec{r}) = V_N(\vec{r}) + V_C(\vec{r})$) (eqs. 3.2 e 3.3) é a soma dos potenciais Coulombianos gerados pelas distribuições de carga esfericamente simétricas centradas em cada átomo q do aglomerado

$$V_{Coul}(\vec{r}) = 4\pi \sum_{q,n,l} f^q_{nl} \left[\frac{1}{r_q} \int_0^{r_q} \left| R_{nl}\left(r'_q\right) \right|^2 r'^2_q dr'_q + \int_{r_q}^{\infty} \left| R_{nl}\left(r'_q\right) \right|^2 r'_q dr'_q \right] - \sum_q \frac{Z_q}{r_q} \ . \tag{3.46}$$

As integrais da equação (3.46) são estimadas numa rede unidimensional de pontos. Após determinar o valor de V_{Coul} em cada ponto da rede radial, é feita uma interpolação linear para obter o potencial Coulombiano na rede tridimensional de pontos.

3.5.2 Expansão em Multipolos - SCM

Uma representação mais adequada para a densidade de carga que elimina as integrais de três centros e que permite calcular o potencial Coulombiano e o potencial de troca e correlação até o grau de precisão desejado, consiste em modelar a densidade de carga molecular por uma expansão em multipolos a vários centros [85, 86], ou seja,

$$\rho(\vec{r}) \cong \rho_{MOD}(\vec{r}) = \sum_{j} d_j \rho_j(\vec{r}) \ , \tag{3.47}$$

com

$$\rho_j = \sum_{q}^{I} {}' \sum_{m} C_{l,m}^{q\,\lambda} R_N^q(r_q)\, \mathcal{Y}_{l\,m}(\theta_q, \phi_q) \ , \tag{3.48}$$

onde j designa um conjunto de átomos equivalentes por simetria (I), um particular caracter de onda parcial (l), um particular grau de liberdade radial (N)e uma dada função de base (λ) independente associada a um determinado l (quando necessário), ou seja, $j \equiv (I, l, \lambda, N)$. A soma ($\sum'$) em q refere-se somente aos átomos do aglomerado equivalentes por simetria ao átomo q. Os coeficientes $C_{l\,m}^{q\,\lambda}$ são coeficientes de simetrização das funções que se transformam com a representação totalmente simétrica do grupo pontual do aglomerado (desde que $\rho(\vec{r})$ é um escalar), $\mathcal{Y}_{lm}$ são os harmônicos esféricos reais usuais e r_q é a coordenada radial relativa ao sítio q. Os coeficientes d_j da equação (3.47) são obtidos por um ajuste de mínimos quadrados.

A base $\rho_j(\vec{r})$ utilizada na expansão da densidade modelo $\rho_{MOD}(\vec{r})$ pode ser subdividida em dois conjuntos. O primeiro subconjunto é composto de densidades atômicas esfericamente simétricas centradas em cada átomo q do aglomerado, obtidas das funções de onda da base variacional LCAO numérica [87]. Ou seja,

$$\rho_{MOD}(\vec{r}) = \sum_{j} d_j \rho_j(\vec{r}) \ , \tag{3.49}$$

com

$$\rho_j(\vec{r}) = \sum_{q'} |R^q_{nl}(r_q)|^2 \ , \tag{3.50}$$

onde $R^q_{nl}(r_q)$ é a parte radial das funções atômicas centradas no q-ésimo átomo e $j = (I, n, l)$. Os coeficientes d_j são obtidos através de um ajuste de mínimos quadrados. Em vários casos apenas este subconjunto é suficiente para descrever a densidade de carga de forma acurada. Isto ocorre quando o sistema em consideração é uma molécula iônica ou um aglomerado representando um sólido de estrutura compacta, pois nestes casos uma densidade de carga esférica em torno de cada átomo é uma aproximação razoável. Para estruturas mais abertas e ligações muito covalentes, é necessário ir além desta aproximação.

Com o objetivo de aumentar a precisão do potencial modelo, pode-se aumentar a base para expansão da densidade incluindo um segundo subconjunto. Este segundo subconjunto de densidades $\rho_j(\vec{r})$ é obtido utilizando-se de funções radiais parabólicas "piece-wise" $R_N(r_q)$ localizadas no intervalo radial $r_N < r_q < r_{N+1}$, as quais permitem uma integração analítica conveniente [85]. Cada função "piece-wise" é composta de quatro segmentos, cada um com a forma $(a + br + cr^2)/r^2$. O número de funções radiais para cada (l, m) da representação totalmente simétrica, retido na expansão em multipolos da eq (3.48), é escolhido previamente. A rede radial, onde cada conjunto de funções (referentes a cada (l, m))será colocado, é definida pelo termo geral $r_l = r_{max}h^l$, onde r_{max} define o ponto mais externo da rede em relação ao q-ésimo núcleo (onde um determinado conjunto de funções está centrado), $h(< 1.0)$ regula a distribuição de pontos e l varia de zero à $n + 1$, sendo n o número de funções radiais do conjunto. Todos os parâmetros envolvidos são escolhidos previamente, de acordo com a precisão desejada.

Os coeficientes d_j são obtidos por ajuste de mínimos quadrados à verdadeira densidade de carga (eqs. 3.26 e 3.27). Esta minimização é feita com o vínculo que a integral da densidade modelo no espaço dá o número total de elétrons do aglomerado.

Obtidos os coeficientes d_j, podemos construir o potencial Coulombiano (eletrônico e nuclear) com a seguinte expressão :

$$V_{Coul}\left(\vec{r}\right) = \int \frac{\rho_{MOD}\left(\vec{r}'\right)}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|} d\vec{r}' + \sum_q \frac{Z_q}{\vec{r}_q}. \tag{3.51}$$

Inserindo o resultado da densidade modelo (eqs. 3.47 e 3.48), expandindo $1/\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|$ em função dos harmônicos esféricos reais $\mathcal{Y}_{lm}$ e considerando as propriedades de ortogonalidade destes, obtemos:

$$V_{Coul}\left(\vec{r}\right) = \sum_j d_j \sum_q {}' \sum_m C_{lm}^{q\,\lambda} V_{N\,lm}\left(\vec{r}_q\right) - \sum_q \frac{Z_q}{\vec{r}_q}\ . \tag{3.52}$$

onde

$$V_{N\,lm}\left(\vec{r}_q\right) = \frac{4\pi}{2l+1} \mathcal{Y}_{lm}\left(\theta_q, \phi_q\right) \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^{r_q} r'^{\,l+2} R_N\left(r'\right) dr' + r^l \int_{r_q}^{\infty} \frac{1}{r'^{\,l-1}} R_N\left(r'_q\right) dr' \right] , \tag{3.53}$$

Das eqs. (3.52 e 3.53) vemos que a integral do potencial Coulombiano eletrônico é calculada numa só dimensão.

O processo de determinação do potencial autoconsistente do método DVM pode ser resumido como se segue:

1. A densidade de carga $\rho_{MOD}\left(\vec{r}\right)$, definida pela expansão em multipolo dada pela eq. (3.47) é calculada considerando-se todos os átomos do aglomerado. No primeiro ciclo autoconsistente, a base $\rho_j\left(\vec{r}\right)$ consiste apenas de densidades atômicas esfericamente simétricas centradas em cada átomo. Na prática, estas densidades são obtidas das funções de onda radiais da base LCAO. Os coeficientes d_j são dados de entrada. Na primeira iteração, os coeficientes d_j correspondem ao número de ocupação do respectivo orbital atômico.

2. Os potenciais Coulombiano $V_{Coul}(\vec{r})$ e de troca e correlação $V_{xc}(\vec{r})$ são determinados em cada ponto $\vec{r}_k$ da rede tridimensional definida na seção 3.2, utilizando-se a densidade modelo $\rho_{MOD}(\vec{r})$ inicial.

3. A matriz de recobrimento $[S_{\mu\nu}] = \langle\chi_\mu|\chi_\nu\rangle$ e a matriz de energia cinética $\langle\chi_\mu| - \frac{1}{2}\nabla^2|\chi_\nu\rangle$ são calculadas na primeira iteração e armazenadas para as iterações seguintes, desde que não se alteram durante o processo autoconsistente pois só dependem do conjunto de funções de base. Note que o símbolo "$\langle\rangle$" representa a soma dos elementos de matriz sobre um conjunto discreto de pontos $\{\vec{r}_k\}$ na rede tridimensional.

4. De posse de todos os termos do Hamiltoniano (eq. 3.1), resolve-se a equação secular $\widetilde{H}\widetilde{C} = \widetilde{E}\widetilde{S}\widetilde{C}$, determinado o conjunto de autovalores $\mathcal{E}_i$ e a matriz dos coeficientes $C^\eta_{\mu\nu}$.

5. Conhecidos os coeficientes $C^\eta_{\mu\nu}$, obtém-se os elementos da matriz $T^\eta_{\mu\nu}$ (eq. 3.28) e a matriz de carga $Q^\eta_{\mu\nu}$ (eq. 3.30). A partir destes, formam-se os $\rho(\vec{r})$ do aglomerado exatos.

6. Minimiza-se o erro quadrático médio entre $\rho_{MOD}(\vec{r})$ e o $\rho(\vec{r})$ exato, e determina-se um novo conjunto de coeficientes $\{d_j\}$, a partir do qual, forma-se um novo potencial modelo.

O processo descrito acima é repetido até que os coeficientes d_j determinados em dois ciclos consecutivos sejam aproximadamente iguais dentro de uma dada precisão.

3.6 Condição de contorno para o aglomerado

Neste trabalho, calculamos a estrutura eletrônica de aglomerados de átomos, selecionados para representar a hidroxiapatita e a carboapatita do tipo B. No entanto, a aproximação do aglomerado impõe geralmente a existência de condições de contorno, a fim de simular o campo cristalino no qual o aglomerado estará mergulhado (o chamado "embedding") [83, 88]. Com esse objetivo, seleciona-se um conjunto de íons exteriores ao aglomerado (q'), os quais são gerados pelo crescimento passo a passo da célula unitária. Estes íons são descritos por um núcleo e uma densidade de carga $\rho(\vec{r}_{q'})$ obtida por cálculos atômicos dentro da aproximação da densidade local e mantida fixa durante todo o cálculo. No primeiro ciclo da autoconsistencia, determina-se $\rho(\vec{r}_{q'})$ conforme a equação (3.44), onde os coeficientes $A_{nl}^{q'}$ são dados de entrada e mantidos fixos durante todo o cálculo. Esta densidade é somada a densidade determinada para todos os átomos pertencentes ao aglomerado. A densidade resultante é usada para calcular o potencial de troca e correlação $V_{xc}(\vec{r})$ em cada ponto da rede de integração, bem como o potencial de Coulomb, o qual é portanto composto pelo potencial de Coulomb gerado pelos átomos do aglomerado e pelos íons exteriores a ele. Assim, geramos o potencial total do aglomerado, definido inicialmente para pontos de uma rede radial mas, por meio de uma interpolação linear, é transposto para a rede de integração tridimensional. Esse potencial é usado para definir o operador $\hat{h}$ (eq. 3.1)

O potencial de Madelung dos cristais é levado em conta, através de um procedimento tipo Ewald [89, 90].

Para evitar a transferência de carga do aglomerado para o cristal, o potencial gerado pelos íons exteriores ao aglomerado é truncado em uma energia V_F, simulando deste modo o efeito de repulsão de Pauli. O valor de V_F é da ordem de grandeza da energia de Fermi.

3.7 Densidade de Estados - DOS

A comparação entre os resultados teóricos obtidos através do DVM e dados espectroscópicos, por exemplo espectroscopia de fotoelétrons, é possível determinando-se a densidade de estados parcial e total [72, 8, 10].

A densidades de estados parcial (PDOS) está baseada nas populações de Mulliken dos orbitais atômicos nl do aglomerado. Estas PDOS [83, 91] são obtidas pelo alargamento dos níveis de energia discretos por Lorentzianas. A PDOS do orbital nl do átomo q é definida pela seguinte expressão

$$D^q_{nl}(E) = \sum_\eta \sum_i f^q_{nl,i} \frac{\sigma/\pi}{(E-\mathcal{E}_i)^2 + \sigma^2}\ , \tag{3.54}$$

onde $f^q_{nl,i}$ é a contribuição percentual, definida na eq. (3.38), do orbital nl do átomo q para o i-ésimo orbital ϕ^η_i da representação irredutível η (eq. 3.23)de energia $\mathcal{E}_i$ do aglomerado. A Lorentziana, de largura 2σ, permite que a estrutura discreta de níveis de energia gerada pelo DVM seja transformada numa distribuição contínua e suave, simulando deste modo os diagramas de densidade de estado das bandas do estado sólido.

A densidade total de estados é determinada somando-se D^q_{nl} em q, n e l, ou seja:

$$D_E = \sum_{q\,n\,l} D^q_{nl}. \tag{3.55}$$

Para finalizar, podemos dizer que o código DVM usado em nossos cálculos pode ser operacionalmente dividido em três programas: atômico (determina o conjunto SSO), simetria (necessário para obter-se os orbitais de simetria definidos na equação 3.24) e o programa scf ("self-consistent field") que determina os orbitais do aglomerado definidos pela eq. 3.23. No cálculo scf define-se um total de vinte quatro arquivos; seis arquivos per-

manentes e dezoito temporários. Nos arquivos permanentes, além dos dados de entrada e saída, são gravadas também as funções de onda radiais da base (obtidas do cálculo atômico), o resultado do programa de simetria bem como a matriz de recobrimento e os autovetores determinados no último ciclo do cálculo scf. A existência destes dois últimos arquivos garante que propriedades tais como a densidade de carga eletrônica ou o potencial Coulombiano em um determinado plano, ou a densidade de estados possam ser obtidas através do programa de propriedades sem precisar fazer-se um cálculo scf.

Nos arquivos temporários estão guardadas informações tais como o conjunto de pontos derivado para a rede de integração tridimensional.

Os cálculos deste trabalho foram feitos na estação de trabalho SUN Ultra 10 Elite 3D e no Cray T94 do Centro de Supercomputação (Cesup) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Introdução

A Hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ descreve estruturalmente a fase inorgânica dos tecidos calcificados dos mamíferos tais como ossos, esmalte dentário, etc. O processo de desmineralização destas apatitas biológicas é principalmente determinado pela quantidade e localização (sítios OH^-, PO_4^{3-}) dos íons carbonatos na rede da hidroxiapatita [55]. Desde que os íons carbonatos estão sempre presentes como os principais contaminantes na estrutura cristalina das bioapatitas, estudos da incorporação e localização dos íons carbonatos na rede apatítica são fundamentais no esclarecimento do papel biológico de tais radicais nas apatitas dos tecidos calcificados.

Embora alvo de intensos estudos experimentais utilizando variadas técnicas tais como espectroscopia Mössbauer, EPR, ENDOR, etc, investigações teóricas da estrutura eletrônica da hidroxiapatita pura e carbonatada são ainda muito limitadas. No entanto tais estudos tem sido fundamentais para melhorar o nosso conhecimento de propriedades mecânicas, químicas e estruturais em sólidos complexos tais como óxidos cerâmicos, fornecendo um complemento valioso aos dados experimentais [92].

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos dos cálculos de estrutura eletrônica para a carboapatita do tipo B (Cap-B), ou seja, a hidroxiapatita com grupos fosfato $(PO_4)^{3-}$ trocados por íons carbonatos $(CO_3)^{2-}$ segundo o mecanismo de substituição I

da equação 2.6

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} + OH^- \Leftrightarrow \square_{Ca} + CO_3^{2-} + \square_{OH} \ , \tag{4.1}$$

justificado como o mais provável de ocorrer na discussão apresentada na seção 2.3. Como mencionado naquela discussão, tal mecanismo implica na troca máxima de dois grupos fosfato por célula unitária.

A estratégia utilizada para investigar a Cap-B foi executada através dos seguintes passos:

1) Inicialmente definimos um aglomerado de 84 átomos (Hap - 84) para representar a hidroxiapatita pura. Este aglomerado foi centrado em um átomo de P, ou seja, consideramos um aglomerado centrado em um grupo PO_4^{3-}. O objetivo de tal procedimento foi obter um grupo fosfato bem representado sob o ponto de vista do sólido desde que a coordenação dos átomos até a terceira vizinhança (~ 4.5 $\AA$) ao redor do P central está completa. Com este aglomerado foi possível caracterizar a estrutura do grupo PO_4^{3-} na Hap pura sem adicionar efeitos espúrios associados à região de interface entre o aglomerado e o "embedding".

2) A seguir, partimos para determinar a estrutura eletrônica do aglomerado definido para representar a Cap-B (Cap-B80). Este aglomerado foi o mesmo usado para representar a Hap pura adicionado de uma impureza substitucional do íon carbonato CO_3^{2-} no sítio do fosfato central. Nestes cálculos, estudamos os efeitos relacionados as vacâncias definidas pelo mecanismo de substituição I.

3)Finalmente, testamos a modelagem da Cap-B, estudando a estrutura eletrônica do aglomerado definido para representar a Cap-B (passo 2), mas com o íon carbonatado $(CO_3)^{2-}$ substituído, neste caso, pelo íon $(CO_2)^-$ (Cap-B79). As geometrias consideradas

para o íon CO_2^- foram baseadas nos resultados experimentais obtidos pela espectroscopia ENDOR nos radicais $(CO_2)^-$ em Cap-B irradiadas [19].

Nas seções seguintes discutiremos os passos citados acima detalhadamente.

4.2 Detalhes dos cálculos

Considerando que o DVM foi descrito no capítulo 3, nesta seção apresentaremos somente os detalhes específicos de sua aplicação aos aglomerados escolhidos para representar a Hap e as Cap-B.

A estrutura eletrônica dos aglomerados Hap-84, Cap-B80 e Cap-B79 definidos para representar respectivamente as hidroxiapatitas pura e com impurezas de CO_3^{2-} e CO_2^- foi calculada utilizando o método de primeiros princípios variacional discreto DVM. Desde que existe um elétron desemparelhado no íon CO_2^-, os cálculos de estrutura eletrônica no aglomerado de Cap-B79 foram do tipo spin-polarizado. Neste tipo de cálculo, orbitais do aglomerado associados ao spin $\alpha = +1/2$ podem ser diferentes daqueles associados ao spin $\beta =$ -1/2, já que o potencial de troca e correlação $V_{xc}(\vec{r})$ da eq. 3.1 depende não somente da densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$ como também das densidades $\rho_\alpha(\vec{r})$ e $\rho_\beta(\vec{r})$. Neste caso, as densidades $\rho_\alpha(\vec{r})$ e $\rho_\beta(\vec{r})$ são definidas, de acordo com a eq. 3.26, como

$$\rho_\alpha(\vec{r}) = \sum_{i\eta} n_{i\alpha}^{\eta} |\phi_{i\alpha}^{\eta}(\vec{r})|^2 \quad \text{e} \quad \rho_\beta(\vec{r}) = \sum_{i\eta} n_{i\beta}^{\eta} |\phi_{i\beta}^{\eta}(\vec{r})|^2, \tag{4.2}$$

onde $n_{i\alpha}^{\eta}$ e $n_{i\beta}^{\eta}$ são respectivamente os números de ocupação dos orbitais moleculares $\phi_{i\alpha}^{\eta}(\vec{r})$ e $\phi_{i\beta}^{\eta}(\vec{r})$ da representação irredutível η, os quais são soluções das equações auto-consistentes

$$\hat{h}^{\sigma}\phi_{i\sigma}(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_N(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right]\phi_{i\sigma}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{i\sigma}\phi_{i\sigma}(\vec{r}), \tag{4.3}$$

A densidade de carga $\rho(\vec{r})$ é definida, então , como

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}). \tag{4.4}$$

Nos aglomerados de Hap-84 e Cap-B80 os cálculos foram do tipo spin não polarizado e, neste caso, a densidade de carga eletrônica é $\rho(\vec{r}) = \sum_{i\eta} n_i^\eta |\phi_i^\eta(\vec{r})|^2$ (eq. 3.26), onde n_i^η é o número de ocupação do orbital do aglomerado ϕ_i^η, o qual é solução das equações autoconsistentes (3.1).

O aglomerado Hap-84 definido para representar a hidroxiapatita é mostrado nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Este aglomerado e os íons exteriores selecionados para simular o campo cristalino no qual o aglomerado está mergulhado, o chamado "embedding" (seção 3.6), foram construídos centrando-se inicialmente a célula unitária da Hap em um dos três fósforos do plano z = 0.750 (veja figura 2.1 e tabela 2.1). A seguir a célula unitária foi expandida por um raio de $16\mathring{A}$ e finalmente escolhemos os átomos incluídos na esfera de raio r$\sim 4.5\mathring{A}$. Como resultado, obtivemos um aglomerado, onde os átomos até a terceira vizinhança do P-central apresentam suas coordenações completamente preenchidas, evitando assim que os efeitos espúrios relacionados à região de interface entre o aglomerado e o "embedding" contaminem o fosfato central. Os átomos restantes ($\sim$ 1300 átomos), ou seja, aqueles localizados na região $4.5\mathring{A} < r \leq 16\mathring{A}$ definem o "embedding".

A figura 4.1 apresenta uma visão frontal do aglomerado da Hap-84; nela os átomos pertencentes ao fosfato central são mostrados explicitamente, enquanto os demais fosfatos estão representados por tetraedros. Os algarismos romanos I, II, III e o subíndice H distinguem os sítios não equivalentes dos átomos de Ca e O como discutido na seção 2.2. Levando-se em consideração estes sítios podemos escrever o aglomerado Hap-84 na forma

$$Ca(I)_8Ca(II)_5P_{11}O(I)_{13}O(II)_{13}O(III)_{26}(O_HH)_4 \tag{4.5}$$

ou

$$Ca_{13}P_{11}O_{52}(OH)_4 \tag{4.6}$$

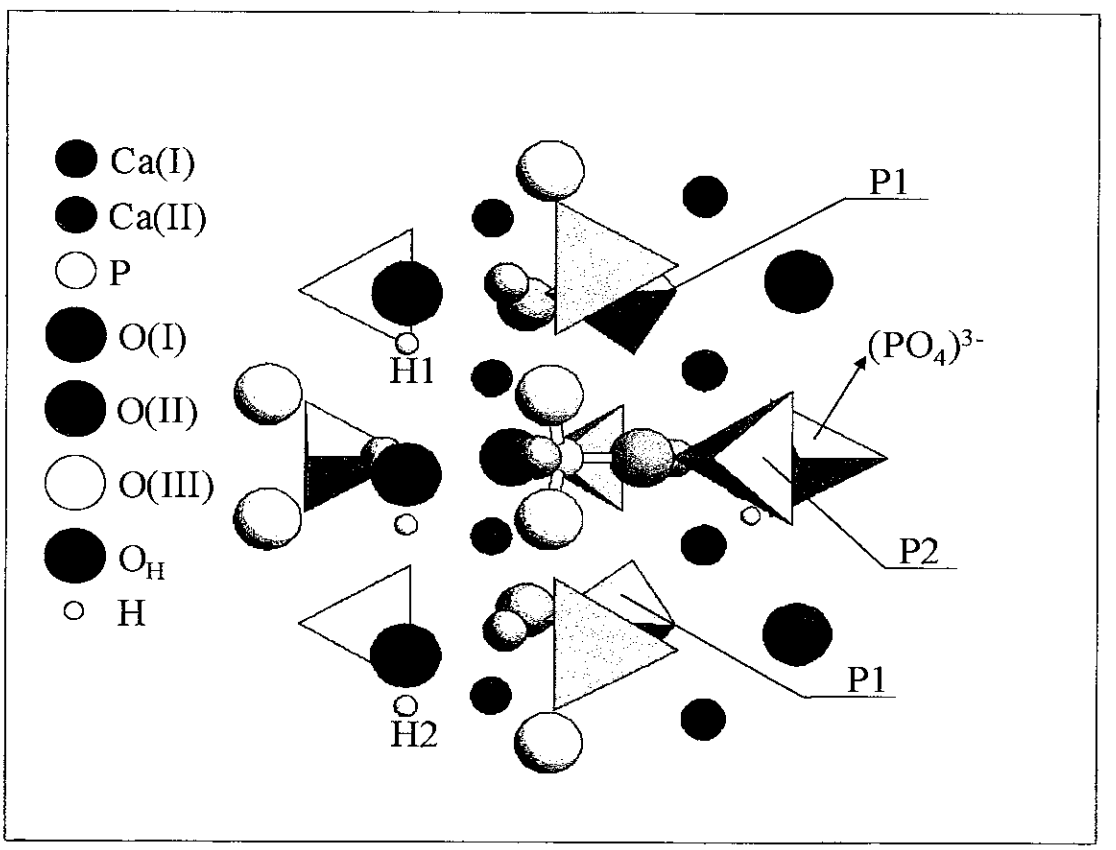

Figura 4.1: Visão frontal do aglomerado Hap-84. H1, H2, P1, P2 são sítios equivalentes de H e P medidos por ENDOR.

para evidenciar seu caráter não estequiométrico; o cálculo das cargas sobre o aglomerado

e o "embedding" será discutido mais adiante. A figura 4.2 mostra o aglomerado Hap-84 visto perpendicularmente ao eixo $\underline{c}$. Pode-se visualizar o aglomerado Hap-84 dentro do cristal Hap comparando-se as figuras 4.2 e 2.1.

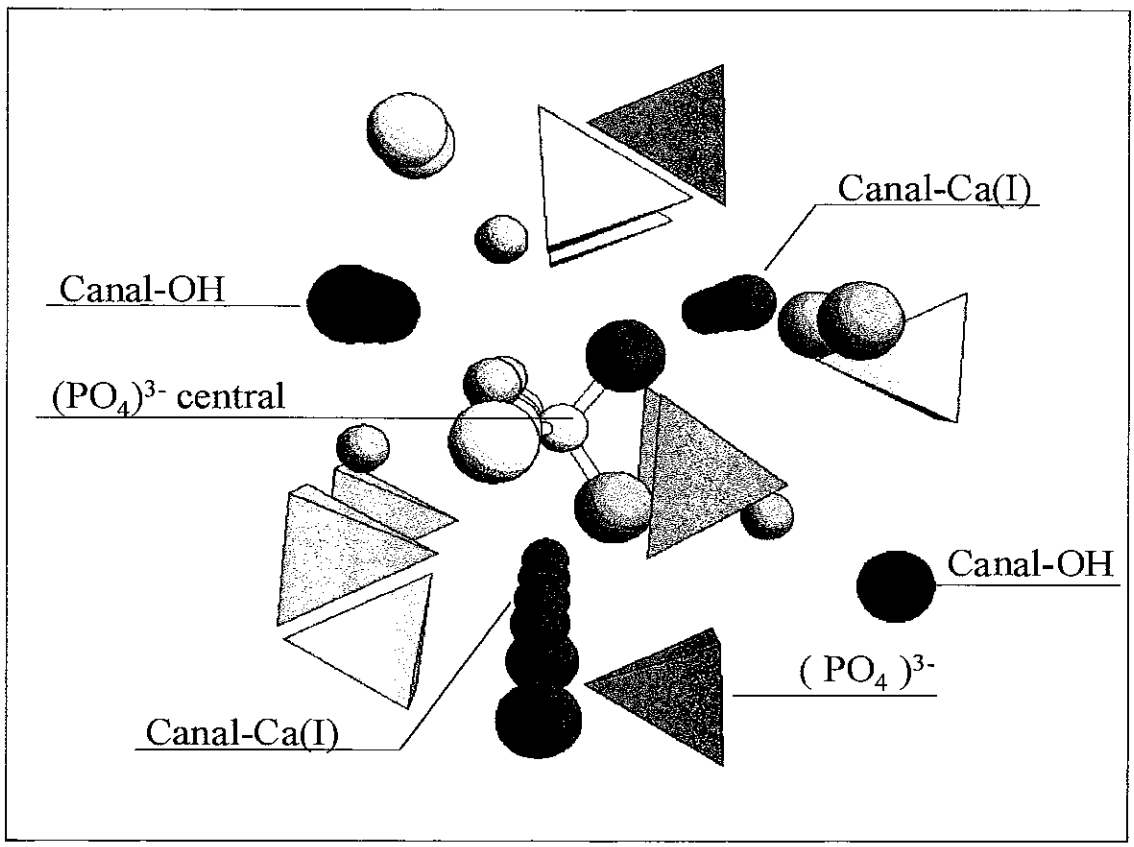

Figura 4.2: Visão do aglomerado Hap-84 perpendicular ao eixo $\underline{c}$.

A carboapatita do tipo B foi representada pelo aglomerado mostrado nas figuras 4.1 e 4.2 com o fosfato central substituído pelo íon carbonato CO_3^{2-} segundo o mecanismo de substituição I dado na eq 2.6. Como discutido na seção 2.3, tal mecanismo implica na criação de um aglomerado de vacâncias $\square_{Ca}$, $\square_{OH}$ e $\square_{OIII}$, esta última criada pela

substituição do íon PO_4^{3-} pelo íon carbonato CO_3^{2-}. As coordenadas atômicas fracionárias utilizadas nesta tese para o íon CO_3^{2-} são aquelas obtidas por El Feky e outros [30] ajustando o espectro de difração de raio-X com o método Rietveld de uma hidroxiapatita parcialmente substituída.

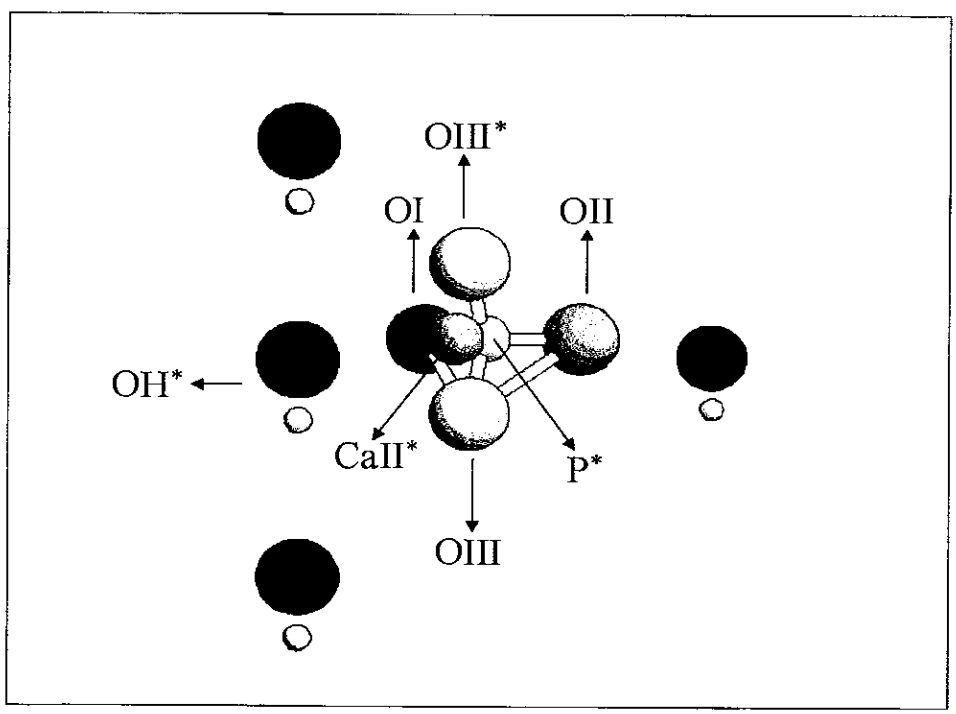

Figura 4.3: Sítio tetraédrico do aglomerado Hap-84.

Para obter tais coordenadas, eles usaram a estrutura da hidroxiapatita determinada pelos trabalhos das referências [42, 93] e assumiram que o grupo PO_4 era um tetraedro perfeito e o grupo CO_3 era planar. Considerando essas duas suposições, o grupo CO_3

Tabela 4.1: Informações sobre a estrutura do íon CO_3^{2-}.

Átomo	x	y	z
C	0.4146	0.3969	0.1987
O1	0.3367	0.4668	0.2500
O2	0.5601	0.4522	0.2500
O3	0.3469	0.2718	0.0961
	C - O1 $\cong$ 1.26	O1 - O2 $\cong$ 2.17	O1 - C - O2 $\cong$ 120.69 °
	C - O2 $\cong$ 1.25	O2 - O3 $\cong$ 2.16	O1 - C - O3 $\cong$ 119.74 °
	C - O3 $\cong$ 1.24	O3 - O3 $\cong$ 2.15	O2 - C - O3 $\cong$ 119.56 °

pôde ser colocado paralelo a face (OIOIIOIII) do tetraedro do fosfato como apresentado na figura 4.3 [94]. Nesta figura os íons marcados com o símbolo estrela (*) são aqueles que devem ser removidos para criar as vacâncias de $\square_{Ca}$ e $\square_{OH}$ associadas ao mecanismo de substituição I, e a vacância de $\square_{OII}$ devido à substituição do fosfato pelo CO_3. O fosfato P* é removido pois o carbono, como dito acima, está no centro do triângulo $\triangle$OIOIIOIII. Devido a substituição, os oxigênios deste triângulo estão ligeiramente deslocados dos sítios tetraédricos OI, OII e OIII; de fato a distância média P-O $\sim 1.53\mathring{A}$ e ângulo médio O-P-O $\simeq 108°$ (veja a tabela 2.1) enquanto que no grupo carbonato C-O $\sim 1.25\mathring{A}$ e ângulo O-C-O $\simeq 119°$. Então, para manter a notação consistente, passaremos a etiquetar os oxigênios do íon carbonato associados aos sítios tetraédricos OI, OII e OIII de O1, O2 e O3 respectivamente. Logo, segundo a nova notação, a carboapatita do tipo B é representada pelo aglomerado Cap-B80 obtido do aglomerado Hap-84, trocando o íon fosfato PO_4^{3-}=$(POIOIIOIII_2)^{3-}$ pelo íon carbonato CO_3^{2-}=$(CO1O2O3_2)^{2-}$, segundo o mecanismo de substituição I da eq. 2.6. A visualização do aglomerado pode ser obtida comparando-se as figuras 4.1 e 4.3. Na tabela 4.1, apresentamos as coordenadas fracionárias, bem como as distâncias C-O, O-O e os ângulos O-C-O.

O aglomerado Cap-B79 construído para representar a carboapatita do tipo B contaminada pelo radical CO_2^- foi obtido do aglomerado Cap-B80, removendo-se um dos três oxigênios (O1, O2, O3) do íon CO_3^{2-}. Maiores detalhes são dados na seção 4.3.3.

Os três aglomerados usados em nossos cálculos pertencem ao grupo pontual de simetria C_1. Isto significa a inexistência de átomos equivalentes por simetria. Desde que o método DVM utiliza a aproximação LCAO para expandir as funções de onda do aglomerado, a simetria C_1 implica que todas as funções da base foram incluídas nesta expansão (veja eq. 3.23).

Como descrito na seção 3.3, nossos cálculos envolvem uma expansão das funções de onda monoeletrônicas dos aglomerados em uma base de orbitais atômicos numéricos autoconsistentes obtidos pela teoria da densidade local. Como a base é obviamente incompleta, efeitos espúrios associados ao seu truncamento são inevitáveis. Entretanto, tais efeitos foram minimizados na definição das funções da base da hidroxiapatita pura adotando-se o procedimento que passaremos a descrever [22, 44]. A característica fundamental deste procedimento está centrada no fato que as melhores funções de base são aquelas cujas configurações atômicas contêm informações da estrutura eletrônica do sólido. Deste modo, é necessário definir-se aglomerados onde os dois sítios do cálcio, o fosfato e a hidroxila estejam bem representados. Assim, obteve-se informações da estrutura eletrônica da hidroxiapatita, considerando-se quatro aglomerados com aproximadamente 95 átomos cada, centrados no Ca(I), Ca(II), P e O_H. O processo autoconsistente inicia-se, considerando-se as configurações atômicas formais para os íons Ca^{2+}, P^{5+}, O^{2-} e H^+ no cálculo das funções de base. Após obter-se a primeira convergência do potencial, utiliza-se o esquema de Mulliken modificado (seção 3.4, eq 3.39) para definir novas cargas e configurações atômicas. Novas funções de base são geradas para os íons com as cargas e configurações obtidas. Repete-se este procedimento até que as cargas e as configurações atômicas utilizadas para gerar a base sejam aproximadamente iguais aos dos íons no cristal da hidroxiapatita pura. Esta adaptação das funções atômicas à situação real no aglomerado compensa em grande parte a limitação no número de termos da expansão LCAO.

Nos cálculos discutidos acima para determinar a configuração atômica das funções de base, utilizou-se os orbitais virtuais 3d e 4p para o Ca e 3d para o P aumentando, deste

modo, a liberdade variacional. Os orbitais variacionais usados nestes cálculos foram os orbitais de valência: Ca 3d 4s 4p, P 3s 3p 3d, O 2s 2p e H 1s. Os orbitais de caroço mais internos foram congelados. Os orbitais de valência foram explicitamente ortogonalizados aos orbitais do caroço no primeiro ciclo autoconsistente. Além disso, utilizou-se um poço de potencial, tal como definido na eq. 3.25, com profundidade $V_T^q = -2.0$ hartrees e raios R_T^q, $R_N^q = 3,15$ a.u. para o oxigênio e V_T^q, R_T^q, $R_N^q = -2.0$ hartrees, 3 a.u., 14 a.u para o hidrogênio. Utiliza-se um poço de potencial em cálculos atômicos autoconsistentes, para garantir a convergência de íons negativos ou para contrair as funções atômicas de valência, tornando-as menos difusas e mais adequadas à descrição do sólido.

As configurações atômicas e as cargas dos átomos para construir-se a base otimizada pelo procedimento descrito acima são mostrados na tabela 4.2

Observando a tabela 4.2, verificamos que os valores das cargas, e conseqüentemente as configurações atômicas, de todos os átomos nos diversos sítios da Hap são muito diferentes das cargas formais. No entanto, substituindo estes valores de carga na fórmula da célula unitária dada pela eq. 2.3, obtemos uma carga resultante ~ -0.00034, ou seja, estes valores de carga satisfazem aproximadamente a condição de neutralidade da célula unitária. Além disto obtemos valores muito razoáveis para as cargas sobre os radicais PO_4 e OH de ~ -2.72 e -0.87 respectivamente.

Neste trabalho de tese usamos as configurações atômicas dadas pela tabela 4.2 para calcular as nossas funções de base. A única diferença foi que não consideramos orbitais virtuais para o Ca, devido ao enorme custo computacional. Assim as configurações usadas para os dois sítios de Ca foram:

$$\text{Ca(I) [Ar] } 4s^{0.17626} \quad \text{e} \quad \text{Ca(II) [Ar] } 4s^{0.20663}.$$

As cargas sobre Ca(I) e Ca(II), neste caso, são as mesmas da tabela 4.2, pois simplesmente adicionamos os elétrons 3d e 4p ao orbital 4s.

Para os aglomerados Cap-B80 e Cap-B79, representando as carboapatitas do tipo B com impurezas dos íons CO_3^{2-} e CO_2^- respectivamente, tivemos que incluir na base o átomo

Tabela 4.2: Configurações atômicas e cargas dos átomos da Hap usadas nas funções de base [22, 44].

Átomo	Configuração Atômica	Carga Q
Ca(I)	[Ar] $3d^{0.01796}$ $4s^{0.04251}$ $4p^{0.11578}$	+1.82374
Ca(II)	[Ar] $3d^{0.01771}$ $4s^{0.05573}$ $4p^{0.13319}$	+1.79337
P	[Ne] $3s^{0.50207}$ $3p^{1.11601}$ $3d^{0.43121}$	+2.95071
O(I)	[He] $2s^{1.91094}$ $2p^{5.50515}$	-1.41609
O(II)	[He] $2s^{1.91771}$ $2p^{5.52354}$	-1.44125
O(III)	[He] $2s^{1.90726}$ $2p^{5.49911}$	-1.40647
O_H	[He] $2s^{1.94388}$ $2p^{5.64848}$	-1.41609
H	$1s^{0.27681}$	+0.72319

de C; os oxigênios dos radicais CO_3^{2-} e CO_2^- foram descritos pelos correspondentes oxigênios do fosfato substituído. Para determinar a configuração do C, adotamos o seguinte procedimento:

1) identificamos os oxigênios dos íons carbonatados CO_3^{2-} e CO_2^- com aqueles do fosfato substituído,

2) resolvemos as equações para obter a carga sobre o carbono

$$Q_C + Q_{O1} + Q_{O2} + Q_{O3} = -2 \qquad \text{para o íon } CO_3^{2-} \qquad \text{e}$$

$$Q_C + Q_{Oi} + Q_{Oj} = -1 \qquad \text{para o íon } CO_2^-, \text{ com i} \neq \text{j} = 1, 2, 3,$$

onde as cargas Q dos oxigênios são dadas pela tabela 4.2,

3) determinamos a quantidade de elétrons de valência (2s + 2p) = Z_C - Q_C - 2. Estes elétrons foram divididos igualmente entre os orbitais 2s e 2p.

Obtivemos para o C do CO_3^{2-} a configuração C $1s^2$ $2s^{0.868095}$ $2p^{0.868095}$ e carga + 1.73619. A configuração do C do CO_2^- dependerá dos sítios de oxigênios considerados, ou seja, este íon pode ser descrito a princípio como CO1O2, CO1O3, CO2O3, ou ainda, uma mistura tal como, CO*O3, onde O* é uma posição entre os sítios de O1 e O2 do íon CO_3^{2-}. De qualquer modo, a repercussão no cálculo autoconsistente do aglomerado de usar uma outra configuração para os oxigênios não é significativa.

Considerando a tabela 4.2 e a discussão acima, obtivemos as cargas Q sobre os aglomerados e conseqüentemente o número de elétrons envolvidos nos cálculos autoconsistentes, bem como a carga sobre o "embedding". Estes valores são dados na tabela 4.3

Para facilitar o cálculo das integrais de repulsão elétron-elétron, é definido um potencial-modelo substituindo-se a densidade de carga eletrônica exata $\rho(\vec{r})$ por uma densidade de carga modelo $\rho_{MOD}(\vec{r})$, como discutido na seção 3.5. A fim de descrever convenientemente os íons PO_4^{3-}, CO_3^{2-} e CO_2^- utilizamos a densidade de carga modelada pela expansão em multipolos definida segundo as equações 3.47 e 3.48 para determinar o potencial Coulombiano (eq. 3.52) e de troca e correlação. O potencial definido através da densidade modelo segundo essa expansão tem a vantagem de ser independente de conceitos artificiais como o de populações de Mulliken, desde que os coeficientes d_j são obtidos variacionalmente, através de um ajuste de mínimos quadrados. Além disso, o potencial pode ser calculado

Tabela 4.3: Cargas Q sobre os aglomerados, cargas sobre o "embedding" e número de elétrons no cálculo autoconsistente.

Aglomerado	$Q_{aglomerado}$	$Q_{embedding}$	N° de elétrons
Hap-84	-20.8297	+54.20796	441.82970
Cap-B80	-21.38037	+54.20796	426.38037
Cap-B79	-20.38037	+54.20796	419.38040

com o grau de precisão desejado, incluindo-se na expansão além das densidades atômicas esfericamente simétricas definidas na eq. 3.50, um segundo subconjunto composto de funções radiais centradas em diferentes núcleos, tal que o número de funções e as ordens dos harmônicos esféricos requeridos em cada centro são definidos segundo a precisão desejada. Neste trabalho, usamos os procedimentos SCC (eq. 3.44) e SCM (eq. 3.47) para a densidade de carga. No caso da densidade modelo SCM, a base ρ_j foi composta além das densidades atômicas esfericamente simétricas (eq. 3.50), de um segundo subconjunto de funções radiais centradas em diferentes átomos. As ordens dos harmônicos esféricos retidos em cada centro na expansão 3.48 foram para os átomos do íon fosfato P ($l \leq 2$) e O ($l \leq 1$) enquanto que para os átomos dos íons $(CO_3)^{2-}$ e $(CO_2)^{-}$ consideramos C ($l \leq 2$) e O ($l \leq 2$). Tais valores de l foram aqueles escolhidos após muitos testes e que forneceram o menor valor para $\langle(\rho - \rho_{MOD})^2\rangle \sim 0.0492$. Em todos os cálculos foram utilizadas oito funções radiais para cada termo (l, m) da expansão.

Na seção 4.3 apresentamos nossos resultados. A não ser quando mencionado explicitamente, tais resultados são aqueles derivados de cálculos utilizando a densidade modelo SCM.

4.3 Estrutura Eletrônica da Hidroxiapatita pura e Carboapatita do tipo B

Na tabela 4.4 são dadas as populações de Mulliken (eq. 3.39) e cargas derivadas dos aglomerados Hap-84 e Cap-B80 para os radicais PO_4 e CO_3.

Podemos observar que a carga encontrada para o íon P é muito diferente do seu estado "ideal " pentavalente com uma carga efetiva de $+ 3.12e$, enquanto as cargas sobre seus ligantes OI, OII e OIII são respectivamente -1.48e, -1.44e e -1.41e, ou seja, a carga sobre OI > OII > OIII. A carga resultante sobre o radical PO_4 é então -2.62e. Como o P, podemos observar que a configuração tetravalente idealizada C^{4+} $2s^0$ $2p^0$ é aumentada pela transferência de cargas dos ligantes O1, O2 e O3 do carbono, cujas cargas são respectivamente -1.15e, -1.19e e -1.08e, o que resulta em uma carga de -1.58e sobre o íon

Tabela 4.4: Populações atômicas de Mulliken e cargas obtidas dos aglomerados Hap-84 e Cap-B80 para os radicais PO_4 e CO_3.

Hap-84		Cap-B80	
P 3s	0.46	C 2s	0.45
3p	1.02	2p	1.71
3d	0.40		
Total	+ 3.12	Total	+1.84
OI 2s	1.91	OI 2s	1.88
2p	5.57	2p	5.27
Total	-1.48	Total	-1.15
OII 2s	1.92	OII 2s	1.88
2p	5.52	2p	5.31
Total	-1.44	Total	-1.19
OIII 2s	1.92	OIII 2s	1.88
2p	5.49	2p	5.20
Total	-1.41	Total	-1.08
Carga do Radical	$(PO_4)^{2.62-}$		$(CO_3)^{1.58-}$

CO_3. É interessante observar que as cargas dos oxigênios, neste caso, ordenam-se segundo $O2 > O1 > O3$, ou seja, ocorre uma inversão entre os sítios 2 e 1 no carbonato em relação aos correspondentes sítios no fosfato.

Os efeitos da substituição do fosfato pelo íon carbonatado, com a criação de três vacâncias, podem ser vistos através do esquema populacional de Mulliken comparando os demais átomos nos aglomerados Hap-84 e Cap-B80. É importante lembrar que exceto pelas diferenças impostas pelo mecanismo de substituição I, os aglomerados Hap-84 e Cap-B80 são iguais.

Observamos que as configurações dos cátions Ca (em ambos os sítios) e P, bem como

dos oxigênios nos sítios I e II são similares nos aglomerados Hap-84 e Cap-B80. As variações vistas e mostradas na tabela 4.5, estão nos oxigênios localizados nos sítios III e H e nos íons H. Verificamos entretanto que tais variações não ultrapassam 3%.

Tabela 4.5: Cargas e populações atômicas de Mulliken para os íons O e H nos aglomerados Hap-84 e Cap-B80.

Átomo	Distância P-O ($\AA$)		Hap-84	Cap-B80
OIII	3.6	2s	1.91	1.90
		2p	5.51	5.50
		Total	-1.42	-1.45
OIII	4.4	2s	1.91	1.91
		2p	5.56	5.52
		Total	-1.47	-1.43
OIII	5.3$\leq$ P-O $\leq$ 6.5	2s	1.94	1.94
		2p	5.53	5.56
		Total	-1.47	-1.50
O_H	4.7 $\leq$ P-O $\leq$ 5.2	2s	1.94	1.94
		2p	5.72	5.75
		Total	-1.66	-1.69
H	4.2 $\leq$ H $\leq$ 6	1s	0.27	0.29
		Total	+0.73	+0.71

Assim, os resultados da análise populacional de Mulliken sugerem que as principais perturbações causadas na estrutura eletrônica devido a substituição do PO_4 pelo CO_3 estão concentradas na região de substituição. Com o objetivo de visualizar tais pertur-

bações, calculamos os mapas de contorno das densidades de cargas de valência no plano z=0.750 (veja a figura 2.1), centrado no ponto (0,0,0) nos aglomerados Hap-84 e Cap-B80. Estes mapas são mostrados nas figuras 4.4.

Examinando o mapa de contorno Hap-84, podemos listar como as mais importantes características o notável caráter iônico da ligação Ca-O em ambos os sítios (I, II), o caráter extremamente covalente das ligações P-O, compatível com a configuração P $3s^{0.46}$ $3p^{1.02}$ $3d^{0.40}$, e a ausência significante de densidade de carga na região exterior ao fosfato. Neste mapa, podemos ver também linhas de contorno devido aos átomos de CaI, OIII e O_H não pertencentes ao plano z=0.750 focalizado. No caso do O_H, obtemos uma densidade de carga comparável aos átomos OI e OII, porque este oxigênio está distante $\sim 0.3\AA$ do plano. As linhas de contorno etiquetadas por OIII são de fato a superposição das densidades de cargas associadas aos oxigênios OIII ocupando as duas posições restantes do tetraedro PO_4, os quais estão simetricamente distanciados do plano de $\sim 1.2\AA$, como mostrado na figura 2.1.

O mapa de contorno da carboapatita do tipo B é mostrado na figura 4.4. Nela, podemos ver o íon carbonato CO_3 (CO1O2O3) no lugar do íon fosfato, bem como as vacâncias, associadas ao mecanismo de substituição I, obtidas pela remoção dos átomos CaII e OH do aglomerado Hap-84, identificados na figura 4.3 pelo símbolo estrela (*). As características citadas na discussão da figura Hap-84 relativas ao extremo grau de covalência e ionicidade respectivamente nas ligações P-O e Ca-O são válidas aqui. Também verificamos a ausência da carga fora da região do fosfato e do carbonato. Em relação ao íon CO_3, podemos observar uma mistura covalente forte entre o C e os oxigênios O1, O2 e O3 como é esperado da sua configuração C $2s^{0.45}$ $2p^{1.71}$. A densidade de carga na região interatômica C-O não é visível como no caso do fosfato, porque o C está fora do plano z=0.750. De fato, na geometria encontrada por El Feky, o C está afastado do plano de $\sim 0.35\AA$, enquanto que o oxigênio O3 está mais próximo ($\sim 1.05\AA$) em comparação com seu correspondente OIII no fosfato ($\sim 1.23\AA$). Finalmente, examinando ambos os mapas da figura 4.4, verificamos que além da perturbação no sítio da substituição, ocorre uma

diminuição da densidade de carga ao longo da direção O1-OI.

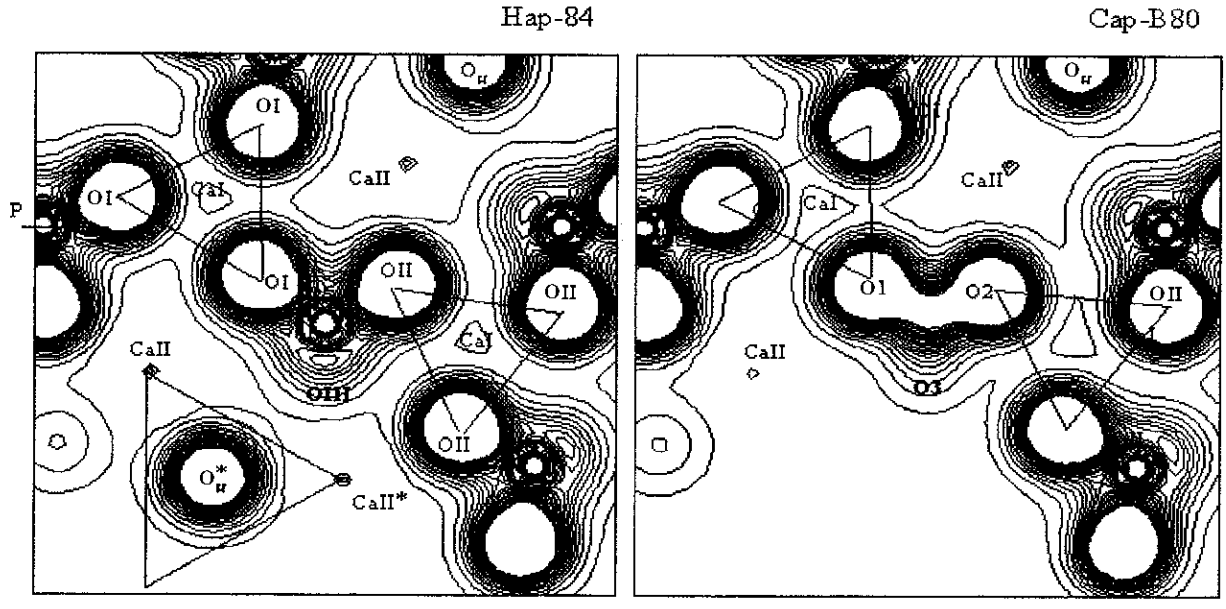

Figura 4.4: Mapa de contorno no plano z=0.750 da Hap. Linhas de contorno e densidade de carga são de 0.0 à 0.2 e/a_0^3 com intervalos de $0.01e/a_0^3$.

A seguir examinaremos a ordem de ligação (OL), como definida pela eq. 3.32, a fim de analisar a força de ligação relativa entre os cátions e ânions dos radicais fosfato e carbonato. A figura 4.5 apresenta os histogramas OL derivados dos aglomerados Hap-84 e Cap-B80 usando as representações SCM e SCC para a densidade de carga. A OL do PO_4 apresenta valores grandes e positivos, em concordância com o caráter altamente ligante da ligação P-O. A partir dos histogramas, podemos ordenar OL do valor menos para o mais positivo como P-OII < P-OI < P-OIII. Este resultado está de acorde com os dados da tabela 2.1, onde verificamos que as distâncias P-O podem ser ordenadas como

P-OIII < P-OI < P-OII, ou seja, a OL é mais positiva quanto menor for a distância P-O. Observamos o mesmo ordenamento das OL C-O2 < C-O1 < C-O3 no carbonato, considerando a representação SCC. Observamos que tal diferenciação desaparece entre as ligações C-O1 e C-O2 no esquema SCM e obtemos as OL ordenadas segundo C-O1 = C-O2 < C-O3. Neste caso, podemos considerar a diferenciação C-O1, C-O2 como um

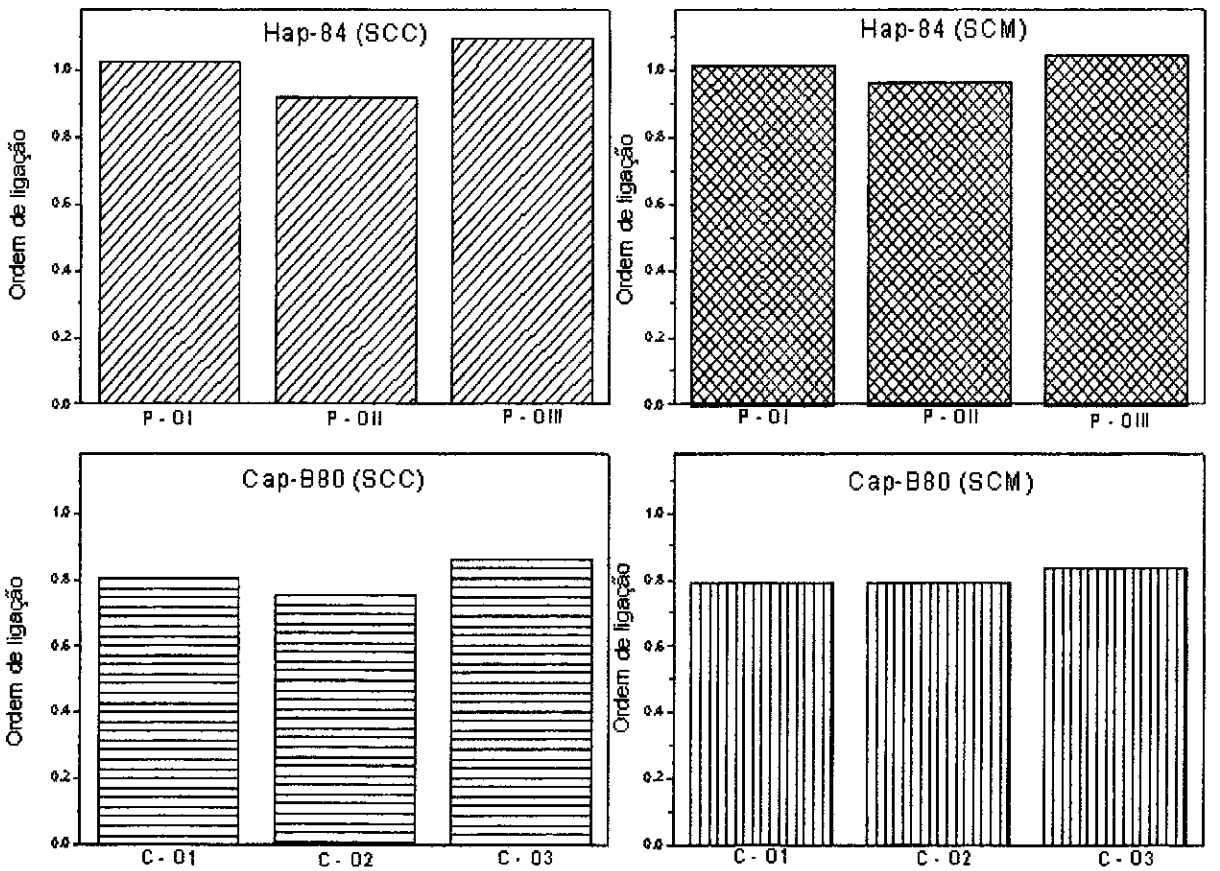

Figura 4.5: Ordem de ligação nos íons fosfato e carbonato calculados para as representações SCC e SCM da densidade de carga.

efeito da representação SCC. O resultado Cap-B80 (SCM) está consistente com o mapa de

contorno Cap-80; podemos observar que os oxigênios O1 e O2 têm vizinhanças similares e razoavelmente diferentes daquela do oxigênio O3. No caso do carbonato, a distância C-O não pode explicar a diferenciação das OL, desde que C-O3 (1.24$\mathring{A}$) < C-O2 (1.25$\mathring{A}$) < C-O1 (1.26$\mathring{A}$).

Informações sobre a natureza da ligação química e o ambiente químico nos radicais fosfato e carbonato podem ser obtidas investigando as densidades de estados parciais (eq. 3.54) dos íons envolvidos como exibido nas figuras 4.6; o zero na escala de energia é escolhido para que o nível de Fermi corresponda a zero.

A densidade PDOS para o fosfato é mostrada na figura 4.6 identificada como Hap-84. Os PDOS dos oxigênios nos sítios OI, OII e OIII são similares, como é esperado, desde que todos eles estão ligados ao P; as diferenças que podemos observar estão relacionadas a coordenação equivalente aos cátions Ca. A banda de mais baixa energia definida no intervalo $-24\,eV < E < -17\,eV$ abaixo do nível de Fermi é predominantemente O2s; um intervalo de aproximadamente 9.5 eV separa os estados O2s dos estados O2p. A banda O2p apresenta uma densidade elevada de níveis e se estende aproximadamente de -9 a -1 eV.

Os diagramas PDOS do P mostrados na figura 4.6 estão multiplicados por 3 para tornar os detalhes visíveis. Examinemos inicialmente o diagrama P3s3p. As distribuições encontradas nos intervalos de energia de -17 eV a -22 eV e de -9 eV a -5 eV são misturas dos orbitais 3s, 3p. Esta hibridização é esperada em um campo cristalino tetraédrico. Como visto na figura, existe uma mistura significativa entre os orbitais híbridos 3s, 3p loca-lizados na região de energia mais baixa com os orbitais 2s do oxigênio em todos os seus sítios OI, OII e OIII. A mesma mistura é observada entre os orbitais híbridos encontrados na região de energia mais alta com os orbitais 2p dos oxigênios, caracterizando um grau elevado de covalência. Tal resultado é compatível com as configurações atômicas obtidas no fosfato (veja a tabela 4.4).

O diagrama do P3d apresenta pequenas distribuições centradas aproximadamente à -19 e -3.5 eV abaixo da energia de Fermi. Tais distribuições estão associadas a ocupação

de $0.40e$ obtida para o orbital 3d. O espectro 3d do estado excitado é composto basicamente por dois picos centrados a aproximadamente 9.5 e 17 eV acima do nível de Fermi e uma distribuição de largura $\sim 4eV$. No entanto, a distribuição esperada de um campo cristalino tetraédrico são dois picos associados respectivamente aos subconjuntos de orbitais ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) e (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}). A aparente discordância é devido ao fato de que o

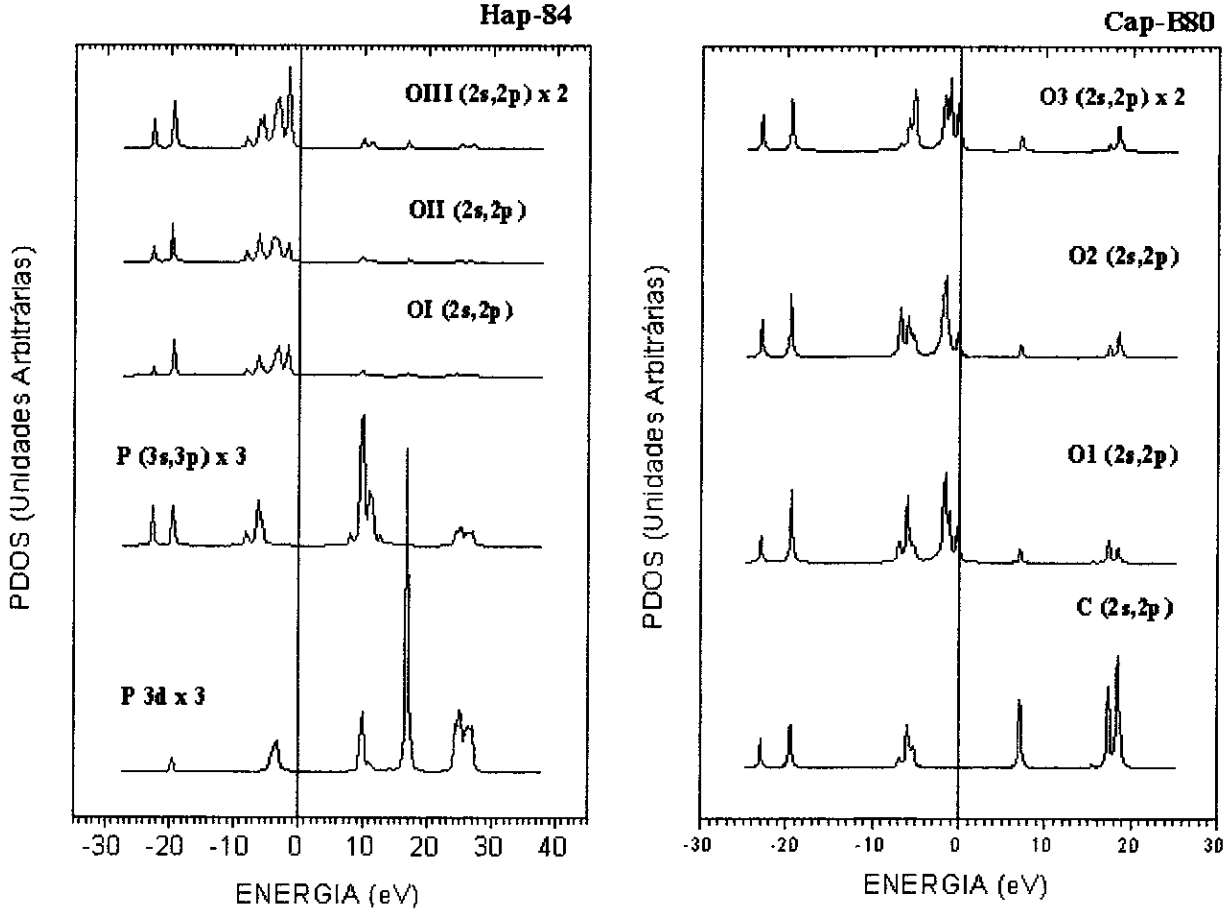

Figura 4.6: Densidade de estados do fosfato e carbonato.

sistema de coordenadas cristalino não coincide como sistema de coordenadas do arranjo tetraédrico ao redor do P, misturando conseqüentemente os orbitais (d_{xy}, d_{yz}, d_{z^2}), (d_{z^2}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$) e (d_{xy}, d_{yz}, d_{z^2}) respectivamente nos picos centrados em 9.5 eV, 17 eV e na

distribuição alargada.

Os diagramas PDOS do íon carbonato CO_3 são mostrados na figura 4.6, etiqueta Cap-B80. As distribuições dos oxigênios O1, O2 e O3 são similares como esperado, desde que todos estão ligados ao C. As diferenças observadas estão relacionadas à coordenação com os cátions Ca. A banda O2s é formada por dois picos centrados aproximadamente em -23 eV e -19.5 eV abaixo do nível de Fermi com largura $\sim 5eV$. A distribuição associada à banda O2p está no intervalo de -8.0 a 0 eV e apresenta uma densidade significativa de níveis. Comparando os oxigênios O1, O2 e O3 com seus correspondentes no fosfato, observamos que suas bandas O2s e O2p sofreram um deslocamento na direção da energia Fermi. Tal comportamento pode indicar instabilidade do íon CO_3 no sítio de substituição. De fato, comparando os histogramas de ordem de ligação do fosfato e do carbonato, observamos que a ligação C-O tem um caráter menos covalente que a ligação P-O. A razão deste comportamento pode estar associado ao fato de que nossos cálculos não incluem processos de relaxação da estrutura do sistema.

Os conjuntos de picos localizados aproximadamente nas regiões de -19 eV a -23.5 eV e -5 eV a -7.5 eV definem duas bandas híbridas C2s2p, sendo que na banda de energia mais alta, a participação do orbital C2p é predominante. Podemos observar que estas bandas misturam-se com as bandas O2s, O2p, caracterizando um grau de covalência significativo na ligação C-O, como esperado, considerando a configuração atômica C $2s^{0.45}$ $2p^{1.71}$. O espectro do estado excitado do carbono é caracterizado por dois picos relacionados aos orbitais 2p, centrados aproximadamente em 7.2 eV e 18.5 eV acima da energia de Fermi, como esperado da simetria C_{3v} e uma distribuição associada ao orbital 2s, localizada na região de 17 a 18.5 eV.

4.4 Estrutura Eletrônica da Carboapatita do tipo B com o radical CO_2^-

O grupo carbonato CO_3^{2-} é precursor de várias espécies paramagnéticas criadas pela radiação em hidroxiapatitas biológicas e sintéticas tais como os radicais CO_2^-, CO_3^{3-}, CO^-,

O^- e O_3^-. A especroscopia ENDOR é uma técnica que permite, junto com a espectroscopia EPR, estudar-se detalhadamente a simetria local próxima ao radical paramagnético. Utilizando estas espectroscopias, Schramm e Rossi [20] estudaram os radicais CO_2^- produzidos pela radiação γ em apatitas carbonatadas do tipo B, de acordo com o mecanismo de formação :

$$CO_3^{2-} \xrightarrow{\gamma} CO_2^- + O^-. \tag{4.7}$$

As amostras selecionadas para a investigação foram aquelas apresentando baixas concentrações de carbonato, com o objetivo de evitar perturbações fortes na rede da hidroxiapatita devido à troca do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-}, segundo o mecanismo de substituição I. Como mencionado anteriormente este mecanismo implica efetivamente na criação das vacâncias $\square_{Ca}$, $\square_{OH}$ e $\square_{OH}$. Assim, os íons carbonatos podem ser considerados como impurezas e podem ser modelados apropriadamente pela aproximação do aglomerado. Por este motivo, criamos o aglomerado Cap-B79 no qual a geometria do radical CO_2^- foi estabelecida, considerando os resultados experimentais de Schramm e Rossi, apresentados resumidamente, após breve descrição dada a seguir sobre as espectroscopias EPR e ENDOR.

Ressonância paramagnética eletrônica (electron paramagnetic resonance - EPR), conhecida também como ressonância do spin eletrônico (electron spin resonance - ESR) ou ressonância magnética eletrônica (electron magnetic resonance - EMR), é o nome dado ao processo de absorção ressonante de radiação de microondas por íons ou moléculas paramagnéticas possuindo pelo menos um spin eletrônico desemparelhado, e na presença de um campo magnético estático. A EPR permite o estudo das interações hiperfinas do spin eletrônico desemparelhado com o spin nuclear do seu próprio núcleo, bem como as interações superhiperfinas com os spins nucleares dos íons ligantes.

A dupla ressonância eletrônica-nuclear (electron-nuclear double resonance - ENDOR) é uma técnica que fornece informações sobre as distâncias e orientações de átomos ao redor dos centros paramagnéticos, usando o acoplamento hiperfino eletrônico-nuclear entre o spin eletrônico desemparelhado e os núcleos vizinhos, com precisão muito maior do que é

possível obter somente com a EPR.

Os espectros ENDOR do ^{1}H e ^{31}P obtidos por Schramm e Rossi são compostos por dubletes associados com pelo menos dois grupos equivalentes de prótons (H1 e H2) e dois grupos equivalentes de núcleos de fósforo (P1, P2), os quais podem ser vistos na figura 4.1, a distância r entre o spin eletrônico desemparelhado e a orientação nuclear θ_N relativa aos eixos principais do tensor g do radical CO_2^- estão listados na tabela 4.6

Tabela 4.6: Distâncias (r) e orientações (θ_N) para os grupos equivalentes de prótons e núcleos de fósforo interagindo com os radicais CO_2^-.

Grupo	r ($\AA$)	θ_N (°)
H1	4.6 ± 0.1	74 ± 10
H2	5.1 ± 0.1	67 ± 20
P1	4.1 ± 0.1	90 ± 10
P2	4.7 ± 0.1	67 ± 20

As distâncias ENDOR (r) foram determinadas considerando que a densidade de spin eletrônica desemparelhada do radical CO_2^- está basicamente concentrada (70%) sobre o átomo de carbono. Conseqüentemente, os números 1 e 2 dos grupos (H1, H2) e (P1, P2) podem ser identificados como os primeiros (NN) e os segundos (NNN) vizinhos respectivamente dos núcleos ^{1}H e ^{31}P em relação ao radical CO_2^- localizado no sítio B do fosfato.

Para o radical CO_2^-, assume-se a direção g_{yy}, a qual é paralela à direção O-O, para ser o eixo de referência. Neste caso, a direção g_{xx} é o bissetor do ângulo O-C-O e o eixo g_{zz} é perpendicular ao plano O-C-O. Considerações sobre os valores máximos das constantes superhiperfinas sugeriram que o radical CO_2^- está localizado no sítio B do fosfato com seu eixo g_{xx} apontado na direção de um dos núcleos P1, enquanto que o eixo G_{zz} está

apontando na direção do próton H1.

A modelagem da carboapatita do tipo B, com o radical CO_3^{2-} substituído pelo radical CO_2^- (aglomerado de Cap-79) implica na substituição do oxigênio, segundo o mecanismo de formação da eq. 4.7. A questão imediata a ser respondida era: quais dos oxigênios do radical CO_3^{2-} deveria ser removido? Para resolver tal questão, adotamos o procedimento descrito a seguir. Primeiramente definimos as direções $\vec{C\text{-}P1}$ e $\vec{O\text{-}O}$; esta última para todos os pares possíveis de oxigênios O1, O2 e O3 do íon CO_3^{2-}. O par de oxigênios que satisfizesse o produto escalar $\vec{C\text{-}P1} \cdot \vec{O\text{-}O} = 0$, seria aquele a ser considerado, pois neste caso segundo a tabela 4.6, $\theta_N = 90°$. Obtivemos para o produto escalar os valores de 1.19, 0.88, -0.31 respectivamente para os pares (O1, O2), (O1, O3) e (O2, O3). Estes valores significam que os ângulos θ_N entre os eixos de referência $\vec{O1\text{-}O2}$, $\vec{O1\text{-}O3}$ e $\vec{O2\text{-}O3}$ e a direção $\vec{C\text{-}P1}$ são respectivamente $\sim$ 71°, 84° e 92°. Assim, segundo o valor $\theta_N = 90 \pm 10$ obtido pela espectroscopia ENDOR, devíamos selecionar os pares (O2, O3) ($\theta_N \cong 92°$) e (O1, O3) ($\theta_N \cong 84°$) para modelar o CO_2^- substituído no CO_3^{2-}. Os cálculos spin-polrizado autoconsistentes no aglomerado Cap-B79, considerando o íon CO_2^- nas geometrias CO2O3 e CO1O3 mostram que a densidade de spin eletrônica desemparelhada sobre o carbono era $< 25\%$. Também realizamos cálculos considerando a geometria CO1O2 e obtivemos aproximadamente o mesmo resultado das geometrias anteriores. Tais resultados sugeriram que a substituição do íon CO_3^{2-} pelo íon CO_2^- poderia implicar na quebra da correspondência entre os sítios dos oxigênios. De fato, Dowker e Elliot [95] postularam que a formação do radical CO_2^- a partir do radical CO_3^{2-} no sítio do fosfato ocorreria segundo a geometria CO*O3, onde o sítio O* estaria próximo a interseção entre a direção C-O3 e O1-O2 no triângulo do íon CO_3^{2-} (veja a descrição dos aglomerados na seção 4.2). A tabela 4.7 apresenta as populações âtomicas de Mulliken do íon CO_2^- derivadas no cálculo spin-polarizado autoconsistente para o aglomerado Cap-B79, com CO_2^- na geometria CO*O3.

A análise populacional de Mulliken mostra que $\sim$ 90% da densidade de spin eletrônico desemparelhado está concentrada no átomo de carbono, sendo que 75% está relacionada

Tabela 4.7: Populações de Mulliken CO_2^-.

	C		O*		O3	
	$\uparrow+\downarrow$	$\uparrow-\downarrow$	$\uparrow+\downarrow$	$\uparrow-\downarrow$	$\uparrow+\downarrow$	$\uparrow-\downarrow$
2s	0.63	0.14	1.87	-0.01	1.87	-0.01
2p	2.13	0.75	5.20	-0.03	5.07	-0.05
Total	+0.61	+ 0.89	-1.07	-0.04	-0.94	-0.06
carga no radical = - 1.40						

ao orbital C2p. Da distribuição de carga sobre os átomos, obtivemos que a carga sobre o radical $CO_2^- \sim -1.40$, a qual é próxima do valor formal de -1. A geometria CO*O3 fornece para o ângulo ENDOR θ_N o valor de $\simeq 100°$, o qual está dentro do erro experimental.

É muito importante e interessante constatar que só conseguimos localizar o elétron sobre o átomo de carbono, quando desativamos a correspondência de um dos oxigênios do CO_2^- com os sítios O1 e O2 do radical CO_3^{2-}. Estes sítios que correspondem aos sítios OI e OII na hidroxiapatita, formam triângulos de oxigênios pertencentes à sítios equivalentes e estão coordenados ao CaI. Assim, a existência de um novo sítio O* no íon CO_2^-, implica necessariamente em uma distorção na coordenação e geometria do CaI.

O efeito de delocalização do elétron sobre o carbono em função da geometria do íon CO_2^- foi observada também nos cálculos da estrutura eletrônica do tipo A [22], onde o íon CO_3^{2-} está localizado no canal-OH, na interseção do eixo $\underline{c}$ com o plano do CaI. Em tal ambiente, a geometria do íon CO_3=CO1O2O3 contém dois átomos de oxigênios equivalentes por simetria (por exemplo: O2 e O3) e um oxigênio ao longo do eixo $\underline{c}$ (O1). Observa-se a localização do elétron sobre o carbono na geometriaCO1O2 (ou CO1O3). Tal localização é totalmente removida para a geometria CO2O3.

Fizemos o cálculo estático para o CO_3^{2-} e CO_2^- no sítio P, pretendemos fazer agora a relaxação destes radicais nos sítios do fósforo (Cap-B) e da hidroxila (Cap-A). Em seguida faremos a modelagem (cálculo híbrido, que usa mecânica quântica e dinâmica molecular)

para a carboapatita AB, ou seja, a ocupação simultânea dos radicais CO_3^{2-} e CO_2^- nos sítios A e B. E por último a modelagem de outras espécies para magnéticas criadas por radiação gama em hidroxiapatitas biológicas e sintéticas tais como os radicais O^-, O_3^-, CO_3^{3-} e CO^-.

Capítulo 5

Considerações Finais

Neste trabalho investigamos a estrutura eletrônica de três aglomerados (Hap-84, Cap-B79 e Cap-B80) definidos para representar a hidroxiapatita e carboapatitas do tipo B, considerando o mecanismo de substituição

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow \square_{Ca} + CO_3^{2-} + \square_{OH} \tag{5.1}$$

e de formação

$$CO_3^{2-} \xrightarrow{\gamma} CO_2^- + O^-, \tag{5.2}$$

utilizando o método variacional discreto na aproximação da densidade local. A hidroxiapatita e carboapatita do tipo B foram modeladas usando as coordenadas atômicas obtidas respectivamente por Posner e El Feky [1, 29].

As distribuições de carga obtidas da análise populacional de Mulliken mostraram um grau de covalência significativo nas ligações P-O e C-O. As cargas obtidas para os cátions P = +3.12 e C = +1.84 nos íons do fosfato e carbonato são muito diferentes de suas cargas formais +5 e +4. As cargas sobre os radicais $(PO_4)^{2.62-}$ e $(CO_3)^{1.58-}$ concordam razoavelmente com os valores formais de -3 e -2. A perturbação causada pela substituição do fosfato pelo íon CO_3 é exibida pela variação de até 3% da população atômica de Mulliken nos OIII localizados no intervalo de 3.6 $\AA$ < r < 6 $\AA$.

Os mapas de contorno da densidade de carga mostram que a perturbação causada pela substituição tem caráter fundamentalmente local; a única diferenciação observada fora do sítio de substituição foi uma pequena variação de densidade de carga na direção O1-OI.

As ordens de ligação (OL) apresentam valores grandes e positivos para as ligações P-O e C-O, como esperado considerando o forte caráter covalente destas ligações. Nossos resultados mostram que as OL estão ordenadas do valor menos positivo para o mais positivo como P-OII < P-OI < P-OIII, enquanto que as distâncias P-O estão ordenadas no sentido inverso, ou seja P-OIII < P-OI < P-OII. Considerando que tal ordenamento nas OL diminui, mas não desaparece quando usamos a representação SCM para a densidade de carga, este resultado pode refletir o efeito da interconexão dos fosfatos através dos cátions Ca.

Observamos o mesmo ordenamento das OL, C-O2 < C-O1 < C-O3 no carbonato quando usamos a representação SCC para a densidade de carga. Tal ordenamento desaparece quando a representação SCM é considerada. Este resultado sugere, como esperado, que a presença do CO_3 modifica o sítio tetraédrico.

Finalmente as densidades de estados obtidas são compatíveis com as simetrias locais T_d e C_{3v} distorcidas, encontradas no sítio do P e do C respectivamente. Observamos a hibridização para ambos os cátions e a significativa mistura com os orbitais 2s2p dos oxigênios, consistentes com o caráter fortemente covalente da ligação. As densidades de estado para os oxigênios em ambos os radicais são similares; as diferenças são atribuídas à coordenação não equivalente com os cátions Ca.

Levando-se em consideração os estudos ENDOR nos radicais CO_2^- em carboapatitas do tipo B irradiadas, para modelar a geometria do íon CO_2^-. O estudo da estrutura eletrônica mostrou que a geometria que localiza um elétron sobre o átomo de carbono é aquela proposta por Dowker e Elliot [95] e pode ser escrita como CO*O3, onde O* está aproximadamente na interseção entre a direção C-O3 e O1-O2 no triângulo do íon carbonatado CO_3^{2-}. As geometrias associadas aos sítios dos oxigênios no íon CO_3^{2-} não favorecem a localização do elétron sobre o carbono. Tal resultado implica necessariamente

em uma distorção na coordenação e geometria do sítio do CaI. Esta disorção poderia ser obtida usando-se métodos híbridos, os quais combinam mecânica quântica e dinâmica molecular.

A Análise populacional de Mulliken determinou que $\sim$ 90% da densidade de spin eletrônico desemparelhado está concentrado no átomo de carbono da geometria CO*O3 e a carga do cluster ~ -1.40, está próxima a carga formal -1.

Bibliografia

[1] Posner, A.S., *Physiological Reviews* **49**, 4, (1969), 760-767.

[2] Mavropoulos, E., A Hidroxiapatita como removedora de chumbo; Tese de Mestrado, Fundação Oswaldo Cruz, (1999).

[3] Dowker, S.E.P., Anderson, P., Elliott J.C., Gao, X.J., *Mineralogical Magazine* **63**, 6, (1999), 791-800.

[4] Fulmer, M.T., *J. of Mat. Scien.* **3**, (1992), 299-305.

[5] Liu, D.M., *J. of Mat. Scien.* **8**, (1997), 227-232.

[6] Rossi, A.M.,Estudo por Pessonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Termoluminescência (TL) dos defeitos criados pela radiação ionizante em calcitas naturais. Aplicação a geocronologia.; Tese de Doutorado, CBPF (1987).

[7] Parris, E.D., Armor, J.N., *Appl. Catal.* **78**, (1991), 45-64.

[8] Romero, J.A.G., Materiais de baixa dimensionalidade: estrutura eletrônica, propriedades magnéticas e hiperfinas; Tese de Doutorado, CBPF (2001).

[9] Silva, S.R.N., Estrutura Eletrônica e Parâmetros do Hamiltoniano de Spin de Complexos Paramagnéticos de Metais de Transição ; Tese de Doutorado, IF-UFRJ (1993).

[10] Terra, J.P., Estrutura Eletrônica e Interações Hiperfinas de Compostos de Sn; Tese de Doutorado, CBPF (1990).

[11] Rastsvetarva, R.K., Khomyakov, A.P., *Crystallographyc Reports* **41**, 5, (1996), 789-792.

[12] Elliott, J.C., STUDIES IN INORGANIC CHEMISTRY, **Elsevier**, Amsterdam, 1994, vol 18.

[13] Callens, F.J., Verbeeck, R.M.H., Naessens, D.E., Matthys, P., Boesman, E.R.,*Calcif. Tis. Int.* **44** (1989), 114-124.

[14] Moens, P.D.W., Callens, F.J., Matthys, P., Maes, F., Verbeeck, R.M.H., Naessens, D.E., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **87**, 19, (1991), 3137-3141.

[15] Moens, P.D.W., Callens, F.J., Matthys, P., Verbeeck, R.M.H., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **90**, 18, (1994), 2653-2662.

[16] Sadlo, J., Matthys, P., Vanhaelewyn, G., Callens, F.J.,F.J., Michalik, J., Stachowicz, W., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **94** (1998), 3275-3278.

[17] Grisafe, D.A., Hummel, F.A., *J. of Sol. State Chem.*, 2, (1970), 160-166.

[18] Regnier, P., Lasaga, A.C., Berner, R.A., Han, O.H., Zil, K.W., *American Mineralogist* **79**, (1994), 809-818.

[19] Schramm, D.U., Rossi, A.M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, (2000), 1339-1343.

[20] Schramm, D.U.,Estudo por EPR e ENDOR de radicais CO_2^- e CO^- em hidroxiapatitas, carboapatitas e carbonatos de cálcio; Tese de Doutorado, CBPF (1998).

[21] Trueman N.A., *Nature* **210**, (1966), 937-938.

[22] Schramm, D.U., Terra, J., Rossi, A.M., Ellis, D.E., *Phys. Rev. B* **63**, (2000), 024107.

[23] Rey, C., Collins, B., Goehl, T., Dickson, I.R., Glimcher, M.J., *Calcif. Tis. Int.*, 45, (1989), 157.

[24] Bacquet, G., Vo Quang Troung, Vignoles, M., Bonel, G., *Phys. Stat. Sol.* **68** (1981), K71-K74.

[25] De Maeyer, E.A.P., Verbeeck, R.M.H., Pieters, I.Y., *J. of Crystal Growth* **169**, (1996), 539-547.

[26] De Maeyer, E.A.P., Verbeeck, R.M.H., Naesseus, D.E., *Inorg. Chem.* **32**, (1993), 5709-5714.

[27] De Maeyer, E.A.P., Verbeeck, R.M.H., Naesseus, D.E., *Inorg. Chem.* **33**, (1994), 5999-6006.

[28] De Maeyer, E.A.P., Verbeeck, R.M.H., Pieters, I.Y., *Inorg. Chem.* **35**, (1996), 857-863.

[29] El Feky, H., Rey, C., Vignolles, M., *Calcif. Tis. Int.* **49** (1991), 269-274.

[30] El Feky, H., Savariault J.M., Ben Salah A., *J. of Alloys and Compounds* **287**, 1-2, (1999), 114-120.

[31] El Feky, H., Savariault J.M., Ben Salah A., Jemal, M., *Solid State Sciences* **2**, 5, (2000), 577-586.

[32] Landis, W.J., *Connective Tis. Res.* **34**, 4, (1996), 239-246.

[33] Nathan, Y., *American Mineralogist* **81**, (1996), 513-514.

[34] Roy, D.M., Eysel, W., Digner, D., *Mat. Res. Bull.* **9** (1974), 35-40.

[35] Vignoles, M., Bonel, G., Holocomb, D.W., Young, R.A., *Calcif. Tis. Int.* **43**, (1988), 33-40.

[36] Penel, G., Leroy, G., Rey, C., Bres, E., *Calcif. Tis. Int.* **63**, (1998), 475-481.

[37] Suetsugu, Y., Shimoya, I., Tanaka, J., *J. of the American Ceramic Society* **81**, 3, (1998), 746-748.

[38] Peeters, A., De Mayer A.P., Van Alsenoy C., Verbeeck, R.M.H., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 3995-3998.

[39] Bacquet, G., Vo Quang Troung, Bonel, G., Vignoles, M., *J. of Sol. Sta. Chem.*,33, (1980), 189-195.

[40] Posner, A.S., Perloff, A., Diorio, A.F., *Acta. Cryst.* **11**, (1958), 308.

[41] Narasaraju, T.S.B., Phebe, D.E., *J. of Mat. Scien.* **31** (1996), 1-21.

[42] Sudarsanan, K., Young, R.A., *Acta Cryst. B* **25** (1969), 1534.

[43] Wilson R.M., Elliott, J.C., Douker, S.E.P.,*American Mineralogist* **84**, 9, (1999), 1406-1414.

[44] Terra, J.P., Jiang, M., Ellis, D.E., *Phylosophycal Magazine A*, (aceito para publicação).

[45] Kay, M.S., Young R.A., Posner A.S., *Nature* **204** (1964), 1050-1052.

[46] Pilar, F.L., Elementary Quantum Chemistry, Ed. McGraw-Hill.

[47] Shannon, R.D., *Acta Cryst. A* **32**, (1976), 751.

[48] MacConell, D., APATITE **Spring-Verlag**, New York, (1973).

[49] Cuisinier, F.J.G., Steuer, P., Voegel, J.C., Apfelbaum, F., Mayer, I., *J. of Mat. Scien.: Mat. in Medicine* **6** (1995), 85.

[50] Michel, V., Ildefonse, P., Morin, G., *Applied Geochemistry*, 10, (1995), 149-159.

[51] Cevc, G., Cevc, P., *Nature* **286** (1980), 425.

[52] Elliott, J.C., Holocomb, D.W., Young, R.A., *Calcif. Tis. Int.*, 37, (1985), 372.

[53] Elliott, J.C., *J. Dent. Res.*, 42, (1963), 1081.

[54] Holocomb, D.W., Young, R.A., *Calcif. Tis. Int.*, 31, (1980), 189.

[55] Driessens, F.C.M., Verbeeck, R.M.H., BIOMINERALS **CRC Press**, Boca Raton, FRL, 1990.

[56] Moens, P.D.W., Callens, F.J., Van Doorshaer, Matthys, P., *Phys. Rev. B* **53**, 9, (1996), 5190-5197.

[57] Trombe, J.C., *Ann. Chim.*, 8, (1973), 251.

[58] Rosa, A.I., Shareef, M.Y., Van Noort, R., *Pesqui. Odontol. Bras.* **14**, 3, (2000), 273-277.

[59] Labarthe, J.C., Bonel, G., Montel, G., *Ann. Chim.* **8** (1973), 289-301.

[60] Vignoles, M., Bonel, G., Young, R.A., *Calcif. Tis. Int.* **40**, (1987), 64.

[61] Baig, A.A., Fox, J.L., Young, R.A., Wang, Z., Hsu, J., Higuchi, W.I., Chhettry, A., Zhuang, H., Otsuka, M., *Calcif. Tis. Int.* **64** (1999), 437-449.

[62] Ellis, D.E., Painter, G.S., *Phys. Rev. B* **2**, 8, (1970), 2887-2898.

[63] Painter, G.S.,Ellis, D.E., *Phys. Rev. B* **1** (1970), 4747.

[64] Kohn, W., Sham, L.J., *Phys. Rev.* **137**, 6A, (1965), 1697-1705.

[65] Kohn, W., Sham, L.J., *Phys. Rev.* **140**, 4A, (1965), 1133-1138.

[66] Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M., *Can. Jour. Phys.* **58**, (1980), 1200.

[67] Baerends, E.J., Ellis, D.E., Ros, P., *Chem. Phys.* **2** (1973), 41-51.

[68] Ellis, D.E., Averill, F.W., *J. of Chem. Phys.* **60**, 7, (1974), 2856-2864.

[69] Rosen, A., Ellis, D.E., *J. Chem. Phys.* **62**, 8, (1975), 3039-3049.

[70] Brandsen, B.H., Joachain, C.J., Phisics of Atoms and Quanta, Springer,(1993).

[71] Ellis, D.E., Guenzburger, D., *Adv. Quantum Chem.* **34**, (1999), 51.

[72] Ellis, D.E., Guenzburger, D., The Discrete Variational Method and its Applications to Large Molecules and Solid-State System, Notas de Física, CBPF, (1997).

[73] Conroy, H., *J. Chem. Phys.* **47**, 12, (1967), 5307-5318.

[74] Haselgrove, C.B., *Math. Comp.* **15** (1961), 323-337.

[75] Cotton, F.A., CHEMICAL APPLICATIONS OF GROUP THEORY; **John Wiley and Sons Inc.**, New York, (1971).

[76] Becke, A.D., *J. of. Chem. Phys.* **88**, 4, (1988), 2547-2553.

[77] Hirshfeld, F.L., *Theore. Chim. Acta* **44** (1977), 129-138.

[78] Ellis, D.E., *J. Quant. Chem.* **2S** (1968), 35-42.

[79] Khowash P.K., Ellis, D.E., *Phys. Rev. B* **39**, 3, (1989), 1908-1913.

[80] Averill, F.W., Ellis, D.E., *J. of Chem. Phys.* **59**, (1972), 6412.

[81] Mulliken, R.S., *J. Chem. Phys.* **23**, 10,(1955), 1833-1840.

[82] Mulliken, R.S., *J. Chem. Phys.* **23**, 10 (1955), 1841-1846.

[83] Ellis, D.E., Benesh, G.A., Byrom, E. *Phys. Rev. B* **16** (1977), 3308.

[84] Jackson, J.D., CLASSICAL ELECTRODYNAMICS **John Wiley and Sons Inc.**, New York, 1962, 69 e 98.

[85] Delley, B., Ellis, D.E., *J. Chem. Phys.* **76**, 4, (1982), 1949-1960.

[86] Stroud, A.H., Approximate Calculation of multipole integrals, Ed. Prentice Hall, (1971).

[87] Bouman, T.D., Goodman, G.L., *J. of Chem. Phys.* **56**, 5, (1972), 2478-2481.

[88] Umrigar C., Ellis, D.E., *Phys. Rev. B*, **21**, 2, (1980), 852-861.

[89] Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, J. Willy, (1996).

[90] Tosi, M.P., SOLID STATE PHYSICS **Academic**, New York, (1964), 16, 1.

[91] Guenzburger D., Ellis, D.E., *Phys. Rev. B*, **45**, 1, (1992), 285-294.

[92] Ellis, D.E., Mundim, K., Dravid, V.P., Rylander, J.W., COMPUTER AIDED DESING OF HIGH TEMPERATURE MATERIALS; Pechenik, A., Kalia, R.K., Vashishta, P., **Oxford University Press**, Oxford, (1999), 350.

[93] Sudarsanan, K., Young, R.A., *Acta Cryst. B*, **28**, (1972), 3668-3670.

[94] Rey, C., Renugopalakrishnan, V., Shimizu, M., Collins, B., Glimcher, M.J., *Calcif. Tis. Int.*, 49, (1991), 259-268.

[95] Dowker, S.E.P., Elliott J.C., *J. Sol. State Chem.*, **47**, (1983), 164-173.

"Estudo da estrutura eletrônica da hidroxiapatita e da Carboapatita tipo B"

Patricia Granzotto Antunes

Tese apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Física, fazendo parte da Banca examinadora os seguintes Professores:

Joice Pereira Terra e Souza – Presidente/CBPF

Rodrigo Barbosa Capaz – UFRJ

Alexandre Malta Rossi – CBPF

Suplente: Myriam Malvina Segre de Giambiagi – CBPF

Rio de Janeiro 20 de setembro de 2002