

مطالعه محاسباتی هیدروکسی آپاتیت: تاثیر اصلاح ساختاری بر روی مشخصه های مکانیکی

خسرو مرادی^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}

۱ دانشجوی دکترا؛ ۱ پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر (۲) دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲ دانشیار؛ ۱ پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر (۲) دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ دانشگاه صنعتی امیرکبیر (۳) گروه مواد پیشرفته، انجمن علمی رنگ ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۱/۰۷

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۱/۲۹

چکیده

در این مطالعه، خواص مکانیکی کلسیم هیدروکسی آپاتیت خالص و تلقیح یافته با استرانسیم با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی بررسی گردید. نتایج مطالعات برون-تنی پیشین حاکی از آن است که تلقیح استرانسیم در ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت می‌تواند سبب ارتقای انحلال‌پذیری آپاتیت‌ها و نیز افزایش سطح هورمون پروتئینی استئوکلستین شود. با این حال، نیاز است تا تاثیر این اصلاح ساختاری بر روی خواص مکانیکی پیش از استفاده از آنها به عنوان پرکننده‌های زیست‌سازگار در مواد کامپوزیتی مورد ارزیابی قرار گیرد. در ابتدا، مشخصه‌های ساختاری بدست آمده از طریق بهینه‌سازی هندسی تطابق خوبی با مقادیر تجربی گزارش شده نشان داد که این موضوع می‌تواند گواهی بر صحت محاسبات باشد. در ادامه، شش ثابت الاستیک مستقل، مدول توده، مدول برشی، مدول یانگ، نسبت پواسون و معیار آنیزوتروپی الاستیک برای هر دو ترکیب محاسبه و با یکدیگر مقایسه گردید. بررسی ثوابت الاستیک و نیز سایر مولفه‌های مکانیکی، بیانگر وجود آنیزوتروپی بیشتر در ترکیب اصلاح یافته می‌باشد. در نهایت نیز منشاء ایجاد تفاوت در مشخصه‌های مکانیکی به کمک نتایج مربوط به توزیع چگالی سطوح الکترونی این دو ترکیب مورد بحث قرار گرفت.

هیدروکسی آپاتیت؛ اصلاح ساختاری؛ خواص مکانیکی؛
پرکننده معدنی.

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

هیدروکسی آپاتیت با ساختار شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ بعنوان یکی از اجزای معدنی اصلی تشکیل دهنده استخوان و دندان در بدن انسان شناخته می شود و پایداری ترمودینامیکی فاز بلوری آن در میان انواع کلسیم فسفات ها قابل توجه است [۱،۲]. استحکام فیزیکی-مکانیکی هیدروکسی آپاتیت سبب شده تا این ماده سخت معدنی کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف از جمله داربست های استخوانی، ایمپلنت های دندانی، استفاده بعنوان پرکننده در کامپوزیت ها و غیره پیدا کند [۳،۴]. از این رو با توجه به ویژگی های منحصر بفرد هیدروکسی آپاتیت، پژوهش های آزمایشگاهی و نظری متعددی پیرامون این ساختار معدنی انجام شده است [۵-۷]. در چند سال اخیر، امکان استفاده از هیدروکسی آپاتیت بعنوان یک پرکننده جدید در ساخت کامپوزیت های ترمیمی تابش یزدندان پیشنهاد شده است که در مقایسه با سایر پرکننده های مرسوم نظیر سیلیکا از مزایایی نظیر زیست سازگاری، کدروی ذاتی در برابر عبور امواج و نقش تسهیل کنندگی فرآیند ترمیم دندان از طریق آزادسازی یون سود می برد [۸،۹]. بعلاوه انتظار می رود تا با افزوده شدن ذرات هیدروکسی آپاتیت به فاز آلی این قبیل کامپوزیت ها، مقاومت به سایش ارتقا یابد. نتایج ارزیابی های برون-تنی حاکی از آن است که حضور یون های استرانسیم در ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت، ضمن بهبود انحلال پذیری آپاتیت می تواند سبب تسهیل در فرآیند تولید کلاژن نوع یک و ارتقای سطح هورمون پروتئینی استئوکلسین گردد [۱۰]. از این رو در مقاله حاضر تلاش شده است تا به کمک محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT)، تاثیر تلقیح یون های استرانسیم بجای کلسیم در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت بر روی مشخصه های ساختاری و مکانیکی مورد ارزیابی قرار گیرد. امروزه مطالعات نظری که بر پایه مدل های تحلیلی یا شبیه سازی ها استوار هستند، به محققان فعال در حوزه نانو مواد این فرصت را داده تا بدون اتلاف وقت و هزینه، محاسبات رایانه ای را برای سامانه مورد نظر خود انجام دهند تا در صورت نیاز و با آگاهی بیشتر، پیش بینی های صورت گرفته را در جهت تکمیل مطالعات، در بوته آزمایش تجربی قرار دهند. به منظور بررسی خواص در مواد نانومقیاس، با یک مسئله بس ذره ای مواجه بوده که ناگزیر به تجزیه و تحلیل آن به روش های مختلف هستیم؛ یک سامانه بس ذره ای از تعداد زیادی ذرات (مشابه یا غیرمشابه) تشکیل شده که با یکدیگر برهمکنش دارند. مثال های عینی آن اتم ها، مولکول ها و بلورها هستند که هر یک از شمار زیادی الکترون و هسته تشکیل شده اند. در نتیجه از دیدگاه مکانیک کوانتومی، برای تعیین خواص مختلف در بلورها، لازم است تا معادله ی شرودینگر برای تعداد زیادی هسته و الکترون حل شود که در معادله مرتبه دوم شرودینگر جمله پتانسیل برهمکنشی به تعداد و ابعاد ذرات موجود در سامانه معادله جفت شده تشکیل می دهد. لذا حل این دستگاه معادلات جفت شده که بتواند کل سامانه را توصیف کند امکان پذیر نمی باشد، زیرا تنها سامانه های یک یا دو ذره ای دارای

حل تحلیلی دقیق هستند و برای سامانه های بس ذره ای می بایست از مدل ها و تقریب هایی استفاده کرد که از منظر کوانتومی سعی در ساده سازی معادلات دارند [۱۱،۱۲]. تقریباً چهار سال بعد از ارائه معادله شرودینگر، هوهنبرگ و کوهن نظریه تابعی چگالی را بعنوان یک نظریه تکمیل یافته ارائه کردند؛ کمیت اصلی در این نظریه به جای تابع موج بس الکترونی، چگالی الکترونی دستگاه است که کمیتی عددی محسوب می شود. قضایای دوگانه هوهنبرگ-کوهن بر این تاکید می کند که با دانستن چگالی حالت پایه دستگاه، تمامی خواص آن دستگاه دست یافتنی است. البته می بایست خاطر نشان کرد که این نظریه، قدرتش را مدیون رهیافتی است که کوهن و شم یک سال پس از ارائه نظریه تابعی چگالی بر آن افزودند. کوهن و شم فرض کردند که در ازای هر دستگاه الکترونی واقعی، یک دستگاه مجازی متشکل از ذرات غیربرهمکنشی، با هامیلتونی مشخص وجود دارد که چگالی الکترونی حالت پایه این دستگاه مجازی با دستگاه واقعی برابر است. با این فرض، آنها توانستند تک معادله n ذره ای کوانتومی را به n معادله تک ذره ای تبدیل نمایند [۱۳]. به این ترتیب، هدف از حل دسته معادلات کوهن و شم، تعیین تابع موج تک ذره بصورت خودسازگار و ابتدا به ساکن است. از این رو در تحقیق حاضر به منظور انجام محاسبات کوانتومی ابتدا به ساکن جهت درک خواص ساختاری و مکانیکی شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده، از محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی بهره گرفته شد.

۲) روش انجام محاسبات

در این مطالعه، محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از کد محاسباتی CASTEP برای دو ساختار هیدروکسی آپاتیت خالص و تلقیح یافته با یون های استرانسیم انجام شد. در این محاسبات، معادلات کوهن-شم از طریق رویکرد شبه پتانسیل فوق نرم با استفاده از تابعی PBE و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای پتانسیل تبادلی-همبستگی حل شد. بعنوان حدس اولیه از سلول واحد اصلاح شده که قبلاً توسط مصطفی و همکارانش [۱۴] برای هیدروکسی آپاتیت پیشنهاد شده بود، استفاده گردید و در حالت تلقیح یافته نیز دو اتم استرانسیم در ساختار هیدروکسی آپاتیت خالص با دو ناخالصی (نسبت اتمی) حدوداً ۴/۵ درصد برآورد می شود. بعلاوه بدلیل مشابهت در بار یونی اتم های کلسیم و استرانسیم توازن بار در حالت تلقیح یافته همچنان حفظ می گردد. برای دستیابی به دقت مناسب در محاسبات و بهینه سازی انرژی کل، توابع موج برحسب امواج تخت تا انرژی قطع 340 eV بسط داده شدند و محدوده تغییرات میدان خودسازگار (SCF) معادل 10^{-6} eV/atom در نظر گرفته شد. همگرایی در محاسبات بر مبنای انرژی انجام گرفت و پیش از اندازه گیری انرژی در هر نقطه، ابتدا بهینه سازی ساختار هندسی بلورها جهت تعیین ثوابت شبکه هیدروکسی آپاتیت صورت پذیرفت. خاطر نشان می شود که در

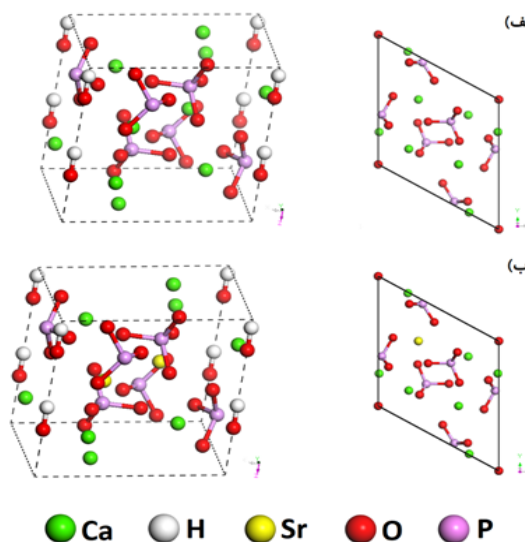
کاهش یافت؛ به همین دلیل است که در اکثر مطالعات نظری پیرامون هیدروکسی آپاتیت، گروه فضایی به P63 تغییر یافته است. ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت خالص و تلقیح یافته با استرانسیم با گروه فضایی P63 در شکل ۱ قابل مشاهده است. همچنین ثوابت شبکه بدست آمده در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی در جدول ۱ خلاصه شده که به نظر می‌رسد این نتایج تطابق قابل قبولی با گزارشات تجربی پیشین دارد [۱۸، ۱۹]. اگرچه انحرافات اندک مشاهده شده به ماهیت تقریب‌های مورد استفاده در توابع همبستگی-تبادلی و نیز تفاوت در شرایط آزمایشگاهی (در دمای اتاق) و محاسبات نظری (در دمای صفر کلوین) مربوط می‌شود. افزایش حجم سلول واحد نمونه تلقیح یافته در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت خالص از اختلاف شعاع یونی استرانسیم و کلسیم نشأت می‌گیرد. هر چند می‌بایست اشاره کرد که یک اختلاف جزئی میان غلظت یون‌های استرانسیم در گزارش تجربی (۵ درصد مولی) و محاسبات نظری انجام شده (۴/۵ درصد مولی) نیز وجود دارد که این موضوع خود می‌تواند تا حدی اختلاف نتایج بدست آمده را برای این نمونه توجیه نماید. اگرچه هر دو یون استرانسیم و کلسیم دوظرفیتی هستند، لیکن نتایج حاصل از محاسبه اختلاف چگالی الکترونی میان اتم‌های موجود در هیدروکسی آپاتیت تلقیح یافته با استرانسیم در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت خالص کاملاً تفاوت داشته که این موضوع می‌تواند بدلیل برهم خوردن تقارن اتمی و اختلاف چگالی بار یون‌های استرانسیم و کلسیم باشد (شکل ۲). پیش‌بینی می‌شود که همین اختلافات ساختاری سبب تغییر در خواص مکانیکی این دو نوع آپاتیت گردد.

در صورت استفاده از هیدروکسی آپاتیت بعنوان پرکننده، ثوابت و مدول‌های الاستیک نقش بسزایی در تعیین رفتار فیزیکی-مکانیکی کامپوزیت‌های نهایی خواهند داشت. به طور کلی پاسخ یک بلور به نیروی ماکروسکوپی اعمال شده، از طریق ثوابت الاستیک آن قابل تعریف بوده که در حقیقت ارتباط میان رفتارهای مکانیکی و دینامیکی در آن را نشان می‌دهد. تنسور تنش و کرنش هر یک شامل سه مولفه کششی و برشی (مجموعاً شش مولفه) می‌شوند. بنابراین ثوابت الاستیک خطی، یک ماتریس متقارن 6×6 را شکل داده که شامل ۲۷ مولفه مختلف بوده و ۲۱ مولفه آن مستقل هستند. اگرچه هرگونه تقارن در بلور می‌تواند تعداد این اجزا را کاهش دهد. پنج ثابت الاستیک

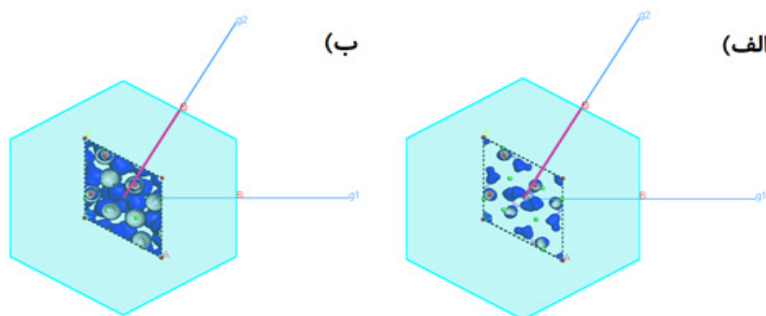
تعیین متغیرهای مفروض جهت دستیابی به همگرایی، از گزارش‌های مشابه در این حوزه نیز بهره گرفته شد [۱۵، ۱۶]. نقاط k در مش $3 \times 4 \times 4$ با استفاده از همگرایی انرژی برحسب تعداد نقاط، برای یک سلول واحد در ناحیه بریلون انتخاب شده‌اند. معیار همگرایی برای بیشینه نیروی میان اتم‌ها، حداکثر جابجایی و تنش به ترتیب $eV/\text{\AA}$ ، 0.1 ، 10^{-4} nm و 0.2 GPa در نظر گرفته شد.

۳) نتایج و بحث

در گام نخست، ساختارهای بلوری ترکیبات هیدروکسی آپاتیت خالص و تلقیح یافته با استرانسیم با هدف دستیابی به حالت پایه تعادلی، بهینه شدند. بطور کلی سلول واحد هیدروکسی آپاتیت هگزگونال حاوی واحدهای چهاروجهی PO_4 ، دو نوع اتم کلسیم و نیز گروه‌های OH است (مجموعاً ۴۴ اتم با گروه فضایی P63/m) [۱۷]. در ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت، اتم‌های کلسیم در میان دو مرکز بلوری متفاوت Ca1 و Ca2 توزیع شده‌اند. با توجه به تکرار غیرفیزیکی هر گروه OH، تقارن در خلال شبیه‌سازی با حذف دو گروه OH و قرار دادن دو گروه دیگر در راستای محور c ، به گروه فضای P63



شکل ۱: ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت خالص (الف) و تلقیح یافته با استرانسیم (ب) با گروه فضایی P63



شکل ۲: اختلاف چگالی الکترونی میان اتم‌های موجود در هیدروکسی آپاتیت خالص (الف) و تلقیح یافته با استرانسیم (ب)

$$G_v = \frac{1}{30} [7C_{11} - 5C_{12} + 12C_{44} + 2C_{33} - 4C_{13}] \quad (3)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (4)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left[\frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66} + [3B_R C_{44}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})]}{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]} \right] \quad (5)$$

$$B_H = \frac{(B_R + B_V)}{2} \quad (6)$$

$$G_H = \frac{(G_R + G_V)}{2} \quad (7)$$

به این ترتیب مدول یانگ (E) و نسبت پواسون (ν) بعنوان مهم ترین مشخصه های الاستیکی، به کمک معادلات ۸ و ۹ قابل محاسبه می باشند؛

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (8)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (9)$$

مقادیر بدست آمده برای مدول های الاستیک، نسبت B/G و نسبت پواسون برای هیدروکسی آپاتیت خالص و تلقیح شده با استرانسیم در جدول ۲ آورده شده است. بطور کلی به نظر می رسد که مدول های الاستیک در حضور کاتیون های استرانسیم کاهش یافته است. همچنین تطابق نتایج محاسبه شده برای هیدروکسی آپاتیت خالص با گزارشات پیشین می تواند گواهی بر صحت این محاسبات باشد [۲۵]. مدول توده، مقاومت به تغییر حجم تحت یک فشار خارجی را نشان می دهد و بعنوان معیاری از میزان استحکام پیوندی میان اتم های یک بلور در نظر گرفته می شود. بر این اساس، ساختار تلقیح یافته مقاومت نسبی کمتری در مقابل تغییر ابعادی تحت فشار داشته و استحکام پیوندها در آن در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت خالص ضعیف تر به نظر می رسد. از سوی دیگر، مدول برشی نمایانگر مقاومت در برابر تغییر شکل برگشت پذیر تحت تنش برشی است که این معیار نیز برای هیدروکسی آپاتیت خالص بیشتر است.

جدول ۱: مقایسه مشخصه های ساختاری هیدروکسی آپاتیت خالص و تلقیح یافته با استرانسیم در دو حالت تجربی و نظری

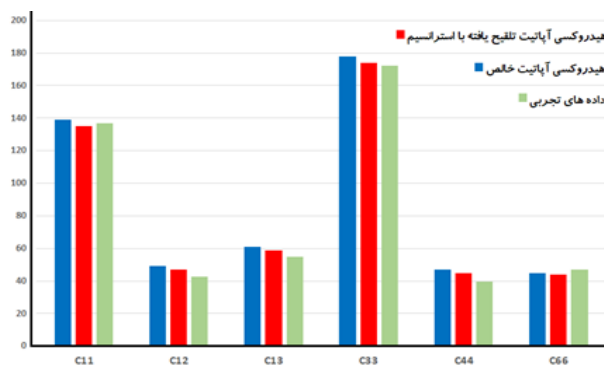
| مشخصه های ساختاری | | | روش اندازه گیری | ماده |
|---------------------|-------|---------|------------------|--|
| V (Å ³) | c (Å) | a=b (Å) | | |
| ۵۲۸/۰۹۰ | ۶/۸۷۵ | ۹/۴۱۸ | تجربی [۱۸] | هیدروکسی آپاتیت خالص |
| ۵۶۷/۱۳۰ | ۶/۹۷۶ | ۹/۶۸۹ | نظری (این پژوهش) | |
| ۵۲۹/۹۱۷ | ۶/۸۹۰ | ۹/۴۲۴ | تجربی [۱۹] | هیدروکسی آپاتیت تلقیح یافته با استرانسیم |
| ۵۷۷/۸۴۲ | ۷/۱۵۲ | ۹/۶۵۹ | نظری (این پژوهش) | |

مستقل در یک تقارن هگزاگونال وجود دارد؛ C11, C12, C13, C33, C44=C55, C66=(C11-C12)/2 [۲۰]. مقادیر بدست آمده برای ثابت الاستیک هیدروکسی آپاتیت های مورد بررسی در شکل ۳ نمایش داده شده است. این نتایج تطابق نسبتاً خوبی با سایر گزارشات تجربی نشان می دهد [۲۱]. ارزیابی پایداری مکانیکی برای هر دو ساختار براساس معیار بورن حاکی از آن است که هر دو ساختار از نظر الاستیکی و در حالت پایه کاملاً پایدار می باشند (معادله ۱).

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{12} + 2C_{13}) > 0 \quad (1)$$

جهت تعیین ثوابت یک ساختار چندبلوری (پلی کریستال)، الگوریتم های مختلفی بر مبنای ارتباط میان تک بلورها پیشنهاد شده است. برای مثال Voigt [۲۲] میانگین روابط توصیف کننده تنش را برای کرنش بوجود آمده در نظر گرفت؛ درحالیکه Reuss [۲۳] میانگین روابط توصیف کننده کرنش را برای تنش اعمالی پیشنهاد داد. بعد از آنها، Hill [۲۴] اثبات کرد که تقریب های ارائه شده توسط Re- و Voigt و USS به ترتیب مرزهای بیشینه و کمینه ثوابت الاستیک را نتیجه می دهند؛ از این رو معمولاً میانگین Hill جهت برآورد مدول توده (B) و مدول برشی (G) تجمعات چندبلوری استفاده می شود. برای ساختارهای هگزاگونال، این روابط در قالب معادلات ۲ تا ۷ آورده شده است؛

$$B_v = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (2)$$



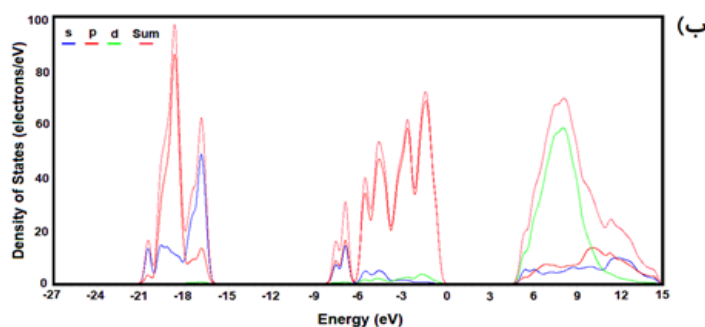
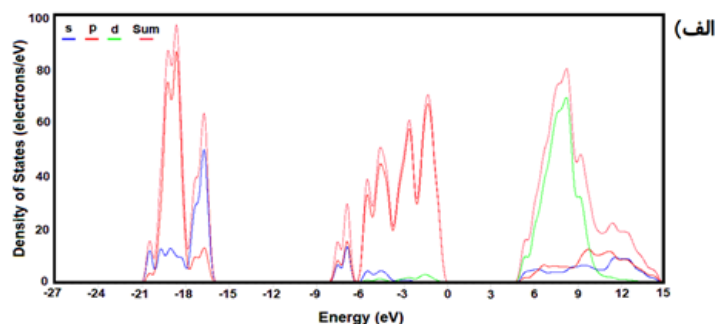
شکل ۳: ثوابت الاستیک منفرد برای بلور هیدروکسی آپاتیت خالص و تلقیح یافته با استرانسیم در مقایسه با داده های تجربی گزارش شده برای هیدروکسی آپاتیت [۲۱]

همچنین دید خوبی در خصوص ماهیت نیروهای پیوندی ارائه می‌دهد؛ برای مواد یونی، نسبت پواسون در حدود $0/25$ می‌باشد، درحالی‌که برای مواد کوالانسی در حدود $0/1$ است. همچنین مقادیر $0/25$ و $0/5$ به ترتیب مرزهای کمینه و بیشینه در جامدات با نیروی مرکزی می‌باشد [27]. نتایج بدست آمده بعنوان نسبت پواسون برای هیدروکسی آپاتیت خالص و تلقیح یافته با استرانسیم حاکی از آن است که نیروهای بین اتمی در این ترکیبات یونی تماما از نوع نیروهای مرکزی می‌باشد. مدول یانگ بعنوان معیار مهمی از سختی پس از تلقیح یون‌های استرانسیم کاهش یافته است؛ هر چند که این مقادیر همچنان از مدول یانگ و نسبت پواسون دانه‌های شیشه‌ای از جنس سیلیکا بعنوان پرکننده‌های رایج مورد استفاده در ساخت کامپوزیت‌های پزشکی بیشتر است. مدول یانگ و نسبت پواسون برای این نوع از پرکننده‌ها به ترتیب 72 GPa و $0/16$ گزارش شده است [28]. بر اساس این نتایج می‌توان پیش‌بینی کرد که در صورت استفاده مناسب از این مواد سرامیکی زیست‌سازگار بجای سایر پرکننده‌های مرسوم، خواص مکانیکی

اما نکته حائز اهمیت آن است که نسبت مدول توده به مدول برشی برای هر دو ترکیب تقریباً یکسان است. خاطر نشان می‌شود که این نسبت بیانگر رفتار شکنندگی یا تورق در ماده است. به این مفهوم که هر چه این نسبت بیشتر باشد، ماده تورق‌پذیری بالاتری داشته و هر چه این نسبت کمتر شود، ماده ماهیت شکننده‌تری خواهد داشت. معمولا حد مرز این معیار جهت تفکیک یک ماده شکننده از یک ماده تورق‌پذیر $1/75$ است [26]. براساس نتایج ارائه شده در جدول 2، نسبت مدول توده به مدول برشی برای هر دو ساختار بیشتر از $1/75$ برآورد می‌شود که این موضوع رفتار تورق‌پذیری هر دو ماده را در مقابل شکنندگی نشان می‌دهد. این شرایط بواسطه نسبت پواسون تخمین زده شده نیز قابل بررسی است؛ نسبت پواسون جهت کمی‌سازی پایداری یک بلور در برابر تغییر شکل برشی استفاده می‌شود. هر چه این معیار بیشتر باشد، شکل‌پذیری آن ماده بیشتر است، به نحوی که نسبت پواسون برای مواد تورق‌پذیر بیشتر از $0/26$ بوده و در مقابل، این نسبت برای مواد ترد و شکننده کمتر از $0/26$ می‌باشد. نسبت پواسون

جدول 2: مشخصه‌های مکانیکی محاسبه شده برای هیدروکسی آپاتیت خالص و تلقیح یافته با استرانسیم

| مشخصه‌های مکانیکی | | | | | ماده |
|-------------------|---------|-------|---------|---------|--|
| ν | E (GPa) | B/G | G (GPa) | B (GPa) | |
| $0/27$ | $118/9$ | $1/9$ | $46/7$ | $87/7$ | هیدروکسی آپاتیت خالص |
| $0/27$ | $115/3$ | $1/9$ | $45/2$ | 85 | هیدروکسی آپاتیت تلقیح یافته با استرانسیم |



شکل 4: توزیع چگالی سطوح الکترونی برای هیدروکسی آپاتیت خالص (الف) و تلقیح یافته با استرانسیم (ب)

شده نشان داد که این موضوع می تواند گواهی بر صحت محاسبات انجام شده باشد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که اگرچه تلقیح یون های استرانسیم بجای کلسیم در ساختار هگزگونال هیدروکسی آپاتیت باعث افت ناچیز مدول توده و مدول برشی می گردد، اما نسبت این دو معیار و نیز نسبت پواسون همچنان ثابت می ماند. لذا به نظر می رسد که با توجه به کلیه شاخص های محاسبه شده، ساختار هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده قابلیت استفاده بعنوان یک پرکننده زیست سازگار را در ساخت مواد هیبریدی مرتبط با بدن انسان دارا می باشد.

کامپوزیت ها نظیر سختی و مقاومت به سایش نیز ارتقا یابد. در نهایت نیز به منظور مقایسه رفتار آنیزوتروپی در هر دو ساختار، معیار آنیزوتروپی الاستیک عمومی (AU) از طریق معادله ۱۰ و به کمک مقادیر بدست آمده برای مدول ها محاسبه شد؛ نتایج حاکی از آن است که معیار آنیزوتروپی الاستیک عمومی برای دو ساختار هیدروکسی آپاتیت فاقد و حاوی یون های استرانسیم به ترتیب ۰/۰۵۰۵ و ۰/۰۵۳۰ می باشد که این موضوع می تواند افزایش آنیزوتروپی در مدول های الاستیک را پس از جایگزینی یون های تلقیح یافته نشان دهد.

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (10)$$

برای ارزیابی دقیق تر جنبه های فیزیکی جایگزینی یون های استرانسیم در ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت که منجر به پدیدار شدن تفاوت در ویژگی های ساختاری و مکانیکی می شود، چگالی سطوح الکترونی (DOS) برای هر دو ترکیب محاسبه شد. همانطور که در شکل ۴ نمایش داده شده، سطوح بالای نوار ظرفیت برای هر دو ساختار که محدوده انرژی ۸- تا صفر الکترون ولت را در بر می گیرد، غالباً توسط اوربیتال های p اکسیژن احاطه شده است؛ در حالی که سطوح d کلسیم جزء اصلی تشکیل دهنده نوار هدایت محسوب می شود. با تلقیح یون های استرانسیم، شکل و شدت قله ها در نوار هدایت بواسطه تفاوت در سطوح انرژی یون های کلسیم و استرانسیم تا حدی تغییر کرده است. اگرچه گاف انرژی برای هر دو ساختار تقریباً یکسان و معادل ۵/۰۸ eV بدست آمد. اگرچه خاطر نشان می شود که مقادیر گاف انرژی محاسبه شده معمولاً بدلیل برخی محدودیت های محاسباتی در نظریه تابعی چگالی نظیر عدم در نظر گرفتن ناپیوستگی در پتانسیل همبستگی-تبادلی، تا حدی کمتر از مقادیر واقعی بدست می آید [۲۹].

۴ نتیجه گیری

بطور خلاصه، در این تحقیق مشخصه های مکانیکی کلسیم هیدروکسی آپاتیت خالص و تلقیح یافته با یون های استرانسیم با استفاده از محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی محاسبه گردید. در صورت استفاده از این مواد معدنی بعنوان پرکننده در ساخت کامپوزیت های دندانی به نظر می رسد که تلقیح استرانسیم در ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت می تواند سبب بهبود انحلال پذیری و نیز افزایش سطح هورمون پروتئینی استئوکلستین گردد. اگرچه، نیاز است تا تاثیر این اصلاح ساختاری بر روی خواص مکانیکی بطور دقیق مورد ارزیابی قرار گیرد. مشخصه های ساختاری بدست آمده از طریق بهینه سازی هندسی تطابق خوبی با مقادیر تجربی گزارش

14 (2014) 3131-3141.

[16] Z. Yuan, S. Li, J. Liu, X. Kong, T. Gao, Structural, electronic, dynamical and thermodynamic properties of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: First-principles study, *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 13639-13648.

[17] K. Matsunaga, A. Kuwabara, First-principles study of vacancy formation in hydroxyapatite, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 014102.

[18] J.M. Hughes, M. Cameron, K.D. Crowley, Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites, *Am. Mineral.* 74 (1989) 870-876.

[19] M.C. Murad, I. Sopyan, S. Ramesh, Strontium-doped hydroxyapatite nanopowder via sol-gel method: effect of strontium concentration and calcination temperature on phase behavior, *Trends Biomater. Artif. Organs.* 23 (2009) 105-113.

[20] S.S. Bhat, U.V. Waghmare, U. Ramamurty, First-principles study of structure, vibrational, and elastic properties of stoichiometric and calcium-deficient hydroxyapatite, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 3131-3141.

[21] J.L. Katz, K. Ukraincik, On the anisotropic elastic properties of hydroxyapatite, *J. Biomech.* 4 (1971) 221-227.

[22] W. Voigt, *Lehrb. Kristallphys.*, B.G. Teubner, Ed., The University of Michigan: Ann Arbor, MI, 1928.

[23] A. Reuss, Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49-58.

[24] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc., Sect. A* 65 (1952) 349.

[25] R.S. Gilmore, J. L. Katz, Elastic properties of apatites, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 1131-1141.

[26] M. Wang, C. Xia, Y. Wu, D. Chen, Z. Chen, N. Ma, H. Wang, Phase stability, elastic and electronic properties of Hf-Rh intermetallic compounds from first principles calculations, *RSC Adv.* 7 (2017) 20241-20251.

[27] S. Chen, Y. Sun, Y. H. Duan, B. Huang, M.J. Peng, Phase stability, structural and elastic properties of C15-type Laves transition-metal compounds MCo_2 from first-principles calculations, *J. Alloys Compd.* 630 (2015) 202-208.

[28] R.L. Sakaguchi, B.D. Wiltbank, C.F. Murchison, Prediction of composite elastic modulus and polymerization shrinkage by computational micromechanics, *Dent. Mater.* 20 (2004) 397-401.

[29] E. Kraisler, L. Kronik, Fundamental gaps with approximate density functionals: The derivative discontinuity revealed from ensemble considerations, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 18A540-18A549.

۵ مراجع

[1] A. Haider, S. Haider, S. S. Han, I.K. Kang, Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review, *RSC Adv.* 7 (2017) 7442-7458.

[2] D. Haverty, S.A.M. Tofail, K.T. Stanton, J. B. McMonagle, Structure and stability of hydroxyapatite: Density functional calculation and Rietveld analysis, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 094103.

[3] A. Szczes, L. Holysz, E. Chibowski, Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 249 (2017) 321-330.

[4] S. Mondal, U. Pal, A. Dey, Natural origin hydroxyapatite scaffold as potential bone tissue engineering substitute, *Ceram Int.* 42 (2016) 18338-18346.

[5] P. Makvandi, C.E. Corcione, F. Paladini, A.L. Gallo, Antimicrobial modified hydroxyapatite composite dental bite by stereolithography, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2017) 364-371.

[6] H. Shao, J. He, T. Lin, Z. Zhang, Y. Zhang, S. Liu, 3D gel-printing of hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering, *Ceram Int.* 45 (2019) 1163-1170.

[7] I.Y. Grubova, M.A. Surmeneva, S. Huygh, R.A. Surmenev, E.C. Neyts, Density functional theory study of interface interactions in hydroxyapatite/rutile composites for biomedical applications, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 15687-15695.

[8] F. Liu, B. Sun, X. Jiang, S.S. Aldeyab, Q. Zhang, M. Zhu, Mechanical properties of dental resin/composite containing urchin-like hydroxyapatite, *Dent. Mater.* 30 (2014) 1358-1368.

[9] L. Calabrese, F. Fabiano, M. Curro, C. Borsellino, L.M. Bonaccorsi, V. Fabiano, R. Ientile, E. Proverbio, Hydroxyapatite whiskers based resin composite versus commercial dental composites: mechanical and biocompatibility characterization, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016) 1-9.

[10] H. C. Blair, Q.C. Larrouture, Yanan Li, Hang Lin, Donna Beer-Stoltz, Li Liu, Rocky S. Tuan, Lisa J. Robinson, Paul H. Schlesinger, Deborah J. Nelson, Osteoblast differentiation and bone matrix formation in vivo and in vitro, *Tissue Eng. Part B Rev.* 23 (2017) 268-280.

[11] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*, OUP Oxford, 2014.

[12] K. Hirose, T. Ono, *First-principles calculations in real-space formalism: electronic configurations and transport properties of nanostructures*, Imperial College Pr, 2005.

[13] W. Kohn, *Electronic structure of matter: wave functions and density functionals*, Nobel Lecture, January 28, 1999.

[14] N.Y. Mostafa, P.W. Brown, Computer simulation of stoichiometric hydroxyapatite: Structure and substitutions, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 431-437.

[15] S.S. Bhat, U.V. Waghmare, U. Ramamurty, First-principles study of structure, vibrational, and elastic properties of stoichiometric and calcium-deficient hydroxyapatite, *Cryst. Growth Des.*