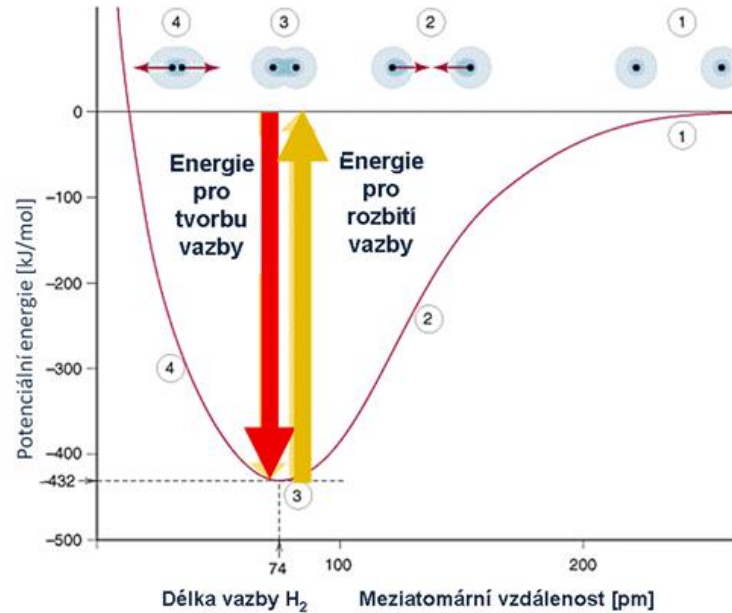


Vazby v pevných látkách

Proč to drží pohromadě?

- Iontová vazba
- Kovalentní vazba
- Kovová vazba
- Van der Waalsova interakce
- Vodíková interakce



Na chemické vazbě se podílí tzv. valenční elektrony, t.j. elektrony, které jsou umístěny ve vnější elektronové vrstvě – valenční vrstvě.

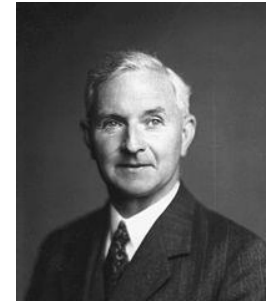
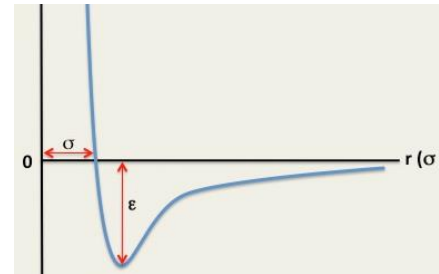
Vazby v pevných látkách: párové potenciály

Lennard-Jonesův potenciál

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

Pauliho
odpudivý
člen

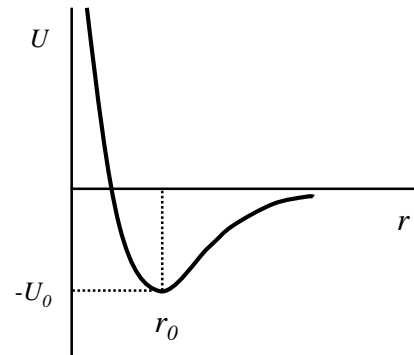
Přitažlivý člen (disperzní
síly, van der Waals)



John Edward Lennard-Jones

Morseův potenciál

$$U = U_0 \left[e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)} \right]$$



Philip M. Morse

Potenciální energie systému
interagujících atomů

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(r_{ij})$$

Studium mezních stavů pevných látek

Ideální pevnost

Horní limita mechanické pevnosti materiálů (ideálních krystalů) – definována maximálním mechanickým napětím, které materiál snese bez porušení.

- Bezporuchový a nekonečný krystal (neporušená symetrie)
- Nulová absolutní teplota

Teoretická pevnost (theoretical strength -TS)

Obecnější pojem – vypočítaná hodnota pevnosti (opět v idealizovaném modelu), která však může zahrnovat i pevnost materiálu s poruchou.

- krystal: chemické složení + struktura
- podmínky zatěžování: *tensor napětí, deformace, krystalografická orientace*
- Např:

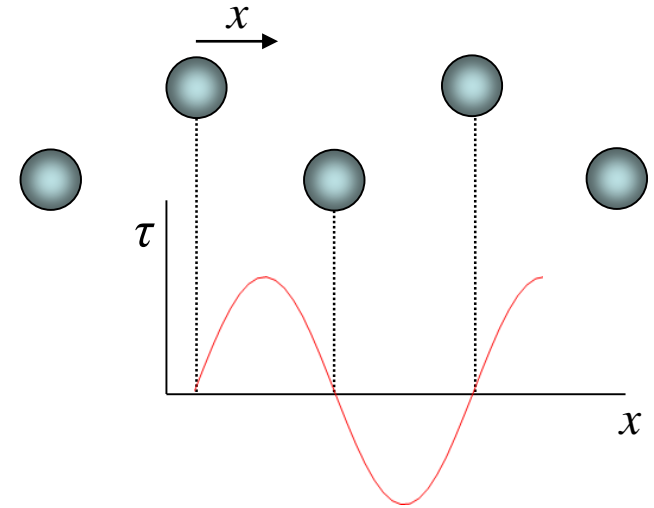
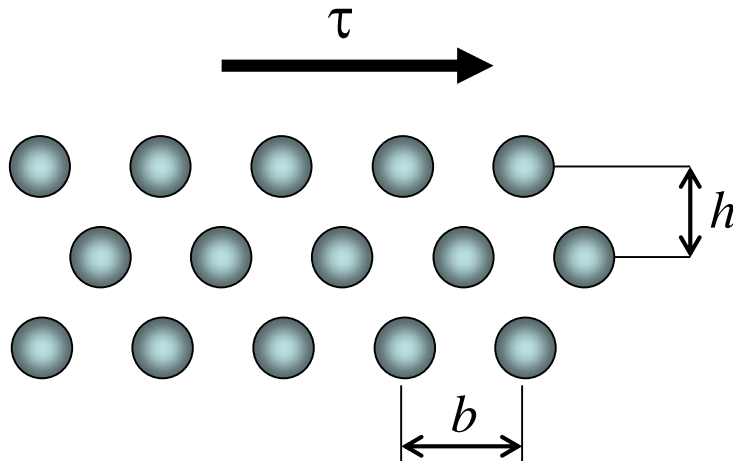
TS v tahu, tlaku

(jednoosý tah, dvouosý, trojosý), *krystalografický směr*

TS ve smyku

směr smyku + skluzová rovina

Historie: teoretická pevnost ve smyku



modul pružnosti
ve smyku

$$G = \frac{d\tau}{d\varepsilon}$$

$$\varepsilon = \frac{x}{h}$$

$$\tau = \tau_{\max} \sin 2\pi \frac{x}{b}$$

$$\tau_{\max} = \frac{Gb}{2\pi h}$$



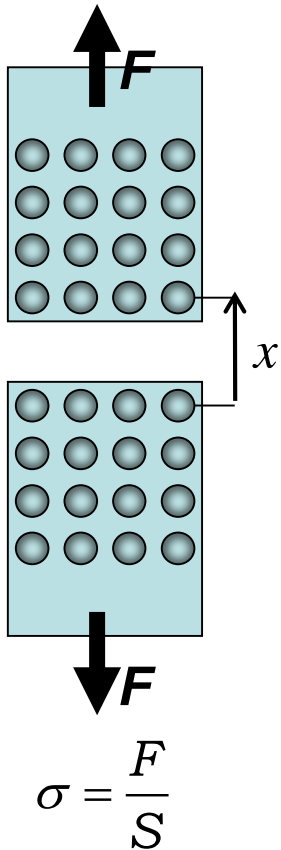
Jakov Iljič Frenkel

Historie: teoretická pevnost v tahu

Materiály se porušují: křehce (vyžaduje malé množství energie)
 (Experimentální zjištění) nebo plasticky (velká deformační energie)

Odhad pevnosti v tahu (Orowan a Polanyi)

Předpoklad: materiál se poruší křehkým lomem podél určité roviny kolmé ke směru tahu

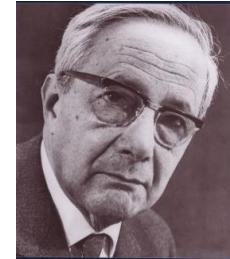


Youngův modul pružnosti

$$E = \left. \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right|_{x=a_0}$$

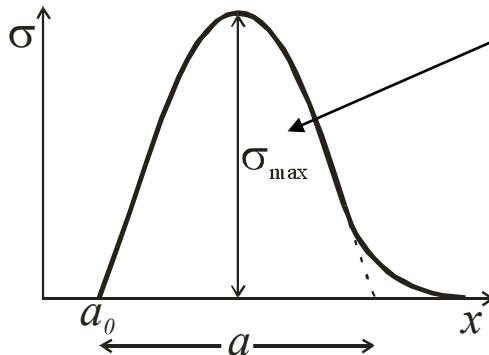


Egon Orowan



Michael Polanyi

$$\sigma = \sigma_{\max} \sin \frac{\pi}{a} (x - a_0)$$



$$\int_{a_0}^{a_0+a} \sigma dx = 2\gamma$$

měrná povrchová energie

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\left(\frac{E\gamma}{a_0} \right)}$$

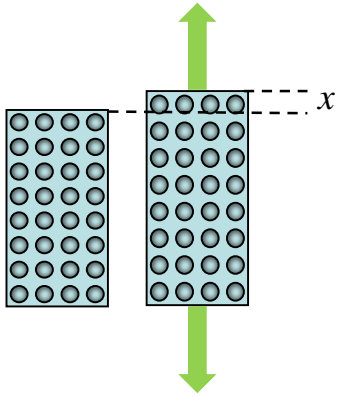
Modernější přístupy: empirické meziatomové potenciály

- 1. Výběr vhodné funkce** pro popis interakční energie mezi dvěma atomy. (Morse, Johnson, Born-Mayer, Lennard-Jones,.....)
- 2. Kalibrace použitých koeficientů** podle experimentálně zjištěných vlastností materiálu:
 - rovnovážný mřížkový parametr,
 - kohezní energie,
 - povrchová energie,
 - moduly pružnosti.
- 3. Vytvoření modelu krystalu** – započtení interakcí vhodně zvoleného počtu sousedů (cutoff parametr)

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(r_{ij})$$

- 4. Simulace deformace systému** + vypočtení závislosti energie krystalu (z interakčních energií) na vhodném deformačním parametru

Příklad: Pevnost v jednoosém tahu

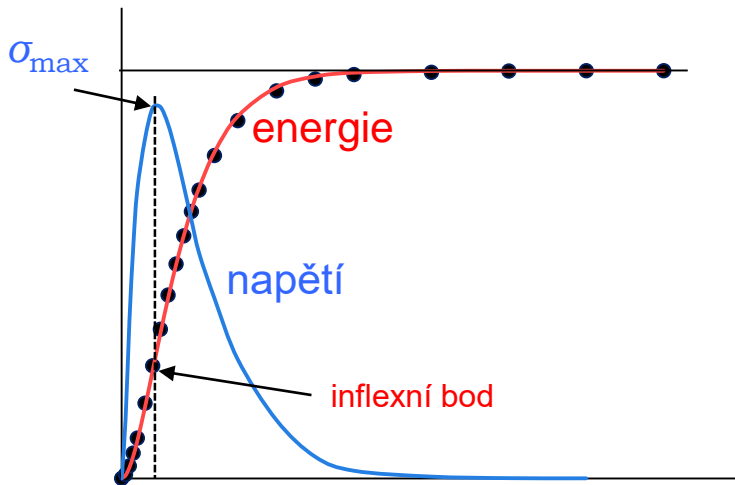
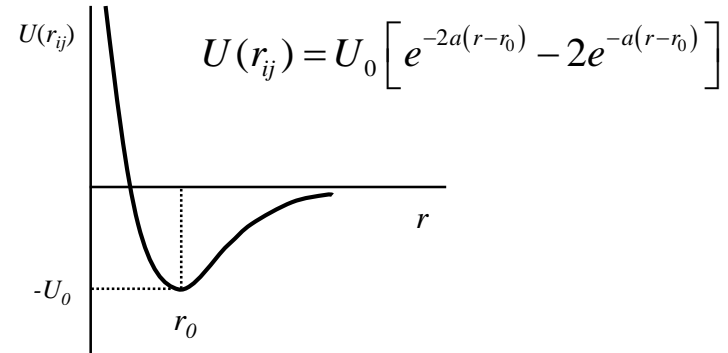


$$U(x) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(r_{ij})$$

$$F = \frac{dU}{dx}$$

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

Morseův párový potenciál



Použito Boerem (1936) pro výpočet pevnosti diamantu v tahu ve směru $\langle 111 \rangle$:

110 GPa ($0.09E$) - Boer

205 GPa ($0.17E$) – Orowan

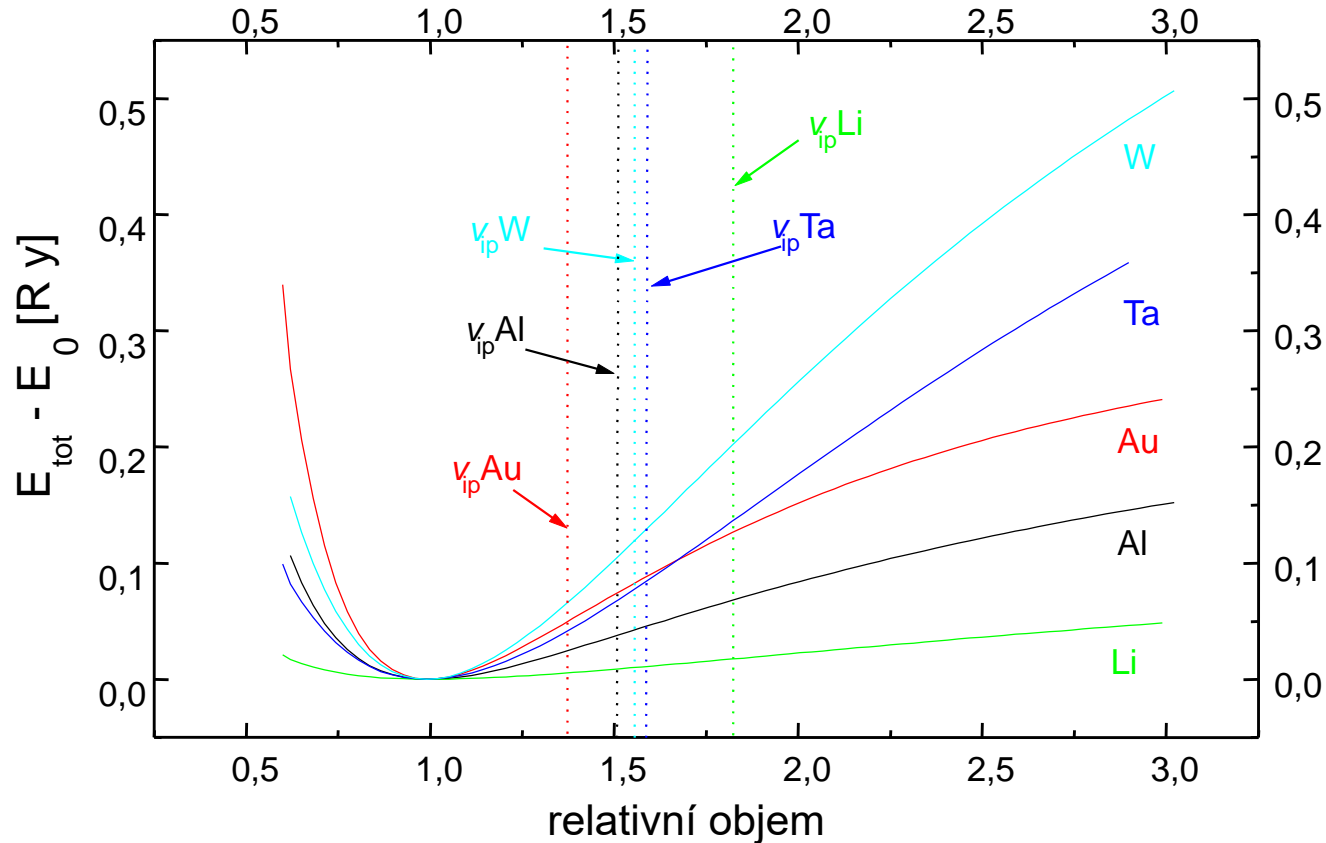
90 - 95 GPa – současné ab inito

Prvoprincipiální (ab initio) metody

Ab initio – od začátku, zde myšleno z prvních principů (kvantová mechanika)

Energie systému není počítána na základě párových potenciálů, ale určením elektronové struktury, kterou lze vymodelovat jen na základě znalosti rozmístění atomů v krystalu a jejich atomových čísel.

Např.: hydrostatické zatížení kubických krystalů



Ab initio vs. empirické potenciály

Ab initio metody:

- ☺ nepotřebují experimentální data ke kalibraci
- ☺ lze je používat i k predikci chování hypotetických struktur
- ☺ jsou srovnatelně spolehlivé pro libovolně velké deformace

- ☹ kladou značné nároky na výpočetní techniku (paměť, čas,...)
- ☹ omezená velikost simulačních buněk

Empirické meziatomové potenciály

- ☺ jednoduché, možnost i analytického řešení
- ☺ výpočetně velmi rychlé, numericky stabilní (obvykle)

- ☹ vyžadují experimentální data pro kalibraci
- ☹ párové potenciály nezahrnují úhlové závislosti
- ☹ jsou kalibrovány parametry v rovnovážném stavu:
 - ☹ hodnota pevnosti závisí na zvolené matematické funkci
 - ☹ chování systému při velkých deformacích není popsáno korektně

Vylepšení empirických metod

Moderní semiempirické metody

- Zahrnutí nepárových interakcí (vícečásticové interakce, úhlové korekce)
- Kalibrace prostřednictvím ab initio výpočtů

Stillinger-Weber: dvoučásticový potenciál + tříčásticová korekce
interakce v diamantové mřížce krystalu křemíku

Finnis – Sinclair: zahrnuje mnohočásticovou interakci
energie vrstevných chyb, formační energie vakancí, ..

Embedded Atom Method: fitovaná elastickými moduly třetího řádu
fononová frekvenční spektra,....

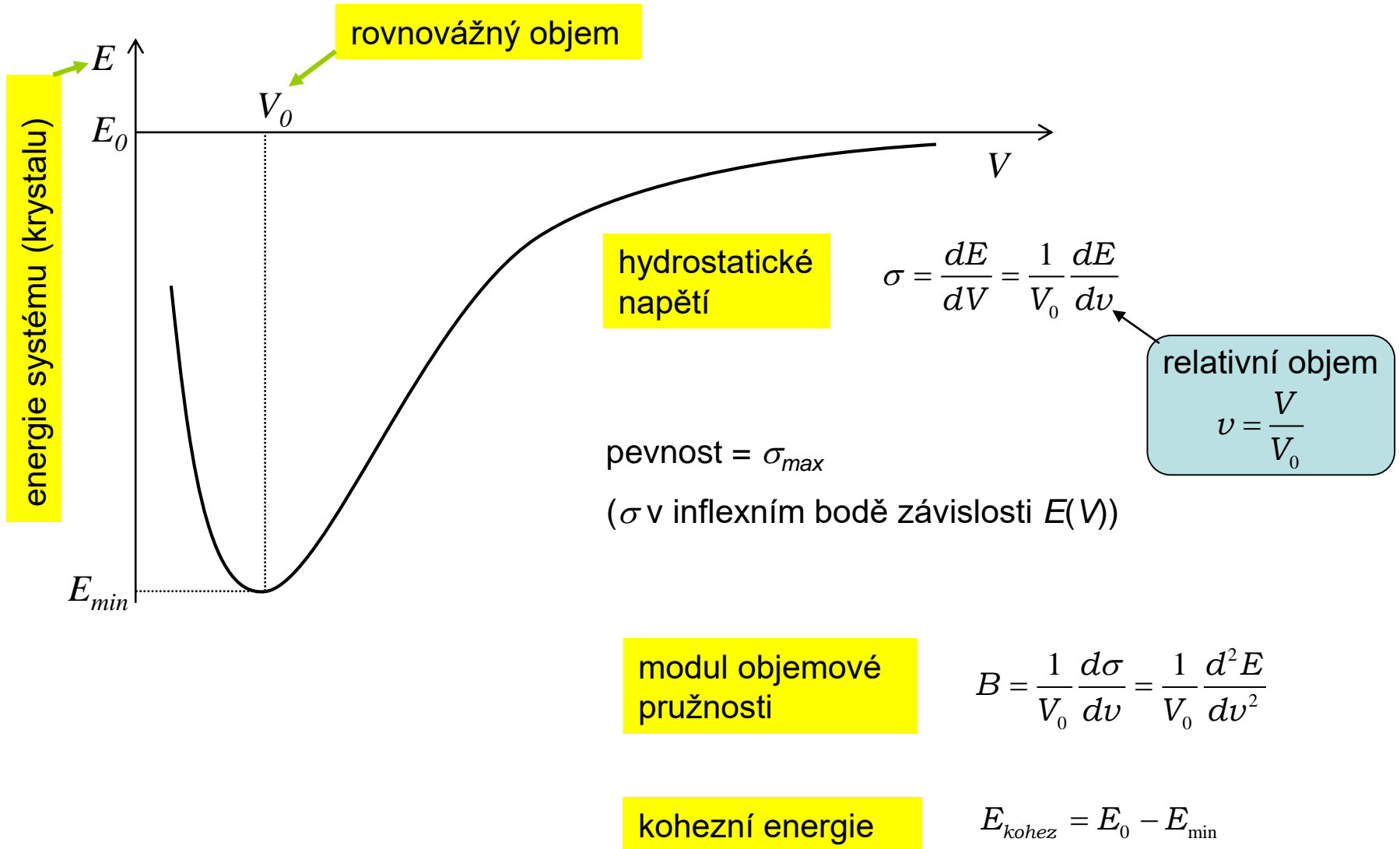
$$E_i = F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(i \neq j)} \varphi_{ij}(R_{ij}) \quad E_{\text{tot}} = \sum_i E_i$$

embedding energy

elektronová hustota

párová interakce

Příklad: Isotropní (hydrostatická) deformace



Upřesněná definice teoretické pevnosti

Teoretická pevnost je rovna mechanickému napětí v okamžiku výskytu první nestability systému

System je stabilní, pokud neexistuje žádná možná infinitesimální deformace, která by mohla snížit energii systému.

$$E = E_0 + V \sum_i \sigma_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} V \sum_i \sum_j C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + O(\varepsilon^3),$$

indexy ve Voigtově zkráceném zápisu

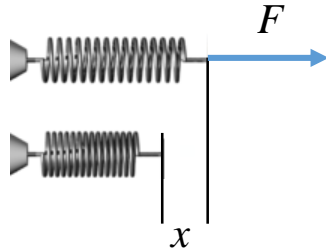
tenzor napětí

$$\sigma_i = \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_i}$$

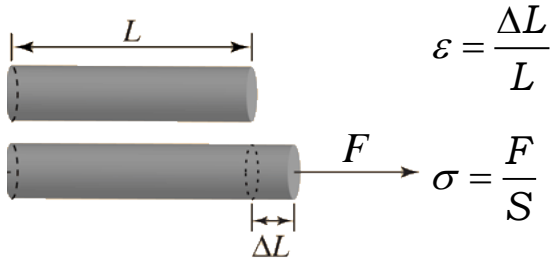
tenzor elastických koeficientů (modulů)

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j},$$

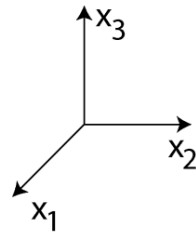
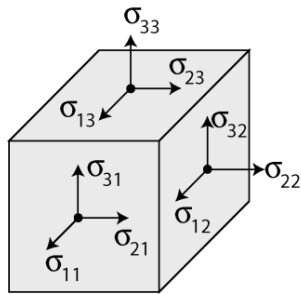
Elasticita krystalů – Hookův zákon



$$F = kx$$



$$\sigma = E\varepsilon$$



$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Podmínky elastické (makroskopické) stability

Matice elastických konstant

v obecném případě: 21 prvků

$$\hat{C} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{vmatrix}$$

Max Born

Podmínka stability:

$$\det|\hat{C}| > 0$$

Zjednodušení: pro symetrické systémy existuje omezený počet nezávislých deformací.

pro kubický krystal: 3 nezávislé prvky

$$\hat{C} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix}$$

$$\det(C) = C_{44}^3 (C_{11} - C_{12})^2 (C_{11} + 2C_{12})$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

Elastická stabilita zatíženého systému

Matice koeficientů tuhosti (obecně nesymetrická)

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

Stabilita systému pod zátěží:

$$\det|\hat{B}| > 0$$

Příklad: kubický systém při hydrostatickém zatížení

$$\hat{B} = \begin{vmatrix} C_{11} + \sigma & C_{12} - \sigma & C_{12} - \sigma & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} - \sigma & C_{11} + \sigma & C_{12} - \sigma & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} - \sigma & C_{12} - \sigma & C_{11} + \sigma & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} + \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} + \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} + \sigma \end{vmatrix}$$

$$\det(\hat{B}) = (C_{44} + \sigma)^3 (C_{11} - C_{12} + 2\sigma)^2 (C_{11} + 2C_{12} - \sigma)$$

$$C_{11} + 2C_{12} - \sigma > 0$$

objemová stabilita

$$C_{11} - C_{12} + 2\sigma > 0$$

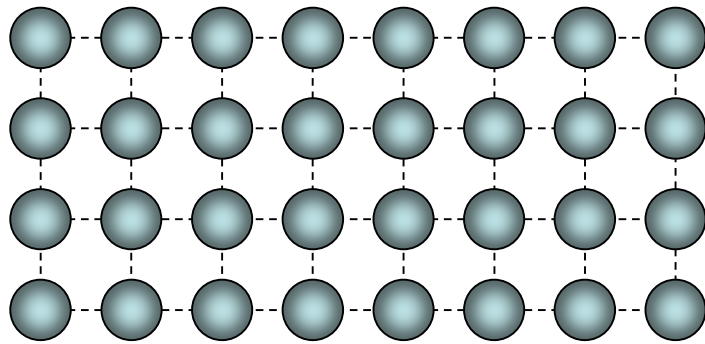
tetragonální smyková stabilita

$$C_{44} + \sigma > 0$$

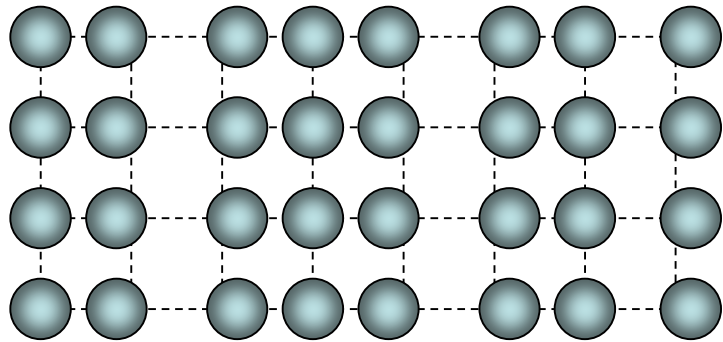
trigonální smyková stabilita

Fonony: testování mikroskopické nestability

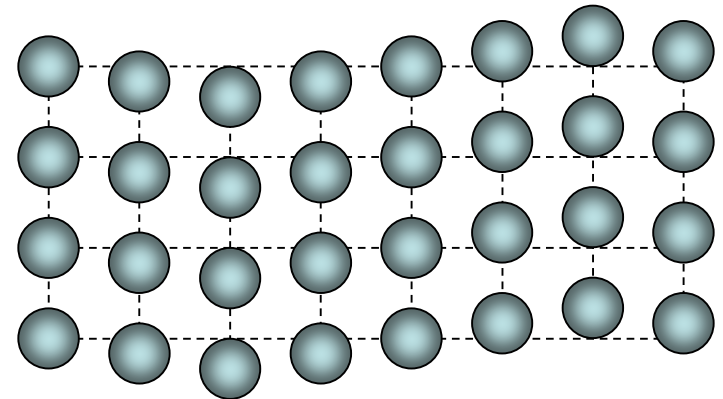
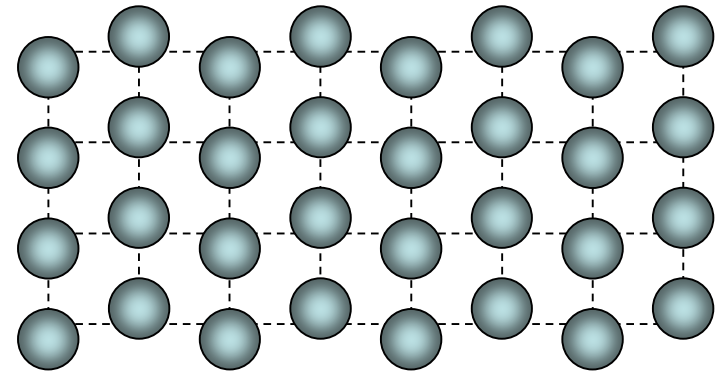
fonony při $T=0\text{K}$?



podélné

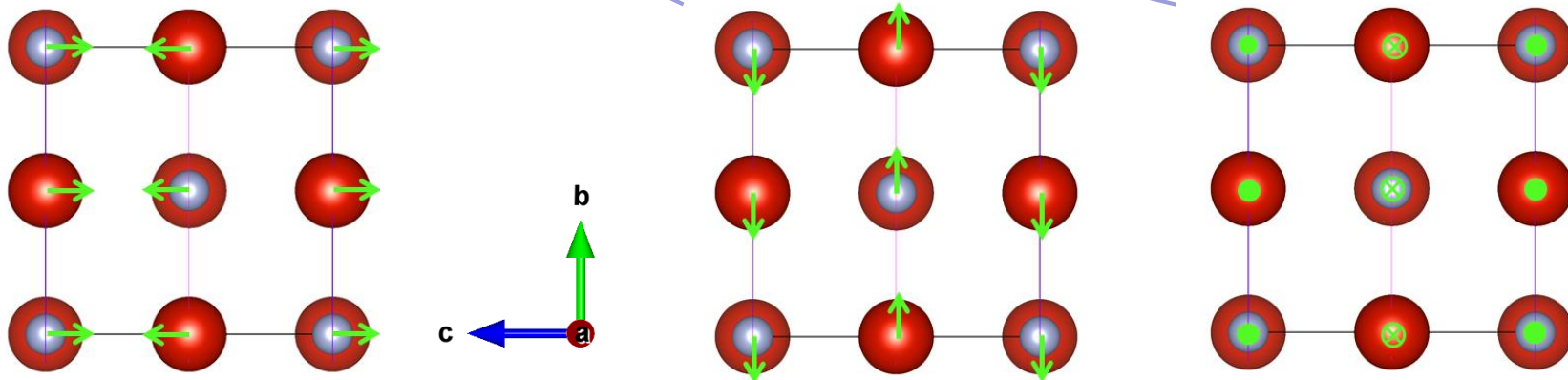
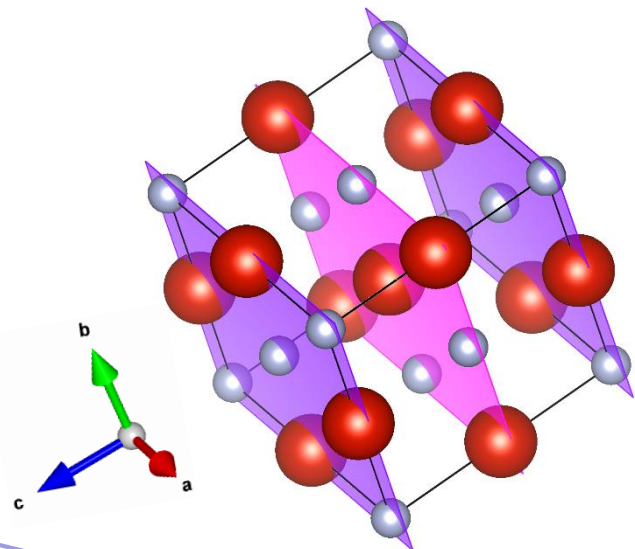
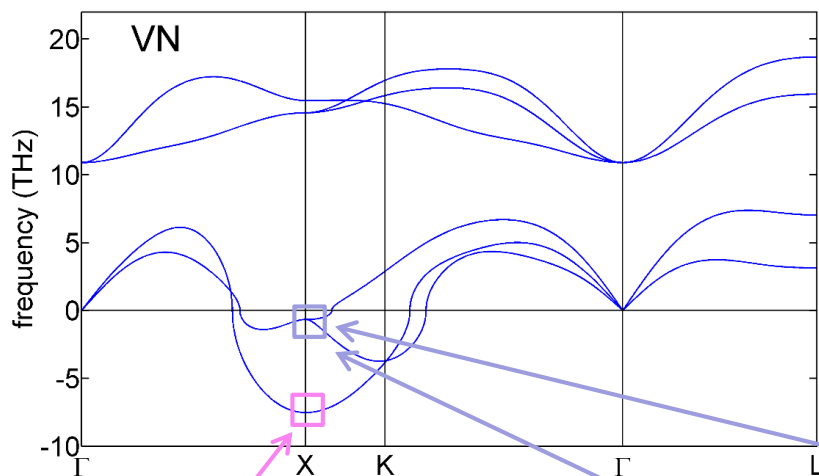


příčné

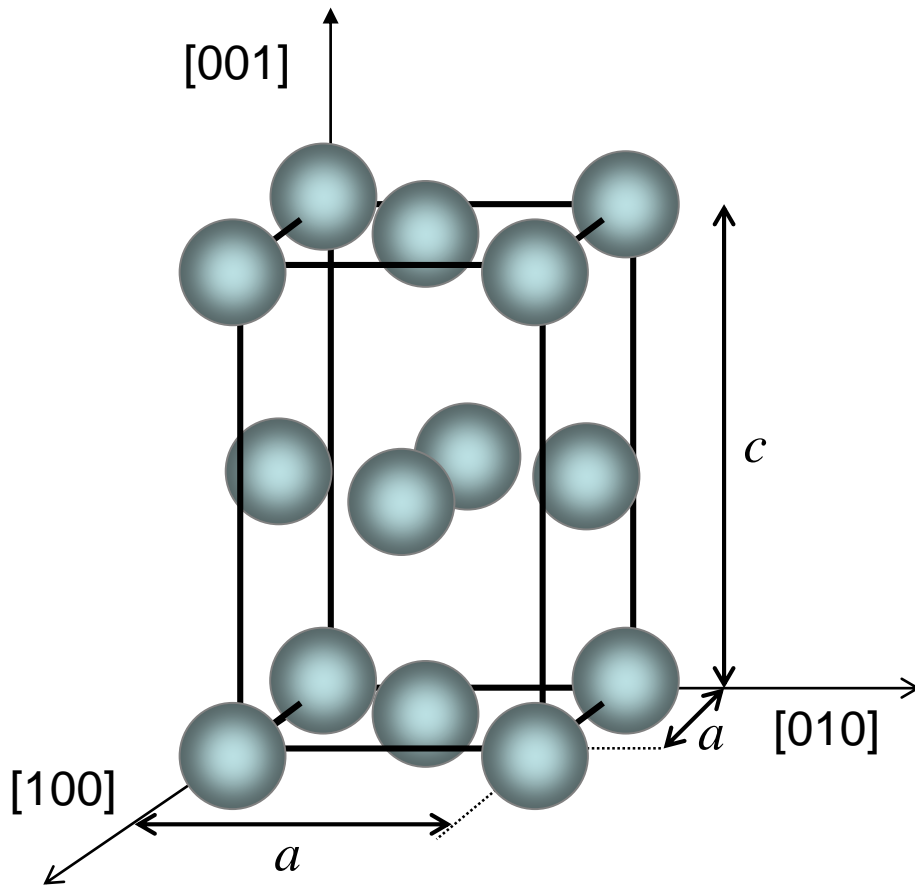


Fonony: testování mikroskopické nestability

Příklad: stabilita kubického VN ve struktuře NaCl



Teoretická pevnost při jednoosém tahu



Experiment: 1.8 GPa (whisker)

Kobayashi & Hiki (1973)

Např.: TS v tahu pro fcc Cu [001]

1. jednoosý tah bez relaxace

$$\sigma_{max} = 36 \text{ GPa} \text{ Esposito, et al. (1980)}$$

2. Relaxovaný výpočet

$$\sigma_{max} = 33 \text{ GPa} \text{ Wang et al. (1998)}$$

3. Elastická stabilita

$$(C_{33} + \sigma)(C_{12} + C_{11}) - 2(C_{13} - \sigma/2)^2 > 0$$

**nalezená
nestabilita**

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$2C_{44} + \sigma > 0$$

$$C_{66} > 0$$

$$\sigma_{max} = 9.4 \text{ GPa} \text{ Černý et al. (2004)}$$

4. Orowan, Polanyi

$$\sigma_{max} = 16 \text{ GPa}$$

$$\sigma_{max} = \sqrt{\left(\frac{E\gamma}{a_0}\right)}$$