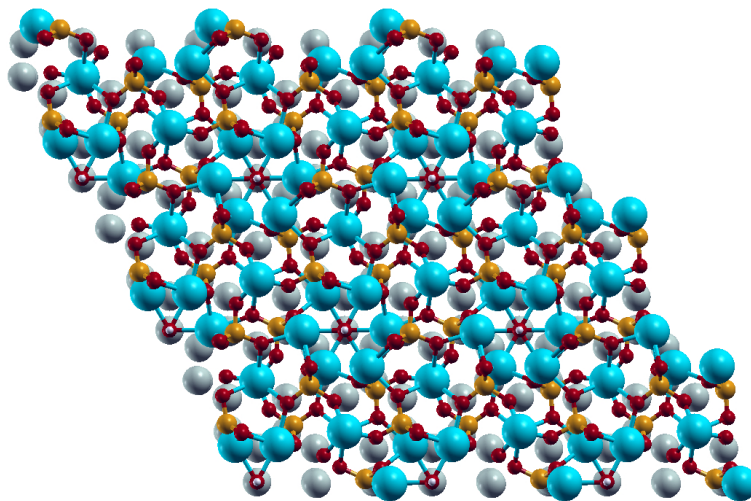


UNDERSÖKNING AV HYDROXYLAPATITS INVERKAN PÅ MAGNESIUMYTOR I KROPPENS MILJÖ GENOM ATOMSKALIGA BERÄKNINGAR

STUDY OF THE INFLUENCE OF HYDROXYAPATITE ON MAGNESIUM SURFACES IN A
PHYSIOLOGICAL ENVIRONMENT BY ATOMIC SCALE CALCULATIONS



Författare: Ablai Forster ablai@chalmers.se
Tim Hansson timhanss@chalmers.se
Alexandra Jernstedt alejer@chalmers.se
Emmy Salminen emmysa@chalmers.se
Anthony Veit Berg anthonyv@chalmers.se

Handledare: Elsebeth Schröder elsebeth.schroder@chalmers.se

Examinator: Per Lundgren per.lundgren@chalmers.se

Datum: 18 september 2025



CHALMERS

INSTITUTIONEN FÖR MIKROTEKNOLOGI OCH NANOVETENSKAP (MC2)
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Förord

Skribenterna vill tacka alla som har varit involverade i arbetet. Ett stort tack går till handledaren Elsebeth Schröder för stöd under arbetets gång. Tack till Petra Maier för introduktion till magnesiumimplantat, till Wei Tung Lee (Hal) för möjligheten att besöka ESS och Dmytro Orlov för besök och visning av experiment i hans grupp på LTH. Tack går även till skaparna av Quantum ESPRESSO, samt öppna AI-tjänster, som använts för viss förbättring av grammatik, hjälp med kommandon i Latex och för att hitta källor.

Abstract

Magnesium shows great potential as a material for biodegradable implants for bone stabilisation. However, due to its high corrosion rate, increasing its corrosion resistance through alloying or surface treatment is of interest. In this study, *density functional theory* (DFT) is used to investigate whether the coating hydroxyapatite (HAp) binds to a Mg(0001) surface, both with and without alloying, and whether the bond affects the corrosion resistance. In vacuum, HAp binds to the magnesium surface, and the bond is further strengthened by zinc alloying and when the top layer consists of magnesium hydroxide. While reliable results in a simulated water environment were not found, the results indicate that the bond energy is weaker in water than in vacuum. In vacuum, the bond energy between HAp and the Mg(0001)-surface increased in the presence of Na^+ ions and decreased in the presence of Cl^- ions. A combination of equal parts Na^+ and Cl^- increased the calculated bond strength. The bond strength between multiple layers of HAp and the Mg(0001) surface suggests that too many layers are less favorable in terms of energy, and that two layers of HAp appear to be an optimal limit. Future studies could use water molecules rather than a potential field to simulate a water environment and investigate if the trend in bond strength persists with an increased number of HAp layers.

Sammandrag

Magnesium visar stor potential att användas som ett material i nedbrytbara implanter för benstabilisering. Då magnesium lätt korroderar är det aktuellt att öka korrosionsmotståndet genom legering eller ytbehandling. I detta arbete används *density functional theory* (DFT) för att undersöka om ytbehandlingen hydroxylapatit (HAp) binder till en Mg(0001)-yta, både med och utan legering, och om det påverkar korrosionsmotståndet. I vakuum binder HAp till magnesiumytan, och bindningen förstärks ytterligare vid zinkdopning samt när det översta lagret består av magnesiumhydroxid. Trovärdiga resultat i en simulerad vattenmiljö erhöles ej, men indikerar att vattenmiljön minskar bindningsstyrkan mellan HAp och magnesiumytan. I vakuum ökade bindningsstyrkan mellan HAp och Mg(0001)-ytan i närvaron av en Na^+ -jon, medan närvaron av en Cl^- -jon minskade den. När Na^+ och Cl^- var närvarande i lika mängder band HAp starkare till ytan än utan joner närvarande. Bindningsstyrkan mellan flera lager av HAp och Mg(0001)-ytan visar att för många lager av HAp är mindre gynnsamt energimässigt och att två lager av HAp verkar vara en optimal gräns. Sammanfattningsvis är nästa steg att undersöka bindningsenergi i ett system som använder vattenmolekyler istället för ett potentialfält och ifall flera lager av HAp följer samma trend med ett utökat antal lager HAp.

Innehåll

1	Introduktion	1
1.1	Syfte	2
1.2	Etiska aspekter	2
2	Teori	3
2.1	Magnesiumimplantat	3
2.1.1	Kristallstruktur för magnesium	3
2.1.2	Korrosion av magnesium	4
2.1.3	Ytbehandling av magnesium	5
2.2	Density functional theory	5
2.2.1	Grundläggande kvantmekanik	5
2.2.2	Atomens Hamiltonian och Born-Oppenheimer-approximationen	6
2.2.3	Simuleringsmiljöer	6
2.3	Bindningsenergies	7
2.4	Tidigare forskning inom området	7
3	Metod	7
3.1	Design av struktur	7
3.1.1	Magnesium	8
3.1.2	Hydroxylapatit	8
3.1.3	Mg-HAp	9
3.1.4	Zinkdopning	9
3.1.5	Mg(OH) ₂ -HAp	10
3.2	Simuleringsmiljöer	10
3.2.1	Environ, miljö med vatten	10
3.2.2	Simulated body fluid	11
3.3	Beräkningar	11
3.4	Visualisering av systemen	12
3.5	Avgränsningar	12
4	Resultat	13
4.1	Energinivåer	13
4.2	Strukturer efter konvergens	14
4.3	Laddningstäthet	18
5	Diskussion	18
5.1	Inverkan av HAp på magnesiumytans stabilitet	18
5.2	Inverkan av zink på HAp:s bindningsstyrka till magnesium	19
5.3	Inverkan av vatten och SBF på systemet	20
5.4	Felkällor och begränsningar	21
6	Slutsatser	22
A	Skript för inputfil i beräkningar	28

1 Introduktion

Implantat har använts i flera sekel för att stabilisera vävnad och kroppsdelar vid frakturer, samt för att ersätta förlorade strukturer [1]. De vanligaste materialen för implantat är metaller, keramer och polymerer, där titan och rostfritt stål är de mest förekommande [2]. Eftersom dessa material är stelare än skelett tar de en stor del av belastningen och kan därmed försvagas snabbt. Detta gör att läkningsprocessen försämras, som i sin tur kan leda till inflammation [3]. Metallimplantat kan antingen opereras bort efter 1-2 år eller lämnas kvar i kroppen [3]. Då skelettet är en av de vävnader som det sker flest operationer på per år är det av stort intresse att undersöka möjligheten av implantat som inte kräver en ytterligare operation [3].

Skelettet har en naturlig förmåga att läka sig självt efter skada, men vissa frakturer behöver ingrepp för att säkerställa en fullständig och korrekt läkning [2]. Under första veckan efter fraktur renas området genom kroppsliga processer, och blåmärken bildas. För frakturer som inte behöver stabilisering börjar därefter en reparativ period där mjukt brosk bildas, vilket sedan ersätts med en förhårdning av skelett. Det sista steget av läkningen är återuppbyggnaden av skelettets tidigare egenskaper. Denna process kan börja redan tre veckor efter fraktur, och hålla på i flera år beroende på fraktur, ålder och andra faktorer hos patienten [2]. Läkningens process för frakturer som kräver stabilisering av implantat är väldigt lik den för frakturer som läker utan fixering. Skelettet som bildas runt implantatet fungerar som stabilisering för det och är beroende av implantatets ytkemi. Skelettbildning sker sedan både från kanten av benbrottet in mot implantatet, och från mitten och ut mot benkanterna, vilket resulterar i att omogen benvävnad bildas i hålrummet mellan implantat och fraktur. Denna vävnad ersätts sedan med moget skelett [2]. De vanligaste implantaten som används idag är benplattor tillverkade av rostfritt stål eller titan. Dessa kan, som tidigare nämnt, antingen opereras ut efter att frakturen läkt eller lämnas kvar i kroppen. Ett alternativ är biologiskt nedbrytbara implantat. Magnesium har visat sig vara ett lämpligt materialval för sådana implantat eftersom magnesiums egenskaper är lika skelettets och metallen bryts ned efter läkning vilket eliminerar behovet av ytterligare operationer.

Magnesium är nödvändigt för flera biologiska processer i kroppen. Det används exempelvis för att kroppen ska kunna ta upp och använda vitamin D [4], för att metabolismen ska fungera och i proteinsyntesen [5]. Det kan även stimulera benläkning genom att osteoblaster, en cell som tillverkar benvävnad, lättare binder till ytor som innehåller magnesium än ytor som inte gör det [6]. Magnesium och ben har liknande skjuvmodul och densitet [7]. Dess mekaniska egenskaper är även mer lika skelettets än de hos både rostfritt stål och titan [3]. Att magnesium är icke-toxiskt i de mängder som utsöndras vid korrosion i kroppen, samt inte orsakar inflammatorisk respons [8], i kombination med de skelettlänkande mekaniska egenskaperna, gör det till en lämplig kandidat för ortopediska implantat.

Den höga korrosionshastigheten hos rent magnesium medför två negativa konsekvenser. För det första korroderar magnesium snabbare än vad skelett läker, vilket gör att implantatet inte fyller sin funktion. För det andra bildas vätgas och hydroxidjoner när magnesium oxiderar och reagerar med vatten [3], vilket höjer pH-värdet. Eftersom kroppen består av ungefär 60 % vatten [9] är oxidering av magnesium svår att undvika. När koncentrationen av hydroxidjoner stiger kan blodets pH-värde öka från det normala 7,4. Om pH-värdet överstiger 7,8 kan alkalisk förgiftning uppstå, vilket i sin tur kan leda till vävnadsnekros [3]. För att minska korrosionen av magnesium, och därmed även vätgasproduktionen, kan olika

legeringar och ytbehandlingar användas. En möjlig ytbehandling är hydroxylapatit (HAp) som visar potential för att både minska korrosionshastigheten och öka biokompatibiliteten mellan implantat och kropp [10–13].

Detta arbete använder den kvantmekaniska beräkningsmetoden *density functional theory* (DFT) för att beräkna interaktionsenergi mellan HAp och magnesiummytor både med och utan zinklegering.

1.1 Syfte

Syftet med detta arbete är att med DFT undersöka hur en ytbehandling av HAp påverkar korrosionsmotståndet för en magnesiummyta.

För att uppnå syftet formulerades följande frågeställningar:

- Hur väl binder HAp till en magnesiummyta?
- Hur påverkar en magnesium- och zinklegering bindningen?
- Hur påverkas bindningen om delar av magnesiummytan har bildat magnesiumhydroxid?
- Hur ändras bindningsenergin om antalet lager av HAp ökas?
- Vilka effekter har positiva och negativa joner i omgivningen på systemet?
- Hur påverkas ovanstående om beräkningen utförs i vatten?

1.2 Etiska aspekter

Studien genomförs litterärt och genom beräkningar, utan fysiska experiment. De resultat som studien får fram kan förhoppningsvis vara stöd till forskning om framtida biokompatibla och nedbrytbara implantat där både samhälleliga och etiska aspekter behöver beaktas. Ett senare steg av framtida studier kommer vara *in vivo*, där implantaten testas i djur. I tidigare studier har forskare borrar hål i djurets skelett för att placera en magnesiumbit i skelettet och därefter studera nedbrytningen. Nedbrytningen har, i de flesta fall, studerats genom röntgenbilder som är tagna med några veckors mellanrum [14]. I andra fall har djuren avlivats för att ta ut metallen och studera den [15–17]. För att säkerställa att försöken genomförs så etiskt som möjligt måste diverse lagstiftningar och riktlinjer följas.

Idag används exempelvis titan, rostfritt stål, och keramik för att stötta kroppens vävnad under läkningsprocessen. Många av de befintliga implantaten kan orsaka allergiska reaktioner och riskera att sprida potentiellt skadliga partiklar i och utanför kroppen [18]. HAp och även magnesium är, i de mängder som avses, icke-toxiskt. Magnesium är inte en radioaktiv eller cytotoxisk metall, vilket innebär att det överskott magnesium som kommer lämna kroppen via urinet inte kommer göra någon skada på sjö- och havsliv. Överlag förväntas magnesiumimplantat ha en positiv inverkan på samhället, med ett minskat antal kirurgiska ingrepp och färre inflammationer kring implantat som satts in för att vara permanenta.

Titan är det vanligaste materialet på implantat som används för att stabilisera skelett under läkningsprocessen. Jämfört med titan har magnesium flera fördelar. Titan är tyngre, dyrare och mer svåråtkomligt i Europa än magnesium [19, 20], vilket gör att ett skifte från titan till magnesium kan innebära att antalet lokala arbeten kan öka och transporter minska. Magnesium är mer lättillgängligt, kostnadseffektivt och har mindre miljöpåverkan än titan.

Studien som presenteras här kommer alltså inte omedelbart ha några samhälleliga eller etiska aspekter att ta hänsyn till men kan leda till framtida studier där dessa aspekter behöver diskuteras. Som ovan nämnt är vår bedömning att studien främst har positiva konsekvenser.

2 Teori

Medicinska implantat är strukturer tillverkade av icke-levande material såsom polymerer, keramer [21] eller metaller [22]. De kan anpassas för specifika fall eller massproduceras, exempelvis i form av skruvar eller plattor, som kan appliceras i många olika situationer [23]. Implantatet kan antingen avlägsnas genom operation eller lämnas kvar i kroppen. För att undvika ytterligare ingrepp undersöks möjligheten till nedbrytbara implantat. Magnesium är ett lämpligt materialval eftersom det både är lätt och biokompatibelt. En begränsning är dock dess höga korrosionshastighet, vilket kan leda till negativa effekter på kroppen och även att implantatet bryts ned innan det fyllt sin funktion. Korrosionshastigheten kan minskas genom att magnesiumlegeringar eller olika ytbehandlingar används istället för rent magnesium.

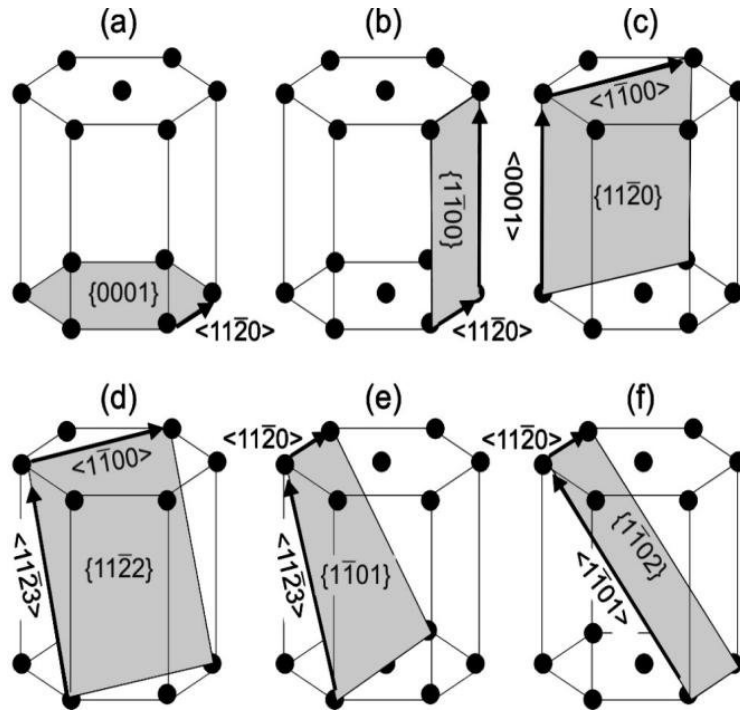
2.1 Magnesiumimplantat

Traditionella implantat, oftast tillverkade av rostfritt stål eller titan, används för att stabilisera skelettet vid frakturer, men kräver ofta en andra operation för att avlägsnas. Magnesium har därför uppmärksammats som ett biologiskt nedbrytbart alternativ, då det är lätt, biokompatibelt och har mekaniska egenskaper som liknar benvävnadens. Ett problem med magnesium är dess höga korrosionshastighet, vilket gör att implantatet bryts ner innan frakturen hinner läka helt. För att motverka detta undersöks legeringar och ytbehandlingar för att förbättra både korrosionsmotståndet och biokompatibiliteten.

2.1.1 Kristallstruktur för magnesium

I fast tillstånd är atomerna i en metall ordnade enligt en specifik kristallstruktur. Magnesiums kristallstruktur är av typen *hexagonal close packed* (HCP) som visas i figur 1. Kristallstrukturen avgör hur atomerna är positionerade i förhållande till varandra och ligger till grund för hur materialet modelleras i beräkningar. Den minsta enhet som bygger en kristallstruktur kallas en enhetscell, vilken kan upprepas för att tillsammans utforma en fullständig kristallstruktur.

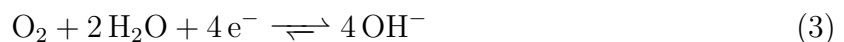
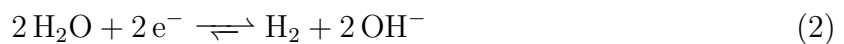
Genom att skära en enhetscell i olika riktningar kan man erhålla olika ytor, även kallade plan, där atomerna är ordnade i regelbundna mönster. Beroende på vilket plan som beaktas är atomerna olika långt ifrån varandra. För att beskriva hur enhetscellen har skurits används Millerindex. För HCP-strukturer används traditionellt ett firsiffrigt Millerindex, istället för det tresiffriga som används för kubiska kristallstrukturer. Den tredje siffran i det firsiffriga indexet är definierad som summan av de två första siffrorna, men med motsatt tecken. Millerindex för hexagonal kristallstruktur finns i figur 1.



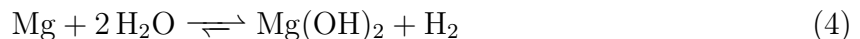
Figur 1: Exempel på Millerindex i en hexagonal kristallstruktur [24].

2.1.2 Korrosion av magnesium

I en vattenlösning korroderar magnesium enligt redoxreaktionerna (1)-(3). När implantatet utsätts för denna miljö genomgår atomerna flera steg i korrosionsprocessen. Magnesiumatomen joniseras om den överkommer en energibarriär på 0,44 eV. Därefter hydreras magnesiumjonen av tre till fem vattenmolekyler. När jonen frigjorts helt från magnesiumytan har den format ett $\text{Mg} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -komplex, vilket resulterar i en total relativ energi på -1,44 eV för systemet [25].



När redoxreaktionerna sker bildas magnesiumhydroxid $\text{Mg}(\text{OH})_2$, genom



som är mindre reaktivt än magnesium. Korrosionshastigheten påverkas av flera yttre faktorer, såsom flödet av molekyler vid ytan [26, 27], mekanisk stress [28], omgivningens temperatur [29] och omgivningens sammansättning [27, 30]. Ytterligare faktorer som påverkar är ytans sammansättning och eventuella ytbehandlingar. Genom att legera magnesium med exempelvis zink förändras de elektroniska egenskaperna för ytan, vilket i sin tur påverkar de mekaniska egenskaperna och därmed även korrosionshastigheten. [15, 16, 31–35]. Magnesium och zink har elektronegativiteter 1,31 respektive 1,65 enligt Paulingskalan [36]. Elektronegativitet är en egenskap som indikerar reaktiviteten hos ett ämne, och det avgör hur elektroner i närheten av dessa atomer kommer att bete sig.

2.1.3 Ytbehandling av magnesium

En av de största utmaningarna med magnesiumimplantat är dess snabba korrosion i kroppens miljö [37]. Ett sätt att reglera korrosionshastigheten är att applicera en ytbehandling på magnesium. Ytbehandlingen fungerar som en barriär mellan magnesium och omgivningen, vilket bromsar nedbrytningen som beskrivs i reaktion (4).

Tidigare studier har visat att olika typer av kalciumfosfat kan vara effektiva ytbehandlingar för magnesiumimplantat [10, 11]. I denna studie undersöks hydroxylapatit (HAp) som är en hexagonal kristallin form av kalciumfosfat med den kemiska formeln $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [38]. På grund av sin hexagonala struktur binder HAp väl till magnesium, som också har en hexagonal kristallstruktur. Eftersom HAp dessutom är en huvudkomponent i mänsklig benvävnad [39] har den stor potential som ytbehandling. Den kan både minska korrosionshastigheten och öka biokompatibiliteten hos magnesiumimplantat [12, 13].

2.2 Density functional theory

Density functional theory (DFT) är en kvantmekanisk beräkningsmetod som möjliggör studier av olika fysikaliska och kemiska egenskaper, såsom entalpier, entropier och bindningsenergi hos molekyler och fasta material. Metoden har tillämpats i flera olika sammanhang, exempelvis för att analysera hur magnesiumytor interagerar med vatten [40] eller för att undersöka stabiliteten hos magnesium- och zinklegeringar i olika sammansättningar [41]. DFT har även använts för att se hur zinkdopning påverkar väteutvecklingen vid korrosion [42]. I följande studie används DFT för att beräkna bindningsenergi mellan HAp och olika magnesiumytor.

2.2.1 Grundläggande kvantmekanik

För att beskriva hur atomer och andra partiklar i samma storleksordning rör sig används kvantmekanik istället för klassisk fysik. Grunden till kvantmekanik ligger i att partiklar även beter sig som vågor. Fram tills dess att ett kvantmekaniskt system mäts kan positionen av en partikel med vågegenskaper inte kännas till. Osäkerheten i position för partiklar innan mätning ger upphov till en sannolikhetsfördelning av möjliga positioner. Kvantmekanik är på så sätt ett verktyg för att beräkna sannolikheten att ett visst system befinner sig i ett visst tillstånd [43].

En partikel med massa m beskrivs med vågfunktionen $\Psi(x, t)$, som är en funktion av position x och tid t . Denna vågfunktion måste uppfylla Schrödingerekvationen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right) \Psi(x, t) \quad (5)$$

där $V(x, t)$ den potential som partikeln rör sig i och \hbar är Plancks konstant, med värdet $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js. Hamiltonoperatoren, \hat{H} , beskriver ett systems totala energi och utgörs av summan av rörelseenergin T och den potentiella energin V . Hamiltonianen bildar ett förhållande med ett systems tillstånd $|\Psi\rangle$ och systemets energiegenvärden E enligt

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (6)$$

2.2.2 Atomens Hamiltonian och Born-Oppenheimer-approximationen

En atom kan beskrivas med hjälp av en Hamiltonian. I en förenklad modell kan atomen beaktas som en positivt laddad kärna med massa M , kring vilken flera negativt laddade elektroner med massa m_e rör sig. Hamiltonianen kan beskrivas som summan av de kinetiska termerna \hat{T}_R och \hat{T}_r och potentialtermerna \hat{V}_R , \hat{V}_r och $\hat{V}_{r,R}$. R -termer relaterar till kärnans växelverkan och r -termer kommer från elektroniska faktorer.

Eftersom Hamiltonianen innefattar kärnans och samtliga elektroners rörelser och växelverkan, blir den resulterande vågfunktionen en funktion av elektronernas avstånd till varandra och till kärnan.

Då kärnans massa är mycket större än elektronernas, leder ett utbyte av rörelsemängd till att elektronerna får en mycket högre hastighet än kärnorna. Born-Oppenheimer-approximationen innebär att den potentiella och kinetiska energin för kärnan kan försummas i jämförelse med elektronernas energi och deras växelverkan. Detta leder till att vågfunktionen kan separeras till en nukleär del $\varphi_n(\mathbf{R}, t)$ och en elektronisk del $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ enligt

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum \varphi_n(\mathbf{R}, t) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (7)$$

Genom att anta att kärnan är orörlig kan elektronernas Hamiltonian definieras som

$$\hat{H}_e \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (8)$$

där $\hat{H}_e = \hat{T}_r + \hat{V}_r + \hat{V}_{r,R}$. Beroende på hur elektronerna är orienterade skapas en viss potential i rummet, kallad *potential energy surface* (PES). Genom att använda PES kan kärnans frihetsgrader bestämmas [44] och vågfunktionen $\varphi_n(\mathbf{R}, t)$ lösas enligt

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_m(\mathbf{R}, t) = \left(\hat{T}_R + \hat{V}_R + E_m(\mathbf{R}) \right) \varphi_m(\mathbf{R}, t). \quad (9)$$

I DFT reduceras ett system med många elektroner och kärnor till en PES som beskriver en elektrontäthet istället för faktiska partiklar. När en beräkning påbörjas beräknas systemets energi. Utifrån denna energi optimeras molekylernas positioner i systemet, och en ny beräkning utförs med den nya konfigurationen som bas. Denna process upprepas tills en stabil, lägsta möjliga energi för systemet nås [45, 46].

2.2.3 Simuleringsmiljöer

För att illustrera hur magnesiummytor beter sig i kroppsliknande miljöer simuleras de i närvaro av vattenlösningar. Istället för att placera enskilda vattenmolekyler i slumpmässiga positioner används programvarupaketet Environ, som lägger till ett potentialfält baserat på vattens statiska dielektricitetskonstant [47].

Det är värt att nämna att tidigare forskning som undersöker korrosion för magnesiummytor med DFT i stor utsträckning har använt vattenmolekyler istället för potentialfält [25, 48].

2.3 Bindningsenergier

Vid beräkningar i ett program baserat på DFT kan ett systems totala energi erhållas. För att bestämma bindningsenergier mellan olika magnesiummytor och HAp-beläggningar, subtraheras de enskilda energierna för magnesiumytan E_{Mg} , och HAp-beläggningen, E_{HAp} , från den totala energin E_{TOT} . Skillnaden ΔE är bindningsenergin mellan magnesiumytan och HAp, och ges av

$$\Delta E = E_{TOT} - E_{Mg} - E_{HAp}. \quad (10)$$

2.4 Tidigare forskning inom området

DFT har tidigare använts för att undersöka bindningsenergier och mekaniska egenskaper för olika magnesiumlegeringar och HAp. Det har visat sig att både de mekaniska egenskaperna och bindningsenergierna i materialet förändras när magnesium legeras, exempelvis med zink [41, 49–51]. Kompositionen av implantatet har även påverkat väteutvecklingen vid korrosion av magnesium [52, 53]. Simuleringar för magnesiumhydroxydytor har också gjorts, vilket är relevant för rena magnesiummytor i kroppens miljö eftersom magnesiumhydroxid skapas när magnesiummytor placeras i en vattenrik miljö [54].

HAp har tidigare studerats som beläggning på titansubstrat, främst *in vitro* för att undersöka adsorption av HAp på ytor [55] eller korrosionsbeteende. Bindningsenergin mellan HAp och Mg(0001) har inte undersökts med DFT. Däremot har DFT använts för att undersöka HAp i vattenlösningar [56], samt för att studera bindningsenergier mellan Mg(0001) och andra polymerer, såsom aminosyror och peptider [57, 58].

3 Metod

I följande avsnitt beskrivs de metoder som användes för att beräkna bindningsenergier för olika konfigurationer av magnesiummytor och HAp. DFT-beräkningar utfördes med Quantum ESPRESSO (QE) [59–61] som är ett öppen-källkodsprogram baserat på planvågsfunktioner och pseudopotentialmetoder. Pseudopotentialer används för att approximera kärnans och de inre elektronernas bidrag, vilket minskar beräkningskomplexiteten. Beräkningarna genomfördes antingen i vakuum eller med programpaketet Environ, som simulerar vatten genom att använda vattnets dielektriska konstant för att beskriva elektriska fält och interaktioner i systemet.

3.1 Design av struktur

I en inputfil specificerades all data som ingick i beräkningen. Där angavs antalet atomer, atomslag, atomslagens egenskaper och varje enskild atoms initiala position i x -, y - och z -led. Ett exempel på inputfil finns i appendix. Antalet atomer och deras konfiguration bestämdes av storleken på det undersökta systemet. Efter att QE genomarbetat en inputfil genereras en outputfil som innehåller värden för nya optimerade koordinater, energinivåer och andra intressanta parametrar.

3.1.1 Magnesium

För magnesiumstrukturen användes $3 \times 3 \times 5$ magnesiumatomer där antalet atomer i x - och y -led begränsades av hydroxylapatitens storlek och periodicitet. I z -led bestod strukturen av fem lager magnesiumatomer, där de tre nedersta hölls fixerade vid sina ursprungliga koordinater medan de två översta tilläts relaxera fritt för att minska beräkningskostnaden vid DFT-beräkningarna. Totalt användes 45 magnesiumatomer i en HCP-struktur i en (0001)-konfiguration där gitterkonstanterna för x - och y -axlarna i den hexagonala basen är identiska. Gitterparametrarna A och C definierar cellens dimensioner längs respektive axel. I detta skript är A satt till cirka $9,56 \text{ \AA}$ vilket motsvarar längden i x - och y -led för tre magnesiumatomer. För att förhindra interaktion mellan systemet och dess periodiska upprepning definierades C , höjden i z -led, till $36,0 \text{ \AA}$.

3.1.2 Hydroxylapatit

Strukturen för HAp-molekylen erhöles från hemsidan Materials Project [62], där även atomernas positioner angavs i form av Wyckoff-positioner. För att omvandla dessa till relativa koordinater hämtades tabellerade omvandlingsekvationer [63]. Ekvationerna användes sedan i ett Matlab-skript för att beräkna de relativa positionerna. I samma skript omvandlades de relativa koordinaterna till positioner i Ångström enligt

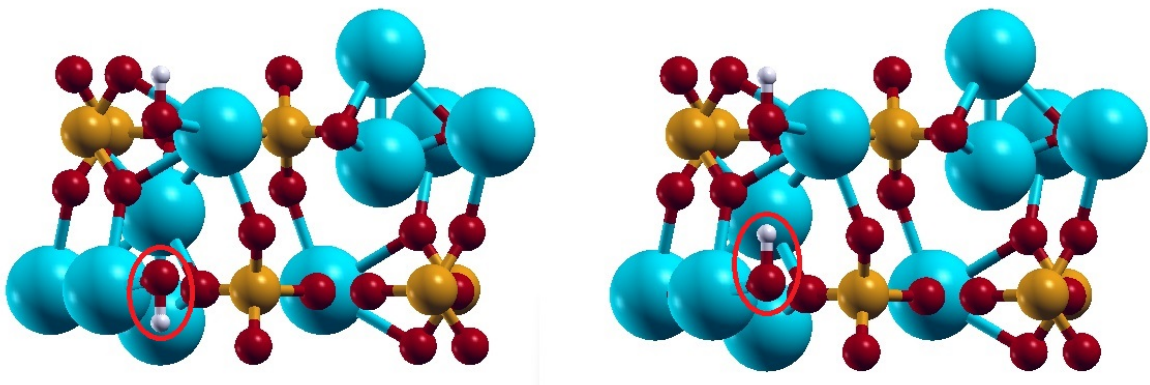
$$x = a(\tilde{x} - \tilde{y} \sin 30^\circ), \quad (11)$$

$$y = b\tilde{y} \cos 30^\circ, \quad (12)$$

$$z = c\tilde{z}, \quad (13)$$

där $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ betecknar de relativa koordinaterna, (x, y, z) är motsvarande positioner i Ångström och a, b, c är gitterkonstanterna.

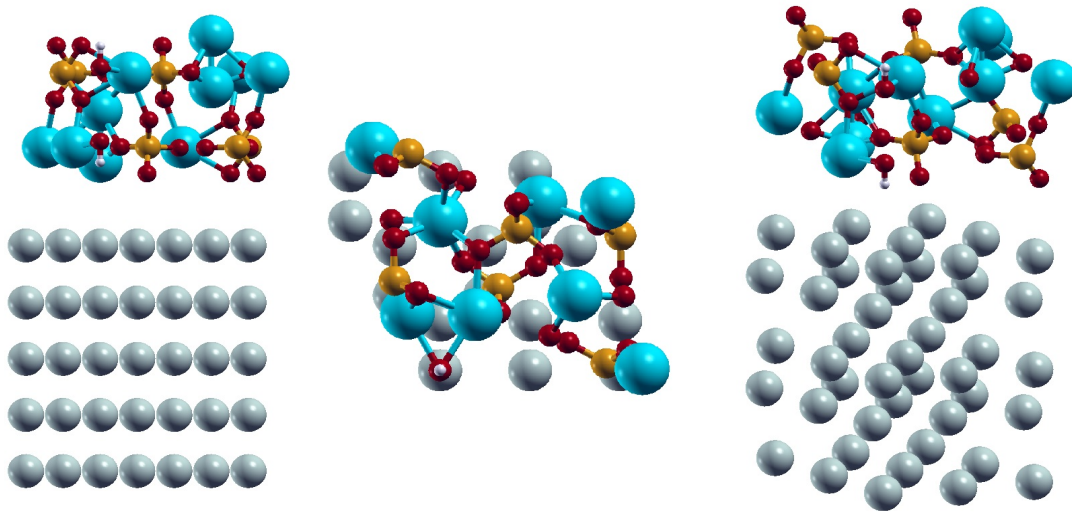
Två olika typer av HAp-strukturer användes: HAp₁ som saknar dipolmoment där en hydroxylgrupp är riktad neråt mot magnesiumytan och en hydroxylgrupp är riktad uppåt från magnesiumytan. HAp₂ som har ett dipolmoment har båda sina hydroxylgrupper vända uppåt från magnesiumytan. Skillnaderna syns i figur 2.



Figur 2: Till vänster: HAp₁, till höger: HAp₂. HAp innehåller atomerna kalcium (blå), syre (röd), fosfor (gul) och väte (vit). Notera placeringen på väteatomerna som avgör om HAp är en dipol eller ej.

3.1.3 Mg-HAp

För att kombinera magnesiumytan med HAp användes en magnesiumstruktur vars koordinater hade optimerats genom en vakuumberäkning i QE med $6 \times 6 \times 1$ k-punkter. De optimerade koordinaterna från QE:s outputfil användes för konstruktionen av Mg-HAp-strukturen. På motsvarande sätt genomfördes en separat vakuumberäkning för HAp med samma k-punktsnät där de konvergerade koordinaterna från outputfilen användes för att bygga Mg-HAp-strukturen. HAp placerades längs z -axeln så att den lägsta atomen från HAp positionerades 2 Å ovanför den högsta magnesiumatomen. Strukturen importerades sedan till XCrysDen för att kontrollera att ingen av atomerna från HAp- eller magnesiumlagret låg för nära varandra. För flera lager av HAp ökades gitterparametern C , höjden på enhetscellen, till 60,0 Å.

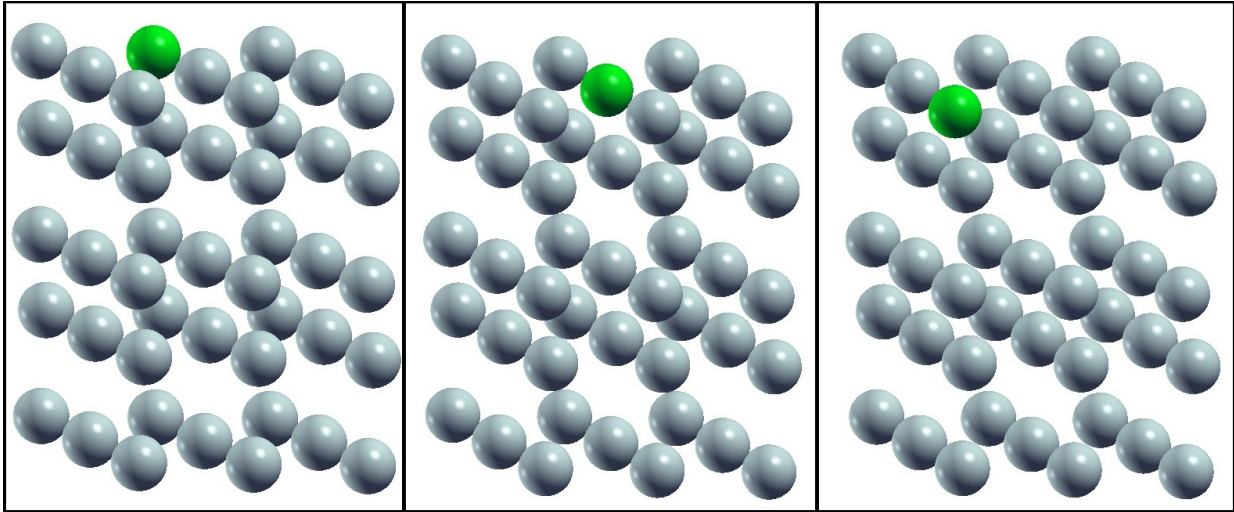


Figur 3: Till vänster och höger: HAp₁:s placering över magnesiumytan innan första beräkning från olika synvinklar. I mitten ses systemets konfiguration ovanifrån.

Tjockleken på HAp-beläggningen simulerades även för att undersöka dess påverkan på interaktionen med magnesiumytan. HAp₁ simulerades med två respektive tre lager ovanpå ytan. Endast HAp₁ användes i dessa simuleringar. Strukturen för varje lager var identisk med det enstaka HAp-lagret där x - och y -koordinaterna behölls oförändrade medan z -koordinaterna justerades för att simulera flera lager ovanpå varandra. Varje lager separerades i z -led med ett avstånd på 2 Å mellan de närmaste atomerna från varje system för att undvika överlappning och säkerställa en rimlig geometri inför beräkning.

3.1.4 Zinkdopning

För att undersöka zinklegering ersattes en av magnesiumatomerna med en zinkatom, vilket motsvarar dopningshalt på 5,76 viktprocent zink. Detta är nära en experimentellt studerad legering med 6 viktprocent zink, som uppvisar en god biokompatibilitet och ökat korrosionsmotstånd jämfört med rent magnesium [35]. Tre olika inputfiler konstruerades, där zinkatomen placerades på olika positioner i strukturen. Detta motsvarar tre alternativa konfigurationer som representerar olika sätt för ytan att interagera med HAp som kan ses i figur 4.



Figur 4: Zinkdopningar på magnesiumytans översta lager. Zinkatom i grön färg. Längst till vänster har zink positionen 235, i mitten 225 och till höger 115.

För att avgöra vilka magnesiumatomer som skulle bytas ut användes figur 5. I figuren ses tre bindningar mellan HAp-molekylen och magnesiumytan, två Mg-O och en Mg-Ca. De magnesiumatomerna som byttes ut mot zink var en av atomerna med Mg-O bindning, en med Mg-Ca bindning samt en magnesiumatom utan bindning.

3.1.5 Mg(OH)₂-HAp

För att modellera Mg(OH)₂-HAp-systemet användes en magnesiumstruktur med ett ytskikt av magnesiumhydroxid. Strukturen utgjordes av fem lager magnesiumatomer i z -led och 3×3 atomer i x - och y -led, likt tidigare beskrivna strukturer. Det yttersta lagret i z -led omvandlades genom att hydroxidgrupper placerades 2 Å över samtliga nio magnesiumatomer på ytan. HAp-molekylen placerades därefter ovanför hydroxidlagret så att den lägsta atomen i HAp positionerades 2 Å ovanför den högsta atomen från Mg(OH)₂-strukturen. Likt tidigare struktur hölls de tre lägsta lagren av magnesium fixerade under beräkning, medan de andra atomerna läts relaxera. Beräkningar utfördes både med och utan dipolmoment i HAp-strukturen.

3.2 Simuleringsmiljöer

För att skapa en mer realistisk beskrivning av systemen simulerades ovanstående system i olika miljöer. Inledningsvis användes vakuum för att göra en grundberäkning i ett isolerat system utan yttre påverkan. Därefter utfördes beräkningarna i en vattenliknande miljö för att efterlikna biologiska vätskors polaritet och interaktioner. Slutligen testades även HAp med en simulerad kroppsvätska (*simulated body fluid*, SBF) för att efterlikna den joniska sammansättningen i kroppsvätskor.

3.2.1 Environ, miljö med vatten

För att använda Environ i en Quantum ESPRESSO-beräkning inkluderas ett särskilt Environ-paket i indatafilen. I Environ-paketet angavs vilken typ av omgivning som skulle simuleras: i detta fall användes Environ 'type: water' för att simulera en vattenmiljö. Environ är en extern modul i QE som användes för att simulera solvens- och elektrostatiska

effekter. Environ-paketet gjorde det möjligt att inkludera effekterna av vatten utan att behöva lägga till individuella vattenmolekyler i skriptet.

Eftersom HAp₂ har ett dipolmoment påverkade det beräkningarna i en vattenmiljö vilket kunde leda till att de inte konvergerade. Därför användes endast HAp₁ för vidare beräkningar i vattenmiljöer. Samtliga tidigare nämnda strukturer analyserades i en vattenmiljö för att se om det blev skillnader i energinivåerna. Alla strukturer lyckades inte konvergera, vilket kan ses i resultatdelen.

3.2.2 Simulated body fluid

Eftersom materialet förväntas användas som implantat undersöktes det hur ytan reagerade i simulerad kroppsvätska. SBF innehåller flera olika joner i varierande koncentrationer [64], men i denna studie förenklades systemet genom att endast innehålla natriumjoner, Na⁺, och kloridjoner, Cl⁻. Beräkningar genomfördes för tre olika fall: ett med endast Cl⁻, ett med endast Na⁺ och ett med båda jonerna samtidigt. Först gjordes beräkningarna i vakuum med syftet att använda resultaten till senare beräkningar i vattenmiljö. Jonerna placerades ovanför en redan relaxerad MgHAp-yta från tidigare beräkningar, eftersom fokus låg på att studera hur ett färdigt implantat reagerar i en miljö med joner. Tre olika avstånd mellan HAp och jon(er) testades i vakuum: 1,5 Å, 2,0 Å och 2,5 Å. Då inga betydande skillnader i resultaten kunde hittas, valdes startavståndet 2,0 Å i fortsatta beräkningar. Två olika bindningsenergier beräknades för varje system, energin mellan Mg och HAp, samt bindningsenergin mellan HAp och jonen/jonerna.

3.3 Beräkningar

Skripten som användes för beräkningarna skapades manuellt och hanterades via kommandon i en Linux-terminal. Därefter gjordes vissa justeringar i geometrin för att anpassa systemet för olika simuleringsmiljöer och för visualisering. Vissa delar av beräkningarna använder sig av så kallade inversa k-rummet, som beskrivs med ett nät av k-punkter. För att balansera noggrannhet och beräkningskostnad användes ett 6 × 6 × 1 k-nät vilket innebär att elektronernas tillstånd i det reciproka rummet beräknades med ett rutnät av 6 × 6 × 1 punkter. Tätheten på ett k-nät avgör noggrannheten i resultatet.

För varje ny struktur konstruerades först ett skript för att uppnå en förenklad konvergens. Detta skript använde en struktur med 2 × 2 × 1 k-punkter, mindre strikta konvergensvillkor och högre energitröskel. Mindre strikta konvergensvillkor innebär att systemet använde större toleranser för att uppnå konvergens vilket gjorde att beräkningarna lättare kunde avslutas men att resultaten inte var lika noggranna. En högre energitröskel innebär att större förändringar i energi mellan iterationerna accepterades innan systemet ansågs vara konvergerat.

Syftet med dessa första beräkningar är att få en första uppskattning av systemets energi och geometri, vilket underlättar för QE att senare göra mer exakta beräkningar. Efter konvergens användes de optimerade koordinaterna som indata i ett nytt skript med 6 × 6 × 1 k-punkter, striktare konvergensvillkor och lägre energitröskel. När bindningsenergierna beräknades hade alla involverade beräkningar för en struktur samma k-värden, konvergensvillkor och energitrösklar.

Parametrar och begränsningar för beräkningarna justerades för att uppnå konvergens med en acceptabel felmarginal för alla strukturer. Optimeringen genomfördes tills beräkning-

arna konvergerade till ett energivärde inom ett intervall på 5–10 meV. För beräkningarna i vakuum uppnåddes en mycket lägre konvergens, långt under detta intervall, medan de system i simulerade vattenmiljöer som konvergerade uppnådde en konvergens runt 1 meV.

Bindningsenergierna beräknades genom att totalenergierna för de separata delarna subtraherades från totalenergin för det sammansatta systemet enligt ekvation (10).

3.4 Visualisering av systemen

För att visualisera de konstruerade systemen användes programmet XCrysDen. XCrysDen gör det möjligt att få en tredimensionell bild av de indata- och utdatafiler som användes och genererades i QE. Det användes för att ta fram bilder av systemen från olika vinklar, vilka visas i rapportens metod- och resultatavsnitt. Med hjälp av XCrysDen kan atomavstånd kontrolleras och eventuella atomöverlappningar identifieras. Om en indatafil innehåller överlappande atomer eller alltför korta avstånd mellan atomerna finns det en hög sannolikhet att beräkningarna inte konvergerar. I figur 3 visas en indatafil visualiserat i XCrysDen där det tydligt framgår att de två separata systemen inte överlappar.

I XCrysDen finns det även en funktion som visualiserar laddningstätheten i de simulerade systemen. Detta möjliggör analys av var elektroner tenderar att samlas, vilket kan ge insikt i om det finns bindningar mellan strukturerna. Laddningstätheten genererades med hjälp av QE och exporterades i *.xsf*-format som XCrysDen sedan kan läsa in. Beräkningen i QE genomfördes med en SCF beräkning för varje enskild struktur samt hela systemet. Därefter utfördes en analys där laddningstätheterna från de separata SCF-beräkningarna jämfördes med den för hela systemet. I XCrysDen är det möjligt att välja vilken nivå av laddningstäthet man vill visualisera. Väljs $0,01 e^-/\text{\AA}^3$ innebär det att programmet visar alla punkter i det tredimensionella rutnätet där laddningstätheten är det.

3.5 Avgränsningar

För att begränsa konvergensvillkoren sattes gränsvärden för när ett system ansågs vara konvergerat. Dessa gränsvärden omfattade förändringen av den totala energin, den totala kraften på kärnorna samt förändringen av elektronenergin i systemet. Förändringen av den totala energin i systemet specificerades till 10^{-6} Ry och den totala kraften angavs till 10^{-5} Ry. Konvergensvillkoret för elektronenergin varierade mellan 10^{-4} Ry och 10^{-5} Ry beroende på hur väl beräkningen konvergerade i QE.

För både vakuum- och vattenmiljöer angavs värden för den kinetiska energitröskeln för planvågsbasen och laddningstätheten. Dessa definierades som *ecutwfc* och *ecutrho* och återfinns i appendix. För beräkningar i vakuum användes 40 Ry respektive 320 Ry. För beräkningar i vattenmiljö höjdes dessa till 50 Ry respektive 400 Ry och för beräkningar i vatten med joner användes 55 Ry respektive 800 Ry. En för låg energitröskel ger sämre konvergens och mer opålitliga resultat, medan en för hög tröskel ger onödigt dyra beräkningar utan att nödvändigtvis förbättra resultatet. Dessa värden användes därför baserat på komplexiteten av beräkningarna.

4 Resultat

Detta avsnitt sammanfattar de resultat som erhöles genom beräkningar med Quantum ESPRESSO. Beräkningarna gjordes som beskrivet i metoden.

4.1 Energinivåer

I följande tabeller sammanfattas de bindningsenergies som bestämdes med hjälp av DFT. Beräkningar som använt magnesium benämns som Mg, och om beräkningen därtill skett med en zinkdopning skrivs det som MgZn(xyz), där x , y och z benämner koordinaterna för den utbytta atomen som definierat i figur 4. Om och vilken HAp som involverats i experimentet skrivs med, bindestreck (–) indikerar vilken bindning som undersökts i experimentet. Slutligen anges även om beräkningen simulerats i vatten genom suffixet H₂O. För beräkningar där det är intressant att jämföra resultatet för olika antal k-punkter anges även detta som ett suffix. Markeringen $k = X$ betyder att beräkningen gjordes med $X \times X \times 1$ k-punkter.

Tabell 1: Bindningsenergies mellan de olika magnesiumlegeringarna och HAp. Resultaten avrundas till andra decimalen för elektronvolt och första decimalen för meV/Å².

Experiment	HAp ₁ ΔE [eV]	HAp ₁ ΔE [meV/Å ²]	HAp ₂ ΔE [eV]	HAp ₂ ΔE [meV/Å ²]
Mg-HAp	-0,12	-1,0	-1,39	-11,7
MgZn(115)-HAp	-0,30	-2,4	-1,54	-13,0
MgZn(235)-HAp	-0,58	-4,8	-1,84	-15,5
MgZn(225)-HAp	-1,01	-8,5	-1,95	-16,4
Mg(OH) ₂ -HAp	-0,73	-6,1	-2,16	-18,1

Bindningsenergies i vakuum har beräknats för system där HAp interagerar med olika magnesiummytor, som rent magnesium, magnesium med zinkdopning och magnesium med ett yttre lager av magnesiumhydroxid. Från tabell 1 kan det utläsas att energin blir lägre när magnesiumet dopas med zink och när det yttersta lagret av magnesiumytan är täckt av hydroxidgrupper. Detta motsvarar en starkare bindning. Det framgår även att HAp₁ generellt binder svagare till ytan än HAp₂.

Tabell 2: Bindningsenergies mellan rent magnesium och flera lager av HAp₁. Beteckningen (HAp) _{X} antyder på hur många lager av HAp som har simulerats.

Experiment	HAp ₁ ΔE [eV]	HAp ₁ ΔE [meV/Å ²]
HAp-HAp	-6,37	-53,5
HAp-(HAp) ₂	-9,72	-81,6
Mg-(HAp) ₂	-5,90	-49,5
Mg-(HAp) ₃	-3,11	-26,1
HAp-HAp,H ₂ O	-3,40	-28,6
HAp-(HAp) ₂ ,H ₂ O	0,60	5,0

Bindningsenergin i vakuum beräknades med HAp-lager som ökades till två respektive tre lager i vakuum över en ren magnesiumyta. Endast HAp₁ testades för att underlätta för konvergens. Enligt tabell 2 så binder två lager HAp starkare till ett lager HAp än endast ett

lager. Bindningsenergin mellan flera lager HAp och magnesiumytan visar sig även gynnsam men tre lager av HAp har lägre bindningsenergi än två lager. I simulerad vattenmiljö med Environ är två lager av HAp fördelaktig för bindningsenergin, medan tre lager av HAp visar sig vara ogynnsamma.

Tabell 3: Bindningsenergies för zinkdopat magnesium i vattenmiljö beräknade med Environ-modellen i Quantum ESPRESSO. Endast konfigurationer med HAp₁.

Experiment	HAp ₁ ΔE [eV]	HAp ₁ ΔE [meV/Å ²]
Mg-HAp,H ₂ O,k=2	-7,84	-65,8
Mg-HAp,H ₂ O,k=6	0,19	1,6
MgZn(225)-HAp,H ₂ O,k=2	-5,09	-42,7
MgZn(225)-HAp,H ₂ O,k=6	0,52	4,4

Resultaten av beräkningar i vattenmiljö, simulerad med Environ-modellen redovisas för system med HAp₁ i tabell 3. Endast HAp₁ visas då HAp₂ har en dipol vilket gjorde det svårare för beräkningarna att fungera. Endast en zinkdopning konvergerade vid vattensimulering med Environ. Rent magnesium och HAp uppnådde en konvergensnivå på 0,1 meV medan Mg-Zn-225 uppnådde en konvergensnivå på 1 meV. Mg-Zn-235 och Mg-Zn-115 lyckades endast konvergera till 1 eV vilket är en otillräcklig nivå för att dra slutsatser om bindningsenergies och uteslöts därmed från arbetet. Mg-OH lyckades inte med den första iterationen i QE vilket gjorde att den uteslöts.

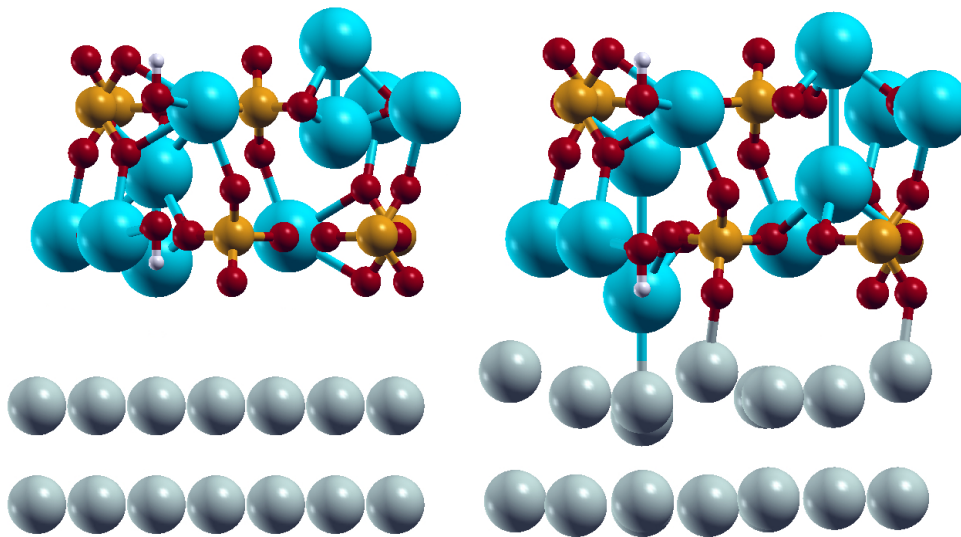
Tabell 4: Bindningsenergies för magnesium med joner i systemet. Endast konfigurationer med HAp₁.

Experiment	HAp ₁ ΔE [eV]	HAp ₁ ΔE [meV/Å ²]
MgHAp-Na ⁺	-9,23	-77,5
MgHAp-Cl ⁻	1,24	10,4
MgHAp-NaCl	-3,49	-29,3
Mg-HApNa ⁺	-6,99	-58,7
Mg-HApCl ⁻	0,42	3,5
Mg-HApNaCl	-3,56	-29,9
Mg-HAp-NaCl,k=2	-3,62	-30,4
Mg-HAp-NaCl,k=6	-3,60	-30,3
Mg-HAp-NaCl,H ₂ O,k=2	0,47	4,0
Mg-HAp-NaCl,H ₂ O,k=6	0,38	3,2

I tabell 4 presenteras resultaten från beräkningar med joner i vakuum och i vatten. Från resultaten framgår det att Na⁺ stärker bindningen mellan magnesium och HAp, medan Cl⁻ försvagar bindningen. Beräkningarna med endast Cl⁻ eller Na⁺ i vattenmiljö uteslöts då ingen av beräkningarna konvergerade till en acceptabel nivå.

4.2 Strukturer efter konvergens

Efter att nya koordinater har genererats för varje beräknad struktur granskades atomernas positioner i XCrysDen för att analysera förändringar i systemets geometri. I följande avsnitt går det att se bindningar mellan strukturerna men dessa motsvarar inte alltid faktiska



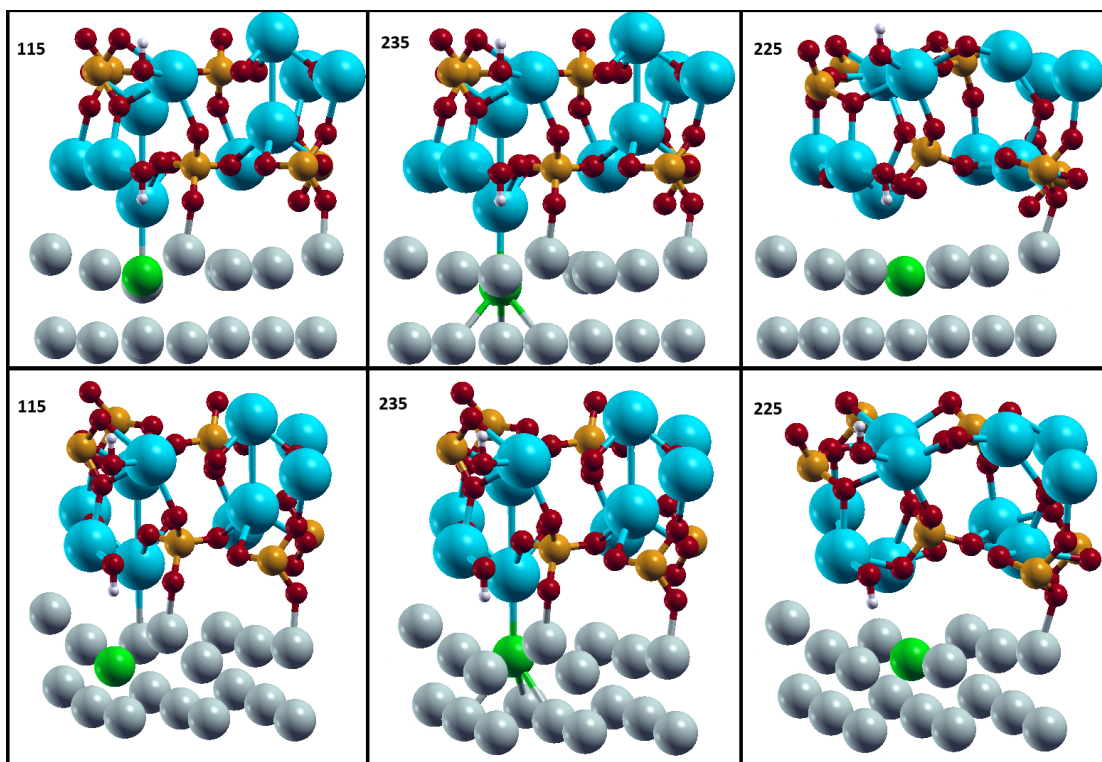
Figur 5: HAp₁ över magnesium före, till vänster, och efter konvergens, höger. Som tidigare nämnt: kalcium (blå), syre (röd), fosfor (gul) och väte (vit).

kemiska bindningar. När två atomer är tillräckligt nära varandra antar XCrysDen att det finns en bindning mellan dem och målar upp detta utan att det är en faktisk bindning mellan dem. De tre lägsta lagren av magnesiumstrukturen hölls fixerade under alla beräkningar vilket innebär att de strukturellt inte ändrades och därför uteslöts helt från figurerna. I figur 5 syns strukturen av HAp₁ adsorberad på en magnesiumyta både före och efter konvergens.

Efter konvergens syns det att två kalciumatomer i HAp₁ befinner sig närmare magnesiumytan än innan konvergens samtidigt som en kalciumatom har vandrat uppåt i z -led. Med XCrysDen beräknades avståndet mellan kalciumatomen och den närmaste magnesiumatomen innan och efter konvergens. Efter konvergens i figur 5, befinner sig den lägsta kalciumatomen 3,0 Å från den närmaste magnesiumatomen i z -led. Innan konvergens är detta avstånd ungefär 3,9 Å.

Efter konvergens ser det ut som att det finns en bindning mellan en magnesiumatom och en kalciumatom. Det ser även ut att finnas bindningar mellan två magnesiumatomer och syreatomer men som tidigare nämnt ritar XCrysDen upp bindningar om atomer kommer tillräckligt nära, vilket inte alltid betyder att det finns en bindning där. Positionerna för syreväte- och fosforatomerna har inte ändrats mycket efter optimeringen. Magnesiumatomerna har dock förflyttats, främst i z -led, men även i xy -planet.

Närvaron av en zinkatom i magnesiumytan påverkar atomernas positioner på ett liknande sätt. I figur 6 framgår det att zinkdopning i position 115 ger ett system som liknar konfigurationen i figur 5 efter konvergens. I denna struktur har samma kalciumatomer rört sig nedåt längs z -axeln medan en av dem har förflyttats uppåt. Efter konvergens är avståndet mellan den lägsta kalciumatomen och den närmaste magnesiumatomen 3 Å vilket är oförändrat jämfört med systemet utan zinkdopning. Det är även värt att notera att bindingsenergin mellan HAp₁ och magnesium med zink placerad i position 115 är den högsta bland alla dopade system, vilket indikerar den svagaste bindningen.

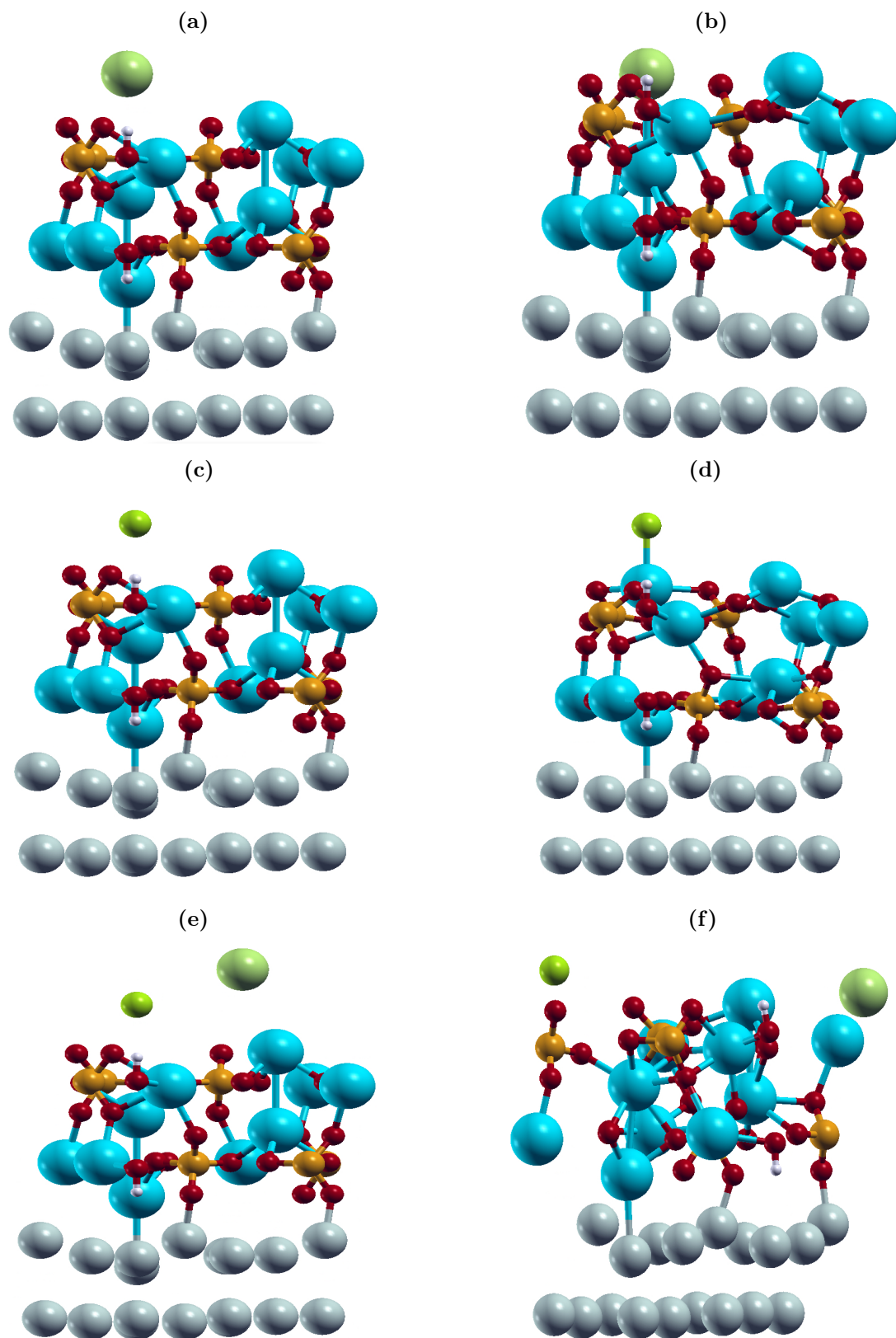


Figur 6: HAp₁ över magnesium (grå atomer) med en zinkatom (grön) placerad på olika positioner: 115, 235 och 225. Översta raden visar strukturerna uppifrån medan nedersta raden visar samma konfigurationer snett från sidan.

I position 235 i figur 6 syns ett liknande mönster som position 115, då samma atomer har rört sig nedåt och uppåt. Den stora skillnaden är att det ser ut som att zinkatomen har tre bindningar med tre magnesiumatomer under sig vilket indikerar att zinkatomen är närmare magnesiumatomerna i denna koordination än i andra positioner. I denna position ligger den lägsta kalciumatomen närmast en zinkatom i magnesiumytan, avstånden i z-led mellan dem är 2,9 Å.

Position 225 har den lägsta bindningsenergin, alltså starkast bindning, av alla dopningar enligt tabell 1. I figur 6 framgår det att atomerna i HAp₁ har rört sig längre bort från magnesiumytan men att strukturen i HAp₁ ser mer kompakt ut. Återigen är den lägsta kalciumatomen 3 Å från den närmaste magnesiumatomen.

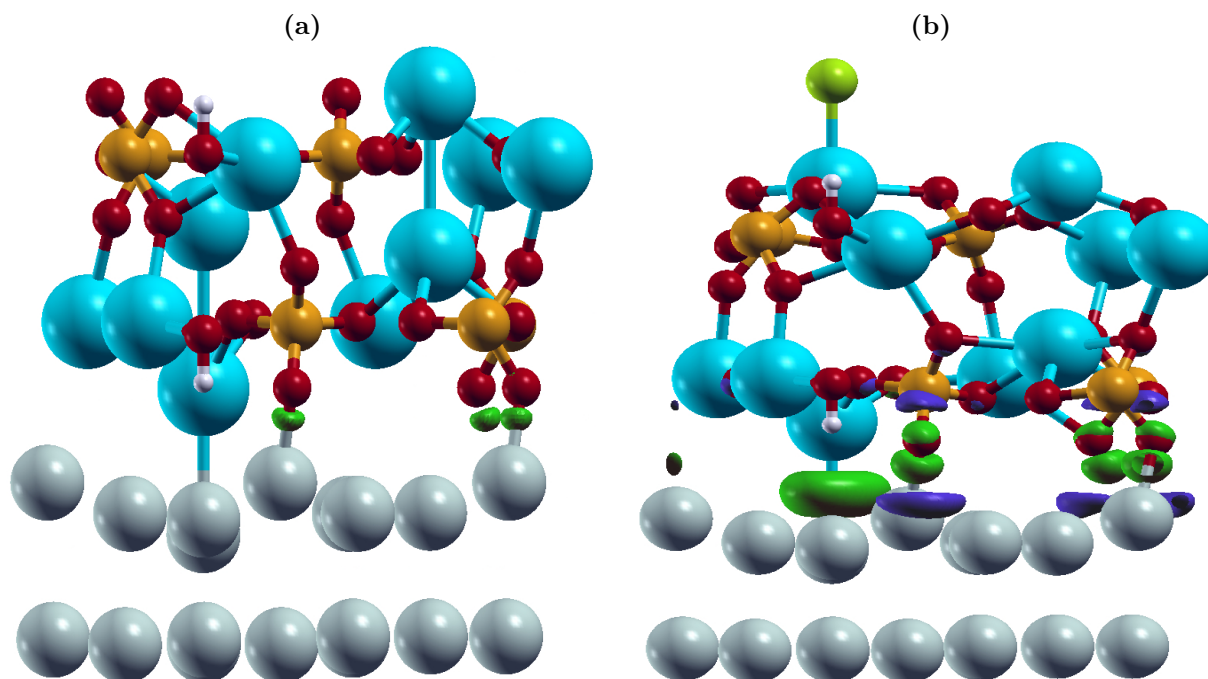
I figur 7 återfinns strukturerna före och efter konvergens för beräkningarna i SBF. Efter konvergens är strukturen tydligt annorlunda beroende på vilken jon som är närvarande. Na⁺ går ner i HAp-ytan och påverkar HAp:s struktur relativt lite jämfört med hur Cl⁻ ändrar strukturen. Kloridjonen går också initialt ner i HAp-ytan men går upp igen och drar då med en kalciumatom upp ur strukturen. Slutstrukturerna styrks av de beräknade bindningsenergierna i tabell 4, vilka tyder på att Na⁺ stabiliserar systemet och Cl⁻ destabiliserar det. När båda joner är närvarande ändras inte strukturen markant. Jonerna har rört sig från varandra och närmare HAp-ytan jämfört med startläget. I figurerna 7e och 7f kan det uppfattas som att skillnaden i struktur före och efter konvergens är stor, detta är inte fallet. Strukturen i figur 7f har roterats moturs sett uppifrån för att tydligare visualisera det ökade avståndet mellan jonerna.



Figur 7: MgHAp-ytors med en eller flera joner närvarande, före konvergens till vänster och efter konvergens till höger. (a) och (b) en Na⁺-jon. (c) och (d) en Cl⁻-jon. (e) och (f) en Na⁺-jon och en Cl⁻-jon.

4.3 Laddningstäthet

Laddningstätheten i XCrysDen för HAp över magnesium visualiserades med ett isovärde på $0,01 e^-/\text{\AA}^3$. Positiv laddningstäthet visualiserades med grön färg och i figur 8a syns en klar laddningstäthet mellan de tre lägsta syreatomerna i HAp och några av magnesiumatomerna på ytan. Samma system fast med en Cl^- -jon närvarande visualiserades med isovärdet $0,004 e^-/\text{\AA}^3$. Positiv och negativ laddningstäthet visualiserades med grön respektive blålila färg i figur 8b. Klara öknningar av laddningstäthet syns runt de tre syreatomerna och kalcium-atomerna närmast magnesiumytan, med motsvarande minskningar runt om.



Figur 8: (a) HAp₁ över magnesium med laddningstäthet på $0,01 e^-/\text{\AA}^3$. (b) HAp₁ och en Cl^- -jon över magnesium med laddningstäthet på $0,004 e^-/\text{\AA}^3$.

5 Diskussion

I detta avsnitt diskuteras resultaten från arbetets beräkningar samt deras koppling till teorin. Resultatens trovärdighet och metodens begränsningar diskuteras och förslag på hur metoden kan förbättras presenteras.

5.1 Inverkan av HAp på magnesiumytans stabilitet

Ytbeläggningar, som HAp, fungerar som en fysisk barriär eftersom omgivningen främst kommer i kontakt med beläggningen snarare än med magnesiumytan. Detta gör att korrosionsmotståndet ökar för magnesiumimplantatet eftersom ytan inte direkt utsätts för den omgivande miljön. En ytbeläggning som inte är tillräckligt porös eller som inte täcker en yta fullständigt medför ett förlängt korrosionsförlopp. I tabell 1 syns det att HAp binder till magnesiumytan, vilket betyder att HAp kommer separera implantatet och omgivningen och därmed sakta ned korrosionen.

Bindningsenergierna som presenteras i tabell 1 tyder på att HAp har en naturlig benägenhet att adsorberas på de testade ytorna. Både HAp₁ och HAp₂ visar att adsorptionen är gynnsam eftersom bindningsenergierna är negativa i alla försök. HAp₁ som saknar dipol uppvisar en svagare adsorption jämfört med HAp₂ som har en dipol. Detta kan förklaras med att den nedre hydroxidgruppens orientering i HAp₁ inte är optimalt riktad för att interagera med ytan. Detta kan påverka växelverkan mellan två strukturer och bidra med en svagare adsorptionsenergi om den inte gynnar laddningsfördelningen på ytan.

När HAp simuleras med flera lager ensamt utan en magnesiumyta så visar det sig vara gynnsamt energimässigt enligt tabell 2. Detta framgår särskilt i fallet av tre lager HAp där bindningsenergin är starkast och trenden visar att det finns en korrelation mellan ökat antal lager HAp och en starkare bindning. Att HAp har en naturlig tendens att vilja binda med andra HAp molekyler speglar hur benmineralisering fungerar i biologiska system. HAp är en molekyl som hjälper till att bygga upp benets struktur genom bland annat kristallisering av HAp som innebär att flera HAp molekyler binder till varandra och skapar en större gemensam struktur. Detta resultat påvisar därmed en verklig biologisk egenskap vilket gör att adsorptionsenergin mellan flera lager HAp och magnesiumytan blir mer relevant. HAp visar även en tendens att vilja binda till sig själv i två lager i en simulerad vattenmiljö men inte för tre lager HAp vilket avviker från beräkningarna i vakuum. Eftersom beräkningar med Environ har varit osäkra med andra beräkningar så anses detta resultat som icke trovärdigt men används för att förstärka påståendet att Environ är opålitligt.

Bindningsenergin mellan flera lager av HAp och magnesiumytan är starkare för två lager HAp än tre lager HAp enligt tabell 2. Båda lagren har en starkare bindningsenergi på en magnesiumyta än ett ensamt lager av HAp på en magnesiumyta om man jämför med tabell 1. Tre lager av HAp på en magnesiumyta har en svagare bindning än två lager vilket kan kännas kontraintuitivt då en starkare bindning är mer väntat. Detta visar att det kan finnas en optimal gräns för antalet HAp-lager som bör användas vid ytbehandling av en magnesiumyta.

Interaktionen mellan HAp och magnesiumhydroxydytan representerar en mer verklighetstrogen situation. Vid användning kommer materialet vara i ständig kontakt med kroppsvätskor vilket leder till att magnesiumet oxideras. Därför är det intressant att se att HAp faktiskt binder starkare till en magnesiumhydroxydyta jämfört med endast en yta med bara magnesiumatomer. Hydroxidskiktet bidrar med en mer polär och reaktiv struktur vilket antagligen gör det enklare för HAp att adsorberas till ytan. Enligt resultaten som presenteras i tabell 1 verkar det som att korrosion av ytan kan ses som en potentiell fördel för biomaterialet.

5.2 Inverkan av zink på HAp:s bindningsstyrka till magnesium

Genom att ersätta en magnesiumatom med en zinkatom på olika positioner kunde skillnader i bindningsenergin observeras. I tabell 1 syns det att bindningsenergin är minst när zinkdopningen är på position 225 och störst vid position 115 både för HAp₁ och HAp₂. Att båda HAp-konfigurationerna visar samma trend stärker slutsatsen av att adsorptionsenergin är lägst vid position 225 och att zinkatomens position relativ till HAp avgör hur stark bindningen blir.

Både zink och magnesium är metaller som kan korrodera och bilda hydroxidgrupper. En zinkdopad magnesiumyta har en lägre bindningsenergi till HAp jämfört med bindnings-

energin mellan en ren magnesiumyta och HAp. Zink och magnesium har en liknande elektro-negativitet (Mg 1,31, Zn 1,65) och har en liknande atomradie vilket medför att zink kan ersätta magnesium i kristallgitter utan att orsaka för stora störningar i systemet vilket är gynnsamt för bindingsenergin. Varför bindingsenergin blir lägre när en zinkatom är närvarande skulle kunna förklaras med att zink har en högre elektrontäthet vilket möjliggör starkare interaktioner och ökad polariserbarhet.

Position 225 har den mest kompakta strukturen av de tre som testades med zinkdopning enligt figur 6. Både HAp och Mg-Zn-ytan i position 225 ser ut att vara mindre deformade än i de andra positionerna. Det är tydligt att HAp-strukturen påverkas beroende på zinkatomens position i magnesiumytan relativt HAp:s orientering. När zinkatomen är i position 235 och 115 finns en större deformation i båda systemen. Tabell 1 indikerar därmed att en mindre deformerad struktur korrelerar med en starkare bindning. Detta kan vara rimligt då både HAp och magnesium har en HCP kristallstruktur vilket innebär att deras geometri matchar utan att större deformationer behöver ske vilket skapar en energetisk stabil gränsyta. Detta är gynnsamt för bindingsenergin eftersom mer deformation innebär att mer energi går förlorad internt, vilket gör att systemet kan uppvisa en svagare bindingsenergi. En mindre deformerad och mer kompakt ytbehandling gör det svårare för joner och andra molekyler att interagera med magnesiumytan, vilket även är gynnsamt för att motverka korrosion av magnesiumimplantatet.

5.3 Inverkan av vatten och SBF på systemet

Vatten är ett polärt lösningsmedel med en positiv sida vid väteatomerna och en negativ vid syreatomen. Detta kommer att påverka hur väl HAp binder till magnesiumytan. HAp innehåller kalcium vilket är partiellt positivt laddat och syre som är partiellt negativt laddat. De polära vattenmolekylerna kan alltså attraheras av båda dessa atomer, samt av hydroxidgruppen i HAp, vilken kan bilda en vätebindning med vattnet. Det förväntade resultatet var därför att bindingsenergin är lägre i en vattenmiljö än i vakuum, då attraktionen till vattnet gör att HAp rör sig från magnesiumytan.

I tabell 3 ses en stor skillnad mellan bindingsenergierna beroende på antalet k-punkter som användes i beräkningen. Beräkningarna med $6 \times 6 \times 1$ k-punkter gav en svagare bindingsenergi i vatten än i vakuum, se tabell 1, enligt resonemanget ovan. Dessa beräkningar ger en positiv bindingsenergi, vilket betyder att HAp och magnesiumytan inte binder till varandra. Den stora skillnaden mellan energierna, beroende på hur många k-punkter som användes, leder däremot till att validiteten av dessa resultat ifrågasätts. När fler k-punkter används i beräkningen ger det ett mer exakt resultat. Skillnaden mellan resultaten är vanligtvis inte lika markant som i detta fall, då det endast är en förfining av föregående resultat. En skillnad på mer än 6 eV mellan resultaten är i detta sammanhang orimligt stor. Motsvarande skillnad mellan beräkningarna i vakuum är ca 0,04 eV. Detta leder till att resultaten ses som icke trovärdiga.

Närvaron av joner i systemet skulle innebära att en ny elektrostatisk kraft skulle introduceras. En negativ jon attraherar oxiderade joner till en högre grad, vilket ökar korrosionshastigheten, medan oxiderade joner repelleras av positiva joner. Eftersom magnesiumjonerna inledningsvis befinner sig i en kristallstruktur är de mer stabila än ensamma joner. Eventuella elektrostatiska interaktioner kommer därigenom påverka de fria jonerna i högre grad än de joner som befinner sig i implantatet.

Från figur 7 och tabell 4 ses det att Na^+ gör strukturen mer stabil, Cl^- gör den mer instabil och båda jonerna samtidigt gör strukturen något mer stabil. Detta följer resonemanget i stycket ovan vilket stärker resultatens trovärdighet. Trots att Na^+ har en positiv inverkan på bindningsenergin så kan den ha en negativ inverkan på strukturen på grund av dess positiva laddning. Laddningen gör att jonen kommer att attrahera polära molekyler och anjoner starkare än HAp utan en Na^+ -jon. Detta skulle kunna leda till en liknande situation som med Cl^- , alltså att en laddad partikel binder med Na^+ och drar med sig delar av HAp-ytan upp ur strukturen.

Anledningen till att beräkningarna sist i tabell 4 är för två bindningar simultant är att det gjordes ett misstag när beräkningarna ställdes upp. Dessa bindningsenergierna är summan av två olika bindningar, energierna är därav en mix och svårare att analysera. Anledningen till att dessa resultat inte utslöts var att de användes för att diskutera validiteten av beräkningsmetoden för vattenmiljöer.

Resultaten från beräkning i vattenmiljö i tabell 4 med Na^+ och Cl^- följer hypotesen ovan om en lägre bindningsenergi i vattenmiljö. Det finns inte heller någon stor skillnad mellan bindningsenergierna för olika antal k-punkter som ovan. Detta var dock den enda beräkningen med joner i vattenmiljö som konvergerade, vilket gör att det inte finns andra liknande beräkningar att jämföra resultatet med. Resultaten kan vara en god representation av verkligheten, men på grund av osäkerheten av de andra resultaten i vattenmiljö och avsaknaden av fler beräkningar att jämföra med, kan ingen säker slutsats om resultatens validitet dras.

5.4 Felkällor och begränsningar

DFT-beräkningarna som presenteras här ger endast en numerisk uppskattning av hur ett atomskaligt system beter sig under de omständigheter som definieras vid beräkningen. Ett biologiskt system är mycket mer komplext än vad som kan modelleras i QE. Beräkningarna bedöms vara goda nog för att ange vilka samband som finns för HAp i olika konstellationer, men bindningsenergierna i sig själva är inte av särskilt intresse.

QE som program har även begränsningen att det inte kan utföra trovärdiga beräkningar när en dipol inkluderas i systemet. För att kompensera för dipoler används en sågtandspotential, som endast utför en approximation, och är beroende av att dipolens position specificeras. Eftersom dipolens position uppdateras när iterationer för att optimera systemets energi utförs, gäller kompensationen inte under hela förloppet, vilket ger ett otillförlitligt resultat.

Under arbetet framgick det att Environ, som ska kunna approximera en vattenmiljö med hjälp av ett potentialfält, inte var tillförlitligt i alla lägen under dessa beräkningar. Det kan konstateras att Environ gör beräkningarna billigare och snabbare eftersom det förenklar systemet och reducerar systemets komplexitet jämfört med om enskilda vattenmolekyler hade använts. Det verkar dock som att Environ i högre grad lämpar sig för system där vatten inte förväntas interagera med systemet. I dessa beräkningar hade det varit intressant att veta hur enskilda vattenmolekyler interagerade med HAp, och om de diffunderade genom HAp för att interagera med magnesiumytan. Även detta skulle dock ha begränsningar, eftersom vattenmolekyler i kroppen befinner sig i ständig rörelse och påverkas av sin omgivning. Även faktorer såsom flödes hastighet, lokal mekanisk stress och pH-värde påverkar korrosions hastigheten i kroppen.

Detta arbete undersöker endast HAp på Mg(0001), men en platta eller skruv av magnesium kommer ha många andra plan riktade utåt. Dessa kan binda bättre eller sämre till HAp,

men oavsett ytans orientering bör de övergripande egenskaperna för HAp överensstämma med de resultat som tagits fram i detta arbete.

6 Slutsatser

HAp binder till Mg(0001) i vakuum, vilket kan ses i tabell 1. Eftersom det skiljer en faktor 10 i bindningsstyrka mellan HAp₁ och HAp₂, trots deras likheter, kan det antas att bindningsenergierna i sig själva inte är särskilt intressanta. Däremot kan de jämföras med varandra. Zink ökar bindningsstyrkan mellan HAp och magnesiumytan och zinkatomens position i förhållande till HAp påverkar bindningsstyrkan.

Enligt teorin i avsnitt 2.1.3 minskar HAp korrosionshastigheten, vilket stöttas av beräkningar där det syns att joner inte diffunderar genom HAp utan istället adsorberar till HAp-ytan eller repelleras av den. Alltså verkar HAp fungera som en fysisk barriär mellan yta och omgivning. Detta borde betyda att när antalet lager HAp ökar, ökar också korrosionsmotståndet, vilket är rimligt, eftersom den fysiska barriärens tjocklek ökar. Tillsammans med resultatet att fler lager HAp stärker bindningen till magnesiumytan, ses HAp som en mycket lovande ytbehandling för att motverka korrosion.

Framtida undersökningar kan studera hur flera lager HAp tillsammans med en zinkdopad magnesiumyta reagerar. Bindningsenergierna i tabell 2 visar att två och tre lager HAp binder starkare till magnesiumytan än ett lager, men tre lager ger en svagare bindning än två. Frågor att undersöka kan då vara om trenden med svagare bindning när fler lager läggs på, fortsätter. Finns det i så fall ett optimalt antal lager HAp som balanserar korrosionsmotstånd och bindningsstyrka och hur påverkas detta om ytan dopas med zink.

Vidare arbete kan med fördel använda olika system med vattenmolekyler istället för Environ. I ett sådant system skulle även tidsevolutionen av ett Mg-HAp-system kunna undersökas med hjälp av *molecular dynamics* (MD) som utvärderar hur molekyler i ett system rör sig beroende på initialvillkor och elektrostatiska krafter. Detta skulle bättre approximera hur ytan interagerar med kroppen. I tabell 3 syns hur HAp binder relativt starkt till ytan med en sämre beskrivning av k-rummet ($2 \times 2 \times 1$ k-punkter) men beräkningens osäkerhet gör dessa resultat otillförlitliga. Om pålitliga beräkningar kan göras där HAp kan visas binda till Mg(0001) även i vatten kan det numeriskt visas att HAp binder till Mg(0001), och skulle utgöra en god ytbehandling som både saktar ned korrosionen och ökar biokompatibiliteten i kroppens miljö. Resultaten stödjer att så är fallet, men för att säkerställa att det faktiskt är så, behöver systemet undersökas i en vattenmiljö med en bättre metod än Environ. Vidare kan också laddningstätheten för specifika bindningar undersökas för att se vilka av bindningarna som är starkast och därav mest betydande.

Sammanfattningsvis kan det konstateras att HAp binder till magnesium och ökar korrosionsmotståndet för metallytan. Arbetets resultat indikerar därför att HAp-belagt magnesium har god potential för att användas som implantat.

Referenser

1. Walter N, Stich T, Docheva D, Alt V och Rupp M. Evolution of implants and advancements for osseointegration: A narrative review. *Injury* 2022; 53:S69–S73. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.injury.2022.05.057>
2. Kim T, See CW, Li X och Zhu D. Orthopedic implants and devices for bone fractures and defects: Past, present and perspective. Vol. 1. *Engineered Regeneration*, 2020 :6–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2020.05.003>
3. Tsakiris V, Tardei C och Clicinshi FM. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review. *Journal of Magnesium and Alloys* 2021; 9(6):1884–906. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.024>
4. Uwitonze AM och Razzaque MS. Role of magnesium in vitamin D activation and function. *Osteopathic Medicine* 2018; 118:181–9. DOI: <https://doi.org/10.7556/jaoa.2018.037>
5. Volpe SL. Magnesium in disease prevention and overall health. *Advances in Nutrition* 2013; 4:378S–383S. DOI: <https://doi.org/10.3945/an.112.003483>
6. Zreiqat H, Howlett CR, Zannettino A, Evans P, Schulze-Tanzil G, Knabe C och Shakibaei M. Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants. *Biomedical Materials Research* 2002; 62:175–84. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.10270>
7. Morgan EF, Unnikrisnan GU och Hussein AI. Bone mechanical properties in healthy and diseased states. *Annu Rev Biomed* 2018; 20:119–43. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-bioeng-062117-121139>
8. Witte F, Ulrich H, Rudert M och Willbold W. Biodegradable magnesium scaffolds: Part 1: Appropriate inflammatory response. *Biomedical Materials Research Part A* 2007; 81A:748–56. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31170>
9. Akram M och Hamid A. A comprehensive review on water balance. *Biomedicine and Preventive Nutrition* 2013; 3:193–5. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bionut.2012.10.003>
10. Hornberger H, Virtanen S och Boccaccini A. Biomedical coatings on magnesium alloys - A review. *Acta Biomaterialia* 2012; 8:2442–55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.012>
11. Paital SR och Dahotre NB. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors and methodologies. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2009; 66:1–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.05.001>
12. Zhang Y, Zhang G och Wei M. Controlling the biodegradation rate of magnesium using biomimetic apatite coating. *Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2008; 89B:408–14. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31228>
13. Zhang AM, Lenin P, Zeng RC och Kannan MB. Advances in hydroxyapatite coatings on biodegradable magnesium and its alloys. *Magnesium and Alloys* 2022; 10:1154–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.01.001>
14. Kraus T, Fischerauer SF, Hänzi AC, Uggowitzer PJ, Löffler JF och Wienberg AM. Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: In vivo studies of their degradation and interaction with bone. Vol. 8. *Acta Biomaterialia*, 2012 :1230–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.008>
15. Witte F, Kaese V, Haferkamp H, Switzer E, Meyer-Lindenberg A, Wirth CJ och Windhagen H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone

- response. *Biomaterials* 2005; 26:3557–63. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.09.049>
16. Witte F, Fischer J, Nellesen J, Crostack HA, Kaese V, Pisch A, Beckmann F och Windhagen H. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. *Biomaterials* 2006; 27:1013–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.037>
 17. Hänzi AC, Greber I, Schinhammer M, Löffler JF och Uggowitzer PJ. On the in vitro and in vivo degradation performance and biological response of new biodegradable Mg–Y–Zn alloys. Vol. 6. *Acta Biomaterialia*, 2010 :1824–33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.10.008>
 18. Tapscott DC och Wottowa C. *Orthopedic Implant Materials*. StatPearls 2023. Hämtad från <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK560505/>
 19. Sveriges geologiska undersökning. Titan. 2020. Hämtad från <https://www.sgu.se/mineralnaring/kritiska-ravaror/magnesium/>
 20. Sveriges geologiska undersökning. Magnesium. Hämtad från <https://www.sgu.se/mineralnaring/kritiska-ravaror/magnesium/>
 21. Rahaman MN, Yao A, Bal BS, Garina JP och Ries MD. Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement. *American Ceramic Society* 2007; 90:1965–88. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01725.x>
 22. Wang W, Ouyang Y och Poh CK. Orthopaedic implant technology: biomaterials from past to future. *Annals Academy of Medicine* 2011; 40:237–44
 23. Haglin JM, Eltorai AEM, Gil JA, Marcaccio SE, Botero-Hincapie J och Daniels AH. Patient-specific orthopaedic implants. *Orthopaedic Surgery* 2016; 8:417–24. DOI: <https://doi.org/10.1111/os.12282>
 24. Hussain S. Slip systems in a hexagonal lattice.(a) basal, (b) and (c) are prismatic and (d) to (f) are pyramidal slip plane system 16. Hämtat från <https://www.researchgate.net/figure/Slip-systems-in-a-hexagonal-lattice-a-basal-b-and-c-are-prismatic-and-d-to-f>
 25. Würger T, Feiler C, Vonbun-Feldbauer GB, Zheludkevich ML och Meißner RH. A first-principles analysis of the charge transfer in magnesium corrosion. *Scientific Reports* 2020; 10. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71694-4>
 26. Sun K, Gao H, Hu J och Yan Y. Effect of pH on the corrosion and crack growth behavior of the ZK60 magnesium alloy. *Corrosion Science* 2021; 179. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109135>
 27. Han L, Li X, Bai J, Xue F, Zhang Y och Chu C. Effects of flow velocity and different corrosion media on the in vitro bio corrosion behaviors of AZ31 magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics* 2018; 217. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.047>
 28. Zhao P, Wu W, Ma Z och Dan Y. In situ study on the effect of stress on corrosion behavior of AZ01 magnesium alloy. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 2022; 69
 29. Feliu S, Veleza L och García-Galvan F. Effect of temperature on the corrosion behavior of biodegradable AZ31B magnesium alloy in Ringer’s physiological solution. *Metals* 2019; 9. DOI: <https://doi.org/10.3390/met9050591>
 30. Höhlinger M, Christa D, Zimmermann V, Heise S, Boccaccini AR och Virtanen S. Influence of proteins on the corrosion behavior of a chitosan-bioactive glass coated magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: C* 2019; 100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.034>
 31. Esmaily M, Svensson JE, Fajardo S, Birbilis N, Frankel GS, Virtanen S, Arrabal R, Thomas S och Johansson LG. Fundamentals and advances in magnesium alloy

- corrosion. *Progress in Materials Science* 2017; 89:92–193. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>
32. Li N och Zheng Y. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review. *Journal of Materials Science Technology* 2013; 29:489–502. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.02.005>
 33. He M, Chen L, Yin M, Xu S och Liang Z. Review on magnesium and magnesium-based alloys as biomaterials for bone immobilisation. *Journal of Materials Research and Technology* 2023; 23:4396–419. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.037>
 34. Zeng R, Dietzel W, Witte F, Hort N och Blawert C. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. *Advanced Engineering Materials* 2008; 10:B3–B14+702. DOI: [10.1002/adem.200800035](https://doi.org/10.1002/adem.200800035)
 35. Zhang S, Zhang X, Zhao C, Li J, Song Y, Xie C, Tao H, Zhang Y, He Y, Jiang Y och Bian Y. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia* 2010; 6:626–40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>
 36. Nordling C och Österman J. *Physics Handbook for Science and Engineering*. Professional Publishing House, 2014
 37. Rafei M, Mohammadloo HE, Khorasani M, Kargaran F och Khonakdar HA. Hydroxyapatite-based coatings on Mg and Ti-based implants: A detailed examination of various coating methodologies. *Polymer engineering and color technology* 2025; 11(2):1–6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e41813>
 38. Webmineral. Apatite-(CaOH) Mineral Data. Tillgänglig från: [http://webmineral.com/data/Apatite-\(CaOH\).shtml](http://webmineral.com/data/Apatite-(CaOH).shtml). Hämtad 2025-02-01.
 39. Feng X. Chemical and biochemical basis of cell-bone matrix interaction in health and disease. *Current Chemical Biology* 2009. DOI: <https://doi.org/10.2174/187231309788166398>
 40. Nezafati M, Cho K, Giri A och Kim CS. DFT study on the water molecule adsorption and the surface dissolution behavior of Mg alloys. *Materials Chemistry and Physics* 2016; 182:347–58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.042>
 41. Cheng D, Wang K och Zhou BC. Crystal structure and stability of phases in Mg-Zn alloys: A comprehensive first-principles study. *Acta Materialia* 2023; 242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118443>
 42. Reddad K, Labrim H, Zejli D och El-Bouayadi R. Enhancing hydrogen desorption in MgH₂: A DFT study on the effects of copper and zinc doping. *International Journal of Hydrogen Energy* 2024; 87:1474–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.09.031>
 43. Griffiths D. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/9781316995433>
 44. Erba A, Maul J, Ferrabone M, Carbonnière P, Rérat M och Dovesi R. Anharmonic vibrational states of solids from DFT calculations. Part I: Description of the potential energy surface. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2019; 15:3755–65. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00293>
 45. Hohenberg P och Kohn W. Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev.* 1964; 136:B864–B871. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
 46. Gilbert TL. Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials. *Phys. Rev. B* 1975; 12:2111–20. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.2111>

47. Andreussi O, Dabo I och Marzari N. Revised self-consistent continuum solvation in electronic-structure calculations. *The Journal of Chemical Physics* 2012; 136. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3676407>
48. Yan J, Xu X, Shi G, Wang Y, Guan C, Guan Y, Chen Y, Tang Y, Ying T, Zhu H, Tang Q och Zeng X. The anodic dissolution kinetics of Mg alloys in water based on ab initio molecular dynamics simulations. *Materials Genome Engineering Advances* 2024; 2. DOI: <https://doi.org/10.1002/mgea.47>
49. Liu S, Esteban-Manzanares G och Llorca J. First-principles analysis of precipitation in Mg-Zn alloys. *Physical Review Materials* 2020; 4. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.093609>
50. Nezafati M. Density functional theory (DFT) study on the hydrolysis behavior of degradable Mg/Mg alloys for biomedical applications. Tillgänglig vid <http://digital.library.wisc.edu/1793/92303>. Examensarb. The University of Wisconsin-Milwaukee, 2013
51. Velikokhatnyi OI och Kumta PN. First principles study of the elastic properties of magnesium and iron based bio-resorbable alloys. *Materials Science and Engineering B* 2018; 230:20–3. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.024>
52. Ma H, Wu L, Liu C, Liu M, Wang C, Li D, Chen ZQ, Dong J och Ke W. First-principles modeling of the hydrogen evolution reaction and its application in electrochemical corrosion of Mg. *Acta Materialia* 2020; 183:377–89. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.025>
53. Ng MF, Kuah KX, Tan TL och Blackwood DJ. Mg/MgO interfaces as efficient hydrogen evolution cathodes causing accelerated corrosion of additive manufactured Mg alloys: a DFT analysis. *Magnesium and Alloys* 2024; 12:110–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.12.002>
54. Zhang D, Zhang P, Song S, Yuan Q, Yang P och Ren Z. Simulation of magnesium hydroxide surface and interface. *Journal of Alloys and Compounds* 2014; 612:315–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.198>
55. Qu H och Wei M. Improvement of bonding strength between biomimetic apatite coating and substrate. *Biomedical Materials Research B* 2007; 84B:436–43. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30889>
56. Saito T, Yokoi T, Nakamura A och Matsunaga K. First-principles based theoretical calculations of atomic structures of hydroxyapatite surfaces and their charge states in contact with aqueous solutions. *RSC Advances* 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1ra06311a>
57. Fang Z, Wang J, Zhu S, Yang X, Jia Y, Sun Q och Guan S. A DFT study of the adsorption of short peptides on Mg and Mg-based alloy surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018; 20:3602–7. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CP07431J>
58. Wang H, Yuan H, Wang J, Zhang E, Bai M, Sun Y, Wang J, Zhu S, Zheng Y och Guan S. Influence of the second phase on protein adsorption on biodegradable Mg alloys' surfaces: comparative experimental and molecular dynamics simulation studies. *Acta Biomaterialia* 2021; 129:323–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.03.063>
59. Giannozzi P m. fl. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2017; 29. DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79
60. Giannozzi P m. fl. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2009; 21. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502

61. Giannozzi P m. fl. Quantum Espresso toward the exascale. *The Journal of Chemical Physics* 2021; 152. DOI: 10.1063/5.0005082
62. Jain A m. fl. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials* 2013; 1. DOI: 10.1063/1.4812323
63. Seto Y. Space group #5: C2. <https://yseto.net/en/sg/sg5>. Accessed: 2025-04-29. n.d.
64. Gharavi F, Shokuhfar A och Seyfoori A. Effect of nano-hydroxyapatite and duty cycle on the structure and corrosion performance of plasma electrolyte oxidation coatings in simulated body fluid on Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology* 2018; 344:370–82. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/322350350>

A Skript för inputfil i beräkningar

```
&control
  calculation = 'relax'
  restart_mode = 'from_scratch'
  tprnfor = .true.
  pseudo_dir = '/cephyr/users/timhanss/Vera/Pseudopotentials/'
  prefix = 'mg0001'
  wf_collect = .false.
  forc_conv_thr = 1.0d-5
  etot_conv_thr = 1.0d-6
  tstress = .false.
  verbosity = 'low'
  nstep = 500
/

&system
 ibrav = 4
A = 9.57548157950004
C = 36.000000000000000
nat = 89,
ntyp = 5,
ecutwfc = 40,
ecutrho = 320
input_dft='vdW-DF-cx'
occupations = 'smearing'
degauss = 0.005
smearing = 'mp'
/

&electrons
  mixing_beta = 0.7d0
  conv_thr = 1.0d-6
  mixing_mode = 'local-TF'
/

&ions
  ion_dynamics = 'bfgs'
/

K_POINTS automatic
2 2 1 0 0 0

ATOMIC_SPECIES
Mg 24.3 Mg_pbesol_paw_3d.UPF
H 1.00784 H.pbesol-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
O 15.999 O.pbesol-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
P 39.0983 P.pbe-nl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Ca 40.078 Ca.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
```

ATOMIC_POSITIONS angstrom

Mg	0.0000000000	0.0000000000	0.8706023480	0	0	0
Mg	0.0000000000	1.8428030080	3.4604110100	0	0	0
Mg	0.0000000000	0.0000000000	6.0509186820	0	0	0
Mg	0.0000000000	1.8428030080	8.6507065910			
Mg	0.0000000000	0.0000000000	11.2838905870			
Mg	-1.5959135810	2.7642037140	0.8706023480	0	0	0
Mg	-1.5959135810	4.6070051260	3.4604110100	0	0	0
Mg	-1.5959135810	2.7642037140	6.0509186820	0	0	0
Mg	-1.5959135810	4.6070051260	8.6507065910			
Mg	-1.5959135810	2.7642037140	11.2838905870			
Mg	-3.1918271620	5.5284074280	0.8706023480	0	0	0
Mg	-3.1918271620	7.3712088400	3.4604110100	0	0	0
Mg	-3.1918271620	5.5284074280	6.0509186820	0	0	0
Mg	-3.1918271620	7.3712088400	8.6507065910			
Mg	-3.1918271620	5.5284074280	11.2838905870			
Mg	3.1918271620	0.0000000000	0.8706023480	0	0	0
Mg	3.1918271620	1.8428030080	3.4604110100	0	0	0
Mg	3.1918271620	0.0000000000	6.0509186820	0	0	0
Mg	3.1918271620	1.8428030080	8.6507065910			
Mg	3.1918271620	0.0000000000	11.2838905870			
Mg	1.5959135810	2.7642037140	0.8706023480	0	0	0
Mg	1.5959135810	4.6070051260	3.4604110100	0	0	0
Mg	1.5959135810	2.7642037140	6.0509186820	0	0	0
Mg	1.5959135810	4.6070051260	8.6507065910			
Mg	1.5959135810	2.7642037140	11.2838905870			
Mg	0.0000000000	5.5284074280	0.8706023480	0	0	0
Mg	-0.0000000000	7.3712088400	3.4604110100	0	0	0
Mg	0.0000000000	5.5284074280	6.0509186820	0	0	0
Mg	-0.0000000000	7.3712088400	8.6507065910			
Mg	0.0000000000	5.5284074280	11.2838905870			
Mg	6.3836543240	0.0000000000	0.8706023480	0	0	0
Mg	6.3836543240	1.8428030080	3.4604110100	0	0	0
Mg	6.3836543240	0.0000000000	6.0509186820	0	0	0
Mg	6.3836543240	1.8428030080	8.6507065910			
Mg	6.3836543240	0.0000000000	11.2838905870			
Mg	4.7877407430	2.7642037140	0.8706023480	0	0	0
Mg	4.7877407430	4.6070051260	3.4604110100	0	0	0
Mg	4.7877407430	2.7642037140	6.0509186820	0	0	0
Mg	4.7877407430	4.6070051260	8.6507065910			
Mg	4.7877407430	2.7642037140	11.2838905870			
Mg	3.1918271620	5.5284074280	0.8706023480	0	0	0
Mg	3.1918271620	7.3712088400	3.4604110100	0	0	0
Mg	3.1918271620	5.5284074280	6.0509186820	0	0	0
Mg	3.1918271620	7.3712088400	8.6507065910			
Mg	3.1918271620	5.5284074280	11.2838905870			
H		0	0	15.117434039999999		
H		0	0	20.485644720000000		
O		0	0	16.086539379999998		
O		0	0	19.516539379999998		
O	-1.876818328285957	7.546466104235380	20.507658460000002			

O	-0.809281401173025	2.894004898615407	20.507658460000002
O	2.686099729458983	6.144749599783168	20.507658460000002
O	6.664559118035977	0.746144197081598	17.077658459999999
O	5.597022190923046	5.398605402701572	17.077658459999999
O	2.101641060291039	2.147860701533809	17.077658459999999
O	-1.949405266399356	7.594455440049100	18.032735100000000
O	-0.814547916041750	2.807148098319412	18.032735100000000
O	2.763953182441108	6.183617064265443	18.032735100000000
O	6.737146056149378	0.698154861267876	14.602735100000000
O	5.602288705791770	5.485462202997565	14.602735100000000
O	2.023787607308912	2.108993237051537	14.602735100000000
O	-1.726942890603621	5.562077629571433	15.837651720000000
O	0.834311710021839	4.015995072383594	15.837651720000000
O	0.892631180581784	7.007147900678929	15.837651720000000
O	6.514683680353643	2.730532671745546	19.267651720000000
O	3.953429079728182	4.276615228933384	19.267651720000000
O	3.895109609168237	1.285462400638049	19.267651720000000
O	-1.634189988283794	4.881080179016981	19.220633280000001
O	1.377696350954517	4.436820167344527	19.220633280000001
O	0.256493637329278	7.267320256272448	19.220633280000001
O	6.421930778033816	3.411530122299997	15.790633280000000
O	3.410044438795504	3.855790133972451	15.790633280000000
O	4.531247152420743	1.025290045044530	15.790633280000000
P	-1.610490671374532	3.310658810594777	19.257512640000002
P	2.725871492199436	5.242555062051387	19.257512640000002
P	-1.115380820824903	8.032006729987792	19.257512640000002
P	6.398231461124555	4.981951490722201	15.827512640000000
P	2.061869297550585	3.050055239265590	15.827512640000000
P	5.903121610574924	0.260603571329187	15.827512640000000
Ca	0.0000000000000001	5.528406867544651	15.157812000000000
Ca	4.787740789750020	2.764203433772325	18.587812000000000
Ca	0.0000000000000001	5.528406867544651	17.524539439999998
Ca	4.787740789750020	2.764203433772325	20.954539439999998
Ca	-2.386272250241677	8.239214183586798	15.820391960000000
Ca	-1.154491875336371	2.106430820468429	15.820391960000000
Ca	3.540764125578049	6.239575598578728	15.820391960000000
Ca	7.174013039991698	0.053396117730180	19.250391960000002
Ca	5.942232665086392	6.186179480848550	19.250391960000002
Ca	1.246976664171972	2.053034702738249	19.250391960000002