



ARTIGO DE PESQUISA

# A Hidroxiapatita: um estudo computacional sobre os efeitos da dopagem com íons európio

*Hydroxyapatite: a computational study on the effects of europium ion doping*

Soares Santos, R. D<sup>1</sup> e Santos Silveira, W<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 49100-000, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório de Instrumentação em Física, Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, 44036-900 - Feira de Santana - Bahia - Brasil, \*E-mail: [wssilveira@uefs.br](mailto:wssilveira@uefs.br)

**Resumo:** A Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), devido à sua alta biocompatibilidade e similaridade estrutural com os tecidos ósseos, é amplamente utilizada como nanobiomaterial em aplicações ortopédicas e odontológicas. Neste capítulo, são apresentados resultados de simulações atomísticas voltadas à investigação dos efeitos da dopagem com íons európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) na matriz cristalina da Hidroxiapatita. As simulações foram conduzidas utilizando o código GULP 6.0, com base em potenciais interatômicos ajustados empiricamente e no modelo de casca de Dick-Overhauser, empregando a aproximação de Mott-Littleton para o tratamento dos defeitos extrínsecos. Os parâmetros estruturais obtidos apresentaram excelente concordância com os dados experimentais, validando o modelo adotado. Os cálculos das constantes elásticas revelaram estabilidade mecânica compatível com a fase hexagonal da HAp. Quanto à dopagem, os resultados indicaram que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  tende a ocupar preferencialmente os sítios de cálcio, sendo compensado por hidroxilas intersticiais, enquanto os mecanismos de defeito associados à substituição em sítios de fósforo mostraram-se energeticamente desfavoráveis. Esses resultados contribuem para a compreensão teórica dos processos de dopagem em apatitas e reforçam o papel da simulação computacional como ferramenta poderosa na previsão das propriedades estruturais e mecânicas de materiais cerâmicos de interesse biomédico.

**Palavras-Chaves:** Hidroxiapatita; Simulação atomística; Dopagem; Íons európio; Propriedades estruturais; Biomateriais.

**Abstract:** Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), due to its high biocompatibility and structural similarity to bone tissue, is widely used as a nanobiomaterial in orthopedic and dental applications. This chapter presents results from atomistic simulations aimed at investigating the effects of europium ion ( $\text{Eu}^{3+}$ ) doping on the hydroxyapatite crystal matrix. The simulations were conducted using the GULP 6.0 code, based on empirically fitted interatomic potentials and the Dick-Overhauser shell model, employing the Mott-Littleton approximation to treat extrinsic defects. The structural parameters obtained showed excellent agreement with experimental data, validating the adopted model. Calculations of elastic constants revealed mechanical stability consistent with the hexagonal phase of HAp. Regarding doping, the results indicated that the  $\text{Eu}^{3+}$  ion tends to preferentially occupy calcium sites—compensated by interstitial hydroxyl groups—whereas defect mechanisms associated with substitution at phosphorus sites proved to be energetically unfavorable. These results contribute to the theoretical understanding of doping processes in apatites and reinforce the role of computational simulation as a powerful tool for predicting the structural and mechanical properties of ceramic materials of biomedical interest.

**Keywords:** Hydroxyapatite; Atomistic simulation; Doping; Europium ions; Structural properties; Biomaterials.

## 1. Introdução

A busca por novas pesquisas acerca de compostos formados por nanobiomateriais têm atraído a atenção de toda comunidade científica devido aos seus diversos campos de aplicações tecnológicas na área da engenharia de tecidos e medicina regenerativa (Venkatesan and Kim, 2014), principalmente às estruturas formadas por materiais que podem ser inseridos de forma direta e ou indireta no tecido humano como condição de dispositivos capazes de servirem como implantes metálicos, cerâmicos, poliméricos (sintéticos ou naturais) ou nanocompósitos (Kattimani, Kondaka and Lingamaneni, 2016). Neste sentido, os estudos sobre os nanobiomateriais à base de fosfato de cálcio tem surgido a partir dos novos desenvolvimentos científicos e tecnológicos voltados grande demanda por pesquisas com nanomateriais e com novos métodos de investigações e suas aplicabilidades.

A Hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  - HAP é um sal inorgânico formado a base de fosfato de cálcio pertencente à família das apatitas e atualmente é um dos principais nanobiomateriais cerâmicos utilizados como uma estrutura que apresenta a capacidade de substituição óssea devido às suas características e propriedades similares a alta biocompa

**Citação:** Soares Santos, R. D e Santos Silveira, W. A. (2026). Hidroxiapatita: um estudo computacional sobre os efeitos da dopagem com íons európio. Caderno De Física Da UEFS, 24(01), 1402.1-09.

Recebido: 02/04/2026

Aceito: 21/04/2026

Publicado: 28/05/2026



**Copyright:** © 2026 pelos os autores. Submetido para possível publicação em acesso aberto sob os termos e condições da licença Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

tibilidade com os tecidos que são incorporados (Liu et al., 2025). Uma importante característica estrutural da HAP está relacionada à capacidade desse material em poder realizar um grande número de substituições iônicas devido à existência dos sítios de cálcio não equivalentes na sua matriz hospedeira (Elliott, 1994). Nos trabalhos de (Meyers, Mishra and Benson, 2006) a HAP-nanométrica vêm sendo estudada como matriz nanobiocerâmica com propriedades mecânicas em escalas nanométricas por apresentar diversas investigações devido à resistência mecânica semelhante a formação dos tecidos ósseos. Já nos resultados reportados por (Kaur and Singh, 2019), os autores demonstraram que a HAP pode ser aplicada na área ortopédica servindo de base para revestimentos de próteses metálicas para promover a ligação interfacial entre o material implantado e o tecido vivo.

Diversos trabalhos têm investigado a incorporação de íons dopantes na matriz da HAP com o objetivo de melhorar às suas propriedades luminescente e estruturais (Shi et al., 2006), (Ternane et al., 1999) e (Predoi et al., 2007). A HAP também pode ser dopada por íons lantanídeos trivalentes, tais como os íons Nd<sup>3+</sup> (Fleet and Pan, 1994), Yb<sup>3+</sup> (DeLoach et al., 1994), Gd<sup>3+</sup> (Bottrill, Kwok and Long, 2006) e o íon Eu<sup>3+</sup> (Webster et al., 2004), (Barta et al., 2007) e (Yang et al., 2008). Já nos trabalhos de (Ignjatović et al., 2019) a estrutura da HAP foi investigada por meio do processo da codopagem envolvendo os íons Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> para combinar as propriedades de luminescência e as propriedades magnéticas e termométricas em aplicações em imagem e entrega de fármaco. (Andronesu et al., 2019) reportaram através da síntese da HAP dopada com íons Eu<sup>3+</sup> por coprecipitação e caracterização a influência nos efeitos da fotoluminescência.

Devido a estrutura da HAP ter a capacidade de poder sofrer diversos tipos de incorporações por íons dopantes na sua matriz hospedeira, pesquisas através de métodos de simulações computacionais têm reportado resultados envolvendo os efeitos substitucionais para os cristais complexos, como por exemplo, como nas estruturas das apatitas publicadas nos trabalhos de (Mostafa and Brown, 2007), (Du and De Leeuw, 2004) e (Pedone et al., 2007).

O presente trabalho, reporta uma parte dos resultados de uma pesquisa de mestrado já publicada por esses autores (Santos and Rezende, 2014). O trabalho dedicou-se na investigação sistemática da incorporação de íons catiônicos, como os íons de terras-raras e alguns metais de transição, onde esses íons foram incorporados aos sítios de Ca<sup>2+</sup> e P<sup>5+</sup> da matriz hospedeira da HAP. O principal objetivo dessa investigação foi fornecer bases científicas necessária para uma melhor compreensão das propriedades estruturas e ópticas do material. O estudo foi realizado através do método da modelagem computacional atômica para prever os sítios dopantes preferenciais e os mecanismos de compensação de cargas (mecanismos de defeitos) necessários para fazer a análise do arranjo estrutural e os processos de dopagens por íons catiônicos na estrutura da HAP.

## 2. Metodologia

A estrutura cristalina da Hidroxiapatita-HAP foi simulada utilizando o código GULP 6.0 (General Utility Lattice Program), que modela um cristal como sendo uma rede de Born de cargas pontuais (Gale, 1997). A técnica de simulação atômica baseou-se na minimização de energia da rede da matriz hospedeira da HAP, onde as interações entre os íons na rede da estrutura são representadas em termos de potenciais: um potencial de longo alcance (potenciais de Coulomb) e mais um potencial de curto alcance (potencial de Buckingham) que considera as interações de repulsão e dispersão de Pauli (Van der Waals) por sobreposição de nuvens de elétrons.

O efeito da polarizabilidade dos íons de oxigênio foi incorporada por meio do modelo de casca de Dick-Overhauser (Dick and Overhauser, 1958). Os mecanismos de defeitos foram modelados usando a teoria da aproximação de Mott-Littleton (Mott and Littleton, 1938), na qual uma região esférica da rede da estrutura da HAP que circunda o defeito é tratada

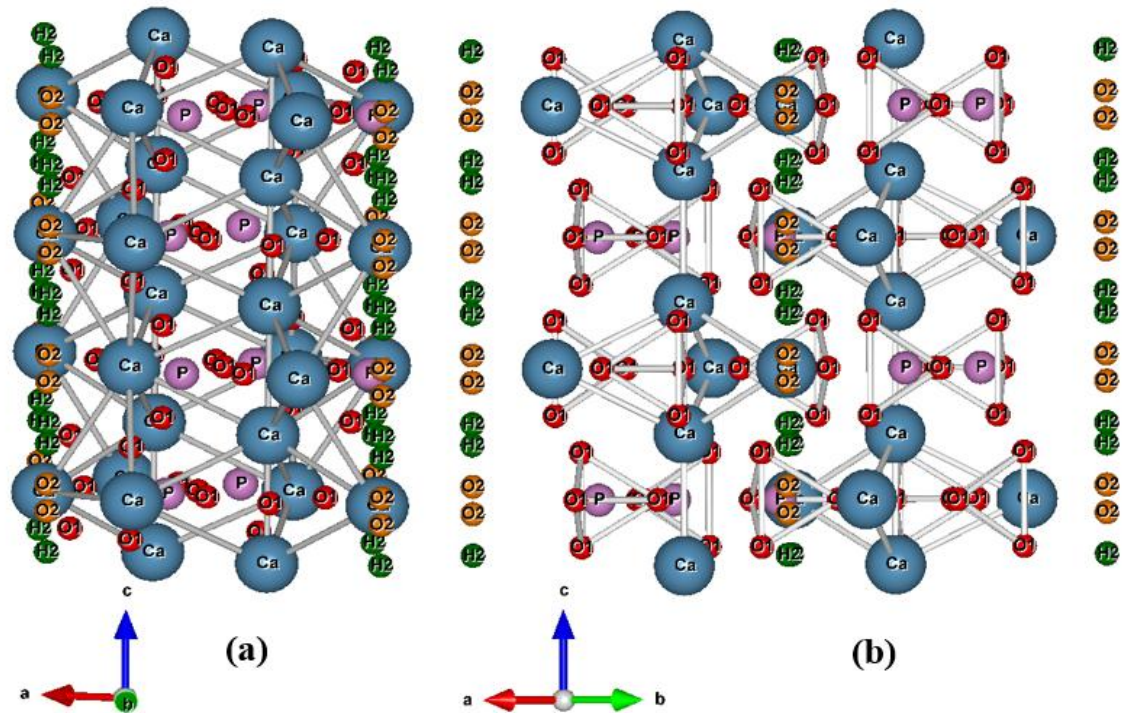
de forma explícita, com todas as interações nessa região sendo consideradas, de modo que as regiões mais distantes da região do defeito são tratadas usando uma abordagem através dos métodos contínuos.

A metodologia computação empregada nesse trabalho também vem sendo atualmente aplicada com sucesso para descrever o caráter e as propriedades estruturais de diversos compostos, como também, cálculos de superfície, propriedades espectroscópicas, estudo sobre os efeitos da dopagem-redução de íons em matrizes hospedeiras (J. L. O. Lucena et al., 2026), (J. L. d. O. Lucena et al., 2026), (Santos et al., 2022), (Silva et al., 2025) e (Santos and Rezende, 2017).

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Ordenamento estrutural

A hidroxiapatita - HAP que foi simulada tem uma estrutura cristalina hexagonal, com grupo espacial P63/m, onde as dimensões experimentais da célula unitária são  $a = b = 9,419 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,881 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . A sua estrutura é composta por dois sítios cristalograficamente não equivalentes para os sítios de  $\text{Ca}^{2+}$ , e que apresentam números de coordenação-6 e coordenação-9. O sítio de  $\text{Ca}^{2+}$  (sítio 1) é coordenado com nove íons de oxigênio e o sítio de  $\text{Ca}^{2+}$  (sítio 2) é coordenado por seis primeiros vizinhos de íons de oxigênio com um do grupo hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). Os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  (sítio 1) estão organizados em colunas em relação aos outros íons de  $\text{Ca}^{2+}$  (sítio 2). Os sítios de  $\text{Ca}^{2+}$  formam triângulos equiláteros perpendiculares à direção  $c$  da estrutura da HAP, conforme ilustrado na Figura 1(a). O comprimento médio da ligação entre  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{O}^{2-}$  são menores que  $3,0 \text{ \AA}$ . Os íons que formam os tetraedros dos grupos  $\text{PO}_4$  estão alinhados de modo a facilitar a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao seu plano, como mostrado na Figura 1(b) (Tanaka et al., 2010).



**Figura 1.** (a) Estrutura da Hidroxiapatita na fase hexagonal ao longo do eixo  $c$ , ilustrando o ordenamento dos triângulos equiláteros perpendiculares entre os sítios de  $\text{Ca}^{2+}$ . (b) Fase hexagonal ao longo do eixo  $c$ , ilustrando as esferas de coordenação entre os sítios de  $\text{Ca}^{2+}$  aos tetraedros  $\text{PO}_4$ .

### 3.2. Formação de Componentes Matemáticos

Os parâmetros de potenciais interatômicos para a simulação atomística da estrutura da HAP seguiu o procedimento de ajuste empírico utilizando o código GULP 6.0 (General Utility Lattice Program) e estão listados na Tabela 1. O ajuste desses parâmetros são altamente necessários e servem descrever as interações entre os íons da rede e as propriedades do composto da HAP, tais como os parâmetros de rede, a estabilidade estrutural e os processos de dopagens.

**Tabela 1.** Parâmetros de potenciais interatômicos para hidroxiapatita.

| Buckingham                                 | $A_{ij}$ (eV)             | $\rho_{ij}$ (Å)            | $C_{ij}$ (eV Å <sup>6</sup> ) |
|--------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| H <sub>2 core</sub> -O <sub>1 shell</sub>  | 311.97                    | 0.2500                     | 0.00                          |
| Ca <sub>core</sub> -O <sub>2 core</sub>    | 850.00                    | 0.3316                     | 0.00                          |
| Ca <sub>core</sub> -O <sub>1 shell</sub>   | 1288.00                   | 0.3334                     | 0.00                          |
| P <sub>core</sub> -O <sub>2 core</sub>     | 518.47                    | 0.3510                     | 0.00                          |
| P <sub>core</sub> -O <sub>1 shell</sub>    | 914.00                    | 0.3380                     | 0.00                          |
| O <sub>2 core</sub> -O <sub>2 core</sub>   | 22764.0                   | 0.1490                     | 0.00                          |
| O <sub>1 shell</sub> -O <sub>2 core</sub>  | 22764.0                   | 0.1490                     | 13.94                         |
| O <sub>1 shell</sub> -O <sub>1 shell</sub> | 22764.0                   | 0.1490                     | 32.58                         |
| Morse                                      | $D$ (eV)                  | $\beta$ (Å <sup>-1</sup> ) | $r_0$ (Å)                     |
| O <sub>2 core</sub> -H <sub>2 core</sub>   | 7.0525                    | 3.1749                     | 0.9485                        |
| Spring                                     | $k$ (eV Å <sup>-2</sup> ) |                            |                               |
| O <sub>1 core</sub> -O <sub>1 core</sub>   | 98.67                     |                            |                               |
| Cargas ( $ e $ )                           |                           |                            |                               |
| O <sub>1 core</sub>                        | 0.86                      | Ca <sub>core</sub>         | 2.0                           |
| O <sub>1 shell</sub>                       | -2.86                     | P <sub>core</sub>          | 5.0                           |
| O <sub>2 core</sub>                        | -1.426                    | H <sub>core</sub>          | 0.426                         |

Os parâmetros estruturais que foram obtidos foram comparados com os valores experimentais, como também comparados com outros cálculos teóricos e estão listados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) obtidos em comparação com resultados de outros trabalhos para a estrutura da Hidroxiapatita.

|                                                | Parâmetros |       |       |       |          |         |          |
|------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|----------|---------|----------|
|                                                | $a$        | $b$   | $c$   | $c/a$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ |
| Calculado neste trabalho                       | 9,419      | 9,419 | 6,874 | 0,73  | 90,0     | 90,0    | 120,0    |
| Tanaka, <i>et al.</i> , 2010<br>(experimental) | 9,419      | 9,419 | 6,881 | 0,73  | 90,0     | 90,0    | 120,0    |
| Mostafa, <i>et al.</i> , 2007<br>(teórico)     | 9,412      | 9,412 | 6,853 | 0,73  | 90,0     | 90,0    | 120,0    |
| Leeuw, 2001<br>(teórico)                       | 9,563      | 9,563 | 6,832 | 0,71  | 90,0     | 90,0    | 120,0    |
| Lee <i>et al.</i> , 2000<br>(teórico)          | 9,528      | 9,528 | 6,607 | 0,69  | 90,0     | 90,0    | 120,0    |
| Rabone, <i>et al.</i> , 2006<br>(teórico)      | 9,350      | 9,350 | 6,860 | 0,73  | 90,0     | 90,0    | 120,0    |
| Hauptmann, <i>et al.</i> , 2003<br>(teórico)   | 9,455      | 9,455 | 6,901 | 0,73  | 90,0     | 90,0    | 120,0    |

A partir da Tabela 2 observar-se que os parâmetros de rede que foram obtidos neste trabalho reproduziram bem (com uma pequena diferença em torno de 0,1%) os dados experimentais (Tanaka et al., 2010) do que os calculados por (Mostafa and Brown, 2007), como também os reportados por (Lee, Dove and Salje, 2000), (Rabone and De Leeuw, 2006), (Hauptmann et al., 2003) e os obtidos por meio do cálculo de DFT (de Leeuw, 2001).

As constantes elásticas também foram calculadas, pois estão relacionadas diretamente com as propriedades mecânicas da HAP que é a capacidade de poder sofrer deformações (característica intrínseca dos materiais) conhecida como rigidez e responsável pela estabilidade estrutural dos materiais. A Tabela 3 mostra que os valores obtidos estão em concordância para os valores das constantes elásticas da estrutura da HAP em comparação aos reportados pelos autores (Hughes, Cameron and Crowley, 1989), (Katz and Ukraincik, 1971), (Mostafa and Brown, 2007), (De Leeuw, Bowe and Rabone, 2007) e (Snyders et al., 2007).

**Tabela 3:** Comparação para as constantes elásticas obtidas em comparação com resultados de outros trabalhos para a estrutura da Hidroxiapatita.

|                                                | Constantes elásticas - GPa |                 |                 |                 |                 |                 |              |
|------------------------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|
|                                                | C <sub>11</sub>            | C <sub>12</sub> | C <sub>13</sub> | C <sub>23</sub> | C <sub>33</sub> | C <sub>44</sub> | Bulk modulus |
| Calculado neste trabalho                       | 158,58                     | 57,10           | 58,90           | 58,89           | 142,11          | 43,70           | 89,72        |
| Hughes, <i>et al.</i> , 1989<br>(experimental) | 166,7                      | 13,96           | 66,3            | -               | 139,6           | -               | 84,6         |
| Katz, <i>et al.</i> , 1971<br>(experimental)   | 137,0                      | 42,50           | 54,90           | -               | 172,0           | 39,60           | 82,60        |
| Mostafa, <i>et al.</i> , 2007<br>(teórico)     | 157,5                      | -               | 59,7            | -               | 147,3           | 43,9            | 90,66        |
| Leeuw, 2007<br>(teórico)                       | 134,4                      | 48,9            | 68,5            | -               | 184,7           | 51,4            | 90,0         |
| Snyders, <i>et al.</i> , 2007<br>(teórico)     | 117,1                      | 26,2            | 55,6            | -               | 231,8           | 56,4            | 76,0         |

### 3.3. Efeitos da dopagem para os íons Eu

Os defeitos estruturais em matrizes de compostos-fósforo promovem respostas significativas no estudo de suas propriedades ópticas quando esses defeitos são gerados por íons de terras-raras (RE3+) trivalentes (Neacsu et al., 2019) e (Gu et al., 2022). No processo de dopagem, o tipo de mecanismo de defeito necessário para a descrição do sítio favorável para a incorporação do íon dopante são fatores essenciais. A partir da simulação atomística, é possível obter estimativas quantitativas das energias relativas para a substituição de íons dopantes nos sítios hospedeiros.

Os íons dopantes RE3+, em princípio podem ser substituídos nos dois sítios (Ca2+ ou P5+) da estrutura da HAP. E em ambos os processos, foram considerados todos os tipos possíveis para a criação dos mecanismos de defeitos, sendo esses mecanismos expressos através da notação de Kroger-Vink (Kröger and Vink, 1954). A energia de solução (Esol) necessária para o processo de formação dos defeitos extrínsecos foi obtida levando em conta a diferença entre as energias dos produtos e pela energia dos reagentes na reação, levando em conta cada tipo de substituição catiônica, como representado na Tabela 4.

**Tabela 4:** Mecanismos de defeitos (i-vii) e energia de solução para a substituição dos íons RE<sup>3+</sup> na estrutura da Hidroxiapatita.

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(i)</b>   | <b>Substituição no sítio de cálcio compensado por oxigênio intersticial</b><br>$RE_2O_3 + 2Ca_{Ca} \rightarrow 2RE_{Ca}^{\bullet} + O_i^{\bullet} + 2CaO$<br>$E_{Sol} = \underbrace{2E(RE_{Ca}^{\bullet}) + E(O_i^{\bullet})}_{\text{defeito}} + 2E_{rede}(CaO) - E_{rede}(RE_2O_3)$                                                                                                     |
| <b>(ii)</b>  | <b>Substituição no sítio de cálcio compensado por vacância de cálcio</b><br>$RE_2O_3 + 3Ca_{Ca} \rightarrow 2RE_{Ca}^{\bullet} + V_{Ca}^{\bullet} + 3CaO$<br>$E_{Sol} = \underbrace{2E(RE_{Ca}^{\bullet}) + E(V_{Ca}^{\bullet})}_{\text{defeito}} + 3E_{rede}(CaO) - E_{rede}(RE_2O_3)$                                                                                                  |
| <b>(iii)</b> | <b>Substituição no sítio de cálcio compensado por vacância de fósforo</b><br>$2,5RE_2O_3 + 5Ca_{Ca} + P_p \rightarrow 5RE_{Ca}^{\bullet} + V_p^{\bullet\bullet\bullet} + 5CaO + 0,5P_2O_5$<br>$E_{Sol} = \underbrace{5E(RE_{Ca}^{\bullet}) + E(V_p^{\bullet\bullet\bullet})}_{\text{defeito}} + 5E_{rede}(CaO) + 0,5E_{rede}(P_2O_5) - 2,5E_{rede}(RE_2O_3)$                             |
| <b>(iv)</b>  | <b>Substituição no sítio de fósforo compensado por cálcio intersticial</b><br>$0,5RE_2O_3 + P_p + CaO \rightarrow RE_p^{\bullet} + Ca_i^{\bullet\bullet} + 0,5P_2O_5$<br>$E_{Sol} = \underbrace{E(RE_p^{\bullet}) + E(Ca_i^{\bullet\bullet})}_{\text{defeito}} + 0,5E_{rede}(P_2O_5) - E_{rede}(CaO) - 0,5E_{rede}(RE_2O_3)$                                                             |
| <b>(v)</b>   | <b>Substituição no sítio de fósforo compensado por vacância de oxigênio</b><br>$0,5RE_2O_3 + P_p + O_o \rightarrow RE_p^{\bullet} + V_o^{\bullet\bullet} + 0,5P_2O_5$<br>$E_{Sol} = \underbrace{E(RE_p^{\bullet}) + E(V_o^{\bullet\bullet})}_{\text{defeito}} + 0,5E_{rede}(P_2O_5) - 0,5E_{rede}(RE_2O_3)$                                                                              |
| <b>(vi)</b>  | <b>Substituição no sítio de fósforo compensado por anti-sítio de cálcio</b><br>$1,5RE_2O_3 + 2Ca_{Ca} + 3P_p \rightarrow 3RE_p^{\bullet} + 2P_{Ca}^{\bullet\bullet\bullet} + 0,5P_2O_5 + 2CaO$<br>$E_{Sol} = \underbrace{3E(RE_p^{\bullet}) + 2E(P_{Ca}^{\bullet\bullet\bullet})}_{\text{defeito}} + 0,5E_{rede}(P_2O_5) + 2E_{rede}(CaO) - 1,5E_{rede}(RE_2O_3)$                        |
| <b>(vii)</b> | <b>Substituição no sítio de cálcio compensado por hidroxila intersticial</b><br>$RE_2O_3 + 2Ca_{Ca} + H_2O \rightarrow 2RE_{Ca}^{\bullet} + 2OH_i^{\bullet} + 2CaO$<br>$E_{Sol} = \underbrace{2E(RE_{Ca}^{\bullet}) + 2E(OH_i^{\bullet})}_{\text{defeito}} + 2E_{rede}(CaO) - E_D(H_2O) - E_{rede}(RE_2O_3)$<br>$E_D$ (energia de dissociação da molécula da água): $E_D(H_2O) = 9,62eV$ |

Os íons dopantes de európio (Eu<sup>3+</sup>) trivalentes e (Eu<sup>2+</sup>) divalentes quando incorporados nos sítios hospedeiros da matriz da HAP, apresentam interessantes atividades luminescentes devido ao fato desses dopantes serem responsáveis por apresentar diversas respostas ópticas, propriedades espectroscópicas, como também distribuição de estados de oxidação (Zavala-Sanchez et al., 2015) e (Ignjatović et al., 2019).

Resultados reportados por (Santos and Rezende, 2014), verificou-se que a inserção dos íons Eu<sup>3+</sup> no sítio de cálcio Ca<sup>2+</sup> é o defeito iônico mais favorável. A preferência para

a incorporação do íon dopante no sítio  $\text{Ca}^{2+}$  foi confirmada experimentalmente por (Martin et al., 1999). Esse comportamento estrutural pode ser explicado em termos da diferença nos raios iônicos (Shannon and Prewitt, 1970) entre os íons dopante  $\text{Eu}^{3+}$  ( $R_{\text{Eu}^{3+}} = 0,947 \text{ \AA}$ ) e os íons dos sítios hospedeiros, como também pelos efeitos eletrostáticos causados pela diferença de eletronegatividade entre a valência  $3+$  do íon Eu e a valência de ambos os sítios de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1,00 \text{ \AA}$ ) e  $\text{P}^{5+}$  ( $R_{\text{P}^{5+}} = 0,38 \text{ \AA}$ ) da matriz da HAP. A pequena relação entre o raio do íon dopante e o raio do íon do sítio preferencial contribui para uma menor deformação na rede em torno do defeito e, dessa forma resulta em uma menor energia de solução. Entre os dois sítios de  $\text{Ca}^{2+}$  existentes na matriz da HAP, o íon dopante  $\text{Eu}^{3+}$  é mais favorável a ser incorporado no sítio de  $\text{Ca}^{2+}$  (sítio 2) devido ao estado da coordenação do sítio hospedeiro.

Segundo os autores (Jagannathan and Kottaisamy, 1995) e (Martin et al., 1999) as transições referentes aos picos de emissão 5D0–7F0 foram observados para os espectros de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz da HAP, indicando que o íon dopante pode ser substituído em ambos os sítios. Dos resultados apresentados neste trabalho mostra que a energia da solução para os mecanismos de defeitos (mecanismo vii) é o esquema mais favorável à substituição de  $\text{Eu}^{3+}$  no sítio de  $\text{Ca}^{2+}$ . Mecanismos de compensação de carga para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  também tem sido reportado proposto por (Ternane et al., 1999). Para o sítio de  $\text{Ca}^{2+}$  (sítio 1) a energia de solução obtida foi de 1,79 eV sendo muito próxima para a substituição no sítio  $\text{Ca}^{2+}$  (sítio 2) com energia de solução de 1,50 eV. Essa pequena diferença justifica a possibilidade de substituição do íon dopante  $\text{Eu}^{3+}$  em ambos os sítios de  $\text{Ca}^{2+}$ , diferentemente para a energia de solução necessária para a incorporação do íon dopante no sítio não preferencial (sítio de  $\text{P}^{5+}$ ) com uma energia de solução de 18,29 eV e 11,80 eV (mecanismo vi), respectivamente.

#### 4. Conclusões

Este trabalho apresentou resultados obtidos por meio da simulação atomística baseada em potenciais interatômicos, empregados para reproduzir e analisar os parâmetros estruturais da Hidroxiapatita. Os valores calculados para as constantes elásticas mostraram boa concordância com os dados reportados na literatura, evidenciando a confiabilidade do modelo teórico utilizado e permitindo a previsão da estabilidade mecânica da fase cristalina hexagonal. No estudo da dopagem com o íon európio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ), verificou-se que o defeito extrínseco ocorre preferencialmente nos sítios de cálcio, sendo compensado por hidroxilas intersticiais. Em contrapartida, os mecanismos de defeito envolvendo a substituição do fósforo pelo íon európio mostraram-se energeticamente menos favoráveis. Dessa forma, a simulação computacional consolida-se como uma ferramenta essencial para a investigação teórica do comportamento estrutural e mecânico de compostos cristalinos, contribuindo significativamente para o entendimento dos efeitos da dopagem e das propriedades intrínsecas da Hidroxiapatita.

#### Referências

- Andronescu, E. et al. (2019) 'Photoluminescent hydroxylapatite:  $\text{Eu}^{3+}$  doping effect on biological behaviour', *Nanomaterials* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.3390/nano9091187>.
- Barta, C.A. et al. (2007) 'Lanthanide containing compounds for therapeutic care in bone resorption disorders', *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1039/b705123a>.
- Bottrill, M., Kwok, L. and Long, N.J. (2006) 'Lanthanides in magnetic resonance imaging', *Chemical Society Reviews* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1039/b516376p>.
- DeLoach, L.D. et al. (1994) 'Vibrational structure in the emission spectra of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped apatite crystals', *Journal of Luminescence* [Preprint]. Available at: [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90013-2](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)90013-2).
- Dick, B.G. and Overhauser, A.W. (1958) 'Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals', *Physical Review* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.90>.

- Du, Z. and De Leeuw, N.H. (2004) 'A combined density functional theory and interatomic potential-based simulation study of the hydration of nano-particulate silicate surfaces', *Surface Science* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.02.001>.
- Elliott, J.C. (1994) 'Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates', *Studies in Organic Chemistry* [Preprint].
- Fleet, M.E. and Pan, Y. (1994) 'Site preference of Nd in fluorapatite [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>]', *Journal of Solid State Chemistry* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1268>.
- Gale, J.D. (1997) 'GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids', *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1039/a606455h>.
- Gu, M. et al. (2022) 'Recent progress of rare earth doped hydroxyapatite nanoparticles: Luminescence properties, synthesis and biomedical applications', *Acta Biomaterialia* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2022.06.006>.
- Hauptmann, S. et al. (2003) 'Potential energy function for apatites', *Physical Chemistry Chemical Physics* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1039/b208209h>.
- Hughes, J.M., Cameron, M. and Crowley, K.D. (1989) 'Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites', *American Mineralogist* [Preprint].
- Ignjatović, N.L. et al. (2019) 'Rare-earth (Gd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) co-doped hydroxyapatite as magnetic, up-conversion and down-conversion materials for multimodal imaging', *Scientific Reports* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52885-0>.
- Jagannathan, R. and Kottaisamy, M. (1995) 'Eu<sup>3+</sup> luminescence: A spectral probe in M<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X apatites (M=Ca or Sr; X=F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> or OH<sup>-</sup>)', *Journal of Physics: Condensed Matter* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/44/014>.
- Kattimani, V.S., Kondaka, S. and Lingamaneni, K.P. (2016) 'Hydroxyapatite—Past, Present, and Future in Bone Regeneration', *Bone and Tissue Regeneration Insights*, 7, p. BTRI.S36138. Available at: <https://doi.org/10.4137/BTRI.S36138>.
- Katz, J.L. and Ukraincik, K. (1971) 'On the anisotropic elastic properties of hydroxyapatite', *Journal of Biomechanics* [Preprint]. Available at: [https://doi.org/10.1016/0021-9290\(71\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0021-9290(71)90007-8).
- Kaur, M. and Singh, K. (2019) 'Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications', *Materials Science and Engineering C* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>.
- Kröger, F.A. and Vink, H.J. (1954) 'The Origin of the Fluorescence in Self-Activated ZnS, CdS, and ZnO', *The Journal of Chemical Physics*, 22(2), pp. 250–252. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1740044>.
- Lee, W.T., Dove, M.T. and Salje, E.K.H. (2000) 'Surface relaxations in hydroxyapatite', *Journal of Physics Condensed Matter* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/48/302>.
- de Leeuw, N.H. (2001) 'Local ordering of hydroxy groups in hydroxyapatite', *Chemical Communications* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1039/b104850n>.
- De Leeuw, N.H., Bowe, J.R. and Rabone, J.A.L. (2007) 'A computational investigation of stoichiometric and calcium-deficient oxy- and hydroxy-apatites', in *Faraday Discussions*. Available at: <https://doi.org/10.1039/b602012g>.
- Liu, W. et al. (2025) 'Application of Hydroxyapatite Composites in Bone Tissue Engineering: A Review', *Journal of Functional Biomaterials*, 16(4), p. 127. Available at: <https://doi.org/10.3390/jfb16040127>.
- Lucena, J.L. d. O. et al. (2026) 'Intrinsic and Eu-doping defects, crystal field behavior, and surface morphology in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Insights from atomistic modeling and spectroscopic analysis', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 208, p. 113135. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.113135>.
- Lucena, J.L.O. et al. (2026) 'A computational study of the defect, doping, reduction process and spectroscopic study of the Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu', *Journal of Luminescence*, 289, p. 121595. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121595>.
- Martin, P. et al. (1999) 'Mechanisms involved in thermal diffusion of rare earth elements in apatite', *Journal of Nuclear Materials* [Preprint]. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00126-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00126-9).
- Meyers, M.A., Mishra, A. and Benson, D.J. (2006) 'Mechanical properties of nanocrystalline materials', *Progress in Materials Science* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.08.003>.
- Mostafa, N.Y. and Brown, P.W. (2007) 'Computer simulation of stoichiometric hydroxyapatite: Structure and substitutions', *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.12.011>.
- Mott, N.F. and Littleton, M.J. (1938) 'Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts', *Transactions of the Faraday Society* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1039/TF9383400485>.
- Neacsu, I.A. et al. (2019) 'Luminescent hydroxyapatite doped with rare earth elements for biomedical applications', *Nanomaterials* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.3390/nano9020239>.
- Pedone, A. et al. (2007) 'An ab initio parameterized interatomic force field for hydroxyapatite', *Journal of Materials Chemistry* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1039/b617858h>.
- Predoi, D. et al. (2007) 'Hydroxyapatite-iron oxide bioceramic prepared using nano-size powders', in *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*.
- Rabone, J.A.L. and De Leeuw, N.H. (2006) 'Interatomic potential models for natural apatite crystals: Incorporating strontium and the lanthanides', *Journal of Computational Chemistry* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1002/jcc.20323>.
- Santos, R.D.S. et al. (2022) 'Effects of rare-earth doping and reduction processes in LiCaPO<sub>4</sub> compound: A computer simulation study', *Journal of Solid State Chemistry* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122769>.

- Santos, R.D.S. and Rezende, M.V. dos S. (2014) 'Atomistic Simulation of Intrinsic Defects and Trivalent and Tetravalent Ion Doping in Hydroxyapatite', *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014, pp. 1–8. Available at: <https://doi.org/10.1155/2014/609024>.
- Santos, R.D.S. and Rezende, M.V.D.S. (2017) 'Doping disorder and the reduction-doping process in  $\text{LiSrPO}_4$ ', *Physical Chemistry Chemical Physics* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1039/c7cp04566b>.
- Shannon, R.D. and Prewitt, C.T. (1970) 'Revised values of effective ionic radii', *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(7), pp. 1046–1048. Available at: <https://doi.org/10.1107/S0567740870003576>
- Shi, D. et al. (2006) 'Luminescent carbon nanotubes by surface functionalization', *Advanced Materials* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1002/adma.200501680>.
- Silva, C.H.P. et al. (2025) 'A computational approach of the influence of  $\text{Eu}^{3+}$  doping on the optical properties of  $\text{Na}_2\text{MSiO}_4$  (M = Mg, Zn) compound', *Journal of Luminescence*, 288, p. 121542. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121542>.
- Snyders, R. et al. (2007) 'Experimental and ab initio study of the mechanical properties of hydroxyapatite', *Applied Physics Letters*, 90(19). Available at: <https://doi.org/10.1063/1.2738386>.
- Tanaka, Y. et al. (2010) 'Effect of ionic polarization on crystal structure of hydroxyapatite ceramic with hydroxide nonstoichiometry', *Funtai Oyobi Fumatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.2497/jjspm.57.520>.
- Ternane, R. et al. (1999) 'Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in calcium hydroxyapatite', *Journal of Luminescence* [Preprint]. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(98\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(98)00172-0).
- Venkatesan, J. and Kim, S.-K. (2014) 'Nano-Hydroxyapatite Composite Biomaterials for Bone Tissue Engineering — A Review', *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 10(10), pp. 3124–3140. Available at: <https://doi.org/10.1166/jbn.2014.1893>.
- Webster, T.J. et al. (2004) 'Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations', *Biomaterials* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.001>.
- Yang, P. et al. (2008) 'Bioactive, luminescent and mesoporous europium-doped hydroxyapatite as a drug carrier', *Biomaterials* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.07.042>.
- Zavala-Sanchez, L.A. et al. (2015) 'Distribution of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  Ions in Hydroxyapatite: A Cathodoluminescence and Raman Study', *ACS Biomaterials Science and Engineering* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.5b00378>.

**Isenção de responsabilidade/Nota do editor:** As declarações, opiniões e dados contidos em todas as publicações são exclusivamente de responsabilidade do(s) autor(es) e colaborador(es) individual(is) e não do Caderno de Física da UEFS e/ou do(s) editor(es). O Caderno de Física da UEFS e os editores isentam-se de responsabilidade por qualquer dano a pessoas ou propriedades resultante de quaisquer ideias, métodos, instruções ou produtos mencionados no conteúdo.