

شبیه‌سازی میکروکپسول‌های تقویت‌شده توسط نانولوله‌های کربنی موجود در مواد خودترمیم پایه کپسولی

جعفر اسکندری جم^{۱*}، فاطمه خانی^۲، محمود فرهادی‌نیا^۳

* نویسنده مسئول: eskandari@mut.ac.ir

چکیده

از آن جهت که مواد کامپوزیتی، به خصوص کامپوزیت‌ها با زمینه پلیمری ساختارهای آسیب‌پذیری نسبت به صدمات ایجاد شده در فرم ترک و شکستگی هستند. در سال‌های اخیر تلاش‌های علمی جدید در جهت ایجاد یک واحد کنترل داخلی صورت گرفته است، تا بتواند به صورت خودمختار در ترمیم کامپوزیت‌ها عمل کند. نام این نظریه خودترمیمی است. نظریه خودترمیمی ناشی از همسان‌سازی بیولوژیکی، نشان می‌دهد؛ همان‌گونه که عمیق‌ترین زخم‌ها و بریدگی‌ها به خودی-خود ترمیم می‌شوند، می‌توان این ادعا را کرد که تمام مواد طبیعی قابلیت ترمیم ساختار خود را دارند. در این مقاله، مطالعه بر روی خواص میکروکپسول‌های موجود در کامپوزیت‌های خودترمیم پایه کپسولی مورد بررسی قرار می‌گیرد. هدف از این بررسی اندازه‌گیری میزان برهم‌کنش و انرژی ناشی از آن بین نانولوله‌های کربنی و پلیمر اوره‌فرمالدهید به عنوان ماتریس پایه در میکروکپسول‌های موجود در مواد خودترمیم پایه کپسولی، به روش تئوری تابع چگالی است. در ابتدا تأثیرات کایرالیته و قطر نانولوله‌ها مورد بررسی قرار گرفت. پس از آن گروه‌های عاملی متفاوت بر روی نانولوله قرار می‌گیرند. در آخر میزان مدول یانگ که بر پایه‌ی انرژی کرنشی در محدوده‌ی تغییر شکل الاستیک قرار دارد، مورد محاسبه قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی

نانو کامپوزیت خودترمیم، تئوری تابع چگالی، میکروکپسول، نانولوله کربنی، اوره‌فرمالدهید

تاریخ ارسال ۹۵/۰۳/۲۵

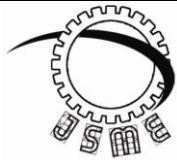
تاریخ بازنگری ۹۵/۰۶/۱۳

تاریخ پذیرش ۹۵/۰۸/۱۸

۱-استاد تمام، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، تهران، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، تهران، ایران

۳- استاد تمام، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، تهران، ایران.



Journal of
Solid Mechanics
in Engineering

Journal of Solid Mechanics in Engineering

<http://jsme.iaukhsh.ac.ir>



Simulation reinforced microcapsules by carbon nanotubes contained in a self-healing capsule-based materials

Jafar Eskandari Jam^{1*}, Fatemeh Khani², Mahmood Farhadinia³

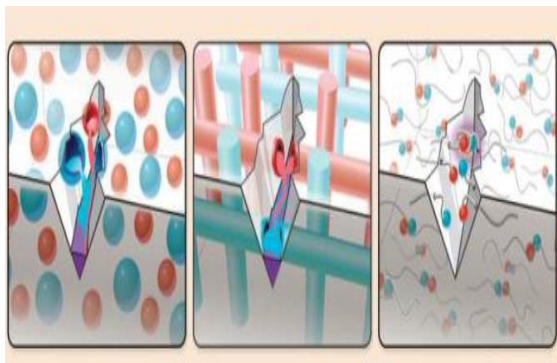
* Corresponding Author: eskandari@mut.ac.ir

Abstract:

Since the composite materials, especially with polymer matrix composite is vulnerable structures to injuries in the form of cracks and fractures Since the composite materials, especially. In recent years, new scientific efforts have been made to create an internal control unit, to be able to act autonomously in composite restorations. The theory is resilient Biologically matched resilient theory of shows, just as the deepest wounds cuts to heal itself, can claim to be all natural substances have the ability to repair its structure. In this paper, the study on the healing properties of the microcapsules contained in the composite capsular base is examined and to investigate the interaction between carbon nanotubes and energy from urea formaldehyde polymer as the base matrix resilient material base in the microcapsules contained in the capsule, the method theory density function. At first the effect of chirality and diameter of the nanotubes was investigated. After that different functional groups are placed on the nanotubes. Finally, the Young's modulus that is based on the strain energy in the elastic deformation range, was calculated.

Key words:

Self-healing,
Density functional theory,
Microcapsules,
Carbon nanotube,
Ureaformaldehyd.



شکل (۱) دسته‌بندی روش‌های خودترمیمی [۷].

هر یک از این دیدگاه‌ها از نظر مکانیزم ترمیم در حین ایجاد آسیب متفاوت هستند. دسته‌ی اول مواد پایه کپسولی می‌باشند. در این مواد میکروکپسول‌ها به صورت یکنواخت درون ماتریس پلیمری جاسازی می‌شوند. تا زمانی که به دلیل فشار، ضربه و یا تنش‌های مکانیکی، شکافی ایجاد شود در این زمان نزدیک‌ترین کپسول در معرض شکاف، در اثر برخورد انرژی گسیختگی شکاف پاره می‌شود و عامل ترمیم رها شده و فرآیند ترمیم آغاز می‌گردد [۸].

در روش ترمیم مویرگی، موادی که به عنوان عامل ترمیم به کار می‌روند در شبکه‌هایی به صورت کانال‌های مویرگی و توخالی به صورت موئینه قرار می‌گیرند. این شبکه‌ها به صورت اتصالات داخلی در درون ماده باقی می‌مانند. در زمان ایجاد آسیب، مواد خودترمیم موجود در این اتصالات آزاد می‌شوند. در نتیجه عمل ترمیم انجام می‌گیرد [۹].

دسته سوم موادی هستند که به صورت ذاتی توان ترمیم خود را دارند. بنابراین دیگر نیاز نیست در داخل آن‌ها عامل ترمیم تعبیه شود. این مواد با استناد به تحرک زنجیره و ایجاد پیوندهای شبکه‌ای، پلیمریزاسیون بازگشت‌پذیر، ذوب فازهای ترموپلاستیک، پیوندهای هیدروژنی و فعل و انفعالات یونی، خودترمیمی را درون سیستم راه‌اندازی می‌کنند. به دلیل بازگشت‌پذیر بودن هر یک از این واکنش‌ها، توان چندین بار ترمیم در این مواد وجود دارد [۱۰].

در این مقاله مواد خودترمیم پایه کپسولی مورد تحقیق قرار گرفته است. مواد خودترمیم پایه کپسولی برای بسیاری از

۱- مقدمه

امروزه کامپوزیت‌ها به خاطر پایین بودن وزن مخصوص، نسبت استحکام به وزن (استحکام ویژه) و نسبت مدول به وزن (مدول ویژه) مناسب به طور مشخصی برتر از مواد فلزی می‌باشند. به همین خاطر کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف به عنوان یک گروه اصلی از مواد مهندسی شناخته شده‌اند که در بسیاری کاربردهایی که کاهش وزن سازه اهمیت دارد، مانند صنایع هوایی، شیمیایی و غیره می‌تواند جانشین فلزات شوند.

کامپوزیت‌ها ساختارهای آسیب‌پذیری نسبت به صدمات ایجاد شده در فرم ترک و شکستگی هستند. این آسیب‌ها در ساختارهای پلیمری و به تبع آن کامپوزیت‌های پلیمری ممکن است در مقیاس‌های طولی مختلف ظاهر شوند. همچنین از آن‌جا که کامپوزیت‌ها معمولاً برای کاربرد، در ساختارهایی تحت بارگذاری فشاری مورد استفاده قرار می‌گیرند ترک‌های ذکر شده در مقیاس‌های میلی‌متری، میکرومتری و حتی نانومتری در تجمیع، نواقص موثری را در بدنه ایجاد کرده و در نهایت منجر به تخریب ساختار می‌گردند.

از این رو امروزه تحقیقات علمی در جهت شناخت و ساخت موادی است که توان ترمیم ساختار خود را داشته باشند. این مواد امروزه با عنوان مواد خود ترمیم شناخته می‌شوند. مواد خودترمیم یک مسیر نوین را در جهت ایمن‌تر بودن، بادوام‌تر بودن، و صرفه‌مندی برای ما ایجاد می‌کنند. آن‌چه قابل تاکید است؛ این است که پایه تفکر و خلق مواد خودترمیم قانون طبیعت، بیولوژیک مواد طبیعی بود که پشتوانه ساخت مواد غیرزنده اما توانمند به ترمیم خود گردید [۶-۱].

مواد خودترمیم به طور کلی همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شوند:

- ۱- مواد پایه کپسولی ۲- مدل مویرگی ۳- مواد ذاتا خودترمیم

نانولوله‌ها انجام پذیرفته است. اما مطالعات در محدوده‌ی اتمی و به صورت شبیه‌سازی برای میکروکپسول‌های حاوی نانولوله‌های کربنی هنوز به صورت فراگیر انجام نشده است. شیوه‌های تئوریک مدنظر برای بررسی‌های اتمی از جمله مکانیک مولکولی کلاسیک^۱ (MM)، دینامیک مولکولی^۲ (MD) و روش‌های مکانیکی کوانتوم آب. اینیشیو (روش-های اولیه‌ی مکانیک کوانتوم) است. این شیوه‌ها برای بررسی پیوندهای فصل‌مشترکی سیستم‌های پلیمر کامپوزیت/نانولوله‌های کربنی مفیدند [۱۶-۱۴].

شیوه‌ی مکانیک کوانتوم آب. اینیشیو به دسته‌های تئوری هارتری-فوک (H-F) و روش تئوری تابع چگالی (DFT) تقسیم بندی می‌شود که در این میان روش دقیق‌تر، روش DFT است.

بنابراین برای نانولوله‌های کربنی و نانوکامپوزیت پایه پلیمر اوره‌فرمالدهید نیز می‌توان بررسی‌های خاص را انجام داد و خواص تئوریک را در حیطه‌ی اتمی به دست آورد.

در سال ۲۰۱۲ زمین‌پیمایا و میرعباس‌زاده [۱۷] تأثیر کایرالیته، شعاع و دما را در برهم‌کنش بین نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و سه‌گونه‌ی پلیمری مخلوط شده محاسبه کردند. نتایج محاسبات آن‌ها نشان داد که برهم‌کنش بین نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای مخلوط شده وابسته به کایرالیته و شعاع نانولوله است اما به دمای عملیات وابسته نیست. همچنین زی و همکارانش [۱۸] در مورد جذب فیزیکی رزین‌های فلوروکربن روی نانولوله‌های کربنی مطالعه کردند. تأثیر فاکتورهای مختلف نانولوله‌های کربنی در این بررسی‌ها مدنظر قرار گرفت و تنها تأثیر شعاع و نقش ویژه‌ی آن بر روی خواص مشخص گردید. همچنین گو و همکارانش [۱۹] انرژی برهم‌کنش فصل‌مشترک نانولوله

کاربردهای تحت تنش فشاری مواد کامپوزیتی پیشنهاد می‌شوند. در سنتز این مواد بیشتر از روش احتباس هسته در طی فرایند پلیمریزاسیون در جای جداره پوسته استفاده می‌شود. در اصل عامل ترمیم در جریان اختلاط مکانیکی در یک جداره کامپوزیتی گیر می‌افتد. این مواد تا زمان مورد نظر یعنی ایجاد شکاف در کامپوزیت می‌بایستی در جداره کپسول شرایط اولیه خود را حفظ کند. این خود چالش بزرگی است، چرا که ماده داخلی ممکن است از جداره کپسول نشت کند و به مرور زمان از آن خارج شود. بنابراین خواص میکروکپسول‌ها به شرایط تهیه و آماده‌سازی بسیار حساس است. در واقع آماده‌سازی میکروکپسول‌ها با خواص مطلوب برای تولید یک نانوکامپوزیت خودترمیم لازم است. میکروکپسول‌های حاوی مواد خودترمیم با مورفولوژی اصلاح شده و مقاومت حرارتی بالا و خواص مکانیکی مطلوب به تنهایی با اختلاط اوره و فرمالدهید به عنوان ماده جداره امکان پذیر نیست. چرا که این مواد بدون افزودن نانوذرات دارای خواص حرارتی مطلوب نیستند و مقاومت مکانیکی ویژه‌ای نیز از خود نشان نمی‌دهند. به همین منظور نانولوله‌های کربنی به جدار میکروکپسول‌ها اضافه می‌گردد.

از آن جهت که چالش اساسی برای پلیمر کامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربنی پیوندهای فصل‌مشترک بین نانولوله‌ها و ماتریس پلیمری پایه است. همچنین این پیوندها راندمان انتقال بار را از ماتریس پایه به نانولوله مشخص می‌کند [۱۱]، این یک امر شناخته شده است که پیوند شیمیایی قوی بین نانولوله‌ها و ماتریس پلیمری می‌تواند در بارگذاری‌های سنگین فشاری، نیروی وارد بر ساختار پلیمری، را از مولکول‌های پلیمر به نانوذره منتقل کند. از آن‌جا که استحکام بالای نانولوله‌های کربنی امروز کاملاً شناخته شده است، این انتقال نیرو می‌تواند توان ماده‌ی کامپوزیتی را به مقدار بیشینه برساند [۱۳-۱۲].

بنابراین با افزایش نانولوله‌ها، افزایش استحکام کامپوزیت پایه کاملاً محرز خواهد شد. در شیوه‌های آزمایشگاهی، مطالعات کافی بر روی خواص مختلف نانوکامپوزیت‌ها و

¹ Classic molecular mechanics

² Molecular dynamics

به دلیل این که معمولاً نانولوله‌های کربنی به سبب نیروهای واندروالسی به صورت توده‌ای در کنار هم قرار می‌گیرند، توزیع آن‌ها در ماتریس پلیمری بسیار مشکل است. به علاوه با وجود خواص مکانیکی فوق‌العاده خود نانوذرات، تأثیر شگرف و خاص روی خواص مکانیکی و مدول میکروکپسول‌ها ایجاد نمی‌شود. دلیل این امر پیوندهای ضعیف بین نانولوله‌های کربنی و ماتریس پلیمری پایه است. یکی دیگر از دلایل عدم تأثیر در خواص مکانیکی، عدم توزیع یکنواخت نانولوله‌ها بین مولکول‌های پلیمر است.

بنابراین چالش اصلی برای بهبود کیفیت نانوکامپوزیت‌های خودترمیم پایه کپسولی بررسی نانولوله‌های کربنی به صورت منفرد در ماتریس پلیمری اوره‌فرمالدهید، برای دست‌یابی به توزیع یکنواخت و هم‌راستاسازی مولکولی است؛ تا به برهم‌کنش‌های فصل‌مشترکی مناسب دست یابیم. این تنها راه برای بهبود انتقال نیرو از ماتریس پلیمری به نانولوله‌ی کربنی و در نتیجه بهره‌گیری از خواص مکانیکی فوق‌العاده‌ی نانولوله‌های کربنی می‌باشد.

۲- مدل سازی

۲-۱- نظریه‌های کوانتومی

در سال‌های اخیر، مدل‌سازی مولکولی، به ابزاری مهم برای تخمین خواص فیزیکی مواد مانند خواص الاستیک، ساختار اتمی، فرکانس‌های ارتعاشی و بسیاری از خواص دیگر، تبدیل شده است. مدل‌سازی مولکولی ترکیبی ناپیوسته را برای مواد در نظر می‌گیرد، که این فرض روش را برای مطالعه‌ی برهم‌کنش‌های بین اتمی در مقیاس طولی نانومتر، بسیار قدرتمند می‌سازد.

نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر سیستم‌های فیزیکی هستند. اما محدودیت اصلی آن‌ها این است که تنها مسئله‌های تک ذره‌ای و دو ذره‌ای در این چارچوب‌ها دارای حل تحلیلی دقیق هستند و برای بررسی سیستم‌های بیش از دو ذره در حالت کلی باید از نظریه‌ها و تقریب‌های توسعه یافته و

های کربنی و پلیمر اپوکسی را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که مقدار انرژی حاصل از این برهم‌کنش برابر $0/1 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{molA}^2} \right)$ می‌باشد. تمام مطالعات ذکر شده در قسمت فوق به شیوه‌ی MD انجام پذیرفته بود که در میدان‌های نیروی متفاوت برای بررسی برهم‌کنش‌ها محاسبه شده بودند.

در شیوه‌ی MD بررسی‌های گوناگونی در زمینه‌ی پیوندهای فصل‌مشترکی و استحکام برشی نانولوله کربنی و ماتریس‌های پلیمر (نانوکامپوزیت‌های پلیمری) انجام شده است.

یانگ و همکارانش [۲۰]، برهم‌کنش‌های بین SWNT‌ها و پلی‌استایرن/پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن را به شیوه‌ی MD انجام داده‌اند. نتایج آن‌ها نشان می‌داد که ساختار مونومری نقش بسیار حساسی را در تعیین استحکام برهم‌کنش بین SWNT و پلیمر ایفا می‌کند. گو و همکارانش [۲۱] نیز نشان دادند که پیوندهای فصل‌مشترکی SWNT‌های تقویت کننده ماتریس اپوکسی چه تأثیری بر خواص استحکامی کامپوزیت حاصله دارند. میزان استحکام به دست آمده در تحقیقات آن‌ها به شیوه‌ی MD برابر با ۷۵ Mpa بود. از طرفی لیاوو و لی [۲۲] نیز تأثیر مونومر پلی‌استایرن بر روی مشخصات مکانیکی و الکتریکی نانولوله‌های کربنی را به روش MM مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که انرژی پیوند بین فیبر و پلی‌استایرن از ۰/۴۱ eV برای یک مونومر منفرد به ۰/۲۲ eV برای یک زنجیره‌ی ۸۰ مونومری افزایش می‌یابد. آن‌ها استحکام پیوندی فصل‌مشترک پلی‌استایرن/نانولوله‌ی کربنی تک‌جداره را به صورت تقریبی ۱۶۰ Mpa به دست آوردند که بیشتر از مقدار معمول برای سایر کامپوزیت‌های پلیمری/نانولوله‌ی کربنی است.

با توجه به اینکه مطالعات ذکر شده چسبندگی بین نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای پایه‌ی کامپوزیت را به طور کلی در حالت جذب فیزیکی مطرح می‌کند، وابستگی آن‌ها را به نیروهای برهم‌کنش ضعیف واندروالس نشان می‌دهد.

نیز نانوساختارها را شبیه‌سازی کرده و بسیاری از خصوصیات فیزیکی و مکانیکی آن‌ها را پیشگویی کرد.

توضیحات جامع و کافی در رابطه با نظریه تابعی چگالی و رهیافت‌های ساده‌سازی آن در پیوست ارائه شده است.

۲-۲ - نرم‌افزار WIEN2K

بسته نرم‌افزاری WIEN2k یک برنامه محاسباتی نوشته شده به زبان فورترن تحت سیستم عامل لینوکس است. این برنامه در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) نوشته شده و مبنای محاسبات آن موج تخت بهبود یافته خطی (LAPW) است. WIEN2k در راستای محاسبات ساختار الکترونیکی و شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی مولکول‌ها و جامدات مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی منجر به ایجاد مجموعه پایه عددی و ثابتی می‌گردد که در راستای بهبود نتایج، می‌توان شرط قطبی بودن اوربیتال‌ها و چند زتا را نیز لحاظ کرد. تقریب موردنیاز برای دستیابی به تابعیت تبادل-همبستگی در حل معادلات کوهن-شم، با استفاده از تقریب چگالی موضعی (LDA) و یا تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) اعمال می‌گردد (مراجعه به پیوست).

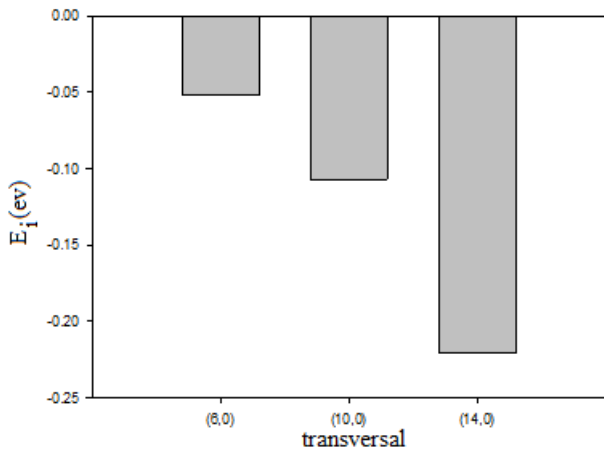
برای انجام مدل‌سازی به کمک این نرم‌افزار در ابتدا باید تعداد اتم‌های غیر معادل مشخص گردد. پس از آن نوع شبکه، که به عنوان مثال برای نانولوله‌ی کربنی H^1 می‌باشد. در ادامه پارامترهای شبکه بر حسب آنگستروم وارد می‌گردد. سپس اطلاعات مربوط به مختصات هر یک از اتم‌ها به نرم‌افزار داده می‌شود. در آخر با مشخص کردن تعداد اتم‌ها در ساختار، نرم‌افزار ساختار مورد نظر را ترسیم می‌کند.

به کمک ساختار ارائه شده و با استفاده از نرم‌افزار می‌توان اطلاعات زیر را برای سیستم موردنظر به دست آورد:

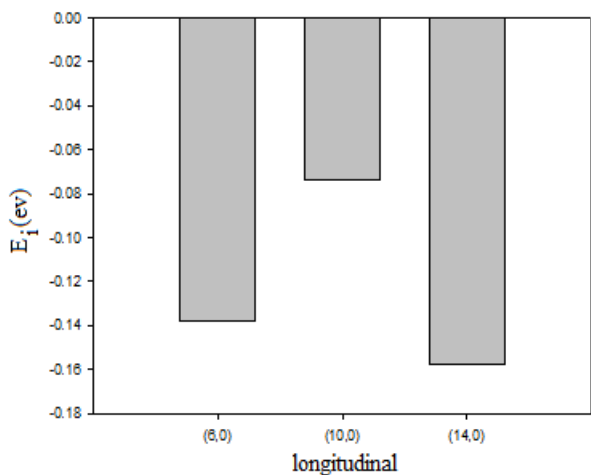
روش‌های محاسباتی استفاده نمود. برای حل مسائل بس‌ذره ای مولکولی و جامدات روش‌های متعددی به وجود آمده است. از آن جمله به روش‌های هارتری و هارتری-فوک می‌توان اشاره نمود. اساس این دو روش قضیه وردش برای پیدا کردن انرژی حالت پایه و تابع حالت پایه است. در این دو روش چون شکل خاصی برای تابع حالت پایه در نظر می‌گیریم، در نهایت تابع حالت پایه و انرژی پایه با تقریب به دست می‌آید. ثابت شده است که این دو روش در حل مسائل اتمی و مولکولی کارایی خوبی دارند ولی برای جامدات چندان مناسب نیستند. بنابراین از این دو روش در شیمی کوانتومی استفاده زیادی می‌شود. چون هدف ما در اینجا حل مسائل جامدات است، توضیح بیشتری در مورد این دو روش نمی‌دهیم. برای حل مسائل بس‌ذره‌ای انواع دیگری از روش‌ها وجود دارد، که به جای تابع حالت پایه از چگالی الکترونی استفاده می‌کنند. در این روش‌ها چگالی الکترونی در حالت پایه دستگاه محاسبه می‌شود. با استفاده از چگالی الکترونی خواص دستگاه از جمله انرژی حالت پایه دستگاه محاسبه می‌شود. از جمله این روش‌ها به روش توماس-فرمی و نظریه تابعی چگالی می‌توان اشاره نمود. ثابت شده است که روش نظریه تابعی چگالی در حل مسائل جامدات بسیار قدرتمند است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کان-شم منجر به یک توصیف تک‌ذره‌ای از سیستم‌های بس‌ذره‌ای می‌شود که تاثیر به‌سزایی در ساده‌سازی محاسبات آن‌ها دارد. به همین دلیل امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها که جزء مسائل اساسی فیزیک ماده چگال است، قرار گرفته است [۲۳].

بسته نرم‌افزاری WIEN2K امکان انجام محاسبات ساختار الکترونی جامدات را با استفاده از نظریه تابعی چگالی فراهم می‌آورد. این نرم‌افزار بر مبنای روش موج تخت تقویت شده خطی یا پتانسیل کامل (FP-LAPW) است، که یکی از دقیق‌ترین روش‌ها برای محاسبه ساختار نواری به شمار می‌آید. با استفاده از این نرم‌افزار می‌توان ساختارهای بلوری و

¹ Hexagonal



شکل (۲) تاثیر شعاع نانولوله بر انرژی برهم کنش بین نانولوله و اوره فرمالدهید در جهت جذب قطری.



شکل (۳) تاثیر شعاع نانولوله بر انرژی برهم کنش بین نانولوله و اوره فرمالدهید در جهت جذب طولی.

آرایش فضایی بهینه و فاصله تعادلی مربوط به مونومر اوره- فرمالدهید نزدیک شونده به دیواره‌ی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره بدون نقص با کایرالیته زیگراگک تحت آرایش فضایی مطلوب در شکل (۴) نشان داده شده است.

۱- انرژی‌های جزی و کلی

۲- نیروهای اتمی

۳- بررسی اثر فشار

۴- بار مولیکن

۵- چگالی بار الکترونی

۶- خواص اپتیکی

۷- محاسبه خواص الاستیسیته

۸- چگالی حالت اوربیتالی و موضعی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر قطر و کایرالیته نانولوله‌های کربنی در تعامل با اوره فرمالدهید

در ابتدا تاثیر قطر نانولوله‌ها کربنی در جذب پلیمر اوره- فرمالدهید، به کمک محاسبات DFT بر روی سیستم‌هایی شامل مونومر اوره فرمالدهید و سه نوع نانولوله‌ی کربنی $(6,0)$ ، $(10,0)$ ، $(14,0)$ با قطرهای مختلف $(A \approx 10/883^\circ)$ ، $7/774$ ، $4/664$ و طول ثابت $20/44$ آنگستروم بررسی می‌گردد. از این جهت مونومر اوره فرمالدهید در راستای طولی و قطری به نانولوله نزدیک می‌شود. چرا که برطبق محاسبات صورت گرفته انرژی برهم کنش مونومر اوره فرمالدهید نزدیک شونده به جداره‌ی نانولوله‌های کربنی با کایرالیته و قطرهای ذکر شده متفاوت خواهد بود.

انرژی برهم کنش بهینه برای جذب مونومر اوره فرمالدهید بر روی سطح نانولوله‌های کربنی در دو جهت قطری و طولی در شکل‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است.

جدول (۱) انرژی‌های برهم‌کنش و فواصل تعادلی بین نزدیک‌ترین اتم اوره‌فرمالدهید و اتم کربن نانولوله‌ی کربنی.

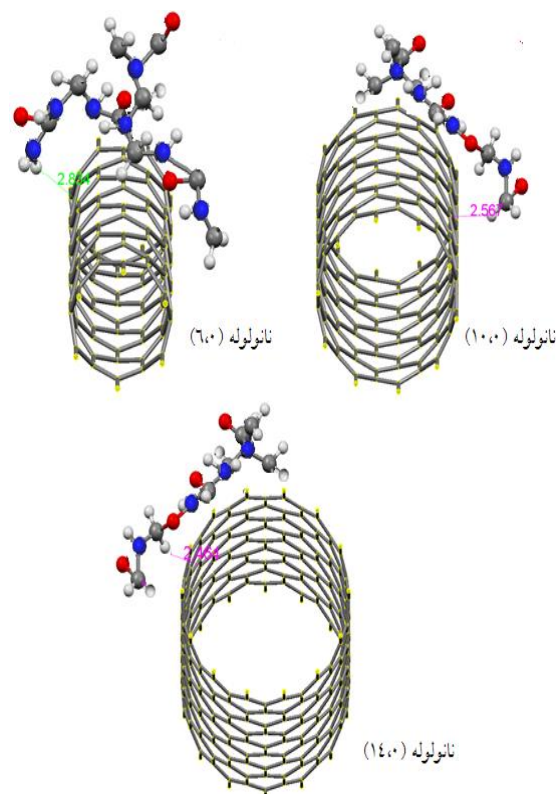
System	$d(^{\circ}A)$	$E_i (ev)$
UFC/(14,0)SWCNT-transversal	۲/۲۵۴	-۰/۲۰۱
UFC/(14,0)SWCNT-longitudinal	۲/۴۹۱	-۰/۱۴۲
UFC/(4,4)SWCNT-transversal	۲/۳۵۳	-۰/۱۵۳
UFC/(4,4)SWCNT-longitudinal	۲/۵۳۲	-۰/۱۱۴

مقادیر مربوط به انرژی‌های برهم‌کنش و فواصل تعادلی بین نزدیک‌ترین اتم اوره‌فرمالدهید و اتم کربن نانولوله‌ی کربنی در جدول (۱) نشان می‌دهد که، نانولوله‌ی کربنی زیگزاک (۱۴،۰) دارای انرژی برهم‌کنش بیشتر می‌باشد. بنابراین این نانولوله هم از نظر قطر و هم نوع نانولوله‌ها در تعامل با پلیمر اوره‌فرمالدهید دارای پایداری بیشتری می‌باشد.

۳-۲- میزان دانسیته‌ی موضعی یا DOS

با توجه به نتایج بدست آمده در قسمت قبل در این جا با محاسبه DOS، مونومر اوره‌فرمالدهید در سطح نانولوله‌ی کربنی تک‌جداره (۱۴،۰) وضوح بیشتر ساختار الکترونیکی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

شکل (۵) DOS مربوط به نانولوله‌ی کربنی، سیستم نانولوله‌ی کربنی (۱۴،۰) به همراه پلیمر اوره‌فرمالدهید و مونومر اوره‌فرمالدهید جذب شده را نشان می‌دهد. تراز فرمی (E_f) نیز در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل (۴) فاصله تعادلی بین نانولوله‌های کربنی و اوره فرمالدهید.

بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان محاسبه کرد که تأثیر ناحیه‌ی تماس به ترتیب بین مونومر اوره فرمالدهید و نانولوله‌های کربنی (۱۴،۰) بیشتر از نانولوله‌های کربنی (۶،۰) و پس از آن نانولوله‌های کربنی (۱۰،۰) است.

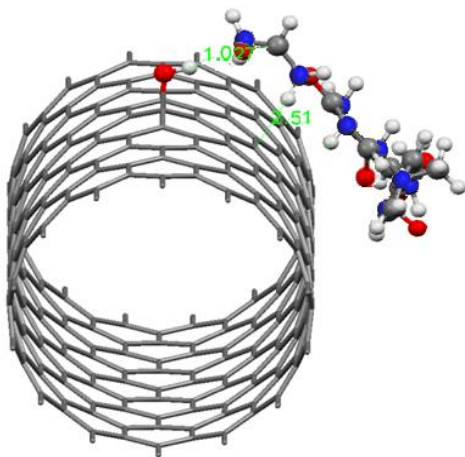
نتایج بدست آمده نشان می‌دهد؛ سیستم نانولوله‌ی کربنی (۱۴،۰) به همراه پلیمر اوره‌فرمالدهید دارای E_i بزرگ‌تر و فاصله تعادلی کوچکتر نسبت به سایر سیستم‌های بررسی شده هستند. بنابراین در میان این سه نانولوله در تعامل با پلیمر اوره‌فرمالدهید موفق‌تر عمل خواهد کرد.

در ادامه برای بررسی تاثیر نوع نانولوله‌ها دو نوع نانولوله-کربنی (۴،۴) و (۱۴،۰) با طول ثابت ۲۰/۴۴ آنگستروم مورد بررسی قرار خواهد گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱) ارائه شده است.

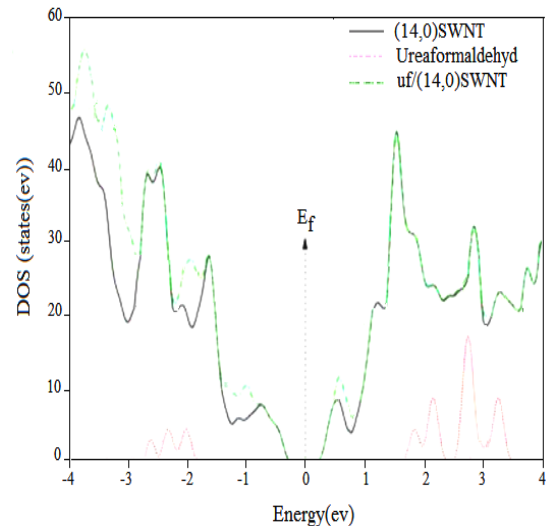
به دلیل ضعیف بودن جذب بین مونومر بر روی نانولوله‌های کربنی با شرایط اولیه تولید، تحقیقاتی در جهت قوی‌تر نمودن جذب صورت پذیرفته است. یکی از این روش‌ها جذب مونومر اوره فرمالدهید بر روی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده می‌باشد [۲۴]. در کل گروه‌های عاملی مانند گروه اسید کربوکسیلیک (-COOH)، هیدروکسیل (-OH) و یا گروه‌های آمین (-NH₂) در خلال فرایند اصلاح سطحی روی نانولوله‌های کربنی قرار می‌گیرند.

در این مقاله دو نوع گروه عاملی (-OH) و (-NH₂) در سطح نانولوله کربنی (۱۴،۰) در تعامل با اوره فرمالدهید مورد بررسی قرار می‌گیرد. در اینجا مونومر اوره فرمالدهید به گونه‌ای به نانولوله کربنی نزدیک می‌شود که اتم O اوره- فرمالدهید به اتم H گروه عاملی روی نانولوله نزدیک شود.

میزان فاصله تعادلی بین مونومر اوره فرمالدهید و نانولوله- کربنی عامل‌دار شده در شکل‌های (۶) و (۷) قابل مشاهده است.



شکل (۶) فاصله تعادلی بین نانولوله کربنی عامل‌دار با گروه عاملی -OH و اوره فرمالدهید.



شکل (۵) DOS مربوط به نانولوله کربنی اولیه، سیستم نانولوله-کربنی (۱۴،۰) به همراه پلیمر اوره فرمالدهید و مونومر اوره فرمالدهید جذب شده.

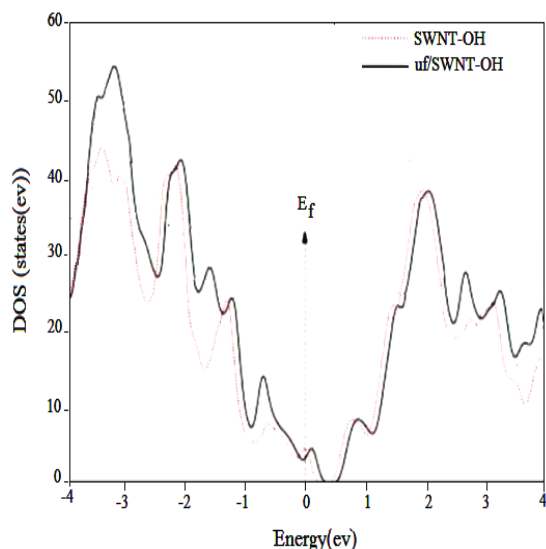
برای سیستم نانولوله کربنی (۱۴،۰) اوره فرمالدهید، جذب مونومر اوره فرمالدهید روی سطح تأثیری بر DOS نزدیک به تراز فرمی ندارد و DOS ترکیب ایجاد شده (سیستم) تقریباً منطبق با DOS نانولوله کربنی است. بنابراین برهم-کنش بین مونومر اوره فرمالدهید و نانولوله کربنی ضعیف است.

همچنین، می‌توان بار خالص منتقل شده از نانولوله کربنی به مونومر را با استفاده از آنالیز بار مولیکن محاسبه نمود. بررسی‌ها نشان می‌دهد بار ۰/۲۲ الکترون از مونومر اوره-فرمالدهید به نانولوله کربنی در سیستم نانولوله کربنی (۱۴،۰) و اوره فرمالدهید انتقال می‌یابد.

این نتایج نشان می‌دهد؛ برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی بین نانولوله کربنی و مونومر اوره فرمالدهید اتفاق می‌افتد و موجب جذب فیزیکی مونومر اوره فرمالدهید بر روی نانولوله کربنی می‌شود. از این روی در ادامه تلاش می‌شود با عامل-دار نمودن سطح نانولوله برهم‌کنش بین نانولوله و پلیمر را قوی‌تر نمود.

۳-۳- مونومر اوره فرمالدهید و نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده

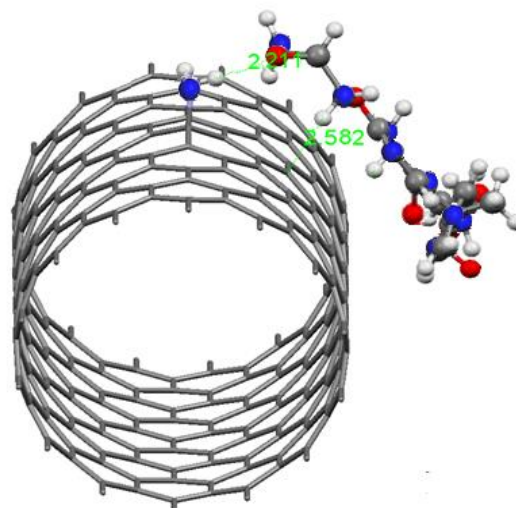
باتوجه به میزان بار 0.3 الکترون که از اوره‌فرمالدهید به SWNT-OH منتقل شده است. پیوندهای قوی‌تری بین SWNT-OH و اوره‌فرمالدهید نسبت به سیستم SWNT و اوره‌فرمالدهید صورت می‌پذیرد.



شکل (۸) DOS سیستم SWNT-OH، قبل و بعد از جذب مونومر اوره‌فرمالدهید بر روی نانولوله‌ی کربنی عامل‌دار شده.

۳-۴- تاثیر جذب مونومر اوره‌فرمالدهید بر مدول یانگ نانولوله‌های کربنی

در این بخش به بررسی تأثیر مونومر اوره‌فرمالدهید بر ثابت الاستیک SWNT، به صورت (۱) بدون نقص و (۲) عامل‌دار شده با OH) با استفاده از محاسبات DFT می‌پردازیم. برای به‌دست آوردن مدول یانگ نانولوله‌های کربنی و سیستم اوره‌فرمالدهید/SWNT در جهت محوری باید نانولوله کمی فشرده یا کشیده شود. در این حالت انرژی کرنش برای هر مقدار کرنش محاسبه می‌گردد. هر گام افزایشی در این مدل‌سازی برابر 0.07 \AA در نظر گرفته شده است. شکل (۹) نشان می‌دهد که تغییر در انرژی کرنشی SWNT بدون نقص و سیستم اوره‌فرمالدهید/SWNT به عنوان تابعی از کرنش به کار رفته شده در محدوده‌ی هارمونیک تغییر می‌کند.



شکل (۷) فاصله تعادلی بین نانولوله کربنی عامل‌دار با گروه عاملی -NH₂ و اوره‌فرمالدهید.

انرژی برهم‌کنش بین نانولوله کربنی عامل‌دار شده با گروه‌های عاملی -OH و -NH₂ با مونومر اوره‌فرمالدهید به صورت تقریبی به ترتیب برابر -0.41 eV و -0.38 eV است.

بنابراین مقایسه مقادیر انرژی برهم‌کنش و فاصله تعادلی بین نانولوله عامل‌دار شده و مونومر اوره‌فرمالدهید برای دو سیستم اوره‌فرمالدهید/SWNT-OH و اوره‌فرمالدهید/SWNT-NH₂ نشان می‌دهد، سیستم اوره‌فرمالدهید/SWNT-OH به علت داشتن فاصله تعادلی و انرژی برهم‌کنش بیشتر دارای پایداری بیشتری می‌باشد. این نشان می‌دهد گروه عاملی OH چسبندگی بهتری را بین نانولوله‌ی کربنی و اوره‌فرمالدهید ایجاد می‌کند. در ضمن انرژی برهم‌کنش بین اوره‌فرمالدهید و SWNT-OH بیش از مقدار مربوط به نانولوله‌ی کربنی بدون عامل است.

در ادامه DOS سیستم SWNT-OH، قبل و بعد از جذب مونومر اوره‌فرمالدهید بر روی نانولوله‌ی کربنی عامل‌دار شده محاسبه می‌گردد.

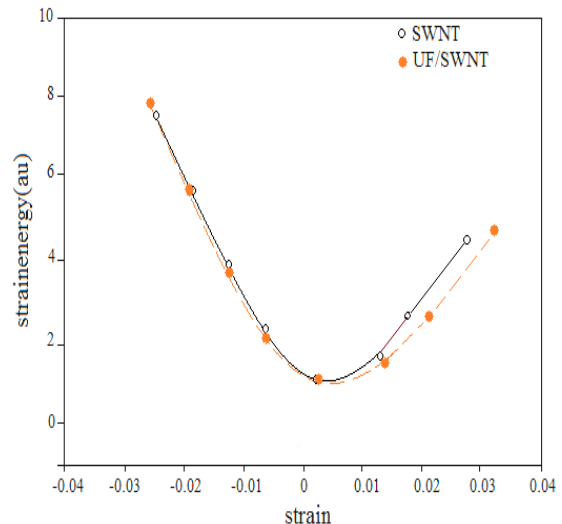
همانطور که در شکل (۸) نشان داده شده DOS سیستم اوره‌فرمالدهید/SWNT-OH نسبت به SWNT-OH به میزان اندکی به سمت راست حرکت داشته است. همچنین

کاهش می‌یابد. برای حالت عامل‌دار شده نیز به میزان ۲۸GPa پس از جذب فیزیکی اوره‌فرمالدهید کاهش مشاهده می‌شود. این رفتار به دلیل افزایش چسبندگی بین مونومر اوره‌فرمالدهید و نانولوله است. اما می‌توان از تأثیر جذب فیزیکی اوره‌فرمالدهید بر روی نسبت پواسون نانولوله‌ها صرف نظر کرد زیرا برای تمام سیستم‌های مذکور نسبت پواسون در محدوده‌ی ۰/۱۶ است. در کل انرژی پیوند بین نانولوله در حالت عامل‌دار آن هم با گروه عاملی -OH بیش از سایر موارد ذکر شده است اما محدوده‌ی انرژی جذب هم‌چنان در محدوده‌ی جذب فیزیکی باقی می‌ماند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق مطالعات DFT برای بررسی برهم‌کنش مونومر اوره‌فرمالدهید با نانولوله‌های کربنی با دو نوع کایرالیته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی‌ها عبارت است از:

- ۱- جذب مونومر اوره‌فرمالدهید بر روی سطح نانولوله‌های کربنی (۱۰،۰) و (۱۴،۰) در جهت قطری دارای پایداری بیشتری هستند. این در صورتی است که برای نانولوله‌های کربنی (۶،۰) راستای طولی آرایش فضایی پایداری را به سیستم ارائه می‌دهد.
- ۲- تأثیر ناحیه‌ی تماس به ترتیب بین مونومر اوره‌فرمالدهید و نانولوله‌های کربنی (۱۴،۰) بیشتر از نانولوله‌های کربنی (۶،۰) و پس از آن نانولوله‌های کربنی (۱۰،۰) است.
- ۳- تأثیر نوع نانولوله نشان می‌دهد که پایداری جذب برای نانولوله (۱۴،۰) زیگزاک بیشتر از نانولوله (۴،۴) آرمیچر است.
- ۴- نمودار DOS بدست آمده نشان می‌دهد، برهم‌کنش بین مونومر اوره‌فرمالدهید و نانولوله کربنی غیر کووالانسی می‌باشد.



شکل (۹) تغییر در انرژی کرنشی SWNT و سیستم اوره‌فرمالدهید/SWNT به عنوان تابعی از کرنش.

برای به دست آوردن مقدار مدول یانگ، مشتق دوم انرژی کرنشی نسبت به کرنش باید محاسبه گردد. به این ترتیب مدول یانگ توسط رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E_s}{\partial \varepsilon^2} \right) \quad (1)$$

که در آن E_s انرژی کرنش و ε کرنش (جابه جایی) محوری و V_0 حجم تعادلی سیستم است. نسبت پواسون نیز به صورت نسبت کرنش تراگذر ε_{trans} به کرنش محوری ε_{axial} به دست می‌آید:

$$\nu = \frac{-\varepsilon_{trans}}{\varepsilon_{axial}} \quad (2)$$

که در آن علامت منفی بیانگر فشردگی است. میزان مدول یانگ محاسبه شده برای SWNT بدون نقص برابر ۹۸۹GPa و برای SWNT-OH برابر ۹۸۳GPa است. مدول یانگ نانولوله‌های مذکور پس از جذب فیزیکی مونومر اوره‌فرمالدهید به ۹۲۲GPa برای حالت SWNT بدون نقص و ۹۵۵GPa برای SWNT-OH کاهش می‌یابد. برای SWNT بدون نقص مدول یانگ ۶۷GPa

بدون قطبش اسپینی معادلات چگالی حالت پایه که حاصل جمع یعنی چگال الکترون‌ها با اسپین بالا و چگالی الکترون‌ها با اسپین پایین است را می‌دهد. اما در فرمول‌بندی قطبش اسپینی، چگالی‌ها به صورت مجزا به دست می‌آید. ادامه این متن فرمول‌بندی بدون قطبش اسپینی را اثبات می‌کنیم و جزئیات آن را توضیح می‌دهیم.

فرمول‌بندی نظریه تابعی چگالی در حالت بدون قطبش اسپینی

یک جامد بلوری تجمعی از اتم‌هاست که به طور منظم در نقاط شبکه‌ای قرار گرفته‌اند. هنگامی که اتم‌ها به طور منظم در نقاط شبکه‌ای قرار گیرند. ابرهای الکترونی هر اتم با یکدیگر هم‌پوشانی می‌کنند. بنابراین رفتار یک جامد با رفتار یک اتم منزوی تفاوت دارد. در واقع دو اتم هنگامی که کاملاً از یکدیگر جدا باشند توابع موج الکترونی هیچ برهم‌کنشی با هم ندارند. با کوچک شدن فاصله بین دو اتم، توابع موج شروع به هم‌پوشانی می‌کنند. بنابر اصل طرد پائولی در یک سیستم با برهم‌کنش معین هیچ دو الکترونی نمی‌توانند دارای حالت کوانتومی یکسان باشند. پس باید ترازهای انرژی مجزا از اتم‌های منفرد به ترازهای جدید متعلق به هر دو اتم تقسیم شوند. الکترون‌ها در جامدات به انرژی‌های معینی محدود شده و مجاز به قرار گرفتن در انرژی‌های دیگر نیستند. یک جامد از ذراتی سنگین با بار مثبت به نام یون و ذراتی سبک‌تر با بار منفی به نام الکترون تشکیل شده است. اگر جامدی را در نظر بگیریم که دارای N هسته باشد با یک مسئله $N+NZ$ ذره بابرهم‌کنش‌های الکترومغناطیسی سروکار داریم در واقع هنگامی که اتم‌های زیادی به هم-جوش خورده و یک جامد را پدید می‌آورند اتم‌های منفرد توسط نیروهای بین اتمی یا پیوندها کنار هم نگه‌داشته می‌شوند و چون اجزا در این جامد بسیار کوچکند و فاصله بین اتم‌ها از مرتبه آنگستروم است، لازم است از مکانیک کوانتومی بهره بگیریم. هامیلتونی دقیق مربوط به یک دستگاه چند جسمی در چارچوب مکانیک کوانتومی غیرنسبیتی زیر توصیف می‌شود:

۵- جذب مونومر اوره‌فرمالدهید بر روی نانولوله‌های عامل‌دار نشان می‌دهد، جذب مونومر اوره-فرمالدهید بر روی نانولوله کربنی عامل‌دار شده با $-OH$ به گونه‌ای مطلوب صورت می‌گیرد. و دارای انرژی برهم‌کنش بیشتر نسبت به نانولوله بدون نقص می‌باشد.

۶- مشاهده می‌شود مدول یانگ در نانولوله‌ی بدون نقص نسبت به نانولوله‌ی عامل‌دار $-OH$ پس از جذب مونومر به میزان بیشتری کاهش می‌یابد.

۵- فهرست علائم

E_i	انرژی برهم‌کنش (ev)
E_s	انرژی کرنش (ev)
E_f	انرژی فرمی (ev)
DFT	تئوری تابع چگالی
DOS	چگالی حالت
ϵ	کرنش
d	فاصله تعادلی بین مونومر اوره‌فرمالدهید و نانولوله کربنی ($^\circ A$)

۶- پیوست‌ها

نظریه تابعی چگالی به عنوان یک روش حل مسائل بس ذره‌ای کوانتومی

در این قسمت هدف ما معرفی نظریه تابعی چگالی برای حل مسائل بس‌ذره‌ای کوانتومی شامل مولکول‌ها و جامدات در حالت پایه دستگاه است.

نظریه تابعی چگالی می‌تواند به شکل بدون قطبش اسپینی و یا شکل با قطبش اسپینی فرمول‌بندی شود. در فرمول‌بندی

رهیافت نسبت به رهیافت تابع موج دارای برتری‌های زیادی برای حل دستگاه بس الکترونی می‌باشد. نخستین روشی که با این رهیافت گسترش یافت روش توماس - فرمی است.

۶-۲-۱- نظریه تابعی چگالی توماس - فرمی (TF)

توماس و فرمی [۲۷] در بررسی کوانتومی دستگاه‌های بس الکترونی، چگالی الکترون‌ها را به عنوان متغیر اساسی به کار بردند و با قید ثابت بودن تعداد ذرات دستگاه و با وردش انرژی بر حسب چگالی، چگالی حالت پایه و انرژی حالت پایه را محاسبه کردند.

وردش انرژی و پتانسیل کامل

پتانسیل کامل، مقدار انرژی است که در اثر اضافه و یا کم شدن ذره به سیستم منتقل می‌شود.

اما این تقریب دارای مشکلاتی بود از قبیل:

۱- چگالی باری که به کمک نظریه توماس - فرمی محاسبه می‌شود در مرکز اتم بینهایت است.

۲- چگالی بار در فاصله دور از مرکز اتم به صورت r^{-6} کاهش می‌یابد در حالی که چگالی واقعی در فاصله‌های دور به صورت نمایی کاهش می‌یابد.

با وجود اشکالات فوق، این نظریه یک الگوی اولیه برای نظریه تابع چگالی به شمار می‌آید. این نظریه به دلیل عدم موفقیت در توجیه بعضی از نتایج تجربی تا سال ۱۹۶۴ مسکوت ماند در حالی که نظریه هارتری - فوک که بر پایه رهیافت اول بنا شده بود گسترش یافت و نتایج تجری را به خوبی توجیه می‌کرد. تا اینکه در سال ۱۹۶۴ هوهنبرگ و کان با ارایه قضایایی در مورد دستگاه‌های الکترونی برهم-کنشی در حالت زمینه مبنای دقیق و محکمی برای نظریه تابعی چگالی بنا کردند.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,\alpha} \frac{-z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (۳)$$

معادله (۳) را می‌توان به صورت زیر خلاصه نویسی کرد:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ki}^e + \hat{H}_{ki}^I + \hat{V}e-e + \hat{V}e-I + \hat{V}I-I \quad (۴)$$

جمله اول در رابطه‌ی (۳) عملگر انرژی جنبشی برای الکترون‌ها و m_e جرم الکترون‌ها در مکان i می‌باشد. جمله دوم عملگر انرژی جنبشی برای هسته‌ها می‌باشد M_α جرم هسته‌ها در مکان R_α است. جمله سوم برهم‌کنش کولمب بین الکترون‌ها و الکترون‌های دیگر است. جمله چهارم برهم-کنش کولمب بین هسته و الکترون‌ها است و جمله‌ی آخر در این رابطه‌ی بالا جمله‌ی برهم‌کنش بین هسته و هسته‌های دیگر است.

در ادامه برای ساده کردن این هامیلتونی از تقریب بورن-اپنهایمر بهره گرفته می‌شود [۲۵]. همچنین برای حل معادله شرودینگر مربوط به الکترون‌ها، رهیافت‌های مختلفی وجود دارد که عبارت است از:

۶-۱-۱- رهیافت تابع موج

۶-۱-۱-۱- روش هارتری - فوک

با اعمال تقریب بورن-اپنهایمر روی هامیلتونی یک دستگاه بس ذره‌ای هامیلتونی ساده‌تر خواهد شد اما باز هم حل چنین هامیلتونی دشوار است. در طول تاریخ روش‌هایی برای کاهش معادله‌ی (۴) به معادله‌ای ساده‌تر مطرح شده است [۲۶].

۶-۲-۱- رهیافت تابعی چگالی

در این رهیافت، چگالی الکترون‌های دستگاه چند الکترونی به عنوان متغیر اساسی در همه محاسبات به کار گرفته می‌شود چگالی $\rho(\vec{r})$ یک کمیت قابل اندازه‌گیری می‌باشد و فقط تابع سه متغیر مکانی است در حالی که تابع موج کمی غیر قابل اندازه‌گیری و تابع 3N متغیر مکانی می‌باشد. لذا این

۶-۳- قضایای هوهنبرگ-کان

روشی که مورد توجه دانشمندان علم فیزیک بوده است با نام نظریه‌ی تابعی چگالی شناخته می‌شود که در سال ۱۹۶۴ بر مبنای دو قضیه اساسی به نام قضایای هوهنبرگ - کان فرمول‌بندی شد. هوهنبرگ و کان با به کار بردن دو قضیه بار دیگر از تابع چگالی به عنوان متغیر اساسی استفاده کردند [۲۸].

قضیه اول: یک تناظر یک به یک بین چگالی حالت پایه یک دستگاه چند جسمی و پتانسیل خارجی وجود دارد. هوهنبرگ - کان در قضیه اول ثابت کردند که چگالی حالت پایه به صورت یکتا هامیلتونی حاکم بر دستگاه بس الکترونی را تعیین می‌کند و با داشتن پتانسیل خارجی چگالی حالت پایه بطور یکتا تعیین می‌شود و متعاقب آن تمام ویژگی‌های دستگاه قابل استخراج است. ارزش اصلی این قضیه این است که به ما اجازه می‌دهد تا هنگام حل دستگاه‌های بس ذره‌ای به جای جستجو برای یافتن توابع موج دستگاه، به دنبال چگالی پایه‌ی دستگاه باشیم که به مراتب پیچیدگی‌های ریاضی کمتری نسبت به تابع موج بس ذره‌ای دارد. تابع موج یک دستگاه بس الکترونی به مختصه‌های فضایی تمام الکترون‌ها وابسته است در حالی که چگالی فقط به مختصه مکانی بستگی دارد [۲۸].

قضیه دوم: در قضیه دوم هوهنبرگ-کان ثابت می‌شود که انرژی کل هر دستگاه بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه آن از یک اصل وردشی پیروی می‌کنند. به عبارت دیگر برای هر دستگاه بس الکترونی، یک تابعی انرژی بر حسب چگالی الکترونی وجود دارد کمینه مطلق آن، انرژی حالت پایه دستگاه مربوطه است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می‌کند، چگالی حالت پایه دستگاه است [۲۸].

۶-۴- دسته معادلات کان - شم

معادله‌های کان - شم [۲۹] در سال ۱۹۶۵ نظریه تابعی چگالی را به یک ابزار عملی تبدیل کرد. برای به دست آوردن ویژگی‌های حالت پایه دستگاه بس الکترونی باید

معادله شرودینگر بس ذره‌ای را حل کرد. اما حل چنین معادله‌ای مشکل بوده و باید آن را به یک دستگاه با معادله‌های تک ذره‌ای تبدیل کنیم. تبدیل یک دستگاه بس الکترونی به دستگاه تک ذره‌ای در روش‌های هارتری و هارتری-فوک نیز انجام شده، ولی در این روش‌های تقریب-های زیادی وجود دارد. در نظریه تابع چگالی ابتدا بدون لحاظ کردن تقریب می‌توان به معادله‌های تک ذره‌ای رسید، سپس برای حل آن‌ها از تقریب‌هایی استفاده کرد. این روش توسط کان و شم با معرفی یک دستگاه فرضی، با ذره‌هایی غیر برهم‌کنشی، که چگالی حالت پایه یکسانی با چگالی حالت پایه دستگاه واقعی دارد، پیشنهاد شد. که به مراتب از تابع موج دستگاه اصلی که مشکل از الکترون‌های هم‌بسته است ساده‌تر است. در ادامه به روش‌های مختلف حل معادله‌های تک‌ذره‌ای کان - شم می‌پردازیم.

۶-۴-۱- روش امواج تخت بهبود یافته (APW)

در این روش در ناحیه دور از هسته‌های یونی که الکترون‌ها رفتاری شبیه الکترون‌های آزاد از خود نشان می‌دهند تابع موج الکترون بر حسب امواج تخت بسط داده می‌شود، در حالی که تابع موج الکترون‌های نزدیک هسته که رفتاری شبیه یک اتم منزوی دارند، بر حسب توابع موج اتمی با تقارن گروهی بسط داده می‌شود [۳۰].

۶-۴-۲- روش امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW)

روشی که برای رفع اشکال‌های روش APW پیشنهاد شده، استفاده از امواج تخت بهبود یافته خطی [۳۱] است.

که در آن $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$ انرژی تبدیلی همبستگی به ازای یک الکترون در گاز الکترونی همگن است. $\rho(\vec{r})$ چگالی الکترون ها است. انتگرال بالا بر روی تمامی بلور گرفته می شود.

۶-۵-۲- تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

تقریب چگالی موضعی تقریبی نسبتاً ساده اما کارآمد است و برای دستگاه‌هایی که چگالی الکترونی در آن‌ها به آرامی تغییر می‌کند و یا در محدوده‌ای ثابت است به کار می‌رود. اما علی‌رغم کاربرد گسترده آن، در مواردی مانند دستگاه‌های همبسته قوی، بررسی دستگاه‌های محدود و حل مسائل مولکولی چندان کارآمد نبوده است [۳۳].

مراجع:

- [1]. Weiner S and Wagner H.D, the Material Bone: Structure Mechanical Function Relations, *Annual Review of Materials Science*, vol. 28, 1998, pp. 271-298.
- [2]. Zhou B.L, Some progress in the biomimetic study of composite materials, *Materials chemistry and physics*, vol. 45, 1996, pp. 114-119.
- [3]. Fratzl P, and Weinkamer R, in *Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, S. vanderZwaag, 2007, pp. 323-335.
- [4]. Vermolen, F.J, van Rossum, W.G, Javierre, E, and Adam, J.A, *Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, S.vanderZwaag, 2007, pp. 337-363.
- [5]. Kessler M.R, *Self-healing: A new paradigm in materials design*, *Proceedings of Part G-Journal of Aerospace Engineering*, vol. 221, 2007, pp. 479-495.

۶-۵-۰- تابعی انرژی تبدیلی - همبستگی

تابعی انرژی تبدیلی-همبستگی در برگیرنده تمامی اصلاحاتی است که باید در مدل الکترون مستقل اعمال شود. تمام ویژگی‌های کوانتومی دستگاه تحت مطالعه در این جمله نهفته است و اگر آن را در نظر نگیریم معادل تقریب هارتری خواهد بود که در آن نه انرژی تبدیلی منظور شده و نه انرژی همبستگی. به دلیل پیچیدگی در برهم کنش‌های کوانتومی موجود در دستگاه نمی‌توان به صورت دقیق انرژی تبدیلی-همبستگی را محاسبه کرد. به طور نسبی سهم جمله مربوط به تابعی تبدیلی همبستگی نسبت به جمله‌های دیگر در تابع انرژی کل کوچک است و استفاده از تقریب برای محاسبه این جمله خطای زیادی را به همراه نخواهد داشت. از جمله تقریب‌هایی که برای انرژی تبدیلی-همبستگی پیشنهاد می‌شود، می‌توان از چگالی موضعی $(LDA)_4$ ، تقریب شیب تعمیم یافته $(GGA)_4$ ، نام برد. در زیر به اختصار به بیان این تقریب‌ها می‌پردازیم.

۶-۵-۱- تقریب چگالی موضعی (LDA)

در این تقریب [۳۲] از عبارت انرژی تبدیلی - همبستگی گاز الکترونی همگن به صورت موضعی استفاده می‌شود. هر وقت چگالی الکترونی تفاوت زیادی با چگالی دستگاه همگن نداشته باشد و تغییر چگالی کند باشد، می‌توان از این تقریب استفاده کرد. در این صورت می‌توانیم انرژی تبدیلی-همبستگی را حول شرایط دستگاه همگن بسط دهیم. در این حالت فرض خواهیم کرد که در یک عنصر حجم حول هر نقطه از دستگاه، چگالی الکترونی $\rho(\vec{r})$ یکنواخت و برابر با مقدار چگالی در آن نقطه است.

با این فرض می‌توان تابع تبدیلی-همبستگی را به صورت زیر نوشت:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (5)$$

- [14]. Chan, S.P, Chen G, Gong X.G, Liu Z.F, Chemisorption of Hydrogen Molecules on Carbon Nanotubes under High Pressure, *Physical Review Letters*, vol. 87, 2001.
- [15]. Gou J.H, Liang Z.Y, Zhang C, Wang B, Computational analysis of effect of single-walled carbon nanotube rope on molecular interaction and load transfer of nanocomposites, *Composites Part B-Engineering*, vol. 36, 2005, pp. 524-533.
- [16]. Fereidoon A, Ghorbanzade Ahangari M, Ganji M.D, Jahanshahi M, Density functional theory investigation of the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes, *Computational Material Science*, vol. 53, 2012, pp. 377-381.
- [17]. Zaminpayma E, Mirabbaszadeh K, Interaction between single-walled carbon nanotubes and polymers: A molecular dynamics simulation study with reactive force field, *Computational Material Science*, vol. 58, 2012, pp. 7-11.
- [18]. Xie J, Xue Q.Z, Chen H, Keller A, Dong M.D, Different factors' effect on the SWNT-fluorocarbon resin interaction: A MD simulation study, *Computational Material Science*, vol. 49, 2010, pp. 148-157.
- [19]. Gou J, Minaie B, Wang B, Liang z, Zhang C, Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites, *Computational Material Science*, vol. 31, 2004, pp. 225-236.
- [20]. Yang M, Koutsos V, Zaiser M, Interactions between Polymers and Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study. *J Phys Chem B*, vol. 109, 20, 2005, pp. 10009-10014.
- [6]. Wool R.P, Self-healing materials: a review, *Soft Matter*, vol. 4, 2008, pp. 400-18.
- [7]. Kessler M.R, Characterization and performance of a self-healing composite material. PhD Thesis in Theoretical and Applied Mechanics, Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, 2002.
- [8]. Brown E.N, Sottos N.R, White S.R. Fracture testing of a self-healing polymer composite, *Experimental Mechanics*. vol. 42, 2002, pp. 372-79.
- [9]. Yin T, Zhou L, Rong MZ, Zhang MQ, Self-healing woven glass fabric/epoxy composites with the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent, *Smart Material and Structure*. vol.17, 2007, 1.
- [10]. Beiermann BA, Keller MW, Sottos NR, Self-healing flexible laminates for resealing of puncturedamage. *Smart Material and Structure*, vol. 18, 2009, 8.
- [11]. J.H. Gou, B. Minaie, B. Wang, Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites, *Computational Materials Science*, vol. 31, 2004, pp. 225-236.
- [12]. Moniruzzaman M, Winey K.I, Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, vol. 39, 16, 2006, pp. 5194-5205.
- [13]. Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M, Chemistry of Carbon Nanotubes, *Chemical Reviews*, vol. 106, 3, 2006, pp. 1105-1136.

- [30]. Zhu Z, Cheng Y, and Schwingschlogl U, Band inversion mechanism in topological insulators, *Physical Review B*, vol. 85, 235401, 2012.
- [۳۱]. افسری کهنه شهری ا، درویش گنجی م، خلیل زاده م، سنتز دی آریل اترها و محاسبات کامپیوتر مواد اولیه آنها بر روی سطح نانولوله های کربنی به روش کوانتومی نظریه تابعیت چگالی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم شهر.
- [32]. Becke A.D., A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *The Journal of chemical physics* vol. 98, 1372, 1993.
- [33]. Levy M., and Perdew J.P., Tight bound and convexity constraint on the exchange-correlation-energy functional in the low-density limit, and other formal tests of generalized-gradient approximations, *Physical Review B*, vol. 48, 11638, 1993.
- [21]. Gou J, Minaie B, Wang B, Liang Z, Zhang C, Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites. *Computational Materials Science*, vol. 31, 2004, pp. 225-236.
- [22]. Liao K, Li S, Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system, *Appl Phys Lett*, vol. 79, 2001, pp. 4225-4227.
- [23]. Merch N.H., Theory of the inhomogeneous electron gas, Plenum New York, 1983, pp. 130-142.
- [24]. Gou J.H, Liang Z.Y, Zhang C, Wang B, Computational analysis of effect of single-walled carbon nanotube rope on molecular interaction and load transfer of nanocomposites, *Composite Part B: Engineering*, vol. 36, 2005, pp. 524-533.
- [25]. Kubler J., Theory of Itinerant Electron Magnetism, Oxford University Press, 2000, pp. 41-50.
- [26]. Lieb E.H., Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules, *Reviews of Modern Physics*, vol. 53, 603, 1981.
- [27]. Gilbert T., Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials, *Physical Review B*, vol. 12, 2111, 1975.
- [28]. Kohn W., Sham L.J., Self-consistent equation including exchange and correlation effects, *Physical Review* vol. 140, 1965, pp. 1133-1138.
- [29]. Perdew J.P., and Zunger A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, vol. 23, 5048, 1981.

