

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta strojního inženýrství
Ústav fyzikálního inženýrství

Mgr. Miroslav Černý

**K PROBLEMATICE AB INITIO VÝPOČTŮ IDEÁLNÍ
PEVNOSTI KRYSTALŮ**

**ON THE AB INITIO CALCULATIONS OF IDEAL
STRENGTH OF CRYSTALS**

TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství
Školitel: Doc. RNDr. Pavel Šandera, CSc.
Konzultant: Prof. RNDr. Jaroslav Pokluda, CSc.
Oponenti: Prof. RNDr. Zuzana Trojanová, DrSc.
Václav Paidar, DrSc.
RNDr. Ilja Turek, DrSc.

Datum obhajoby: 20. 12. 2001

KLÍČOVÁ SLOVA

Ideální pevnost, ab initio výpočty, LMTO-ASA, trojosé zatěžování, kubické krystaly

KEY WORDS

Ideal strength, ab initio calculations, LMTO-ASA, triaxial loading, cubic crystals

Práce je uložena v areálové knihovně FSI VUT v Brně, Technická 2, 616 69

OBSAH

1. FORMULACE CÍLŮ ŘEŠENÍ	5
2. METODY ŘEŠENÍ	6
2.1. Semiempirické metody	6
2.2. Ab initio metody	7
3. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ	9
4. VÝSLEDKY VÝPOČTŮ	10
4.1. Mřížkové parametry	11
4.2. Moduly objemové pružnosti	12
4.3. Kohezní energie	12
4.4. Ideální pevnost	14
4.5. Výpočty vlastností magnetických prvků	15
4.6. Výpočty vlastností prvků s diamantovou strukturou	17
5. ZÁVĚR	18
6. SUMMARY	20
6.1. Analysis of the problem	20
6.2. Methods	20
6.3. Discussion of results and conclusion	21
7. LITERATURA	22
8. CURRICULUM VITAE	24

1. FORMULACE CÍLŮ ŘEŠENÍ

Smyslem mého vědeckého výzkumu konaného v rámci doktorského studia je zabývat se výpočty elektronové struktury a některých souvisejících mechanických charakteristik krystalických materiálů.

Cílem této disertační práce je vypočítat z prvních principů ideální (teoretickou) pevnost při všesměrovém tahu σ_{id} pro vybrané kubické krystaly kovů a provést srovnání s výsledky, získanými užitím semiempirických postupů.

Dílní částí práce je i stanovení rovnovážného mřížkového parametru, modulu objemové pružnosti a kohezní energie, které lze porovnat s experimentálními daty. Všechny uvedené charakteristiky je možno získat ze závislosti celkové energie krystalu na jeho objemu.

Ideální pevnost (IP) je horní limita pevnosti látek pro daný způsob mechanického namáhání. Je tedy důležitou veličinou v teorii mezních stavů (procesů porušování pevných látek). Ačkoli popisuje mezní hodnoty, kterých by bylo možné dosáhnout jen za určitých velmi specifických předpokladů (idealizujících proces zatěžování i samotnou pevnou látku), může být využita nejen jako informace o horní hranici pevnosti pro jednotlivé materiály, ale lze ji využít i v problematice porušování reálných pevných látek (PL), neboť proces porušení reálného materiálu souvisí s dosažením či překročením IP v určitém kritickém mikroobjemu.

Pojem ideální pevnosti se vždy váže k určitému způsobu zatěžování. Každý způsob vnějšího zatěžování je popsán pomocí šesti složek tenzoru napětí [1]. V praxi se zpravidla volí takový způsob zatěžování, který lze charakterizovat jedinou hodnotou.

Většina PL se vyskytuje v krystalickém stavu. To je pro výpočty IP velmi příznivé, neboť lze krystalové symetrie využít k jejich výraznému zjednodušení. Lze očekávat, že ideální pevnosti bude u krystalických látek dosaženo v případě dokonalé a neporušené symetrie krystalu. Proto se pojem IP zpravidla váže k pojmu ideální krystal, který je modelem struktury s velmi vysokou symetrií a představuje nejstabilnější uspořádání PL. Právě jeho vysoká symetrie umožňuje konstrukci vhodných fyzikálních modelů. Reálný krystal se od ideálního liší především přítomností poruch symetrie krystalové mříže (vakance, dislokace, trhliny aj.). Vzhledem k tomu, že povrch krystalu také představuje porušení symetrie, rozumí se pod pojmem ideální krystal zpravidla krystal bezporuchový a nekonečný. Za nenulových teplot se projevuje i vliv kinetické energie atomů v krystalu na pevnost PL, který je obtížné zahrnout do výpočtů. Z výše uvedených důvodů se výpočty zpravidla provádí pro ideální krystal za nulové absolutní teploty.

Zatěžování uvažované v této práci je trojosé (všesměrové) a bývá někdy označováno jako zatěžování hydrostatické. Protože při tomto typu zatěžování zůstává symetrie kubických krystalů zachována, lze očekávat hodnoty ideální pevnosti vyšší než při jiných jednoduchých typech zatěžování (jednoosý tah či smyk). Výsledky výpočtů ideální pevnosti σ_{id} při všesměrovém tahu jsou velmi obtížně experimentálně ověřitelné. Na druhou stranu jsou podstatné např. pro posouzení stability trhlin v krystalech PL při obecném způsobu namáhání, neboť na špičce trhliny lze zpravidla předpokládat trojosou napjatost [2].

2. METODY ŘEŠENÍ

Hodnoty ideální pevnosti za podmínek všesměrového zatěžování mohou být stanoveny na základě závislosti celkové energie E_{tot} krystalu na jeho objemu. Omezíme-li se v úvahách na elementární buňku krystalu a definujeme-li její relativní objem jako $v = V/V_0$ (V_0 je objem elementární buňky v nezatíženém stavu), pak lze hodnoty napětí vypočítat dle vztahu [3]

$$\sigma = \frac{n}{V_0} \frac{dE_{tot}}{dv}, \quad (2.1)$$

kde E_{tot} představuje celkovou energii připadající na jeden atom a n je počet atomů v elementární buňce. Toto napětí dosáhne svého maxima v inflexním bodě křivky $E_{tot}(v)$. Označíme-li odpovídající relativní objem v_{ip} , ideální pevnost σ_{id} je určena výše uvedeným vztahem při $v = v_{ip}$.

2.1. Semiempirické metody

Ve dvacátých letech probíhaly první pokusy o nalezení matematických závislostí, které by popisovaly procesy v PL související s jejich mechanickými vlastnostmi [4]. Do sedmdesátých až osmdesátých let byly tyto závislosti popisovány především pomocí empirických či semiempirických meziatomových potenciálů.

Parametry v semiempirických potenciálech ovšem musí být určeny pomocí kalibrace na základě experimentálních dat, jako jsou kohezní energie, elastické konstanty, mřížkový parametr či povrchová energie. Navíc se pro kalibraci užívá většinou charakteristik naměřených v okolí rovnovážného stavu, což může mít negativní vliv na spolehlivost výsledků při větších deformacích (10 - 20%), které nastávají před dosažením ideální pevnosti.

2.2. Ab initio metody

Vývoj výpočetní techniky a numerických metod umožnil počítat vlastnosti materiálů pomocí sofistikovanějších kvantově - mechanických výpočtů. Na základě znalosti typu krystalové struktury a protonových čísel atomů báze lze stanovit prostorové rozložení elektronů v krystalu PL (elektronovou strukturu - ES) a následně spočítat jeho mechanické charakteristiky. Tím pochopitelně odpadá nutnost kalibrace na základě experimentálních dat. Metody výpočtů, vycházející z prvních principů, jsou nazývány metodami prvoprincipiálními nebo též ab initio.

Většina dnes používaných ab initio metod vychází z *teorie funkcionálu hustoty (DFT)*. Ta umožňuje vyjádřit vlastnosti základního stavu PL (celkovou energii, rovnovážné pozice aj.) pomocí elektronové hustoty (popřípadě spinové hustoty). Tím se obchází problém hledání mnohoelektronové vlnové funkce základního stavu. DFT vychází ze dvou teorémů a to existenčního teorému a aplikovaného variačního principu [5].

Existenční teorém říká, že ze známé elektronové hustoty základního stavu lze určit (až na konstantu) vnější potenciál $V_{ext}(\vec{r})$, vyvolaný souborem jader či iontů. Následně $V_{ext}(\vec{r})$ určuje mnohočástečový hamiltonián, a tedy znalost $\rho(\vec{r})$ určuje úplný hamiltonián. Jakmile je hamiltonián znám, mohou být implicitně určeny všechny vlastnosti základního stavu systému. Toto je významné zjednodušení, neboť charakteristiky základního stavu systému a zvláště celková energie základního stavu mohou být uvažovány jako funkcionály pouze jedné funkce - jednočástečové hustoty $\rho(\vec{r})$, zcela bez ohledu na počet částic v systému.

Variační princip se týká minimalizace celkové energie $\varepsilon(\rho)$ mnohoelektronového systému změnami elektronové hustoty základního stavu. To znamená, že nemusíme řešit komplikovanou Schrödingerovu rovnici, ale pouze měníme $\rho(\vec{r})$, dokud nedosáhneme minima $\varepsilon(\rho)$.

Uvažujeme-li systém bezspinových elektronů ve vnějším poli potenciálu $V_{ext}(\vec{r})$, energie interagujícího elektronového plynu může být vyjádřena (v Rydbergových jednotkách $\hbar = 1$, $2m_e = 1$, $e^2 = 2$) jako [6]

$$\varepsilon[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + T[\rho] + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + W_{ee}[\rho],$$

kde T je kinetická energie, třetí člen popisuje klasické elektronové odpuzování a $W_{ee}[\rho]$ je neklasický člen interakce. $T[\rho]$ a $W_{ee}[\rho]$ jsou definovány pouze implicitně v rámci existenčního teorému, $W_{ee}[\rho]$ je hlavní částí výměnné korelační energie. Jednočástečová hustota se vypočítá sumací přes N nejnižších

(obsazených) stavů

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.2)$$

kde ψ_i jsou jednoelektronové vlnové funkce, které jsou řešením Schrödingerovy rovnice

$$[-\Delta + V_{ef}(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

pro elektron pohybující se v elektrostatickém poli tvořeném dalšími elektrony a všemi jádry.

Efektivní potenciál, který může být zkonstruován pouze z elektronové hustoty a který zahrnuje důležité jevy výměn a korelací, má po uplatnění variačního principu tvar

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.4)$$

E_{xc} je tzv. funkcionál výměnné - korelační energie. Jeho přesný tvar není znám, neboť jeho určení znamená v podstatě řešení mnohoelektronového problému.

Za účelem nalezení vhodné aproximace tohoto funkcionálu bylo učiněno několik pokusů, z nichž nejznámější je aproximace lokální hustoty (Local Density Approximation - LDA). Funkcionál E_{xc} je vyjádřen ve tvaru

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}. \quad (2.5)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$ je výměnná - korelační energie, která je aproximována výměnnou - korelační energií připadající na jeden elektron v homogenním elektronovém plynu o celkové hustotě ρ . Používaný tvar tohoto členu lze nalézt například v literatuře [7,8].

Rovnice (2.2 - 2.5) tvoří základ tzv. *self-konzistentního (SFC) cyklu*, kdy pro předpokládané pole V_0 (tento startovní potenciál bývá volen jako superpozice atomových potenciálů, centrovaných v polohách jader) jsou jednoelektronové energie E a vlnové funkce ψ získány řešením rovnice (2.3). Jednoelektronové vlnové funkce jsou poté obsazeny v souladu s Pauliho principem a nové pole je získáno řešením Poissonovy rovnice pro jaderné bodové náboje stíněné elektronovým mrakem o hustotě $\rho(\vec{r})$ a následným provedením korekcí pro výměnu a korelaci. S váženou sumou starého a nového pole (z důvodu lepší konvergence) je poté výpočet opakován. Cyklus iteruje, dokud vstupní a výstupní pole nejsou shodná (v rámci zvoleného kritéria konvergence). Z jednoelektronových energií a vlnových funkcí může být stanovena celková elektronová energie [9]. Tento self-konzistentní přístup je velmi rozšířený a používaný ve většině moderních metod pro výpočty ES.

3. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

Pro výpočty celkové energie byla v této práci zvolena metoda lineárních muffin-tin orbitalů (Linear Muffin-tin Orbitals - LMTO) v rámci aproximace atomových sfér (Atomic Sphere Approximation - ASA) [9]. Tato metoda aproximuje potenciál souborem kulově symetrických (tzv. muffin-tin - MT) potenciálů uvnitř sfér kolem jednotlivých jader. Velikost těchto sfér je volena tak, aby jejich objem byl roven objemu odpovídajících Wignerových-Seitzových buněk. Intersticiální oblast (nenáležící žádné sféře) je zanedbána, stejně jako překryvy MT sfér.

Řešení hledáme ve tvaru lineární kombinace speciálních bázových funkcí - MT orbitalů [6,10], které jsou vzhledem k problematické energetické závislosti linearizovány. Linearizace se provádí v okolí určité energie E_v , která je volena uprostřed zaplněné části příslušného pásu. Taylorův rozvoj radiální amplitudy $\varphi(r, E)$ pak je [11]

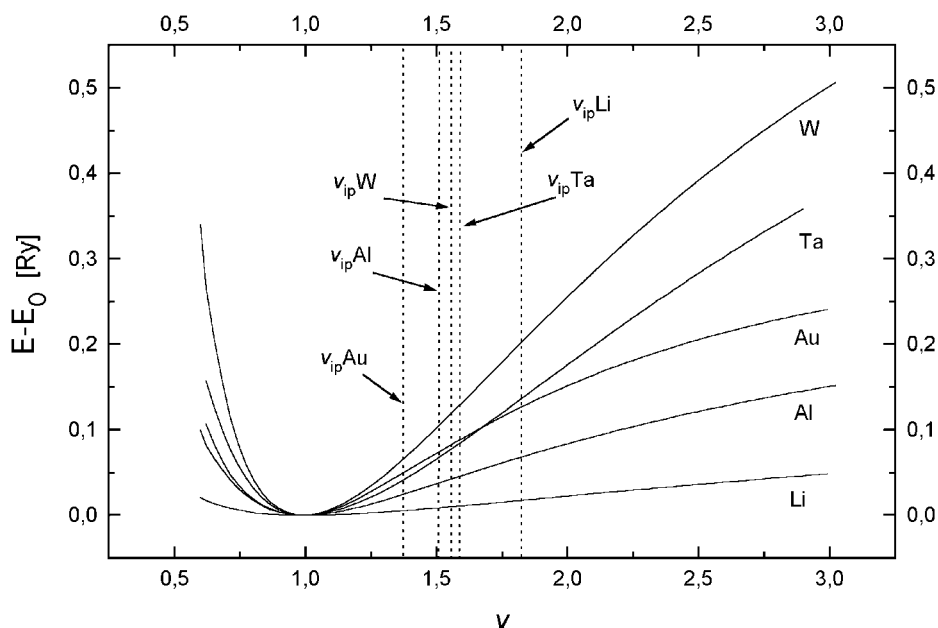
$$\varphi(r, E) = \varphi(r, E_v) + \dot{\varphi}(r, E_v)(E - E_v) + \dots \quad (3.1)$$

Zbývající členy rozvoje se zanedbávají. $\dot{\varphi}(r, E_v)$ znamená derivaci funkce $\varphi(r, E_v)$ podle energie pro $E = E_v$. Funkce $\varphi(r, E_v)$ a $\dot{\varphi}(r, E_v)$ splňují podmínky normality a ortogonality.

Metoda LMTO-ASA je v důsledku použitých aproximací vhodná zejména pro těsněji uspořádané struktury (krystaly se strukturou bcc a fcc) a zvolené všesměrové zatěžování (při kterém zůstává zachována kubická symetrie). Oproti metodám, které nepoužívají sférické středování potenciálu, je velice rychlá a také méně náročná na velikost operační paměti počítače.

4. VÝSLEDKY VÝPOČTŮ

Pro výpočty hodnot ideální pevnosti za podmínek všesměrového zatěžování bylo vybráno 11 krystalů prvků s bcc strukturou, 7 krystalů prvků se strukturou fcc a 3 krystaly se strukturou diamantovou. Pro tyto krystaly byly metodou LMTO-ASA spočteny hodnoty celkové energie E_{tot} (připadající na jeden atom krystalu) pro 35 různých hodnot mřížkového parametru a . Takový výpočet odpovídá představě postupného kvazistacionárního všesměrového zatěžování krystalu. Energie je potom určena pro každý z odpovídajících relativních objemů ($v = a^3/a_0^3$). Počet k -bodů v ireducibilní části Brillouinovy zóny byl pro všechny prvky 145. Pro zhodnocení energetického příspěvku z výměny a korelace byly použity aproximace navržené von Barthem a Hedinem (LDA) [7] a Perdewem a Wangem (Generalized Gradient Approximation - GGA) [8]. Pro integraci v k -prostoru byla použita metoda čtyřstěnu [12]. Relativistické efekty byly zahrnuty do výpočtů řešením skalárně-relativistické vlnové rovnice. Pro všechny prvky byl také započten člen kombinovaných korekcí [13]. Směšování nové a předchozí hustoty náboje pro usnadnění konvergence probíhalo podle Andersenova schematu [14].



Obr. 4.1: Závislosti $E_{tot}(v)$ pro různé kovy

Po proložení vypočítaných dvojic hodnot E_{tot} a v kubickým splajnem byly získány závislosti, které jsou znázorněny na obr. 4.1. Tečkovanou čarou je označena poloha inflexního bodu závislosti $E_{tot}(v)$. Energie E_0 je minimum celkové energie.

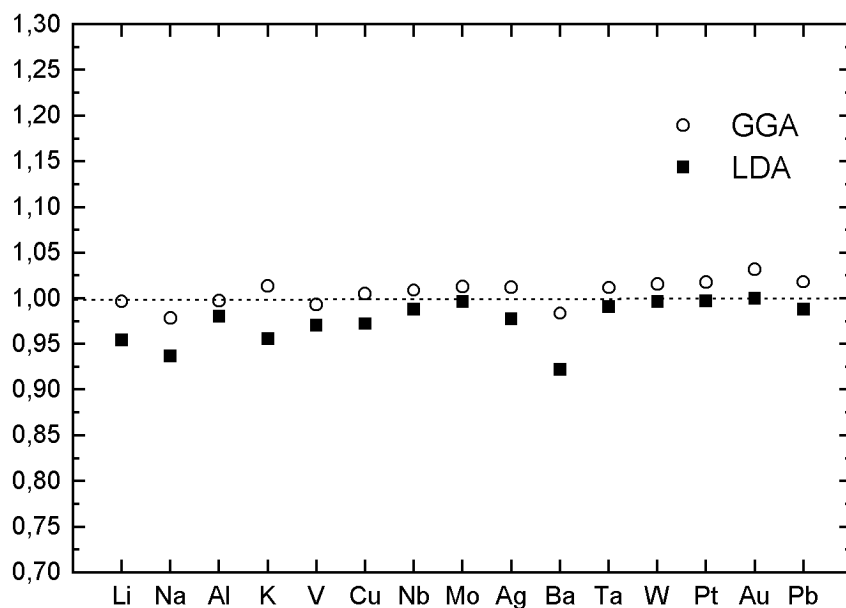
4.1. Mřížkové parametry

Hodnoty rovnovážných mřížkových parametrů a_0 byly stanoveny pro minimum závislosti $E_{tot}(v)$. V tab. 4.1 jsou uvedeny spolu s experimentálními hodnotami podle [15,16].

Tab. 4.1: Mřížkové parametry v minimu závislosti $E_{tot}(v)$

Prvek		mřížkový parametr a_0 [Å]		
		LMTO LDA	LMTO GGA	Experimentální
Li	bcc	3,34	3,49	3,50
Na	bcc	4,02	4,20	4,29
Al	fcc	3,97	4,04	4,05
K	bcc	5,00	5,30	5,23
V	bcc	2,94	3,01	3,03
Cu	fcc	3,51	3,63	3,61
Nb	bcc	3,26	3,33	3,30
Mo	bcc	3,13	3,18	3,14
Ag	fcc	3,99	4,13	4,08
Ba	bcc	4,63	5,02	5,02
Ta	bcc	3,27	3,34	3,30
W	bcc	3,15	3,21	3,16
Pt	fcc	3,90	3,98	3,91
Au	fcc	4,04	4,17	4,04
Pb	fcc	4,89	5,04	4,95

Přehlednější porovnání hodnot je na obr. 4.2, kde jsou vynášeny hodnoty poměru mřížkových parametrů získaných výpočtem a experimentálních hodnot. Ze srovnání hodnot vypočtených pomocí LMTO (LDA a GGA navzájem) vyplývá jednoznačná tendence GGA poskytovat hodnoty vyšší než LDA. Převážná většina spočtených mřížkových parametrů se neliší od experimentálních hodnot o více než 2% s výjimkou Ba a alkalických kovů (Li, K, Na) u kterých je při použití LDA odchylka v intervalu 4% až 8%. Všechny spočtené hodnoty (LDA) jsou nižší než experimentální. Naopak GGA dává hodnoty převážně vyšší než experiment. Z tabulky i grafu je také patrné, že pro prvky s menším protonovým číslem, podle kterého jsou prvky seřazeny, je shoda GGA s experimentem lepší, avšak pro prvky s větším protonovým číslem je dosaženo lepší shody s experimentem v případě LDA.



Obr. 4.2: Srovnávací graf mřížkových parametrů

4.2. Moduly objemové pružnosti

Hodnoty modulů objemové pružnosti byly počítány podle vztahu [17]

$$K = \frac{n}{a_0^3} \left. \frac{d^2 E_{tot}}{dv^2} \right|_{v=1}. \quad (4.1)$$

Vypočítané hodnoty K jsou v tab. 4.2 porovnány s hodnotami získanými podle vztahu

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}). \quad (4.2)$$

Tyto hodnoty jsou v tabulce označeny jako experimentální. Experimentálně stanovené elastické konstanty C_{11} a C_{12} použité ve výše uvedeném vztahu byly převzaty z [16,18,19].

Spočtené hodnoty modulu pružnosti jsou převážně vyšší než experimentální. Lepší shody s experimentem je opět dosaženo v případě hodnot vypočítaných s využitím GGA. Většina těchto hodnot se shoduje v rámci 10%. Použití LDA vede ke zvětšení tohoto rozptylu o 20%.

Nutno poznamenat, že experimentální hodnoty z různých zdrojů se zpravidla navzájem liší s tolerancí v rámci 5% (někdy i více). Dalším zdrojem chyb by mohla být nepřesná extrapolace hodnot pro absolutní nulovou teplotu.

4.3. Kohezní energie

Kohezní energie U je dána rozdílem energie systému izolovaných atomů a energie krystalu v nezátíženém stavu. V provedených výpočtech byly hodnoty kohezní energie (připadající na jeden atom) počítány jako rozdíl celkové

Tab. 4.2: Hodnoty modulu objemové pružnosti K a kohezní energie U

Prvek	K [GPa]				U [eV/atom]		
	LDA	GGA	exp.		LDA	GGA	exp.
Li	16,0	15,0	13,3	[78 K]	2,15	1,82	1,63
Na	9,90	7,40	7,70	[50 K]	1,54	1,20	1,11
Al	88,8	76,1	88,2	[0 K]	4,38	3,31	3,39
K	4,90	3,84	3,70	[50 K]	1,25	0,932	0,934
V	211	185	162	[0 K]	9,64	7,90	5,31
Cu	202	146	145	[0 K]	4,93	3,57	3,49
Nb	185	172	170	[293 K]	11,5	9,57	7,57
Mo	272	289	270	[77 K]	12,3	10,20	6,82
Ag	149	103	109	[0 K]	3,95	2,60	2,95
Ba	7,34	10,8	10,3	[293 K]	2,48	1,67	1,90
Ta	216	202	194	[293 K]	11,0	9,01	8,10
W	304	295	313	[77 K]	12,8	10,5	8,90
Pt	330	250	278	[293 K]	7,69	5,58	5,84
Au	202	156	180	[0 K]	4,61	2,98	3,81
Pb	54,6	47,4	43,0	[0 K]	4,28	3,22	2,03

energie atomu v krystalu při rovnovážném mřížkovém parametru a energie volného atomu.

Výpočet pro volný atom byl proveden tak, že poloměr MT sféry byl nastaven na relativně velkou hodnotu ($R = 30$ au) a iterační cyklus nebyl spuštěn, neboť self-konzistentní pole zahrnující vliv jiných atomů zde není třeba určovat. Výsledky jsou také v tab. 4.2. Experimentální hodnoty byly do tabulky převzaty z [16].

Z tabulky je patrné, že i pro výpočet kohezní energie se lépe osvědčila GGA, která ve všech případech snižuje vypočítané hodnoty, čímž přispívá k lepšímu souhlasu s experimentem. Ačkoliv byla použita výpočetní metoda vyvinuta pro popis ES atomů v krystalové struktuře a ne pro výpočet energie izolovaných atomů, lze brát hodnoty GGA jako poměrně dobrý odhad této veličiny.

Nejmarkantnější nesoulad s experimentem je u hodnot pro Mo (50%), Pb (52%) a V (49%). Vypočítané hodnoty pro ostatní prvky se od experimentálních liší převážně v rámci 20%.

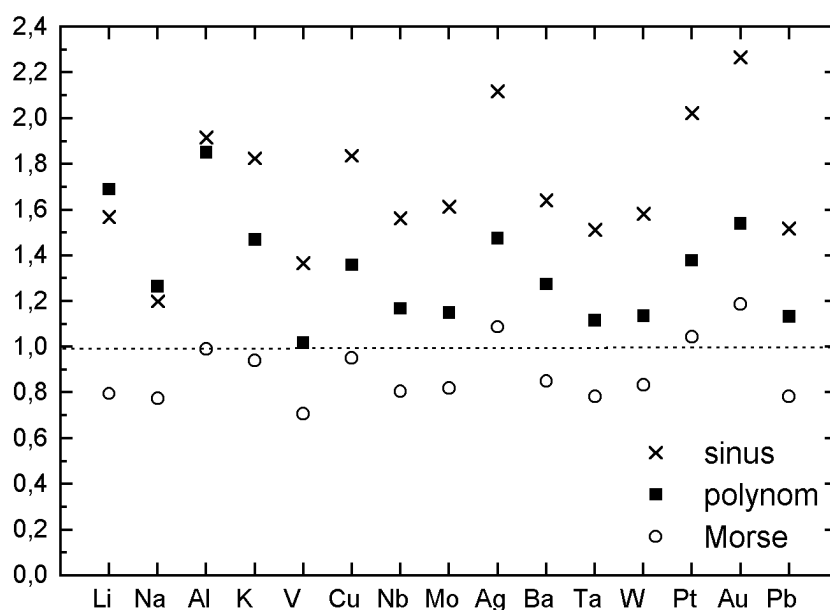
4.4. Ideální pevnost

Hodnoty ideální pevnosti σ_{id} pro vybrané krystaly prvků s kubickou strukturou počítané podle vztahu (2.1) jsou uvedeny v tab. 4.3.

Tab. 4.3: Ideální pevnost v různých aproximacích

Prvek	a_{ip}/a_0		Ideální pevnost σ_{id} [GPa]					
	LMTO		LMTO		semiempirické metody			
	LDA	GGA	LDA	GGA	polynomická	Morseova	sinusová	
Li	1,22	1,20	3,53	3,13	5,29	2,49	4,91	
Na	1,20	1,20	1,97	1,55	1,96	1,20	1,86	
Al	1,15	1,14	13,8	12,0	22,1	11,9	23,0	
K	1,19	1,20	0,955	0,701	1,03	0,659	1,28	
V	1,17	1,16	39,2	33,2	33,8	23,5	45,4	
Cu	1,14	1,14	28,8	20,9	28,4	19,9	38,4	
Nb	1,17	1,17	36,3	31,6	36,9	25,5	49,4	
Mo	1,15	1,15	49,3	42,7	49,1	35,0	68,9	
Ag	1,12	1,11	19,0	12,6	18,6	13,7	26,7	
Ba	1,24	1,18	2,69	1,93	2,46	1,64	3,17	
Ta	1,17	1,15	41,3	36,4	40,6	28,5	55,1	
W	1,16	1,16	57,0	50,6	57,5	42,2	80,1	
Pt	1,13	1,11	42,7	33,6	46,3	35,1	68,0	
Au	1,12	1,15	25,5	17,6	27,1	20,9	39,9	
Pb	1,15	1,14	8,70	6,98	7,91	5,47	10,6	

Současně zde jsou ukázány i hodnoty získané pomocí vybraných semiempirických metod [20,21]. Pro sinusovou aproximaci byl volen dosah vazby k prvním sousedům a Morseova fce měla zvolený nekonečný dosah. Hodnoty získané prostřednictvím polynomické aproximace odpovídají uvážení dosahu ke 4. (bcc) a 2. (fcc) sousedům. Z tabulky je patrné, že hodnoty ideální pevnosti získané užitím GGA jsou systematicky nižší než hodnoty při užití LDA. Vzhledem k lepší shodě výsledků výpočtů a_0 , K a U s experimentem při použití GGA lze tyto nižší hodnoty považovat za správnější. Tabulka dále obsahuje poměrné hodnoty mřížkových parametrů a_{ip}/a_0 , odpovídající deformaci při dosažení ideální pevnosti při všesměrovém tahu. Je zřejmé, že pro kovové kubické krystaly je tato deformace přibližně 15% (v případě alkalických kovů dokonce 20%).



Obr. 4.3: Srovnávací graf LMTO GGA a semiempirických metod

Na obr. 4.3 jsou přehledně porovnány výsledky získané jednotlivými semiempirickými aproximacemi s výsledky získanými metodou LMTO-ASA (GGA). Na svislé ose je vynášen poměr hodnot σ_{id} získaných semiempirickými metodami a hodnot získaných metodou LMTO.

Z obrázku je vidět, že užití Morseova potenciálu vede převážně k poněkud nižším hodnotám oproti LMTO, kdežto jednoduchý sinusový potenciál naopak hodnoty ideální pevnosti systematicky značně přeceňuje. Hodnoty pevnosti získané polynomickou aproximací jsou rovněž vyšší než hodnoty LMTO-ASA. S výsledky LMTO se nejlépe shodují hodnoty Morseovy aproximace.

4.5. Výpočty vlastností magnetických prvků

Prvky u kterých se projevují zvláštní magnetické vlastnosti, Fe a Ni (feromagnetismus) a Cr (antiferomagnetismus) vykazují zpravidla při ab initio výpočtech vlastností značné rozdíly oproti experimentálním hodnotám. Aby bylo možné zahrnout tyto jejich speciální vlastnosti do výpočtů, je nutné provést výpočet s uvážením spinové polarizace. Výsledky výpočtů bez uvážení (dále označované jako nemagnetické - NM) a s uvážením spinové polarizace (feromagnetické - FM) pro Fe v bcc struktuře jsou v tab. 4.4.

Jak je vidět, LDA znatelně podhodnocuje mřížkový parametr a přeceňuje modul pružnosti. Spinově-polarizovaný výpočet částečně zlepšuje shodu s experimentem. Srovnatelný (či dokonce lepší) vliv má použití GGA namísto LDA. Použití GGA v kombinaci se spinovou polarizací však vede k nadhodnocení mřížkového parametru a podhodnocení modulu pružnosti (které jsou však z provedených výpočtů v nejlepší shodě s experimentem) a také k výrazně

Tab. 4.4: Vypočítané charakteristiky pro Fe

vlastnost	LDA NM	GGA NM	LDA FM	GGA FM	experiment
a_0 [Å]	2,71	2,80	2,76	2,90	2,87
K [GPa]	332	257	260	129	173
σ_{id} [GPa]	52,4	39,5	37,7	26,7	
a_{ip}/a_0	1,15	1,15	1,16	1,15	
U [eV]	10,1	8,04			4,28
μ [μ_B]			2,04	2,42	2,22

nižší hodnotě σ_{id} . Také předpovídaný magnetický moment je znatelně vyšší a znatelně přesahuje experimentální hodnotu [15].

Tab. 4.5: Vypočítané charakteristiky pro Ni

vlastnost	LDA NM	GGA NM	LDA FM	GGA FM	experiment
a_0 [Å]	3,42	3,56	3,43	3,56	3,52
K [GPa]	270	192	269	186	186
σ_{id} [GPa]	40,2	28,0	39,5	27,4	
a_{ip}/a_0	1,14	1,14	1,14	1,14	
U [eV]	8,41	6,58			4,44
μ [μ_B]			0,56	0,61	0,60

V tab. 4.5 jsou stejným způsobem shrnuty hodnoty pro Ni v fcc struktuře. I zde vede výpočet s GGA k lepšímu mřížkovému parametru a K . Spinová polarizace však má na vypočítané hodnoty jen velmi malý vliv. Jak se ukazuje i pro nikl, nejlepší shody s experimentálními hodnotami je dosaženo v případě FM GGA výpočtu, který předpovídá poměrně správně i magnetický moment pro atom v krystalovém prostředí.

Výsledky pro chrom v bcc struktuře jsou v tab. 4.6. V tabulce jsou opět výsledky výpočtů bez uvážení spinové polarizace i s jejím uvážením (pro anti-feromagnetické uspořádání - AFM). Antiferomagnetický výpočet vede ke křivce jen nepatrně odlišné od NM křivky v okolí minima, avšak dále v oblasti tahu je mnohem zploštělejší. To vede ke snížení hodnot modulu pružnosti, který se tak lépe shoduje s experimentální hodnotou, a snížení ideální pevnosti. Mřížkový parametr je však lépe předpovídan nemagnetickým výpočtem s GGA. Rozdíl energií v minimech křivek NM a AFM výpočtu je však velice malý (4 meV).

Tab. 4.6: Vypočítané charakteristiky pro Cr

vlastnost	LDA NM	GGA NM	LDA AFM	GGA AFM	experiment
a_0 [Å]	2,81	2,89	2,81	2,91	2,88
K [GPa]	288	241	301	180	190
σ_{id} [GPa]	51,2	41,1	37,2	21,0	
a_{ip}/a_0	1,16	1,16	1,11	1,15	
U [eV]	10,8	9,05			4,10

4.6. Výpočty vlastností prvků s diamantovou strukturou

Také pro tři prvky s diamantovou strukturou byly počítány hodnoty ideální pevnosti, modulu pružnosti, kohezní energie a rovnovážného mřížkového parametru. Jako báze byly pro atomy voleny s a p orbitály (d a f orbitály byly zahrnuty do výpočtů procedurou zvanou *downfolding* [14]). Za účelem zmenšení systematické chyby ASA byly do krystalu včleněny i prázdné sféry, pro které byly do báze zahrnuty jen s orbitály (p a d - downfolding). Ostatní parametry (počet k -bodů, směšovací schéma, atd.) byly zvoleny stejně jako ve výpočtech uvedených v předchozích kapitolách. Výsledky jsou v tab. 4.7. Experimentální hodnoty jsou převzaty z [16,18,19]. Z hodnot v tabulce je patrná tendence podhodnocovat modul pružnosti a nadhodnocovat mřížkový parametr a to jak v případě LDA, tak i při použití GGA, kdy jsou odchylky ještě větší. Vzhledem ke skutečnosti, že tyto prvky patří k prvkům s kovalentní vazbou, pro kterou je charakteristická výraznější lokalizace elektronů než u kovů, by však bylo oprávněné očekávat, že GGA bude poskytovat hodnoty lepší. Rozdíl vypočítaných a experimentálních hodnot je celkově větší než u kovů v tab. 4.2 a 4.1. Na tom může mít svůj podíl větší systematická chyba ASA, způsobená velkými překryvy. Velké rozdíly nalezneme např. u germania, kde modul pružnosti vypočítaný pomocí GGA je poloviční vzhledem k experimentu, ale i u diamantu (C), kde je rozdíl 40%. Hodnoty rovnovážného mřížkového parametru se v těchto případech liší o 7%.

Hodnoty kohezních energií připadajících na jeden atom v krystalu vykazují pro diamantovou strukturu poměrně dobrou shodu s experimentem. Zatím co hodnoty LDA se liší až o 30%, GGA dává souhlas již v rámci 10%.

Důkladnější rozbor vypočtené ES odhaluje i jiné nedostatky, např. skutečnost, že použitá metoda nepředpovídá existenci zakázaného pásu u polovodičů v nezátženém stavu.

Tab. 4.7: Charakteristiky prvků s diamantovou strukturou

Prvek	vlastnost	LDA	GGA	experiment
C	a_0 [Å]	3,69	3,74	3,49
	K [GPa]	363	321	545
	σ_{id} [GPa]	66,1	53,2	
	a_{ip}/a_0	1,17	1,15	
	U [eV]	8,32	6,59	7,37
Si	a_0 [Å]	5,44	5,58	5,43
	K [GPa]	93,7	73,0	101
	σ_{id} [GPa]	15,0	10,36	
	a_{ip}/a_0	1,15	1,13	
	U [eV]	5,78	4,51	4,63
Ge	a_0 [Å]	5,65	6,01	5,66
	K [GPa]	70,4	37,4	77,0
	σ_{id} [GPa]	11,0	6,46	
	a_{ip}/a_0	1,16	1,17	
	U [eV]	5,03	3,69	3,85

5. ZÁVĚR

Rovnovážné mřížkové parametry, předpovídané výpočty LDA, jsou systematicky nižší než experimentálně zjištěné hodnoty. GGA poskytuje hodnoty v lepší shodě s experimentem především pro prvky s nižším protonovým číslem. Pro těžší prvky vykazuje lepší shodu LDA, protože GGA zde rovnovážné mřížkové parametry převážně přeceňuje.

Vypočtené hodnoty modulu pružnosti jsou zpravidla vyšší než experimentální. Volba výměnného-korelačního potenciálu se i zde ukázala jako kritická. Výrazně lepší shodu s experimentem vykazuje ve většině případů GGA. Odchyly takto vypočítaných hodnot zpravidla nepřesahují rámeček 10%. Poněkud horšího souhlasu bylo dosaženo pomocí LDA, jejíž hodnoty se obvykle liší od experimentálních v rámci 30%.

Při určování hodnot kohezní energie je rozdíl mezi vypočítanými a experimentálními hodnotami větší. To je zřejmě způsobeno tím, že programový systém LMTO-ASA není dostatečně přizpůsoben výpočtům celkové energie volných atomů. I zde je však velmi dobře patrné zlepšení souhlasu vypočítaných hodnot s experimentálními, pokud byla při výpočtu použita GGA. Potom lze ve většině případů konstatovat souhlas v rámci 20%.

S hodnotami ideální pevnosti σ_{id} pro vybrané krystaly prvků s kubickou strukturou vypočítanými programem LMTO (LDA) se po srovnání s výsledky jednotlivých semiempirických metod jeví být v nejlepší shodě hodnoty polynomičké aproximace. Při užití Morseova potenciálu je patrná tendence výsledky podhodnocovat. Naopak sinusový potenciál hodnoty ideální pevnosti zpravidla přeceňuje. Hodnoty ideální pevnosti jsou dosaženy přibližně při změně mřížkového parametru o 15%. Stejný výpočet využívající GGA místo LDA vede k hodnotám σ_{id} nižším, které se pak blíží spíše výsledkům Morseovy aproximace. Vzhledem k převážně lepšímu souhlasu hodnot ostatních počítaných charakteristik krystalu s experimentem při použití GGA, lze považovat hodnoty σ_{id} získané při použití této aproximace za pravděpodobně správnější než hodnoty LDA výpočtu.

Pro Fe, Cr a Ni byl proveden kromě nemagnetického výpočtu také výpočet s uvažováním spinové polarizace za účelem zahrnutí magnetických vlastností do modelu. Výsledky ukazují, že spinově polarizovaný výpočet zlepšuje shodu všech počítaných vlastností (pokud použijeme LDA). Podobného (a někdy i lepšího) efektu lze opět dosáhnout použitím GGA. Kombinace GGA a spinově polarizovaného výpočtu vedla ke snížení hodnot pevnosti a podcenění modulu pružnosti a naopak nadhodnocení rovnovážného mřížkového parametru. Přesto však jsou takto získané hodnoty K a a_0 převážně v nejlepší shodě s experimentem.

Kromě vlastností uvedených kubických prvků byly počítány i vlastnosti prvků s diamantovou strukturou. Protože struktura těchto kovalentně vázaných prvků (C, Si, Ge) nepatří mezi těsněji uspořádané, vykazuje LMTO ASA horší souhlas s experimentálními hodnotami než u kovů. U těchto prvků se zdá být vhodnější pro výpočet většiny vlastností použít LDA než GGA. Tato skutečnost je velice překvapivá, neboť pro více lokalizované elektrony v těchto krystalech se zdá být z principu vhodnější použití aproximace, která nepředpokládá homogenní elektronový plyn, ale uvažuje i změny jeho hustoty. Pouze u hodnot kohezní energie se osvědčila GGA lépe.

6. SUMMARY

6.1. Analysis of the problem

Ideal (or theoretical) strength (IS) values represent upper strength limits for a given solid under a given loading type. The three-axial (hydrostatic) tension value σ_{id} is very useful for the crack stability assessment in solid crystals (SC) since the three-axial stress state exists at the crack tip. On the other hand, experimental verification of σ_{id} values is extremely difficult and, as far as we know, no plausible data are available till now. The aim of this work is to use a selected ab initio approach for calculation of σ_{id} values of cubic crystals and to compare them with results obtained by semiempirical methods. Values of the equilibrium lattice parameter a_0 and the bulk modulus K are also calculated by means of this approach and compared with experimental data. This assessment is useful for examining the reliability of the particular computational method.

6.2. Methods

In this work, the linear muffin-tin orbitals (LMTO) method was used in the framework of the atomic sphere approximation (ASA) [14]. This method is particularly suitable for closely packed structures like f.c.c. or b.c.c. [11] and for a loading type keeping the symmetry unchanged. As many other ab initio methods, LMTO-ASA is based on the density functional theory (DFT) establishing the ground-state electron density as a principal quantity for electronic structure calculations. The exchange-correlation contribution was evaluated in the frame of both the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). The scalar-relativistic approach was used to include relativistic effects (particularly for heavier elements). Number of k-points in the whole Brillouine zone was set to 4096, s, p, d orbitals were included into hamiltonian matrix and f orbitals were downfolded [22].

In our calculations, the behavior of crystals is characterized by the dependence of the total energy E_{tot} per atom on the normalized volume ν . This function was constructed by means of a cubic spline interpolation based on a number of E_{tot} values corresponding to different values of lattice parameter a for each cubic crystal.

As was shown in [3,17], the IS can be evaluated using the relation

$$\sigma_{id} = \frac{n}{a_0^3} \left. \frac{dE_{tot}}{d\nu} \right|_{\nu=\nu_{pi}} .$$

Here n is the number of atoms in the elementary cell, $\nu = a^3/a_0^3$ is the normalized crystal volume, a is the lattice parameter and a_0 is its value in the unstressed state ($\sigma = 0$).

6.3. Discussion of results and conclusion

The σ_{id} , a_0 , K and U values were calculated for 18 cubic elements and 3 elements with diamond structure.

Computed values of lattice parameter were compared with experimental data. Results obtained using the LDA are systematically lower. The GGA yields higher values in better agreement with experiment, but results for heavier elements are slightly overestimated.

Computed values of bulk modulus are mostly higher than the experimental ones. The best agreement is achieved when the GGA is employed.

Comparison of calculated cohesive energy values with experimentally measured ones suggests that the used method is not convenient for such calculations. However, the obtained values can be used as a rough estimation of this quantity. Again, values computed using the GGA are in a better agreement with experimental data.

When comparing the computed σ_{id} values one can see that values obtained by means of both LMTO LDA and polynomial approaches are mostly in a good agreement. The simple sinusoidal approximation leads mostly to higher σ_{id} values and the Morse approximation to systematically lower ones. On the other hand, the GGA yields lower values than the LDA but comparable with both the polynomial and Morse approximations.

In general, the GGA yields better results for the majority of computed quantities. Therefore, it is to be expected, that it yields more reliable IS values than the LDA. The only exception are covalently bonded elements with diamond structure, where the LDA gives surprisingly better values than the GGA.

Both the spin-polarized and non-spin-polarized calculations were performed for metals exhibiting magnetic ordering of spins (Cr, Fe, Ni). It is evident that the spin-polarized calculations yield values of all quantities in a better agreement with the experiment than the non-spin-polarized ones.

7. LITERATURA

- [1] Brdička, M. *Mechanika kontinua*. Praha, Nakladatelství Československé akademie věd, 1959. 720 p.
- [2] Pokluda J., Šandera P.: On the ductility and brittleness of crystals. *Phys. Stat. Solidi B*, 1991, vol. 167, p. 543-551.
- [3] Šandera, P., Pokluda, J., Wang, L.G., Šob, M. Calculation of theoretical strength of solids by linear muffin-tin orbitals (LMTO) method. *Mater. Sci. Eng.*, 1997, A234-236, p. 370-374.
- [4] Kelly A., Tyson W. R., Cottrell A. H.: Ductile and brittle crystals. *Phil. Mag.*, 1967, vol. 15, p. 567-586.
- [5] Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev.*, 1964, vol. 136, no. 3B, p. B864-B871.
- [6] Turek, I., Drchal, V., Kudrnovský, J., Šob, M., Weinberger, P. *Electronic structure of disordered alloys, surfaces and interfaces*. Boston, Kluwer. 1997. 318 p. ISBN 0-7923-9798-3.
- [7] von Barth U., Hedin L. J. *Phys. C: Solid State Phys.* 5 (1972) p. 1629 - 1642.
- [8] Perdew, J. P., Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 45., no. 23, p. 13244-13249.
- [9] Andersen, O. K. New methods for the one-electron problem. *Europhysics News*, 1981, vol. 12, p. 4-8.
- [10] Andersen, O. K., Pawłowska, Z., Jepsen, O. Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si. *Phys. Rev. B*, 1986, vol. 34, no. 8, p. 5253-5268.
- [11] Andersen, O.K. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 1975, vol. 12, no. 8, p. 3060-3082.
- [12] Blöchl P. E., Jepsen O., Andersen O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 49, no. 23, s. 16223-16233.
- [13] Šob, M., Wang, L. G., Vitek, V. Local stability of higher-energy phases in metallic materials and its relation to the structure of extended defects. *Comp. Mater. Sci.*, 1997, vol. 8, no. 8, p. 100-106.
- [14] Krier, G., Jepsen, O., Burkhardt, A., Andersen, O. K. *The TB-LMTO-ASA program, version 4.6*. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart 1994. 27 p.

- [15] *Handbook of chemistry and physics*. Ed. D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton - New York - London - Tokyo 1995. ISBN 0-8493-0476-8.
- [16] Kittel C. *Úvod do fyziky pevných látek*. Praha, ACADEMIA, 1985, 600 s.
- [17] Černý, M., Šandera, P., Pokluda, J. Ab initio calculation of ideal strength for cubic crystals under three-axial tension *Czech. J. Phys. B*, 1999, vol. 49, no. 10, p. 1495-1501.
- [18] Tichonov, L. V., Kononenko, V. A., Prokopenko, G. I., Rafalovskiy, V. A. *Mechanicheskiye svoystva metalov i splavov*. Kiev, Naukova dumka, 1986. 570 p.
- [19] Landolt-Börnstein: *Numerical data and function relationships in science and technology*. NS, Gr. III, Vol. 2 Eds. K.H. Hellwege and A.M. Hellwege, Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1971.
- [20] Šandera, P. Teorie ideální pevnosti kubických krystalů při všesměrovém tahu *Teze habilitační práce*, Vysoké učení technické v Brně, Brno, 1993. 33 p. ISBN 80-214-1586-X
- [21] Šandera, P., Pokluda, J. Ideal strength of cubic crystals under triaxial tension *Kovové materiály*, 1994, vol. 32., no. 4, p. 282-302.
- [22] Andersen O. K., Jepsen O., Glözel D. *Highlights of Condensed-Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi, and M.P. Tosi (North-Holland, New York, 1985) p. 59.

8. CURRICULUM VITAE

Jméno: Miroslav Černý
Narozen: 5.11. 1973 ve Vyškově
Adresa: Habrovany 50, 68301
Zaměstnání: VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Technická 2,
616 69 Brno
E-mail: cerny@ufi.fme.vutbr.cz
Telefon: (+420-5) 4114 2825

Vzdělání:

1988 - 1992 Střední odborné učiliště elektrotechnické v Brně, Obřanská 7.
1992 - 1996 Masarykova universita v Brně, Pedagogická fakulta
1996 dosud Doktorské studium na FSI VUT

Odborná praxe:

1999 dosud Asistent na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně,
zaměření: prvoprincipiální modelování deformace krystalů

Po absolvování vysoké školy jsem zahájil doktorské studium na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně, kde jsem se v rámci studia zabýval prvoprincipiálními metodami výpočtů ideální pevnosti. Po úspěšném složení státní zkoušky v květnu 1999, jsem byl přijat jako asistent na výše uvedeném ústavu FSI VUT v Brně, kde dosud pracuji. Od zahájení studia jsem se podílel na řešení grantových úkolů a jako spoluautor jsem publikoval jeden článek v časopise a tři příspěvky na mezinárodních konferencích. Kromě toho jsem v září 2000 nastoupil (jako vedlejší pracovní poměr) na místo odborného pracovníka na Ústavu fyziky materiálů AVČR v Brně, kde se zabývám výpočty elektronové struktury v souvislosti s problematikou stability dokonalých krystalů.