



**Patrícia Soares de Souza**

**Sítios preferenciais de substituição de Cd e Sr  
em hidroxiapatita: previsão teórica  
baseada em métodos de ligação forte,  
Hückel estendido**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação  
em Física do Departamento de Física da PUC-Rio.

Orientadora: Prof. Maria Oswald Machado de Matos

Rio de Janeiro  
setembro de 2011



**Patrícia Soares de Souza**

**Sítios preferenciais de substituição de Cd e Sr  
em hidroxiapatita: previsão teórica  
baseada em métodos de ligação forte,  
Hückel estendido**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Profa. Maria Oswald Machado de Matos**  
Orientadora  
Departamento de Física – PUC- Rio

**Profa. Joice Pereira Terra e Souza**  
CBPF

**Prof. Andre Silva Pimentel**  
Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. Jose Eugenio Leal**  
Coordenador(a) Setorial do Centro  
Técnico Científico, PUC – Rio

Rio de Janeiro, 16 de setembro de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

**Patrícia Soares de Souza**

Graduou-se em Licenciatura em Física pelo Centro Universitário Moacyr Sreder Bastos em 2007

Ficha Catalográfica

Souza, Patrícia Soares de

Sítios preferenciais de substituição de Cd e Sr em hidroxiapatita: previsão teórica baseada em métodos de ligação forte, Hückel estendido / Patrícia Soares de Souza ; orientador: Maria Oswald Machado de Matos. – 2011.

72 f. : il.(color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2011.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Hidroxiapatita. 3. Cádmio. 4. Estrôncio. 5. Substituição. 6. Ligações. 7. Fortes. 8. Maria. 9. Matos. 10. Joice. 11. Terra. I. Matos, Maria Oswald Machado de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

## **Agradecimentos**

À Professora Maria Matos pela extrema dedicação à orientação e acompanhamento deste trabalho.

À CAPES e à PUC-Rio pelos auxílios que me permitiram realizar este trabalho.

Aos meus pais, Anivaldo e Sarai, pelo apoio e compreensão.

À minha irmã, Nathalia, pelo incentivo.

Aos professores do mestrado, pelos ensinamentos fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho

Aos meus colegas de mestrado, que me apoiaram e acompanharam nesses mais de dois anos de caminhada.

## Resumo

Soares de Souza, Patrícia; Oswald Machado de Matos, Maria. **Sítios preferenciais de substituição de Cd e Sr em hidroxiapatita: previsão teórica baseada em métodos de ligação forte, Hückel estendido.** Rio de Janeiro, 2012. 72p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A hidroxiapatita (HA) é um constituinte natural dos ossos e rochas ígneas e tem grande importância na reserva de cálcio e fósforo dos vertebrados. Possui propriedades de biocompatibilidade e bioatividade, permitindo que haja substituições de seus átomos por outros. Neste trabalho são estudadas as substituições de Cd e Sr nos dois sítios cristalinos, 1 e 2, de Ca. São apresentados cálculos de estrutura eletrônica (ordem de ligação e carga atômica) em aglomerados de HA, Cd/HA e Sr/HA, utilizando o método de Hückel estendido (eHT), que se baseia na aproximação de ligações fortes (tight binding) em base não ortogonal. Os parâmetros empíricos utilizados foram ajustados de modo a reproduzir dados experimentais e cálculos ab initio nos óxidos CaO, CdO e SrO. Os resultados para os sistemas HA mostram que, em ambas as substituições, o sítio 2 é o preferencial. São feitas comparações com resultados encontrados na literatura, tanto experimentais quanto calculados através da Teoria do Funcional Densidade(DFT). O presente estudo corrobora trabalhos anteriores mostrando que o método semi-empírico eHT pode fornecer uma descrição qualitativa adequada das propriedades eletrônicas de sistemas envolvendo HA pura ou com substituições.

## Palavras-chave

hidroxiapatita; biomaterial; substituição catiônica; Cd/Sr; sítio preferencial; estrutura eletrônica; Hückel estendido

## Abstract

Patrícia Soares de Souza; Oswald Machado de Matos, Maria (Advisor). **Preferred substitution sites for Cd and Sr in hydroxyapatite: theoretical prediction based on a semi-empirical tight-binding method.** Rio de Janeiro, 2012. 72p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Hydroxyapatite (HA) is a natural constituent of bones and igneous rocks. It plays important role in the storage of calcium and phosphorus of vertebrates. HA presents biocompatibility and bioactivity properties, allowing substitutions of its atoms for others. In this work, the substitutions of Cd and Sr in two crystal sites, 1 and 2, of Ca, are studied. Electronic structure calculations (bond order and atomic charge) are performed on pure and Cd/HA and Sr/HA clusters, by using the extended Hückel Theory (eHT), based on non orthogonal tight binding approximations. For a better description of the HA systems, it is used empirical parameters adjusted in order to reproduce known band structure and experimental data on CaO, CdO and SrO oxides. It is shown that site 2 is the preferred substitution site for both, Cd and Sr. This result is discussed in connection with previous experimental and DFT based calculations on the two substituted HA. The present study corroborates previous work which suggested that eHT may provide a reasonable qualitative description of basic electronic properties of both pure and substituted hydroxyapatite materials.

## Keywords

hydroxyapatite; biomaterial; cation substitution; Cd/Sr; preferred site; electronic structure; extended Hückel

## Sumário

1 Introdução	9
2 Hidroxiapatita	13
2.1. Aplicações biomédicas da hidroxiapatita	13
2.2. Composição química e estrutura cristalina	14
2.3. Cádmio e estrôncio como substituinte na hidroxiapatita	20
3 Método de Cálculo	21
3.1. Introdução	21
3.2. Métodos de cálculo de estrutura eletrônica	23
3.3. O sistema objeto de estudo	24
3.4. Aproximação de Born- Oppenheimer e determinante de Slater	25
3.5. Método LCAO e o princípio variacional	29
3.6. População Mulliken	32
3.7. O método Hückel simples	33
3.8. O método Hückel estendido	34
3.9. O método Hückel estendido aplicado a cristais	37
3.10. O programa <i>Yaehmop</i>	38
4 Os óxidos CaO, CdO e SrO	39
5 Substituição catiônica em HA	46
5.1. CA/HA	48
5.2. Sr/HA	54
5.3. Cd/HA	58
5.4. Ordens de ligação totais e sítios preferenciais de substituição	64
6 Conclusão	68
7 Referências	70

*"It is not our abilities that show what we truly are. It's ours choices"*  
Harry Potter and the and the Chamber of Secrets, p 333