

Estudio desde primeros principios de las
propiedades electrónicas de la
hidroxiapatita dopada con magnesio

Giovanni Samir
Pérez Herrera

2026



Universidad Autónoma de
Querétaro
Facultad de Ingeniería

Estudio desde primeros principios de las propiedades electrónicas de la hidroxiapatita dopada con magnesio

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el
Grado de

Licenciatura en Ingeniería Física

Presenta

Giovanni Samir Pérez Herrera

Dirigido por:

Dr. José Alonso López Miranda

Co-Director:

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo

Querétaro, Qro. a _____

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



**Universidad Autónoma de
Querétaro**
Facultad de Ingeniería
Licenciatura en Ingeniería Física

**Estudio desde primeros principios de las
propiedades electrónicas de la hidroxiapatita
dopada con magnesio**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Licenciatura en Ingeniería Física

Presenta

Giovanni Samir Pérez Herrera

Dirigido por

Dr. José Alonso López Miranda

Dr. José Alonso López Miranda
Presidente

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Secretario

Dr. Rufino Nava Mendoza
Vocal

Dr. Josué de Jesús Trejo Alonso
Suplente

Dr. Augusto David Ariza Flores
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro. México
Fecha de aprobación por el Consejo Universitario (mes y año)

Dedicatorias: A mis padres, Cynthia Pérez y Milton Cortes, a mi abuelita Juana Herrera y mis tías y tío, y mi novia Angela por su apoyo incondicional.

Agradecimientos

Agradecimientos al Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada, LAVIS-UNAM por los recursos computacionales para la elaboración de todos los cálculos y la parte computacional.

Agradezco a mi familia por su apoyo incondicional y estar para mi cuando lo necesito. Agradecimientos también a mi novia Angela y su familia que me apoyaron en todo lo que estuvo en sus manos.

Agradezco a mi asesor de tesis, el Dr José Alonso López Miranda por su guía, orientación y tiempo no sólo durante la duración del proyecto, sino en procesos externos a lo académico y ser un apoyo también.

Resumen

Se presenta un estudio de las propiedades electrónicas de la hidroxiapatita (HAp) de estructura hexagonal con grupo puntual P63/m base y dopada con iones de magnesio en las posiciones de los iones de calcio paralelos al eje c en el plano cristalino (300), el cual tiene la dirección preferencial de crecimiento. Se usa el método de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) a través de primeros principios para estudiar las propiedades electrónicas y su cambio al añadir el ión Mg^{2+} . Se implementó el uso de ondas planas PAW con pseudopotencial PBE tipo GGA para optimizar geoméricamente las estructuras base y dopadas calculando los parámetros de red, para posteriormente calcular la estructura de bandas electrónicas y densidad de estados electrónicos; con lo cual se obtuvo que la estructura dopada tuvo una mayor densidad electrónica en el plano (300) a comparación de la estructura base, dado por la mayor electronegatividad del ión de magnesio en comparación con el calcio.

Palabras clave: Hidroxiapatita, propiedades electrónicas, primeros principios, dopaje.

Abstract

A study is presented on the electronic properties of hydroxyapatite (HAp) with a hexagonal structure and point group P63/m, both in its base form and doped with magnesium ions at the positions of calcium ions parallel to the c axis in the (300) crystallographic plane, which has the preferred growth direction. The Density Functional Theory (DFT) method is used, based on first principles, to study the electronic properties and their change upon adding the Mg^{2+} ion. The use of PAW plane waves with a PBE-type GGA pseudopotential was implemented to geometrically optimize the base and doped structures by calculating the lattice parameters, in order to subsequently calculate the electronic band structure and the density of electronic states; from which it was obtained that the doped structure had a higher electron density in the (300) plane compared to the base structure, due to the higher electronegativity of the magnesium ion compared to calcium.

Keywords: Hydroxyapatite, electronic properties, first principles, doped.

Índice

Índice de tablas

Índice de figuras

I	Introducción	2
II	Antecedentes	4
	a Estructuras cristalinas de la hidroxiapatita	4
	b Hidroxiapatita dopada con diferentes iones	7
III	Marco teórico	11
	a Redes de Bravais	11
	b Espacio recíproco	13
	a Primera zona de Brillouin	13
	c Teorema de Bloch	14
	d Estructura de bandas electrónicas	15
	e Densidad de estados electrónicos	16
	f Teoría Funcional de la Densidad (DFT)	18
	a Aproximación Born-Oppenheimer	19
	b Teorema de existencia de Hohenberg-Kohm	20
	c Formulación general de DFT	21
	d Pseudopotenciales	22
	g Hibridación de orbitales	24
IV	Hipótesis	26
V	Objetivos	27
	a Objetivo general	27
	b Objetivos específicos	27
VI	Metodología	28
VII	Resultados y discusión	32
	a Parámetros de red	32
	b Densidad de carga electrónica	34
	c Densidad de estados electrónicos	39
VIII	Conclusiones	44
	Referencias bibliográficas	45
	Apéndices	52

A	Operadores energía cinética y potencial	53
B	Demostración del teorema de Bloch	54
C	Aproximación Thomas-Fermi	55
D	Aproximación Hartree-Fock	57
E	Curvas de ajuste a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan	59

Índice de tablas

1	Parámetros de la HAp	4
2	Propiedades mecánicas de la HAp densa y porosa comparada con el hueso humano	6
3	Parámetros de red de muestras de Mg/CO ₃ -HAp sintetizadas a 1200°C	8
4	Características de las redes de Bravais tridimensionales	12
5	Aproximaciones a los parámetros de red de la HAp base. Se destaca que en comparación con los parámetros experimentales y computacionales el error es menor a 5%. Los cálculos se llevaron a cabo mediante un pseudopotencial PBE con funcional GGA.	32
6	Parámetros de red de las diferentes sustituciones de Mg en la estructura de la HAp. El cambio más grande en el parámetro c está al sustituir en la posición Mg(2), en medio del arreglo de Ca (Figura 14b), donde hay una mayor distorsión del grupo fosfato.	33
7	Variación de la energía total de cada configuración. En todas las sustituciones $\Delta E < 0$, lo que significa que la sustitución es estable energéticamente.	34
8	Longitudes de enlace Ca-O y Mg-O de cada sistema. Para Ca(I), Mg(1) y Mg(3) se muestran sólo tres longitudes de enlace ya que éstas posiciones están coordinadas por 9 oxígenos vecinos, pero son simétricas, como se ve en la figura 14a y 14c, los enlaces que se muestran en la figura fueron para los que se calculó su longitud. Para Mg(2), el ión Mg está en medio del arreglo y coordinado por 6 O y 1 O del canal OH ⁻ , éstos 6 oxígenos son simétricos y se pueden describir por dos longitudes de enlace, los cuales se muestran en la figura 14b.	36
9	Banda prohibida de cada configuración de HAp-Mg. El acortamiento máximo entre las sustituciones fue al cambiar los 3 iones Ca ²⁺ por los 3 iones Mg ²⁺ , lo que se veía desde el corrimiento del nivel de Fermi en la densidad de estados electrónicos de la figura 18.	40

Índice de figuras

1	Métodos de síntesis para la HAp	5
2	Esquemas de las 14 redes de Bravais en tres dimensiones. Kittel	11
3	Esquema de una red cúbica centrada en las caras (FCC), cuya celda primitiva con vectores primitivos $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ que se muestra sombreada, es el volumen mínimo para replicar el cristal.	12
4	Primera zona de Brillouin de una red cúbica centrada en las caras (FCC) con los puntos de alta simetría.	14
5	Esquema de la estructura de bandas del modelo de electrones (a) libres y (b) en un potencial muy débil.	15
6	Representación de la banda prohibida para (a) aislantes, (b) conductores y (c) semiconductores.	16
7	Densidad de estados de un gas de electrones libres. El área sombreada representa todos los estados llenos.	17
8	Densidad de estados cerca de puntos críticos.	18
9	Representación esquemática de un pseudopotencial.	23
10	Esquema de la hibridación sp^3 y la forma de los orbitales entre los átomos A y B . Dichos enlaces forman un tetraedro con cuatro orbitales híbridos sp^3	25
11	Diagrama de flujo para resolver las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham.	28
12	Celda unitaria de la HAp con 44 átomos de grupo espacial $P6_3/m$. Se muestra el plano (300) que tiene la dirección preferencial de crecimiento, paralelo al eje c	30
13	Estructura hexagonal de la HAp dopada con Mg. Se muestran las posiciones donde se sustituye el ión Mg^{2+} en el arreglo de iones Ca^{2+} paralelo al eje c	30

- 14 Estructuras de HAp dopada con ión Mg^{2+} en las diferentes posiciones de los iones Ca^{2+} paralelo al eje c , se marcan los encales Mg-O. (a) Mg(1) es hasta arriba del arreglo de Ca, la posición es del tipo Ca(I), es decir, está coordinado por 9 átomos de oxígeno, incluyendo los O que pertenecen a los grupos fosfato vecinos, en la figura se muestran 3 O ya que los demás oxígenos son simétricos a éstos. (b) Mg(2) es la posición en medio del arreglo de Ca, ésta posición es del tipo Ca(II) y está coordinada por 6 O + 1 O del grupo OH^- , se muestran los 6 O vecinos. (c) Mg(3) es hasta abajo del arreglo de 3 Ca y ésta posición es del tipo Ca(I), coordinado por 9 O vecinos. (d) Se sustituyen los 3 iones Ca^{2+} por 3 Mg^{2+} 33
- 15 Densidades de carga de la HAp base y las diferentes sustituciones del ión Mg^{2+} proyectadas en el plano (300). (a) En la estructura base de la HAp, se puede ver como las nubes electrónicas de los Ca es grande debido a su mayor radio iónico. A partir de (b) hasta (e), que son las estructuras dopadas, la densidad de carga electrónica aumentó de $1.044 e/a_0$ en la base hasta mayor que $7 e/a_0$ confirmando que hay una mayor densidad electrónica en el plano (300), la cual se concentra más en los iones de magnesio. La sustitución Mg(2) cambia la rotación del grupo PO_4^{3-} en comparación con los demás sistemas que en la proyección del plano (300) se ve inclinado hacia la izquierda. 35
- 16 Estructura de la HAp base y dopada con Mg. (a) Estructura HAp base, se resalta el tetraedro del grupo fosfato el cual tiene un cambio de rotación más notorio. (b) Sustitución del Mg^{2+} arriba del arreglo de Ca, casi no cambia la orientación del PO_4^{3-} . (c) Sustitución del Mg^{2+} en la posición Ca(II), en la cual hay una mayor rotación del grupo fosfato y donde se comentó que fue el mayor cambio en las longitudes de enlace. (d) Sustitución del ión magnesio en la última posición del arreglo de Ca, es simétrico a (a). (e) Se cambiaron los 3 Ca por 3 Mg y el grupo PO_4^{3-} se acercó hacia los iones Mg. 37
- 17 Densidades de carga de la HAp base y los sistemas HAp-Mg proyectados en el plano (300) para una supercelda $1 \times 1 \times 3$. Son la expansión de las densidades de carga de la figura 15 para (a) la estructura base, y las sustituciones del ión Mg^{2+} (b) arriba, (c) en medio y (d) abajo del arreglo de 3 Ca paralelo a c ; (e) se sustituyó dicho arreglo de iones Ca por Mg. Cabe resaltar que se sigue el comportamiento a través del eje c y en la figura (c), el cambio en la orientación del grupo fosfato se mantiene hacia la derecha. 38
- 18 Densidad de estados de la HAp base y dopada con Mg. En cada caso se calculó el número de estados correspondientes, donde el sistema con mayor número de estados fue el Mg(3), hasta abajo del arreglo de Ca, seguido del sistema Mg(2) y Mg(1). Se aprecia que hay un acortamiento en la banda prohibida y un corrimiento en el nivel de Fermi (n_F) en cada sustitución, siendo la sustitución del arreglo de 3 Ca por 3 Mg el sistema que mostró el mayor corrimiento de n_F 40

19	DOS proyectada por átomo de la HAp base. En aproximadamente -10 eV se ve el solapamiento de los estados electrónicos del orbital p del oxígeno y el orbital s y p del fósforo del grupo fosfato en el plano (300), lo que muestra el carácter covalente del enlace P-O en éste grupo. Además, la especie de átomo con mayor cantidad de estados es el oxígeno, lo cual se esperaba desde la densidad de carga electrónica en la figura 15a.	41
20	Densidades de estado proyectadas por átomo y por orbital en el plano (300) de las estructuras HAp dopadas con Mg. Las gráficas con zoom en (a) y (b) indican las regiones donde empieza a notarse un solapamiento de los estados <i>p</i> del oxígeno con los estados del magnesio. Se sigue manteniendo el comportamiento covalente del enlace P-O del grupo fosfato en aproximadamente -10 eV.	42
21	Densidades de estado proyectadas por átomo y orbital en el plano (300). Se ve un aumento en el número de estados electrónicos del magnesio con respecto a la estructura base, siendo de 2.02 estados por eV, manteniendo a las otras especies de átomos con la misma cantidad de estados, lo que demuestra que la carga electrónica se está concentrando más en éste plano (300).	42
22	Esquema de la perspectiva de DFT para simular las propiedades y energía de una molécula.	56
23	Curvas $E(V)$ ajustadas a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan. Se calculan	60

I. Introducción

La hidroxiapatita (HAp) es una de las apatitas naturales con composición $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [1] y un material del cual están compuestos los huesos humanos [2] ampliamente estudiado en la medicina [3], nanotecnología [4] y procesos fotocatalíticos [5]; sin embargo la mayoría de las muestras de HAp tienen diversos defectos y aún no están lo suficientemente estudiadas. La HAp presenta características de un biocerámico: es biocompatible, es decir, no genera reacciones adversas ni son tóxicos para el cuerpo humano [6], es bioactivo lo que le permite interactuar con los tejidos para promover la adhesión ósea [7], tiene una alta resistencia a la compresión [8] y posee una baja conductividad eléctrica [9] y térmica [10].

La estructura de la HAp usualmente forma cristales con dos simetrías: una hexagonal con grupo puntual $\text{P6}_3/\text{m}$ bajo condiciones normales [1] y otra monoclinica con grupo puntual $\text{P2}_1/\text{b}$ [11]. Se ha demostrado que la estructura hexagonal de la HAp permite un amplio rango de sustituciones al añadir contaminantes como iones Flúor [12], Magnesio o Zinc [13] o con Titanio [5] con el objetivo de cambiar sus propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas. Sin embargo, en estos trabajos no se especifican claramente los sitios atómicos en los que los iones contaminantes sustituyen a los átomos originales. Se sabe que debido a la biocompatibilidad de la HAp [6], al sustituir iones Mg^{2+} las posiciones preferenciales de sustitución son de los iones Ca(I) los cuales están rodeados por nueve átomos de Oxígeno [14]. No obstante, no se presenta con exactitud cuáles son las posiciones preferenciales exactas de los iones contaminantes ni si en alguna de estas posiciones afecte en mayor medida las propiedades del material; lo que limita la capacidad de diseñar materiales basados en la HAp con propiedades optimizadas para aplicaciones médicas y tecnológicas.

Conocer la posición que ocupan los contaminantes de Mg en la HAp es importante para poder describir el cambio en las propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas del material y en qué beneficia estos cambios en las aplicaciones médicas [3]. Además, el cálculo computacional de las propiedades de un material ayuda a reducir los costos y el tiempo en obtener resultados, ya que por ejemplo para medir el parámetro de red se utiliza de un equipo especializado para difracción de rayos X (XRD) [15] o para medir las propiedades electrónicas se usan métodos como espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) o espectroscopía de fotoemisión de electrones (UPS) [16], lo cual hace que además del reto de sintetizar adecuadamente el material, se requiera del equipo necesario, lo que demanda múltiples ensayos experimentales y procesos largos para obtener resultados experimentales concluyentes.

En este sentido, el uso de herramientas computacionales, como la teoría funcional de la densidad (DFT) [17], presenta una alternativa para el estudio de la estructura electrónica y vibracional de la HAp para poder dar una explicación física de cómo cambian sus propiedades en función de la cantidad y posición del contaminante sin la necesidad de realizar mediciones experimentales. De este modo no sólo se reducen costos, sino que se proporciona una visión detallada de los mecanismos que influyen en las propiedades del material a nivel atómico. Realizar un estudio integral de la

estructura electrónica puede ayudar a tener un mapeo de las propiedades de la HAp y establecer una correlación entre la composición del material y los contaminantes, lo cual permitiría explotar las aplicaciones de la HAp y dar paso a futuras investigaciones.

La importancia de este trabajo es conocer los mecanismos físicos, desde la parte electrónica, que hacen que al sustituir el Ca^{2+} por Mg^{2+} en la HAp aumente la electronegatividad y dar una explicación y predicción de las consecuencias de éste dopaje, ya que experimentalmente se ha observado que los iones de magnesio se acomodan en el plano (300) pero aún no se conoce el mecanismo físico o químico que cause esta preferencia en la sustitución, o alguna predicción a las propiedades electrónicas de la estructura dopada.

A continuación se presentará una sección de antecedentes con trabajos previos sobre la hidroxiapatita, tanto experimentales como teóricos y computacionales; posterior se presentará un marco teórico sobre las propiedades electrónicas que se calcularán y una introducción a las ecuaciones de DFT. Se muestra la hipótesis del trabajo, la cual se reproduce lo que se ha reportado experimentalmente sobre los cambios en los parámetros de red y que el ión de magnesio tiene preferencia por sustituirse en el plano (300), así como la metodología seguida para los cálculos, y por último, una sección de los resultados y su discusión, donde se resume el cambio en las propiedades electrónicas y se muestra lo que pasa al sustituir en la estructura el ión magnesio, cómo atrae hacia el plano (300) la carga electrónica y la rotación del grupo fosfato.

II. Antecedentes

En esta sección se presentan trabajos previos sobre la hidroxiapatita y diferentes propuestas de contaminantes añadidos a la estructura tanto hexagonal como monoclinica desde estudios experimentales y teóricos, estudiando propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas.

a. Estructuras cristalinas de la hidroxiapatita

Las apatitas naturales de estructura hexagonal tienen la fórmula química $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ con $\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}$. La HAp usualmente forma cristales con simetría hexagonal (grupo puntual $\text{P6}_3/\text{m}$) con estequiometría $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ el cual se ha reportado con 44 átomos por celda unidad [1]; sin embargo, según la temperatura y la composición de la síntesis, se pueden encontrar cristales con simetría monoclinia (grupo puntual $\text{P2}_1/\text{b}$) la cual debe tener una tasa Calcio-Fósforo de 1.67 y cuenta con 88 átomos por celda unidad [11]. La estructura cristalina y los parámetros de red de las anteriores estructuras fueron determinadas experimentalmente mediante difracción de rayos X (XRD) y los resultados se presentan en la siguiente tabla.

<i>Fase</i>	<i>Grupo</i>	<i>a, Å</i>	<i>b, Å</i>	<i>c, Å</i>
Hexagonal	$\text{P6}_3/\text{m}$	9.417	9.417	6.875
Monoclinica	$\text{P2}_1/\text{b}$	9.480	18.960	6.830

Tabla 1: Parámetros de red de la estructura hexagonal y monoclinica de la hidroxiapatita [1].

Para la estructura hexagonal también se ha reportado otra estequiometría, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ donde los pares de hidroxilo OH se orientan paralelo al eje c , formando un canal de dipolos OH, haciendo que el cristal tenga simetría respecto al vector c [18]. Cuando estos pares OH se omiten, la estructura pierde esa simetría y el grupo puntual recae a P6_3 ; además, la orientación de los iones OH^- en la HAp puede afectar sus propiedades piezoeléctricas, convirtiéndolo en un conductor de protones, donde los protones del ion OH^- viajan a lo largo del eje c , por medio de los defectos, como iones O^{2-} [4]. Sin embargo, es con esta estequiometría, en lugar de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, como se encuentra en los huesos y dientes usualmente ya que contiene dos entidades de un mismo cristal [19]. Además, en esta estructura hexagonal, los iones Ca^{2+} se dividen en dos tipos: Ca(I) y Ca(II). Ca(I) constituyen el 40 % de los iones de Ca en la estructura, forman columnas paralelas al eje c y están rodeados de nueve átomos de O de los tetraedros de grupos PO_4 . E 60 % restante son Ca(II) que forman triángulos de Ca y están rodeados por seis átomos de O y un grupo PO_4 , y por un átomo de O con un OH [20].

Por otro lado, la estructura monoclinica muestra un comportamiento antiferromagnético, ya que tiene un arreglo ordenado de iones de hidróxilos alineado en la misma dirección que la columna de hidróxilos y es antiparalelo a las columnas adyacentes, en el eje c [11]. Además, se ha mostrado que existe una transición de fase reversible de la

simetría monoclinica a la hexagonal a una temperatura de alrededor de 480 K, que se atribuye a un reordenamiento de los iones hidróxilo [21].

La producción de muestras nanoestructuradas de HAp favorecen la actividad celular en el crecimiento de huesos, lo cual lo hace óptimo como biomateriales para implantes de huesos [22]. Para sintetizar la HAp con simetría hexagonal se pueden usar diferentes técnicas, desde métodos secos hasta húmedos y de altas temperaturas (Figura 1). Por otro lado, debido a que la estructura monoclinica de la HAp requiere de una tasa Ca/P tan pura, es más difícil de obtener, siendo sólo posible a través de métodos secos [21] o hidrotérmicos [23].

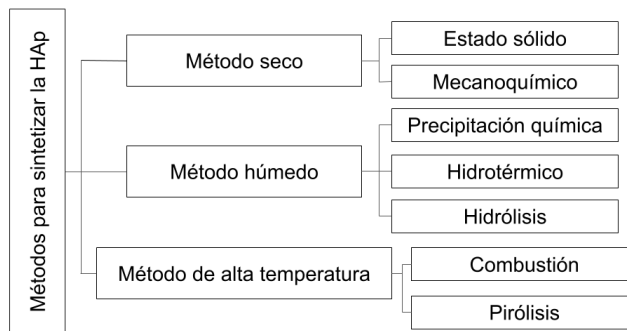


Figura 1: Métodos de síntesis para la HAp [22].

Como la HAp es un biocerámico [6], en su forma pura tiene un comportamiento de aislante, lo que quiere decir que tenía un valor alto de energía de banda prohibida o *gap* [16], cuyo valor se ha medido experimentalmente por espectroscopía de reflectancia difusa, dando mediciones de *gap* mayor a 6 eV [24]. Aunque este valor de banda prohibida puede variar según la síntesis y preparación de la muestra, ya que al tener ausencias de OH su valor puede ser de 5.49 eV [25] o al quitar un O del grupo OH puede ser de 5.15 eV [25].

De acuerdo a estas técnicas, se ha trabajado en desarrollar HAp sintética para aplicaciones principalmente biomédicas, como implantes. Se ha logrado sintetizarla en su estructura hexagonal, la cual es más sencilla de obtener [22], teniendo una resistencia a la compresión de aproximadamente 3 a 6 veces más alta que el hueso compacto, así como un módulo de elasticidad entre 5 y 20 veces mayor que la dentina [8].

Además, una vez se ha sintetizado la HAp, ahora se busca hacerla porosa para que actúe como un soporte para la regeneración de los huesos. En este ámbito, han entrado las tecnologías de manufactura aditiva que buscan imprimir en 3D andamios o soportes de HAp para la regeneración de huesos [26], ya que forma una unión sólida con el hueso natural. Lo anterior se debe a que el biocerámico; además de ser biodegradable [6] y bioactivo [7], imita el rol de las fases orgánicas del tejido óseo, ya que la alta tenacidad a la fractura y la resistencia a la flexión del hueso se deben a las fibras de colágeno [27, 28]. Además se ha demostrado que estas propiedades como la tenacidad y resistencia dependen de la porosidad de la HAp (Tabla 2).

Material	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Tenacidad a la fractura (MPa)
HAp densa	~ 400	~ 40	~ 100	~ 1.0
HAp porosa (82-86 vol. %)	0.2-0.4	-	0.8-1.6 × 10 ⁻³	-
Hueso cortical	130-180	50-151	12-18	6-8
Hueso esponjoso	1-20	-	0.1-0.5	-

Tabla 2: Propiedades mecánicas de la HAp densa y porosa comparada con el hueso humano [28].

Debido a su importancia existe un registro de varias simulaciones y estudios desde primeros principios que se han realizado en la HAp pura y con defectos o contaminantes. El principal defecto que se puede encontrar y que afecta sus propiedades significativamente es la ausencia del grupo OH u oxígenos [29]. En este estudio, se demostró que la ausencia de grupos enteros de OH conduce a la formación de una banda de absorción en un rango de ~1.4-2.4 eV, además de que aumenta la banda prohibida en un orden de ~ 0.5-0.9 eV. Así mismo, se mostró que para la HAp pura y con defectos, en los cálculos desde primeros principios mediante el código VASP [30], donde el pseudopotencial con mejores resultados para parámetros de red y energía de banda prohibida fue un pseudopotencial PBE. Más aún, se han calculado las energías de superficie *slabs* o películas delgadas de HAp considerando el grosor de las películas, el efecto del vacío entre las capas y la relajación de la energía de la superficie [31]. Los resultados mostraron que mientras el espacio vacío entre capas sea de 12 Å o mayor, la influencia del vacío en la energía de superficie es pequeña; y además, las películas con un grosor de 15.6 Å tienen resultados significativos, lo que puede servir para estudiar la absorción de proteínas o fármacos, ya que el interés de la medicina actual es el transporte de medicamentos a través del cuerpo de manera que llegue a la parte afectada o donde se necesita [27], o bien, en proteínas para favorecer el proceso de osteogénesis y formación de tejido óseo en implantes o prótesis óseas, siendo una opción biocompatible y no tóxica a las prótesis de titanio actuales [32].

Si bien la HAp ha sido un excelente candidato para implantes en huesos y dientes debido a su biocompatibilidad, también puede usarse en la dispersión de nanopartículas para transportar ácidos nucleicos o medicamentos; donde se ha encontrado que si se estabilizan en forma coloidal con un tamaño de aproximadamente 100 nm, estas nanopartículas son capaces de penetrar la membrana exterior de las células y bacterias [3]. Más aún, en nanopartículas, la HAp se ha usado como medio de transporte debido a su afinidad con el ADN, proteínas y medicamentos [32], donde el área de interacción entre las proteínas, ADN y medicamentos depende del tamaño de partícula, la porosidad y el tamaño de los poros. En general, los fosfatos de Calcio (CaP) son capaces de absorber mayores cantidades de proteínas que otros materiales; y para el caso de la HAp, se ha estudiado la absorción de proteínas de polvos de HAp tratados con calor [33] y lo

que se demostró es que a una mayor área superficial había una mejor absorción de las proteínas, y que si las microporosidades decrecen, la absorción a proteínas y la unión de células se vuelven menores [34]. Debido a los grupos OH^- presentes en la estructura de la HAp, ésta puede interactuar con grupos positivos como grupos amina, sodio e iones de hidrógeno, lo cual se ha aprovechado para un sistema de transporte de medicamento usando HAp y ampicilina sódica [35]; en este trabajo se explica que la HAp absorbe más ampicilina que algunos compuestos de fosfato tricálcico (TCP) debido dos factores: a la mayor presencia de grupos OH^- en la HAp que funcionan como puentes para los enlaces y, que la HAp es insoluble, a comparación del TCP que es altamente soluble, por lo que cuando la ampicilina se absorbe en su superficie, el TCP tiende a disolverse parcialmente.

Además, la HAp ha demostrado tener también una actividad fotocatalítica. Uno de los primeros trabajos en este ámbito fue en 2002 [36] donde se mostró una formación de radicales de $\text{O}_2^{\bullet-}$ al calentar la HAp a 200°C por radiación UV detectados por los resultados de estudios de resonancia de espín electrónico (ESR). La producción de estos radicales ha llevado a que la conversión de metilmercaptano en 60 minutos sea del 96 %. Este proceso de catálisis en la HAp es debido a la excitación electrónica fotoinducida atribuida a las vacantes de Oxígeno que contribuyen a la formación de radicales que oxidan las moléculas contaminantes y reaccionan con el agua, lo que después de una serie de reacciones forman radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ y degradan los contaminantes del agua [37]. Además, también se ha estudiado la nano-HAp como un catalizador en la fotodegradación del herbicida Atrazina [38], cuya eficiencia como catalizador aumenta hasta 52 % con la exposición a los rayos UV por 2.5 horas. En otro estudio, se fabricó un fotocatalizador ecológico de fósforo rojo con microesferas huecas de HAp para la degradación de rifampicina, tetraciclina y levofloxacino [39]; dicho fotocatalizador logró degradar cada antibiótico en 20, 10 y 50 minutos respectivamente bajo la iluminación de una lámpara de Xenón, lo cual vuelve a la HAp como un candidato para la fabricación de fotocatalizadores de bajo costo y alta eficiencia para contaminantes peligrosos.

b. Hidroxiapatita dopada con diferentes iones

En la naturaleza se puede encontrar la HAp con otros compuestos como por ejemplo Mg^{2+} , F^- y CO_3^{2-} [12]. La HAp dopada con 1 % iones metálicos ha mostrado tener una mayor dureza y resistencia a la compresión que la HAp no dopada. Las pruebas de compresión de la HAp base revelaron una resistencia a la compresión de 211 MPa, mientras que al dopar la estructura con iones Mg^{2+} y Zn^{2+} tiene resistencias a la compresión de 281 y 223 MPa, respectivamente [13]; específicamente, el dopaje con Mg^{2+} tiene una resistencia comparable a la del hueso humano [14].

La HAp dopada con diferentes iones también ha mostrado cambios en estudios *in vitro* e *in vivo*. Para la unión con los osteoblastos (células especializadas en la formación de hueso) en la HAp dopada con Y^{3+} se ha medido que después de 4 horas la cantidad de uniones es de 3000 células/ cm^2 , lo cual es el doble que la unión de osteoblastos con la HAp pura [40]. En este mismo estudio se observó que la formación de uniones con

las células del hueso humano son mayores y más rápidas con la HAp dopada con iones trivalentes, en comparación con los iones contaminantes divalentes.

Otro contaminante interesante en la HAp es el Mg^{2+} , ya que puede ser encontrado en altas concentraciones en el cartílago y tejido óseo durante las fases iniciales de la osteogénesis y tiende a desaparecer cuando el hueso comienza a formarse; es por ello que este ión es de principal interés para desarrollar implantes de hueso artificiales [41]. Para la preparación de la HAp dopada con Mg, se sigue la misma tasa Ca/P que se sigue en la síntesis de la HAp pura [1] con la diferencia que ahora la tasa es $(Ca + Mg)/P$, sin embargo no se sabe con certeza las posiciones atómicas que toman los contaminantes. Además, se estudió diferentes composiciones de Mg/CO_3 -HAp, donde se demostró que los iones carbonato se localizan en los grupos fosfato e hidróxilo, los resultados de los parámetros de red se muestran en la tabla 3. Además, al dopar con Mg^{2+} la HAp puede ayudar en el proceso de la formación de nuevos vasos sanguíneos, los cuales participan en el suministro de nutrientes y el transporte de macromoléculas durante la reparación y regeneración ósea [42]. La HAp-Mg ha demostrado también tener una eficiencia antimicrobiana contra cepas microbianas [43], lo que lo haría un material excelente para recubrimientos biocompatibles de medicamentos.

Muestra	a (nm)	c (nm)
HAp pura	0.9417	0.6878
0.1 wt % Mg/CO_3 -HAp	0.9423	0.6879
0.25 wt % Mg/CO_3 -HAp	0.9427	0.6878
0.35 wt % Mg/CO_3 -HAp	0.9428	0.6878

Tabla 3: Parámetros de red de muestras de Mg/CO_3 -HAp sintetizadas a $1200^\circ C$ [42].

Otra aplicación de reciente interés es la HAp dopada con materiales luminiscentes para la obtención de imágenes biomédicas [44]. Los iones de Calcio en la HAp pueden ser sustituidos parcialmente por iones de Terbio (Tb^{3+}); dichas nanopartículas de HAp dopadas con Terbio pueden ser obtenidas a temperatura ambiente con una relación atómica $Tb:(Ca+Tb)$ de 2:100, y se demostró experimentalmente que estas nanopartículas podrían inducir una luminiscencia constante [45].

Por otro lado, una prueba de bioactividad *in vitro* realizada por fluido corporal simulado (SBF) mostró que la sustitución de iones Ca^{2+} por Er^{3+} en la estructura de la HAp conduce a una descarga rápida de los iones Er^{3+} , lo que produce un incremento en los granos de apatita en la superficie de los *pellets* de Er-HAp con una relación Ca/P de 1.72, lo que podría funcionar como un biomaterial de sensado [46]. Más aún, en este trabajo se demostró que la energía de la banda prohibida se recorre hacia el azul al incrementar la cantidad de Er^{3+} , desplazándose desde 4.46 eV hasta 4.02 eV [47].

Yang et. al. [48] desarrollaron HAp dopada con Europio resultando en un material luminiscente y mesoporoso. Los resultados revelaron que las muestras cargadas con ibuprofeno tuvieron una luminiscencia al rojo de Eu^{3+} bajo radiación UV, y las intensidades de emisión de Eu^{3+} en el transporte del fármaco variaba según la cantidad de

ibuprofeno liberado, lo que haría este sistema perfecto para controlar la entrega del medicamento al variar la intensidad de la luminiscencia. Además, la HAp-Eu se ha sintetizado y se demostró que la proliferación celular no se relaciona con la concentración de Eu^{3+} [49], lo que lo hace un buen candidato para biomateriales en aplicaciones clínicas. Más aún, se ha estudiado que a HAp dopada con Eu presenta una actividad antimicrobiana [50] dependiente de la concentración de Europio, para concentraciones menores a 20%. En este mismo estudio, se mostró una estrategia similar a la presentada en el trabajo de Yang et. al. [48], donde se muestra que la HAp-Eu³⁺ se vuelve un material luminiscente, haciéndolo un material con potencial para el transporte de medicamentos. Modelos para optimizar la estructura de la HAp-Eu³⁺ han mostrado que el ión Eu^{3+} prefiere los sitios Ca(2) cuando el par OH se convierte a O, y los sitios Ca(1) cuando hay vacancias de Ca [51]. En este mismo trabajo, las simulaciones de la estructura electrónica explicaron que la luminiscencia de la HAp con Eu^{3+} surge debido a la transferencia de la carga entre Eu^{3+} y los átomos de O.

Otro dopante en la HAp con aplicaciones en imágenes biomédicas es el Gadolinio (Gd) [52]. Se ha usado la energía de transferencia de Gd^{3+} a Eu^{3+} para aumentar la luminiscencia de nanopartículas de HAp. Estas nanopartículas demostraron ser biocompatibles y biodegradables por lo que también es un prometedor agente de imágenes *in vivo* e *in vitro*. Sin embargo, al caracterizar estas nanopartículas se observó que al aumentar la concentración del dopante Gd^{3+} disminuye la cristalinidad, por lo que el tamaño de partícula se vuelve menor; además de conceder a estos nanocristales propiedades paramagnéticas [53].

Cuando los metales de transición como Mn, Fe o Co en sus estados de oxidación +2 se sustituyen en la HAp pura, la energía de banda prohibida decrece, donde para HAp-Mn es de 4.29 eV, para la sustitución con Fe es de 4.15 eV y para HAp-Co es de 4.29 eV [54], lo que se explica en nuevos estados de energía de los iones contaminantes que se generan en la parte más alta de la banda de valencia pertenecientes a la interacción entre los estados 2p del O y los estados 3d de Mn, Fe y Co. Por otra parte, al sustituir Fe o Mn en el sitio Ca(2), el *gap* es menor que cuando se sustituyen en el sitio Ca(1) [55, 54]; mientras que la deformación de la estructura es menor cuando los iones de Fe, Mn y Co ocupan los sitios Ca(1) en lugar de los sitios Ca(2) [54]. Otra de las características que cambia es que se produce una transición de un comportamiento diamagnético (HAp pura) a uno paramagnético, donde los valores de magnetización son en el orden de HAp-Mn > HAp-Fe > HAp-Co.

Uno de las impurezas más comunes en la HAp es la incorporación de Manganeseo (Mn), que generalmente altera las propiedades fisicoquímicas. Al incorporar Mn se produce una disminución en los tamaños de partículas de HAp; es decir, al introducir Mn a la HAp se reduce la cristalinidad, lo cual se puede ver en el espectro Raman como un corrimiento al rojo del modo vibracional $\nu_1(\text{PO}_4)$, lo que quiere decir que los enlaces P-O se vuelven menos simétricos, lo que los debilita y distorsiona la geometría local del fosfato [55]. Además, dado que el Mn^{2+} es más electronegativo que el ion Ca^{2+} , atrae más carga electrónica del Oxígeno en el grupo OH, lo que poraliza al enlace O-H haciéndolo más débil y causando un desplazamiento al rojo en el espectro

Raman. Lo anterior quiere decir que entre el grupo OH y Mn se forma un enlace covalente, lo que implicaría una sustitución en la posición de un Ca(2). Más aún, en este mismo estudio se demostró que al incorporar Mn^{2+} en un sitio Ca(2) contribuye al comportamiento paramagnético de la Mn-HAp, que tiene una magnetización incluso mayor que la HAp-Fe y HAp-Co. Sin embargo, en el trabajo de Shurtakova et. al. [56], se calcularon los parámetros de campo cristalino y se comparó con el espectro de resonancia paramagnética electrónica (EPR), donde se encontró que el Mn se redistribuye en ambos sitios de los Ca, con prevalencia en el sitio Ca(1).

Otro contaminante en la estructura de la HAp con aplicaciones en fotocatalisis es el Titanio (Ti). Tsukada et. al. [24] analizaron muestras de 10 mol% de HAp sustituida con Ti, donde al medir el *gap* por espectroscopía de reflexión difusa disminuyó hasta 3.65 eV, mucho menor al *gap* de la HAp pura de mayor que 6 eV [25]; dicha disminución se explica ya que el orbital $3d$ del Ti se hibrida con el orbital $2p$ del O y forma in estado interno en la banda prohibida de la HAp. Más aún según la optimización geométrica calculada por primeros principios, la posición del Ti en la estructura resultó en un sitio Ca(1). En este mismo trabajo, se estudió la actividad fotocatalítica de este dopaje, resultando en que dicha actividad se alcanzó por radiación UV + VIS en comparación con radiación puramente UV.

Por otro lado, Terra et. al. [57] mostraron que al sustituir iones de Ca^{2+} por Sr^{2+} induce una distorsión local en la HAp, siendo mayor cuando se sustituye en un sitio Ca(II) que en un Ca(I). Más aún, análisis de FTIR sugieren que se aumenta el desorden en la red y una pérdida de grupos OH al aumentar la concentración de Sr, similar a lo que pasa al dopar con Eu^{3+} [51]. Así mismo, para concentraciones de Sr menores a 1 % existe una preferencia por el sitio Ca(1); sin embargo para concentraciones mayores, la preferencia es por el sitio Ca(2).

Si bien se han reportado diferentes sustituciones [57, 51, 12, 24, 42, 55] y se ha demostrado el amplio rango en los elementos que admite la estructura hexagonal de la HAp en los trabajos anteriores, en aquellos basados en primeros principios se estudia y se da una explicación física sobre el cambio en las propiedades de interés; por ejemplo en el trabajo sobre el dopaje con Mg^{2+} [41] es un trabajo experimental que caracteriza geométricamente la estructura, mostrando sus parámetros de red (Tabla 6), pero sin mencionar sobre las posibles posiciones que ocupan los contaminantes o de algún cambio en las propiedades del material. Por lo anterior, se desarrollan los cálculos de las propiedades electrónicas para mostrar los efectos y las posiciones que ocupan los iones Mg^{2+} en la estructura hexagonal, como se muestra en los resultados.

III. Marco teórico

En este capítulo se estudia la base teórica que se utilizará en la sección de resultados para calcular por primeros principios las propiedades electrónicas, como densidad de estados electrónicos y densidad de carga electrónica de la estructura de la HAp base y dopada con Mg^{2+} .

a. Redes de Bravais

En los sólidos, las redes de Bravais especifican el arreglo periódico en el cual se disponen los átomos en el cristal, y consisten en todos los puntos que tienen el vector de posición \mathbf{R} , tal que [58]

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (1)$$

donde \mathbf{a}_i se denominan como vectores primitivos de la red. Para replicar todo el cristal con el menor volumen, se define la celda primitiva, la cual es el volumen del espacio tal que al ser trasladado a través de todos los vectores de la red de Bravais llena todo el espacio sin traslaparse o dejar huecos [58]. Cabe destacar que la celda primitiva debe tener exactamente un punto de la red, por lo que no hay una única forma de escoger la celda primitiva.

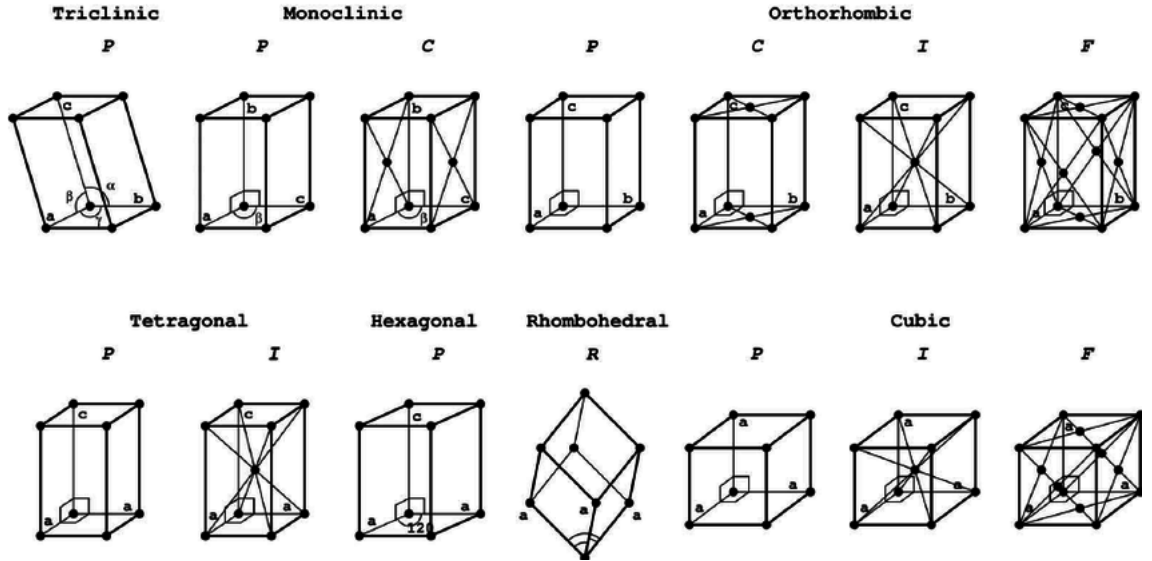


Figura 2: Esquemas de las 14 redes de Bravais en tres dimensiones. Kittel [59].

Por otro lado, también se puede llenar todo el espacio con celdas unitarias no primitivas, que representan los 14 tipos de las redes de Bravais que existen en tres dimensiones (Figura 2) [60]. Una celda unitaria solamente llena el espacio sin traslaparse al ser trasladada por un subconjunto de vectores de la red, y usualmente tiene un volumen mayor

que la celda primitiva [58]. Por ejemplo, el aluminio (Al) puede encontrarse en una fase cúbica centrada en las caras [61], ésta es la celda unitaria; sin embargo, se puede reproducir todo el cristal al tomar cuatro átomos, lo que formaría la celda primitiva (Figura 3).

A los números que indican el tamaño de la celda unitaria (a_1, a_2, a_3 o también referidos como a, b, c) se llaman parámetros de red [60].

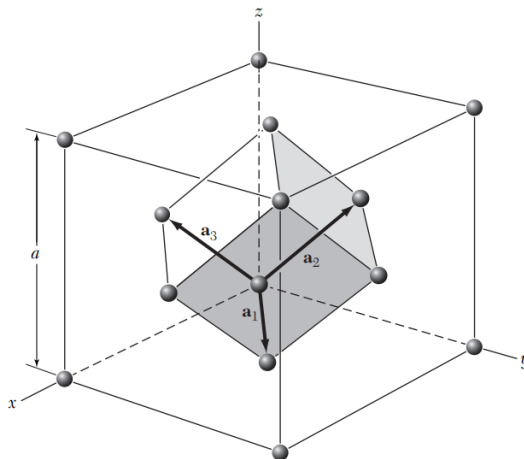


Figura 3: Esquema de una red cúbica centrada en las caras (FCC), cuya celda primitiva con vectores primitivos $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ que se muestra sombreada, es el volumen mínimo para replicar el cristal. Kittel [60].

Sistema	No. de redes	Restricciones
Triclínica	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínica	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrónica	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbica	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Tabla 4: Características de las redes de Bravais tridimensionales [60].

b. Espacio recíproco

Consideremos una onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ en una red de Bravais. Claramente esta onda plana no tendrá la periodicidad de la red; sin embargo, al escoger adecuadamente al vector de onda \mathbf{k} , se puede lograr que tengan la misma periodicidad. Al conjunto de todos los vectores de onda \mathbf{k} que dan a las ondas planas la periodicidad de la red de Bravais, se conocen como red recíproca [58]

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2)$$

Cabe destacar que cada red define a la red recíproca. Además, podemos escribir a \mathbf{k} como

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3, \quad (3)$$

donde \mathbf{b}_i son los vectores primitivos de la red recíproca, dados por [58]

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (4)$$

a. Primera zona de Brillouin

Antes de definir las zonas de Brillouin, es necesario definir la celda de Wigner-Seitz, la cual es una región del espacio que a partir de un punto de la red, ésta se encuentra más cercana a cualquier otro punto de la red [60].

La primera zona de Brillouin se define como la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca [58]. Esta primera zona es de suma importancia ya que contiene los puntos de alta simetría en el espacio recíproco o espacio \mathbf{k} (Figura 4). Un haz de rayos-X que incide en el cristal será difractado sólo si su vector de onda \mathbf{k} tiene la magnitud y dirección dadas por

$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2. \quad (5)$$

Por lo tanto, el haz difractado tendrá la dirección $\mathbf{k}\cdot\mathbf{G}$, por lo que la construcción de la primera zona de Brillouin muestra todos los vectores de onda \mathbf{k} que pueden ser reflejados por la ley de Bragg en el cristal [60].

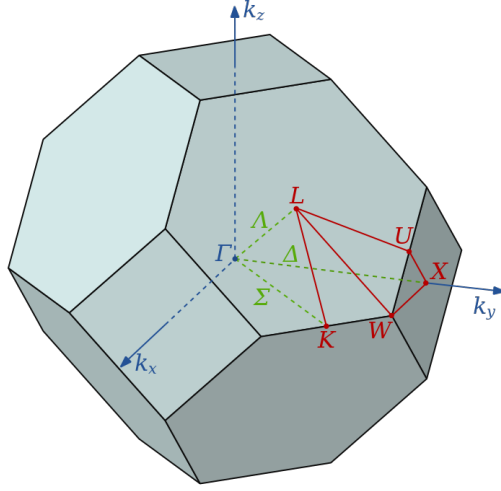


Figura 4: Primera zona de Brillouin de una red cúbica centrada en las caras (FCC) con los puntos de alta simetría. Kaxiras [62].

c. Teorema de Bloch

El problema de los electrones en un sólido es un problema de varios cuerpos, donde el hamiltoniano \hat{H} completo describe no sólo las interacciones de núcleo-electrón, sino que también hay potenciales "pares" con interacciones electrón-electrón, lo cual lo vuelve un problema más complejo. Supongamos un sólo electrón, como partícula independiente; éste debe de obedecer la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi = \varepsilon \Psi \quad (6)$$

La condición es que $U(\mathbf{r})$ es un potencial central, de corto alcance y periódico, por lo que tiene que cumplir que

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}). \quad (7)$$

El teorema de Bloch dice que los eigenestados Ψ del hamiltoniano para un electrón independiente en un potencial periódico $U(\mathbf{r})$, pueden escogerse de la forma de una onda plana multiplicada por una función con la periodicidad de la red del cristal: [58]

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

donde

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Esto anterior implica que [58],

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (10)$$

Éste teorema tiene implicaciones muy fuertes en los cálculos de las propiedades de los sólidos, ya que no es necesario calcular las propiedades en toda la red, sino que basta

con calcular dichas propiedades en una pequeña región del espacio que replique todo el cristal, como la celda unitaria, ya que éste volumen del espacio será periódico a través del cristal [58]. Una demostración del teorema de Bloch se encuentra en el apéndice B, que establece que el potencial en el sólido debe ser periódico y de corto alcance.

d. Estructura de bandas electrónicas

Imaginemos que el potencial de interacción de los electrones es casi nulo ($V(\mathbf{r}) \approx 0$), por lo que se pueden considerar a los electrones como libres, donde el único potencial que sienten es el potencial periódico del cristal [60]. Entonces la energía de estos electrones es

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (11)$$

Usando la expansión de Fourier para el potencial y los estados de Bloch, se puede demostrar que la ecuación de Schrödinger como

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 + \sum_{\mathbf{G}''} V(\mathbf{G}'') e^{i\mathbf{G}'' \cdot \mathbf{r}} \right] \alpha_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} = \epsilon_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}'} \alpha_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}} \quad (12)$$

Suponiendo que todos los componentes son despreciables, excepto uno, $\alpha_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_0)$, ya que el potencial en el cristal es muy débil, entonces la ecuación se reescribe como

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_0)^2 - \epsilon_{\mathbf{k}} \right] \alpha_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_0) + V(\mathbf{G}_0) \alpha_{\mathbf{k}}(0) = 0. \quad (13)$$

Resolviendo para $\epsilon_{\mathbf{k}}$, en dos puntos del cristal, se tienen las energías

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mathbf{k}}^{(1)} &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + |V(\mathbf{G}_0)| \\ \epsilon_{\mathbf{k}}^{(2)} &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - |V(\mathbf{G}_0)| \end{aligned} \quad (14)$$

Lo que significa que en los planos de Bragg; es decir, en los límites de las zonas de Brillouin, las energías de los electrones se desplazan por $\pm V(\mathbf{G}_0)$ [63].

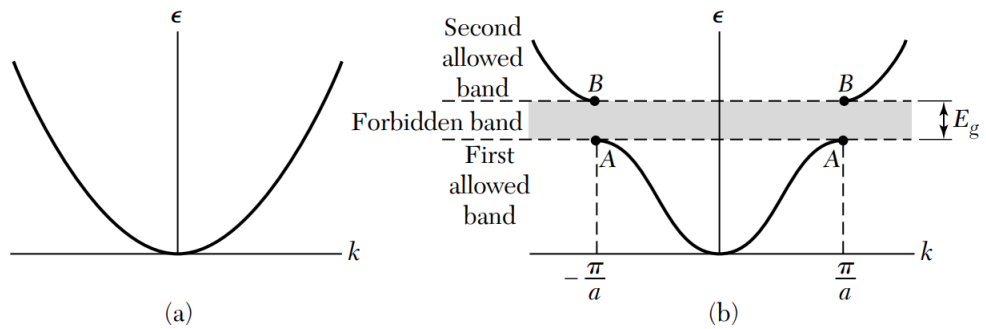


Figura 5: Esquema de la estructura de bandas del modelo de electrones (a) libres y (b) en un potencial muy débil. Kittel [60].

De la figura 5, podemos definir a la banda prohibida o *gap* como el salto energético o la diferencia de energía que existe entre las bandas de valencia (energía de los estados de los electrones de valencia) y las bandas de conducción (energía de los estados de los electrones de conducción) [16]. En un cristal real, al tener el potencial periódico $V(\mathbf{r})$, en 3D, la estructura de bandas se calcula siguiendo un camino de alta simetría, dado por la primera zona de Brillouin, definida para la celda unitaria del cristal [60].

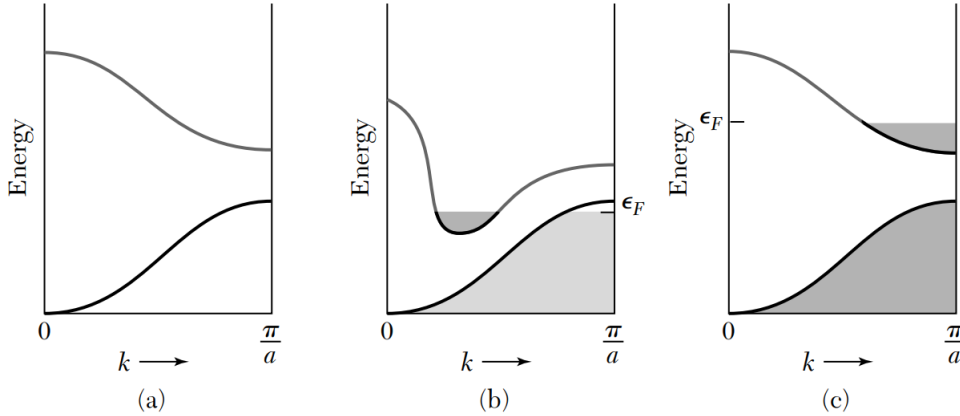


Figura 6: Representación de la banda prohibida para (a) aislantes, (b) conductores y (c) semiconductores. Kaxiras [60].

Con la banda prohibida o *gap* se clasifican los materiales como conductores, semiconductores o aislantes (Figura 6). En un semiconductor, un electrón cerca del máximo de las bandas de valencia necesita una energía E_g para ser un electrón de conducción; mientras que en un conductor, esta energía $E_g = 0$, ya que los estados de los electrones de valencia y de conducción se traslapan, por lo que electrones de valencia pueden ser fácilmente promovidos a ser de conducción. Por otro lado, en los aislantes, esta brecha energética E_g es muy grande, generalmente mayor a 3 eV [63], y es más difícil que los electrones de valencia den el salto a las bandas de conducción [60].

e. Densidad de estados electrónicos

Posterior a la estructura de bandas electrónicas, se estudia la densidad de estados electrónicos, brindando da información sobre cómo se organizan los electrones en los niveles energéticos en el material. La forma más sencilla de definir la densidad de estados es considerar un gas de electrones libres en tres dimensiones, donde al resolver la ecuación de Schrödinger, la función de onda tiene la forma de una onda plana [60]

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (15)$$

Al sustituir esta solución de la función de onda en la ecuación de Schrödinger, podemos obtener la energía del orbital con vector de onda \mathbf{k}

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \quad (16)$$

En el estado base del sistema de N electrones libres, los orbitales ocupados pueden representarse como puntos dentro de una esfera en el espacio recíproco. La energía en la superficie es la energía de Fermi; los vectores de onda en la superficie de Fermi tienen un valor k_F :

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (17)$$

Sustituyendo en la energía $\epsilon_{\mathbf{k}}$,

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (18)$$

El número de orbitales por unidad de intervalo de energía $D(\epsilon)$ se denomina densidad de estados, la cual podemos escribir para este sistema de N electrones libres [60]

$$D(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (19)$$

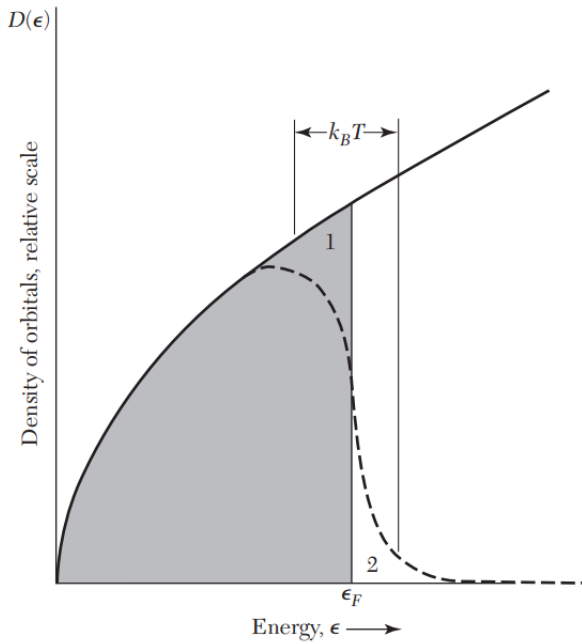


Figura 7: Densidad de estados de un gas de electrones libres. El área sombreada representa todos los estados llenos. Kittel [60]

De manera más general, la densidad de estados (DOS) por unidad de energía se define por

$$D(E) = \frac{1}{N_k} \sum_{i, \mathbf{k}} \delta(\epsilon_{i, \mathbf{k}} - E) = \frac{V_{\text{celda}}}{(2\pi)^d} \int_{\text{BZ}} \delta(\epsilon_{i, \mathbf{k}} - E) d\mathbf{k}. \quad (20)$$

Donde $\epsilon_{i, \mathbf{k}}$ representa la energía de un electrón [16]. Sin embargo, también es posible proyectarla con respecto a un orbital electrónico $|\phi_i\rangle$

$$D_i(\epsilon) = \frac{1}{V} \sum_n |c_i^{(n)}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (21)$$

En un cristal es necesario usar el cálculo completo de la estructura de bandas para $\epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}$ en la primera zona de Brillouin, por lo que la expresión de la densidad de estados toma la forma

$$D(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} = \epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}|} dS_{\mathbf{k}} \quad (22)$$

Para una superficie en el espacio recíproco en el cual $\epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}$ es constante e igual a ϵ . Además, las raíces del denominador introducen características marcadas llamadas singularidades de Van Hove (Figura 8) [63].

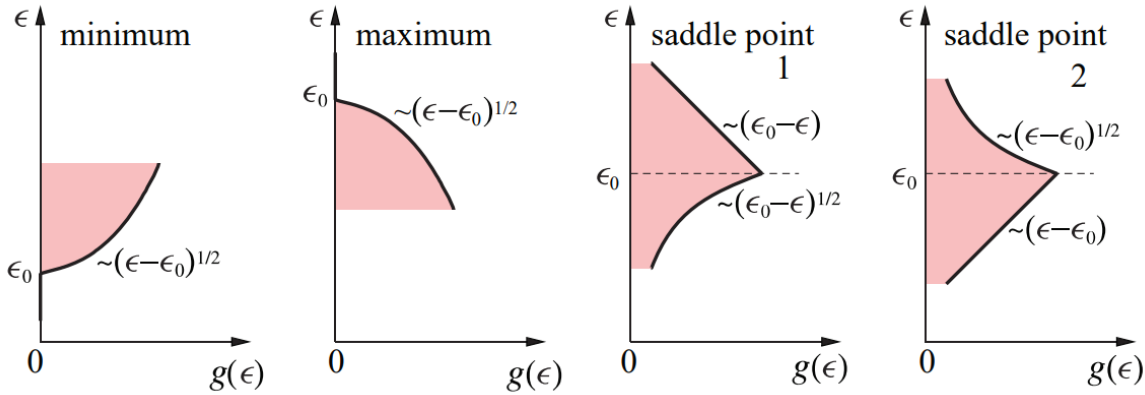


Figura 8: Densidad de estados cerca de puntos críticos. Kaxiras [63].

f. Teoría Funcional de la Densidad (DFT)

El principal problema de trabajar con la función de onda en una molécula es que de por sí es compleja de obtener mediante la ecuación de Schrödinger debido a que se tendría un problema de N cuerpos con N ecuaciones diferenciales acopladas, además de que ésta no tiene un significado físico por sí sola, sino que habría que aplicarle operadores para poder extraer información de las observables físicas [64]. Entonces surge la pregunta, ¿por qué no trabajar directamente alguna observable física para obtener la energía total de la molécula en lugar de la función de onda?

¿Cuál es esa observable? Si la tarea principal es construir el hamiltoniano del sistema para poder resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (Ecuación 23),

$$\hat{H}\Psi = E\Psi; \quad \Psi = \Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j). \quad (23)$$

Donde \mathbf{R}_i son las posiciones de los N núcleos atómicos y \mathbf{r}_j son las posiciones de los NZ electrones. Con lo anterior, la observable que de utilidad sería alguna que permita construir *a priori* el hamiltoniano \hat{H} el cual depende sólo de las posiciones y números atómicos de los núcleos, así como el número total de electrones. De aquí podemos intuir que la observable que sería de utilidad es la densidad de carga electrónica ρ [17]

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (24)$$

a. Aproximación Born-Oppenheimer

El hamiltoniano del sistema se considera clásico, i. e., la energía potencial está directamente determinada: [65]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{m_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \end{aligned} \quad (25)$$

Un primer intento por resolver éste problema de trabajar con la función de onda fue la aproximación de Born-Oppenheimer [65], donde se considera que los núcleos son mucho más masivos que los electrones, por lo que su movimiento es mucho más lento comparado con ellos; por lo que se pueden considerar como fijos ($\mathbf{R}_i \equiv \text{constante}$). Por lo tanto el hamiltoniano del sistema queda como [17]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_{\mathbf{r}_j}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ = & \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}. \end{aligned} \quad (26)$$

Donde \hat{V} es un potencial externo a la nube electrónica, dado por la interacción núcleo-electrón.

Las energías cinética y potencial de la molécula se pueden escribir como [64],

$$T = -\frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (27)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (28)$$

$$V = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (29)$$

Y dado que el operador de densidad electrónica está dado por $\rho(\mathbf{r}) = \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$, los potenciales de interacción electrón-electrón (U) y núcleo-electrón (V) pueden escribirse por [17]

$$U[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (30)$$

$$V[\rho(\mathbf{r})] = \sum_k^{\text{núcleos}} \int \frac{Z_k}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_k|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (31)$$

b. Teorema de existencia de Hohenberg-Kohn

Asumamos que existen dos potenciales externos diferentes (v_a y v_b) que vienen dados del mismo estado base no degenerado de densidad de carga ρ_0 , por lo que para cada potencial respectivamente, hay dos hamiltonianos H_a y H_b , cada uno asociado con su función de onda del estado base Ψ_0 y su eigenenergía E_0 . El valor esperado de un hamiltoniano a sobre una función de onda b debe ser mayor que la energía del estado base de a [17]

$$E_{0,a} < \langle \Psi_{0,b} | H_a | \Psi_{0,b} \rangle. \quad (32)$$

Reescribiendo esta expresión,

$$E_{0,a} < \langle \Psi_{0,b} | v_a - v_b | \Psi_{0,b} \rangle + E_{0,b} \quad (33)$$

Usando la definición de la densidad de carga electrónica,

$$E_{0,a} < \int [v_a(\mathbf{r}) - v_b(\mathbf{r})]\rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{0,b} \quad (34)$$

Y dado que no hemos hecho ninguna distinción entre a y b , también podemos escribir

$$E_{0,b} < \int [v_b(\mathbf{r}) - v_a(\mathbf{r})]\rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{0,a} \quad (35)$$

Sumando estas desigualdades, llegamos a que

$$E_{0,a} + E_{0,b} < E_{0,b} + E_{0,a} \quad (36)$$

Lo cual es una contradicción causada por la suposición inicial. Por lo tanto, el estado base no degenerado de la densidad electrónica debe determinar el potencial externo y el hamiltoniano del sistema [17].

c. Formulación general de DFT

La cantidad física de interés es la densidad electrónica para evitar trabajar con N ecuaciones diferenciales acopladas. En términos de la función de onda de varios cuerpos, la densidad electrónica es [64]

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (37)$$

La energía total del sistema es un funcional de la densidad electrónica,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (38)$$

Donde $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$ es un funcional universal de la densidad de electrones, que contiene todos los términos diferentes al potencial iónico, por lo que es el mismo para todos los sistemas; mientras que $V(\mathbf{r})$, el potencial iónico, dicta la interacción de los electrones con los núcleos en cada diferente sistema [63]. Por otro lado, la energía total tiende a un mínimo para la correcta densidad electrónica, la cual corresponde a un potencial iónico, lo que representa el estado base.

Para trabajar con los estados de varias partículas, se define el operador matriz de densidad de segundo orden [64]

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1 | \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (39)$$

Por lo que la energía total del sistema se puede escribir como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\hbar^2}{2m} \int \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \iint \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (40)$$

Note que $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ representa la probabilidad de encontrar un electrón en \mathbf{r} dado que otro está en \mathbf{r}' , pero no tiene información exacta de su interacción; sin embargo, $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ tiene la probabilidad conjunta de encontrar dos electrones simultáneamente en \mathbf{r} y \mathbf{r}' , por lo que la ecuación (40) ya tiene los efectos de correlación entre los electrones. Esto se apega más a la realidad, ya que a diferencia de la aproximación de Hartree-Fock en el que los electrones sienten solo un potencial promedio generado por los demás, en DFT se ajustan a sus posiciones y movimiento de manera que minimice la repulsión electrónica [63].

La ecuación (40) representa partículas ficticias, pero fermiónicas, ya que se consideran independientes, sin embargo la densidad de estas partículas ficticias es la misma que la densidad electrónica [65]. Si bien no hay justificación matemática de esta simplificación, los resultados experimentales concuerdan con esta teoría.

Por otro lado, como son partículas independientes, podemos escribir $E[\rho(\mathbf{r})]$ en términos de los estados $\phi_i(\mathbf{r})$. Para ello, tenemos que el funcional universal es

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + K[\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \quad (41)$$

Donde

$$K[\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = K^S[\rho(\mathbf{r})] + E^{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (42)$$

Aquí, K^S es la energía cinética de los estados ϕ_i , mientras que E^{XC} representa todas las contribuciones a la energía debida a varios cuerpos de los electrones, se le llama funcional de intercambio y correlación. Juntando todos los términos, tenemos el funcional de energía total, también llamado funcional de Kohn-Sham:

$$E^{\text{KS}} = \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} \right| \phi_i \right\rangle + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E^{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (43)$$

Y las ecuaciones de Kohn-Sham son

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{\text{eff}}(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (44)$$

El potencial efectivo es

$$V^{\text{eff}}(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (45)$$

Éste último término es el potencial de intercambio y correlación. Sin embargo, la principal desventaja es que no conocemos la forma exacta de E^{XC} , ya que éste término es no local [63].

Sin embargo, existen aproximaciones para encontrar una forma del funcional de intercambio y correlación. Una de las más populares es la aproximación de densidad local (LDA), la cual supone que E^{XC} depende localmente de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$; es decir, se evalúa ρ en un punto del espacio a la vez [66].

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (46)$$

Otra aproximación es la del gradiente generalizado (GGA), donde no solamente se considera la dependencia de E^{XC} en $\rho(\mathbf{r})$ en una vecindad, sino que también se supone que depende localmente en sus gradientes [67].

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (47)$$

d. Pseudopotenciales

En los sólidos, lo que en la práctica verdaderamente importa son los electrones de valencia y de conducción, ya que los electrones cercanos al núcleo, o los electrones del core no se ven afectados por las condiciones externas [16].

Si separamos los estados de los electrones del core y de valencia, proyectando los estados de los electrones de valencia sobre los estados ya ocupados por los electrones del

core, podemos expandir los estados de los electrones de valencia como una aproximación de ondas planas, por el teorema de Bloch [60]

$$|\Psi^{(v)}\rangle = |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle\Psi^{(c)}|\tilde{\phi}^{(v)}|\Psi^{(c)}\rangle \quad (48)$$

Al aplicar el hamiltoniano, se tiene la ecuación de una sola partícula con un potencial modificado

$$\left[\hat{H} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\Psi^{(c)}\rangle \langle\Psi^{(c)}| \right] |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle = \epsilon^{(v)} |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle \quad (49)$$

Donde $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ es una pseudo-función de onda, ya que describe partículas ficticias fermiónicas, cuya densidad es la misma que la de los electrones en el átomo [63]. Cada pseudofunción de onda está determinada únicamente por un pseudopotencial, el cual es el potencial iónico [65]

$$\tilde{V}^{\text{ion}} = V + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\Psi^{(c)}\rangle \langle\Psi^{(c)}|. \quad (50)$$

Las pseudofunciones de onda $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ sienten un pseudopotencial \tilde{V}^{ion} atractivo, que se protege por la singularidad de $1/r$ por los electrones del core; mientras que para r grandes, se tiene una atracción similar a la de un ión (Figura 9), conformado por el núcleo atómico y los electrones del core [65]. Con el pseudopotencial se pueden resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para los orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$.

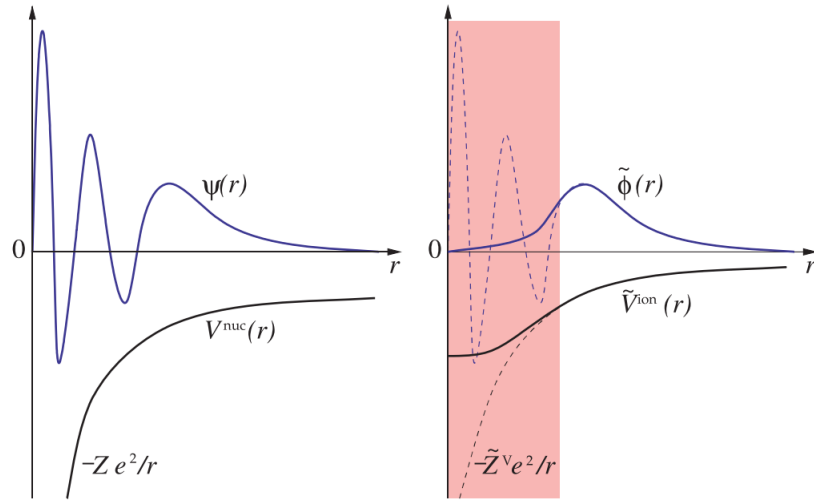


Figura 9: Representación esquemática de un pseudopotencial. Kaxiras [63].

Según el radio de corte, es la cantidad que se considera de la función de onda real $\Psi(\mathbf{r})$ para separar los electrones del core y de valencia. Por lo tanto, a mayor radio de corte r_c , menor es la energía de corte de los vectores de onda de los orbitales de Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{r})$. Entonces un buen pseudopotencial tiene un r_c grande, ya que reduciría el costo computacional.

g. Hibridación de orbitales

Por último, se introduce el concepto de hibridación de orbitales, el cual tiene mucha relación con la densidad de estados electrónicos (Sección e), ya que en estas gráficas de DOS se puede ver la hibridación como un solapamiento de los niveles energéticos de los orbitales involucrados en la hibridación, como por ejemplo los orbitales s y p .

Consideremos una combinación lineal de orbitales atómicos s y p de un átomo A definidos como

$$\begin{aligned}\phi_1^A &= \frac{1}{2} [s^A - p_x^A - p_y^A - p_z^A] \\ \phi_2^A &= \frac{1}{2} [s^A + p_x^A - p_y^A + p_z^A] \\ \phi_3^A &= \frac{1}{2} [s^A + p_x^A + p_y^A - p_z^A] \\ \phi_4^A &= \frac{1}{2} [s^A - p_x^A + p_y^A + p_z^A]\end{aligned}$$

La energía de éstos estados es $(\epsilon_s + 3\epsilon_p)/4$ con ϵ_s y ϵ_p las energías de los orbitales s y p originales; los nuevos estados se llaman orbitales sp^3 [63]. Ahora imaginemos que ponemos átomos B , B_1 , B_2 y B_3 en los vértices del tetraedro formado por los orbitales sp^3 del átomo A , y cuya combinación lineal de orbitales se define de manera similar a A

$$\begin{aligned}\phi_1^B &= \frac{1}{2} [s^B + p_x^B + p_y^B + p_z^B] \\ \phi_2^B &= \frac{1}{2} [s^B - p_x^B + p_y^B - p_z^B] \\ \phi_3^B &= \frac{1}{2} [s^B - p_x^B - p_y^B + p_z^B] \\ \phi_4^B &= \frac{1}{2} [s^B + p_x^B - p_y^B - p_z^B]\end{aligned}$$

En la vecindad de los átomos A y B , tendremos combinaciones simétricas y antisimétricas de los orbitales ϕ de cada respectivo átomo, denominadas por ψ^a y ψ^b respectivamente. Éstas combinaciones forman cuatro enlaces σ alrededor del átomo A (Figura 10). Las energías de los orbitales ψ dependerán de las combinaciones de los orbitales ϕ^A y ϕ^B ; ya que si hay un solapamiento fuerte, los estados ψ^b tendrán energía menor que los orbitales originales s , mientras que los estados ψ^a tendrán energía mayor a la de los orbitales p originales [58].

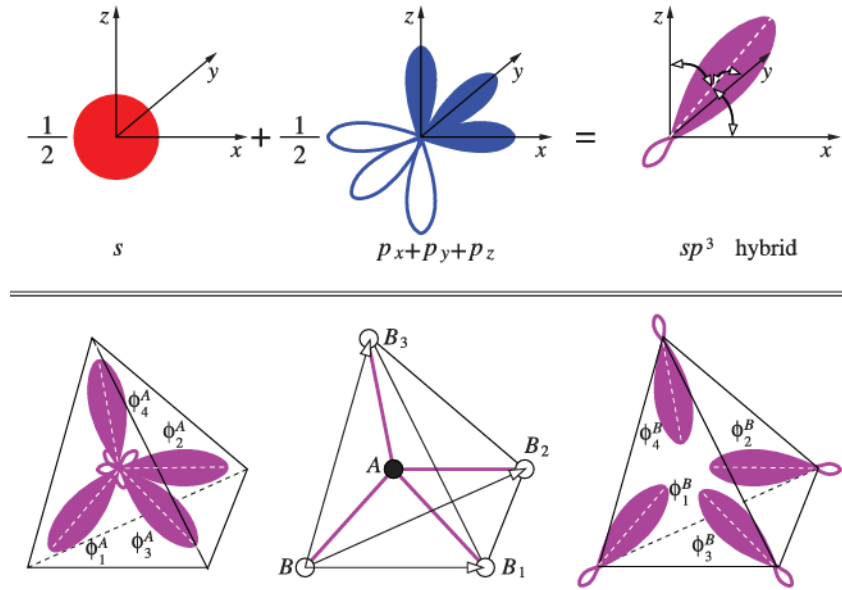


Figura 10: Esquema de la hibridación sp^3 y la forma de los orbitales entre los átomos A y B . Dichos enlaces forman un tetraedro con cuatro orbitales híbridos sp^3 . Kaxiras [63].

La hibridación de orbitales tiene una gran relevancia en la estructura de la HAp, ya que le da el carácter covalente a sus enlaces [18] y lo hace un buen material para implantes óseos [27] y transporte de medicamentos [3]. En la sección de resultados se mostrarán las densidades de estados electrónicos de la estructura base y dopada con el objetivo de ver la hibridación de orbitales en el plano (300), así como la densidad de carga electrónica de la HAp base y sustituida con Mg para ver qué tanta carga electrónica se reorganiza en el mismo plano (300).

IV. Hipótesis

Al dopar la hidroxiapatita con iones de Magnesio 2+ se espera que éstos iones ocupen las posiciones de los iones Ca en el plano cristalográfico (300), el cual es el plano con la dirección de crecimiento preferencial del cristal; ya que al dopar la HAp con Mg se ha reportado cambios estructurales más notorios en el parámetro de red c , disminuyendo su valor, paralelo a la fila de iones de Ca. Esta sustitución de átomo por átomo se ve reflejado energéticamente por un reajuste en la banda prohibida, o un reacomodo de la densidad de carga electrónica, ya que el ión de Mg^{2+} es más electronegativo que el ión de Ca^{2+} .

V. Objetivos

a. Objetivo general

El objetivo general del proyecto es conocer las propiedades electrónicas de la hidroxiapatita y cómo es que cambian al dopar el material sustituyendo uno de sus átomos de Calcio por uno de Magnesio, para definir si ocupan las posiciones de los iones de Ca en el plano (300).

b. Objetivos específicos

- Optimización geométrica de la estructura de la HAp.
- Estimar los parámetros de red y que tengan un error menor al 5 %.
- Graficar la estructura de bandas y densidad de estados electrónicos.
- Estimar el valor de la banda prohibida comparándolo con el valor experimental.
- Graficar la densidad de carga electrónica en un plano cristalino.
- Sustituir un átomo de Calcio por uno de Magnesio en arreglo paralelo al eje c en el plano (300) y optimizar la estructura geoméricamente.
- Graficar las propiedades electrónicas de los puntos anteriores (densidad de estados y densidad de carga electrónica).

VI. Metodología

En esta sección se muestra la metodología seguida para la parte computacional, en específico, se trabaja con el método de la teoría funcional de la densidad (DFT) usando el código abierto Quantum ESPRESSO [68, 69, 70] el cual está construido con condiciones de contorno periódicas, usando un funcional de aproximación de gradiente generalizado (GGA) con el formalismo de Kohn-Sham mediante un pseudopotencial de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), el cual es un funcional de densidad semi-local (Figura 11).

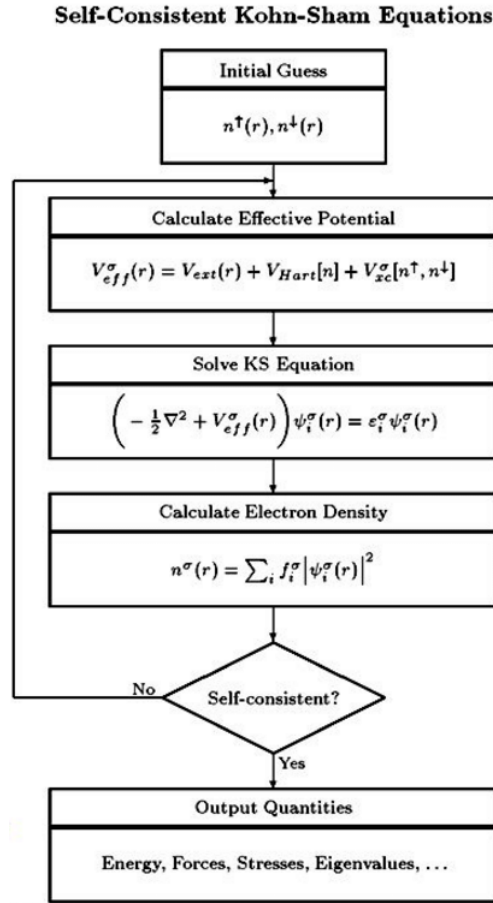


Figura 11: Diagrama de flujo para resolver las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham. Rafael Rodrigues [71].

Se inicia con una suposición inicial de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, la cual se usa para calcular el potencial efectivo y resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (Ecuación 44) y se calcula una nueva aproximación a la densidad electrónica $n'(\mathbf{r})$. Éste proceso se repite iteradamente hasta que la densidad sea *autoconsistente*, es decir, hasta que $n'(\mathbf{r}) \approx n(\mathbf{r})$, que el resultado del paso anterior sea aproximadamente similar al paso actual, dado por un parámetro de convergencia que es interno del código, y bajo éste

parámetro se tendrá el umbral para decidir si es autoconsistente o no la densidad electrónica actual. Con la densidad electrónica ya autoconsistente, se pueden calcular energías, fuerzas, eigenvalores, entre otros valores (Figura 22).

De acuerdo al teorema de Bloch [60]

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (51)$$

Estas funciones de onda son soluciones con energía cinética

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (52)$$

Sin embargo, las soluciones con energías menores tienen un mejor significado físico que aquellas que tienen soluciones con energías muy altas; por lo que es conveniente truncar la suma infinita para soluciones con energía cinética menor a algún valor, llamada energía de corte [65]:

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m}G_{\text{cut}}^2. \quad (53)$$

Para representar los electrones del core se usó el método de proyección de ondas aumentadas (PAW), donde dichos electrones del core para cada elemento son [Ca]: $1s^22s^22p^63s^2$, [P]: $1s^22s^22p^6$ y [O]: $1s^2$; mientras que los electrones de valencia se describen usando ondas planas con energía cinética mayor a $E_{\text{cut}} = 400$ eV.

Para el modelo de la celda unitaria de la HAp base con fase hexagonal $P6_3/m$ (Figura 12), se usó un mallado de puntos \mathbf{k} de $4 \times 4 \times 6$ (96 puntos) usando el esquema de Monkhost-Pack [72] que se explica en el apéndice, de acuerdo a los test de convergencia.

Una vez que se relajó la estructura y se tienen las posiciones atómicas, se ajusta una curva de $E(V)$ a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de segundo orden (Ecuación 54), con el objetivo de buscar el mínimo de ésta función, el cual representará la energía del estado base, dando así el volumen mínimo para calcular el parámetro de red.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}. \quad (54)$$

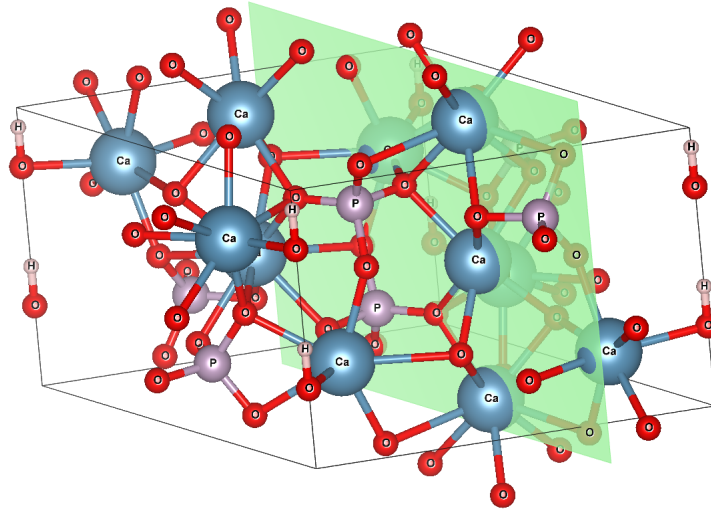


Figura 12: Celda unitaria de la HAp con 44 átomos de grupo espacial $P6_3/m$. Se muestra el plano (300) que tiene la dirección preferencial de crecimiento, paralelo al eje c .

Con los parámetros de red y la energía del estado base, se pueden calcular las demás propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas del material. En este caso se calculan la estructura de bandas, densidad de estados y densidad de carga electrónica, cada uno de ellos con el mismo software de Quantum ESPRESSO [68, 69, 70].

Al dopar la estructura hexagonal de la HAp, se sustituyen la fila de iones de Ca^{2+} paralelos al eje c en el plano (300), el cual tiene la dirección preferencial de crecimiento (Figura 12). En cada una de las estructuras contaminadas (Figura 13), se repitió el procedimiento de relajar las posiciones atómicas, realizar los cálculos de convergencia y calcular las propiedades electrónicas.

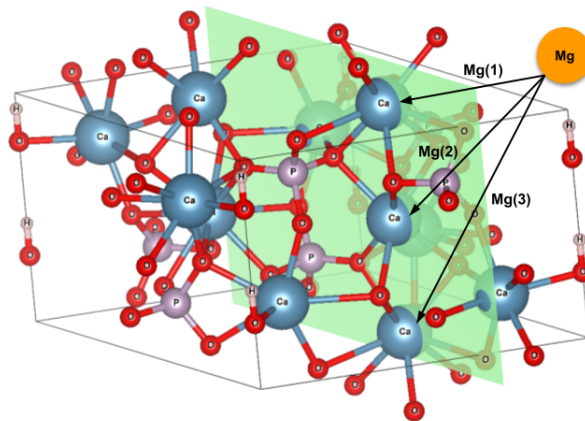


Figura 13: Estructura hexagonal de la HAp dopada con Mg. Se muestran la posiciones donde se sustituye el ión Mg^{2+} en el arreglo de iones Ca^{2+} paralelo al eje c .

Además, con las estructuras dopadas y sus propiedades electrónicas, se calcula la densidad de carga diferencial con el objetivo de ver cómo se redistribuyen los electrones cuando se forma el sistema compuesto, la cual se define por [58]

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{total}}(\mathbf{r}) - \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \quad (55)$$

Siendo la diferencia entre la densidad de carga del sistema completo, menos la densidad de carga de cada subsistema, que en este caso, es cada sistema dopado.

VII. Resultados y discusión

En esta sección se mostrarán y explicarán los resultados obtenidos, tales como la optimización geométrica, la densidad de carga electrónica y la densidad de estados electrónicos; de modo que se puedan ver las diferencias entre la estructura de la HAp base y las estructuras dopadas con el ión Mg^{2+} en el plano (300).

a. Parámetros de red

Una vez que la estructura se relajó, se calcularon los parámetros de red $a = b$ y c de manera que se encontró la energía mínima del sistema, siguiendo la metodología del diagrama de flujo de la figura 11. Estos puntos se ajustaron a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan (Ecuación 54); cada uno de estos ajustes para cada sistema se muestran en la figura 23, apéndice E.

Los parámetros de red se calculan tomando el mínimo de cada curva de la figura 23, la cual además de dar la energía del estado base, da información sobre el volumen mínimo del estado base, por lo que se recolectan estos datos y se calculan los parámetros de red de cada configuración, los cuales se muestran en la tabla 5.

Parámetro	Este estudio	Experimental [1]	Error	Computacional [29]	Error
a	9.581 Å	9.423 Å	1.67 %	9.537 Å	0.46 %
b	9.581 Å	9.423 Å	1.67 %	9.537 Å	0.46 %
c	7.109 Å	6.881 Å	3.31 %	6.909 Å	2.89 %

Tabla 5: Aproximaciones a los parámetros de red de la HAp base. Se destaca que en comparación con los parámetros experimentales y computacionales el error es menor a 5%. Los cálculos se llevaron a cabo mediante un pseudopotencial PBE con funcional GGA.

De la tabla 6, se destaca que al sustituir el ión de Mg arriba del arreglo de Ca y la configuración del Mg hasta abajo del arreglo de Ca, (al decir "Mg arriba" y "Mg abajo" del arreglo de iones Ca^{2+} se hace referencia a la sustituciones Mg(1) y Mg(3) de la figura 13), los parámetros a y b aumentaron 0.26 %, mientras que el parámetro c aumentó 0.97 %. Por otro lado, al sustituir el ión Mg en medio del arreglo de Ca (posición Mg(2) de la figura 14b), los parámetros a, b aumentaron 0.18 % y el parámetro c disminuyó 1.04 %. Por último, al sustituir la fila de 3 iones de Ca por Mg, los parámetros a y b disminuyeron un 0.64 % y el parámetro c disminuyó 0.43 %. Estos cambios en los parámetros de red no son del todo debido al cambio en los radios iónicos del Ca^{2+} por el Mg^{2+} , cuyos valores son 1.00 Å y 0.72 Å, respectivamente [73], sino que existe una distorsión local en el grupo fosfato PO_4^{3-} (Figuras 14a y 14c), modificando sus ángulos de enlace y rotando el grupo, ya que como se ha reportado, éste grupo fosfato es un grupo móvil en la estructura [1]; sin embargo, lo importante es que en todas las configuraciones se mantiene la simetría hexagonal y se conserva el mismo grupo de simetría $P6_3/m$.

Parámetro	Base [Å]	Mg(1) [Å]	Mg(2) [Å]	Mg(3) [Å]	3 Mg [Å]
<i>a</i>	9.581	9.606	9.599	9.606	9.519
<i>b</i>	9.581	9.606	9.599	9.606	9.519
<i>c</i>	7.109	7.178	7.035	7.178	7.078

Tabla 6: Parámetros de red de las diferentes sustituciones de Mg en la estructura de la HAp. El cambio más grande en el parámetro *c* está al sustituir en la posición Mg(2), en medio del arreglo de Ca (Figura 14b), donde hay una mayor distorsión del grupo fosfato.

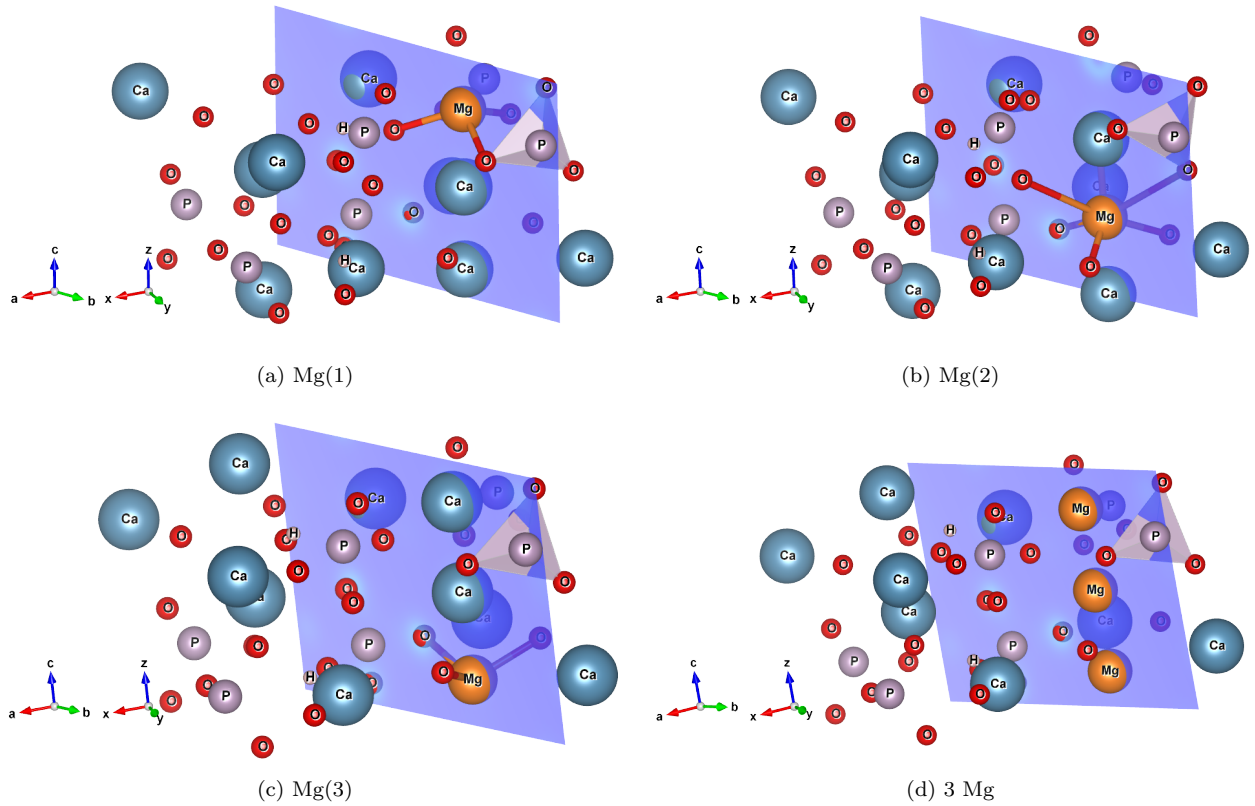


Figura 14: Estructuras de HAp dopada con ión Mg^{2+} en las diferentes posiciones de los iones Ca^{2+} paralelo al eje *c*, se marcan los encajes Mg-O. (a) Mg(1) es hasta arriba del arreglo de Ca, la posición es del tipo Ca(I), es decir, está coordinado por 9 átomos de oxígeno, incluyendo los O que pertenecen a los grupos fosfato vecinos, en la figura se muestran 3 O ya que los demás oxígenos son simétricos a éstos. (b) Mg(2) es la posición en medio del arreglo de Ca, ésta posición es del tipo Ca(II) y está coordinada por 6 O + 1 O del grupo OH^- , se muestran los 6 O vecinos. (c) Mg(3) es hasta abajo del arreglo de 3 Ca y ésta posición es del tipo Ca(I), coordinado por 9 O vecinos. (d) Se sustituyen los 3 iones Ca^{2+} por 3 Mg^{2+} .

Por otro lado, se encontró que la energía total de cada configuración al sustituir el ión de Ca^{2+} por Mg^{2+} va decreciendo respecto a la estructura base, como se ve en la tabla 7.

Sistema	Energía (Ry)	$\Delta E = E_{\text{Mg}} - E_{\text{base}}$ (Ry)
HAp base	-2892.164	— — —
Mg(1)	-2900.067	-7.903
Mg(2)	-2900.062	-7.898
Mg(3)	-2900.102	-7.938
3 Mg	-2915.881	-23.717

Tabla 7: Variación de la energía total de cada configuración. En todas las sustituciones $\Delta E < 0$, lo que significa que la sustitución es estable energéticamente.

Además, de la tabla 7, se encontró en este trabajo que al sustituir el ión Mg^{2+} en cada posición, el proceso se vuelve exotérmico; siendo la sustitución más estable la de reemplazar el arreglo de 3 Ca por 3 Mg. De estas energías del estado base de cada sistema, se destaca que al sustituir el ión Mg^{2+} la energía disminuye, lo que quiere decir que el sistema se hace más estable al tener éste contaminante en la estructura y no rompe su simetría hexagonal, lo cual también se predice desde las curvas de ajuste $E(V)$ de la figura 23. Ésto último es de suma importancia, ya que se garantiza que la HAp sigue manteniendo su grupo espacial $P6_3/m$; y más aún, el sustituir el Mg adquiere las posiciones de los Ca paralelos al eje c haciendo la estructura más estable energéticamente.

b. Densidad de carga electrónica

Al sustituir el ión Mg^{2+} se observa que los electrones son atraídos hacia él mismo y los átomos vecinos en el plano (300) debido a su mayor electronegatividad. En la figura 15c se puede notar que al colocar el Mg en medio del arreglo en c , hay un desplazamiento del grupo PO_3^{3-} , debido a que es un grupo móvil [1]. Sustituir el Ca por el Mg produce una mayor concentración de electrones en los O del plano (300) y desplaza el grupo PO_3^{3-} , como se ve en la figura 15b.

Otro de los efectos de sustituir el Mg en la estructura de la HAp es que se acorta el enlace Mg-O en comparación con la longitud de enlace Ca-O, ya que de la tabla 8 se destaca que para los enlaces con una longitud menor a 2.521 Å el ión Mg^{2+} acerca los oxígenos vecinos 0.242 Å y 0.393 Å hacia el magnesio cuando éste toma las posiciones de los iones Ca(I) y Ca(II), respectivamente. Más aún, para longitudes de enlace mayores a 2.521 Å los oxígenos vecinos se alejan 0.240 Å y 0.0671 Å del ión Mg^{2+} cuando adopta las posiciones Ca(I) y Ca(II), respectivamente. Lo anterior se debe a la diferencia de electronegatividades entre los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} , ya que al ser mayor la del magnesio [73], tiende a atraer los electrones hacia él, por lo que los iones O^{2-} presentes en los grupos fosfato PO_4^{3-} e hidróxilos OH^- [20] se reacomodan en la estructura y hay una reorganización en la densidad de carga, siendo mayor en los iones Mg^{2+} ya que el ión Mg^{2+} es más electronegativo que el ión Ca^{2+} [74], por lo que tiende a atraer más los electrones hacia él, pero no es la única razón, también debido a que tiene un radio iónico más pequeño [73], tiene una mayor carga por volumen que el Ca^{2+} . Lo anterior

se puede ver como una mezcla entre los estados del Mg y O, que se verá en la sección de densidad de estados electrónicos (Sección c).

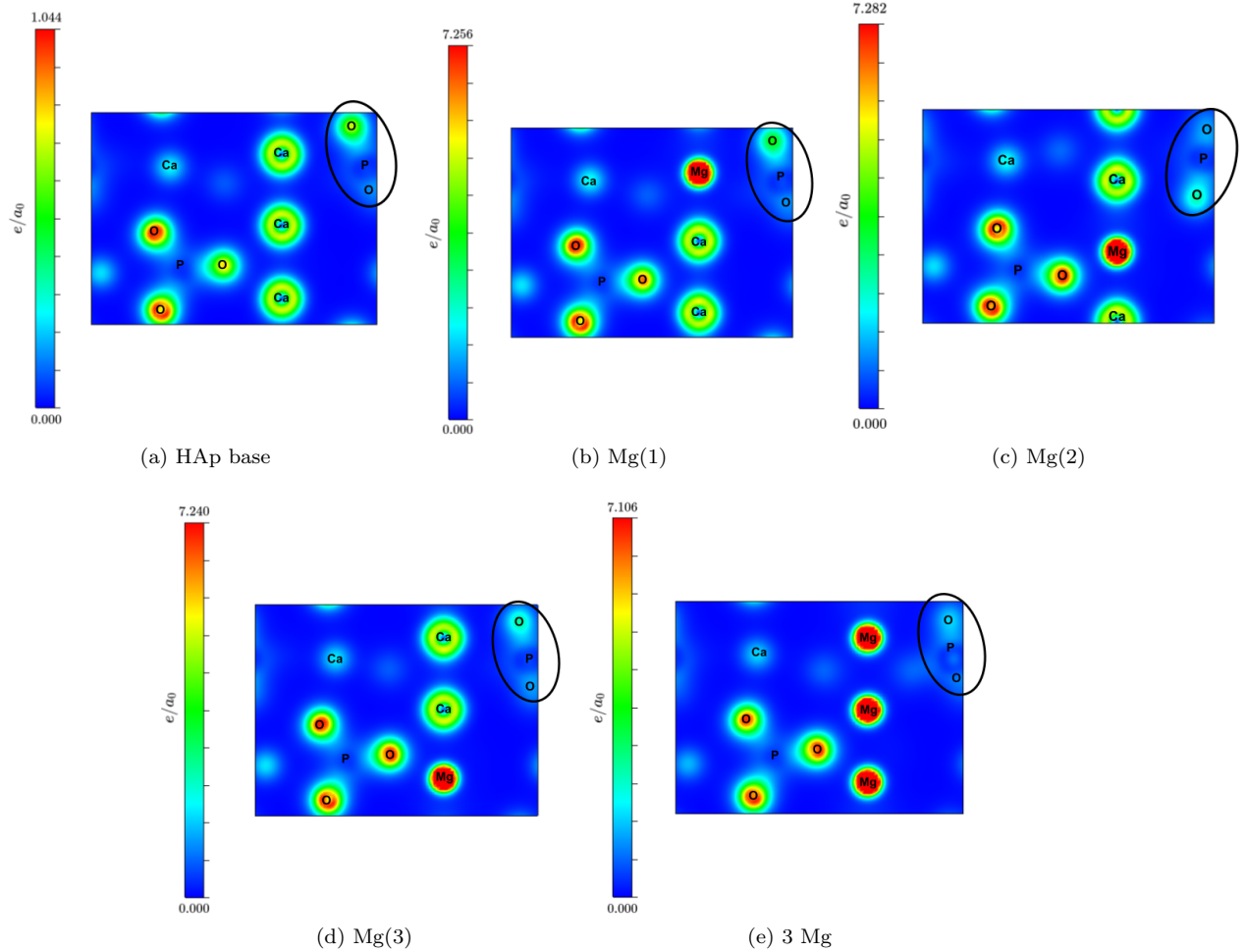


Figura 15: Densidades de carga de la HAp base y las diferentes sustituciones del ión Mg^{2+} proyectadas en el plano (300). (a) En la estructura base de la HAp, se puede ver como las nubes electrónicas de los Ca es grande debido a su mayor radio iónico. A partir de (b) hasta (e), que son las estructuras dopadas, la densidad de carga electrónica aumentó de $1.044 e/a_0$ en la base hasta mayor que $7 e/a_0$ confirmando que hay una mayor densidad electrónica en el plano (300), la cual se concentra más en los iones de magnesio. La sustitución Mg(2) cambia la rotación del grupo PO_4^{3-} en comparación con los demás sistemas que en la proyección del plano (300) se ve inclinado hacia la izquierda.

Si se define la función de localización electrónica (ELF) como una función adimensional de rango de $0 \leq ELF \leq 1$ que indica el grado de localización de los electrones en alguna estructura o grupo [75], se ha reportado que para el grupo fosfato PO_4^{3-} ésta función tiene un valor de 0.796 [76], lo que quiere decir que los electrones en éste grupo están bien localizados debido a que hay una hibridación sp^3 en el fósforo, ya que se

combinan sus orbitales $3s$ y $3p$, formando un enlace molecular σ debido al solapamiento del orbital sp^3 del fósforo con el orbital p del oxígeno, el cual se puede ver en la densidad de estados electrónicos de la estructura base (Figura 19) en un rango de -8 eV a -6.6 eV y en el pico en -10 eV como un solapamiento de las DOS proyectadas por orbital del O y P. Éste solapamiento entre los orbitales s y p del O y P provoca un enlace covalente polar, con una mayor densidad de carga hacia los oxígenos alrededor del grupo fosfato, como se muestran en todas las densidades de carga de la figura 15; y dicho enlace covalente polar es relativamente rígido [16], aunque puede deformarse, como cambiar el ángulo del tetraedro del PO_4^{3-} (Figura 16). Es por lo anterior que el grupo fosfato se ha reportado como un grupo móvil en la HAp [1], y se puede notar en la figura 15c, que cambia su orientación en comparación con las otras proyecciones del plano (300).

	Ca(I)	Ca(II)		Mg(1)	Mg(2)	Mg(3)
Ca-O, [Å]	2.537	2.521	Mg-O, [Å]	2.777	3.192	2.777
	2.332	2.394		2.090	2.001	2.090
	2.264			2.022		2.022

Tabla 8: Longitudes de enlace Ca-O y Mg-O de cada sistema. Para Ca(I), Mg(1) y Mg(3) se muestran sólo tres longitudes de enlace ya que éstas posiciones están coordinadas por 9 oxígenos vecinos, pero son simétricas, como se ve en la figura 14a y 14c, los enlaces que se muestran en la figura fueron para los que se calculó su longitud. Para Mg(2), el ión Mg está en medio del arreglo y coordinado por 6 O y 1 O del canal OH^- , éstos 6 oxígenos son simétricos y se pueden describir por dos longitudes de enlace, los cuales se muestran en la figura 14b.

Debido a que los electrones están localizados para éste grupo fosfato, el sustituir el magnesio en alguna de las posiciones de los iones de calcio no solo atrae a los electrones de los oxígenos vecinos, sino que cambia la orientación de los grupos fosfato vecinos como se ve en la figura 16, y también produce una ligera deformación en el mismo, ya que la función de localización electrónica no es lo suficientemente grande para mantener el grupo PO_4^{3-} rígido [76], siendo más evidente el cambio en la longitud de enlace de la sustitución Mg(2) de la tabla 8, cuya distancia de enlace Mg-O refleja el cambio en la orientación que se ve en la figura 16c, acercando el oxígeno más cercano e incrementando la distancia con el oxígeno más lejano del grupo. Además, en esta posición es la de un Ca(II), es decir, está coordinado por 7 oxígenos (incluyendo la interacción con un grupo OH^-) lo que hace a la posición más flexible estructuralmente [1] y cómo está más cerca del grupo fosfato, esta configuración hace más evidente los cambios en la orientación del mismo.

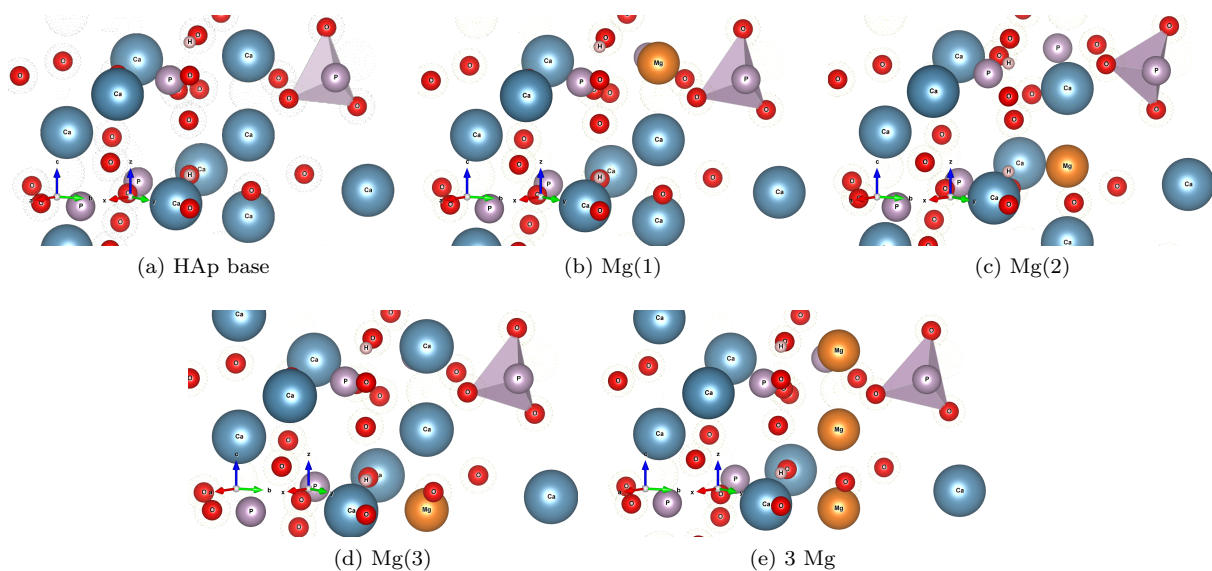


Figura 16: Estructura de la HAP base y dopada con Mg. (a) Estructura HAP base, se resalta el tetraedro del grupo fosfato el cual tiene un cambio de rotación más notorio. (b) Sustitución del Mg^{2+} arriba del arreglo de Ca, casi no cambia la orientación del PO_4^{3-} . (c) Sustitución del Mg^{2+} en la posición Ca(II), en la cual hay una mayor rotación del grupo fosfato y donde se comentó que fue el mayor cambio en las longitudes de enlace. (d) Sustitución del ión magnesio en la última posición del arreglo de Ca, es simétrico a (a). (e) Se cambiaron los 3 Ca por 3 Mg y el grupo PO_4^{3-} se acercó hacia los iones Mg.

Los cambios en la orientación del grupo fosfato se muestran en la figura 16, donde de acuerdo a la estructura base (Figura 16a) todas las sustituciones cambian la orientación del tetraedro del PO_4^{3-} , sin embargo la posición Ca(II), la cual se destaca que es la que tiene la mayor interacción con los grupos fosfato, es la configuración que mayor cambio tuvo en la orientación de dicho tetraedro (Figura 16c), ya que en todas existe una deformación y cambio en el ángulo de orientación, pero en el sistema Mg(2) es mayor, aunque éste cambio es más estructural que electrónico, por lo que se mencionó sobre la posición Ca(II) que es más flexible estructuralmente, por ello no se ve un gran cambio en la concentración de electrones en la figura 15c, pero si en las posiciones de los oxígenos de la figura 16c y el incremento y acortamiento de las longitudes de enlace de la tabla 8 en éste sistema. Cabe mencionar que es debido a la localización electrónica del grupo fosfato que el ión Mg^{2+} parece atraer hacia él a los oxígenos vecinos más que apropiarse de sus electrones; por lo que la carga que se añade en el plano (300) no viene de éstos grupos.

Al sustituir los 3 Mg en lugar de los 3 Ca, dentro de la supercelda $1 \times 1 \times 3$ (figura 17), se observó que los iones Mg^{2+} poseen la mayor densidad de electrones en éste plano, tomando incluso electrones de los O vecinos. En todas las sustituciones, se destaca que la densidad de carga electrónica en el plano (300) aumenta considerablemente y se concentra en el ión Mg^{2+} .

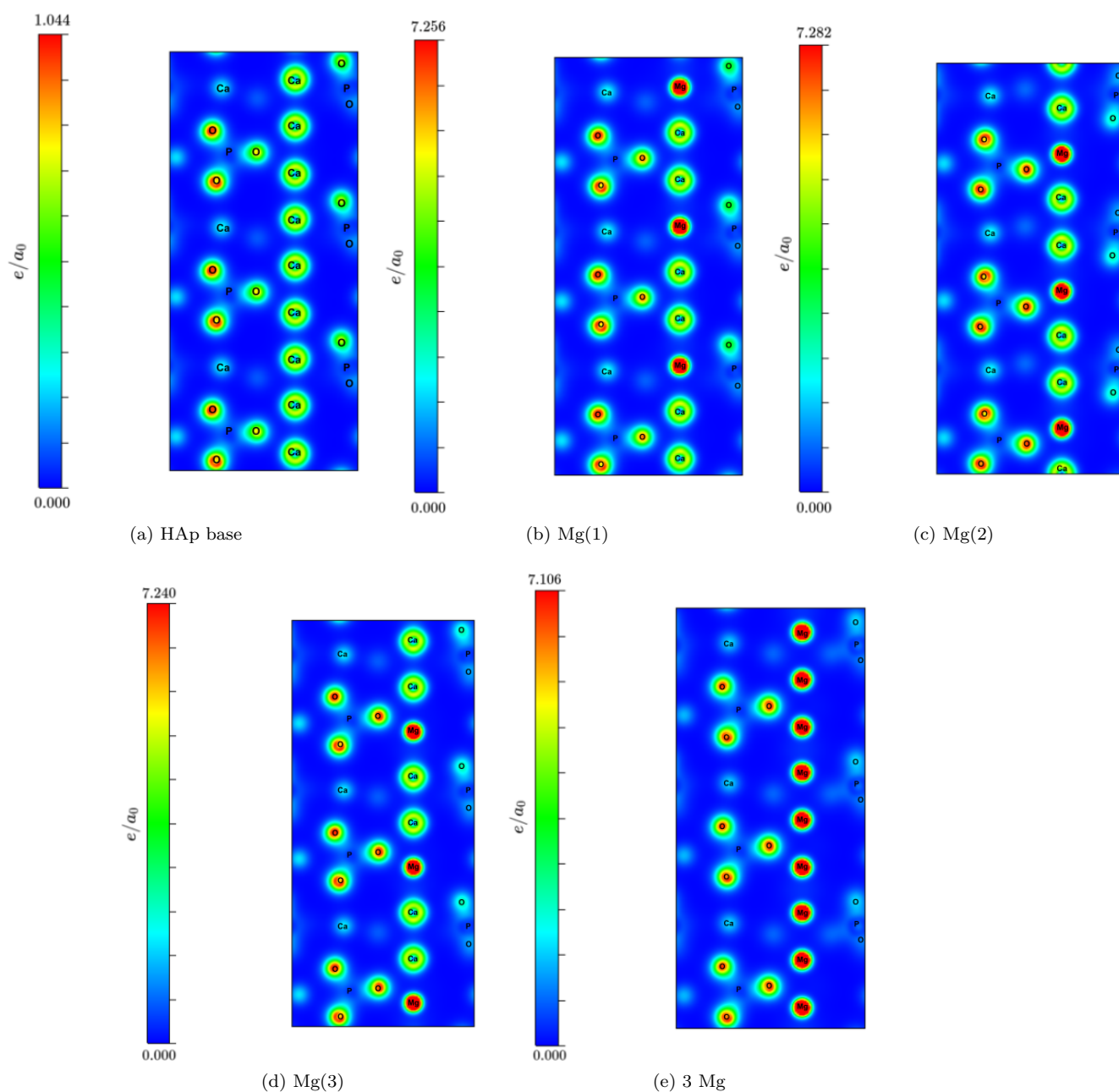


Figura 17: Densidades de carga de la HAp base y los sistemas HAp-Mg proyectados en el plano (300) para una supercelda $1 \times 1 \times 3$. Son la expansión de las densidades de carga de la figura 15 para (a) la estructura base, y las sustituciones del ión Mg^{2+} (b) arriba, (c) en medio y (d) abajo del arreglo de 3 Ca paralelo a c ; (e) se sustituyó dicho arreglo de iones Ca por Mg. Cabe resaltar que se sigue el comportamiento a través del eje c y en la figura (c), el cambio en la orientación del grupo fosfato se mantiene hacia la derecha.

En la figura 17 se muestran las configuraciones en la supercelda $1 \times 1 \times 3$, de modo que se puede ver el canal de iones de Ca y Mg paralelo al eje c , en particular se destaca que al

sustituir el magnesio en el plano (300), éste atrae a los electrones hacia el plano, ya que en comparación con la figura 17a cuya densidad de carga llega hasta 1.044 electrones por radio de Bohr (a_0), los sistemas con magnesio tienen una densidad de carga mayor, siendo la más alta la configuración Mg(2) (Figura 17c) con 7.282 electrones/ a_0 lo cual se esperaba debido a que el ión Mg^{2+} es más electronegativo que el ión Ca^{2+} [73]; además de presentar a lo largo del eje c la rotación del grupo fosfato que había mencionado anteriormente y mostrado en las figuras 15c y 16c. Este efecto de atraer más la carga electrónica hacia el plano (300) es de suma importancia, ya que le da un carácter más electronegativo al plano y da a la estructura la posibilidad de anclar moléculas de proteínas o fármacos cargados positivamente, como por ejemplo el grupo amonio protonado ($-\text{NH}_3^+$) [27]; dicha interacción se ve más en los sitios aniónicos, es decir, en los oxígenos fosfatos (oxígenos del grupo fosfato) con una mayor carga electrónica en un mismo plano, tal como se muestra en la figura 17 donde las estructuras dopadas con Mg tienen una mayor densidad electrónica en el plano (300).

c. Densidad de estados electrónicos

Se calculó la densidad de estados electrónicos con el objetivo de ver la organización de los estados electrónicos en el plano (300), de modo que se pueda estudiar lo que pasa con los niveles electrónicos en éste plano donde se está sustituyendo el ión magnesio. Además, mediante la densidad de estados se puede ver la localización electrónica para definir si existe hibridación y clasificar el tipo de enlace que existe en dicho material, ya que como se mencionó, existen enlaces covalentes polares en el PO_4^{3-} . Para estudiar lo que pasa en el plano (300) se calculó el número de estados de cada sustitución, como se muestra en la figura 18. Se destaca que al sustituir el ión Mg^{2+} en cual sea de las posiciones, se forma un pico de estados de valencia, el cual se hace más notorio en los sistemas Mg(1) y 3 Mg en -1.9 eV debido a que el orbital externo del Ca es el $4s^2$, mientras que el del Mg es $3s^2$ de menor energía y más cercano al núcleo, éste cambio de energía se hace más evidente en los bordes de la banda de valencia y de conducción [16]; por éste mismo motivo es que también incrementan los estados de conducción al dopar con Mg la estructura, aunque el biocerámico se sigue considerando como aislante por los valores de energía de banda prohibida (Tabla 9).

Se destaca que la configuración que tiene una mayor cantidad de estados electrónicos se obtiene cuando el ión Mg^{2+} se encuentra hasta abajo del arreglo en c (configuración Mg(1)), aunque en general al sustituir por Mg hay un incremento en los estados en el plano (300) con respecto a la HAp-base, debido a que el Mg tiene una mayor electronegatividad, por lo que tiende a atraer los electrones de los enlaces y átomos vecinos, lo cual se mostró desde la densidad de carga electrónica en las figuras 15d-15e; además de acortar las distancias de enlace Mg-O y Mg-Ca, respectivamente (Tabla 8). Otro punto a mencionar es que hay un corrimiento en el nivel de Fermi al dopar con magnesio (Figura 18) siendo mayor el de la configuración Mg(1), mostrando que el último nivel de ocupación sube de energía ya que en el plano (300) se encuentra una mayor concentración de electrones; sin embargo, el mayor recorte en el valor de la banda prohibida

se mostró al cambiar los 3 iones de calcio por magnesio (Tabla 9).

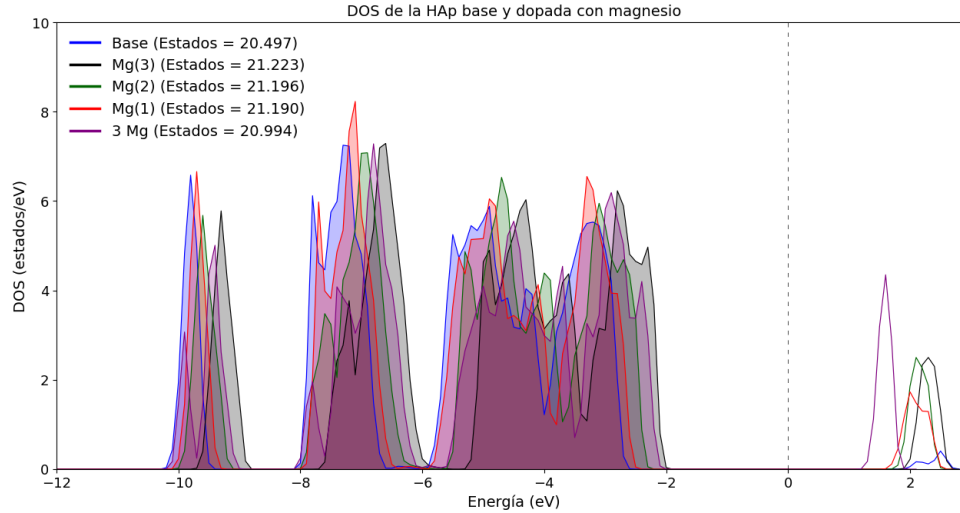


Figura 18: Densidad de estados de la HAp base y dopada con Mg. En cada caso se calculó el número de estados correspondientes, donde el sistema con mayor número de estados fue el Mg(3), hasta abajo del arreglo de Ca, seguido del sistema Mg(2) y Mg(1). Se aprecia que hay un acortamiento en la banda prohibida y un corrimiento en el nivel de Fermi (n_F) en cada sustitución, siendo la sustitución del arreglo de 3 Ca por 3 Mg el sistema que mostró el mayor corrimiento de n_F .

Sistema	gap (eV)
HAp base	4.488
Mg arriba	4.016
Mg en medio	4.016
Mg abajo	3.907
3 Mg	3.233

Tabla 9: Banda prohibida de cada configuración de HAp-Mg. El acortamiento máximo entre las sustituciones fue al cambiar los 3 iones Ca^{2+} por los 3 iones Mg^{2+} , lo que se veía desde el corrimiento del nivel de Fermi en la densidad de estados electrónicos de la figura 18.

Al observar las densidades proyectadas por átomo y por orbital (s y p), sin considerar los niveles más cercanos al *core* (energía menor que -12 eV), podemos notar que el oxígeno tiene la mayor contribución de estados, en especial en los orbitales $2p$. Además, la mayor contribución para los estados de valencia del calcio, se encuentra en el orbital p , esto se debe al carácter iónico del enlace, ya que actúa como ión Ca^{2+} , eliminando los electrones del nivel 4 del orbital s (Ca: $[\text{Ar}] 4s^2$).

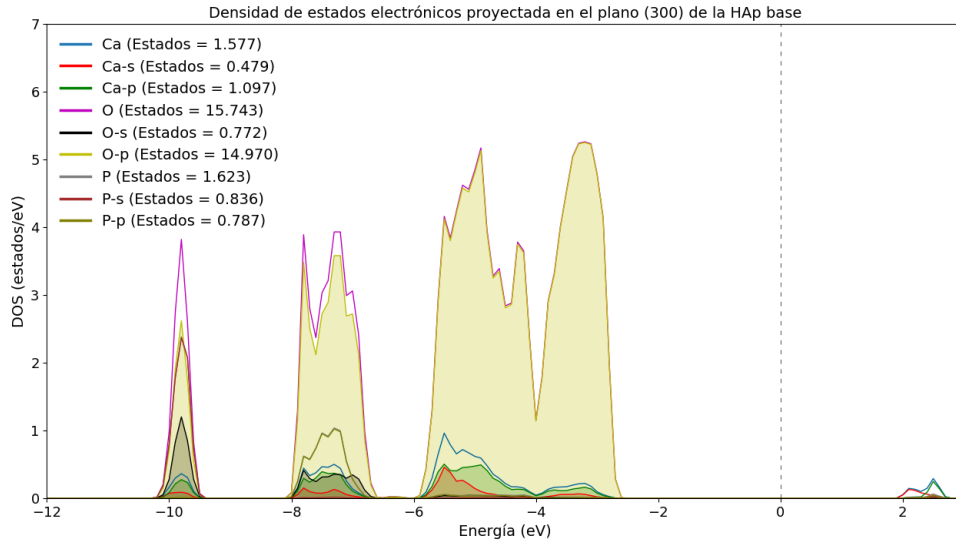
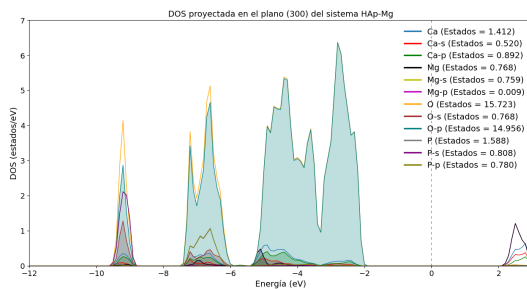
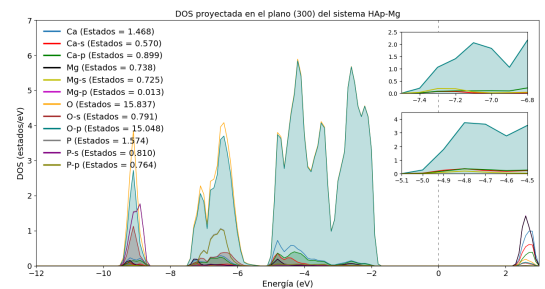


Figura 19: DOS proyectada por átomo de la HAp base. En aproximadamente -10 eV se ve el solapamiento de los estados electrónicos del orbital p del oxígeno y el orbital s y p del fósforo del grupo fosfato en el plano (300), lo que muestra el carácter covalente del enlace P-O en éste grupo. Además, la especie de átomo con mayor cantidad de estados es el oxígeno, lo cual se esperaba desde la densidad de carga electrónica en la figura 15a.

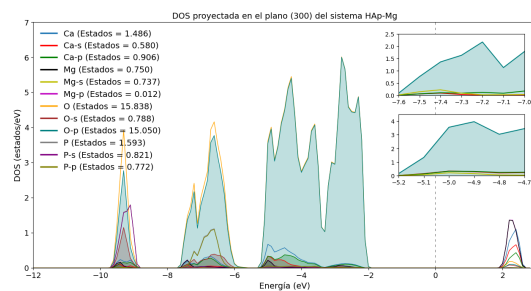
Sin embargo, al cambiar éste ión por Mg^{2+} como se muestra en las figuras 20c y 20b, se puede observar una hibridación (Sección g) y solapamiento de los estados del magnesio con los estados p del oxígeno en aproximadamente -7.5 eV y -5 eV, lo que quiere decir que están formando un enlace más covalente y por lo tanto más fuerte, ya que se forma un enlace $s-p$, que es un enlace molecular σ [63, 77, 78]. Éste comportamiento no se nota al sustituir el ión Mg^{2+} hasta arriba de los iones de Ca^{2+} , pero en todas las sustituciones hay un corrimiento de la energía de Fermi y el valor de la banda prohibida de acorta (Tabla 9) debido a que el ión Mg^{2+} está reorganizando la carga, aumentando los estados de conducción en comparación con la estructura base (Figura 19).



(a) Mg(1)



(b) Mg(2)



(c) Mg(3).

Figura 20: Densidades de estado proyectadas por átomo y por orbital en el plano (300) de las estructuras HAp dopadas con Mg. Las gráficas con zoom en (a) y (b) indican las regiones donde empieza a notarse un solapamiento de los estados p del oxígeno con los estados del magnesio. Se sigue manteniendo el comportamiento covalente del enlace P-O del grupo fosfato en aproximadamente -10 eV.

Por otro lado, se nota que al sustituir el Mg, los estados del Ca bajan en las figuras 20c, 20b y 20a, ofreciendo otro argumento por el cual los iones Mg^{2+} se están sustituyendo en las posiciones de los Ca^{2+} . El Mg tiene una mayor electronegatividad que el Ca, por lo que tiende a atraer más los electrones a este plano, atrayendo más electrones hacia los O y con ello aumentando sus estados, por lo que se acorta la distancia de enlace Mg-O.

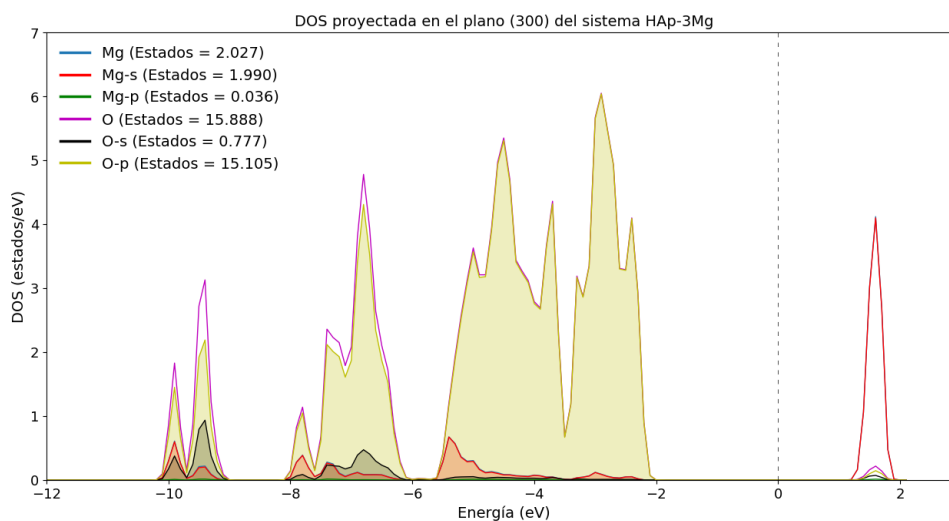


Figura 21: Densidades de estado proyectadas por átomo y orbital en el plano (300). Se ve un aumento en el número de estados electrónicos del magnesio con respecto a la estructura base, siendo de 2.02 estados por eV, manteniendo a las otras especies de átomos con la misma cantidad de estados, lo que demuestra que la carga electrónica se está concentrando más en éste plano (300).

Finalmente, al sustituir 3 Mg en lugar del arreglo de 3 Ca, los estados son puramente del orbital *s* del Mg (Figura 21) y se puede ver un acoplamiento del orbital Mg-*s* y O-*p* entre -10.5 eV y -9 eV, formando un enlace de carácter más covalente y más fuerte, así como en aproximadamente -7.9 eV y en -5 eV. Esto quiere decir que aunque cumpla la función de ión Mg²⁺, su mayor electronegatividad atrae los electrones vecinos hacia éste orbital, acoplándose con el orbital O-2*p* de los átomos vecinos.

En resumen, lo que se mostró en ésta sección fue que el dopaje del ión Mg en la estructura de la HAp es estable energéticamente (Tabla 7); y concentra la carga electrónica en el plano de sustitución, el plano (300), como se vió en la figura 15, mostrando que en la posición Ca(II), coordinada por 6 O y uno extra del grupo OH⁻, tiene una mayor flexibilidad estructural y permite que el grupo PO₄³⁻, que en principio es un grupo rígido por sus enlaces de carácter covalente, rote y genere distorsiones en la red como se mostró en la figura 16c. Es por lo anterior, y debido a que también acorta las longitudes de enlace Mg-O (Tabla 8), que el sistema Mg(2), donde el ión Mg²⁺ adopta la posición Ca(II) con un bajo de nivel de coordinación de O tiene un mayor sentido físico y sea la posición de preferencia al dopar el biocerámico.

VIII. Conclusiones

Al relajar la celda y en las densidades de estado se mostró que las posiciones de los iones Mg^{2+} adoptan las posiciones de los iones Ca^{2+} en el plano (300) sin modificar la simetría hexagonal de la HAp, y por lo tanto, también adoptando los estados de los Ca en la DOS (número de estados electrónicos por nivel de energía, nos dice la distribución de los estados electrónicos según el nivel energético), como se vió en la sección c. El efecto de añadir éste ión a la estructura se vió reflejado en la reorganización de la carga, como ya se explicó en el capítulo de resultados, ya que por el principio de conservación de la energía, si se modifica el potencial iónico del material debe cambiar alguna de las propiedades del mismo, como su volumen y la carga. Más aún, es evidente que el efecto de sustituir Mg en la HAp hace que el material tenga una mayor presencia de carga electrónica en el plano (300), el cual es la dirección preferencial de crecimiento y donde se ha mostrado experimentalmente que es donde hay una mayor rama de contaminantes que se alojan en diferentes posiciones de éste plano. El material tiene una mayor carga negativa en el plano cristalino (300) lo que implica que puede absorber y atrapar diferentes cationes en su superficie, haciéndolo un gran candidato para recubrimiento y transporte de medicamentos, pero con una mayor resistencia, ya que se mostró que la HAp dopada con Mg, empieza a tener un carácter más covalente en los enlaces, es decir, con una mayor dureza.

Por todo lo anterior mencionado, se confirma la hipótesis que los iones Mg^{2+} ocupan las posiciones de los iones Ca^{2+} en el plano (300), en especial, la más favorable fue la posición Ca(II); es decir, el sistema Mg(2), coordinado por 7 oxígenos, considerando el O del grupo OH^- , debido a que tiene una mayor flexibilidad estructural y tiene dos grupos fosfatos cercanos, por ello se veía una rotación en el grupo fosfato en la sección b y como ahí mismo se mencionó, dichos cambios son favorables energéticamente debido al mismo estado de oxidación de los iones, y los cambios estructurales debidos al cambio en el radio iónico y electronegatividad, favoreciendo la carga electrónica en el mismo plano. En general, debido a la baja coordinación de oxígenos y a los mismos estados de oxidación del calcio y el magnesio, ésta sustitución Mg(2) tiene un mayor sentido físico debido a la estabilidad energética y a la baja tensión estructural debido al reacomodo de la carga y del grupo fosfato.

Por último, uno de los trabajos futuros de la investigación es dopar la estructura con una mayor variedad de iones, ya que la HAp permite una amplia gama de contaminantes que se pueden añadir a la estructura, y como se mostró en este caso, cambiar sus propiedades electrónicas. Además, en este mismo estudio se podrían estudiar los canales de los grupos hidróxilos OH^- ya que como se mencionó en los antecedentes (Sección b), éste canal tiene aplicaciones en el transporte de protones.

Referencias bibliográficas

- [1] Maryellen Cameron, Kevin D. Crowler, and John M. Hughes. Structural variations in natural f, oh, and cl apatites. *American Mineralogist*, 74(7-8):870–876, 1989.
- [2] Adele L Boskey. Bone composition: relationship to bone fragility and antiosteoporotic drug effects. *BoneKEy Reports*, 2(447), 2013.
- [3] M Epple, K Ganesan, R Heumann, J Klesing, A Kovtun, S Neumann, and V Sokolova. Application of calcium phosphate nanoparticles in biomedicine. *Journal of Materials Chemistry*, 20(1):18–23, 2010.
- [4] Satoshi Nakamura, Hiroaki Takeda, and Kimihiro Yamashita. Proton transport polarization and depolarization of hydroxyapatite ceramics. *Journal of Applied Physics*, 89(10):5386–5392, 2001.
- [5] C Piccirillo and P M L Castro. Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: Characteristics, performances and future perspectives. *Journal of Environmental Management*, 193:79–91, 2017.
- [6] Changshend Liu, Wenbo Wang, Wei Shen, Tongyi Chen, Liming Hu, and Zhongwei Chen. Evaluation of the biocompatibility of a nonceramic hydroxyapatite. *Journal of Endodontics*, 23(8):490–493, 1997.
- [7] M H Fathi, A Hanifi, and V Mortazavi. Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *Journal of Materials Processing Technology*, 202(1):536–542, 2008.
- [8] M Akao, H Aoki, and K Kato. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications. *Journal of Materials Science*, 16:809–812, 1981.
- [9] J P Gittings, C R Bown, A C E Dent, I G Turner, F R Baxter, and J B Chaudhuri. Electrical characterization of hydroxyapatite-based bioceramics. *Acta Biomaterialia*, 5(2):743–754, 2009.
- [10] Tsuyoshi Kijima and Masayuki Tsutsumi. Preparation and thermal properties of dense polycrystalline oxyhydroxyapatite. *Journal of American Ceramic Society*, 62(9-10):455–460, 1979.
- [11] Ikoma Toshiyuki, Yamazaki Atsushi, Nakamura Satoshi, and Akao Masaru. Preparation and dielectric property of sintered monoclinic hydroxyapatite. *Journal of materials science letters*, 18:1225–1228, 1999.
- [12] Z Evis and T J Webster. Nanosize hydroxyapatite: Doping with various ions. *Advances in Applied Ceramics*, 110(5):311–321, 2011.

- [13] Samar J Kalita and Himesh A Bhatt. Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 27(4):837–848, 2007.
- [14] Shurtakova Daria Vladimirovna, Grishin Peter Olegovich, Gafurov Marat Revge-rovich, and Mamin Georgy Vladimirovich. Using dft to calculate the parameters of the crystal field in mn^{2+} doped hydroxyapatite crystals. *Crystals*, 11(9), 2021.
- [15] L D Whittig and W R Allardice. *X-Ray Diffraction Techniques*. John Wiley & Sns, Ltd, 1986.
- [16] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [17] Christopher J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2nd edition, 2004.
- [18] Amit Kumar Nayak. Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview. *International Journal of ChemTech Research*, 2(2):903–907, 2010.
- [19] Susmita Bose, Dongxu Ke, Himanshu Sahasrabudhe, and Amit Bandyopadhyay. Additive manufacturing of biomaterials. *Progress in Materials Science*, 93:45–111, 2018.
- [20] T. J. White and Dong ZhiLi. Structural derivation and crystal chemistry of apatites. *Acta Crystallographica Section B*, 59(1):1–16, 2003.
- [21] Hiroyuki Suda, Masatomo Yashima, Masato Kakihana, and Masahiro Yoshimura. Monoclinic hexagonal phase transition in hydroxyapatite studied by x-ray powder diffraction and differential scanning calorimeter techniques. *Journal of Physical Chemistry*, 99(17):6752–6754, 1995.
- [22] N A S Mohd Pu’ad, R H Abdul Haq, H Mohd Noh, H Z Adullah, M I Idris, and T C Lee. Synthesis method of hydroxiapatite: A review. *Materials Today: Proceedings*, 29:233–239, 2020.
- [23] M Mengeot, M L Harvill, and O R Gilliam. Hydrothermal growth of calcium hydroxyapatite single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 19(3):199–203, 1973.
- [24] Mineharu Tsukada, Masato Wakamura, Naoya Yoshida, and Toshiya Watanabe. Band gap and photocatalytic properties of ti-substituted hydroxyapatite: Comparison with anatase-tio₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 338(1):18–23, 2011.
- [25] V.S. Bystrov, C. Piccirillo, D.M. Tobaldi, P.M.L. Castro, J. Coutinho, S. Kopyl, and R.C. Pullar. Oxygen vacancies, the optical band gap (eg) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196:100–107, 2016.

- [26] Anuj Kumar, Saeid Kargozar, Francesco Baino, and Sung Soo Han. Additive manufacturing methods for producing hydroxyapatite and hydroxyapatite-based composite scaffolds: A review. *Frontiers in Materias*, 6, 2019.
- [27] Elisa Fuime, Giulia Magnaterra, Abbas Rahdar, Enrica Verné, and Francesco Baino. Hydroxyapatite for biomedical applications: A short overview. *Ceramics*, 4(4):542–563, 2021.
- [28] K Rezwani, Q Z Chen, J J Blaker, and Aldo Roberto Boccaccini. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 27(18):3413–3431, 2006.
- [29] Vladimir Bystrov, Ekaterina Paramonova, Leon Avakyan, José Coutinho, and Natalia Bulina. Simulation and computer study of structures and physical properties of hydroxyapatite with various defects. *Nanomaterials*, 11(10), 2021.
- [30] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16):11169–11186, 1996.
- [31] Weihua Zhu and Ping Wu. Surface energetics of hydroxyapatite: a dft study. *Chemical Physics Letters*, 396(1):38–42, 2004.
- [32] X.D. Zhu, H.J. Zhang, H.S. Fan, Wei Li, and X.D. Zhang. Effect of phase composition and microstructure of calcium phosphate ceramic particles on protein adsorption. *Acta Biomaterialia*, 6(4):1536–1541, 2010.
- [33] M. Rouahi, E. Champion, O. Gallet, A. Jada, and K. Anselme. Physico-chemical characteristics and protein adsorption potential of hydroxyapatite particles: Influence on in vitro biocompatibility of ceramics after sintering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 47(1):10–19, 2006.
- [34] Ancuta M. Sofronia, Radu Baies, Elena M. Anghel, Cornelia A. Marinescu, and Speranta Tanasescu. Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering: C*, 43:153–163, 2014.
- [35] A.C Queiroz, J.D Santos, F.J Monteiro, I.R Gibson, and J.C Knowles. Adsorption and release studies of sodium ampicillin from hydroxyapatite and glass-reinforced hydroxyapatite composites. *Biomaterials*, 22(11):1393–1400, 2001.
- [36] Harumitsu Nishikawa and Koichi Omamiuda. Photocatalytic activity of hydroxyapatite for methyl mercaptane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 179(1):193–200, 2002.

- [37] M. Pratap Reddy, A. Venugopal, and M. Subrahmanyam. Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3):164–170, 2007.
- [38] Rugi Vicente Rubi, Erison Roque, Francis Dela Rosa, Rey Martin Estoque, Gerald Olvido, Patricia Jane Perey, Jabin Sta. Teresa, and May Anne Tesalona. Photocatalytic degradation of atrazine herbicide using nano-hydroxyapatite from cow bone synthesized via simulated body fluid. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 778, 2020.
- [39] Rongjiang Zou, Tianhong Xu, Xiaofang Lei, Qiang Wu, and Song Xue. Novel and efficient red phosphorus/hollow hydroxyapatite microsphere photocatalyst for fast removal of antibiotic pollutants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 139:109353, 2020.
- [40] Thomas J. Webster, Celaletdin Ergun, Robert H. Doremus, and Rena Bizios. Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. ii. mechanisms of osteoblast adhesion. *Journal of Biomedical Materials Research*, 59(2):312–317, February 2002.
- [41] I. R. Gibson and W. Bonfield. Preparation and characterization of magnesium/carbonate co-substituted hydroxyapatites. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 13(7):685–693, 2002.
- [42] Susmita Bose, Gary Fielding, Solaiman Tarafder, and Amit Bandyopadhyay. Understanding of dopant-induced osteogenesis and angiogenesis in calcium phosphate ceramics. *Trends in Biotechnology*, 31(10):594–605, 2013.
- [43] Daniela Predoi, Simona Liliana Iconaru, Mihai Valentin Predoi, George E. Stan, and Nicolas Buton. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of magnesium-doped hydroxyapatite suspensions. *Nanomaterials*, 9(9), 2019.
- [44] Ionela Andreea Neacsu, Alexandra Elena Stoica, Bogdan Stefan Vasile, and Ecaterina Andronescu. Luminescent hydroxyapatite doped with rare earth elements for biomedical applications. *Nanomaterials*, 9(2), 2019.
- [45] Ling Li, Yukan Liu, Jinhui Tao, Ming Zhang, Haihua Pan, Xurong Xu, and Ruikang Tang. Surface modification of hydroxyapatite nanocrystallite by a small amount of terbium provides a biocompatible fluorescent probe. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(32):12219–12224, 2008.
- [46] Ammar Z. Alshemary, Muhammed Akram, Yi-Fan Goh, Mohammed Rafiq Abdul Kadir, Ahmad Abdolahi, and Rifaqat Hussain. Structural characterization, optical properties and in vitro bioactivity of mesoporous erbium-doped hydroxyapatite. *Journal of Alloys and Compounds*, 645:478–486, 2015.

- [47] Kumaravelu Thanigai Arul, Jayapalan Ramana Ramya, and Subbaraya Narayana Kalkura. *Impact of Dopants on the Electrical and Optical Properties of Hydroxyapatite*. IntechOpen, 2020.
- [48] Piaoping Yang, Zewei Quan, Chunxia Li, Xiaojiao Kang, Hongzhou Lian, and Jun Lin. Bioactive, luminescent and mesoporous europium-doped hydroxyapatite as a drug carrier. *Biomaterials*, 29(32):4341–4347, 2008.
- [49] F. Frumosu, S. L. Iconaru, and D. Predoi. Europium concentration effect of europium doped hydroxyapatite on proliferation of osteoblast cells. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6(4):1859–1865, 2011.
- [50] Simona-Liliana Iconaru, Mikael Motelica-Heino, and Daniela Predoi. Study on europium-doped hydroxyapatite nanoparticles by fourier transform infrared spectroscopy and their antimicrobial properties. *Journal of Spectroscopy*, 2013(1):284285.
- [51] Gerardo Martin Quindoza, Hayato Laurence Mizuno, Yu Matsuyama, Yasuhiro Nakagawa, Yasutaka Anraku, Richard Espiritu, and Toshiyuki Ikoma. Substitution of europium (iii) in hydroxyapatite lattice for luminescence applications: Integrating experimental and theoretical insights. *Ceramics International*, 50(20, Part B):39698–39709, 2024.
- [52] Yunfei Xie, Wangmei He, Fang Li, Thalagalage Shalika Harshani Perera, Lin Gan, Yingchao Han, Xinyu Wang, Shipu Li, and Honglian Dai. Luminescence enhanced eu³⁺/gd³⁺ co-doped hydroxyapatite nanocrystals as imaging agents in vitro and in vivo. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(16):10212–10219, 2016.
- [53] Zhigang Liu, Qiao Wang, Shaowei Yao, Lirong Yang, Shouwu Yu, Xiaoxin Feng, and Fengfeng Li. Synthesis and characterization of tb³⁺/gd³⁺ dual-doped multifunctional hydroxyapatite nanoparticles. *Ceramics International*, 40(2):2613–2617, 2014.
- [54] M. E. Zilm, L. Chen, V. Sharma, A. McDannald, M. Jain, R. Ramprasad, and M. Wei. Hydroxyapatite substituted by transition metals: experiment and theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:16457–16465, 2016.
- [55] Huan Liu, Xiangjie Cui, Xiancai Lu, Xin Liu, Lijuan Zhang, and Ting-Shan Chan. Mechanism of mn incorporation into hydroxyapatite: Insights from sr-xrd, raman, xas, and dft calculation. *Chemical Geology*, 579:120354, 2021.
- [56] D. V. Shurtakova, P. O. Grishin, M. R. Gafurov, and G. V. Mamin. Using dft to calculate the parameters of the crystal field in mn²⁺ doped hydroxyapatite crystals. *Crystals*, 11(9):1050, 2021.

- [57] Joice Terra, Erico Rodrigues Dourado, Jean-Guillaume Eon, Donald E Ellis, Gabriela Gonzalez, and Alexandre Malta Rossi. The structure of strontium-doped hydroxyapatite: an experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(3):568–577, 2009.
- [58] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [59] Zbigniew Dauter and Mariusz Jaskolski. How to read (and understand) volume a of international tables for crystallography: An introduction for nonspecialists. *J. Appl. Cryst. J. Appl. Cryst.*, 43:1150–1171, 10 2010.
- [60] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, Hoboken, NJ, 8th edition, 2005.
- [61] The Materials Project. Materials data on al by materials project. 7 2020.
- [62] Wikipedia contributors. Zona de Brillouin — Wikipedia, La enciclopedia libre, 2024. [En línea; consultado el 10 de abril de 2025].
- [63] Efthimios Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [64] J. J. Sakurai and Jim Napolitano. *Mecánica Cuántica Moderna*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, 3^a edition, 2017.
- [65] David S. Sholl and Janice A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009.
- [66] Diola Bagayoko. Understanding density functional theory (dft) and completing it in practice. *AIP Advances*, 4(12):127104, 2014.
- [67] John P. Perdew. Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward. *Physica B: Condensed Matter*, 172(1):1–6, 1991.
- [68] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502 (19pp), 2009.

- [69] P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio Jr, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero de-la Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu, and S Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46):465901, 2017.
- [70] Paolo Giannozzi, Oscar Baseggio, Pietro Bonfà, Davide Brunato, Roberto Car, Ivan Carnimeo, Carlo Cavazzoni, Stefano de Gironcoli, Pietro Delugas, Fabrizio Ferrari Ruffino, Andrea Ferretti, Nicola Marzari, Iurii Timrov, Andrea Urru, and Stefano Baroni. Quantum espresso toward the exascale. *The Journal of Chemical Physics*, 152(15):154105, 2020.
- [71] Rafael Rodrigues Del Grande. *Influence of van der Waals corrections on multi layer graphene/graphite systems in Density Functional Theory*. PhD thesis, 03 2017.
- [72] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [73] David R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 82nd edition, 2001. Includes ionic radii for various coordination numbers.
- [74] R. T. Sanderson. Electronegativity and bonding of transitional elements. *Inorganic Chemistry*, 25(19):3518–3522, 1986.
- [75] Andreas Savin, R. Nesper, S. Wengert, and T. F. Fässler. Electron localization in solid-state structures of the elements: The diamond structure. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(17):1808–1832, 1997.
- [76] David B. Chesnut and Andreas Savin. Electron localization function (elf) description of the chemical bond in phosphorus compounds. *Journal of Physical Chemistry A*, 103(29):5439–5446, 1999.
- [77] Youngho Kang, Sanghyun Lee, Hasung Sim, Chang Hee Sohn, Won Goo Park, Seul Ji Song, Un Ki Kim, Cheol Seong Hwang, Seungwu Han, and Deok-Yong Cho. The impact of orbital hybridization on the electronic structure of crystalline ingazno: a new perspective on the compositional dependence. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(43):9196–9204, 2014.

- [78] Takahiro Murakami, Takamitsu Honjo, and Toshiro Kuji. Dos calculation analysis of new transparent conductor mg (oh) 2-c. *Materials transactions*, 52(8):1689–1692, 2011.
- [79] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Classical Theoretical Physics. Springer, 1995.
- [80] Mark T. Lusk and Ann E. Mattsson. High-performance computing for materials design to advance energy science. *MRS Bulletin*, 36(3):169–174, 2011.
- [81] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34(10):1293–1322, nov 1929.

A. Operadores energía cinética y potencial

El operador energía cinética se define por

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \quad (56)$$

y su valor esperado se puede calcular por

$$T = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \right| \Psi \right\rangle. \quad (57)$$

Pero, en lugar de la notación de Dirac, es equivalente escribir

$$\begin{aligned} T &= \int \Psi^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \right] \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int [\nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi) - \nabla \Psi^* \nabla \Psi] d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Por el teorema de Gauss, sabemos que

$$\int \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi) d\mathbf{r} = \int_{\partial V} \Psi^* (\nabla \Psi) \cdot \mathbf{n} dS. \quad (58)$$

Sin embargo, uno de los postulados de la mecánica cuántica es que la función de onda debe caer a cero en los extremos, por lo que el término en 58 es en realidad cero, y así la energía cinética del sistema (en unidades atómicas) es

$$T = -\frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (59)$$

Con un procedimiento similar, podemos escribir

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (60)$$

$$V = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (61)$$

B. Demostración del teorema de Bloch

Para cada vector \mathbf{R} de la red de Bravais, se define el operador de traslación como

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (62)$$

Como el hamiltoniano es periódico, ya que el potencial $U(\mathbf{r})$ es periódico

$$T_{\mathbf{R}}\hat{H}\Psi = \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{H}T_{\mathbf{R}}\Psi$$

Además, al aplicar dos operadores de traslación consecutivos, no se altera el orden

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\Psi(\mathbf{r}) = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\Psi(\mathbf{r})$$

Dado que \hat{H} y $T_{\mathbf{R}}$ conmutan, uno de los teoremas de la mecánica cuántica nos dice que comparten eigenestados al conmutar, por lo que podemos escribir

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= E\Psi \\ T_{\mathbf{R}}\Psi &= c(\mathbf{R})\Psi, \end{aligned}$$

donde los eigenvalores $c(\mathbf{R})$ siguen la relación

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\Psi = c(\mathbf{R})T_{\mathbf{R}'}\Psi = c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}')\Psi,$$

pero

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\Psi = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\Psi = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}')\Psi$$

Por lo tanto $c(\mathbf{R} + \mathbf{R}') = c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}')$. Ahora sean \mathbf{a}_i los vectores primitivos de la red, entonces podemos escribirlos en forma de ondas planas

$$c(\mathbf{a}_i) = e^{2\pi i x_i}. \quad (63)$$

Para un vector cualquiera de la red \mathbf{R} , éste coeficiente se vuelve

$$c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (64)$$

Entonces,

$$T_{\mathbf{R}}\Psi = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = c(\mathbf{R})\Psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) \quad \square$$

C. Aproximación Thomas-Fermi

¿Cómo podemos calcular la energía cinética T ? Aquí es donde entra el trabajo de Llewellyn Thomas y Enrico Fermi, donde se considera la nube electrónica como un gas de electrones confinado en una caja de volumen v , por lo que se modela la función de onda como electrones libres, [17]

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v^{1/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (65)$$

Los valores permitidos del vector de onda \mathbf{k} son

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(l_1\hat{x} + l_2\hat{y} + l_3\hat{z}); \quad l_1, l_2, l_3 \in \mathbb{Z}^+. \quad (66)$$

Entonces, los valores permitidos de la energía son

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{k^2}{2} = \frac{2\pi^2}{L^2}(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2). \quad (67)$$

Por otro lado, la densidad de energía cinética se define por [64]

$$t = 2 \sum_k^{k_F} E_{\mathbf{k}} \rho(\mathbf{r}). \quad (68)$$

Sustituyendo la ecuación 67, considerando que se tiene una alta densidad de electrones se supone un vector de onda \mathbf{k} como continuo, y se tiene una superficie de Fermi [79]

$$t = \frac{1}{v} \int \mathbf{k}^2 d\mathbf{k} = \frac{k_F^5}{10\pi^2} \quad (69)$$

Y del modelo de gas de electrones, se sabe que $k_F^3 = 3\pi^2\rho$ [79], por lo que

$$t = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} \quad (70)$$

Y la energía cinética se vuelve

$$T = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (71)$$

En esta aproximación fue la primera donde se presentó el concepto de nube electrónica para representar a los electrones en una molécula para poder calcular sus propiedades electrónicas [17], es por ello que la idea de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) se consideran a los átomos que conforman las moléculas como un conjunto de iones positivos (núcleos atómicos y electrones cercanos a los núcleos que no tienen la suficiente energía para contribuir a los enlaces) y una nube electrónica interactuante con estos

iones y con las nubes electrónicas de los otros átomos presentes en el sistema (Figura 22) [65].

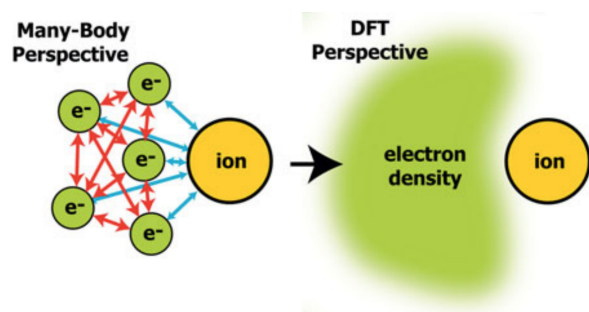


Figura 22: Esquema de la perspectiva de DFT para simular las propiedades y energía de una molécula. Mark et. al. [80].

D. Aproximación Hartree-Fock

Un primer avance en la solución al problema de N cuerpos en la ecuación de Schrödinger para un cristal fue la aproximación de Hartree [63], donde se consideraban los electrones como partículas independientes, ignorando el principio de exclusión de Pauli

$$\Psi^H(\{\mathbf{r}\}) = \Psi_1(\mathbf{r}_1)\Psi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (72)$$

Sin embargo, el principal problema de esta aproximación es que es poco realista, ya que los electrones son partículas fermiónicas. Para ello había que introducir el término del espín de los electrones, por lo que la función de onda debía ser antisimétrica (debido al cambio posible de un espín *up* a *down* o viceversa), entonces la aproximación de Hartree-Fock consistió en proponer una función de onda como un determinante de Slater [81]

$$\Psi^{\text{HF}}(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \Psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \Psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\mathbf{r}_1) & \Psi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (73)$$

Lo que significa que al cambiar la posición de dos electrones, se traduce en cambiar dos columnas del determinante, lo que cambia el signo de la función de onda total; esto es, el sistema ahora es antisimétrico [63].

Lo que queremos conocer es la energía total del sistema, dada por la función de onda de Hartree-Fock,

$$E^{\text{HF}} = \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi^{\text{HF}} \rangle. \quad (74)$$

Donde el hamiltoniano es el mismo de la ecuación (26); es decir, se toma en cuenta que los núcleos son muy masivos (aproximación Born-Oppenheimer). Además, llamemos al potencial de interacción núcleo-electrón como el potencial iónico. Entonces al calcular la energía total del sistema, se tiene un término de más que significa la antisimetría del sistema

$$E^{\text{HF}} = \sum_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right| \Psi_i \right\rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \left\langle \Psi_i \Psi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \Psi_i \Psi_j \right\rangle - \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \left\langle \Psi_i \Psi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \Psi_j \Psi_i \right\rangle \quad (75)$$

La ecuación de Hartree-Fock son entonces

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \Psi_j(\mathbf{r}') \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \Psi_i(\mathbf{r}') \right\rangle \Psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (76)$$

De donde se destaca que $V(\mathbf{r})$ es el potencial iónico, $V^H(\mathbf{r})$ es el potencial Hartree, que representa la repulsión electrónica y el término extra es el término de intercambio de

los electrones, que refleja la antisimetría del sistema. Por otro lado, introduciendo la matriz de densidad para una partícula [64]

$$\begin{aligned}\gamma(\mathbf{r}', \mathbf{r}) &= N \int \Psi^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N \\ &= \sum_j \Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_j(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (77)$$

Y así, el potencial de intercambio de los electrones se puede escribir como

$$V^X(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = -e^2 \frac{\gamma(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (78)$$

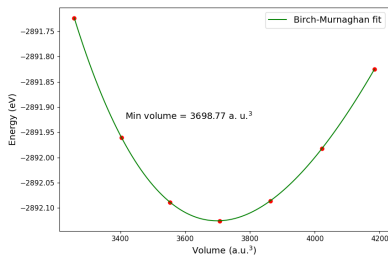
Reescribiendo, la ecuación de Hartree-Fock queda como

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) + \int V^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (79)$$

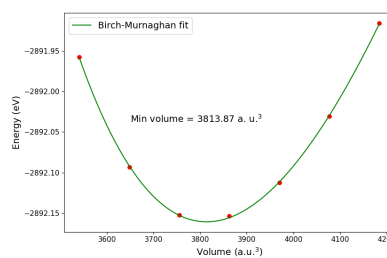
Note que el término de intercambio es una integral no local, ya que depende de las posiciones de dos electrones a la vez, \mathbf{r} y \mathbf{r}' , lo que hace que éste término sea difícil de tratar [63].

E. Curvas de ajuste a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan

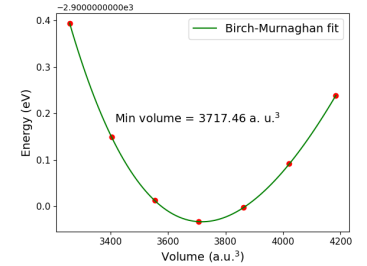
Las curvas $E(V)$ se ajustan a la ecuación de Birch-Murnaghan (Ecuación 54) con el objetivo de calcular el mínimo de cada una y obtener el volumen mínimo de cada configuración.



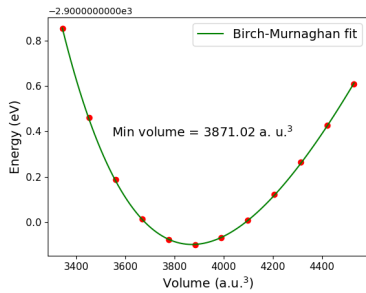
(a) Parámetro $a = b$ del sistema HAp base.



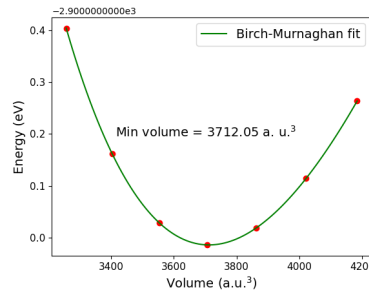
(b) Parámetro c del sistema HAp base.



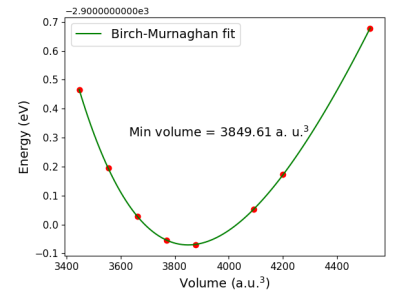
(c) Parámetro $a = b$ del sistema HAp-Mg *bot*.



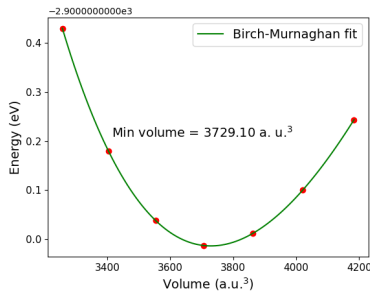
(d) Parámetro c del sistema HAp-Mg *bot*.



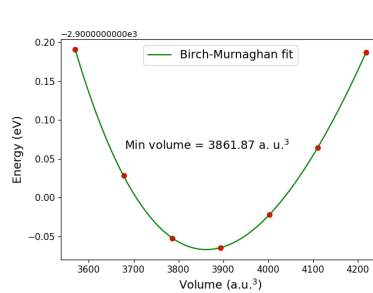
(e) Parámetro $a = b$ del sistema HAp-Mg *mid*.



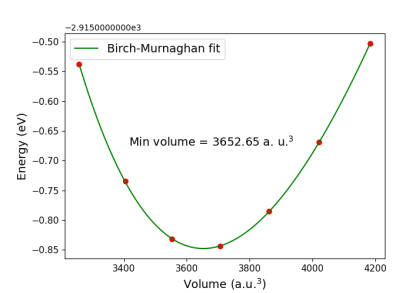
(f) Parámetro c del sistema HAp-Mg *mid*.



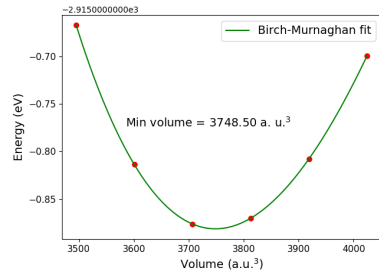
(g) Parámetro $a = b$ del sistema HAp-Mg *top*.



(h) Parámetro c del sistema HAp-Mg *top*.



(i) Parámetro $a = b$ del sistema HAp-3Mg *top*.



(j) Parámetro c del sistema HAp-3Mg.

Figura 23: Curvas $E(V)$ ajustadas a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan. Se calculan