مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۱، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۰





(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۹/۸ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۱۳۹۰/۹/۱۹)

باید خواص مکانیکی آن مورد بررسی دقیق قرار گیرد. مس، نقره و طلا از جمله فلزاتی هستند که از دیرباز مورد توجه خاص بودهاند. این گروه از فلزات که جزو عناصر واسطه هستند، به علت رسانایی الکتریکی و گرمایی بالا از جایگاه ویژه-ای در صنایع الکترونیک برخوردارند. طلا و نقره مقاومت بالایی در برابر خوردگی و اکسید شدن دارند و به همین دلیل در محیط-های مرطوب کاربرد دارند و مس به علت ارزانی و رسانندگی الکتریکی و گرمایی بالا، به صورت خالص یا آلیاژی در ساخت تراشههای الکترونیکی به کار می رود. اما خواص مکانیکی بسیار عالی آنها در طراحی قطعات ظریف (ریز و دقیق)، ارزش آنها را بسیار زیادی برای استفاده از این فلزات در صنعت دارند؛ به ویژه مس که ارزانتر از طلا و نقره است. برای مثال، ساخت لایه نازک

امروزه، یکی از زمینههایی که بهطور جدی مورد توجه قرار گرفته و به سرعت در حال پیشرفت است طراحی هوشمندانه مواد برای استفاده در شرایط سخت و خاص است. به جرات می توان گفت که مهمترین خاصیتی که در هر ماده برای استفاده در صنایع مختلف باید مورد توجه قرار گیرد، خواص مکانیکی آن ماده است. در طراحی قطعاتی که به علل مختلف (گرما، فشار و ...) تحت تنش هستند، توجه به خواص مکانیکی از اهمیت فوق العادهای برخوردار است، به عنوان مثال، در مهندسی کرنش از طریق اعمال تنشهای کنترل شده در جهات خاص، تقارن سیستم را تغییر داده و در نتیجه گاف نواری و تحرکپذیری الکترونها تغییر مییابد و قطعه تحت تنش خواص الکترونیکی متفاوتی از خود نشان میدهد[۱]. بنابراین قبل از طراحی هر گونه قطعهای

:

از این فلزات نسبتا آسان است، از این رو در طراحی سیستم خنک کننده بوردهای الکترونیکی و مدارهای چاپی از این مواد استفاده می شود. جذب بالای انرژی کرنش در این فلزات که به دلیل چغرمگی <sup>۱</sup> آنها است سبب دیر شکستن و تحمل فشار بالا می شود. از طرفی دمای گذار چغرمگی به تُردی <sup>۲</sup> پایین این فلزات، این امکان را فراهم می کند تا در سیستمهای فوق سرد به کار گرفته شوند.

در محاسبات ابتدا به ساکن به بررسی تکبلورهای خالص مواد پرداخته می شود. تکبلورها بدون نابهجایی یا ترک هـستند و به همین دلیل استحکام ایدهآل مواد از طریق بررسی این مواد به دست مي آيد. اخيراً مسئلة استحكام ايده آل مواد مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. یکی از علل این توجه، توسعه روش های نانو-تورفتگی [۲] است، زیرا در نواحی با اندازه نانو، رفتار مکانیکی ویژهای دیده می شود که به علت تعداد اندک نابهجایی و یا ترک در ناحیه زیر توبرنده ٔ است. علت دیگر مربوط به پیشرفت روش های اندازه گیری استحکام نانوساختارها مثل نانولولهها و نانوسيمها است که اساساً بدون نابهجایی و تـرک هـستند [۳] و همچنـین توسـعه روشهـای فرآوری مواد برای تولید نانو – میکرو – بلور فلزی باعث شده تـا بلورهایی با کیفیت بالا و چگالی نابهجایی متحرک پایین در هـر دانه ساخته شود [۴]. در تمامی موارد بالا نمونه های مذکور دارای استحکام بالایی بوده که به دلیل عدم حضور نابهجایی و ترک میباشد، در نتیجه استحکام ایدهآل مواد در تکبلورهای کامل به عنوان حد بالای استحکام، از اهمیت خاصی برخـوردار است. هر چند اندازه گیری های گسترده و مشاهدات آزمایشگاهی فراوانی [۵] روی رفتار مکانیکی تکبلورهای مس، نقره و طلا انجام شده است اما بررسی منحنی تـنش-كـرنش براساس تغییرات چگالی بار در جایی گزارش نشده است. تحليل ميكروسكويي مي تواند منجر به أشكار شدن خواص جدید و متعاقبا درک عمیقتری از ویژگے ہے۔ مکانیکی این

فلزات پرکاربرد شود. در این مقاله خواص و رفتار مکانیکی تکبلورهای مس، نقره و طلا را از دیدگاه میکروسکوپی و با استفاده از اصول اولیهٔ کوانتمی مورد بررسی قرار میدهیم. رفتار مکانیکی در واقع پاسخ مکانیکی بلور (تنش) به انواع کرنشهای مختلف است. بنابراین ابتدا تنش را از دیدگاه مکانیک کوانتمی بررسی خواهیم کرد و سپس مبانی توصیف توپولوژی بلورها را ارائه میکنیم. در ادامه خواص مکانیکی و منحنیهای تنش – کرنش محاسبه شده ارائه خواهند شد و سپس به بررسی تغییرات توپولوژی چگالی بار در اثر اعمال تنش خواهیم پرداخت.

تنش را در مکانیک کلاسیک، می توان به صورت نسبت بردار نیرو به بردار عمود سطح تعریف کرد. در حقیقت تنش تعمیم تعریف فشار است که در حالت کلی یک تانسور متقارن مرتبهٔ دو بوده و دارای نه مؤلفه است. اگر یک جزء مکعبی از ماده در نظر گرفته شود به گونهای که برداره ای عمود صفحات آن x, y, z باشند و نیروی وارد بر این جزء، به مؤلفههای عمود برصفحات تجزیه شود آنگاه تانسور تنش به صورت زیر تعریف می شود:

 $\sigma_{ij} = \frac{F_j}{A_i} = \frac{-1}{A_i} \frac{\partial U}{\partial r_i} = \frac{-r_i}{\Omega} \frac{\partial U}{\partial r_j}, \qquad (1)$ 

الاستیک به ۳ مؤلفه مستقل کاهش مییابد. در نماد گذاری ویگت<sup>6</sup> رابطهٔ تنش و کرنش برای شبکههای مکعبی ناهمسانگرد به صورت زیر است:

 $<sup>{\</sup>tt l. ductility}$ 

۲. brittleness

۳. nano-indentation

۴. indenter

۵. Voigt representation

$$\frac{\partial \langle \psi_{\varepsilon} | H | \psi_{\varepsilon} \rangle}{\partial \varepsilon_{\alpha \beta}} = \circ \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \langle \psi_{\varepsilon} | H | \psi_{\varepsilon} \rangle}{\partial \varepsilon_{\alpha \beta}} = \circ \Rightarrow$$

$$\sum_{i} \left\langle \psi \left| \frac{P_{i\alpha} P_{i\beta}}{m_{i}} - r_{i\beta} \nabla_{i\alpha} \left( V_{\text{int}} + V_{ext} \right) \right| \psi \right\rangle = \circ,$$
(9)

این معادله، معادلهٔ اصلی برای به دست آوردن تنش ماکروسکوپی است. طبق رابطهٔ (۱) تنش از مشتق انرژی پتانسیل نسبت به کرنش به دست می آید. بنابراین تنش ناشی از پتانسیل خارجی Vext عبارت است از:

$$T_{\alpha\beta} = -\sum_{i} \left\langle \psi \left| r_{i\beta} \nabla_{i\alpha} \left( V_{ext} \right) \right| \psi \right\rangle. \tag{(1)}$$

تانسور تنش T<sub>αβ</sub> برای یک سیستم در حال تعادل و بدون گشتاور خارجی، یک تانسور متقارن است. با توجه به معادلات (۹) و (۱۰) تنش وارد بر سیستم به صورت زیر با متغیرهای درونی سیستم مرتبط است:

$$T_{\alpha\beta} = -\sum_{i} \left\langle \psi \left| \frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_{i}} - r_{i\beta} \nabla_{i\alpha} \left( V_{\text{int}} \right) \right| \psi \right\rangle, \tag{11}$$

معادلهٔ (۱۱) یک صورت از نظریهٔ تـنش است که تـنش ماکروسکوپی کل را به مقادیر چـشمداشتی عملگرهای درونی سیستم ربط میدهد. در یک سیستم ماکروسکوپی که حجم (Ω) خوش تعریف باشد، چگالی متوسط تنش (σ<sub>α</sub>β) به صورت زیـر تعریف می شود:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{T_{\alpha\beta}}{\Omega} \,. \tag{11}$$

با توجه به معادلههای (۹) و (۱۱)، برای محاسبهٔ تنش از پاسخ انرژی درونی سیستم نسبت به کرنش استفاده میکنیم یعنی از

$$H = \sum_{i} \frac{\mathbf{p}_{i}^{\mathsf{Y}}}{\mathsf{Y}m_{i}} + V_{int} + V_{ext}, \qquad (\mathbf{f})$$

در این رابطه پتانسیل کل سیستم به دو سهم Vint که پتانسیل داخلی بین اتمی ذرات است و Vex که سهم ناشی از عوامل خارجی مثل نیروهای وارد بر سطوح سیستم است، تجزیه شده است. پس از حل معادله بس ذرهای شرودینگر، تابع موج بس ذرهای حالت پایه (۷۰) به دست می آید. با استفاده از تابع موج حالت پایه، انرژی حالت پایه سیستم به صورت زیر محاسبه می شود:

$$E_{\circ} = \left\langle \psi_{\circ} \left| H \right| \psi_{\circ} \right\rangle. \tag{(a)}$$

برای محاسبه تنش، یک کرنش یکنواخت به سیستم اعمال می شود که در اثر آن مختصات تمام ذرات به صورت زیر با تانسور متقارن کرنش *ع*مه تبدیل می یابند:

$$r_{i\alpha} \to r_{i\alpha} + \sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} r_{i\beta}$$
 (9)

با توجه به بهنجار بودن توابع موج، به راحتی می توان دیـد کـه پس از اعمال کرنش بالا، تابع موج حالت پایه تحت تبدیل زیـر تغییر می کند:

$$\psi_{\varepsilon}(\mathbf{r}) \to \det(\mathbf{1}+\varepsilon)^{-\frac{1}{\gamma}} \psi_{\varepsilon}((\mathbf{1}+\varepsilon)^{-1}\mathbf{r}) .$$
 (V)

با محاسبه مقدار چشمداشتی هامیلتونی نسبت به (*ψ<sub>e</sub>(r)* انرژی سیستم تحت کرنش به دست میآید:

۱. scaling

انرژی درونی سیستم (حاصل از متغیرهای درونی) نسبت به کرنش مشتق می گیریم. در نظریهٔ تابعی چگالی ثابت می شود که انرژی درونی سیستم (مقدار چشمداشتی هامیلتونی مربوط به متغیرهای درونی سیستم) تابعیای از چگالی بار الکترونی و مکان هستهها [({R<sub>i</sub>},p(r,{R<sub>i</sub>}]] حاست که {R<sub>i</sub>} مکان هستهها و ({R<sub>i</sub>},p(r,{R<sub>i</sub>}]] جگالی بار الکترونهاست. در نتیجه، خواص کشسانی ماکروسکوپی نیز از وردش انرژی نسبت به حرکت دستهجمعی هستهها از حالت پایه به دست می آید. این اختلال از حالت پایه (کرنش) را می توان با استفاده از فضای برداری شش بعدی را<sup>ع</sup> به طور کامل توصیف کرد. در نتیجه انرژی کشسانی را به جای نوشتن برحسب تابعی از مکان هستهها، می توان بر حسب کرنش اعمالی بیان کرد و به صورت زیر در نظر گرفت:

 $E = E\left[\left\{\mathbf{R}_{i}\left(\varepsilon_{ij}\right)\right\}, \rho\left(\mathbf{r}, \varepsilon_{ij}\right)\right], \qquad (1\mathcal{V})$ 

همانطور که توضیح داده شـد تانـسور تـنش از مـشتق انـرژی درونی نسبت به کرنش به دست میآید. تانسور تنش را میتوان به شکل زیر نیز بازنویسی کرد:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} + \int dV \frac{\partial \rho(r)}{\partial \varepsilon_{ij}} \frac{\delta E}{\delta \rho(r)}, \qquad (14)$$

رابطه بالا در حقیقت تعمیم قضیه هلمن – ف اینمن است. طبق قضیهٔ دوم هوهنبرگ – کوهن، وردش انرژی نسبت به چگالی در حالت پایه صفر است و بنابراین قسمت دوم رابط هٔ (۱۴) صفر می شود. تغییر در تنش به علت کرنش یا پاسخ کشسان، از محاسبهٔ مشتق تنش نسبت به کرنش حاصل می شود:

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^{\mathsf{Y}} E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} + \iint dV dV' \frac{\partial \rho(r)}{\partial \varepsilon_{ij}} \frac{\partial \rho(r')}{\partial \varepsilon_{kl}} \frac{\delta^{\mathsf{Y}} E}{\partial \rho(r) \delta \rho(r')},$$
(10)

دقت کنید که در رابطهٔ (۱۵)، برخلاف رابطهٔ (۱۴)، جملهٔ دوم صفر نیست زیرا مشتق دوم انرژی نسبت به چگالی در حالت پایه می تواند مقداری غیر صفر داشته باشد. جملهٔ اول رابطهٔ (۱۵) مربوط به حرکت دستهجمعی هستههاست در حالی که چگالی بار ثابت است (کرنش هستهها). قسمت دوم از وردش در چگالی بار ناشی می شود (توزیع مجدد چگالی بار برای کمینه کردن انرژی). دو کسر اول در انتگرالده (  $\partial \rho(\mathbf{r}) / \partial \delta$  و

*d*ρ(r')/∂ε<sub>kl</sub> نمایشگر تغییر در چگالی بار در دو نقطهٔ r و r' در اثر کرنش است در حالی که آخرین کسر انتگرالـده (δ<sup>T</sup>E/δρ(r)δρ(r') مقیاسـی از وردش انــرژی بــه علـت تغییرات همبستهٔ بار در دو نقطهٔ r و r است.

علامت قسمت اول رابطهٔ (۱۵) همیشه مثبت است، زیرا برای حرکت دادن هستهها در میان توزیع چگالی الکترونی باید کار انجام شود. در اثر حرکت هستهها، چگالی بار به گونهای تغییر میکند تا انرژی دستگاه کمینه شود، در حقیقت حرکت هستهها باعث تغییر در پتانسیل خارجی میشود که طبق قضیه هوهنبرگ-کان منجر به چگالی بار حالت پایهٔ جدیدی خواهد شد. از آنجا کان منجر به چگالی بار حالت پایهٔ جدیدی خواهد شد. از آنجا دوم این رابطه همیشه منفی است و نیاز به انجام کار نیست. پس در حقیقت توزیع دوبارهٔ چگالی بار در اثر کرنش، همیشه ثابتهای کشسانی بلور را کم میکند و بلور نرم میشود. یعنی هر چه توزیع دوبارهٔ بار بیشتر باشد، ضرایب کشسانی کمتر میشوند. از این رو مشاهده میشود که سختی بلور، ارتباط تنگاتنگی با

بیدر در سال ۱۹۶۴ به بررسی چگالی بار به دست آمده از محاسبات کوانتمی پرداخت و نشان داد که توپولوژی چگالی بار حاوی اطلاعات مهمی از خواص ماده است [۸] . چگالی بار مثل هر میدان اسکالر دیگری دارای یک توپولوژی یکتاست که با توجه به نقاط بحرانیاش توصیف می شود. نقاط بحرانی یک میدان اسکالر که همان ریشه های گرادیان آن میدان هستند، از رابطهٔ زیر به دست می آیند:

$$\nabla \rho = i \frac{\partial \rho}{\partial x} + j \frac{\partial \rho}{\partial y} + k \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0$$
(19)

با در نظر گرفتن مشتق دوم چگالی، به طور کلی چهار نوع نقطهٔ بحرانی تعریف می شود: کمینه موضعی، بی شینه موضعی و دو نوع نقطه زینی. مشتق دوم چگالی بار دارای ۹ مؤلف است، از این رو ماتریس هسیان<sup>۲</sup> نامیده می شود:

<sup>1.</sup> critical points

۲. Hessian matrix



شکل ۱. ساختار fcc بلور مس و چندوجهیهایی که ساختار fcc را میسازند(راست). چگالی بار (منحنی سه بعدی) وتوپولوژی (نمودار پربندی) مس در صفحه( ۱۰۰). دایرهها ناشاندهندهٔ نقطهٔ قفس و مثلثها نشانگر نقاط پیوند هستند(چپ).

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^{\mathsf{v}} \rho}{\partial x^{\mathsf{v}}} & \frac{\partial^{\mathsf{v}} \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^{\mathsf{v}} \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^{\mathsf{v}} \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^{\mathsf{v}} \rho}{\partial y^{\mathsf{v}}} & \frac{\partial^{\mathsf{v}} \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^{\mathsf{v}} \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^{\mathsf{v}} \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^{\mathsf{v}} \rho}{\partial z^{\mathsf{v}}} \end{bmatrix}, \qquad (1V)$$

ماتریس هسیان را میتوان به علت حقیقی و متقارن بودن قطری کرد. سه ویژهمقدار این ماتریس در هر نقط ه بحرانی، انحنای چگالی بار را در سه جهت عمود برهم در آن نقط ه بحرانی مشخص میکنند و ویژهبردارهای آن، محورهای اصلی انحنا را نشان میدهند. یک ویژگی مهم ماتریس هسیان این است که رد آن تحت چرخش محورهای مختصات، ناورداست. رد ماتریس هسیان، لاپلاسی چگالی نام دارد و معیاری از تمرکز بار در نقطه بحرانی است.

نقاط بحرانی با توجه به ویژه مقادیر ماتریس هسیان در آن نقاط مشخصهیابی و طبقهبندی می شوند. اگر هر سه ویژه مقدار منفی باشند، نقطهٔ بحرانی یک بیشینه موضعی است و هستهای (Nuclear) نامیده می شود. اگر دو تا از ویژه مقادیر منفی و یکی مثبت باشد نقطهٔ بحرانی یک نوع نقطهٔ زینی به نام پیوند (Bond) است. چنانچه یکی از ویژه مقادیر منفی و بقیه مثبت باشند نوع دیگری از نقطهٔ زینی داریم که حلقه (Ring) نام دارد.

در صورتی که همهٔ ویژه مقادیر مثبت باشند نقطهٔ بحرانـی یـک کمینه موضعی است و قفس (Cage) نامیده میشود. تعداد نقاط بحرانی در یک بلـور از رابطـهٔ توپولـوژی زیـر، بـه نـام رابطـه مورس، تبعیت میکند:

 $n_{NCP} + n_{RCP} = n_{BCP} + n_{CCP},$  $(\Lambda)$ که اندیس های RCP ، BCP ، NCP و CCP به ترتیب نماد نقاط بحرانی هسته، پیوند، حلقه و قفس هستند. توپولوژی چگالی بار به صورت يكتا با مشخص شدن نقاط بحراني تعيين ميشود. شکل ۱ ساختار بلوری مس را به همراه نقاط بحرانی و چگالی بار در صفحه (۱۰۰) نشان میدهد. این توپولوژی به طور کیفی مشخصهٔ تمام فلزات با ساختار fcc است و فقط مقدار عددی چگالی در آنها متفاوت است. نقاط زینے در شکل ۱ نـشان دهندهٔ پیوند میان اتمهای همسایه میباشد. اگر اتمهای پیوند خورده، دو به دو به هـم وصـل شـوند دو نـوع چنـدوجهي بـه وجود میآید، چهاروجهی و هشتوجهی(شکل ۱). در مرکز هر کدام از این چندوجهی ها یک نقطهٔ قفس وجود دارد و رئوس آنها را اتمها میسازند. در مرکز هر وجه چندوجهی یک نقطهٔ حلقه و در وسط هر ضلع آن یک نقط ه پیونـد وجـود دارد. بـا استفاده از این دو نوع چندوجهی، می توان به طور کامل حجم یک سلول واحد fcc را پر کرد. پـس توپولـوژی چنـدوجهی را می توان با تعداد رأس، ضلع و وجه توصيف كـرد. مـثلا چهـار وجهی دارای ۴ رأس و ۶ ضلع و ۴ وجه است. در نتیجـه هـر ساختاری که چگالی بار آن منجر به ساخت یک چهـاروجهی و یک هشتوجهی شود، دارای ساختار fcc است.

بخش عمده محاسبات در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی، با روش بسط امواج تخت و استفاده از شبه پتانسیل در تقریب چگالی موضعی(LDA) و تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) با استفاده از پارامترسازی پردو – بورک – ارنزرهوف (PBE) [۹] انجام شد. تمام محاسبات مربوط به منحنیهای تنش – کرنش و محاسبهٔ ضرایب الاستیک با استفاده از بستهٔ محاسباتی QUANTUM ESPRESSO انجام شد[۱۰]. از آنجا که برای محاسبهٔ تنش باید مشتقات انرژی کل محاسبه شود تعداد نقاط k زیادی مورد نیاز است. همچنین

انرژی قطع بسط چگالی الکترونی(Ry)	انرژی قطع تابع موج(Ry)	تعداد نقاط نمونه k	
¥۲°	**	40×40×40	مس
440	44	40×40×40	نقره
47 0	47	40×40×40	طلا

**جدول۱**. پارامترهای بهینه محاسباتی برای محاسبهٔ تنش با دقت GPa ۰/۰۱.

**جدول۲**. خواص ساختاری و مکانیکی بلورهای مس، نقره و طلاکه با استفاده از تابعیهای LDA و GGA محاسبه شدهاند. نتایج تجربی بـرای مقایـسه ارائه شدهاند. (Å)a: ثابت شبکهٔ تعادلی، (E<sub>c</sub>(eV): انرژی همدوسی، (GPa و E<sub>10</sub>: مدول حجمی و مدول یانگ در جهـت [۱۰۰]، (GPa) و C<sub>11</sub> و C<sub>11</sub> C<sub>11</sub>: ثابتهای کشسانی.

Стт	C11	$C_{11}$	В	E	E <sub>C</sub>	a		
<b>۲۳</b>	١٣٨	١٨٧	171	٧٠	$-\Upsilon/\Delta$	۳/۶۷	GGA	
94	188	777	١٧٥	٨۶	-4/01	۳/۵۵	LDA	مس
∨۵[٩]	170[9]	١٧٦[٩]	١٣٧[٩]	٧٢[٨]	-٣/۵ [١۵]	٣/۶١[١۴]	تجربى	
47	٨٠	١٠٩	٩٣	۴۳	-7/V	4/19	GGA	
۵۹	171	187	180	۵۹	-٣/٧٣	4/08	LDA	نقره
49	٩٣	174	100	**	-٢/٩	۴/۰۹	تجربي[٩]	
79	١٣٣	1 av	141	۳۵	-٣/١٣	4/19	GGA	
٣٨	171	210	190	41	-4/4	۴/۰۵	LDA	طلا
47	١٧٥	701	177	47	- <b>r</b> /v	۴/ ۰۸	تجربي[٩]	

برای جلوگیری از به وجود آمدن نوفه و عدم همگرایی در تنش، انرژی قطع بسط تابع موج با استفاده از تنش همگرا شد. پس از آزمایش های همگرایی، پارامترهای محاسباتی مناسب برای رسیدن به دقت مورد نظر (همگرایی تنش تا GPa ۱۰/۰) بهینه و مطابق جدول ۱ انتخاب شدند.

چگالی بار با استفاده از روش FP-LAPW با استفاده از بستهٔ محاسباتی Wien2k [۱۱] به دست آمد. این روش نیز براساس فرمالیسم کوهن – شم و در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی است و در حال حاضر دقیقترین روش بررسی ساختار الکترونی مواد است چون در نزدیکی هسته ها تقریبا هیچ گونه FP-LAPW یا تقریبی در پتانسیل بلور به کار نمی رود. در روش FP-LAPW فضای یاخته واحد بلوری به دو ناحیه تقسیم می شود: کره ای به مرکز اتمها (کرههای اتمی) و فضای باقی مانده بین کره های (ناحیه بین جایگاهی). در هر کدام از این نواحی از یک نوع توابع پایه برای بسط تابع موج استفاده می شود. درون کرههای

اتمی از پایههای اتمی و هماهنگهای کروی و در ناحیه بین جایگاهی از توابع موج تخت استفاده میشود. همان طور که گفته شد مزیت اصلی این روش عدم نیاز به استفاده از شبه پتانسیل است، در نتیجه تمام چگالی الکترونی در دسترس است و سیستم به طور کامل بررسی میشود. از آنجا که در این روش الکترونهای مغزه که پر انرژی هستند در چارچوب محاسبات نسبیتی کامل دیراک – فاک و الکترونهای ظرفیت که انرژی کمتری دارند در رهیافت نسبیتی اسکالر محاسبه میشوند اتمهای سنگین نیز به خوبی توصیف میشوند و چگالی بار از دقت بالایی برخوردار است. پارامترهای محاسباتی برای محاسبه چگالی بار عبارتند از: شعاع کرهٔ موفین – تین ۲/۴، پارامتر قطع در بسط چگالی، ۲۴ و پارامتر قطع در بسط تابع موج، ۹.

با استفاده از پارامترهای بهینه شده، ثابت شبکهٔ تعادلی، انـرژی



شکل ۲. نمودارهای انرژی- حجم برازش یافته با معادلهٔ حالت مورناگون در بلورهایAu, Ag, Cu.

همدوسی، مدول یانگ (تک بلور در جهت [۱۰۰])، مدول حجمی و ضرایب الاستیک ۲<sub>۱</sub>۲ و ۲<sub>۱</sub>۱ با استفاده از دو تابعی تقریب چگالی موضعی (LDA) و تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) محاسبه و در جدول ۲ ارایه شدهاند. مقادیر تجربی کمیات محاسبه شده نیز برای مقایسه نمایش داده شدهاند. مدول حجمی و پارامتر شبکه تعادلی با محاسبه سیستم در حجمهای مختلف و سپس برازش منحنیهای انرژی – حجم به دست آمده با معادلهٔ حالت مورناگون استخراج شدهاند. نمودارهای مربوط به این برازش در شکل ۲ نمایش داده شده است.

برای محاسبه ضرایب کشسانی ۲۱۱ و ۲۵، ابتدا باید با واهلش دقیق سیستم، تنش را با دقت مطلوبی صفر کرد و پارامتر شبکهٔ تعادلی عاری از تنش را یافت. سپس با اعمال یک کرنش کوچک به سیستم، تنش شبکه تحت کرنش را محاسبه کرد. در رابطهٔ (۱۳)، ۲۱٫۱ کرنش کوچک اعمال شده به شبکه تعادلی است که در کار حاضر برابر با ۰۰۰۰/۰ در نظر گرفته شد. با استفاده از مولفهٔ محوری تنش، ۲۱۱ و با استفاده از مولفه عمودی تنش، ۲۱۲ به دست می آید:

$$C_{11} = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} \quad , \quad C_{17} = \frac{\sigma_{17}}{\varepsilon_{11}} \quad . \tag{19}$$

با توجه به کوچک بودن مقدار کرنش، نیازی به واهلش شبکه در جهت عمود بر کرنش نیست. پس از محاسبهٔ ضرایب کشسانی، مقدار مدول یانگ در جهت ۱۰۰ از رابطهٔ زیر به دست آمد [۱۲]:

$$E_{\gamma \circ \circ} = \frac{\left(C_{\gamma \gamma} - C_{\gamma \gamma}\right)\left(C_{\gamma \gamma} + \gamma C_{\gamma \gamma}\right)}{\left(C_{\gamma \gamma} + C_{\gamma \gamma}\right)}.$$
(Y •)

همانطور که در جدول ۲ مشاهده میشود، مدول یانگ به

دست آمده از مسیر محاسبه تنش، توافق بسیار خوبی با مقدار تجربی آن دارد. البته مشخصههای مکانیکی (ضرایب الاستیک، مدولهای مختلف و ...) سه فلز مورد مطالعه قبلا توسط گروههای دیگری مورد مطالعه قرار گرفته بود [۱۳]، اما در کار حاضر به منظور یافتن بهترین تابعی تبادلی-همبستگی برای حاضر به منظور یافتن بهترین تابعی تبادلی-همبستگی برای توصیف منحنیهای تنش-کرنش و همچنین اطمینان از صحت محاسبات، مشخصههای مکانیکی این سه فلز دوباره محاسبه شد. در مجموع، برای طلا تابعی DAL و برای مس و نقره تابعی GGA منجر به نتایج سازگارتری با یافتههای تجربی شدهاند.

در ادامه به محاسبه و بررسی منحنیهای تنش-کرنش، که حاوی اطلاعات زیادی از رفتار مکانیکی سیستم هستند، میپردازیم. برای محاسبهٔ منحنی تنش برحسب کرنش در سیستمهای مورد مطالعه، در هر مرحله یک کرنش در جهت [۱۰۰] به ماده وارد و در دو جهت عمود دیگر به ماده اجازهٔ واهلش داده شد به گونهای که تنش در جهات عمود تا دقت GPa ۱۰/۰ واهلیده شد.

نمودارهای محاسبه شده تنش برحسب کرنش برای هر سه فلز مورد بررسی در شکل ۳ رسم شدهاند. حوزه های مکانیکی مختلف و خصوصیات مکانیکی قابل استخراج از این نمودارها به صورت طرحوار در بخش راست همین شکل ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود به طور کلی نمودار تنش-کرنش به دو حوزه اصلی الاستیک و پلاستیک تقسیم می شود. رفتار ماده در هرکدام از این حوزه ها توصیف کننده نوع پاسخ مکانیکی ماده است. از مبدأ تا جایی که نمودار رفتار

www.SID.ir



شکل ۳. راست: نمودار طرحوار منحنی تنش-کرنش. چپ: نمودارهای محاسبه شدهٔ تنش برحسب کرنش در جهت [۱۰۰] در بلورهای مس، نقره و طلا.

ماده در جذب انرژی تنش (سطح زیر نمودار در ناحیهٔ الاستیک) بیشتر و به اصطلاح ماده محکمتر می شود در حالی که هر چه کرنش UTS بیشتر باشد ماده قابلیت مفتول شدگی بیشتری دارد و چغرمهتر است.

با استفاده از تقریبهای چگالی موضعی (LDA) و گرادیان تعميم يافته (GGA)، منحنى هاى تنش-كرنش فلزات مس، نقره و طلا در جهت بلوري [۱۰۰] محاسبه شدهاند (شکل ۳). مى بينيم كه تقريب چگالى موضعى منجر به مقادير بـزرگتـرى برای تنش میشود و در واقع مواد را سخت تر نشان می دهد. علت این است که در این تقریب توزیع چگالی الکترونی به صورت موضعی یکنواخت فرض می شود و در نتیجه پیونـدها معمولا قوىتر از مقدار واقعى پيش بينى مـىشـوند. بنـابراين نمودارهای محاسبه شده در تقریب LDA مدول یانگ بیـشتر و نقطه UTS بالاترى را نشان مىدهـد. همان طور كـه مـشاهده می شود، کرنش تسلیم در هر سه فلز در حدود ۲۰ تا ۲۵٪ است و در مس اندکی از طلا و نقره بیشتر به نظر مےرسد. تـنش تسلیم و متعاقبا مدول یانگ فلز مس به مقدار قابل تـوجهی از نقره و طلا بیشتر است. این رفتار نشان از سخت تر بودن مس نسبت به طلا و نقره دارد. علاوه بر آن به نظر میرسد که نمودار تنش-كرنش مس با شيب بيشتري از محدودهٔ الاستيک به حوزهٔ يلاستيک وارد مي شود. اين رفتار شايد نشان دهنده تردتر بودن

خطي دارد (نقطهٔ تـسليم: Yield) حـوزهٔ الاستیک و بعـد از آن حوزهٔ پلاستیک نام دارد. در حوزه الاستیک، شیب تغییرات خطی تنش بر حسب کرنش نشاندهنده مدول یانگ در جهت مشخص است و هر چه این شیب بیشتر باشد ماده سخت تر است. اما مدول یانگ به تنهایی رفتار مکانیکی ماده را تعیین نمی کند چرا که در موادی مثل شیـشه مـدول یانـگ بـسیار زیـاد است، اما ماده به شدت شکننده و ترد است در حالی که برخی مواد دیگر با مدول یانگ بالا، به علت کم بودن تنش تـسلیم مـواد نرمی هستند و سریع رفتار الاستیک را از دست داده، تغیر شکل دائم مییابند. در نتیجه برای توصیف کامل رفتار مکانیکی ماده، بررسی روند تغییرات تنش بـر حـسب کـرنش در هـر دو حـوزهٔ الاستیک و پلاستیک لازم است. در یک تنش ثابت، هر چه کرنش تسلیم بزرگتر باشد ماده نرمتر میشود در حالی که در یک كرنش ثابت، با افزايش تنش تسليم، رفتار ماده ضمن كشسان بودن سختتر می شود و ماده در مقابل کرنش مقاومت زیادی از خود نشان مىدهد. حوزهٔ يلاستيک نشان دهندهٔ رفتار ماده تحت تغییر شکل است و در واقع به نوعی قدرت شکل پذیری ماده در این حوزه بررسی می شود. مهمترین نقطه در این حوزه، نقطهٔ قدرت کششی بیشینه (UTS) است که معادل بیشترین تنشی است که ماده می تواند تحمل کند و اگر تنشی بالاتر از آن به ماده وارد شود، بلافاصله ماده مي شكند. هر چه اين تنش بالاتر باشد، قدرت



**شکل ۴**. تغییر تعداد نقاط بحرانی در گذار الاستیک به پلاستیک برای طلا. جهش در تعداد نقاط قفس و حلقه در کرنش گذار نـشان داده شده است. با توجه به رابطهٔ ۱۸ مـشاهده مـیشـود کـه تعـداد نقـاط بحرانی از رابطهٔ مورس پیروی میکنند.

تک بلور مس نسبت به تک بلور طلا و نقره باشد. نکتهٔ دیگر که از منحنی های تنش – کرنش مشهود است، گذار نرم (برخلاف گذار ترد) از محدوده الاستیک به پلاستیک است. اگر ماده پس از ورود به حوزه الاستیک و قبل از رسیدن به UTS بشکند، گذار ترد رخ داده است و اگر نقطهٔ UTS در نمودار تنش – گذار ترد رم داده دستخوش گذار نرم شده است. هر سه فلز با گذار نرم وارد حوزه پلاستیک می شوند و این نشان دهندهٔ شکل پذیری بالای این فلزات است.

در این قسمت به بررسی توپولوژی چگالی بار الکترونی در نقاط مختلف منحنی تنش-کرنش در فلزات گروه ترابرد پرداخته میشود. از کرنش صفر تا ۴۵٪ با گامهای ۵٪ توپولوژی چگالی بار این سه فلز مورد محاسبه و بررسی قرار گرفت. در اثر کرنش، دو نوع پاسخ در چگالی الکترونی مشاهده میشود؛ تغییر هندسی و تغییر توپولوژی. در پاسخ هندسی، تعداد نقاط بحرانی تغییر نمیکند و چگالی بار توسط نقاط بحرانی، محدود یا به عبارتی "میخ" شده است. در حالی که در پاسخ پلاستیک تعداد نقاط بحرانی و متعاقبا توپولوژی چگالی بار تغییر میکند

و سیستم گذار توپولوژی انجام میدهد. در شکل ۴ تغییر تعداد نقاط بحرانی برحسب افزایش کرنش برای طلا نشان داده شده است. در کرنش ۲۵٪، طلا گذار توپولوژی انجام میدهد.

در شکل ۵ منحنی های پربندی چگالی الکترونی و گرادیان چگالی در صفحهٔ ۱۰ برای فلز مس تحت مقادیر مختلف کرنش ارائه شدهاند. در فلزات طلا و نقره نیز رفتار مـشابهی رخ میدهد. مشاهده میکنیم که با افزایش کرنش از مقادیر کم، ابتدا تغییرات چگالی بار از نوع هندسی است یعنی شکل و تراکم خطوط همبار و گرادیانی تغییر میکند اما تعداد و محل نقاط بحرانی بدون تغییر باقی میماند و چگالی بار تا جایی که امکان دارد بدون گذار توپولوژی به کرنش پاسخ میدهد. در حوزهٔ پاسخ هندسی، افزایش کرنش منجـر بـه فـشرده شـدن خطـوط گرادیان منتهی به نقطهٔ قفس (درون هشتوجهی) میشود که بیانگر تمرکز تأثیر تنش در این نقط است. در کرنش ۲۵٪، تعداد و محل نقاط قفس تغییر کرده و یک نقطـهٔ حلقـه نیـز بـه وجود می آید و بنابراین گذار توپولوژی رخ می دهد. با توجه به اینکه کرنش ۲۵٪ در حدود کرنش تسلیم فلز مس است (شکل ۳) نتیجه می گیریم که گذار الاستیک-پلاستیک در ایـن فلـز بـا یک گذار توپولوژی در چگالی بار همراه است. با افزایش کرنش تا ۴۵٪ سیستم توپولوژی جدید خود را حفظ میکند که نشان از عدم تردی ماده یا چغرمگی بالای آن دارد.

در شکل ۶، چگالی بار در محل پیوند در فلزات مس، نقره و طلا مورد بررسی قرار گرفته است. حضور بار در نقطهٔ پیوند در حین اعمال کرنش باعث پایداری مکانیکی بیشتر پیوند شده و به آن اجازه می دهد که به آسانی تغییر شکل دهد. با کشیده شدن سیستم (اعمال کرنش در جهت ۱۰۰) توزیع چگالی بار شروع به تغییر می کند و مقدار آن در نقطهٔ پیوند کم می شود. تغییرات چگالی بار غیرخطی است یعنی با نزدیک شدن به محدودهٔ پلاستیک، نرخ کاهش آن کم می شود به گونه ای که در حوزهٔ پلاستیک، نرخ کاهش تقریباً به صفر می رسد. ایس رفتار نشان می دهد که پیوندها در حوزه پلاستیک (قبل از شکست) تقریباً بدون تغییر می مانند. طلا و نقره از ایس حیث رفتاری بسیار مشابه دارند، اما چگالی و در نتیجه پایداری مکانیکی



**شکل ۵.** نمایش پربندی چگالی بار و خطوط گرادیان چگالی بار در صفحهٔ ۱۰۰ برای مس. کرنش در جهت ۱۰۰ از حالت تعادل تـا ۴۵٪ در گامهای ۵٪ به سیستم اعمال شده است. ردیفهای بالا و پایین از چپ به راست، به ترتیب کرنش صفر تا ۲۰٪ و ۲۵٪ تا ۴۵٪ را نـشان مـیدهـد. ردیف بالا، حوزهٔ الاستیک و ردیف پایین حوزهٔ پلاستیک را نشان میدهد. حروف b a ،n و c در شکلها به ترتیب محل نقـاط بحرانـی هـستهای، حلقه، پیوند و قفس را نشان میدهند.



**شکل ۶** منحنیهای چگالی بار، لاپلاسی چگالی بار و بیضویت در نقطهٔ پیوند برحسب کرنش. همـهٔ نمودارهـا در نقطـهٔ پیونـد محاسـبه و رسـم شدهاند. چگالی مس در نفطهٔ پیوند بیش از نقره است، در نتیجه مس بار بیشتری نسبت به نقره برای پیوند میگذارد.

تقریبا غیر خطی است، اما به شدت چگالی بار تغییر نمیکند. با افزایش کرنش، لاپلاسی چگالی بار کاهش مییابد که نـشان از تهی شدن تدریجی ناحیهٔ پیوند از بار دارد. پیوند در مس با شیب بیشتری کاهش مییابد. این رفتـار حـاکی از حساسیت بیشتر پیوندها به کرنش و متعاقباً دلیل دیگـری بـر تردتر بودن تکبلور مس میباشد. رفتار لاپلاسی چگالی بار نیـز



**شکل ۷**. محورهای 0 و t به ترتیب در جهت هـشت وجهـی و چهاروجهی هستند.

کمیت دیگری که مورد بررسی قرار گرفته است، بیضویت پیوند است که به صورت ۱<u>– ۲۸ /</u> ۸۸ تعریف می شود. ۸۸ و ۲۸ ویژه مقادیر هسیان در جهات عمود بر پیوند هستند. این کمیت معیاری از نحوهٔ توزیع بار حول پیوند است. هر چه بیضویت به صفر نزدیکتر باشد، مقطع پیونید (در صفحه عمود بر مسیر پیوند) به دایره نزدیکتر می شود و هر چه بزرگتر شود مقطع پیوند به بیضی با نسبت قطر بیشتر نزدیک میشود. نمودار تغييرات بيضويت بر حسب كرنش در شكل ۶ آورده شده است. مس بیشترین میزان تغییر در بیضویت بر اثـر افـزایش کـرنش را دارد و البته مس در این گروه بیـشترین مـدول یانـگ و تـنش تسلیم را دارد. پس از آن نقره و طلا به ترتیب بیـشترین شـیب كاهش بيضيت را دارند. نكتهٔ جالب توجه اين است كه نظم مشاهده شده در نمودارهای بیضویت پیوند با نظم مشاهده شده در مدول یانگ این سه فلز سازگار است. یعنی سـرعت کـاهش شیب بیضویت پیوند به نوعی معادل افزایش مدول یانگ به نظر می رسد. علت این اتفاق به ماهیت مدول یانگ و بیضویت باز می گردد. مدول یانگ معیاری از سخت یا نرم بودن میانگین اثـر کشش پیوندها در یک جهت مشخص است و پاسخ الاستیک سیستم به تنش اعمالی است و از طرفی بیضویت پیوند نــشانگر ناهمسانگردی آن است. نـرخ تغییـرات بیضویت پیونـد نـشان میدهد که پیوندها در کدام عنصر شدیدتر و بیشتر به تنش اعمالی پاسخ میدهد پس مس با شدیدترین پاسخ، بیشترین مدول یانگ را دارد.

ویژهمقادیر و ویژهبردارهای هسیان به ترتیب مقدار و جهت انحنا را تعیین میکنند. رویههای چگالی ثابت در نزدیکی پیوند،

مخروطهای با مقطع بیضی حول محور پیوند تشکیل میدهند که محورهای اصلی این مخروط همان ویژهبردارهای هسیان هستند (شکل ۷). جهت دو محور عمود بر مسیر پیوند، به سمت هشتوجهی و چهاروجهیهای مشخص شده در شکل ۱ است. ویژهبرداری که به سمت هشتوجهی جهتگیری کرده است در صفحه ۱۰۰ قرار دارد، در حالی که ویژهبردار دیگر (در جهت چهاروجهی) عمود بر صفحهٔ ۱۰۰ است. در نتیجه بیضویت، کشیده شدن چگالی بار (در نقطه پیوند) را به سمت قفس درون چهاروجهی یا هشتوجهی نشان میدهد. مطابق شکل ۷، زاویهای را که خط مماس بر این مخروط (که از نقطه پیوند می گذرد) با ویژهبردار به سمت چهاروجهی می سازد،  $\phi$ ، و زاویهای را که با ویژهبردار به سمت هشتوجهی می سازد، را

$$\tan\left(\varphi\right) = \left(\frac{\lambda_{tt}}{\lambda_{||}}\right)^{\sqrt{\gamma}}, \quad \tan\left(\theta\right) = \left(\frac{\lambda_{oo}}{\lambda_{||}}\right)^{\sqrt{\gamma}}, \tag{71}$$

در این رابطه، *A*<sub>tt</sub> و *م*<sub>0</sub>*A*<sub>0</sub> انحنا در جهت چهاروجهی و هشت وجهی هستند. این زوایا همسانگردی پیوند را نشان میدهند و بررسی آنها در مس، نقره و طلا (شکل ۸) نشان میدهد که پیوندها (در جهت کشش)، ابتدا ناهمسانگرد بوده و مخروط دارای مقطع بیضوی است، اما در نهایت با افزایش کرنش مقطع مخروط دایروی می شود.

همان طور که در شکل ۸ مشاهده می شود، زوایای سمتی هشت و چهار وجهی در کرنش صفر مقدار کاملا متفاوتی دارند و با افزایش کرنش تقریبا برابر می شوند. نرخ افزایش زاویهٔ چهاروجهی با رسیدن به ناحیهٔ پلاستیک کاهش می یابد. افزایش زوایای ¢ و 6 در حقیقت بیانگر نقش قفس های چهاروجهی و هشت وجهی است. مشاهده می شود که شکل کلی نمودار تغییرات ¢ بر حسب کرنش مثل نمودار تنش -کرنش است. این تشابه به این علت است که دو ضلع از اضلاع چهاروجهی، در صفحهٔ [۰۰۰] است که متأثر از کشش می شوند، در حالی که قفس هشت وجهی این رفتار را از خود نشان نمی دهد. پس می توان نتیجه گرفت که در اثر کشش در جهت [۰۰۰]، کشش



**شکل ۸**. منحنیهای زوایای *θ* و ¢ و تختی چگالی بر حسب کرنش. تغییرات هندسه چگالی بار در جهت چهاروجهی سـریعتر از جهـت هـشت وجهی است.

این قفس میگیرند. مس در این گروه سریع ترین تغییرات را دارد، در حالی طلا و نقره باز هم رفتاری مشابه دارند. تغییرات زاویهٔ ¢ نسبت به کرنش به وضوح تنش تسلیم بالای مس و تما حدودی تُردی آن را نسبت به نقره و طلا نشان میدهد.

کمیت دیگری که مورد بررسی قرار گرفته و در شکل ۸ ارائه شده "تختی چگالی" است که برابر است با نیسبت چگالی کمینه سیستم به چگالی بیشینه در نقطهٔ پیوند[۱۶]:

$$f = \frac{\rho_c^{\min}}{\rho_b^{\max}},\tag{YY}$$

حضور بار در نقطهٔ پیوند در حین اعمال کرنش باعث پایداری بیشتر پیوند شده و به آن اجازه می دهد که به آسانی تغییر شکل دهد. با افزایش کرنش بار از نقاط پیوند به سمت نقاط حلقهٔ جریان می یابد و همزمان بار در نقاط قفس نیز کاهش می یابد. در نتیجه با توجه به شکل ۸ و رابطهٔ ۲۰ مشاهده می کنیم که تختی چگالی با افزایش کرنش کاهش می یابد. زیرا پیوندها ضعیف شده و اتمها به سمت اتم منزوی حرکت می کنند و چگالی بار، همواری خود را از دست می دهد و ماده به سمت شکست می رود. تختی چگالی در طلا از نقره و مس

از چگالی بار کمتری برخوردارند و پیوندها چگالی بار بیشتری دارند یعنی بار در نقاطی توزیع شده که خاصیت الاستیکی طلا را افزایش میدهند، که این خود توجیه دیگری برای چغرمگی بالای طلا نسبت به نقره و مس است و همچنین به علت تمرکز بیشتر بار در نقاط پیوند، طلا خاصیت الاستیکی بیشتری از خود نشان میدهد. بر خلاف طلا، مس بیشترین تختی چگالی را دارد پس در نقاط پیوند بار کمتری حضور دارد و در نقاط قفس بار بیشتری موجود است، در نتیجه مس نسبت به نقره و طلا، تُردتر است و به علت کسری بار در نقاط پیوند زودتر می شکند.

در این مقاله منحنی های تنش – کرنش برای تک بلورهای سه ماده مس، نقره و طلا به صورت ابت دا به ساکن در جهت [۱۰۰] محاسبه شد. حوزه های الاستیک و پلاستیک در این نمودارها بررسی شد و خواص مکانیکی این مواد استخراج شد. توپولوژی چگالی بار برای این سه فلز نیز بررسی شد و گذار الاستیک به پلاستیک نشان داده شد و مشخص شد که در کرنش گذار مکانیکی، گذار توپولوژی نیز رخ می دهد.

www.SID.ir

- 11. P Blaha, K Schwarz, G Madsen, D Kvaniscka, and J Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* Vienna University of Technology, Austria (2001).
- 12. J F Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, New York (1985).
- 13. H Wang and M Li, Phys. Rev. B 79 (2009) 224102.
- 14. M Cerny and J Pokluda, *Phys. Rev.* B **76** (2007) 024115.
- 15. C Kittle, "Introduction to Solid State Physics", 8<sup>th</sup> ed, Wiley, New York (2005).
- 16. P Mori-Sanchez et al., J. A. Chem. Soc., **124** (2002) 14721.

- 1. S E Thompson, et al., *IEEE Electron Dev. Lett.*, **25**, 4 (2004), 191.
- 2. A Gouldstone, et al., Acta Mater. 55 (2007) 4015.
- 3. J R Greer, Rev. Adv. Mater. Sci. 13 (2006) 59.
- 4. X Huang, et al., Science 312 (2006) 249.
- 5. S Ogata, et al., Phys. Rev. B 70 (2004) 104104
- R M Martin and O H Nielsen, *Phys. Rev.* B. 32 (1985) 3780.
- 7. M E Eberhart, Acra. Mater. 44 (1996) 2495.
- 8. R F W Bader, *Atoms in Molecules, a Quantum Theory*, Oxford 1990.
- J P Perdew, K Becke, M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- 10. P Giannozzi et al., J. Phys. Condens Matter 21 (2009)395502.