

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

Doc. RNDr. Mojmír Šob, DrSc.

**KVANTOVĚ-MECHANICKÉ VÝPOČTY
ELEKTRONOVÉ STRUKTURY PEVNÝCH LÁTEK
A JEJICH APLIKACE V MATERIÁLOVÉM VÝZKUMU**

Inaugurační přednáška
k profesorskému jmenovacímu řízení
v oboru materiálového inženýrství

V U T I U M

Vysoké učení technické v Brně
Brno, únor 2001

© 2001 Mojmír Šob
ISBN 80-214-1825-7

O B S A H

Představení autora	5
1. Úvod	7
2. Výpočty elektronové struktury v rámci teorie funkcionálu hustoty	8
3. Příklady použití kvantově-mechanických výpočtů v materiálovém výzkumu	12
3.1. Fázové hranice v železe při bcc-fcc transformaci a magnetismus tenkých železných vrstev	12
3.2. Teoretická pevnost materiálu	18
4. Zhodnocení současného stavu a výhled do budoucnosti	22
5. Literatura	24
6. Poděkování	26
7. Anglické résumé	26

Představení autora

Mojmír Šob se narodil v r. 1951 v Jihlavě. V r. 1969 začal studovat obor fyzika na Přírodovědecké fakultě University J.E. Purkyně v Brně, v r. 1971 pak přestoupil na Matematicko-fyzikální fakultu University Karlovy v Praze, kde studoval specializaci teoretická fyzika. Studium ukončil s výborným prospěchem r. 1974. Jeho diplomová práce byla v r. 1974 přijata jako práce rigorosní a v témže roce mu byl udělen titul RNDr. Po ukončení vysoké školy nastoupil na studijní pobyt a aspiranturu na Ústavu fyzikální metalurgie ČSAV v Brně. V r. 1980 získal hodnost kandidáta technických věd, v r. 1997 hodnost doktora technických věd a v r. 1999 se habilitoval na Vysokém učení technickém v Brně v oboru materiálového inženýrství. V letech 1985-1992 byl vedoucím Laboratoře pozitronové anihilace na Ústavu fyzikální metalurgie ČSAV v Brně.

Jeho oborem byla od počátku teorie kondenzovaného stavu. Zabýval se výpočty elektronové struktury pevných látek z prvních principů, které nejdříve aplikoval na studium vlastností kovových materiálů metodou pozitronové anihilace. Později se věnoval prvopricipiálním výpočtům elektronové struktury kovových a polovodičových slitin a materiálů s defekty. V současné době se zabývá kvantově-mechanickým modelováním struktury hranic zrn v kovech, teoretickým studiem magnetismu kovů a slitin a výpočty teoretické pevnosti kovových materiálů a jejich stability. Je autorem nebo spoluautorem na 130 původních vědeckých prací, publikovaných většinou v předních zahraničních časopisech nebo ve sbornících důležitých mezinárodních konferencí, a spoluautorem jedné monografie o elektronové struktuře kovů, slitin a jejich povrchů, která vyšla v americkém nakladatelství Kluwer v r. 1997. Jeho práce našly poměrně značný ohlas mezi světovou vědeckou komunitou – do r. 2000 byly citovány v mezinárodních publikacích celkem 682×. Je dále autorem nebo spoluautorem 14 pozvaných přednášek na prestižních mezinárodních konferencích. Od r. 1993 byl řešitelem nebo spoluřešitelem čtyř mezinárodních a šesti národních grantových projektů.

Během své aktivní vědecké činnosti absolvoval pobyty v Ústavu nízkých teplot a strukturních výzkumů Polské akademie věd ve Vratislavi (1976/77, 6 měsíců), v Max-Planck-Institut für Festkörperforschung ve Stuttgartu (1985/87, 18 měsíců) a na University of Pennsylvania, Philadelphia (1990/92, 28 měsíců). Od r. 1994 má společný vědecko-výzkumný projekt s prof. Vítkem z University of Pennsylvania týkající se počítačového modelování defektů v perspektivních intermetalických sloučeninách.

V rámci své pedagogické činnosti přednášel 5 nových předmětů (2 na Vratislavské univerzitě, 1 na University of Pennsylvania, 2 na Vysokém učení technickém v Brně). Vedl nebo vede 2 diplomové práce, 3 doktorandy a jednoho zahraničního a jednoho domácího pracovníka na post-doktorátním pobytu. Kromě těchto aktivit odpřednášel cca 75 přednášek pro vědecké pracovníky, postgraduandy a studenty vyšších ročníků na vysokých školách a jiných vědeckých institucích doma i v zahraničí, většinou na pozvání a náklady příslušné instituce.

Byl členem vědeckého týmu, který v r. 1998 získal Cenu Akademie věd České republiky za vynikající výsledky velkého vědeckého významu v oblasti *Elektronová struktura a fyzikální vlastnosti pevných látek a jejich povrchů*. Je členem Jednoty čs. matematiků a fyziků, Vědecké společnosti pro nauku o kovech, Materials Research Society (USA) a American Physical Society. Byl také členem mezinárodních poradních výborů nebo organizačních výborů několika mezinárodních konferencí. Od r. 1994 je členem Vědecké rady Ústavu fyziky materiálů AV ČR v Brně, od r. 2000 členem Vědecké rady Fakulty chemické VUT v Brně a od r. 1998 členem Akademického sněmu AV ČR.

1. Úvod

Jedním z cílů fyziky pevných látek a materiálového výzkumu je hlubší porozumění fyzikálním a chemickým vlastnostem látek a jejich vnitřní stavbě. Na základě těchto znalostí lze potom cílevědomě hledat nové technicky významné materiály s vyšší užitnou hodnotou, např. pevnější a korozivzdornější oceli, látky s lepšími elektrickými, magnetickými i mechanickými vlastnostmi, supravodiče s vyšší kritickou teplotou atd.

Získání potřebných informací vyžaduje ovšem dokonalé pochopení procesů probíhajících v pevné látce na submikroskopické – atomární a elektronové – úrovni. Řada vlastností materiálů důležitých pro technickou praxi je určována chováním elektronů, které je popsáno tzv. elektronovou strukturou (ES). Teorie ES nám pomáhá nejen v porozumění experimentálním výsledkům a jejich interpretaci, ale stává se i důležitým prediktivním nástrojem ve fyzice a chemii kondenzovaného stavu a v materiálovém výzkumu.

Mnoho strukturních a dynamických vlastností pevných látek lze přesně předpovědět na základě fundamentální kvantové teorie, tedy v podstatě ze Schrödingerovy rovnice pro pevnou látku. Jako vstupní data zde používáme pouze atomová čísla atomů, z nichž se studovaná látka skládá, a obvykle rovněž údaje o struktuře. Proto se takové výpočty nazývají *ab initio* nebo také výpočty z prvních principů (first-principles calculations). Standardně se provádějí v rámci teorie funkcionálu hustoty, kde se komplikovaný mnohačasticový problém popisu všech elektronů nahrazuje ekvivalentním, ale jednodušším problémem popisu jednoho elektronu pohybujícího se v určitém efektivním potenciálu. Vypočtené totální energie studovaných systémů lze využít k získání rovnovážných mřížkových konstant, elastických modulů, relativních stabilit různých krystalových struktur daného materiálu, energií bodových a rozlehlých (extended) poruch atd. Kromě toho nám výpočty poskytují informaci o elektronové hustotě stavů a nábojové hustotě, což umožňuje získat úplnější pohled na chování elektronů ve studovaném materiálu a určit, které aspekty daného problému jsou důležité.

Během posledních 10–15 let dosáhla teorie ES vysokou úroveň spolehlivosti při objasňování a předpovídání fyzikálních a chemických vlastností materiálů a souvisejících jevů. To bylo do značné míry umožněno jednak rychlým vývojem výpočetní techniky (vektorové procesory, paralelizace) a její vzrůstající přístupností (prostřednictvím sítí a také snižováním cen), jednak vývojem nových výpočetních metod a algoritmů. Vzniklo nové odvětví fyziky pevných látek a materiálového výzkumu – počítačový materiálový výzkum (computational materials science). Současné prvopricipiální výpočty ES poskytují vysoce přesná řešení jednoelektronových kvantově-mechanických rovnic pro pevnou látku,

z nichž lze získat hluboké porozumění vlastnostem materiálu v atomovém a elektronovém měřítku. V mnoha případech lze pomocí těchto výpočtů nejen vysvětlit experimentální data, ale i navrhnout nové materiály a předpovědět jejich vlastnosti před tím, než je skutečně reálně vytvoříme. Počítačové simulace rovněž poskytují údaje v atomovém měřítku, které jsou experimentálně nedostupné (např. hodnoty napětí na jednotlivých atomech atd.)

Na Ústavu fyziky materiálů (dále ÚFM) Akademie věd České republiky v Brně jsme začali prvoprincipiální výpočty ES používat asi před 25 lety, nejdříve k interpretaci výsledků získaných metodou pozitronové anihilace, později pak ke studiu vlastností slitin, jejich povrchů a rozhraní, ke zkoumání struktury rozlehlých defektů, zejména hranic zrn, a nejnověji ke studiu magnetických fázových transformací a k výpočtům pevnostních charakteristik materiálů a jejich stability. Naše studie si získaly uznání i ve světovém měřítku, což se projevilo jak v pozvaných přednáškách na vrcholných mezinárodních setkáních v tomto oboru, tak poměrně značným ohlasem publikovaných prací.

V této přednášce bych rád ukázal úlohu kvantově-mechanických výpočtů elektronové struktury pevných látek v současném materiálovém výzkumu. Přednáška je rozdělena do čtyř částí. Po úvodu je ve druhé části shrnuta teorie funkcionálu hustoty a základní rovnice pro výpočet ES. Ve třetí části je ilustrováno použití výpočtů ES ve dvou oblastech: (i) studium magnetismu železa a jeho změn během fázových transformací a (ii) výpočty teoretické pevnosti kovů a intermetalických sloučenin. Čtvrtá část pak hodnotí současný význam prvoprincipiálních výpočtů ES a diskutuje další výhledy kvantově-mechanického přístupu ve fyzice pevných látek a v materiálovém výzkumu.

2. Výpočty elektronové struktury v rámci teorie funkcionálu hustoty

ES pevných látek je určována Schrödingerovou rovnicí, která má v nerelativistickém případě tvar

$$\mathcal{H}_{e,\{\mathbf{R}_\alpha\}} \Psi = E \Psi. \quad (1)$$

Zde \mathcal{H} je Hamiltonián určený vztahem

$$\mathcal{H}_{e,\{\mathbf{R}_\alpha\}} = - \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{e,\{\mathbf{R}_\alpha\}}(\mathbf{r}_i) + \sum'_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2)$$

kde $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ jsou polohy atomových jader v mřížce pevné látky, $\{\mathbf{r}_i\}$ označují polohy elektronů a $V_{e,\{\mathbf{R}_\alpha\}}(\mathbf{r}_i)$ je potenciál působící na i -tý elektron v poli všech atomových jader. Tento

potenciál je dán vztahem

$$V_{e,\{\mathbf{R}_\alpha\}}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{2Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}. \quad (3)$$

Dále Z_{α} označují atomová čísla jednotlivých atomů v látce a $\sum_{i,j}' \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ popisuje elektrostatickou elektron-elektronovou interakci (čárka v sumě vylučuje členy s $i = j$). Ve výše uvedených rovnicích i v celé přednášce budeme používat tzv. Rydbergovy atomové jednotky definované rovnostmi $\hbar=1$, $2m_e=1$ a $Ke^2=2$, kde \hbar je Planckova konstanta, m_e je hmotnost elektronu, e je elektronový náboj a $K = 1/(4\pi\epsilon_0)$ je konstanta úměrnosti v Coulombově zákoně ($\epsilon_0 = 8.8541878 \times 10^{-12}$ F/m je permitivita vakua). Jednotkou délky je pak Bohrův poloměr $a_0 = 0.529177 \times 10^{-10}$ m, který reprezentuje poloměr nejnižší elektronové dráhy atomu vodíku, a jednotkou energie je 1 Rydberg = 13.6058 eV = 2.179907×10^{-18} J, což je vazebná energie atomu vodíku.

Makroskopický kousek pevné látky obsahuje však obrovské množství elektronů (např. v 1 cm³ mědi bychom jich našli $N \approx 6 \times 10^{23}$). Schrödingerova rovnice (1) pro takový systém má pak $3N$ stupňů volnosti a nelze ji řešit ani na nejvýkonnějších počítačích.

Nesmírné zjednodušení problému elektronové struktury poskytuje teorie funkcionálu hustoty, za niž byla v r. 1998 udělena prof. Walteru Kohnovi Nobelova cena. Tato teorie se opírá o Hohenbergovy a Kohnovy teorémy [1]. Podle prvního z nich elektronová hustota $\varrho(\mathbf{r})$ v základním stavu určuje plně Hamiltonián celého systému. Z něho pak lze najít všechny základní vlastnosti studované látky. To je obrovská redukce stupňů volnosti mnohaelektronového systému, protože elektronová hustota je funkcí jen tří proměnných. Všechny charakteristiky systému v základním stavu lze tedy považovat za funkcionály jediné funkce – elektronové hustoty $\varrho(\mathbf{r})$.

Podle druhého Hohenbergova a Kohnova teorému nabývá totální energie elektronového systému minima právě při skutečné elektronové hustotě základního stavu.

Na základě teorie funkcionálu hustoty tedy nemusíme řešit $3N$ -dimenzionální Schrödingerovu rovnici s $N \sim 10^{23}$, ale měníme jen elektronovou hustotu $\varrho(\mathbf{r})$, funkci jen tří proměnných, bez ohledu na počet částic v systému, až získáme minimum totální energie [2].

Základní rovnice pro vlnové funkce elektronů $\psi_i(\mathbf{r})$ v teorii funkcionálu hustoty má tvar

$$H \psi_i(\mathbf{r}) \equiv [-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (4)$$

kde ϵ_i jsou energie jednoelektronových stavů. Elektronová hustota je pak dána vztahem

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (5)$$

(sčítáme přes N nejnižších – obsazených – jednoelektronových stavů) a efektivní potenciál, v němž se elektrony pohybují, lze vyjádřit jako

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{2 \varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\varrho]}{\delta \varrho(\mathbf{r})}. \quad (6)$$

V rovnici (6) je $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ vnější potenciál, který na elektrony působí (včetně elektrostatického potenciálu atomových jader) a $E_{\text{xc}}[\varrho]$ je tzv. výměnná a korelační energie, jejíž tvar není přesně znám a různými způsoby se aproximuje. Operátor H definovaný v rovnici (4) se nazývá Kohnův-Shamův Hamiltonián.

Rovnice (4–6) musí být vyřešeny selfkonzistentně, což znamená, že elektronová hustota $\varrho(\mathbf{r})$ a potenciál $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ si musí vzájemně odpovídat. Rovnice proto řešíme iterativním způsobem, tj. potenciál $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ z rovnice (6) (nebo jeho vhodnou kombinaci s původním potenciálem použitým v rovnici (4)) dosadíme v další iteraci opět do rovnice (4), vypočteme novou elektronovou hustotu podle rovnice (5), nový potenciál $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ atd., až se už ani potenciál, ani elektronová hustota v tomto cyklu v určité toleranci nemění. Některé složité systémy (většinou ty, kde má důležitou úlohu povrch) vyžadují až stovky takových iterací.

Řešení systému rovnic (4–6) se značně zjednoduší, pokud můžeme předpokládat, že uspořádání jader atomů v pevné látce je periodické, tj. že efektivní potenciál (6) vyhovuje podmínce

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

kde \mathbf{T} je libovolný translační vektor krystalové mřížky. Přírodním důsledkem této podmínky je důležitý Blochův teorém, podle něhož každé řešení rovnice (4) lze "očíslovat" vektorem \mathbf{k} tak, že

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

přičemž $u_{\mathbf{k}}$ je funkce s periodou krystalové mřížky, t.j.

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Stačí pak najít elektronové vlnové funkce $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ v tzv. primitivní buňce, což je nejmenší oblast, která periodickým opakováním vytvoří celý krystal. V důsledku periodicity efektivního elektronového potenciálu (7) lze oblast vektorů \mathbf{k} rovněž omezit na primitivní buňku reciproké mřížky; tato buňka je známa jako první Brillouinova zóna.

Při řešení Kohnovy-Shamovy rovnice (4) rozvíjíme hledanou jednoelektronovou vlnovou funkci ve tvaru

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_{i,n\mathbf{k}} \chi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (10)$$

kde bázové funkce (orbitaly) $\chi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ splňují Blochův teorém (8) a tvoří úplný systém (n je tzv. pásový index). Pro koeficienty $c_{i,n\mathbf{k}}$ dostáváme

$$\sum_j [\langle \chi_{i\mathbf{k}} | H | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle - \epsilon_{n\mathbf{k}} \langle \chi_{i\mathbf{k}} | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle] c_{j,n\mathbf{k}} = 0, \quad (11)$$

kde

$$\langle \chi_{i\mathbf{k}} | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle = \int_{\Omega} \chi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_{j\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (12)$$

jsou překryvové integrály a

$$\langle \chi_{i\mathbf{k}} | H | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle = \int_{\Omega} \chi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) H \chi_{j\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (13)$$

jsou maticové elementy Hamiltoniánu; Ω je objem primitivní buňky. Energie $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ určíme ze sekulární rovnice

$$\det [\langle \chi_{i\mathbf{k}} | H | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle - \epsilon_{n\mathbf{k}} \langle \chi_{i\mathbf{k}} | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle] = 0. \quad (14)$$

Lze říci, že Blochův teorém vlastně blokově diagonalizuje matici Hamiltoniánu H , přičemž každý blok (odpovídající určité hodnotě \mathbf{k}) má přijatelnou velikost z hlediska používaných numerických metod. Velikost každého bloku je dána součinem počtu funkcí báze na atom a počtu atomů v primitivní buňce. Bloky jsou tedy nejmenší pro látky s jedním atomem v primitivní buňce (např. pro plošně a prostorově centrovanou kubickou strukturu). V těchto případech některé metody dávají bloky 9×9 , které odpovídají jednomu s orbitalu, třem p orbitalům a pěti d orbitalům.

Různé metody používané pro výpočet elektronové struktury se liší výběrem bázových funkcí χ . Čím lépe je (podle charakteru řešeného problému) vybereme, tím méně jich je pro přesný popis elektronových vlnových funkcí $\psi_{n\mathbf{k}}$ třeba. Standardně se používají přidružené rovinné vlny (augmented plane waves – APW), ortogonalizované rovinné vlny (OPW), lineární kombinace atomových orbitalů (LCAO), Gaussovských orbitalů (LGO) a přidružených Slaterových orbitalů (LASTO), přidružené sférické vlny (ASW), lineární muffin-tin orbitaly (LMTO) atd. Velice rozšířený je i přístup založený na pojmu pseudopotenciálu.

V současné době je standardem provádět všechny výpočty ES selfkonzistentně a se zahrnutím úplného krystalového potenciálu (tedy bez různých sférických středování potenciálu kolem atomů, které se běžně používalo ještě v sedmdesátých letech). Vývoj takových programů znamená často mnoho člověkoroků práce. Ve světě existují skupiny, které takové programy vyvinuly, a nyní je buď zdarma nebo za licenční poplatek poskytují širší vědecké komunitě. Nejznámější z nich jsou programy WIEN97 [3], ve kterém je implementována linearizovaná metoda přidružených rovinných vln, a VASP [4], který je založen na metodě pseudopotenciálu. Ve většině našich výpočtů z poslední doby používáme program

WIEN97, který patří k nejpřesnějším výpočetním postupům pro řešení Kohn-Shamových rovnic (4–6).

3. Příklady použití kvantově-mechanických výpočtů v materiálovém výzkumu

3.1. Fázové hranice v železe při bcc-fcc transformaci a magnetismus tenkých železných vrstev

Železo existuje v modifikacích s prostorově centrovanou kubickou strukturou (bcc) a plošně centrovanou kubickou strukturou (fcc) a má mnoho magnetických fází, zejména pokud je připraveno ve formě tenkých vrstev na nějakém kovovém substrátu. Například tenké vrstvy železa se strukturou fcc vykazují velkou rozmanitost strukturních a magnetických vlastností, které citlivě závisí na tloušťce vrstev a podmínkách přípravy [5, 6, 7].

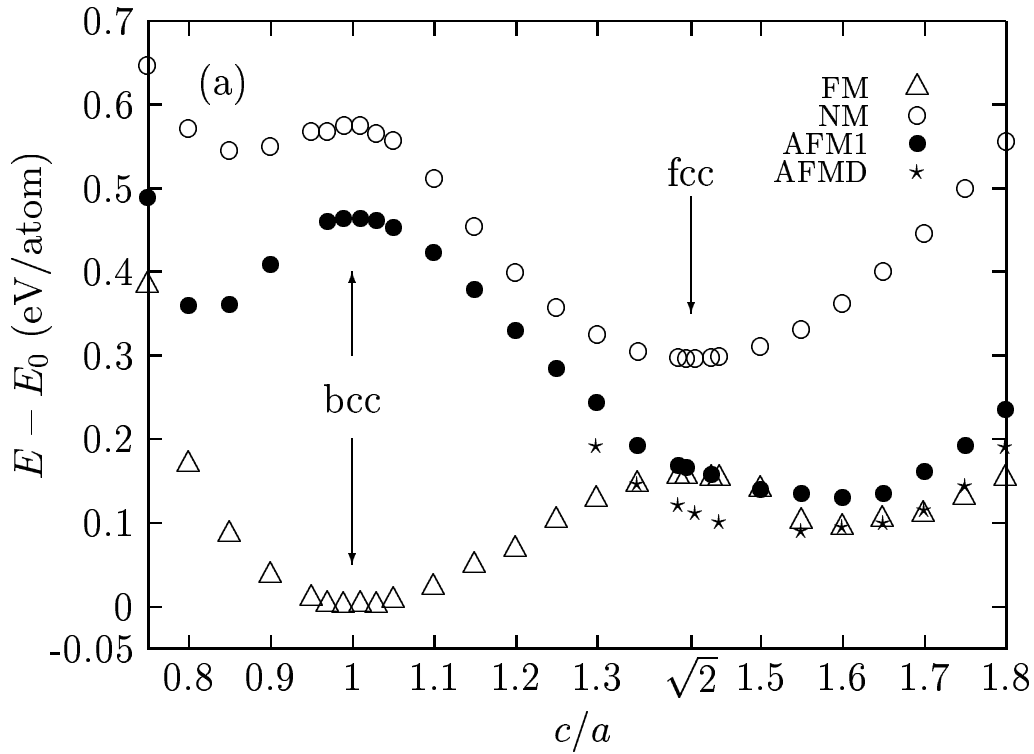
K objasnění magnetických vlastností tenkých vrstev železa jsme provedli výpočet totální energie železa podél tzv. tetragonální (Bainovy) deformační dráhy, která spojuje bcc a fcc strukturu, a to při různých atomárních objemech. Tato deformační dráha je významná pro chování ultratenkých vrstev na substrátech s rovinou (001), neboť epitaxní tenké vrstvy, které vyrostou na takovém substrátu, mají obvykle tetragonální strukturu, jež v sobě má určitá vnitřní pnutí. Do výpočtů jsme zahrnuli feromagnetický (FM) a nemagnetický (NM) stav železa a dva antiferomagnetické stavy. První z těchto antiferomagnetických stavů značený jako AFM1 se vyznačuje střídavou orientací magnetických momentů na rovinách (001), tedy $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots$, a druhý značený jako AFMD má střídavou orientaci magnetických momentů na dvojicích rovin (001), tedy $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow \dots$. Vypočtené totální energie nám umožní předpovědět mřížkové parametry a typ magnetického uspořádání tenkých vrstev železa na různých substrátech s orientací (001).

Craievich et al. [8] ukázali, že některé extrémní totální energie na deformačních drahách při konstantním objemu jsou diktovány symetrií. Například většina struktur podél tetragonální deformační dráhy má jen tetragonální symetrii. V těch bodech dráhy, kde je symetrie struktury vyšší, např. bcc nebo fcc, musí být derivace totální energie vzhledem k parametru dráhy nulová [8]. Tyto body pak odpovídají tzv. extrémům diktovaným symetrií. Mohou samozřejmě existovat další extrémní totální energie, které již nejsou diktovány symetrií. Ty již odráží specifické vlastnosti materiálu. Konfigurace odpovídající minimům energie na transformační dráze reprezentují stabilní nebo metastabilní struktury a mohou simulovat atomová uspořádání, která lze nalézt při studiu ultratenkých vrstev [9] a rozlehlých defektů jako jsou rozhraní a dislokace [10, 11].

Při výpočtu začínáme s bcc strukturou, kterou považujeme za tetragonální s poměrem $c/a=1$. Potom provádíme tetragonální deformaci (tj. uniaxiální deformaci podél osy [001]), přičemž měníme poměr c/a , a struktura se tak stává tetragonální. Při $c/a = \sqrt{2}$ však narazíme na strukturu fcc, která má opět kubickou symetrii. Body $c/a = 1$ a $c/a = \sqrt{2}$ odpovídají jediným strukturám s vyšší symetrií na této deformační dráze, a lze v nich tedy očekávat extrémní celkové energie diktované symetrií.

Energie stavů NM, FM, AFM1 a AFMD jsme vypočetli podél osmi tetragonálních drah při konstantních atomárních objemech v intervalu od $V/V_{exp} = 0.84$ do $V/V_{exp} = 1.05$ (V_{exp} je atomární objem FM bcc železa získaný experimentálně). Všechny výpočty byly provedeny výše zmíněným programem WIEN97, který je podrobně popsán v práci [3]. Pro výměnnou a korelační část krystalového potenciálu jsme použili tzv. zobecněnou gradientovou aproximaci (GGA [12]).

Obr. 1 ukazuje změny celkové energie železa podél tetragonální deformační dráhy při atomárním objemu FM bcc železa rovnému 11.72 \AA^3 (tento objem odpovídá experimentální hodnotě). Při $c/a = 1$ a $c/a = \sqrt{2}$ vykazují NM a FM stavy extrémní celkové energie diktované symetrií; tyto extrémní odpovídají bcc a fcc strukturě.

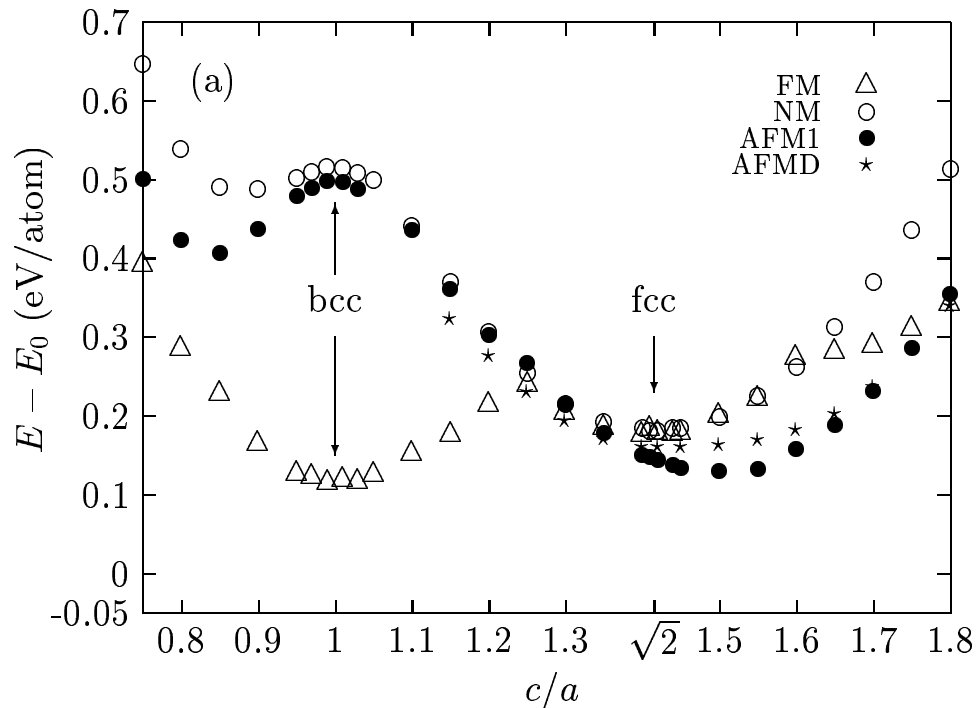


Obrázek 1: Změny celkové energie železa podél tetragonální deformační dráhy při atomárním objemu 11.72 \AA^3 . E_0 je energie rovnovážného stavu FM bcc železa.

Antiferomagnetický stav AFM1 má kubickou symetrii jen pro $c/a = 1$, tj. pro bcc struk-

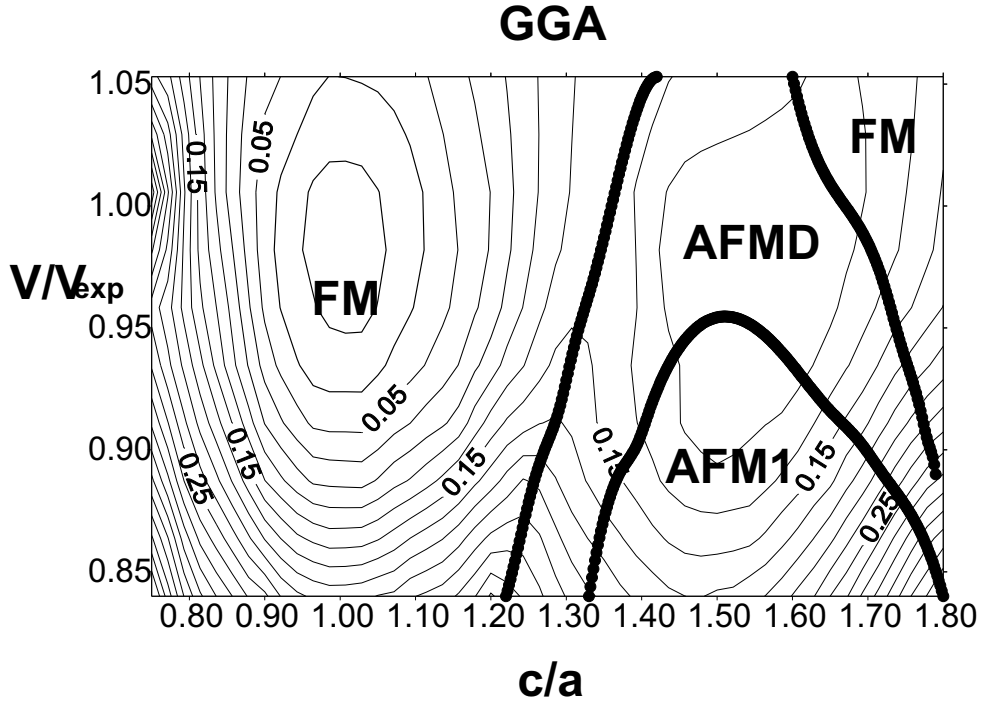
tu. Při $c/a = \sqrt{2}$ atomy sice tvoří fcc mřížku, ale protože atomy s různými orientacemi spinu nejsou ekvivalentní, výsledná symetrie zůstává tetragonální, a nelze tedy očekávat žádný extrém totální energie, který by byl diktovaný symetrií. A jak ukazuje obr. 1, totální energie AFM1 stavu má při $c/a = \sqrt{2}$ skutečně nenulovou derivaci. Minima na křivce energií AFM1 stavů nejsou diktována symetrií. Co se týče stavu AFMD, ten nedosahuje kubické symetrie pro žádnou hodnotu parametru c/a , a nemá tedy žádné extrémy totální symetrie diktované symetrií. V intervalu $1.35 \lesssim c/a \lesssim 1.65$ je AFMD stav energeticky nejvýhodnější.

Obr. 2 ukazuje průběh totálních energií při atomárním objemu 10.21 \AA^3 . Energie FM bcc stavu je stále nejnižší, v intervalu $1.4 \lesssim c/a \lesssim 1.8$ je energeticky nejvýhodnější AFM1 stav.



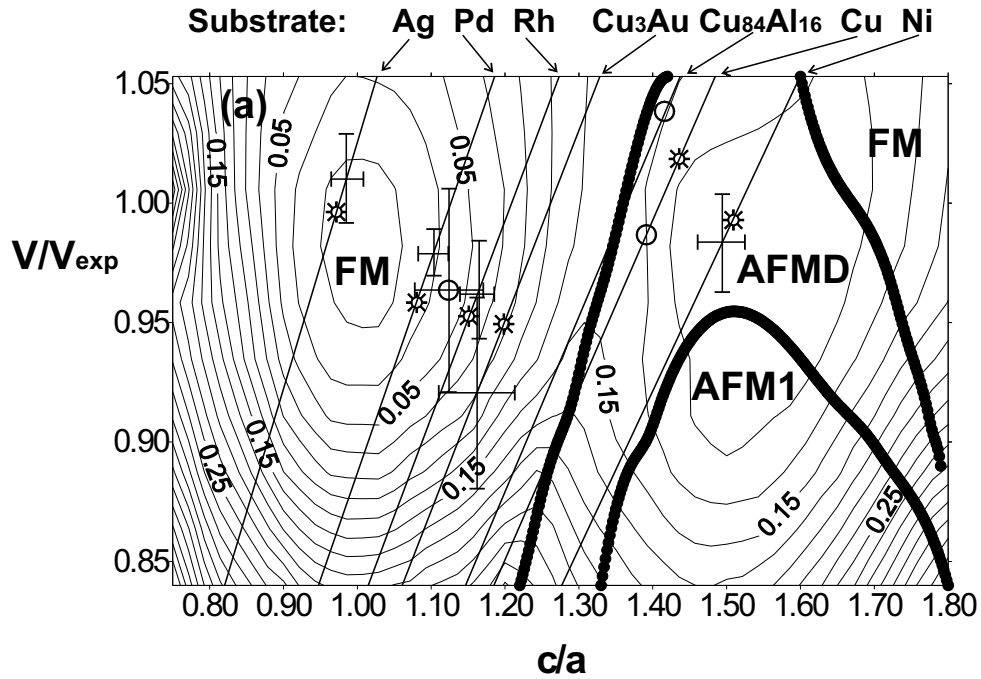
Obrázek 2: Změny totální energie železa podél tetragonální deformační dráhy při atomárním objemu 10.21 \AA^3 .

Na obr. 3 můžeme vidět totální energii železa jako funkci objemu a tetragonální deformace. V tomto obrázku jsou ukázány jen ty stavy, jejichž energie je pro danou konfiguraci nejnižší. Zřetelně vidíme dvě "podkovy", které rozdělují rovinu souřadnic na feromagnetickou oblast a na dvě oblasti antiferomagnetické. Globální minimum je v FM oblasti v bodě $c/a = 1$, $V/V_{exp} = 0.985$, který odpovídá bcc struktuře. Vypočtený rovnovážný objem je jen o 1.5 % nižší než experimentální hodnota, což lze považovat za velmi dobrou shodu.



Obrázek 3: Totální energie železa jako funkce c/a a objemu. Hodnoty energie jsou vztaženy k energii rovnovážného stavu FM bcc železa ($c/a = 1$, $V/V_{exp} = 0.985$). Interval mezi vrstevnicemi je 20 meV/atom. Silné čáry znázorňují fázové hranice mezi stavy FM/AFMD a AFMD/AFM1.

Vypočtené totální energie nám umožňují předpovědět mřížkové parametry a magnetický stav tenkých vrstev železa na kovových substrátech s orientací (001). Mřížková konstanta tenkých vrstev železa v rovině (001) je rovna mřížkové konstantě substrátu a_{sub} . Vzdálenost mezi vrstvami, charakterizovaná parametrem c/a , pak nabývá takové hodnoty, aby totální energie vrstevného systému byla minimální. V souřadnicích $x = c/a$, $y = V/V_{exp}$ a $z = E - E_0$ je plocha odpovídající pevné hodnotě a_{sub} rovina $y = kx$, kde $k = (\sqrt{2}/8)(a_{sub}^3/V_{exp})$. Předpokládáme-li, že vliv rozhraní mezi substrátem a vrstvami železa není příliš velký, pak by konfigurace a magnetický stav vrstev železa měly odpovídat minimu totální energie vázanému na tuto rovinu.



Obrázek 4: Totální energie z obr. 3 doplněné přímkami, které odpovídají konstantní mřížkové konstantě a_{sub} v rovině (001), jak je popsáno v textu. Struktury tenkých vrstev železa nalezené v experimentech odpovídají středům křížků znázorňujících meze experimentálních chyb, které leží na těchto přímkách. Jeden z těchto křížků leží mimo přímkou; odpovídá struktuře Fe/Cu₃Au(001), která byla nalezena v práci [18], a střed tohoto křížku je označen kroužkem. Další dva kroužky označují struktury z prací, kde nebyly experimentální chyby uvedeny. Menší kroužky kombinované s hvězdičkami ukazují naše teoretické výsledky.

Na obr. 4 jsou tyto roviny pro různé hodnoty a_{sub} zobrazeny jako přímkou. Jsou rovněž vyznačena experimentální data a naše teoretické předpovědi.

Experimentální bod pro vrstvy železa na Ag(001) je vzat z práce [13]. Odpovídá mírně zdeformované bcc struktuře a leží ve FM oblasti, v souladu s experimentálními výsledky [14]. Náš teoretický výsledek je v mezích experimentálních chyb. Podobná situace nastává pro tenké vrstvy železa na Pd(001) [15] a Rh(001) [16]. Vrstvy mají prostorově centrovanou tetragonální strukturu a teoretické výsledky se příliš neliší od experimentálních (v případě Rh se nacházíme opět v mezích experimentálních chyb). Body odpovídající tenkým vrstvám železa na Pd(001) a Rh(001) leží ještě ve FM oblasti. U Fe/Pd(001) bylo FM uspořádání magnetických momentů také potvrzeno experimentálně [15], magnetická struktura vrstev Fe/Rh(001) ještě nebyla zkoumána [16].

Co se týká vrstev železa na substrátu $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$, existují dva experimentální výsledky. Jeden z nich [17] leží na přímce reprezentující Cu_3Au na obr. 4 a naše teoretická předpověď leží v mezích experimentálních chyb. Druhý experimentální výsledek [18] je vzhledem k této přímce poněkud posunut. Teoreticky předpovězená struktura vrstev železa odpovídá tetragonálně deformované FM bcc fázi, což je v souladu s experimentem [18].

Experimentálně nalezená struktura tenkých vrstev železa na substrátu $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}(001)$ je fcc s atomárním objemem 12.15 \AA^3 [19]. Příslušný bod leží velmi blízko fázové hranici mezi FM a AFMD uspořádáním. To také odpovídá experimentálním výsledkům – do tloušťky 4 atomových vrstev (ML) Fe byl nalezen FM stav s vyšším spinem, vrstvy o větší tloušťce vykazují FM uspořádání s nižším spinem nebo antiferomagnetické uspořádání [19]. V tomto případě nemáme dostatek teoretických výsledků, abychom mohli spolehlivě určit teoretický bod, ale lze předpokládat, že nebude o mnoho výše než $(c/a, V/V_{exp}) = (1.44, 1.05)$.

Další systém, který se nachází blízko fázové hranice FM/AFMD, tvoří tenké vrstvy železa na substrátu $\text{Cu}(001)$. Tento fakt potvrzuje výsledky výpočtů z práce [20], podle nichž jsou FM a AFMD fáze podél přímky odpovídající mřížkové konstantě železa téměř degenerovány a mají poněkud menší energii než AFM1 fáze. Zmíněná degenerace úzce souvisí s výskytem řady magnetických stavů tenkých vrstev železa na $\text{Cu}(001)$ – zde velmi mnoho záleží na tloušťce vrstev, způsobu přípravy atd. Náš teoretický bod leží v AFMD oblasti a není daleko od experimentálního výsledku z práce [21] (obr. 4).

Přímka pro tenké vrstvy železa na $\text{Ni}(001)$ leží při nižších atomárních objemech blízko hranice mezi AFMD a AFM1 fázemi. Experimentální bod [22] je však zřetelně uvnitř AFMD oblasti a naše teoretická předpověď opět leží v mezích experimentálních chyb. V tomto případě ovšem magnetická polarizace substrátu (Ni má FM fcc strukturu) může indukovat v tenkých vrstvách železa i FM uspořádání [23].

Výše uvedená srovnání ukazují, že dnešní teoretické výpočty lze použít ke spolehlivému stanovení hranic mezi jednotlivými magnetickými fázemi. Výsledky uvedené v této práci pak umožňují i vysvětlit a předpovídat mřížkové parametry tenkých vrstev železa na různých kovových substrátech. Podrobnější rozbor lze najít v práci [24].

3.2. Teoretická pevnost materiálu

S výskytem extrémů totální energie podél deformačních drah velice úzce souvisí elastické chování ideálního materiálu při vysokých deformacích a jeho teoretická pevnost.

Pevnost materiálu je limitována přítomností poruch krystalové mřížky, jako jsou např. dis-

lokace. Pevnost ideálního (bezdefektního) materiálu by byla o několik řádů vyšší a byla by srovnatelná s hodnotami smykových modulů. Pevnost bezdefektního materiálu (teoretická pevnost) vlastně určuje horní mez dosažitelných napětí. Její znalost je důležitá např. při stanovení napětí nutných pro iniciaci a šíření trhliny.

Většina výpočtů teoretické pevnosti byla dosud prováděna s použitím empirických meziatomových potenciálů fitovaných na experimentální data. Tato experimentální data odpovídají rovnovážnému stavu nebo velmi malým odchylkám od něho. Materiál, který je zatěžován blízko své teoretické pevnosti, je ovšem ve vysoce nerovnovážném stavu, a nelze tedy zaručit, že semiempirické postupy s parametry fitovanými k rovnovážnému stavu jsou také použitelné v těchto extrémních podmínkách.

Prvoprincipiální výpočty elektronové struktury však nemají toto omezení. Vycházejí z fundamentální kvantové mechaniky a jsou platné i pro materiál blízko jeho teoretické pevnosti.

Poznamenejme zde ještě, že většina výpočtů elektronové struktury je orientována na nalezení rovnovážných stavů a na popis malých odchylek od tohoto stavu. Rovnovážný stav odpovídá minimu totální energie. Teoretická pevnost ovšem souvisí s maximální silou, kterou lze v materiálu použít, aniž by došlo k porušení jeho stability, a souvisí tedy s inflexním bodem na závislosti totální energie na deformačních parametrech.

V práci [25] jsme se zabývali deformací wolframu a vypočítali jsme jeho teoretickou pevnost pro tetragonální a trigonální deformaci tak, že jsme v počítači simulovali tahovou zkoušku pro ideální monokrystal a našli jsme polohu inflexního bodu na závislosti totální energie vs. deformace (inflexní bod na této závislosti odpovídá maximu síly). Ačkoliv je wolfram téměř elasticky izotropní, tj. smykové moduly pro tetragonální a trigonální deformaci se prakticky rovnají ($C' \approx C_{44}$), při vysokých deformacích lze pozorovat značnou anizotropii, která se projevuje i na hodnotách teoretické pevnosti v tahu pro směry [001] a [111]. Ve směru [001] je vypočtená teoretická pevnost rovna 0.29 Mbar, ve směru [111] je to 0.40 Mbar (tab. 1 v práci [25]). Na základě nutnosti výskytu extrémů diktovaných symetrií můžeme tuto anizotropii vysvětlit. Tetragonální deformační křivka dosáhne maxima pro kubickou plošně centrovanou strukturu při deformaci $\varepsilon_3 = 0.26$, přičemž rozdíl totálních energií kubické plošně a prostorově centrované struktury činí 463 meV/atom. Trigonální deformační křivka dosahuje maxima pro kubickou prostou strukturu při deformaci $\varepsilon_3 = 0.64$ a rozdíl totálních energií kubické prosté a kubické prostorově centrované struktury je 1492 meV/atom, tedy asi třikrát větší než u tetragonální deformační dráhy. Křivka závislosti totální energie na deformaci musí tedy u trigonální deformační dráhy "skočit" mnohem dále a výše, a v důsledku toho je i inflexní bod odpovídající teore-

tické pevnosti dále a má vyšší derivaci podle parametru deformace než u tetragonální deformační dráhy (obr. 1 a 2 a tab. 1 v práci [25]). Pozoruhodný je souhlas s experimentální hodnotou teoretické pevnosti získanou na wolframových whiskerech [26], která činí (0.247 ± 0.036) Mbar.

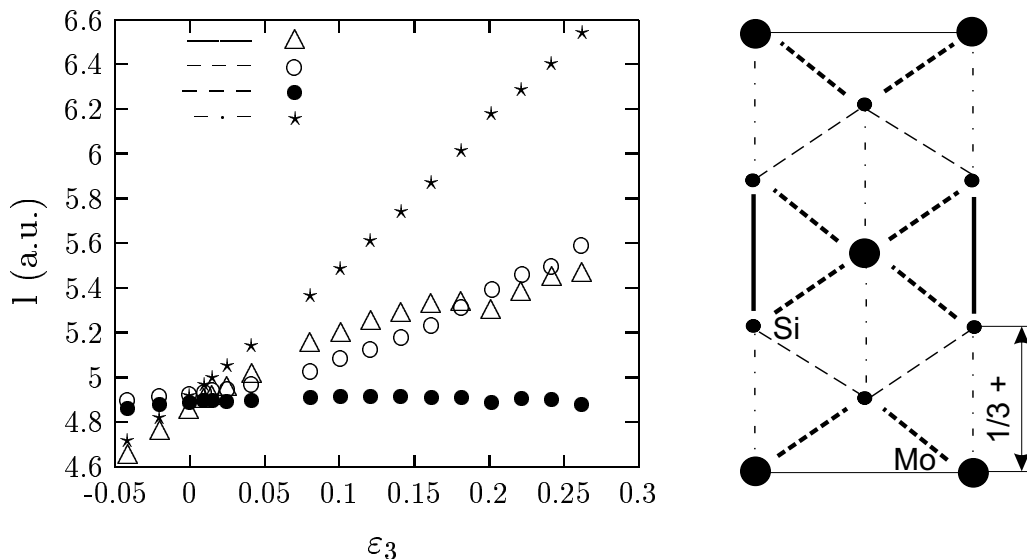
Zde je třeba poznamenat, že krystal se může stát elasticky nestabilním i před dosažením inflexního bodu na deformační křivce. Může se stát, že při určitém stupni deformace je výhodnější změna úhlů mezi krystalografickými osami nebo, pokud je porušena podmínka

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

transformace na romboedrickou strukturu. Mohou se vyskytnout i fononové mody s imaginárními frekvencemi. Protože výpočty elastických konstant a fononových spekter podél celé deformační dráhy jsou numericky velice náročné, neprováděli jsme je. Ověřili jsme však, že podmínka (15) je splněna pro inflexní bod tetragonální i trigonální deformační dráhy wolframu studované v práci [25].

Rád bych zde teď ukázal naše nejnovější výsledky týkající se teoretické pevnosti některých silicidů tranzitivních kovů. Tyto materiály jsou považovány za velice perspektivní pro vysokoteplotní aplikace, neboť při vysokých teplotách u nich dochází ke kombinaci potřebné houževnatosti a tepelné vodivosti kovů s vysokou pevností a korozní odolností keramických materiálů. Korozní odolnost spočívá ve vytváření tenké vrstvičky kysličníku křemičitého na povrchu a značná pevnost vůči creepovému zatěžování souvisí s vysokou pevností meziatomových vazeb a nízkou hodnotou difuzních koeficientů. Teplota tání těchto silicidů je mnohem vyšší než u superslitin na bázi niklu nebo u intermetalických sloučenin na bázi NiAl či TiAl a je srovnatelná s teplotou tání keramických materiálů na bázi křemíku. Největší překážkou v jejich širším uplatnění je nízká houževnatost a vysoká křehkost při pokojových teplotách.

Naše výpočty byly inspirovány experimentálními výsledky skupiny dr. Tanaky na Univerzitě v Kyotu [27] a zájmem skupiny prof. Vítka na Pennsylvánské univerzitě v Philadelphii. V práci [28] jsme studovali elektronovou strukturu, základní stav a teoretickou pevnost silicidů MoSi₂ a WSi₂, které mají tetragonální strukturu C11_b. Při výpočtech jsme plně relaxovali vnitřní i vnější strukturní parametry.

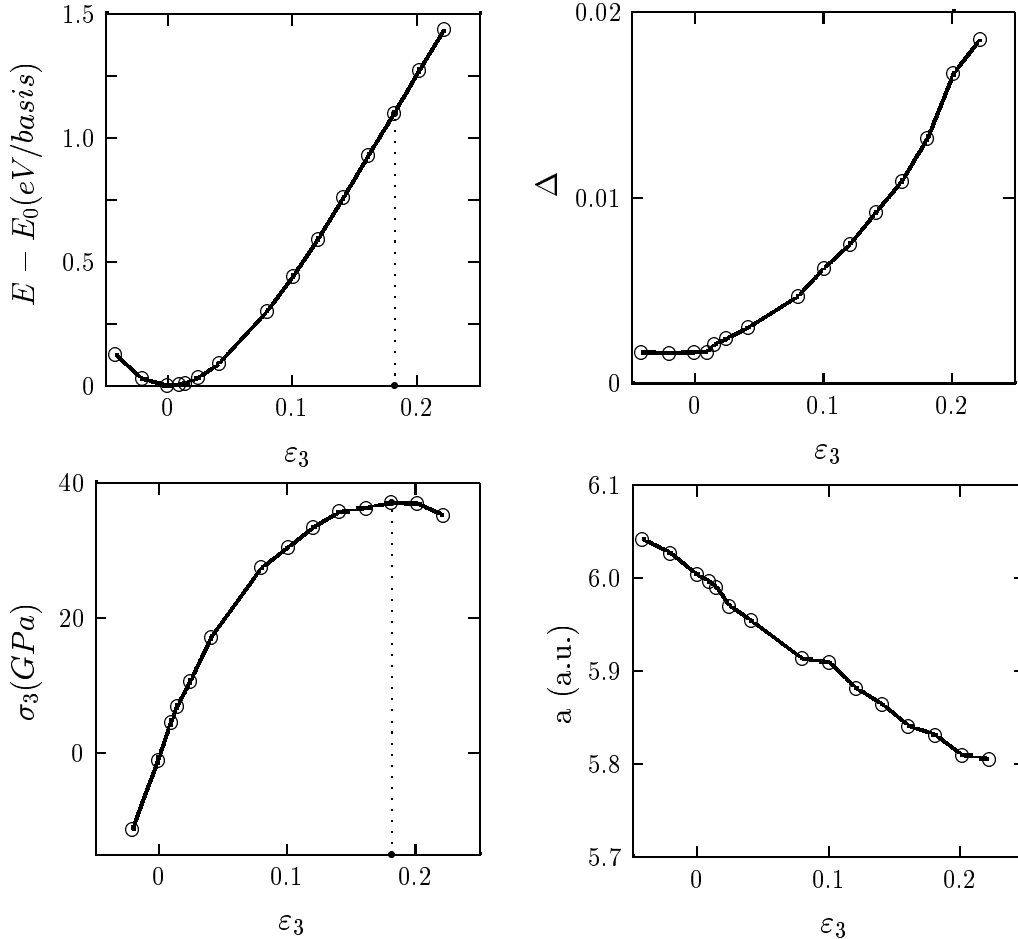


Obrázek 5: Změny délky atomových vazeb v průběhu simulované tahové zkoušky v MoSi_2 (struktura $C11_b$). Pravá strana obrázku ukazuje rozložení atomů v rovině (110); atomy křemíku jsou vyznačeny malými kroužky a atomy molybdenu velkými kroužky. ”Silné” a ”slabé” vazby Mo-Si jsou znázorněny po řadě silnými čárkovanými a slabými čerchovanými čarami, vazby Si-Si jsou znázorněny silnými plnými a tenkými čárkovanými čarami (po řadě vazby ve směru [001] a vazby v jiných směrech). Vnitřní parametr Δ je definován jako odchylka od ideální hodnoty $1/3$.

V pravé části obr. 5 je ukázáno rozložení atomů v rovině (110), čtyři typy vazeb mezi atomy a definice vnitřního parametru Δ ve struktuře $C11_b$ [27, 29]. Levá část obrázku pak ukazuje chování vazeb při tahové zkoušce ve směru [001]. Tanaka et al. [27] předpokládali, že vazby Mo-Si ve směru [001] (slabé čerchované čáry na obr. 5) jsou slabší než vazby Mo-Si v ostatních směrech (silné čárkované čáry na obr. 5) a naopak, že vazby Si-Si ve směru [001] (silné plné čáry na obr. 5) jsou zase silnější než Si-Si vazby v jiných směrech (slabé čárkované čáry na obr. 5). Naše výpočty potvrzují tyto předpoklady jen pro vazby Mo-Si. Struktura $C11_b$ je charakterizována tím, že čtyři atomy Mo v rovině (001) tvoří čtverec o straně a , který představuje základnu bipyramidy, v jejíž vrcholech jsou atomy Si (nad a pod středem tohoto čtverce). Naše výpočty ukazují, že atomy tvořící tyto bipyramidy se snaží držet během tahové zkoušky ve směru [001] u sebe. Ramena bipyramidy jsou tvořena vazbami Mo-Si, jejichž délka je téměř konstantní během tahové zkoušky (plné kroužky v levé části obr. 5). V souladu s prací [27] mohou být tedy tyto vazby označeny jako ”silné”. Vazby Si-Si ve směru [001], které tvoří výšku bipyramidy, se v důsledku tahového napětí ovšem prodlouží (trojúhelníčky na obr. 5). Avšak vazby Si-Si v ostatních směrech

se prodlouží přibližně stejně (prázdné kroužky na obr. 5).

Chování vazeb Si-Si je ovšem poněkud jiné, když místo tahu ve směru [001] použijeme tlak. Délka vazeb Si-Si, které nemají směr [001], je téměř konstantní, ale délka vazeb Si-Si ve směru [001] se mění poměrně značně, podobně jako délka Mo-Si vazeb v tomto směru (obr. 5). Můžeme tedy rozlišovat "silné" a "slabé" vazby Mo-Si, ale nelze zavést "silné" a "slabé" vazby Si-Si. Podobná situace nastává v WSi_2 .



Obr. 6: Změny totální energie E na jednu bázi (jeden atom Mo a dva atomy Si), vnitřního parametru Δ , tahového napětí σ_3 a mřížkového parametru a během simulované tahové zkoušky MoSi_2 ve směru [001]. E_0 je energie základního stavu a ϵ_3 je deformace ve směru [001]. Poloha inflexního bodu na průběhu totální energie a maximum tahového napětí jsou vyznačeny čárkovanými čarami.

Podívejme se nyní na chování totální energie, vnitřního parametru Δ , tahového napětí σ_3 a příčné mřížkové konstanty a v MoSi_2 . Z obr. 6 vidíme, že závislost totální energie na deformaci má parabolický tvar v blízkosti minima, ale je téměř přímková v blízkosti inflexního bodu, který odpovídá maximum tahového napětí. Během tahové zkoušky příčná mřížková konstanta monotónně klesá (Poissonova kontrakce). Na druhé straně ale vnitřní

parametr Δ s rostoucí deformací roste (s výjimkou malého okolí základního stavu, kde je téměř konstantní). Tato rostoucí tendence je v souladu s interpretací nejnovějších experimentálních dat získaných skupinou dr. Tanaky v Kyotu [30].

Poznamenejme zde ještě, že relaxace vnitřního parametru Δ během tahové zkoušky je pro získání správných výsledků klíčová. Kdybychom předpokládali, že Δ je během tahové zkoušky konstantní, pak by se vazby Mo-Si a Si-Si ve směru [001] chovaly velice podobně. Totéž by platilo pro vazby Mo-Si a Si-Si v jiných směrech.

Teoretické tahové pevnosti ve směru [001] pro MoSi₂ a WSi₂ jsou shrnuty v tabulce 1. Jsou porovnatelné s tahovými pevnostmi vypočtenými např. pro NiAl [31] a W [25]. Pokud víme, neexistují žádná měření teoretických tahových pevností pro MoSi₂ a WSi₂ (např. na whiskerech nebo při nanoindentaci). Nemohli jsme tedy vypočtené výsledky porovnat s experimentálními daty.

material	MoSi ₂	WSi ₂	NiAl [31]	W [25]
structure	C11 _b	C11 _b	B2	A2
σ_{th} (GPa)	37	38	46	29
ε_3	0.18	0.18	0.21	0.12

Tabulka 1: Teoretické tahové pevnosti σ_{th} vypočtené pro MoSi₂ a WSi₂ pro jednoosé zatěžování ve směru [001] a odpovídající hodnoty deformace ε_3 v porovnání s hodnotami pro NiAl a W.

4. Zhodnocení současného stavu a výhled do budoucnosti

Význam kvantově-mechanických výpočtů elektronové struktury z prvních principů v dnešním materiálovém výzkumu tkví ve vysoké spolehlivosti získaných výsledků, které lze využít nejen k hlubšímu porozumění studovaným jevům, ale i k předpovědím nových materiálů s lepšími užitnými vlastnostmi. Prvoprincipiální výpočty nepoužívají žádné fitované parametry, vycházíme zde ze základních rovnic kvantové mechaniky. Z výpočtů dostáváme elektronové vlnové funkce, lokální hustoty stavů, magnetické momenty atd.; tyto veličiny pak mohou být využity k výpočtům dalších materiálových charakteristik, jako jsou kohezní energie, elastické konstanty, některé pevnostní charakteristiky, magnetická susceptibilita, transportní koeficienty atd. Informace získané z prvoprincipiálních výpočtů nám rovněž umožňují testovat nebo i konstruovat jednodušší semiempirické modely, které pak mohou být použity k simulaci takových atomových konfigurací, kde je třeba relaxovat tisíce atomů (prvoprincipiální výpočty nelze užít pro problémy s více než

≈ 100 neekvivalentními atomy).

Prvoprincipiální výpočty mohou být také použity pro "měření v počítači" nebo pro "experimentování v počítači". Tak může počítač nahradit reálný experiment a poskytnout takové údaje v atomovém měřítku, které by ve skutečném experimentu šlo získat obtížně nebo vůbec ne. V oblasti studia rozlehlých defektů, kterou se zabýváme ve spolupráci s Pennsylvánskou universitou ve Filadelfii, patří mezi veličiny nepřístupné přímému měření zejména lokální hustota elektronových stavů na jednotlivých atomech, lokální rozdělení elektronů do s -, p - a d -stavů a také elastické konstanty materiálu v oblasti jednotlivých atomů. Analýzou těchto lokálních elastických konstant lze studovat např. lokální stabilitu materiálu v různých oblastech rozlehlého defektu, která souvisí s možným vznikem trhliny atd. Zmíněné lokální veličiny v atomových měřících nelze experimentálně získat, jejich znalost však podstatnou měrou přispívá k pochopení mechanismu studovaných jevů. Ukáže-li se například, že lokální nestabilita materiálu v určité oblasti rozlehlého defektu je způsobena vysokým zaplněním d -pásu, lze uvažovat o legování takovou příměsí, která zaplnění d -pásu sníží a nestabilitu tak odstraní.

Prvoprincipiální výpočty nám poskytují i možnost vypočítat chování materiálů při vysokých deformacích a určit jejich pevnostní charakteristiky. Ukázali jsme v pracích [10, 25, 31], jak lze anizotropii elastického chování materiálu při vysokých deformacích pochopit na základě výskytu nebo absence extrémů totální energie systému diktovaných symetrií deformované struktury.

Během poslední doby prokázaly výpočty elektronové struktury materiálů prováděné z prvních principů svou nepostradatelnost pro hlubší porozumění vlastnostem materiálů. Tyto výpočty dnes umožňují navrhovat nové materiály a spolehlivě předpovídat jejich charakteristiky dříve, než jsou syntetizovány. Jsme tak svědky stále většího významu počítačového materiálového výzkumu.

Předpokládáme, že v budoucnu prvoprincipiální výpočty elektronové struktury významně přispějí k hlubšímu porozumění vnitřní stavbě nových materiálů a k jejich vývoji, zvláště budou-li synergisticky spojeny s jednoduššími simulačními metodami, jako jsou např. mnohačasticové centrální potenciály, a s experimentem. Tímto směrem také orientujeme naše práce z oblasti teorie elektronové struktury povrchů a rozhraní založené na formalismu povrchových Greenových funkcí [32] a kvantově-mechanického modelování rozlehlých defektů rozvíjeného ve spolupráci se skupinou Prof. Vítka na University of Pennsylvania, Philadelphia. Kombinací obou přístupů vzniká poměrně mocný nástroj k hlubšímu porozumění atomové konfiguraci a elektronové struktuře v těchto vysoce porušených oblastech.

Dalším slibným směrem je studium pevnosti materiálů z prvních principů, částečně diskutované v této přednášce, které je vlastně teprve v začátcích. Prvoprincipiální výpočty zde významným způsobem přispívají k objasnění různých nestabilit v materiálu, které se mohou během deformace vyskytnout, a dát návod k tomu, jak stabilitu materiálu zvýšit např. vhodným legováním. V této oblasti předpokládáme užší spolupráci se skupinou Prof. Pokludy na Katedře fyziky VUT Brno, a to jak při přímém provádění prvoprincipiálních výpočtů, tak při testování a dalším vývoji semiempirických meziatomových potenciálů vyvíjených na VUT, které pak mohou být použity k simulaci struktury poruch, ke studiu iniciace a pohybu trhlin atd.

5. Literatura

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964), B864.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965), A1133.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, Technical University of Vienna 1997 (improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, in Comput. Phys. Commun., **59**, 399 (1990)).
- [4] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993); *ibid.* **49**, 14 251 (1994); G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996); G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11 169 (1996).
- [5] H. Jenniches, J. Shen, Ch.V. Mohan, S.S. Manoharan, J. Barthel, P. Ohresser, M. Klaua, J. Kirschner, Phys. Rev. B **59**, 1196 (1999).
- [6] S.J. Lloyd, R.E. Dunin-Borkowski, Phys. Rev. B **59**, 2352 (1999).
- [7] D. Schmitz, C. Charton, A. Scholl, C. Carbone, W. Eberhardt, Phys. Rev. B **59**, 4327 (1999).
- [8] P.J. Craievich, M. Weinert, J.M. Sanchez, R.E. Watson, Phys. Rev. Lett. **72** 3076 (1994).
- [9] P. Alippi, P.M. Marcus, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **78**, 3892 (1997).
- [10] M. Šob, L.G. Wang, V. Vitek, Comput. Mat. Sci. **8**, 100 (1997).

- [11] V. Paidar, L.G. Wang, M. Šob, V. Vitek, *Modelling and Simulation in Mat. Sci. Eng.* **7**, 369 (1999).
- [12] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [13] H. Li, Y.S. Li, J. Quinn, D. Tian, J. Sokolov, F. Jona, P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* **42**, 9195 (1990).
- [14] M. Stampanoni, A. Vaterlaus, M. Aeschliman, F. Meier, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2483 (1987).
- [15] J. Quinn, Y.S. Li, H. Li, D. Tian, F. Jona, P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* **43**, 3959 (1991).
- [16] A.M. Begley, S.K. Kim, F. Jona, P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* **48**, 1786 (1993).
- [17] B. Feldmann, B. Schirmer, A. Sokoll, M. Wutig, *Phys. Rev. B* **57**, 1014 (1998).
- [18] B. Schirmer, B. Feldmann, M. Wutig, *Phys. Rev. B* **58**, 4984 (1998).
- [19] W.A. Macedo, F. Sirotti, G. Panaccione, A. Schatz, W. Keune, W.N. Rodrigues, G. Rossi, *Phys. Rev. B* **58**, 11534 (1998).
- [20] D. Spišák, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **61**, 16129 (2000).
- [21] S.H. Lu, J. Quinn, D. Tian, F. Jona, P.M. Marcus, *Surf. Sci.* **209**, 364 (1989).
- [22] G.C. Gazzadi, P. Luches, A. di Bona, L. Marassi, L. Pasquali, S. Valeri, S. Nannarone, *Phys. Rev. B* **61**, 2246 (2000).
- [23] B. Schirmer, M. Wutig, *Phys. Rev. B* **60**, 12945 (1999).
- [24] M. Friák, M. Šob, V. Vitek: *Phys. Rev. B* **63**, 052405 (2001).
- [25] M. Šob, L.G. Wang, V. Vitek, *Mat. Sci. Eng. A* **234-236**, 1075 (1997).
- [26] I.M. Mikhailovskii, I.Ya. Poltinin, L.I. Fedorova, *Fizika Tverdogo Tela* **23**, 1291 (1981); anglický překlad *Sov. Phys. Solid State* **23**, 757 (1981).
- [27] K. Tanaka, K. Nawata, K. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi, M. Koiwa, in *Proc. of the U.S.-Japan Workshop on Very High Temperature Structural Materials* (1999), p. 67.
- [28] M. Friák, M. Šob, V. Vitek, in *High-Temperature Intermetallic Alloys IX*, MRS Symp. Proc., Materials Research Society, Warrendale 2001, přijato k publikaci.
- [29] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B*, **45**, 3252 (1992).
- [30] K. Tanaka et. al., in *High-Temperature Intermetallic Alloys IX*, MRS Symp. Proc., Materials Research Society, Warrendale 2001, přijato k publikaci.
- [31] M. Šob, L.G. Wang, V. Vitek, *Phil. Mag. B*, **78**, 653 (1998).
- [32] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šob, P. Weinberger, *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces*, Kluwer Academic Publishers, Boston-London-Dordrecht 1997.

6. Poděkování

Výsledky presentované v této přednášce byly dosaženy při řešení grantových projektů Grantové agentury České republiky (grant č. 106/99/1178), Grantové agentury Akademie věd České republiky (grant č. A1010817), Ministerstva školství České republiky (grant č. ME-264), US National Science Foundation – International Programs (grant č. INT-96-05232) a v rámci programu COST Action P3 *Simulation of Physical Phenomena in Technological Applications* (projekt č. OC P3.10). Výpočty byly prováděny v MetaCentru Masarykovy university v Brně a v Scientific Computing and Visualization Center, Boston University, USA.

7. English summary

Quantum-mechanical calculations of electronic structure of solids and their application in materials science

A lot of structural and dynamical properties of solids can be predicted accurately from ab initio (first-principles) electronic structure calculations, i.e. from fundamental quantum theory. Here the atomic numbers of constituent atoms and some structural information are employed as the only pieces of input data. Such calculations are routinely performed within the framework of density functional theory in which the complicated many-body motion of all electrons is replaced by an equivalent but simpler problem of a single electron moving in an effective potential.

Ab initio electronic structure theory has achieved a considerable level of reliability concerning predictions of physical and chemical properties of solids. It provides understanding of matter at the atomic and electronic scale with an unprecedented level of detail and accuracy.

In the present contribution, state-of-the-art electronic structure methods are briefly reviewed and their application to materials science problems are illustrated on the following topics:

(i) Magnetism of iron and its changes during the phase transformations. Here the bcc-fcc transformation is studied along constant-volume one-parameter transformation paths. The total energies are calculated by means of full-potential LAPW method. The borderlines between various magnetic phases are shown and the stability of higher-energy phases is discussed. The calculated phase boundaries are used to predict the lattice parameters and magnetic states of iron overlayers on various (001) substrates.

(ii) Theoretical strength of metals and intermetallics. We study elemental cubic metals and some intermetallics under high-strain tetragonal and trigonal deformation, simulate a tensile test and calculate theoretical strength. The results are also used for the analysis of elastic anisotropy.