

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 711

ISSN 1213-418X

Miroslav Černý

**PREDIKCE MECHANICKÝCH
CHARAKTERISTIK MATERIÁLŮ
Z JEJICH ELEKTRONOVÉ STRUKTURY**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

doc. Mgr. Miroslav Černý, Ph.D.

**PREDIKCE MECHANICKÝCH
CHARAKTERISTIK MATERIÁLŮ
Z JEJICH ELEKTRONOVÉ STRUKTURY**

PREDICTION OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS
FROM THEIR ELECTRONIC STRUCTURE

Teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení
v oboru
APLIKOVANÁ FYZIKA



BRNO 2021

KLÍČOVÁ SLOVA

ab initio výpočty, elektronová struktura, mechanické charakteristiky

KEYWORDS

ab initio calculations, electronic structure, mechanical characteristics

OBSAH

1	METODY VÝPOČTŮ ELEKTRONOVÉ STRUKTURY.....	5
1.1	Historický úvod do výpočtů elektronové struktury.....	5
1.2	Standardní výstupy ab initio metod	6
1.2.1	<i>Hustota náboje</i>	6
1.2.2	<i>Hustota stavů</i>	7
1.2.3	<i>Magnetické momenty</i>	7
1.2.4	<i>Energie, síly, napětí</i>	8
1.3	Omezení ab initio metod	8
2	MECHANICKÉ CHARAKTERISTIKY PREDIKOVATELNÉ Z ELEKTRONOVÉ STRUKTURY	9
2.1	Mikroskopické charakteristiky.....	9
2.1.1	<i>Lomová energie</i>	9
2.1.2	<i>Energie vrstevné chyby</i>	11
2.2	Makroskopické charakteristiky	13
2.2.1	<i>Pružnost</i>	13
2.2.2	<i>Pevnost</i>	16
2.2.3	<i>Tvrдост</i>	19
2.2.4	<i>Houževnatost</i>	20
2.2.5	<i>Inherentní křehkost a tvárnost</i>	21
3	ZÁVĚR.....	22
4	LITERATURA.....	23



Doc. Mgr. Miroslav Černý, Ph.D. absolvoval magisterské studium na Pedagogické fakultě Masarykovy Univerzity v Brně a následně doktorské studium na Fakultě strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně v programu Fyzikální a materiálové inženýrství. Státní doktorskou zkoušku složil v roce 1999 a o dva roky později obhájil i disertační práci s názvem „K problematice ab initio výpočtů ideální pevnosti krystalů“. Od ukončení doktorského studia pracoval jako odborný asistent na Ústavu fyzikálního inženýrství, FSI VUT v Brně do roku 2008, kdy se na svém působišti habilitoval v oboru

Aplikovaná fyzika. Na FSI vedl především laboratorní a teoretická cvičení a posléze i přednášky z fyziky. Kromě výuky se podílel i na přípravě a organizaci fyzikální části přijímacího řízení do bakalářského i navazujícího magisterského studia.

Vedle svého angažmá na FSI pracoval v letech 2012–2020 na částečný úvazek také jako výzkumný pracovník na Ústavu fyziky materiálů, Akademie věd České republiky jako člen řešitelských kolektivů několika výzkumných projektů GAČR. Od roku 2012 rovněž pracoval ve Středoevropském technologickém institutu (CEITEC) VUT jako výzkumný pracovník a v letech 2015–2020 zde také zastával funkci vedoucího součásti výzkumné skupiny 204 Pokročilé kovové materiály a kovové kompozity.

Odborná činnost doc. Černého zahrnuje především modelování materiálů na atomární úrovni, prvoprincipiální výpočty vybraných mechanických a fyzikálních charakteristik materiálů a studium jevů souvisejících s deformací a lomem krystalických pevných látek. Tato problematika spojuje kromě kvantové mechaniky, fyziky pevných látek a aplikované fyziky také oblast materiálové chemie a některé kapitoly z materiálových věd.

V průběhu let byl hlavním řešitelem několika projektů v oblasti základního výzkumu, jejichž výsledky pravidelně publikoval v odborných časopisech (56 publikací indexovaných na WOS) a prezentoval na vědeckých konferencích, případně v rámci zvaných přednášek na zahraničních institucích. Hlavními tématy jeho prací byly nejprve výpočty ideální pevnosti při různých typech zatěžování, zahrnující jednoosý a isotropní tah, víceosé zatížení vzniklé superpozicí osového a příčného biaxiálního napětí, smyku a normálového tlaku či tahu. Posléze využil získaných poznatků např. při spolupráci na tvorbě víceúrovňového modelu nanoindentačního procesu nebo modelu spojujícího ab initio přístupy s teorií gradientní elasticity pro popis lomu nanosoučástek, při jehož popisu klasická lomová mechanika selhává. Rovněž se zabýval studiem vlivu entropie na segregací preference nečistot na hranicích zrn a též následným efektem segregovaných nečistot na kohezi hranice.

V průběhu let také navázal spolupráci i s řadou výzkumných skupin v tuzemsku i v zahraničí. Z těch nejdůležitějších, které jsou také zdokumentované společnými publikacemi, lze zmínit např. spolupráci s výzkumnou skupinou prof. Yipa (MIT) na kalibraci a testování pokročilých semiempirických potenciálů, nebo společný výzkum s prof. Umenem (University of Tokyo) týkající se problematiky vzájemného vlivu jednotlivých složek napětí při víceosém zatížení. V rámci spolupráce se skupinou doc. Holce (Montanuniversität Leoben) pracoval na studiu multivrstev nitridů tranzitivních kovů, které jsou díky své vysoké tvrdosti perspektivními kandidáty na ochranné povlaky rezných nástrojů. V neposlední řadě spolupracovat s výzkumným týmem prof. Zhanga (Norwegian University of Science and Technology, Trondheim) na teoretickém studiu nitinolu, který patří do skupiny materiálů s tvarovou pamětí, či na problematice vodíkového křehnutí krystalů.

1 METODY VÝPOČTŮ ELEKTRONOVÉ STRUKTURY

1.1 HISTORICKÝ ÚVOD DO VÝPOČTŮ ELEKTRONOVÉ STRUKTURY

Studium elektronové struktury je založeno na metodách, které vycházejí z fundamentální kvantové mechaniky. Těmto metodám se proto také říká prvoprincipiální a rovněž se pro jejich označení vžil latinský termín ab initio metody. Elektronová struktura popisuje vazby v pevných látkách a předurčuje tak nejen jejich chemické a fyzikální vlastnosti, ale i jejich mechanické charakteristiky. Právě těm posledně jmenovaným se bude věnovat tato práce.

Ačkoli základní kameny kvantové mechaniky byly položeny začátkem dvacátého století (Schrödingerova rovnice byla publikována roku 1926), na její praktické využití v oblasti studia elektronové struktury v pevných látkách si museli vědci počkat ještě půl století. Již v roce 1929 formuloval Paul Dirac v úvodu své práce [1] výrok: „... *The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.* ...“ Především první polovina zde uvedené části výroku bývala později velmi často citovaná. Právě ale díky intenzivní práci na nezbytných aproximativních metodách, které Dirac zmiňuje v druhé části svého výroku, se podařilo začlenit kvantovou mechaniku mezi standardní užitečné nástroje pro studium stávajících i vývoj nových materiálů s požadovanými vlastnostmi.

Za zásadní krok v úsilí o vytvoření praktických přístupů k predikci vlastností krystalů pevných látek lze označit formulaci teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory - DFT) [2, 3]. Její autoři Kohn, Hohenberg a Sham přeformulovali Schrödingerovu rovnici obsahující prostorové souřadnice všech interagujících elektronů (a jader) do teorie založené na hustotě elektronů, která je funkcí tří prostorových souřadnic. Pro svou složitost prakticky neřešitelný problém mnohočástečných interakcí je nahrazen studiem pohybu jediného elektronu v poli s efektivním potenciálem. Nejslabším článkem DFT je určení výměnného-korelačního příspěvku k tomuto potenciálu, pro který teorie nemá vnitřní nástroje a který vyžaduje další aproximace. V současnosti existuje celá řada takových aproximací nabízejících různou úroveň přesnosti. Jejich bližší popis lze nalézt v řadě přehledných prací [4–6]. DFT může být implementována do specializovaných metod dle dalšího využití. Může být zaměřena na tzv. konečné systémy molekulárního typu, nebo na systémy využívající periodické hraniční podmínky. Druhý případ, který je tím nejrozšířenějším, je vhodný pro všechny materiály vykazující krystalovou periodicitu. Pak mohou být jedoelektronové vlnové funkce rozvinuty do různých bázevých funkcí (nejčastěji se používají rovinné vlny) vyhovujících Blochovu teorému. Řešení se hledá iterativně.

Cílem tohoto pojednání je stručně nastínit, k čemu v současné době lze využít prvoprincipiálních metod v oblasti výzkumu materiálů. Hlavní pozornost je věnována mechanickým charakteristikám, které lze definovat jak na mikroskopické, tak i na makroskopické úrovni a kriticky jsou diskutovány možnosti i omezení současných metod a přístupů.

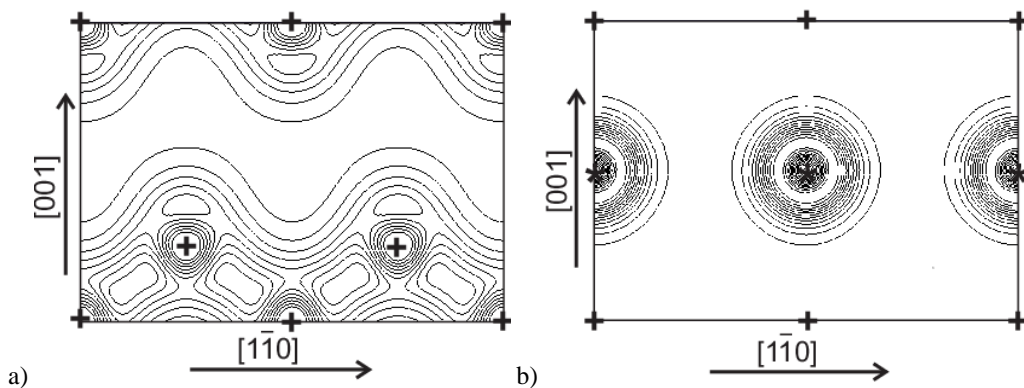
1.2 STANDARDNÍ VÝSTUPY AB INITIO METOD

Po nalezení rovnovážného rozložení elektronů ve studovaném krystalu je možné z výstupu většiny výpočetních kódů získat řadu veličin, které mohou být velmi užitečné pro popis vzniklých chemických vazeb a případně i vybraných vlastností krystalu. V této kapitole budou zmíněny jen vybrané základní veličiny a jejich možnosti využití budou demonstrovány na několika spíše učebnicových příkladech.

1.2.1 Hustota náboje

Jednou z veličin, které přímo popisují elektronovou strukturu a jsou vždy nalezeny během řešení Kohnových-Shamových rovnic je hustota valenčních elektronů, a tedy i odpovídající hustota náboje, kterou je možné pomocí vhodných zobrazovacích programů vykreslit ve vybraných krystalografických rovinách. Toho lze využít např. pro poznání charakteru vazeb či hledání vlivu nečistot na vazebné vlastnosti krystalů a jejich rozhraní. K takovému účelu se využívá především rozdílů v hustotách náboje systémů s nečistotou a bez ní.

Na obr. 1a) lze vidět hustotu náboje v krystalu Si zobrazenou pomocí vrstevnicového grafu. V zobrazené krystalové rovině (110) lze ve spodní části vidět zvýšenou hustotu náboje mezi nejbližšími sousedy (pozice atomových jader jsou v obrázku označeny křížky). Takové výrazné prostorové vymezení kanálů ze zvýšenou hustotou náboje je charakteristické pro kovalentní vazbu. Na obr. 1b) je podobný graf pro krystal kuchyňské soli. Zde jsou patrné spíše sféricky symetrické průběhy hustoty náboje v okolí atomů Cl (jejich pozice jsou vyznačeny hvězdičkami). Na druhou stranu v okolí atomů Na (jejich polohy zobrazují křížky) není patrná žádná zvýšená hustota náboje. Důvodem je skutečnost, že zobrazená hustota náboje odpovídá hustotě valenčních elektronů a pro iontovou vazbu NaCl je typické, že jediný valenční elektron sodíku je začleněn mezi valenční elektrony atomu chlóru.



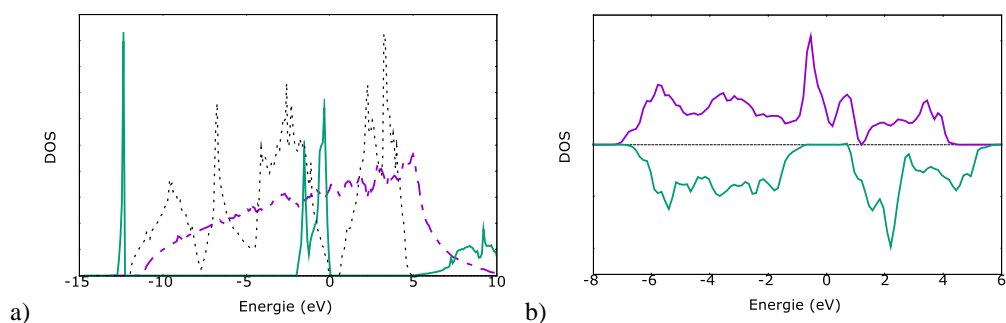
Obr. 1. Vrstevnicový diagram hustoty náboje v rovině (110) a) v krystalu křemíku (v kubické diamantové struktuře), b) v krystalu NaCl. Pozice atomů Si a Na jsou znázorněny křížky, pozice atomů Cl hvězdičkami.

Zobrazená data byla vypočítána programovým balíkem VASP [7, 8] a grafy byly vytvořeny s využitím programu VESTA [9].

1.2.2 Hustota stavů

Dalšími veličinami používanými pro popis elektronové struktury jsou hustota stavů, a energie jednotlivých elektronových hladin tvořící pásovou strukturu. Tyto charakteristiky lze využít například ke klasifikaci materiálu podle elektrické vodivosti, nebo k popisu vazeb vzniklých hybridizací orbitalů. Na obr. 2 jsou k vidění hustoty stavů několika vybraných krystalů. Do obr. 2a) byly společně vykresleny hustoty stavů pro fcc krystal Al, Si a NaCl. Pro lepší přehlednost byla vertikální škála pro každý krystal nastavena individuálně, a měřítko na vodorovné ose bylo upraveno tak, aby nula odpovídala Fermiho mezi E_F pro všechny zobrazené prvky.

Hliník je příkladem typického vodiče s nenulovou hustotou stavů na E_F . Křemík je typický polovodič se zakázaným pásem, jehož vypočítaná šířka 0.7 eV je menší, než experimentálně uváděná hodnota $1,17\text{ eV}$ (pro teplotu 0 K [10]). Podobně i u kuchyňské soli vypočítaná šířka zakázaného pásu $5,1\text{ eV}$ klasifikující krystal mezi izolátory je výrazně menší, než experimentální hodnota 10 eV [10]. Podhodnocování zakázaného pásu patří mezi známé nedostatky ab initio metod. Na druhou stranu, existenci zakázaného pásu tyto metody zpravidla odhalí správně. Také je vhodné uvést, že většina implementací DFT vypočítává E_F jako energii nejvyššího obsazeného stavu, takže její hodnota u polovodičů a izolátorů vždy odpovídá horní mezi valenčního pásu.



Obr. 2. Ukázka grafu hustoty stavů v krystalech a) Al (čerchovaná), Si (tečkovaná) a NaCl (plná čára) a b) CrO_2 . Nula na vodorovné ose odpovídá Fermiho mezi.

Na obr. 2b) je ukázka hustoty stavů v CrO_2 . Jedná se o feromagnetický materiál. Hustoty odpovídající jednotlivým orientacím spinu jsou vyneseny pro lepší přehlednost jako kladná a záporná. Za povšimnutí jistě stojí skutečnost, že na Fermiho mezi má jeden spinový kanál nulovou hustotu stavů. Jedná se tedy o materiál, který se chová jako vodič pro jednu orientaci spinu a jako polovodič (či izolátor) pro opačnou orientaci. Toto je charakteristické pro materiály nazývané v anglické literatuře jako „half-metal“. V poslední době přitahují takové materiály pozornost vědců zejména pro jejich potenciální využití ve spintronice.

1.2.3 Magnetické momenty

V případě magnetických materiálů lze přímo z nalezené elektronové struktury vypočítat magnetické momenty jednotlivých atomů ve výpočetní cele. Nejjednodušším modelem je kolineární magnetismus, který zahrnuje feromagnetické (rovnoběžné) i antiferomagnetické (opačné) uspořádání

magnetických momentů jednotlivých atomů, které lze snadno modelovat za pomoci tzv. spinové polarizace – při minimalizaci energie zvažujeme odděleně hustoty elektronů se spinem $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$. Ferimagnetické uspořádání lze rovněž modelovat v rámci kolineárního magnetismu. Jde o podobné uspořádání magnetických momentů, jako v případě antiferomagnetismu, ale magnetické momenty se navzájem nevykompenzují z důvodu jejich rozdílné velikosti. Některé magnetické materiály mohou vykazovat i mnohem obecnější uspořádání magnetických momentů, tzv. nekolineární magnetismus. I takové systémy lze modelovat současnými ab initio metodami, ovšem je pochopitelně nutné počítat s vyšší výpočetní náročností takových úloh.

1.2.4 Energie, síly, napětí

Pro studium mechanické odezvy krystalů jsou nejdůležitějšími veličinami celková energie krystalu U_{tot} , kterou můžeme počítat jako funkci zvolené deformace či konfigurace atomů. Při implementaci Hellmanova – Feynmanova teorému do výpočetního kódu lze získat rovnou i síly působící na jednotlivé atomy v krystalu (případně i mechanické napětí, jemuž je struktura vystavena) aniž by bylo nutné tyto veličiny odvozovat z energetické odezvy krystalu na aplikovanou deformaci. Díky tomu je možné využít i automatizované výpočetní metody pro relaxaci modelovaných struktur. Přestože je tato kapitola nejstručnější, veličiny zde uvedené jsou pro využití diskutované v dalším textu zcela zásadní.

1.3 OMEZENÍ AB INITIO METOD

I přes významný pokrok jak ve výpočetních metodách, tak i v rozvoji výpočetní techniky, má využití ab initio metod svá omezení. Tato omezení pramení jednak z výpočetní náročnosti těchto metod a jednak z použitých aproximací. Každá aproximace přináší určité usnadnění výpočtů, ale spolu s tím obvykle i jistou ztrátu přesnosti. Zde jsou uvedeny dva příklady omezení, která jsou pro výpočty mechanických charakteristik zřejmě nejvýznamnější.

První omezení spočívá ve velikosti simulační cely. Periodické hraniční podmínky v kombinaci s výpočetní náročností metod umožňují v současné době modelovat s dostatečnou přesností systémy obsahující desítky až stovky atomů. Větší systémy s tisíci atomy jsou sice v určitých případech rovněž výpočetně zvládnutelné, avšak nároky takových výpočtů na paměť a zejména na výpočetní čas je činí mnohdy neefektivními. Je tedy patrné, že studium ideálních krystalů většiny pevných látek je relativně snadné, ovšem modelovat poruchy krystalové mříže je daleko náročnější a v řadě případů zcela za hranicemi současných možností.

Další z omezení, která vyplývají z použitých aproximací, spočívá v zanedbání elektron fononové interakce, která je důsledkem Bornovy – Oppenheimerovy aproximace. Ta předpokládá, že se elektrony okamžitě přizpůsobují změnám polohy řádově těžších atomových jader a můžeme tak ve výpočtech hledat rovnovážný stav elektronů v poli statických jader. Tím však dostáváme popis krystalů za nulové absolutní teploty a rovněž ztrácíme možnost studovat např. elektrickou či teplotní vodivost přímo. Zahnutí vlivu teploty pak vyžaduje řadu dodatečných výpočtů. Např. pro určení teplotní roztažnosti, či určení entropických členů do energetické bilance při nenulových teplotách je nutné spočítat fononové spektrum a použít příslušné empirické vztahy.

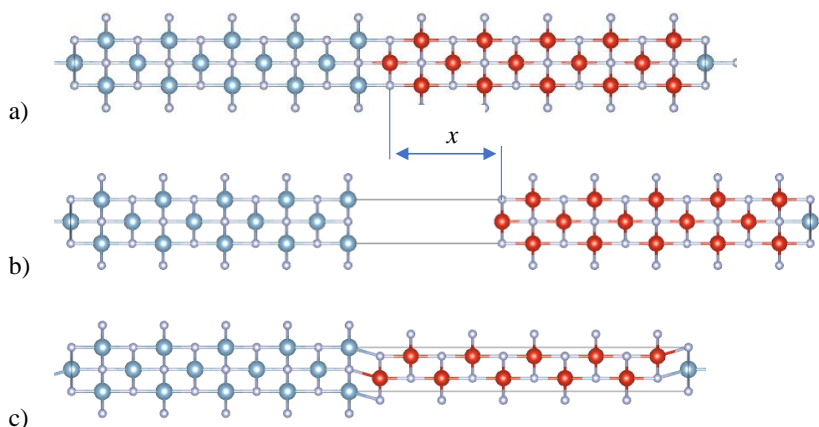
2 MECHANICKÉ CHARAKTERISTIKY PREDIKOVATELNÉ Z ELEKTRONOVÉ STRUKTURY

Čistě pro účely následujícího přehledu charakteristik materiálů budou tyto rozlišovány na mikroskopické a makroskopické. Mikroskopickými charakteristikami pak budou takové, které lze definovat pouze na atomární úrovni a lze je také přímo spočítat s využitím ab initio metod. Makroskopickými charakteristikami pak jsou označovány takové, které jsou běžně užívány v materiálových vědách, nemusí však být dosažitelné přímo z ab initio výpočtů. V případech, kdy lze vyjádřit jejich souvislost s veličinami a charakteristikami definovanými na mikroskopické úrovni, bude tato souvislost blíže popsána v příslušných kapitolách.

2.1 MIKROSKOPICKÉ CHARAKTERISTIKY

2.1.1 Lomová energie

Lomová energie (v anglické literatuře často označována termíny „cleavage energy“ nebo „work of separation“) je definována jako práce potřebná na rozdělení krystalu na dvě části. Výpočet této veličiny se provádí za pomoci tzv. supercely obsahující dostatečný počet rovin (aby se zamezilo vzájemné interakci vzniklých povrchů), z nichž část je následně posunuta z rovnovážné polohy o vzdálenost x , jak je ilustrováno na obr. 3.



Obr. 3. Supercela pro výpočet lomové energie a energie vrstevné chyby v systému AlN/VN.

a) Ideální supercela odpovídající neporušené multivrstvě, b) struktura rozdělená křehkým lomem podél rozhraní na vzdalující se tuhé bloky, c) struktura se smykovým posuvem dvou bloků (jednotlivých nitridů podél rozhraní)

Současně s posouváním zvolených rovin se zvětší i odpovídající rozměr supercely a pozice atomů se nerelaxují. Jak bylo odvozeno v práci [11], energie systému (vztahená na plochu průřezu supercely $W = (U_{tot} - U_0)/S$, kde U_0 představuje energii U_{tot} odpovídající neporušenému stavu) při takovémto způsobu rozlomení struktury roste podle empiricky vyjádřeného vztahu

$$W(x) = E_c \left[1 - \left(1 + \frac{x}{l_c} \right) \exp \left(-\frac{x}{l_c} \right) \right], \quad (1)$$

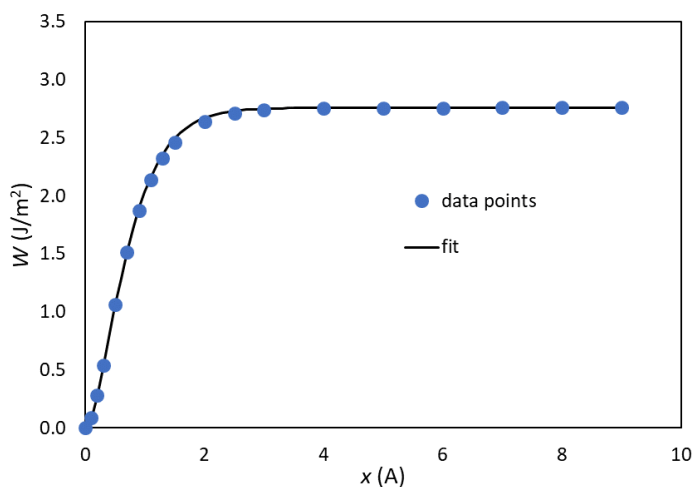
který bývá nazýván univerzálním vztahem pro vazebnou energii (Universal Binding Energy Relationship), jelikož platí pro libovolný krystal [11]. Jeho dvěma parametry jsou lomová energie E_c a kritická vzdálenost l_c , která odpovídá inflexnímu bodu křivky $W(x)$. Mechanické napětí, které lze snadno vyjádřit na základě energie W jako

$$\sigma(x) = \frac{dW}{dx} \quad (2)$$

nabývá pro $x = l_c$ maxima, které lze vyjádřit z parametrů rovnice (1) jednoduše jako

$$\sigma_c = \frac{E_c}{l_c}. \quad (3)$$

Jelikož se hodnoty l_c pro jednotlivé materiály zpravidla příliš neliší, bývá hodnota kritického (též lomového) napětí přímo úměrná lomové energii.

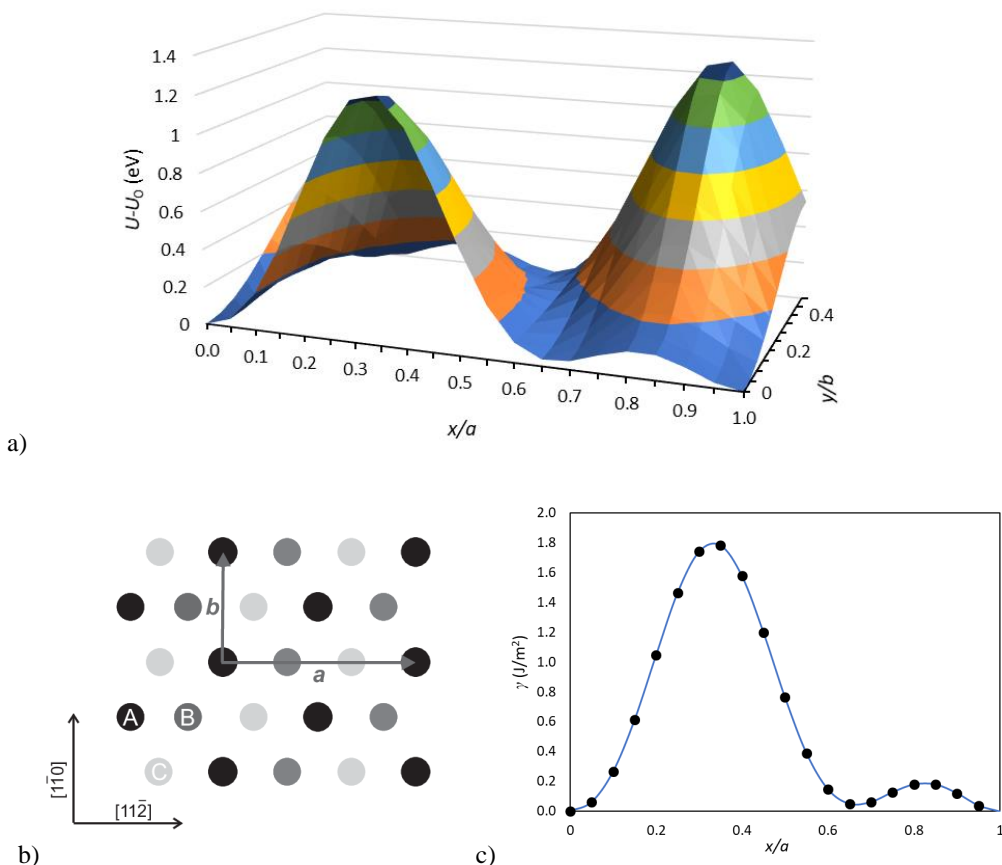


Obr. 4. Závislost energie supercely modelující multivrstvu AlN/VN s rovinou lomu odpovídající rozhraní obou nitridů. Body odpovídají vypočítaným hodnotám energie W a křivka zobrazuje hodnoty aproximované vztahem (1).

Obrázek 4 ukazuje závislost $W(x)$ vypočítanou pro lom multivrstvy AlN/VN podél rozhraní. Hladká křivka v obrázku představuje fit za pomoci rovnice (1) s parametry $E_c = 2.758 \text{ J/m}^2$, $l_c = 0.38 \text{ Å}$. Jak je patrné, funkce (1) velmi dobře aproximuje vypočítané hodnoty energie, která pro vzdálenost bloků x větší, než přibližně 4 Å nabývá ustálené hodnoty, odpovídající E_c . Tato hodnota rovněž odpovídá energii dvou nově vzniklých nerelaxovaných povrchů.

2.1.2 Energie vrstevné chyby

Podobný model založený na vzájemném posuvu dvou tuhých bloků umožňuje počítat i veličiny související se smykovým posuvem sousedních rovin krystalu. (obr. 3c). Jelikož bloky můžeme navzájem posouvat nezávisle podél dvou os, lze vypočítat energetický profil podél plochy, jak je vidět v obr. 5a). Energie je spočtena jako funkce vektoru posunutí bloků, které vytváří vrstevnou chybu. Tomuto energetickému profilu se často říká energie zobecněné vrstevné chyby, nebo také krátce gama plocha. Tento koncept zavedený Vítkem [12] byl následně mnohokrát využitý pro určování bariér pro vznik či pohyb dislokací [13] a predikci krystalové plasticity [14].



Obr. 5. Energie vrstevné chyby v fcc krystalu mědi. a) Gama plocha - závislost energie krystalu na posuvu dvou tuhých bloků, b) Geometrie rovin (111) v fcc krystalech a c) energetický profil spočítaný pro Cu podél vektoru \mathbf{a}

U krystalů s vyšší symetrií se zpravidla počítá tato energie podél vhodného směru. Jako příklad je v obr. 5. jako modelový systém uveden fcc (kubický plošně středěný) krystal Cu. V části a) je

v povrchovém grafu zobrazena energie krystalu (zmenšená o energii ideálního uspořádání) jako funkce vzájemného smykového posuvu dvou tuhých bloků podél os $x \parallel [1\ 1\ 2]$ a $y \parallel [1\ \bar{1}\ 0]$.

Geometrie systému je popsána na obr. 5b), kde jsou zobrazeny tři za sebou jdoucí roviny (111), které představují v fcc krystalech typické skluzové roviny. Vrstevná sekvence ABC je rovněž vyjádřena tmavostí zobrazených kruhů, které reprezentují pozice atomů. Vrstva A je k nám nejbližší a vrstva C je v obrázku nejdále od nás. Vektory \mathbf{a} a \mathbf{b} představují dva translační vektory, definující oblast, na jejíž polovině byla spočtena energie v obr. 5a), přičemž vektor \mathbf{b} je i Burgersovým vektorem v fcc struktuře. Směr nejsnazšího smyku je však opačný k vektoru \mathbf{a} , jak je vidět i z energetického profilu na obr. 5c). Lokální minimum na tomto profilu odpovídající $x/a = 2/3$ se nazývá energie stabilní vrstevné chyby (stable stacking fault energy γ_{IS}), protože takový smyk způsobí změnu vrstvení z ABCABC na ABAB, což znamená lokální transformaci z fcc do hcp (hexagonální těsně uspořádané) struktury. V případě Cu je tato energie velice nízká. Lokální a globální minimum pak odděluje nižší ze dvou maxim energie, které bývá označováno jako energie nestabilní vrstevné chyby γ_{US} [15–18]. Tato hodnota byla využita např. v Riceově kritériu pro tvárnost [13], kde se porovnává s povrchovou energií. Není proto překvapením, že vzácné kovy, které vykazují značnou tvárnost mají nízké hodnoty γ_{US} ve srovnání např. s krystalem Ir, který je naopak křehký. Vyšší z obou maxim energie na obr. 5c) pak bývá označováno jako energie dvojčatění (unstable twinning fault energy γ_{UT}) [16, 18].

Při výpočtech vrstevných chyb čistých kovů se zpravidla neprovádí žádná relaxace struktury a oba posouvané bloky jsou modelovány jako zcela tuhé. V některých studiích však byly přidány určité stupně volnosti, čímž došlo ke snížení energetických bariér. Jako zcela legitimní lze požadavek na částečnou relaxaci považovat zejména v případě výpočtu různých oxidů a nitridů, kdy lze očekávat lokální relaxace struktury i při pohybu dislokací [19].

2.2 MAKROSKOPICKÉ CHARAKTERISTIKY

2.2.1 Pružnost

Pružnost krystalu zpravidla vyjadřujeme pomocí elastických konstant a modulů. V případě monokrystalů můžeme definovat matici elastických konstant C_{ij} , která má v nejobecnějším tvaru 21 nezávislých prvků. Symetrické krystaly pak mají počet nezávislých prvků nižší, např. kubický krystal (se 48 operacemi symetrie) vykazuje pouze 3 nezávislé elastické konstanty C_{11} , C_{12} a C_{44} . Moduly pružnosti (které lze vyjádřit i pomocí elastických konstant) rozlišujeme u monokrystalů nejen podle typu zatížení (v tahu, smyku, objemový modul pružnosti, apod.), ale i podle konkrétních krystalografických směrů. Např. Youngův modul pružnosti v tahu bude obecně nabývat různých hodnot pro různé směry, jak je patrné i z jeho následujícího vyjádření pomocí elastických konstant:

$$\begin{aligned} E_{100} &= \frac{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})}{C_{11}+C_{12}}, \\ E_{111} &= \frac{3C_{44}(C_{11}+2C_{12})}{C_{11}+2C_{12}+C_{44}}, \\ E_{110} &= 4C_{44} \left[1 + \frac{2C_{44}C_{11}}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Jelikož lze monokrystaly snadno modelovat v rámci periodických hraničních podmínek, lze rovněž snadno spočítat z prvních principů jak elastické konstanty, tak i moduly pružnosti. K výpočtu elastických konstant lze využít zobecněného Hookova zákona

$$\sigma_i = C_{ij}\eta_j \quad (5)$$

kde složky tenzoru napětí σ_i získáme přímo z výpočetního kódu jako funkci složek deformace η_j . Podotkněme, že využíváme Voigtův zápis redukující počet indexů [20] a Lagrangeův tenzor deformace definovaný na základě transformační (Jacobiho) matice, která určuje změny translačních vektorů deformovaného krystalu, jako $\hat{\eta} = \frac{1}{2}(\hat{f}^T \hat{f} - \hat{I})$ [21], kde \hat{I} je jednotková matice.

Druhou možností je vyjádření elastických konstant z rozvoje energie při vhodně zvolené deformaci krystalu. Celková vnitřní energie krystalu může být zapsána

$$U = U_0 + V \sum_i \sigma_i \eta_i + \frac{1}{2} V \sum_i \sum_j C_{ij} \eta_i \eta_j + O(\eta^3), \quad i, j = 1, 2, \dots, 6, \quad (6)$$

kde V je objem krystalu. Na základě tohoto rozvoje můžeme elastické konstanty vypočítat

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial \eta_i \partial \eta_j}. \quad (7)$$

Moduly pružnosti lze však vypočítat i přímo bez nutnosti určení elastických konstant. Například shora uvedené Youngovy moduly (4) lze přímo spočítat buď za pomoci Hookova zákona ze závislosti napětí na deformaci, nebo z obdobné závislosti energie při jednoosém tahu v daném směru. V takovém případě je ovšem nutné relaxovat příčná napětí pro každý inkrement deformace krystalu.

Jako další konkrétní příklady uveďme modul objemové pružnosti B a tetragonální smykový modul C' . Modul objemové pružnosti lze vypočítat ze závislosti energie U na objemu V krystalu. V případě kubického krystalu lze deformaci popsat relativním objemem vyjádřeným na základě rovnovážného objemu V_0 jako $v = V/V_0$ a pro každý objem má tenzor napětí nenulové pouze tři diagonální složky, které jsou navíc stejné $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma$. Ze závislosti napětí na relativním objemu pak vyjádříme modul objemové pružnosti

$$B = \frac{d\sigma}{dv}. \quad (8)$$

z tohoto vztahu pak lze snadno odvodit výraz pro výpočet B ze závislosti energie na v

$$B = \frac{1}{v_0} \frac{d^2U}{dv^2}. \quad (9)$$

Z elastických konstant bychom mohli B vyjádřit ve tvaru

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}). \quad (10)$$

Pro výpočet tetragonálního smykového modulu pružnosti lze navrhnout deformaci vyjádřenou následující Jacobiho maticí

$$J_{C'} = \begin{vmatrix} \sqrt{1+2e} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-2e} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad (11)$$

ze které vyplyne příslušná deformační matice

$$\eta_{C'} = \begin{vmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Rozvoj energie (6) se pak pro $U_0 = 0$ zjednoduší do tvaru:

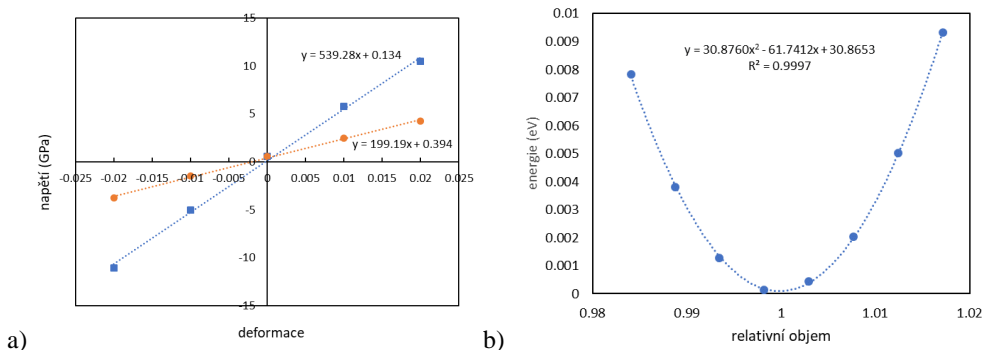
$$U = V(C_{11} - C_{12})e^2$$

a tetragonální smykový modul můžeme vyjádřit

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}), \quad (12)$$

$$C' = \frac{1}{4V} \frac{\partial^2 U}{\partial e^2}. \quad (13)$$

Přesnost podobných výpočtů si můžeme demonstrovat na jednoduchém numerickém příkladu. Pro výpočty energie použijeme opět program VASP s hodnotou tzv. cut-off energie nastavenou na 350 eV a sítí k -bodů pro integraci v Brillouinově zóně vytvořenou rozdělením reciprokových translačních vektorů na $19 \times 19 \times 19$ úseků. Jako modelový systém zvolme bcc krystal wolframu. Nejprve protáhneme takový krystal ve směru osy x bez relaxace příčných napětí (tedy bez Poissonovy kontrakce). Ačkoli je taková deformace v praxi obtížně proveditelná, pro atomistické simulace je naopak velmi snadná. Tensor deformace pak má jednu nenulovou složku η_1 , ovšem tenzor napětí bude mít krom složky σ_1 na diagonále další dvě nenulové složky $\sigma_2 = \sigma_3$. Z napěťové odezvy krystalu pak můžeme snadno určit elastické konstanty C_{11} a C_{12} jako směrnice přímek lineární regrese na v grafu $\sigma_i(\eta_1)$ obr. 6a) a jejich hodnoty 540,7 GPa a 198,4 GPa souhlasí s experimentálními údaji 531 GPa a 204 GPa [22] velmi dobře. Získané hodnoty už nám stačí jak k výpočtu B , tak i C' (viz vztahy (10) a (12)). Následně spočítáme energii (viz obr. 6b) i napětí jako funkci objemu a stanovíme objemový modul pružnosti podle vztahů (8) a (9). Pro výpočet tetragonálního modulu pružnosti aplikujeme na krystal v rovnovážném stavu deformaci (11) a C' určíme ze závislosti energie na deformačním parametru (13). Získané číselné hodnoty jsou porovnány v Tabulce 1, ze které je patrná jejich výborná shoda (rozdíly jsou v rámci 1%).



Obr. 6. a) Závislost složek napětí σ_1 (čtverečky) a σ_2 (kroužky) na velikosti aplikované jednoosé deformace η_1 , b) Energie krystalu jako funkce relativního objemu při isotropní deformaci

Tabulka 1: Porovnání hodnot modulu objemové pružnosti B a smykového modulu C' wolframu

	B		C'
rovnice (10)	312,5 GPa	rovnice (12)	171,1 GPa
rovnice (8)	314,8 GPa		
rovnice (9)	316,5 GPa	rovnice (13)	171,3 GPa

Pro polykrystalické materiály není stanovení modulů pružnosti z ab initio výpočtů triviální záležitostí. Základní problém je v nalezení kompromisu mezi předpokladem homogenní deformace a homogenní napjatosti jednotlivých zrn krystalu. Na základě prvního uvedeného předpokladu (stejná deformace všech zrn) Voigt [20, 23] odvodil moduly pružnosti jejich zprůměrováním pro libovolný směr. Druhý předpoklad (stejně napětí na všechna zrna) pak použil Reuss [24] pro obdobné zprůměrování elastických poddajností. Lamého konstanty λ a μ kubických krystalů pak lze na základě Voigtova přístupu vyjádřit jako

$$\lambda_V = \frac{1}{5}(C_{11} + 4C_{12} - 2C_{44}) \text{ a}$$

$$\mu_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}).$$

V případě Reussova průměrování můžeme jejich hodnoty odvodit podle vztahů [25]

$$\lambda_R = \frac{C_{11}^2 + C_{11}C_{12} - 2C_{11}C_{44} - 2C_{12}^2 + 6C_{12}C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \text{ a}$$

$$\mu_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}}.$$

Na základě hustoty energie Hill [26] ukázal, že shora uvedené výrazy představují meze intervalu, ve kterém se vyskytují skutečné hodnoty obou veličin. Konkrétně platí $\lambda_R \geq \lambda \geq \lambda_V$ a $\mu_V \geq \mu \geq \mu_R$. Jelikož Voigtův průměr by při jednoosém tahu odpovídal modelu zrn uspořádaných vedle sebe (kolmo ke směru tahu) a Reussův naopak zrnům řazeným za sebou ve směru tahu, lze při náhodném uspořádání zrn očekávat výsledné hodnoty blízké průměru obou hraničních odhadů. Existuje i řada dalších homogenizačních přístupů, jako např. problém malých kulových krystalků v homogenní matici, kterým se zabýval Hershey [27] a řada dalších [27–29].

2.2.2 Pevnost

Teoretická pevnost je definována jako nejvyšší hodnota mechanického napětí, kterého lze dosáhnout před porušením materiálu. Při experimentálních zkouškách lze pozorovat různé závislosti napětí na deformaci v závislosti na druhu zkoušeného materiálu, velikosti vzorku a typu zatěžování. Například při jednoosém tahu křehkých materiálů napětí narůstá lineárně až do okamžiku, kdy dojde k prasknutí vzorku. Při zkouškách houževnatých materiálů je závislost napětí na deformaci obvykle složitější. Při řízené deformaci (nejčastější typ zkoušky) můžeme zaznamenat v inženýrském diagramu i dvě maxima napětí. To první odpovídá okamžiku, kdy dojde k náhlému poklesu napětí v důsledku přechodu deformace z elastického režimu do plastického. Tomuto prvnímu maximu se říká mez kluzu. Při následném protahování vzorek prochází procesem tzv. deformačního zpevnění a napětí dosáhne druhého maxima, které může být i znatelně vyšší než mez kluzu. Toto druhé maximum pak představuje pevnost materiálu.

Pomocí prvopricipiálních metod lze definovat a počítat pevnost krystalů přímo na mikroskopické úrovni pouze pro model elastické deformace (byť i nad lineární oblast), neboť procesy spojené s plastickými mechanizmy by pro svůj popis vyžadovaly příliš velké simulační supercely. Pro takto stanovenou pevnost se používá termín teoretická pevnost a vzhledem k tomu, že se nejčastěji počítá pro model ideálního krystalu, často se používá jako synonymum i pojem ideální pevnost.

V praxi měřené pevnosti bývají i řádově nižší než odpovídající hodnoty ideální pevnosti. Např. typicky měřené pevnosti ocelí a řady technických kovů se pohybují ve stovkách MPa [31]. Na druhou stranu první odhady ideální pevnosti byly v desítkách GPa [32–35]. Tato skutečnost ukázala, jak důležitou roli hrají krystalové poruchy v mechanické odezvě reálných krystalů, a stala se také jedním z důležitých podnětů pro vznik teorie dislokací. Obrovská propast mezi vypočítanými a experimentálními hodnotami pevnosti se však v průběhu desetiletí postupně zmenšovala jednak tím, že se zdokonalovaly experimentální techniky, či připravovaly dokonalejší zkušební vzorky, ale i tím, že se zdokonalovaly výpočetní modely a zpřesňovala se definice ideální pevnosti.

Po experimentální stránce byla významným krokem výroba vzorků v podobě monokrystalických vláken (whiskerů), jejichž pevnost již dosahovala jednotek GPa [36, 37]. Například pevnost měděných mikrowhiskerů zatěžovaných ve směru $\langle 110 \rangle$ se pohybovala v rozmezí 2–3 GPa, což představuje cca polovinu z teoreticky určené hodnoty 4,6 GPa [38]. Na druhou stranu, v pozdějších experimentech na nanowhiskerech [39] byla zaznamenána maxima pevnosti až 7 GPa, tedy vyšší, než je ideální pevnost. To ukazuje, že při velmi malých rozměrech nejen že už pevnost nesnižuje přítomnost defektů, které se daří produkční technikou značně eliminovat, ale navíc se zde projevuje vliv povrchových efektů, které díky vysokému poměru povrch/objem přestávají být zanedbatelné. Tahové zkoušky na nanojehlách zatěžovaných ve směru $\langle 110 \rangle$ daly hodnoty pevnosti 20 GPa pro Mo [40] a 23 GPa [41] a dokonce až 31 GPa [42] pro wolfram, což jsou hodnoty již blízké teoretickým předpovědím (32,6 GPa pro Mo a 35,6 GPa pro W) [43]. Za zmínku jistě stojí i rozvoj nanoindentačních technik. Díky velmi malým rozměrům hrotu nanoindentoru lze testovat lokálně prakticky bezporuchový krystal (a to i v případě polykrystalických vzorků). Z naměřených odezev lze odhadovat i ideální pevnost ve smyku. Např. z nanoindentace na krystalu W byly odhadnuty hodnoty smykové pevnosti 25,7 GPa [44] a 28,6 GPa [45], které jsou výrazně vyšší, než hodnoty 17–18 GPa spočtené z prvních principů [46]. Krenn a kol. [47] vysvětlili tento nesoulad nesprávnými předpoklady v použitém Hertzově modelu pro sférický indenter. Především poukázali na výrazné nadhodnocení pevnosti z důvodu použitého předpokladu lineární elasticity. Ještě dokonalejší model pro

nanoindentaci aplikovaný na krystaly Cu [48] a W [49] pak zahrnoval i vzájemný efekt jednotlivých složek tenzoru napětí, konkrétně skutečnost, že tlak kolmý ke smykovým rovinám zvyšuje ideální pevnost ve smyku.

Z hlediska teoretického se rozdíly mezi naměřenými a vypočtenými hodnotami dařilo zmenšit především zdokonalením metod pro analýzu stability zatíženého krystalu. První odhady byly čistě empirické a vyjadřovaly pevnost na základě změřených hodnot modulů pružnosti, případně povrchové energie [32]. Později již bylo možné počítat energii a případně i napětí v průběhu simulovaného zatěžování [50–52]. S rostoucím výkonem výpočetní techniky se dařilo do výpočetního modelu zahrnout například Poissonovu kontrakci u zkoušky v tahu i relaxaci krystalu při smyku, čímž došlo ke snížení vypočítaných maximálních hodnot napětí, které byly považovány za hodnoty ideální pevnosti. Jak ovšem bylo ukázáno v mnoha pracích [53–65], ve většině krystalů dojde při namáhání ještě před dosažením maxima napětí k výskytu jiného typu nestability, který však zpravidla není možné v jednoduchých modelech s malými simulačními celami odhalit kvůli malému počtu stupňů volnosti.

Velmi zásadním krokem ve zdokonalení teoretických modelů byla Bornova analýza stability založená na analýze elastických koeficientů [66, 67] (analogie elastických konstant), která bývá nazývána analýzou elastické stability. Požadavek stability krystalu je možné vyjádřit požadavkem, aby matice elastických koeficientů byla pozitivně definitní

$$\det|\hat{C}| = 0. \quad (14)$$

Aplikování této podmínky může vést k různému počtu dílčích podmínek, které musí být individuálně otestovány. Jako příklad uveďme podmínky elastické stability pro kubický krystal zatížený jednoosým tahem nebo tlakem ve směru $[0\ 0\ 1]$. Při takovém zatížení se kubická symetrie sníží na tetragonální symetrii a krystal má 6 nenulových elastických koeficientů C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{44} a C_{66} . Termín elastické koeficienty je zde použit proto, že při konečných deformacích vyvolaných zatížením krystalu již hodnoty C_{ij} nejsou konstantní a mění se s amplitudou zatížení. Pokud pro definici elastických koeficientů užijeme zobecněný Hookův zákon (5), vyplynou pro tetragonální krystal z rovnice (14) následující podmínky mechanické stability:

$$C_{33}(C_{12} + C_{11}) - 2(C_{13})^2 > 0, \quad (15a)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad (15b)$$

$$C_{44} > 0, \quad (15c)$$

$$C_{66} > 0. \quad (15d)$$

První podmínka je porušena při dosažení maxima tahového napětí a odpovídá i vymizení Youngova modulu pružnosti $E_{[001]}$. Ostatní podmínky pak ověřují stabilitu krystalu vzhledem ke smykovým perturbacím. Porušení podmínky (15b) způsobuje bifurkaci z tetragonální na ortorombickou deformační dráhu. Smykové nestability vzniklé při porušení podmínek (15c) a (15d) pak vedou k ještě výraznějšímu snížení symetrie krystalu. Struktura se následně může zcela porušit, nebo transformovat do jiné symetrie. Při takových výpočtech bývá porušení některé z podmínek (15) považováno za indikátor dosažení ideální pevnosti. Ještě je nutno zmínit, že při výpočtech C_{ij} z energie (viz vztah (7)) závisí vypočtené hodnoty i na definici deformace a podmínky stability (15) je nutné adekvátně modifikovat [56–60]. Namísto matice \hat{C} pak musí být do výrazu (14) dosazena matice \hat{B} nazývaná Wallaceova, která obsahuje i aktuální složky tenzoru napětí [68]

$$B_{ijkl} = C_{ijkl} + \frac{1}{2} (\delta_{ik}\sigma_{jl} + \delta_{jk}\sigma_{il} + \delta_{il}\sigma_{jk} + \delta_{jl}\sigma_{ik} - 2\delta_{kl}\sigma_{ij}),$$

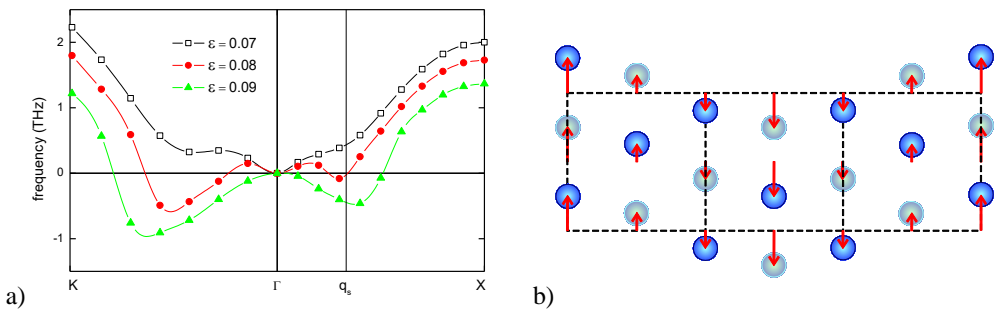
kde δ_{ik} je Kroneckerovo delta. Pro její vyjádření je nutné použít nezkrácený zápis, a protože je tato matice asymetrická k záměně indexů, je nutné ji před dosazením do (14) symetrizovat. Výsledná sada podmínek (15) pak obsahuje i členy závislé na tahovém napětí [33].

Na základě dosavadních zkušeností lze říci, že u fcc krystalů dochází při tahu ve směru $[001]$ zpravidla nejdříve k porušení podmínky (15b) [33, 38, 61]. Na druhou stranu, bcc krystaly při takovém zatížení zpravidla vykazují nejprve porušení podmínky (15a) [33, 43]. Důvodem je skutečnost, že krystal se při zatížení transformuje podél tzv. tetragonální Bainovy dráhy z počáteční bcc struktury, kterou můžeme vnímat jako speciální případ tetragonální struktury s poměrem $c/a = 1$ do fcc struktury, které dosáhne pro $c/a = \sqrt{2}$. Zatímco bcc struktura odpovídá minimum na křivce závislosti energie na poměru c/a , fcc struktura odpovídá maximum a nejvyššího tahového napětí je dosaženo mezi těmito dvěma stavy.

Podmínky elastické stability však představují dlouhodobou limitu obecnějších podmínek mechanické stability založených na analýze fononového spektra krystalu [68]. Kombinace elastických koeficientů v podmínkách (15) pak odpovídají směrnici disperzních závislostí v adekvátních směrech v Brillouinově zóně v okolí bodu Γ . V takové analýze představuje fonon periodickou deformaci krystalové mřížky, která může snížit energii krystalu. Ověřuje tak stabilitu mřížky nejen vůči makroskopické (homogenní) deformaci, ale i vůči deformaci mikroskopické. Podmínku stability pak lze vyjádřit na základě fononové frekvence ω požadavkem

$$[\omega(\mathbf{q}s)]^2 > 0,$$

který musí být splněn pro všechny vlnové vektory \mathbf{q} a všechny polarizace s . Fononové nestability již byly zaznamenány v řadě krystalů za různých podmínek zatížení [33]. Jako příklad jsou v obr. 7a) vykresleny disperzní závislosti ve dvou vybraných směrech v Brillouinově zóně pro fcc krystal Pt vystavený isotropnímu zatížení. Dle zvyku jsou na záporné vertikální poloose vynášeny imaginární frekvence. Na obr. 7b) je pak model mikroskopické deformace odpovídající vybranému fononu s vlnovým vektorem $\vec{q}_s = \frac{1}{3}[100]\frac{2\pi}{a}$ a polarizací $[010]$. Výchylky atomů v rovinách (100) z rovnovážných pozic jsou vyznačeny šipkami.



Obr 7. a) Phononové disperzní závislosti vykreslené pro fcc krystal Pt a tři hodnoty isotropní deformace, b) Atomistický model deformace mřížky odpovídající vyznačenému vektoru \mathbf{q}_s

2.2.3 Tvrдост

Tvrдост je definována jako odpor materiálu proti vnikání jiného tělesa. Podle metody měření a zejména podle tvaru vtláčovaného tělesa existují různé stupnice, mezi kterými lze nalézt vzájemné vztahy, byť spíše jen orientační. V případě zkoušky tvrdosti podle Vickerse je do materiálu vtláčován diamantový pravidelný čtyřboký jehlan, Brinellova zkouška využívá kalenou ocelovou kuličku. V obou případech se měří síla F působící na indentor a rozměr (úměrný ploše) vtisku a tvrdost je úměrná jejich podílu. Např. pro Vickersovu tvrdost se používá vztah

$$H_V = 0,189 \frac{F}{d^2},$$

kde d je úhlopříčka vtisku. Tvrдост se zpravidla uvádí jako bezrozměrná, avšak v literatuře lze nezdědka nalézt i tvrdost vyjádřenou v pascálech.

Modelovat indentační proces přímo je pro ab initio metody výpočetně nevládnutelné. Existují však cesty, jak lze v určitých případech tvrdost odhadovat za pomoci dat spočtených z prvních principů. Například v kovalentních krystalech tvoří vazby lokalizované elektrony a tvrdost je inherentní vlastností materiálu a lze ji odhadnout např. na základě modulů pružnosti, které odrážejí i vysokou pevnost atomových vazeb [68]. Například Chen et al. [70] odvodil pro Vickersovu tvrdost vztah

$$H_V = C k^m G^n,$$

kde C , m , a n jsou empirické koeficienty a k je tzv. Pughův poměr smykového a objemového modulu pružnosti G/B . Závislosti založené na modulech pružnosti však zpravidla vykazují značný rozptyl hodnot při porovnání s experimentem, jak lze vidět i z přehledového článku [71].

Na základě Gilmanovy teorie plastické deformace kovalentních krystalů [72], odvodil Gao et al. [73] výraz pro tvrdost na základě šířky zakázaného pásu E_g ve tvaru $H_V = AN_a E_g$, kde N_a je počet kovalentních vazeb na jednotkovou plochu a A je koeficient úměrnosti. Veličina E_g se ve vztahu vyskytuje proto, že pohyb dislokací je vnímán jako porušení kovalentní vazby – elektronového páru a následně vytvoření nové. Elektrony jsou tak při porušení vazby excitovány z valenčního pásu do vodivostního, takže aktivační energie pro plastický skluz odpovídá dvojnásobku E_g . Dalším dosazením a korekcí N_a pro částečně iontovou vazbu byl odvozen vztah

$$H_V = 350 \frac{N_e^{2/3} e^{-1,191f_i}}{d_b^{2,5}}$$

kde N_e je hustota valenčních elektronů, d_b je délka vazby a f_i je ionicita chemické vazby.

Další z koncepcí odhadu tvrdosti krystalů, která využívá veličiny vypočítané z prvních principů [74], je založena na předpokladu, že k penetraci indentoru do inherentně křehkého materiálu dojde při dosažení minimálního kritického napětí σ_c nutného pro porušení vazeb mezi rovinami S vhodně orientovanými vzhledem ke geometrii vzorku. Pak lze pro tvrdost odvodit

$$H_V = \min\{\sigma_c(S[h k l])\},$$

kde $[h k l]$ udává krystalografickou orientaci vyjádřenou Millerovými indexy. Hodnoty σ_c lze získat např. z rovnice (3). Takto predikované hodnoty tvrdosti se poměrně dobře shodovaly s experimentálními daty pro vybrané diboridy.

Novější modely ukázaly, že indentační tvrdost lze korelovat s teoretickou pevností ve smyku τ_i , nebo ještě lépe s energií nestabilní vrstevné chyby γ_{US} . Např. nižší tvrdost nitridů ve srovnání s karbidy (a to navzdory vyšším hodnotám modulů pružnosti) může být vysvětlena právě na základě nižší

pevnosti ve smyku [75] i nižší hodnotě γ_{US} [76]. Zhou et al. [77] našel mocninnou závislost mezi vypočtenými hodnotami nestabilní vrstevné chyby a měřenými hodnotami tvrdosti. Odpor vůči pohybu dislokací bývá vyjádřena Peierlsovým – Nabarroovým (PN) napětím, které lze vyjádřit

$$\tau_{pn} = \frac{G}{1-\nu} e^{-G/2\tau_i},$$

kde ν je Poissonův poměr [78, 79]. Exponenciální část výrazu koreluje strukturu dislokačního jádra s přesným popisem závislosti síly na výchylce [80]. Vzhledem k tomu, že pod hrotem indentoru vzniká nejen smykové, ale především tlakové napětí, na kterém je smyková pevnost závislá (viz např. [81–85]), musí být hodnoty τ_i příslušně modifikovány. Přes veškerý pokrok v oblasti modelování krystalů však není žádný z modelů zcela uspokojivý a univerzálně použitelný pro výpočet tvrdosti všech materiálů.

2.2.4 Lomová houževnatost

Lomová houževnatost materiálu vyjadřuje jeho odpor k tvorbě a šíření trhlin. Nejjednodušší představa vytvoření trhliny v krystalu v módu I byla použita Orowanem [35] pro odhad teoretické pevnosti v tahu, která byla rovněž považována za napěťové kritérium pro vznik trhliny, ve tvaru

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{E\gamma_s}{a_0}},$$

kde E je Youngův modul pružnosti, γ_s povrchová energie a a_0 je mezirovinná vzdálenost (měřena mezi rovinami kolmými na osu tahu). Při použití ab initio metod lze tuto hodnotu spočítat jako σ_c ze vztahu (3) spíše, nežli ideální pevnost z kapitoly 2.2.2.

Abyste se mohla trhlina šířit, musí podle Griffithova kritéria pro ideálně křehké materiály být práce spojená s přírůstkem lomové plochy uhrazena elastickou energií z okolí trhliny. V lomové mechanice je napětí před čelem trhliny (která je koncentrátorem napětí) výrazně vyšší než ve zbytku tělesa a pro jeho odhad se používá vztah

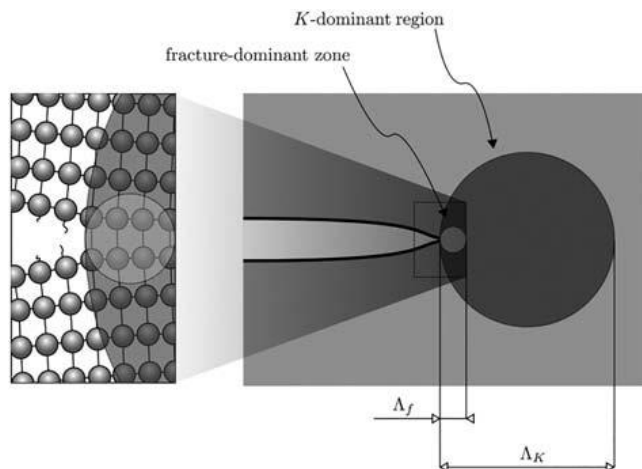
$$\sigma = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}},$$

kde K_I je tzv. faktor intenzity napětí a r je vzdálenost od čela trhliny, který platí pro lineárně elastická tělesa a pro velmi malé avšak nenulové hodnoty r . Podmínku šíření trhliny pak lze vyjádřit požadavkem, aby K_I přesáhl kritickou hodnotu K_{Ic} nazývanou lomová houževnatost. Její velikost lze odhadnout na základě Youngova modulu E a lomové energie $E_c = 2\gamma_s$ ze vztahu [79, 86]

$$K_{Ic} = \sqrt{\frac{2\gamma_s E}{1-\nu^2}}.$$

Podrobnější modely se snaží vzít v úvahu procesy v těsné blízkosti čela trhliny, kde dochází u křehkých materiálů k porušování atomových vazeb. Jak je ilustrováno na obr. 8, samotná oblast, kde hrají hlavní roli právě interakce mezi atomy před čelem trhliny (fracture dominant zone λ_f) je mnohem menší než oblast, kde dochází k intenzivní koncentraci napětí podle klasické lomové mechaniky (K -dominant zone λ_K). Optimální popis lze proto očekávat od hybridních modelů, které kombinují modely pro kontinuum a atomistické modely (ať už semiempirické nebo ještě lépe ab initio).

V případě těles o velmi malých rozměrech, jako jsou součásti mikroelektromechanických či nanoelektromechanických zařízení, je velikost K -dominantní zóny omezená a pro $\lambda_K/\lambda_f < 4$ (viz obr. 8) začíná faktor intenzity napětí záviset na rozměrech, takže zde klasická lomová mechanika ztrácí platnost [87, 88]. Problematiku šíření trhlin v nanosoučástkách lze popsat právě pomocí vhodného hybridního modelu. Kombinace teorie elasticity vyššího řádu, metody konečných prvků a ab initio výpočtů [89, 90] se ukázala jako velice slibná. Velmi dobré výsledky má i obdobný model využívající škálovanou lineárně elastickou lomovou mechaniku [91].



Obr. 8. Model trhliny v lomové mechanice ilustrující atomistický i kontinuální přístup [89]

2.2.5 Inherentní křehkost a tvárnost

To, zda se bude materiál při deformaci chovat křehce nebo tvárně, lze odhadnout pomocí řady modelů. Nejjednodušší modely jsou založené na elastických modulech. Např. Pughův poměr smykového a objemového modulu pružnosti bývá použit jako kritérium, které předpovídá křehkost pro $G/B > 0,5$ a tvárnost pro $G/B < 0,5$ [92]. Jiné jednoduché kritérium využívá tzv. Cauchyho tlak $C_P = (C_{12} - C_{44})$, který v případě kubických krystalů dává pro kovalentní (a tedy křehké) krystaly záporné hodnoty a pro tvárné krystaly kovů kladné hodnoty [93–96].

Jelikož křehké či tvárné chování úzce souvisí s mechanismy porušování krystalu, řada modelů je založena právě na určení mezních stavů. Zatížený krystal, ve kterém vznikne trhlina, má dvě krajní možnosti chování. Buď se v něm bude trhlina nestabilně šířit a dojde ke křehkému lomu, nebo lokální smyk spojený s emisí dislokací stabilizuje čelu trhliny jejím otupením, což je typické pro tvárné krystaly. Klasickým řešením může být jeden ze dvou následujících přístupů. KTC kritérium (nazvané podle jeho tvůrců Kellyho Tysona a Cottrella) [97] je založené na poměru ideálních pevností v tahu a smyku. RT kritérium (Rice a Thompson) [98] pak analyzuje mechanismus emise dislokací. Jak ovšem bylo ukázáno posléze [99], oba koncepty jsou fyzikálně ekvivalentní a pro nejjednodušší odhady pevnosti v tahu [35] a smyku [32] vedou ke stejnému vztahu.

Podle KTC kritéria je krystal inherentně tvárný, pokud je na čele trhliny dosaženo ideální smykové pevnosti τ_i dříve, než pevnosti v tahu σ_i a dojde tedy spíše k otupení čela trhliny emisí dislokací než k jejímu nestabilnímu šíření. Pro mód I pak lze odvodit pro tvárnost krystalu podmínku

$$\frac{\sigma_{ih}}{\tau_i} > 2 \frac{1 + \sin \Theta / 2}{\sin \Theta \cos \Phi},$$

kde Θ je úhel mezi rovinou trhliny a skluzovou rovinou a Φ je úhel mezi Burgersovým vektorem a normálou k čelu trhliny [100]. Pevnost v tahu na levé straně nerovnosti byla z důvodu trojosé napjatosti na čele trhliny nahrazena pevností σ_{ih} při hydrostatickém tahu, která je zde mnohem relevantnější. Obě hodnoty ideální pevnosti lze z prvních principů spočítat poměrně snadno a přesně. Pravá strana nerovnosti pak závisí pouze na krystalografii.

Podle RT kritéria je obdobnou podmínkou tvárnosti krystalu vztah

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_b} > 4 \frac{1 + (1 - \nu) \tan^2 \Phi}{(1 + \cos \Theta) \sin^2 \Theta},$$

kde γ_s je povrchová energie a γ_b je energetická bariéra pro nukleaci dislokace. Tato nerovnost je odvozena z rovnováhy mezi odpudivou silou působící na emitovanou dislokaci v důsledku vnějšího zatížení a přitažlivou silou vyvolanou přítomností volných povrchů na lících trhliny.

Kromě obou shora uvedených a široce užívaných kritérií stojí za zmínku např. kritérium založené na hodnotách kritické deformace v tahu t_m a smyku s_m odpovídajících dosažení ideální pevnosti. Tyto hodnoty jsou nazývané „tensibility“ a „shearability“ [101] a jak bylo ukázáno, mezi hodnotami s_m a τ_i existuje téměř lineární vztah, zatímco hodnoty t_m se pro různé krystaly příliš neliší.

3 ZÁVĚR

Jak je patrné z tohoto pojednání, výpočetní metody založené na studiu elektronové struktury mohou poskytnout řadu cenných informací nejen o povaze chemických vazeb, klasifikaci z hlediska elektrické vodivosti, či magnetismu, ale i mnohé mechanické charakteristiky. Některé z nich (jako například energii vrstevné chyby, lomovou energii, elastické konstanty, či ideální pevnost) lze snadno definovat přímo na atomární úrovni, a tedy i spočítat na základě ab initio simulací. Ostatní (jako např. tvrdost či lomová houževnatost) pak mohou být vypočteny na jejich základě za pomoci empirických modelů a vztahů. Ačkoli je spolehlivost takových predikcí někdy omezena jen na určitou skupinu materiálů splňujících předpoklady, na kterých jsou příslušné modely založeny, představují veličiny vypočitatelné z elektronové struktury materiálů velmi důležitý přínos našemu poznání chování těchto materiálů při nejrůznějších aplikacích v technické praxi. Dosud nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití ab initio dat ve víceúrovňových modelech deformace a lomu materiálů. Propojení atomistických metod s mechanikou kontinua je jednou ze slibných cest k dokonalejším modelům a spolehlivějším predikcím.

Hlavním omezujícím faktorem ab initio metod je velikost simulační cely, s jejímž zvětšením roste i výpočetní náročnost spočívající především v požadavcích na operační paměť a výpočetní čas. Je tedy zřejmé, že velmi důležitou roli při dalším rozvoji tzv. výpočetních materiálových věd sehráje mimo zdokonalování vhodných výpočetních metod a modelů také růst výpočetního výkonu dostupné výpočetní techniky. Právě díky rostoucímu výkonu a klesajícím cenám vícejádrových počítačů a zrychlování síťové komunikace jednotlivých výpočetních jednotek, umožňujících efektivní

paralelizaci úloh, lze do budoucna očekávat další růst tohoto odvětví vědy, které se stále častěji přesouvá z akademické oblasti i do průmyslu. Je to právě ohromující prediktivní schopnost ab initio metod, kterou lze využít k návrhu nových materiálů s požadovanými vlastnostmi. Možnost určovat vybrané charakteristiky a studovat chování nových kandidátů na nové a dokonalejší materiály před tím, než jsou vůbec syntetizovány, může vývoj materiálů výrazně urychlit a zlevnit. Ačkoli je velký kus cesty k počítačem řízenému návrhu nových materiálů ještě před námi, pokrok učiněný v uplynulých letech nás opravňuje ke značnému optimismu.

4 LITERATURA

- [1] Dirac, P. A. M.: Proc. R. Soc. London, 123 (1929) 714.
- [2] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev., 136 (1964) B864.
- [3] Kohn, W., Sham, L. J.: Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
- [4] Turek, I., Drchal, V., Kudrnovský, J., Šob, M., Weinberger, P.: *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces*. Kluwer, Boston 1997.
- [5] Springborg, M.: *Methods of Electronic-Structure Calculations*, J. Wiley, Chichester – New York, 2000.
- [6] Mattson, A. E. et al.: *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 13 (2005) R1.
- [7] Kresse, G., Furthmüller, J.: Phys. Rev. B, 54 (1996) 11169.
- [8] Kresse, G., Joubert, D.: Phys. Rev. B, 59 (1999) 1758.
- [9] Momma, K., Izumi, F. J.: *Appl. Crystallogr.*, 41 (2008) 653.
- [10] Kittel, C.: *Introduction to solid state physics*, New York: Wiley, 2005.
- [11] Rose, J. H., Smith, J. R., Ferrante, J.: Phys. Rev. B, 28 (1983) 1835.
- [12] Vitek, V.: *Philos. Mag.*, 18 (1968) 773.
- [13] Rice, J. R.: *J. Mech. Phys. Solids*, 40 (1992) 239.
- [14] Mehl, M. J., Papaconstantopoulos, D. A., Kioussis, N., Herbranson, M.: Phys. Rev. B, 61 (2000) 4894.
- [15] Zimmerman, J. A., Gao, H., Abraham, F. F.: *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 8 (2000) 103.
- [16] Ogata, S., Li, J., Yip, S.: *Science*, 298 (2002) 807.
- [17] Li, W. et al.: *J. Phys.: Condens. Matter.*, 26 (2014) 265005.
- [18] Muzik, M., Pakiel, Z., Kurzydowski, K. J.: *Scripta Mater.*, 64 (2011) 916.
- [19] Yadav, S. K. et al.: *Philos. Mag.*, 94 (2014) 464.
- [20] Voigt, W.: *Annalen Phys.*, 274 (1889) 573.
- [21] Murnaghan, F. D.: *Finite Deformation of an Elastic Body*, John Wiley & Sons, 1951.
- [22] Simmons, G., Wang, H.: *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook*, MIT Press, Cambridge, MA, 1971.
- [23] Huntington, H.: *The elastic constants of crystals*, Academic Press, 1958.
- [24] Reuss, A.: *Z. angew. Math. Mech.*, 9 (1929) 55.
- [25] Blaschke, D. N.: *J. Appl. Phys.* 122, (2017) 145110.
- [26] Hill, R.: *Proc. Phys. Soc. (London)*, A65 (1952) 349.
- [27] Hershey, A. V.: *J. Appl. Mech.*, 21 (1954) 236.
- [28] Hashin, Z., Shtrikman, S.: *J. Mech. Phys. Solids*, 10 (1962) 335.

- [29] Kröner, E.: *Z. Phys.* 151 (1958) 504.
- [30] Eshelby, J. D.: *Proc. R. Soc. London A*, 241 (1957) 376.
- [31] Howatson, A. M., Lund, P. G., Todd, J. D.: *Engineering Tables and Data*, Springer 1972.
- [32] Kelly, A., Macmillan, N. H.: *Strong Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [33] Pokluda, J.; Černý, M.; Šob, M., Umeno, Y.: *Prog. Mater. Sci.*, 73 (2015) 127.
- [34] Frenkel, J.: *Z. Phys.*, 37 (1926) 572.
- [35] Orowan, E.: *Rep. Progr. Phys.*, 12 (1949) 185.
- [36] Brenner, S. S.: *J. Appl. Phys.* 27, (1956) 1484.
- [37] Brenner, S. S.: *J. Appl. Phys.*, 28 (1957) 1023.
- [38] Černý, M., Pokluda, J.: *J Phys.: Condens. Matter*, 21 (2009) 145406.
- [39] Richter, G., Hillerich, K., Gianola, D. S., Mönig, R., Kraft, O., Volkert, C. A.: *Nano Lett.*, 9 (2009) 3048.
- [40] Shpak, A. P., Kotrechko, S. O., Mazilova, T. I., Mikhailovskij, I. M.: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10 (2009) 045004.
- [41] Kotrechko, S., Mikhailovskij, I., Mazilova, T., Ovsjannikov, O.: *Key Eng. Mater.*, 592–593 (2014) 301.
- [42] Mikhailovskij, I. M., Mazilova, T. I., Voyevodin, V. N., Mazilov, A. A.: *Phys. Rev. B*, 83 (2011) 134115.
- [43] Černý, M., Šesták, P., Pokluda, J., Šob, M.: *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 014117.
- [44] Kramer, D. E. , Yoder, K. B., Gerberich, W. W.: *Philos. Mag. A*, 81 (2001) 2033.
- [45] Bahr, D. F. , Kramer, D. E., Gerberich, W. W.: *Acta Mater.*, 46 (1998) 3605.
- [46] Roundy, D., Krenn, C. R., Cohen, M. L., Morris, Jr J. W.: *Philos. Mag. A*, 81 (2001) 1725.
- [47] Krenn, C. R., Roundy, D., Cohen, M. L., Chrzan, D. C., Morris, Jr J. W.: *Phys Rev B*, 65 (2002) 134111.
- [48] Horníková, J., Šandera, P., Černý, M., Pokluda, J.: *Eng. Fracture Mech.*, 76 (2008) 3755.
- [49] Šandera, P., Pokluda, J., Schöberl, T., Horníková, J., Černý, M.: *Procedia Mater. Sci.*, 3 (2014) 1111.
- [50] Esposito, E., Carlson, A. E., Ling, B. D., Ehrenreich, H., Gelatt, C. D. Jr.: *Phil. Mag. A*, 41 (1980) 251.
- [51] Price, D. L., Cooper, B. R., Wills, J. M.: *Phys. Rev. B* 46 (1992) 11368.
- [52] Šob, M., Wang, L. G., Vitek, V.: *Mat. Sci. Eng. A* 234–236 (1997) 1075.
- [53] Wang, J., Li, J., Yip, S., Phillpot, S. R., Wolf, D.: *Phys. Rev. B* 52 (1995) 627.
- [54] Zhou, Z., Joós, B.: *Phys. Rev. B* 54 (1996) 3841.
- [55] Yip, S., Li, J., Tang, M., Wang, J.: *Mater. Sci. Eng. A* 317 (2001) 236.
- [56] Hill, R., Milstein, F.: *Phys. Rev. B* (1977) 3087.
- [57] Milstein, F., Rasky, D. J.: *Phys. Rev. B* 54 (1996) 7016.
- [58] Morris, J. W., Krenn, C. R.: *Phil. Mag. A* 80 (2000) 2827.
- [59] Li, W., Wang, T.: *Phys. Rev. B* 59 (1999) 3993.
- [60] Černý, M., Šob, M., Pokluda, J. and Šandera, P.: *J. Phys. Cond. Matter* 16 (2004) 1045.
- [61] Li, W., Wang, T.: *J. Phys. Cond. Matter* 10 (1998) 9889.
- [62] Luo, W., Roundy, D., Cohen, M. L., Morris, J. W. Jr.: *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094110.
- [63] Clatterbuck, D. M., Chrzan, D. C., Morris, J. W. Jr.: *Acta Mater.* 51 (2003) 2271.
- [64] Craievich, P. J., Weinert, M., Sanchez, J. M., Watson, R. E.: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 3076.

- [65] Šob, M., Wang, L. G. and Vitek, V.: *Comp. Mat. Sci.*, 8 (1997) 100.
- [66] Born, M.: *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36 (1940) 160.
- [67] Born, M., Furth, R.: *Proc Cambridge Philos. Soc.*, 36 (1940) 454.
- [68] Wallace, D. C., ed.: *Thermodynamics of Crystals*. John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1972.
- [69] Liu, A.Y., Cohen, M.L.: *Science*, 245 (1989) 841.
- [70] Chen, X. Q., Niu, H., Li, D., Li, Y.: *Intermetallics*, 19 (2011) 1275.
- [71] Ivanovskii, A.L.: *Prog. Mater. Sci.*, 57 (2012) 184.
- [72] Gilman, J. J.: *Appl. Phys.*, 46 (1975) 5110.
- [73] Gao, F., He, J., Wu, E., et al.: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 015502.
- [74] Lazar, P., Chen, X. Q., Podloucky, R.: *Phys. Rev. B*, 80 (2009) 012103.
- [75] Jhi, S. H., Louie, S. G., Cohen, M. L., Morris, J. W.: *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001) 075503.
- [76] Zhang, R. F., Sheng, S. H., Veprek, S.: *Scr. Mater.*, 68 (2013) 913.
- [77] Zhou, S., Zhou, X., Zhao, Y. J.: *Appl. Phys.*, 104 (2008) 053508.
- [78] Argon, A.: *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*: Oxford University Press, USA; 2007.
- [79] Thomson, R.: *Solid. State Phys.* 39 (1986) 1.
- [80] Zhang, R., Legut, D., Niewa, R., Argon, A., Veprek, S.: *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 104104.
- [81] Černý, M., Šesták, P., Pokluda, J.: *Comput. Mater. Sci.*, 47 (2010) 907.
- [82] Černý, M., Šesták, P., Pokluda, J.: *Comput. Mater. Sci.*, 55 (2012) 337.
- [83] Černý, M., Pokluda, J.: *Acta Mater.*, 58 (2010) 3117.
- [84] Umeno, Y., Černý, M.: *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 100101.
- [85] Umeno, Y., Shiihara, Y., Yoshikawa N. J. *Phys.: Condens. Matter*, 23 (2011) 385401.
- [86] Olsson, P. A. T., Kese, K., Kroon, M., Holston, A.-M. A.: *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 23 (2015) 045015.
- [87] Sun, C. T., Qian, H.: *J. Mech. Mater. Struct.*, 4 (2009) 743.
- [88] Shimada T, Ouchi K, Chihara Y, Kitamura T.: *Sci. Rep.*, 5 (2015) 8596.
- [89] Kotoul, M. et al.: *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, 43 (2020) 1630.
- [90] Kotoul, M. et al.: *Mech. Mater.*, 136 (2019) 103074.
- [91] Möller, J. J., Bitzek, E., Janisch, R., ul Hassan, H., Hartmaier, A.: *J. Mater. Res.*, 33 (2018) 3750.
- [92] Pugh, S. F.: *Phil. Mag.*, 45 (1953) 823.
- [93] Johnson, R.: *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 3924.
- [94] Kamran, S.: *Phys. Rev. B*, 79 (2009) 024106.
- [95] Pettifor, D. G.: *Mater. Sci. Technol.*, 8 (1992) 345.
- [96] Nguyen-Manh, D., Vitek, V., Horsfield, A. P.: *Prog. Mater Sci.*, 52 (2007) 255.
- [97] Kelly, A., Tyson, W. R., Cottrell, A. H.: *Phil. Mag.*, 15 (1967) 567.
- [98] Rice, J. R., Thomson, R.: *Phil. Mag.*, 29 (1974) 567.
- [99] Lin, I.: *Mater. Sci. Lett.*, 2 (1983) 295.
- [100] Pokluda, J., Šandera, P.: *Micromechanisms of Fracture and Fatigue: In a Multiscale Context*. London: Springer; 2010.
- [101] Ogata, S., Li, J., Hirotsaki, N., Shibutani, Y., Yip, S.: *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 104104.

ABSTRACT

Current state of calculations of mechanical characteristics based on ab initio methods is critically discussed. After a brief introduction to electronic structure calculations, quantities directly accessible using present state-of-the-art computational codes are listed to demonstrate their standard output and followed by description of their major limitations. The main attention is paid to computational approaches to mechanical characteristics of crystals. An overview of characteristics that can be defined on a microscopic (atomistic) level (such as the cleavage energy, generalized stacking fault energy, elastic constants and moduli or ideal strength) is supplemented by description of selected approaches to prediction of macroscopic material properties and characteristics (hardness, toughness, intrinsic ductility/brittleness) that, in addition to ab initio data, require also empirical or multiscale models.