

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ

Ústav fyziky

Studijní program: Aplikované vědy ve strojním inženýrství

Specializace: Matematické modelování v technice



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Simulace difuze stříbra v titanu molekulární dynamikou
Simulation of silver diffusion in titanium by molecular dynamics

Vypracoval: Bc. Šimon Svoboda
Vedoucí práce: Ing. Petr Vlčák, Ph.D.
Rok: 2022

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Svoboda** Jméno: **Šimon** Osobní číslo: **475062**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav fyziky**
Studijní program: **Aplikované vědy ve strojním inženýrství**
Specializace: **Matematické modelování v technice**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Simulace difúze stříbra v titanu molekulární dynamikou

Název diplomové práce anglicky:

Simulation of silver diffusion in titanium by molecular dynamics

Pokyny pro vypracování:

Využijte molekulární dynamiku pro simulaci difúze stříbra v titanu.

Postup:

1. Současný stav poznání o systému Ti-Ag a difúzi Ag v Ti.
2. Návrh podmínek difúzního děje v uvedeném slitinovém systému.
3. Volba meziatomového potenciálu a realizace simulací molekulární dynamikou.
4. Zpracování, vyhodnocení dat a jejich validace.

Seznam doporučené literatury:

- [1] MEHRER, Helmut. Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Berlin: Springer, 2007. ISBN 978-3-540-71486-6.
[2] LEE, June Gunn. Computational Materials Science: An Introduction. 2. vyd. Boca Raton: CRC Press, 2016. ISBN 978-1-4987-4973-2.
[3] TAGUCHI, Osamu; IJIMA, Yoshiaki. Diffusion of copper, silver and gold in α -titanium. Philosophical Magazine A. 1995, Vol. 72, No. 6, pp. 1649–1655. DOI: <https://doi.org/10.1080/01418619508243935>.
[4] SYARIF, Junaidi; BADAWY, Khaled; HUSSEIN, Hussien A. Atomistic simulation of the diffusion behavior in Al-Fe. Nuclear Materials and Energy. 2021, Vol. 29, art. no. 01073. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.101073>.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:


Ing. Petr Vičák, Ph.D. ústav fyziky FS


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:


Datum zadání diplomové práce: **25.04.2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **25.07.2022**

Platnost zadání diplomové práce: _____


Ing. Petr Vičák, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce


Ing. Petr Vičák, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

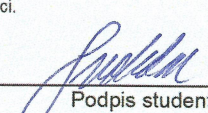

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

27.4.2022

Datum převzetí zadání


Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne:

.....

Bc. Šimon Svoboda

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu práce Ing. Petru Vlčákovi, Ph.D., za jeho ochotu, věnovaný čas, trpělivost a pomoc, kterou mi poskytl při vypracování této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janu Drahokoupilovi, Ph.D., za cenné rady a připomínky k vypracování.

Velké poděkování patří rovněž Ing. Miroslavu Lebedovi za poskytnuté konzultace k programovacímu kódu LAMMPS a v neposlední řadě patří velký dík také mé rodině a přátelům za podporu v průběhu mých studií.

Anotační list

Jméno autora: Bc. Šimon Svoboda

Název práce:
Simulace difuze stříbra v titanu molekulární dynamikou

Title:
Simulation of silver diffusion in titanium by molecular dynamics

Akademický rok: 2021 – 2022

Studijní program: Aplikované vědy ve strojním inženýrství

Specializace: Matematické modelování v technice

Ústav: Ústav fyziky

Vedoucí práce: Ing. Petr Vlčák, Ph.D.

Bibliografické údaje: 100 stran, 52 obrázků, 13 tabulek

Klíčová slova: Difuze, difuzní koeficient, titan, systém Ti-Ag, molekulární dynamika, simulace difuze, MSD

Keywords: Diffusion, diffusion coefficient, titanium, Ti-Ag system, molecular dynamics, diffusion simulation, MSD

Anotace: Tato magisterská práce stručně uvádí do fenomenologické a atomistické teorie difuze, molekulární dynamiky a používaných meziatomových potenciálů pro kovy. Podrobně se zabývá systémem Ti-Ag, zejména simulací difuze jeho komponentních složek molekulární dynamikou a vyhodnocením teplotních závislostí difuzních koeficientů. Pro tyto účely jsou v práci navrženy dvě konkrétní uspořádání simulovaného systému, je popsán použitý meziatomový potenciál a nastavení simulací a na závěr jsou získaná data porovnána s publikovanými experimentálními daty.

Abstract: The master's thesis summarizes the phenomenological and atomistic diffusion theory, molecular dynamics and interatomic potentials applicable to metals. These are then applied to a molecular dynamics simulation of the Ti-Ag system, in particular to evaluate the temperature dependence of the diffusion coefficients. Two specific arrangements of the simulated system are proposed for these purposes and the used interatomic potential, as well as the simulation parameters are described. Finally, the obtained data are compared to available experimental data.

Obsah

Úvod	11
1 Difuze	13
1.1 Úvod ke studiu difuze	13
1.2 Fenomenologická teorie difuze	14
1.2.1 Koncentrační spád; difuzní tok	14
1.2.2 Fickovy zákony v izotropním prostředí	15
1.2.3 Fickovy zákony v anizotropním prostředí	17
1.2.4 Difuzní koeficient	19
1.2.5 Zobecnění Fickových zákonů	20
1.2.6 Rovnice difuze a některá její řešení	24
1.3 Atomistická teorie difuze	27
1.3.1 Difuze po vakancích	29
1.3.2 Difuze po intersticiálních polohách	30
1.3.3 Difuze prostřednictvím cyklické výměny částic	31
1.3.4 Einsteinovo odvození rovnice difuze	32
1.3.5 Střední kvadratické posunutí – MSD	33
2 Titan a slitiny Ti-Ag	35
2.1 Titan	35
2.2 Systém Ti-Ag	35
2.3 Difuze v systému Ti-Ag	37
3 Molekulární dynamika	39
3.1 Verletův algoritmus	39
3.2 Počáteční a okrajové podmínky	41
3.3 Přejít k makroskopickým vlastnostem	43
3.4 Mezičásticové potenciály	44
3.4.1 Párové potenciály	45
3.4.2 Metoda zabudovaných atomů – EAM	46
3.4.3 Modifikovaná metoda zabudovaných atomů – MEAM	47
4 Cíle práce	53
5 Simulace difuze stříbra v titanu	55
5.1 Nastavení	56
5.2 Simulace difuze v páru nekonečných médií	58

5.3	Simulace difuze stříbra v α -Ti slitině	62
6	Výsledky	63
6.1	Difuze v páru nekonečných médií	64
6.1.1	Stanovení difuzních koeficientů ze směrnice MSD	64
6.1.2	Koncentrační profily	66
6.1.3	Teplotní závislost difuzních koeficientů	70
6.2	Difuze stříbra v α -Ti slitině	72
7	Diskuze výsledků	75
	Závěr	81
	Seznam použité literatury a zdrojů	83
	Seznam obrázků	92
	Seznam tabulek	93
A	Krystalová struktura	95
B	Vstupní kódy simulací	97
B.1	Difuze v páru nekonečných médií	97
B.2	Difuze stříbra v α -Ti slitině	99

Úvod

Na přelomu čtyřicátých a padesátých let minulého století začal prudce stoupat zájem o využití titanu v mnoha konstrukčních aplikacích díky unikátní kombinaci jeho vlastností. Ze všech kovů vykazuje nejvyšší poměr pevnosti k hustotě, disponuje mimořádnou odolností vůči korozi, má vysokou únavovou pevnost a speciálně z biomedicínského odvětví jsou to biokompatibilita a bioadheze [Lütjering and Williams, 2007]. Jsou-li vyžadovány specifické vlastnosti od povrchu součásti, je možné jich docílit tvorbou povrchových slitin, například magnetronovým naprašováním. Konkrétně by mohlo být žádoucí touto metodou deponovat stříbro na titanové implantáty, neboť se ukazuje, že slitiny Ti-Ag bohaté na stříbro mají vynikající antibakteriální a biokompatibilní vlastnosti [Fu et al., 2021]. Abychom dokázali docílit požadovaných povrchových vlastností, je nutná znalost zmíněného slitinového systému, bez které by nebylo možné predikovat správné podmínky deponování. Kromě znalostí fázového složení je to především znalost difuzních procesů, na základě které je možné soudit, kdy k difuzi začne docházet, a jakého koncentračního profilu po určitém čase docílíme.

Studium difuze bylo v minulosti odkázáno prakticky pouze na laboratorní experimenty. Vhodnou realizací takového experimentu je sice možné získat alespoň hrubou představu o mikroskopické podstatě difuzního procesu, nicméně konečné interpretace získaných výsledků jsou vždy vyjadřovány makroskopickými pojmy. Až bouřlivý rozvoj výpočetní techniky nabídl ke skutečnému experimentu alternativu v podobě molekulární simulace, díky níž je možné nejen dalším způsobem získávat makroskopické vlastnosti systému, ale i nahlížet blíže na procesy odehrávající se na mikroskopické úrovni.

V dnešní době jsou již molekulární simulace nedílnou součástí materiálových věd a jejich použití často předchází, nebo i plně nahrazuje, skutečný experiment. Důvody můžou být vysoká cena experimentu, nebezpečnost či nemožnost praktické realizace. Vykreslit koncentrační profil nebo stanovit difuzní koeficient pomocí molekulárních simulací je tak dnes již běžnou praktikou, ve které se není třeba omezovat na uspořádání a vnější podmínky studovaného systému, jako by to bylo nutné při laboratorních realizacích. Provést takovou simulaci na systému mnoha částic, není-li vyžadováno zohledňovat kvantově-mechanické jevy, lze v zásadě dvěma způsoby: stochastickou metodou Monte Carlo a deterministickou molekulární dynamikou. Rozdíl je pak ve výpočtech středních hodnot fyzikálních veličin. Zatímco metodou Monte Carlo získáme souborovou střední hodnotu, molekulární dynamikou dostaneme časovou střední hodnotu. Zajistit ekvivalenci obou metod pak vyžaduje užití ergodické hypotézy.

Kapitola 1

Difuze

1.1 Úvod ke studiu difuze

V roce 1827 si botanik R. Brown [Brown, 1828] všiml, že pylová zrnka, vznášející se ve vodě, konají naprosto neuspořádaný trhavý pohyb (tzv. *Brownův pohyb*), který je tím intenzivnější, čím menší jsou zrna. Teoretické vysvětlení tohoto jevu podal až roku 1905 A. Einstein [Einstein, 1905]. Tento článek měl dva důležité závěry: vztah mezi koeficientem difuze a vlastnostmi prostředí a souvislost difuze s Brownovým pohybem, přičemž jeho cílem bylo navrhnout jakýsi test platnosti, v té době kontroverzní *kinetické teorie plynů*. Pokud by byla pravdivá, dokázala by vysvětlit Brownův pohyb pylových zrn jakožto důsledek nahodilých nárazů neuspořádaně se pohybujících molekul vody. Navrhl, že měřitelnou veličinou prokazující kinetickou teorii by mohlo být *střední kvadratické posunutí*.

Závislost mezi difuzním koeficientem a vlastnostmi (viskózního) prostředí popsal vztahem

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta P}, \quad (1.1)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T je termodynamická teplota, N_A je Avogadrova konstanta, η je dynamická viskozita a P je poloměr brownovské částice (předpokladem bylo, že je kulová).

Dále studoval nepravidelný pohyb suspendovaných částic podél x -ové souřadnice. Jejich nahodilé pohyby popsal pravděpodobnostním rozdělením $\varphi(\Delta)$, kde Δ má pro každou částici jinou (kladnou nebo zápornou) hodnotu posunutí a toto rozdělení je normalizované: $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1$. Výrazem $f(x, t) dx$ vyjádřil počet částic nacházejících se mezi místy x a $x + dx$ v čase t a následně odvodil rovnici difuze (viz odstavec 1.3.4)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (1.2)$$

Řešením této rovnice je rozdělení stejné jako rozdělení náhodných chyb (pro n částic):

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (1.3)$$

jehož druhým centrálním momentem je

$$\lambda_x^2 = \langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (1.4)$$

což je právě střední kvadratické posunutí ve směru x . Jeho kombinací se vztahem (1.1) Einstein prezentoval teoreticky měřitelnou závislost, kterou experimentálně potvrdil J. Perrin [Perrin, 1913], čímž byla mj. i definitivně potvrzena existence atomů.

Difuzí tedy rozumíme přenos (usměrněnou migraci) látky prostřednictvím právě Brownova pohybu, kdy na difundující částice látky nahlížíme jako na brownovské částice. Zatímco v *kapalinách* a *plynech* je proces difuze totožný – částice látek se pohybují zcela nahodile a bez preferovaného směru až dojde k úplnému promíchání (rozptýlení), v *pevných látkách* je proces difuze komplikovanější. Elementární částice jsou zde více či méně vázány ve své rovnovážné poloze vazebními silami okolních částic a kolem této polohy kmitají. Aby částice dokázala tuto svou polohu opustit, difundovat objemem pevné látky a nadále překonávat interakce dalších částic, které na ni v průběhu pohybu působí, je třeba ji dodat tzv. *aktivační energii*. V pevných látkách může difuze probíhat po vakancích (neobsazené polohy krystalové mřížky), po intersticiálních polohách a cyklickou výměnou částic. K těmto třem mechanismům dochází ve vlastní krystalové mřížce a nazýváme je jednotně *objemovou* difuzí. Difuze může probíhat také po povrchu pevné látky a je-li polykrystalická, tak i po hranicích zrn.

Nejrychleji probíhá difuze v plynech, pomaleji v kapalinách a nejpomaleji v pevných látkách. To je dáno vzájemným působením částic, neboť v pevných látkách se ovlivňují nejsilněji, v kapalinách méně a nejméně v plynech.

Hnací silou difuze je obecně rozdíl příslušného termodynamického potenciálu. Omezíme-li se na izobaricko-izotermický systém bez působení vnějších polí, je hnací silou difuze rozdíl chemického potenciálu daný Gibbsovou volnou entalpií. Pokud navíc by se jednalo o ideální roztok, pak hnací silou by byl pouze gradient (látkové) koncentrace.

Jako každý transportní jev je možné ji studovat dvěma způsoby. *Fenomenologická teorie difuze* je makroskopický přístup a posuzuje transportní proces hmoty, bez zřetele na jeho mikroskopickou podstatu, za daných podmínek experimentu. *Atomistická teorie difuze* se snaží transport hmoty posoudit z mikroskopického hlediska, a tedy vypracovat pro něj model elementárního difuzního děje, jako je např. přeskok hmotné částice z jedné rovnovážné polohy do druhé v krystalové mřížce pevné látky.

1.2 Fenomenologická teorie difuze

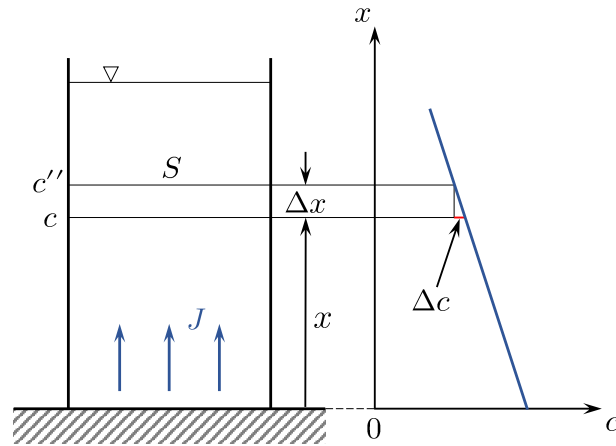
1.2.1 Koncentrační spád; difuzní tok

Nejprve definujme pojem koncentračního spádu a difuzního toku na jednoduchém modelu. Uvažujme jednorozměrnou difuzní úlohu – válec o průřezu S , na jehož dně je rozpouštěná látka difundující do rozpouštědla, kterým je vyplněn zbytek válce (obr. 1.1). Ve výšce x nade dnem je určitá koncentrace c a ve výšce $x + \Delta x$ je jiná koncentrace c'' . Limita

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{c - c''}{\Delta x} = -\frac{dc}{dx} \quad (1.5)$$

se nazývá *koncentrační spád*, kde dc/dx [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-4}$] je gradient (látkové) koncentrace. Zavedeným průřezem S projde ve výšce x za čas dt množství dm rozpouštěné látky, což lze vyjádřit vztahem

$$J = \frac{dm}{dt} \frac{1}{S}, \quad (1.6)$$



Obr. 1.1: Model 1D difuze: válec vyplněný rozpouštědlem, do kterého ze dna difunduje rozpouštěná látka, včetně průběhu její koncentrace.

kde veličina J [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] se nazývá *hustota difuzního toku* (hustota toku látky) a je číselně rovna hmotnosti rozpouštěné látky¹, která projde jednotkovou plochou, kolmou k difuznímu toku (zde k ose x), za jednotku času. [Horák et al., 1961]

1.2.2 Fickovy zákony v izotropním prostředí

První Fickův zákon

Makroskopický popis difuze vytvořil v roce 1855 A. Fick [Fick, 1855] na základě předpokladu, že prostřednictvím difuze dochází ke zmenšování koncentračních rozdílů, tzn. že difuzní tok je orientovaný ve směru záporně vzatého gradientu koncentrace (obr. 1.1), kterému je přímo úměrný. Tuto závislost, popisuje *první Fickův zákon*

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.7)$$

v jednorozměrném případě. Rovnici lze jednoduše zapsat pro vícerozměrnou difuzi ve tvaru

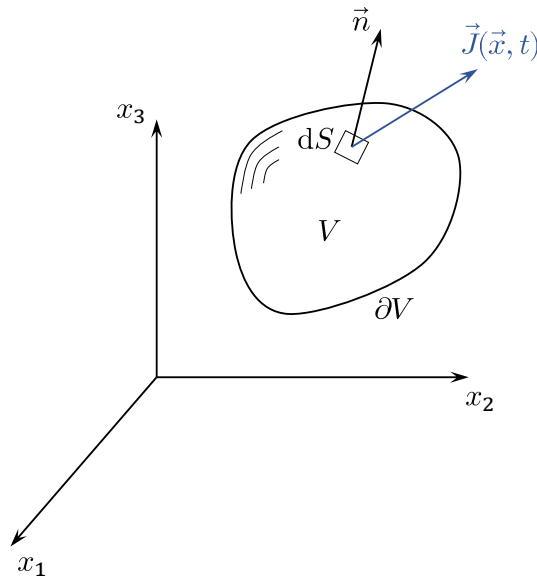
$$\vec{J} = -D \nabla c, \quad (1.8)$$

kde se konstanta úměrnosti D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] nazývá *difuzní koeficient*. Číselně vyjadřuje rychlost průtoku hmoty jednotkovou plochou při jednotkovém gradientu koncentrace.

Zákon zachování hmoty

První Fickův zákon popisuje difuzi ve stacionárním koncentračním poli. Vlivem difuzních toků v materiálu (vyvolaných nenulovým koncentračním spádem) se ale koncentrační rozdíly vyrovnávají, tedy s časem mění. Abychom popsali časoprostorový vývoj koncentrace, formulujme nejprve rovnici kontinuity. Označme V nějakou oblast v Eukleidovském prostoru \mathbb{E}_3 s hranicí ∂V (obr. 1.2). Celkové množství difundující látky v objemu V

¹Hustota difuzního toku může být rovněž zavedena pomocí látkového množství n [mol] namísto hmotnosti m [kg] a její jednotkou pak je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.



Obr. 1.2: Bilancovaná oblast V v kartézském souřadném systému. Na hranici oblasti ∂V je znázorněna elementární ploška dS a v jejím místě vnější normála \vec{n} a difuzní tok $\vec{J}(\vec{x}, t)$.

můžeme pomocí koncentrace vyjádřit jako integrál

$$\int_V c(\vec{x}, t) dV. \quad (1.9)$$

Časová změna celkového množství látky v objemu V musí být vyvážena produkcí látky v tomto objemu a tokem přes jeho hranici. Vznik či zánik hmoty v objemu popíšeme pomocí tzv. zdrojového členu $f(\vec{x}, t, c)$ integrálem

$$\int_V f(\vec{x}, t, c) dV \quad (1.10)$$

a tok přes hranici pomocí hustoty difuzního toku $\vec{J}(\vec{x}, t)$ jako

$$\int_{\partial V} \vec{J}(\vec{x}, t) \cdot \vec{n}(\vec{x}) dS, \quad (1.11)$$

kde dS je element plochy na hranici ∂V . Celkovou bilanci můžeme vyjádřit rovnicí

$$\frac{d}{dt} \int_V c dV = - \int_{\partial V} \vec{J} \cdot \vec{n} dS + \int_V f dV. \quad (1.12)$$

První integrál na pravé straně můžeme pomocí Gaussovy-Ostrogradského věty převést na objemový integrál přes objem V , tedy

$$\int_{\partial V} \vec{J} \cdot \vec{n} dS = \int_V \nabla \cdot \vec{J} dV \quad (1.13)$$

a pak celková bilance je (můžeme-li zaměnit operace derivace a integrace u členu na levé straně)

$$\int_V \frac{\partial c}{\partial t} dV = - \int_V \nabla \cdot \vec{J} dV + \int_V f dV. \quad (1.14)$$

Jsou-li funkce c a \vec{J} dostatečně hladké, můžeme toto integrální vyjádření zapsat lokálně:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = f. \quad (1.15)$$

Pokud zdrojový člen na pravé straně položíme identicky roven 0 ($f \equiv 0$), čímž vyjádříme skutečnost, že v objemu V nevzniká ani nezaniká hmota a tedy k časové změně koncentrace může dojít pouze prostřednictvím difuzního toku přes hranici objemu ∂V , dostaneme rovnici

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0, \quad (1.16)$$

kterou nazýváme *rovnici kontinuity*. [Logan, 1994]

Druhý Fickův zákon – rovnice difuze

Dosazením prvního Fickova zákona (1.8) do rovnice kontinuity (1.16) získáme rovnici

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c), \quad (1.17)$$

což je *druhý Fickův zákon* často označovaný jako *rovnice difuze*. Jedná se o nelineární partiální diferenciální rovnici druhého řádu. Nezávisí-li difuzní koeficient D na prostorových souřadnicích (pak nezávisí ani na koncentraci), lze rovnici (1.17) přepsat do tvaru

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c, \quad (1.18)$$

který je znám jako *lineární rovnice difuze*. [Mehrer, 2007]

1.2.3 Fickovy zákony v anizotropním prostředí

V anizotropním prostředí jsou difuzní vlastnosti různé v různých směrech – rychlost difuze není v libovolném směru stejná. Anizotropii vykazují všechny krystaly vyjma kubických nebo třeba kompozitní materiály. V takových případech je difuzní koeficient tenzorem. Aplikací Neumannova principu [Neumann, 1885] lze ukázat, že difuzní koeficient je tenzorem druhého řádu a navíc, vzhledem k Onsagerovým relacím [Onsager, 1931], je symetrický ($D_{ij} = D_{ji}$). První Fickův zákon lze potom zapsat jako

$$\vec{J} = -\mathcal{D} \cdot \nabla c, \quad (1.19)$$

kde \mathcal{D} je tenzor difuzního koeficientu, nebo v indexové notaci:

$$J_i = -D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j}. \quad (1.20)$$

Dosazením do rovnice kontinuity (1.16) dostaneme druhý Fickův zákon ve tvaru

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D} \cdot \nabla c) \quad (1.21)$$

a v indexové notaci pak

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right). \quad (1.22)$$

Výše byla symbolem D_{ij} označena kartézská složka tenzoru difuzního koeficientu \mathcal{D} . Tyto složky můžeme zapsat do matice, kterou budeme pro následující výklad značit $[D]$. Nechť je tato matice reálná symetrická typu 3×3 .

Reálným *vlastním číslem* matice $[D]$ nazveme číslo λ_k , existuje-li nenulový vektor $\vec{\varphi}_k$ takový, že [Plešek, 2021]

$$[D]\vec{\varphi}_k = \lambda_k\vec{\varphi}_k, \quad \text{pro } k = 1, 2, 3. \quad (1.23)$$

Vektor $\vec{\varphi}_k$ se nazývá *vlastním vektorem* matice $[D]$ odpovídajícím vlastnímu číslu λ_k .

Spektrálním rozkladem matice $[D]$ nazveme vyjádření

$$[D] = [\Phi][\Lambda][\Phi]^T, \quad (1.24)$$

kde $[\Phi] = [\vec{\varphi}_1 \ \vec{\varphi}_2 \ \vec{\varphi}_3]$ je ortonormální modální matice složená po sloupcích z vlastních vektorů² a $[\Lambda] = \text{diag}[\lambda_1 \ \lambda_2 \ \lambda_3]$ je diagonální matice vlastních čísel.

Uvažujme dva ortogonální souřadné systémy se společným počátkem: systém O : x_1, x_2, x_3 a systém O' : x'_1, x'_2, x'_3 s danými bázemi tvořenými jednotkovými vektory ve směrech souřadných os b : $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ a b' : $\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3$. Vektory čárkované báze můžeme vyjádřit jako lineární kombinaci vektorů nečárkované báze, takže např. pro vektor \vec{e}'_1 platí (obdobně pro \vec{e}'_2 a \vec{e}'_3)

$$\vec{e}'_1 = A_{11}\vec{e}_1 + A_{12}\vec{e}_2 + A_{13}\vec{e}_3. \quad (1.25)$$

Koeficienty A_{ij} jsou prvky *transformační matice* $[A]$ od báze b k bázi b' . Ta obsahuje po řádcích vektory $\vec{e}'_i{}^T$:

$$[A] = \begin{bmatrix} e'_{11} & e'_{12} & e'_{13} \\ e'_{21} & e'_{22} & e'_{23} \\ e'_{31} & e'_{32} & e'_{33} \end{bmatrix}. \quad (1.26)$$

Pomocí této matice lze např. nějaký vektor \vec{x} transformovat do čárkovaného systému vztahem

$$\vec{x}' = [A]\vec{x}. \quad (1.27)$$

Vlastní vektory $\vec{\varphi}_k$ matice $[D]$ tvoří ortonormální bázi. Pokud tedy ztotožníme čárkovaný souřadný systém s těmito vlastními vektory (obr. 1.3) získáme tzv. *hlavní difuzní směry* a vlastní čísla nazýváme *hlavní difuzní koeficienty* ($D_k \equiv \lambda_k$). Pro matici $[A]$ bude platit

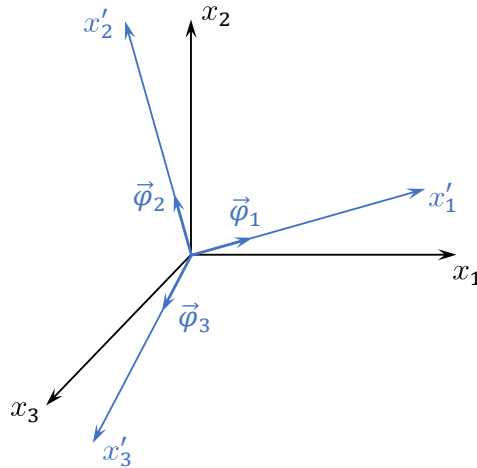
$$[A] = [\Phi]^T, \quad (1.28)$$

takže v čárkovaném systému můžeme vyjádřit

$$[D'] = [A][D][A]^T = [\Phi]^T[D][\Phi] = [\Phi]^T([\Phi][\Lambda][\Phi]^T)[\Phi] = [\Lambda] = \text{diag}[\lambda_1 \ \lambda_2 \ \lambda_3] \quad (1.29)$$

a tedy diagonalizovaný tenzor difuzního koeficientu je reprezentován maticí

$$[D'] = \begin{bmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{bmatrix}. \quad (1.30)$$



Obr. 1.3: Původní souřadnicový systém $O : x_1, x_2, x_3$ a nový $O' : x'_1, x'_2, x'_3$ se stejným počátkem pootočený tak, aby jeho osy splynuly s vlastními vektory $\vec{\varphi}_1, \vec{\varphi}_2, \vec{\varphi}_3$ matice $[D]$.

V tomto novém souřadném systému můžeme anizotropní difuzi popsat třemi samostatnými složkami difuzního toku J'_1, J'_2 a J'_3 v hlavních difuzních směrech rovnicemi

$$\begin{aligned} J'_1 &= -D_1 \frac{\partial c}{\partial x'_1}, \\ J'_2 &= -D_2 \frac{\partial c}{\partial x'_2}, \\ J'_3 &= -D_3 \frac{\partial c}{\partial x'_3}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Pro krystaly s *triklinickou*, *monoklinickou* a *ortorombickou* symetrií (obr. A.1) jsou všechny tři hlavní difuzní koeficienty různé [Mehrer, 2007]:

$$D_1 \neq D_2 \neq D_3. \quad (1.32)$$

Z těchto krystalografických soustav má pouze ortorombická hlavní osy difuze totožné s osami krystalografickými. U krystalů *trigonálních*, *tetragonálních* a *hexagonálních* platí

$$D_1 = D_2 \neq D_3. \quad (1.33)$$

Nakonec u krystalů s *kubickou* symetrií a u izotropních látek platí

$$D_1 = D_2 = D_3 \equiv D. \quad (1.34)$$

1.2.4 Difuzní koeficient

Difuzní koeficient (rychlost difuze) závisí na struktuře látky a na mechanismu, kterým se difuze realizuje. K intersticiální difuzi dochází, je-li difundující částice výrazně menší než jsou částice matrice, mezi kterými se pohybuje. Pakliže je rozměrově srovnatelná s

²Protože vlastní vektory $\vec{\varphi}_k$ jsou ortonormální (tj. $\vec{\varphi}_i^T \vec{\varphi}_j = \delta_{ij}$), platí pro modální matici: $[\Phi]^T [\Phi] = [E]$, neboli $[\Phi]^{-1} = [\Phi]^T$, kde $[E]$ je jednotková matice.

matričními částicemi, difunduje vakančním mechanismem: postupně přeskakuje neobsazenými místy (vakancemi) matrice. Intersticiální difuze je za jinak stejných podmínek o několik dekadických řádů rychlejší než vakanční (substituční) difuze. Značný vliv na rychlost difuze má také těsnost uspořádání atomů matrice. Intersticiální a vakanční difuze bývá také označována jako *homogenní* difuze a je charakteristická především tím, že probíhá celým materiálem a všemi jeho místy stejně. Jinak může difuze probíhat i přednostně jenom určitými „kanály“ (tzv. *difuzními kanály*) a to jednorozměrnými (dislokace) nebo plošnými (povrch materiálu, hranice zrn, aj.), kdy hovoříme o *lokalizované* difuzi. Ta je mnohem rychlejší než difuze homogenní, protože je narušeno pravidelné uspořádání atomů krystalové struktury a atomy se mohou snáze pohybovat. [Fiala et al., 2003]

Výrazná je závislost difuzního koeficientu na teplotě. Je dána rovnicí Arrheniova typu [Arrhenius, 1889]

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (1.35)$$

kde D_0 je tzv. *předexponenciální člen* a E je *aktivační energie*³. Je to energie potřebná k uvolnění částice ze své původní polohy a k překonání interakcí ostatních atomů během jejího difuzního přeskočení do nové polohy. Je nepřímo úměrná šířce difuzního kanálu a je částici dodávána v podobě energie tepelných kmitů atomů látky, ve které částice difunduje. Střední hodnota kT těchto tepelných kmitů, kde k je Boltzmannova konstanta, je úměrná teplotě T a pravděpodobnost, že kmitající atom dodá migrující částici potřebnou aktivační energii E , je úměrná Boltzmannově faktor $\exp(-E/kT)$. Předexponenciální člen D_0 je úměrný počtu difuzních kanálů odpovídajících šířkou hodnotě aktivační energie E . [Kraus and Fiala, 2016]

1.2.5 Zobecnění Fickových zákonů

Rovnice (1.18) popisuje nestacionární difuzní proces v případě, že koeficient difuze je podél difuzní trajektorie konstantní. Nelineární rovnice (1.17) sice popisuje nestacionární difuzní proces v případě, že difuzní koeficient je funkcí koncentrace (a tedy i polohy), ovšem s tím zjednodušením, že jsme použili jediný difuzní koeficient pro popis difuze libovolné složky systému. V takovém případě bývá difuzní koeficient někdy označován, jako *koeficient interdifuze* [Mehrer, 2007]. Difuzní koeficient ale na poloze záleží také proto, že závisí na chemickém složení a na koncentračních gradientech chemického potenciálu. Na chemickém složení navíc závisí atomové objemy a rychlosti difuze jednotlivých složek. Tím, že jsou rozdílné atomové objemy složek a difuzní rychlosti, jsou rozdílné jím příslušné difuzní koeficienty [Kraus and Fiala, 2016]. V dalším výkladu budeme uvažovat jednorozměrnou difuzi ve dvousložkovém systému tvořeném komponenty A a B . Těm budou příslušet difuzní koeficienty $D_A = D_A(c_A)$ a $D_B = D_B(c_A)$, které nazveme *parciálními*

³Někdy se tato rovnice uvádí ve tvaru

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

kde R [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$] je univerzální plynová konstanta. Ta je s Boltzmannovou konstantou k vázána vztahem $R = N_A k$, kde N_A [mol^{-1}] je Avogadrova konstanta. V takovém případě pak má aktivační energie E jednotku $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

koeficienty difuze. Ukážeme, že jsou spolu vázány Darkenovým vztahem

$$D = c_B D_A(c_A) + c_A D_B(c_A), \quad (1.36)$$

kde D je tzv. koeficient vzájemné difuze. Poznamenejme pro úplnost, že rovnice (1.17) byla odvozena za předpokladu, že $D_A(c_A) = D_B(c_A) = D(c_A)$, tedy z Darkenova vztahu (1.36)

$$D = c_B D(c_A) + c_A D(c_A) = \underbrace{(c_A + c_B)}_{=1} D(c_A). \quad (1.37)$$

U dosavadních úvah proto nebylo nutné komponenty difuzního systému rozlišovat. Koncentrační gradient určité složky způsoboval difuzní tok stejné složky a difuzní koeficient mohl být také funkcí její koncentrace, ovšem musel být pro všechny složky systému stejný. Nyní ukážeme jakým způsobem parciální koeficienty difuze na koncentraci závisí a jak jejich rozdílnost v systému vyvodí *objemový tok*.

Koncentrační závislost difuzních koeficientů

Popišme difuzní toky uvažovaného lineárního dvousložkového systému jednotlivých komponent pomocí prvního Fickova zákona vztahy

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}, \quad (1.38)$$

$$J_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x}. \quad (1.39)$$

O tom, že parciální koeficienty difuze nejsou konstanty svědčí případy tuhých roztoků s omezenou rozpustností. Do okamžiku nasycení tuhého roztoku probíhá rozpouštění např. komponenty A ($J_A \neq 0$). Poté k rozpouštění přestane docházet ($J_A = 0$), a to i v případě, že se rozdíl koncentrací nevyrovnal. To proto, že ten není hnací silou difuze, ale je jím rozdíl příslušného termodynamického potenciálu. V případě izobaricko-izotermických procesů je jím rozdíl chemického potenciálu μ .⁴ Nerozpuštěná příměs ve stavu nasyceného tuhého roztoku tedy zbude proto, že chemické potenciály jednotlivých komponent jsou v nerozpuštěné příměsi stejné, jako v nasyceném roztoku. [Fiala et al., 2003] Označme F_A hnací sílu difuze komponenty A danou gradientem chemického potenciálu

$$F_A = -\frac{\partial \mu_A}{\partial x}, \quad (1.40)$$

a v_A střední rychlost pohybu její difundující částice ve směru hnací síly. Z druhého Newtonova zákona ($F_A = m\dot{v}_A$) dostáváme

$$v_A = \frac{F_A}{m_A} \langle t \rangle = B_A F_A, \quad (1.41)$$

kde $\langle t \rangle$ je střední doba pohybu difundující částice mezi dvěma srážkami a B_A je tzv. *pohyblivost* daná poměrem střední doby pohybu difundující částice a její hmotnosti. Difuzní tok (1.38) lze vyjádřit jako $J_A = c_A v_A$, a tedy využitím rovnic (1.40) a (1.41) získáme

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} = c_A v_A = c_A B_A F_A = -c_A B_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x}, \quad (1.42)$$

⁴Chemický potenciál μ_i [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$] určuje změnu energie v závislosti na látkovém množství (počtu molů) i -té komponenty.

odkud

$$D_A = c_A B_A \frac{\partial x}{\partial c_A} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} = c_A B_A \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A}. \quad (1.43)$$

Gibbsova-Duhemova-Margulesova rovnice nabývá pro izobaricko-izotermické procesy binárního systému tvaru

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0. \quad (1.44)$$

Tuto rovnici vydělíme výrazem $(n_A + n_B)$, a protože

$$c_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{a} \quad c_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad (1.45)$$

získáme

$$c_A d\mu_A + c_B d\mu_B = 0, \quad (1.46)$$

odkud

$$d\mu_B = -\frac{c_A}{c_B} d\mu_A. \quad (1.47)$$

Zapišme volnou entalpii:

$$G = c_A \mu_A + c_B \mu_B = c_A \mu_A + (1 - c_A) \mu_B, \quad (1.48)$$

Její první derivace podle koncentrace c_A bude

$$\frac{dG}{dc_A} = \mu_A - \mu_B \quad (1.49)$$

a potom druhá derivace (s využitím vztahu (1.47))

$$\frac{d^2G}{dc_A^2} = \frac{d\mu_A}{dc_A} - \frac{d\mu_B}{dc_A} = \frac{d\mu_A}{dc_A} + \frac{c_A}{c_B} \frac{d\mu_A}{dc_A} = \frac{1}{1 - c_A} \frac{d\mu_A}{dc_A}. \quad (1.50)$$

Dosazením této rovnice do (1.43) získáme

$$D_A = c_A B_A (1 - c_A) \frac{d^2G}{dc_A^2}. \quad (1.51)$$

Druhá derivace volné entalpie podle koncentrace může být kladná, nulová a dokonce i záporná

$$\frac{d^2G}{dc_A^2} > 0 \quad \text{nebo} \quad \frac{d^2G}{dc_A^2} = 0 \quad \text{nebo} \quad \frac{d^2G}{dc_A^2} < 0, \quad (1.52)$$

čímž je dáno znaménko parciálního koeficientu difuze a tedy i difuzního toku (1.38)

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x},$$

což znamená, že může směřovat proti koncentračnímu gradientu. Případ $D_A > 0$ bývá označován jako *down-hill diffusion*, případ $D_A < 0$ jako *up-hill diffusion* a v případě $D_A = 0$ je difuzní tok nulový.

Vznik objemového toku

Jsou-li parciální koeficienty difuze D_A a D_B různé, způsobí probíhající difuzní toky komponent ještě tok objemový vc_A , kde v je rychlost objemového toku. Zobecněním prvního Fickova zákona lze vyjádřit celkový tok složky A vztahem

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + vc_A \quad (1.53)$$

a stejně tak celkový tok složky B vztahem

$$J_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} + vc_B. \quad (1.54)$$

Jelikož $c_A + c_B = 1$, platí

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \frac{\partial c_B}{\partial t} = 0. \quad (1.55)$$

Rovnice kontinuity (1.16) pro složku A , resp. B jsou

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \frac{\partial J_A}{\partial x} = 0, \quad \text{resp.} \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} + \frac{\partial J_B}{\partial x} = 0. \quad (1.56)$$

Dosazením (1.56) do (1.55) a s využitím (1.53) a (1.54) získáme

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial c_A}{\partial t} + \frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + vc_A - D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} + vc_B \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - v(c_A + c_B) \right), \end{aligned} \quad (1.57)$$

odkud

$$D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - v = \text{konst.} \quad (1.58)$$

Daleko od difuzní zóny platí

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0 \quad \text{a} \quad v = 0, \quad (1.59)$$

proto musí být konstanta na pravé straně rovnice (1.58) identicky rovna nule. Rychlost objemového toku tedy je

$$v = D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x}. \quad (1.60)$$

Protože $c_A + c_B = 1$, platí také

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_B}{\partial x} = -\frac{\partial c_A}{\partial x}. \quad (1.61)$$

Dosazením (1.61) do (1.60) získáme pro rychlost objemového toku vztah

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x}. \quad (1.62)$$

Je zřejmé, že k objemovému toku dochází skutečně tehdy, je-li $D_A \neq D_B$. Dosazením zobecněného prvního Fickova zákona (1.53) a (1.54) do rovnic kontinuity (1.56) získáme zobecnění druhého Fickova zákona pro složky roztoku A , resp. B :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial t} &= -\frac{\partial J_A}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - v c_A \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{(c_B D_A + c_A D_B)}_{=D} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_A}{\partial x} \right), \end{aligned} \quad (1.63)$$

resp.

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{(c_B D_A + c_A D_B)}_{=D} \frac{\partial c_B}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_B}{\partial x} \right), \quad (1.64)$$

kde D je koeficient vzájemné difuze daný Darkenovým vztahem (1.36).

1.2.6 Rovnice difuze a některá její řešení

Rovnici difuze lze obecně pro izotropní prostředí (difuzní koeficient je skalár a je funkcí koncentrace: $D(c)$) zapsat ve tvaru

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) + f. \quad (1.65)$$

Jedná se tedy o evoluční, nelineární a nehomogenní parciální diferenciální rovnici druhého řádu parabolického typu. Funkce f má význam zdrojové funkce, která by popisovala vznik či zánik hmoty v dané oblasti. Zapišme rovnici difuze homogenní ($f \equiv 0$), lineární ($D = \text{konst.}$), v jedné prostorové dimenzi:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}. \quad (1.66)$$

Bude nás zajímat řešení počáteční úlohy dané rovnicí (1.66) a počáteční podmínkou $c(x, 0) = \varphi(x)$ na oblasti $[x, t] \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}^+$. Takové řešení se dá nalézt pomocí Fourierovy transformace [Osgood, 2014]:

$$\widehat{\frac{\partial c}{\partial t}} = D \widehat{\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}}. \quad (1.67)$$

Provedeme tedy Fourierovu transformaci levé a pravé strany rovnice (vzhledem k x):

$$\widehat{\frac{\partial c}{\partial t}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial c}{\partial t} e^{-2\pi i x \xi} dx = \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} c e^{-2\pi i x \xi} dx = \frac{\partial}{\partial t} \widehat{c}(\xi, t), \quad (1.68)$$

$$D \widehat{\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}} = D \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2}{\partial x^2} c e^{-2\pi i x \xi} dx = D \int_{-\infty}^{+\infty} c (-2\pi i \xi)^2 e^{-2\pi i x \xi} dx = -4\pi^2 \xi^2 D \widehat{c}(\xi, t) \quad (1.69)$$

a získáme

$$\frac{\partial}{\partial t} \widehat{c}(\xi, t) = -4\pi^2 \xi^2 D \widehat{c}(\xi, t). \quad (1.70)$$

Tato parciální diferenciální rovnice je vzhledem k t obyčejnou diferenciální rovnicí, kterou lze řešit metodou separace proměnných. Neznámou funkcí je $\widehat{c}(t)$, proměnnou je t a $-4\pi^2\xi^2 D$ je konstanta. Provedeme tedy separaci:

$$\frac{d\widehat{c}}{\widehat{c}} = -4\pi^2\xi^2 D dt \quad (1.71)$$

a zintegrujeme:

$$\ln |\widehat{c}| = -4\pi^2\xi^2 Dt + C. \quad (1.72)$$

Použijeme počáteční podmínku $c(x, 0) = \varphi(x)$, jejíž Fourierova transformace je

$$\widehat{c(x, 0)} = \widehat{\varphi}(\xi). \quad (1.73)$$

Dosazením této počáteční podmínky do (1.72) získáme

$$\widehat{c} = \widehat{\varphi}(\xi) e^{-4\pi^2\xi^2 Dt}. \quad (1.74)$$

Exponenciála na pravé straně je Fourierovou transformací tzv. *difuzního (tepelného) jádra* (fundamentálního řešení difuzní rovnice) [Drábek and Holubová, 2011]:

$$G(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (1.75)$$

Máme tedy

$$\widehat{c}(\xi, t) = \widehat{\varphi}(\xi) \widehat{G}(\xi, t), \quad (1.76)$$

takže výsledné řešení $c(x, t)$ můžeme vyjádřit jako konvoluci

$$c(x, t) = (\varphi * G)(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(y) G(x - y, t) dy \quad (1.77)$$

a po dosazení

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(y) e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}} dy. \quad (1.78)$$

Difuze z okamžitého plošného zdroje

Stanovme nejprve jaká je v čase t distribuce difundující látky, kterou jsme jako tenkou vrstvu nanесли mezi dva kusy materiálu v místě $x = 0$. Počáteční podmínku v čase $t = 0$ předepíšeme jako

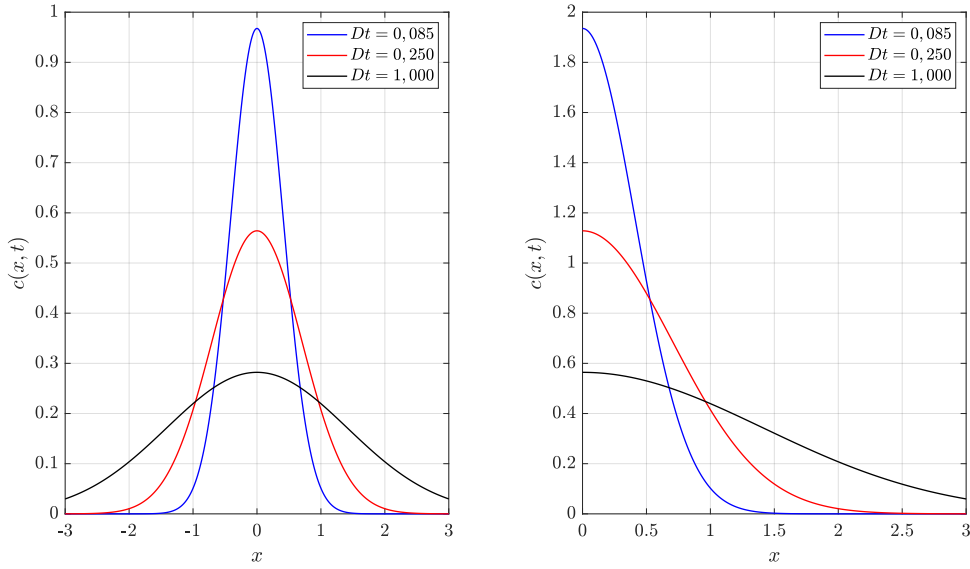
$$c(x, 0) = \varphi(x) = n \delta(x), \quad (1.79)$$

kde n udává počet difuzních částic na jednotku plochy a $\delta(x)$ je Diracova delta funkce. Dosazením do obecného řešení (1.78) dostaneme

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} n \delta(y) e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}} dy = \frac{n}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (1.80)$$

Pokud bychom takovou vrstvičku nanесли na povrch materiálu (v místě $x = 0$) tak, že by difundovala pouze v kladném směru osy x , bude řešení [Mehrer, 2007]

$$c(x, t) = \frac{n}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (1.81)$$



Obr. 1.4: Příklad řešení difuze z okamžitého plošného zdroje pro tři různé hodnoty faktoru Dt a $n = 1$. Vlevo je vykreslena funkce (1.80) a vpravo je vykreslena funkce (1.81).

Difuze v páru nekonečných médií

Difuzí v páru nekonečných médií rozumíme 1D difuzní problém (orientovaný v ose x) dvou délkově neohrazených látek, ve kterém tvoří distribuce difundující látky na počátku ostrý schod. Popišme ho počáteční podmínkou

$$\begin{aligned} c(x, 0) = \varphi(x) &= c'_0 > c''_0 && \text{pro } x < 0, \\ c(x, 0) = \varphi(x) &= c''_0 && \text{pro } x > 0. \end{aligned} \quad (1.82)$$

Z obecného řešení (1.78) a této počáteční podmínky stanovíme distribuci difundující látky v čase t (obr. 1.5) [Kraus and Fiala, 2016]

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(y) e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}} dy = \\ &= \frac{c'_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^0 e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}} dy + \frac{c''_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}} dy = \\ &= c''_0 + \frac{c'_0 - c''_0}{2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right) = c''_0 + \frac{c'_0 - c''_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \end{aligned} \quad (1.83)$$

Řešení (1.83) se často používá ve zjednodušené formě, kde $c''_0 = 0$, tedy [Mehrer, 2007]

$$c(x, t) = \frac{c'_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (1.84)$$

Ještě speciálnější případem pak je polonekonečný model ($x \geq 0$), kdy je volný konec ($x = 0$) vystaven konstantní koncentraci difundujícího média $C_0 = c'_0/2$, takže

$$c(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (1.85)$$

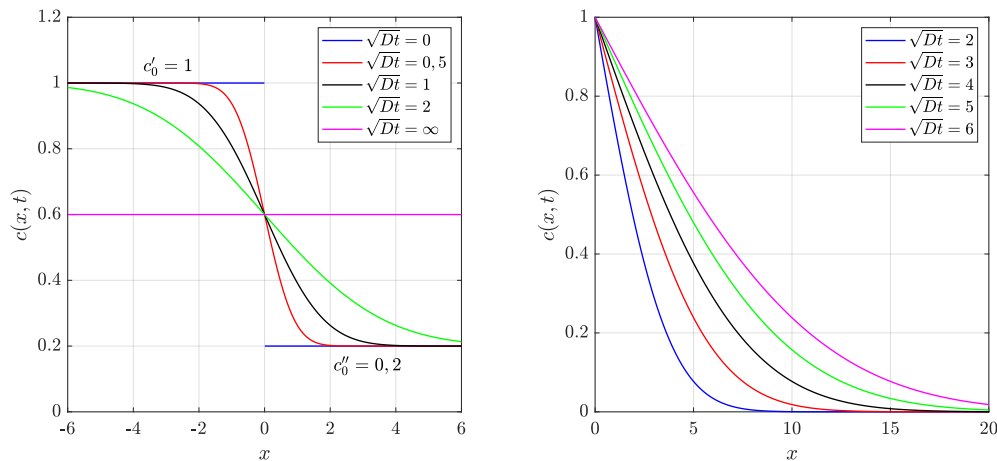
Výše jsme řešení zapsali pomocí transcendentní funkce $\operatorname{erfc} x$, která je definována jako hodnota nevlastního integrálu [Kraus and Fiala, 2016]:

$$\operatorname{erfc} x = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\eta^2} d\eta. \quad (1.86)$$

Příbuzná funkce

$$\operatorname{erf} x = 1 - \operatorname{erfc} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta \quad (1.87)$$

je distribuční funkcí Gaussova rozdělení náhodných chyb, tzv. *chybová funkce*.

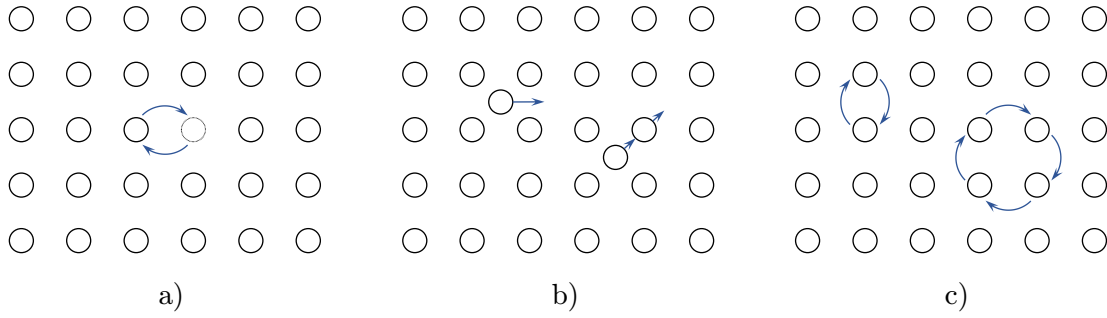


Obr. 1.5: Vlevo je znázorněn příklad řešení modelu difuze v páru nekonečných médií několika hodnot faktoru \sqrt{Dt} s počáteční koncentrací $c'_0 = 1$ pro $x < 0$ a $c''_0 = 0,2$ pro $x > 0$; řešení (1.83). Vpravo je pak v několika hodnotách \sqrt{Dt} znázorněno řešení polonekonečného modelu s konstantní koncentrací $C_0 = 1$ v místě $x = 0$; řešení (1.85).

1.3 Atomistická teorie difuze

Jak již bylo zmíněno, je cílem atomistické teorie difuze posoudit transport hmoty z mikroskopického hlediska, pro každý konkrétní případ vypracovat model elementárního difuzního děje a na jeho základě stanovit difuzní koeficient. Tyto elementární difuzní děje (mechanismy difuze) v polykrystalických pevných látkách můžeme rozdělit takto [Voleník, 1966]:

1. objemová difuze (difuze vlastní krystalovou mřížkou, obr. 1.6)
 - a) mechanismy difuze vázané na mřížkové poruchy
 - difuze po vakancích (substituční difuze)
 - difuze po intersticiálních polohách
 - b) difuze prostřednictvím cyklické výměny částic
2. difuze po hranicích zrn
3. povrchová difuze



Obr. 1.6: Mechanismus difuze ve vlastní krystalové mřížce: a) difuze po vakancích, b) difuze po intersticiálních polohách a smíšená intersticiální difuze, c) difuze zprostředkovaná cyklickou výměnou částic.

V reálném systému zpravidla dochází ke všem těmto difuzním mechanismům najednou, avšak při daných podmínkách vždy jeden z nich převládá. Protože například v pevných látkách obvykle převládá jeden typ mřížkových poruch, lze předpokládat, že dominantním difuzním mechanismem je právě ten, který je s touto poruchou vázán.

Elementární difuzní děj popíšeme jednoduchým modelem přeskoků atomů mezi dvěma rovnoběžnými rovinami, ve kterých atomy leží (obr. 1.7). Plošná hustota přeskoků atomů z roviny 1 do roviny 2 za dobu Δt je [Fiala et al., 2003]

$$a = n_1 Z_0 p \Delta t \quad (1.88)$$

a podobně

$$b = n_2 Z_0 p \Delta t \quad (1.89)$$

je plošná hustota přeskoků atomů z roviny 2 do roviny 1 za dobu Δt , přičemž n_1 a n_2 jsou plošné koncentrace atomů v rovině 1 a 2 a Z_0 je frekvence pokusů o přeskoky mezi rovinami (frekvence tepelných kmitů) s úspěšností danou pravděpodobností p . Za dobu Δt proteče jednotkou plochy z roviny 1 do roviny 2 atomů:

$$J \Delta t = a - b = (n_1 - n_2) Z_0 p \Delta t. \quad (1.90)$$

Zaveďme

$$c_1 = \frac{n_1}{\alpha} \quad \text{a} \quad c_2 = \frac{n_2}{\alpha} \quad (1.91)$$

jako objemové koncentrace atomů na úrovni rovin 1 a 2 a vyjádřeme objemovou koncentraci c_2 jako lineární přírůstek

$$c_2 = c_1 + \frac{\partial c}{\partial x} \alpha. \quad (1.92)$$

Potom s využitím (1.91) získáme

$$n_2 = n_1 + \frac{\partial c}{\partial x} \alpha^2 \quad (1.93)$$

a dosazením této rovnice do (1.90) dostaneme

$$J \Delta t = -\alpha^2 Z_0 p \frac{\partial c}{\partial x} \Delta t = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Delta t, \quad (1.94)$$

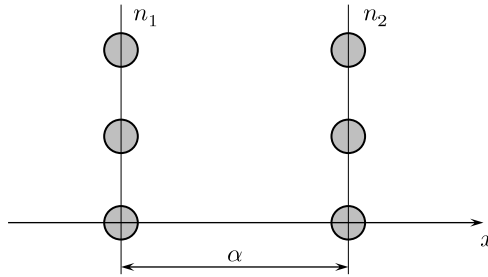
odkud

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.95)$$

je rovnice formálně shodná s prvním Fickovým zákonem a pro koeficient difuze jsme získali vztah

$$D = \alpha^2 Z_0 p, \quad (1.96)$$

který udává jeho statistický význam. Stanovit difuzní koeficient z pohledu atomistické teorie prakticky znamená získat pravděpodobnost p úspěšného pokusu o přeskok atomu do jeho sousední polohy.



Obr. 1.7: Dvě rovnoběžné atomové roviny vzdálené o α , kolmé na osu x , které mají plošné koncentrace atomů n_1 a n_2 .

1.3.1 Difuze po vakancích

Elementární difuzní přeskok vakančního mechanismu (přeskok difundující částice na neobsazené místo krystalové mřížky) je schematicky znázorněn na obr. 1.8 spolu s jeho potenciálovým profilem. Pravděpodobnost p , že dojde k realizaci přeskoků atomu z jedné mřížkové polohy do druhé sousední, která je vakanční, je

$$p = r q e^{-\frac{\Delta G_m}{kT}}, \quad (1.97)$$

kde r je počet nejbližších sousedních mřížkových poloh (koordinační číslo), q je pravděpodobnost, že mřížková poloha je neobsazená (vakanční) a ΔG_m je přírůstek volné entalpie spojený s přeskokem atomu z jedné mřížkové polohy do druhé vakanční, který je definován vztahem

$$\Delta G_m = H_m - T \Delta S_m. \quad (1.98)$$

Zde H_m je prahová entalpie – entalpie, kterou je nutno dodat, aby k přeskoků došlo a ΔS_m je změna konfigurační entropie v důsledku změny konfigurace systému přeskokem. Mřížková poloha je vakanční s pravděpodobností

$$q = e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}}, \quad (1.99)$$

kde

$$\Delta G_v = H_v - T \Delta S_v \quad (1.100)$$

je aktivační volná entalpie tvorby vakance. Zde H_v je entalpie potřebná ke vzniku vakance a ΔS_v je změna vibrační (tepelné) entropie krystalu v důsledku vzniku vakance. Dosazením do (1.96) získáme

$$D = \alpha^2 Z_0 p = \alpha^2 Z_0 r e^{-\frac{\Delta G_v + \Delta G_m}{kT}} = \alpha^2 Z_0 r e^{\frac{\Delta S_v + \Delta S_m}{k}} e^{-\frac{H_v + H_m}{kT}}. \quad (1.101)$$

Porovnáním s rovnicí (1.35)

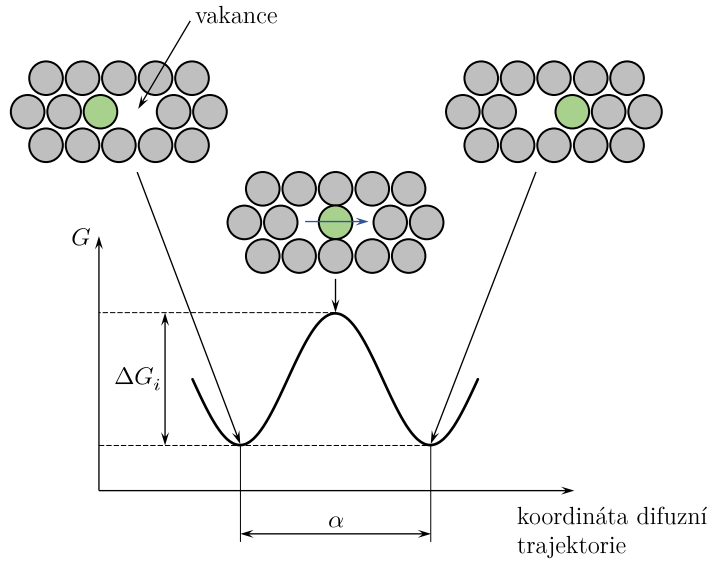
$$D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

dostaneme předexponenciální člen ve tvaru

$$D_0 = \alpha^2 Z_0 \nu e^{\frac{\Delta S_v + \Delta S_m}{k}} \quad (1.102)$$

a pro aktivační energii platí

$$E = H_v + H_m. \quad (1.103)$$



Obr. 1.8: Schéma elementárního kroku vakančního (substitučního) mechanismu difuze s potenciálovým profilem.

1.3.2 Difuze po intersticiálních polohách

Elementární difuzní přeskok intersticiálního mechanismu je schematicky znázorněn na obr. 1.9 spolu s jeho potenciálovým profilem. Označíme-li β počet ekvivalentních přeskoků do nejbližších intersticiálních mezer, pak můžeme pravděpodobnost p stanovit jako

$$p = \beta e^{-\frac{\Delta G_i}{kT}} = \beta e^{\frac{\Delta S_i}{k}} e^{-\frac{H_i}{kT}}, \quad (1.104)$$

kde ΔG_i je změna Gibbsova termodynamického potenciálu definovaná vztahem

$$\Delta G_i = H_i - T\Delta S_i, \quad (1.105)$$

kde H_i je prahová entalpie, která musí být dodána, aby došlo k přesunu difundující částice z jedné intersticiální polohy do druhé, ΔS_i je změna entropie, ke které dojde změnou konfigurace při intersticiálním přeskoku. Dosazením (1.104) do vztahu pro difuzní koeficient (1.96) dostaneme

$$D = \alpha^2 Z_0 \beta e^{\frac{\Delta S_i}{k}} e^{-\frac{H_i}{kT}}. \quad (1.106)$$

Porovnáním s rovnicí (1.35)

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

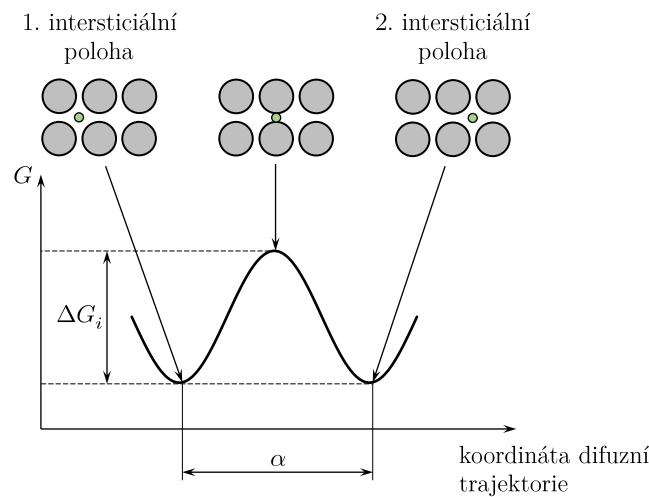
dostaneme předexponenciální člen ve tvaru

$$D_0 = \alpha^2 Z_0 \beta e^{\frac{\Delta S_i}{k}} \quad (1.107)$$

a pro aktivační energii intersticiální difuze platí

$$E = H_i. \quad (1.108)$$

Například pro kubickou prostorově centrovanou mřížku je $\beta = 4$ a pro kubickou plošně centrovanou mřížku je $\beta = 12$ [Voleník, 1966].

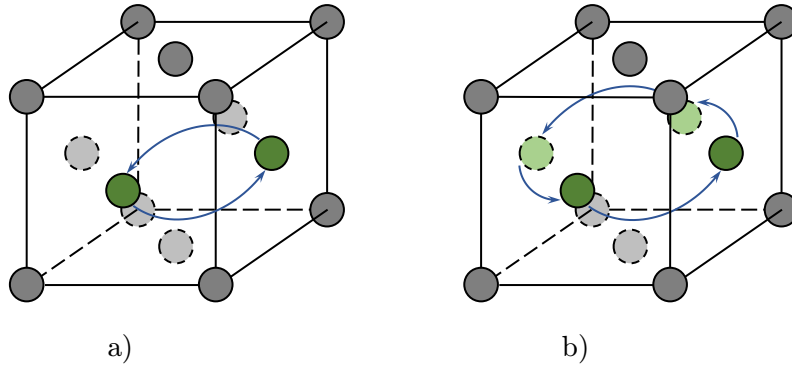


Obr. 1.9: Schéma elementárního kroku intersticiálního mechanismu difuze s potenciálovým profilem.

1.3.3 Difuze prostřednictvím cyklické výměny částic

U tohoto mechanismu dochází sice k přeskokům atomů mezi mřížkovými polohami, avšak protože k přeskokům dochází výměnou několika atomů mezi sebou, nevyžaduje přítomnost mřížkových poruch v krystalu. Na obr. 1.10a je schematicky znázorněn proces výměny dvou atomů v kubické plošně centrované mřížce (tzv. *prostá výměna*) a na obr. 1.10b je ve stejné mřížce znázorněna postupná vzájemná výměna čtyř atomů tvořících prsteneček. Aktivační energie je dána prací nutnou k překonání energetické bariéry obou atomů mezi jejich původními polohami. Výměna několika atomů tvořících prsteneček je výrazně méně energeticky náročná než prostá výměna dvou atomů. Difuzní koeficient pro případ čtyřčlenného prstenečku v plošně centrované kubické mřížce je [Voleník, 1966]

$$D = 2\alpha^2 Z_0 e^{\frac{\Delta S}{k}} e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (1.109)$$



Obr. 1.10: Difuze v plošně centrované kubické mřížce prostřednictvím cyklické výměny atomů: a) prostá výměna, b) výměna ve čtyřčlenném prstenci (zeleně jsou vyznačeny atomy podílející se na difuzi).

1.3.4 Einsteinovo odvození rovnice difuze

Vraťme se ještě na chvíli ke článku [Einstein, 1905], ve kterém A. Einstein matematicky popsal nahodilý (Brownův) pohyb částic způsobený jejich tepelným pohybem a teoreticky demonstroval jeho vztah k difuzi.

Předpokládejme, že každá jednotlivá částice vykonává pohyb nezávisle na pohybu ostatních částic a stejně tak pohyby jedné a téže částice v různých časových intervalech chápeme jako vzájemně nezávislé procesy, nejsou-li tyto časové intervaly příliš malé.

Zaveďme takový časový interval τ , který bude velmi malý ve srovnání s pozorovatelnými časovými intervaly, ale stále dostatečně velký na to, aby pohyby vykonané částicí během dvou po sobě jdoucích časových intervalech τ bylo možné považovat za vzájemně nezávislé události.

Dále uvažujme systém n částic, ve kterém se x -ová souřadnice nějaké částice během doby τ zvětší o Δ , přičemž Δ má pro každou částici jinou (kladnou nebo zápornou) hodnotu. Množství dn částic, které se v časovém intervalu τ nachází v intervalu mezi Δ a $\Delta + d\Delta$, vyjádříme jako

$$dn = n \varphi(\Delta) d\Delta, \quad (1.110)$$

kde pro pravděpodobnost $\varphi(\Delta)$, že částice urazí vzdálenost Δ , platí

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1, \quad (1.111)$$

φ je různé od nuly pro velmi malé hodnoty Δ a navíc je symetrické

$$\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta). \quad (1.112)$$

Výrazem $f(x, t) dx$ vyjádříme počet částic nacházejících se mezi místy x a $x + dx$ v čase t . Pokusme se nyní stanovit rozložení částic v čase $t + \tau$ z jejich rozložení v čase t . Z definice funkce $\varphi(\Delta)$ můžeme stanovit počet částic nacházejících se v čase $t + \tau$ mezi dvěma rovinami kolnými na osu x procházejícími body x a $x + dx$. Získáme

$$f(x, t + \tau) dx = dx \cdot \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x + \Delta, t) \varphi(\Delta) d\Delta. \quad (1.113)$$

Protože ale τ je velmi malé, můžeme položit

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (1.114)$$

Rozvedeme $f(x + \Delta, t)$ do Taylorovy řady:

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \dots \quad (1.115)$$

Dosazením (1.114) a (1.115) do (1.113) získáme

$$f + \frac{\partial f}{\partial t} \tau = f \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta \dots \quad (1.116)$$

Na pravé straně je druhý, čtvrtý, atd. člen nulový vlivem symetrie funkce φ . Označme

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta = D \quad (1.117)$$

a s přihlédnutím k (1.111) po úpravě získáme rovnici difuze (s ohledem pouze na první a třetí člen pravé strany) ve tvaru

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \quad (1.118)$$

kde D je difuzní koeficient. Řešením je funkce

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (1.119)$$

vyjadřující, kolik částic (z celkového množství n) dospěje v čase t do místa x .⁵

1.3.5 Střední kvadratické posunutí – MSD

Vyjádřením podílu $f(x, t)/n$ z rovnice (1.119) získáme hustotu pravděpodobnosti posunutí x [Genthon, 2020]:

$$\frac{f(x, t)}{n} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (1.120)$$

Toto rozdělení je vlastně rozdělením náhodných chyb (tzv. *normální (Gaussovo) rozdělení*), jehož druhý centrální moment (rozptyl, variance)

$$\lambda_x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{f(x, t)}{n} dx \quad (1.121)$$

získáme substitucí $\eta = x/\sqrt{4Dt}$, tedy

$$\lambda_x^2 = \frac{4Dt}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^2 e^{-\eta^2} d\eta = \frac{4Dt}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = 2Dt = \langle x^2 \rangle. \quad (1.122)$$

⁵Řešení rovnice difuze je provedeno v odstavci 1.2.6.

Tento výsledek nazýváme *střední kvadratické posunutí* a značíme ho MSD (z anglického mean squared displacement). Obecně ho definujeme jako [Li et al., 2014]

$$\text{MSD} \equiv \langle |\vec{x}(t) - \vec{x}_0|^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\vec{x}^{(i)}(t) - \vec{x}_0^{(i)}|^2, \quad (1.123)$$

kde n je úhrnný počet sledovaných částic, vektor $\vec{x}^{(i)}(t)$ je poloha i -té částice v čase t a vektor $\vec{x}_0^{(i)}$ je její zvolená referenční poloha.

Pomocí této veličiny můžeme stanovit difuzní koeficient vztahem

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tilde{N}t} \langle |\vec{x}(t) - \vec{x}_0|^2 \rangle, \quad (1.124)$$

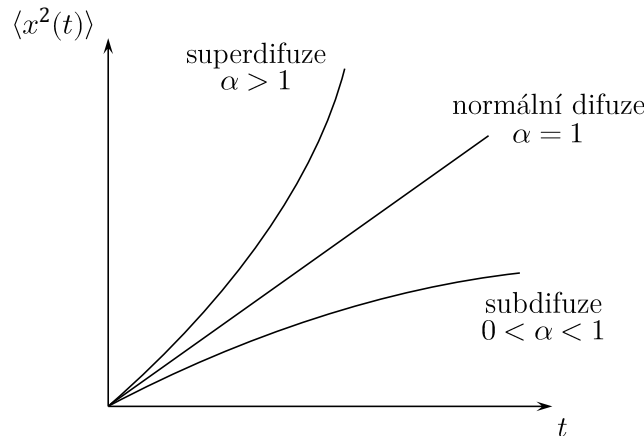
kde \tilde{N} je dimenze systému.

Pokud je MSD lineární funkcí času, můžeme difuzní koeficient stanovit ze směrnice této závislosti. Tato metoda je mimořádně vhodná v souvislosti s molekulární dynamikou, neboť (jak ukážeme později) výsledkem molekulární dynamiky jsou přímo polohy částic v jednotlivých časových krocích. Studujeme-li vícerozměrnou difuzi v izotropní látce, lze difuzní koeficient (skalár) stanovit přímo, pro $\tilde{N} = 3$. Pokud se ale nejedná o izotropní prostředí, je nutné difuzní koeficient (tenzor) vyhodnotit „jednorozměrně“ ($\tilde{N} = 1$) v různých difuzních směrech.

Kromě lineární závislosti MSD na čase však někdy pozorujeme i silně nelineární chování (tzv. *anomální difuze*). Takovou difuzi nazval L. F. Richardson [Richardson, 1926] *nefickovskou* difuzí. MSD této difuze vyjadřujeme mocninným vztahem

$$\langle x^2(t) \rangle \simeq K_\alpha t^\alpha, \quad (1.125)$$

kde α je exponent anomální difuze a $K_\alpha [\text{m}^2 \cdot (\text{s}^\alpha)^{-1}]$ je zobecněný koeficient difuze. Podle exponentu α dělíme anomální difuzi na *subdifuzi* ($0 < \alpha < 1$) a *superdifuzi* ($\alpha > 1$) [Metzler et al., 2014], viz obr. 1.11.



Obr. 1.11: Znázornění závislosti $\langle x^2(t) \rangle$ na čase t pro případ normální difuze ($\alpha = 1$), subdifuze ($0 < \alpha < 1$) a superdifuze ($\alpha > 1$).

Kapitola 2

Titan a slitiny Ti-Ag

2.1 Titan

Titan je přechodový kov, jehož atomy mají v plynném stavu ve vnějším elektronovém obalu čtyři elektrony na orbitalech $3d^2$ a $4s^2$. V kondenzovaném stavu jsou valenční elektrony kolektivizovány, vytvářejí společný energetický pás a zároveň vzniká nová elektronová struktura $3d^2 4s^1 4p^1$ nebo $3d^3 4s^1$, která nemá párové elektrony s opačnými spiny. [Macek, 2006] Elektronovým konfiguracím odpovídají dva typy krystalové struktury, obvykle značené α -Ti a β -Ti. Při teplotách nižších než 882 °C je uspořádán do hexagonální mřížky (hcp) – modifikace α -Ti (viz obr. A.1). Překročením teploty 882 °C dojde k alotropické transformaci na kubickou prostorově centrovanou mřížku (bcc) – modifikace β -Ti. Tato fáze je stabilní až do teploty tání titanu $1\ 668\text{ °C}$. [Davim, 2014]

2.2 Systém Ti-Ag

Prvotní motivací pro studium systému Ti-Ag byl zjištěný fakt, že stříbro je pro titan jeden z mála použitelných kovů pro vytvoření tvárného pájeného spoje. Jakýsi předběžný popis systému byl proveden v [Adenstedt and Freeman Jr, 1953], kde byl experimentálně stanoven binární diagram. Významnou experimentálně-teoretickou studií je [Murray and Bhansali, 1983]. Podle té systém Ti-Ag obsahuje tyto fáze (rozsahy teplot těchto fází jsou patrné z obr. 2.1):

- bcc (β -Ti) tuhý roztok s obsahem 0 až 15,5 at. % Ag,
- hcp (α -Ti) tuhý roztok s obsahem 0 až přibližně 4,7 at. % Ag,
- fcc (Ag) tuhý roztok s obsahem 95 až 100 at. % Ag,
- stechiometrická sloučenina Ti_2Ag (má stejnou strukturu jako $MoSi_2$),
- sloučenina $TiAg$ (má stejnou strukturu jako $TiCu$) s obsahem přibližně 48 až 50 at. % Ag.

Přidání Ag do (β -Ti) snižuje teplotu tání; peritektická reakce $L + (\beta\text{-Ti}) \rightarrow TiAg$ nastává při $1020 \pm 5\text{ °C}$. Při této teplotě spolu koexistují v rovnováze tuhý roztok (β -Ti) a tavenina

L o koncentracích $15,5 \pm 0,5$ a 94 ± 2 at. % Ag. Eutektoidní reakce $(\beta\text{-Ti}) \rightarrow (\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ag}$ nastává při 855 ± 5 °C a $7,6 \pm 0,2$ at. % Ag. Pro tuhou fázi TiAg, nacházející se v rozmezí složení 48 až 50 at. % Ag, autoři odhadují pro každé složení chybu ± 1 at. % Ag. Peritektoidní reakce $(\beta\text{-Ti}) + \text{TiAg} \rightarrow \text{Ti}_2\text{Ag}$ nastává při 940 ± 5 °C. Tuhé roztoky Ti_2Ag a TiAg mají prostorově centrovanou tetragonální strukturu, viz obr. A.1. Mřížkové parametry některých fází jsou pak uvedeny v tab. 2.2.

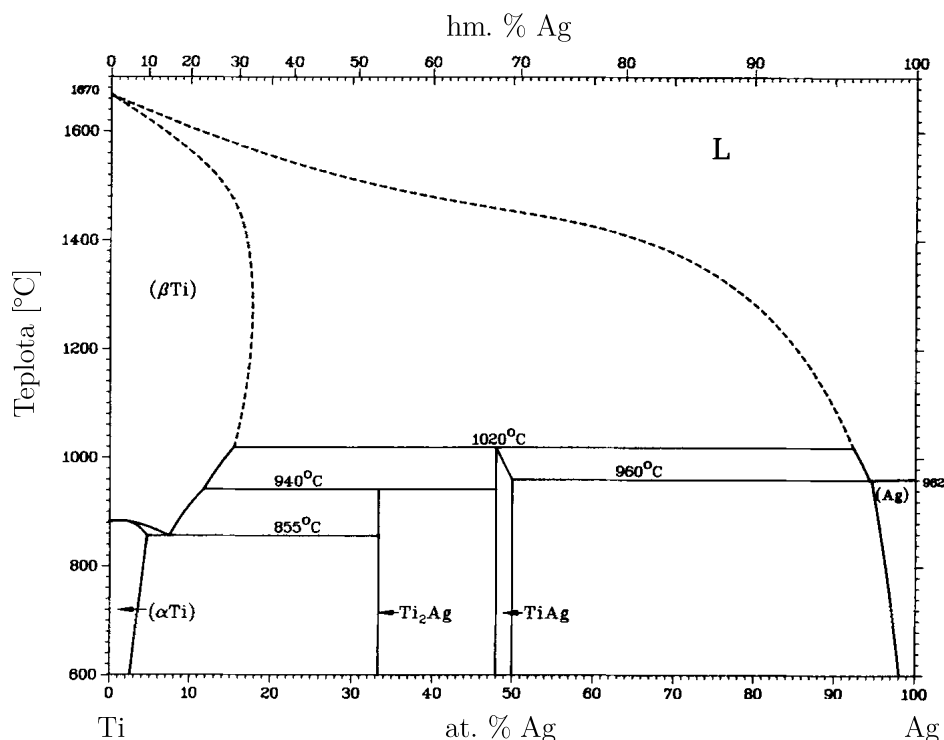
Přehledné srovnání několika experimentálních prací a teoretické konstrukce fázového diagramu systému Ti-Ag [Murray and Bhansali, 1983] poskytují např. experimentální studie [Li et al., 2005] a [Fu et al., 2005].

Tab. 2.1: Experimentální a vypočtená data třífázových rovnovážných bodů včetně typu přeměny systému Ti-Ag ("titan-stříbro") publikovaná v [Murray and Bhansali, 1983].

Fázová přeměna	Složení [at. % Ag]			Teplota [°C]	Typ přeměny
EXPERIMENTÁLNÍ DATA					
$(\beta\text{-Ti}) + \text{L} \rightleftharpoons \text{TiAg}$	15.5	~94	~48	1020 ± 5	peritektická
$(\beta\text{-Ti}) + \text{TiAg} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{Ag}$	~12	~48	33,3	940 ± 5	peritektoidní
$(\beta\text{-Ti}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ag}$	7,6	~4,7	33,3	855 ± 5	eutektoidní
$\text{L} \rightleftharpoons \text{TiAg} + (\text{Ag})$	~95	~50	~95	959 ± 1	eutektická
PŘEMĚNA ČISTÝCH SLOŽEK					
$(\beta\text{-Ti}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-Ti})$	0			882	kongruentní
$\text{L} \rightleftharpoons (\beta\text{-Ti})$	0			1670	kongruentní
$\text{L} \rightleftharpoons (\text{Ag})$	100			961,93	kongruentní
VYPOČTENÁ DATA					
$(\beta\text{-Ti}) + \text{L} \rightleftharpoons \text{TiAg}$	15.5	92,4	50	1019	peritektická
$(\beta\text{-Ti}) + \text{TiAg} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{Ag}$	11.8	50	33,3	941	peritektoidní
$(\beta\text{-Ti}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ag}$	7,5	4,6	33,3	856	eutektoidní
$\text{L} \rightleftharpoons \text{TiAg} + (\text{Ag})$	94,4	50	94,6	960	eutektická

Tab. 2.2: Mřížkové parametry některých fází systému Ti-Ag ("titan-stříbro") uvedené ve studii [Murray and Bhansali, 1983].

Fáze	Složení [at. % Ag]	Mřížkový parametr [nm]	
		<i>a</i>	<i>c</i>
$(\alpha\text{-Ti})$	0	0,2951	0,4685
	2,75	0,2945	0,4692
	6,6	0,29405	0,47007
Ti_2Ag	33,3	0,296	1,185
TiAg	50	0,290	0,815



Obr. 2.1: Rovnovázný (binární) diagram systému Ti-Ag ("titan-stříbro"); převzato z [Murray and Bhansali, 1983] (upraveno).

2.3 Difuze v systému Ti-Ag

Difuzí v systému Ti-Ag se zabývali autoři článku [Taguchi and Iijima, 1995], kteří experimentálně stanovovali difuzní koeficienty mědi, stříbra a zlata v α -titanu v rozmezí teplot 980 až 1120 K. Titanový vzorek byl polykrystalický, o velikosti zrna přibližně 1 mm, a s čistotou 99,7 %. Výsledný difuzní koeficient stříbra v α -titanu byl v daném teplotním rozsahu vyhodnocen jako Arrheniova závislost

$$D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})} = 6,5 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \quad (2.1)$$

Podobně autoři článku [Makuta et al., 1979] studovali difuzi titanu, vanadu, chromu a manganu ve stříbru. Polykrystalický stříbrný vzorek měl velikost zrn 2 až 7 mm a čistotu 99,999 %. V teplotním rozsahu 1051 až 1220 K byl stanoven difuzní koeficient titanu ve stříbru jako Arrheniova závislost

$$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Ag}} = (1,33^{+0,49}_{-0,36}) \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-(198 \pm 3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \quad (2.2)$$

Kapitola 3

Molekulární dynamika

Molekulární dynamika (MD) je simulační metoda na atomární úrovni, která nahlíží na atomy jako na hmotné kuličky. Jejím cílem je popsat vývoj takto aproximovaných částic prostřednictvím zákonů klasické mechaniky (pohybových rovnic) v „reálném“ čase. K popisu veškerých mezičásticových interakcí využívá MD empiricky stanovených mezičásticových potenciálů.

Atomární systém popíšeme polohovými vektory jednotlivých atomů \vec{r}_i , $i = 1, \dots, N$, kde N je celkový počet atomů systému. Těchto N vektorů ($3N$ čísel) zapisujeme úsporně jako \vec{r}^N . Vzájemné působení částic popíšeme meziatomovým potenciálem $U(\vec{r}^N)$, o kterém budeme dále předpokládat, že je spojitý a diferencovatelný. Potom můžeme vyjádřit sílu na i -tou částici pomocí gradientu potenciálu jako

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (3.1)$$

Podle druhého Newtonova pohybového zákona udělí síla \vec{f}_i částici zrychlení

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \equiv \ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (3.2)$$

Získali jsme tedy soustavu $3N$ obyčejných diferenciálních rovnic druhého řádu, jejíž řešením jsou *trajektorie* částic $\vec{r}_i(t)$ a rychlosti $\dot{\vec{r}}_i(t)$ [Nezbeda et al., 2003]. Aby byla soustava řešitelná, je nutné ji doplnit počátečními podmínkami, kterými obvykle jsou počáteční polohy $\vec{r}_i(t_0)$ a rychlosti $\dot{\vec{r}}_i(t_0)$ v počátečním čase $t = t_0$.

Řešení se provádí metodou konečných diferencí v diskretních časech $t = t_0 + kh$, kde k je nezáporné celé číslo a h je integrační krok.

3.1 Verletův algoritmus

Výhodným integračním algoritmem pro řešení soustavy (3.2) je *Verletův integrační algoritmus* [Verlet, 1967]. Provedme nejprve rozvoj polohového vektoru $\vec{r}_i(t \pm h)$ Taylorovou řadou se středem v bodě t . Dostaneme

$$\vec{r}_i(t + h) = \vec{r}_i(t) + \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t) h + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}(t) h^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \vec{r}_i}{\partial t^3}(t) h^3 + \mathcal{O}(h^4), \quad (3.3)$$

$$\vec{r}_i(t - h) = \vec{r}_i(t) - \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t) h + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}(t) h^2 - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \vec{r}_i}{\partial t^3}(t) h^3 + \mathcal{O}(h^4), \quad (3.4)$$

odkud sečtením obou rovnic a vyjádřením druhé derivace získáme

$$\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}(t) = \frac{\vec{r}_i(t-h) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t+h)}{h^2} + \mathcal{O}(h^2). \quad (3.5)$$

Zanedbáním chyby $\mathcal{O}(h^2)$ a dosazením do (3.2) dostaneme předpis

$$\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + h^2 \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i}, \quad (3.6)$$

který popisuje jaká je poloha i -té částice v čase $t+h$ na základě znalosti polohy v čase $t-h$ a polohy v čase t spolu se znalostí i -té síly v čase t .

Počáteční polohy v čase t_0 známe, musíme však ještě vyjádřit polohy částic v čase t_0-h . To lze provést rozvojem [Kolafa, 2015]

$$\vec{r}_i(t_0-h) = \vec{r}_i(t_0) - \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t_0) h + \frac{1}{2} \frac{\vec{f}_i(t_0)}{m_i} h^2 + \mathcal{O}(h^3), \quad (3.7)$$

ve kterém zanedbáme chybu $\mathcal{O}(h^3)$ a případně (s menší přesností) i třetí člen na pravé straně.

Rychlost i -té částice pak můžeme po provedení každého Verletova kroku stanovit pomocí centrální diference:

$$\dot{\vec{r}}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t+h) - \vec{r}_i(t-h)}{2h}. \quad (3.8)$$

Verletova metoda je jednou z tzv. *symplektických metod*. Pro ty je charakteristická časová ireverzibilita a skutečnost, že celková energie dynamického systému v čase neroste. Tedy záměnou $t \rightarrow -t$ a $h \rightarrow -h$ nedojde ke změně předpisu (3.6) a nedochází k celkovému nárůstu či poklesu celkové energie, ale pouze k náhodnému kolísání s přesností $\mathcal{O}(h^2)$. Problémem je, že rychlosti jsou dopočítávány až posléze, po provedení integračního kroku. Proto nelze integrovat rovnice obsahující na pravé straně rychlosti.

Tento nedostatek (a problém stanovení hodnoty $\vec{r}_i(t_0-h)$; obvykle $\vec{r}_i(-h)$) odstraňuje *Verletův algoritmus s rychlostmi* [Swope et al., 1982]. Začneme rozvojem rychlosti $\vec{v}_i(t+h)$ do Taylorovy řady se středem v t :

$$\vec{v}_i(t+h) = \vec{v}_i(t) + \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t}(t) h + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{v}_i}{\partial t^2}(t) h^2 + \mathcal{O}(h^3), \quad (3.9)$$

kde druhou derivaci nahradíme dopřednou diferencí pomocí zrychlení:

$$\frac{\partial^2 \vec{v}_i}{\partial t^2}(t) = \frac{\vec{a}_i(t+h) - \vec{a}_i(t)}{h} + \mathcal{O}(h). \quad (3.10)$$

S využitím $\vec{a}_i(t) = \dot{\vec{v}}_i(t)$ po úpravě získáme

$$\vec{v}_i(t+h) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{a}_i(t+h) + \vec{a}_i(t)}{2} h \quad (3.11)$$

a pro stanovení nové polohy vyjdeme z rozvoje (3.3):

$$\vec{r}_i(t+h) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) h + \frac{1}{2} \vec{a}_i(t) h^2. \quad (3.12)$$

3.2 Počáteční a okrajové podmínky

Aby bylo možné soustavu (3.2) řešit, je třeba ji doplnit počátečními podmínkami. Těmi v případě Verletova algoritmu s rychlostmi budou počáteční polohy $\vec{r}_i(t_0)$ a rychlosti $\vec{v}_i(t_0)$ v nějakém počátečním čase $t = t_0$ (zpravidla $t_0 = 0$). Původní Verletův algoritmus (3.6) tvoří trochu speciální případ, neboť nezadáme počáteční rychlosti, ale namísto nich přidáme k polohám $\vec{r}_i(t_0)$ ještě polohy $\vec{r}_i(t_0 - h)$. Ale ty nemají z fyzikálního pohledu žádné ospravedlnění.

Počáteční polohy $\vec{r}_i(t_0)$ jsou v případě simulací krystalických pevných látek jednoznačně určeny krystalovou mřížkou. Složitější je to však s počátečními rychlostmi $\vec{v}_i(t_0)$. Samozřejmě můžeme každému atomu zadat libovolnou rychlost (klidně i nulovou), nás ale bude zajímat spíše rozdělení rychlostí při dané teplotě systému.

Připomeňme nejprve několik základních pojmů z kinetické teorie plynů. *Vnitřní energie ideálního plynu*, který je jako celek v klidu, je rovna celkové kinetické energii všech jeho molekul. Pokud je plyn složen z N stejných jednoatomových molekul, je jeho celková kinetická energie [Černý et al., 2018]

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2, \quad (3.13)$$

kde m je hmotnost molekuly a v_i je velikost rychlosti i -té molekuly. *Střední kvadratická rychlost* v_k je taková rychlost, kterou by musely mít všechny molekuly plynu, aby jejich celková kinetická energie byla stejná jako skutečná kinetická energie celé soustavy:

$$N \frac{1}{2} m v_k^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2, \quad \text{odkud} \quad v_k = \sqrt{\langle v^2 \rangle}. \quad (3.14)$$

Střední kinetická energie jedné jednoatomové molekuly je rovna

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v_k^2. \quad (3.15)$$

V rovnovážném stavu připadá na každý stupeň volnosti makroskopické soustavy stejná střední hodnota energie $k_B T/2$. Tento princip se nazývá *ekvipartiční teorém*, tedy

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle = 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T. \quad (3.16)$$

Odtud je patrná *kinetická definice teploty* (pro 3 stupně volnosti)

$$T = \frac{2 \langle E_k \rangle}{3 k_B} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{3 k_B}. \quad (3.17)$$

Z této rovnice už by bylo možné nastavit počáteční rychlosti jednoduše tak, že by každé molekule byla přidělena náhodně orientovaná rychlost o stejné velikosti v_k tak, aby odpovídaly určité teplotě systému T . Rozdělení rychlostí molekul má ale tzv. *Maxwellovo rozložení*. Pro kartézskou složku rychlosti v_x je udáno hustotou pravděpodobnosti

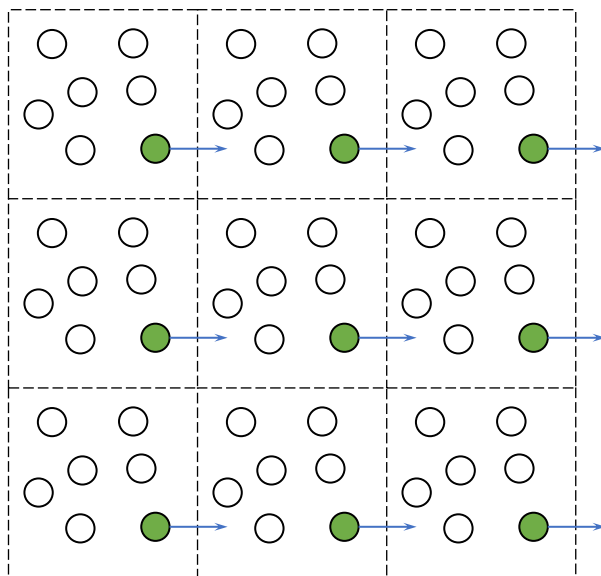
$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}}, \quad (3.18)$$

takže $f(v_x) dx$ vyjadřuje pravděpodobnost, že x -ová složka rychlosti molekuly leží v intervalu $(v_x, v_x + dv_x)$. V třírozměrném prostoru popíšme, s jakou pravděpodobností leží rychlost v v nekonečně tenké kulové vrstvě o poloměrech v a $v + dv$. Protože její objem je $4\pi v^2 dv$, bude hustota pravděpodobnosti

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (3.19)$$

Takové rozdělení je vhodné pro nastavení počátečních simulačních rychlostí, odpovídajících na makroskopické úrovni jisté teplotě T . Pro realizaci takové počáteční podmínky se používá náhodných generátorů. Ačkoliv tyto vztahy platí pro ideální plyn, lze je použít i pro kondenzované fáze.

V drtivé většině případů není na současných počítačích možné pomocí molekulární dynamiky simulovat systém v plné jeho velikosti. V takových případech nezbývá, než simulovat jen část původního systému tak, abychom co nejlépe zachovali jeho vlastnosti. Pokud nás nebude zajímat, co se děje na povrchu, budeme chtít provést simulaci na krychličce, „vyjmuté“ z původního systému, a to z místa dostatečně vzdáleného, které již není ovlivněno povrchem. V takovém případě se musíme vypořádat s nově vzniklou hranicí na vyjmutém simulovaném systému. Přesně pro takové situace jsou vhodné *periodické okrajové podmínky*. Jejich myšlenka je založena na tom, že onu krychličku obklopíme ze všech stran zcela identickými krychličkami, které se stejně časově vyvíjejí. Tímto způsobem docílíme konstantního množství částic v simulované oblasti, protože vyskočí-li z této oblasti nějaká částice pryč, vstoupí do ní z druhé strany totožná částice z oblasti zcela identické, obr. 3.1. Tímto způsobem si zachováme homogenitu, kterou bychom ztratili při volbě okrajových podmínek jako pevných, nepropustných stěn, neboť ty se chovají jako vnější pole.



Obr. 3.1: Schematické znázornění myšlenky periodických okrajových podmínek. Prostřední oblast je simulovaný systém, obklopený zcela identickými systémy. Zelený atom znázorňuje situaci opuštění simulované oblasti – totéž se stane ve všech ostatních identických oblastech a v důsledku toho do prostřední, simulované oblasti vstoupí stejný atom zpět z druhé strany.

3.3 Přejchod k makroskopickým vlastnostem pomocí statistické fyziky

Výše zmíněným postupem (MD) získáme napočítané hodnoty poloh a rychlostí atomů v jednotlivých časových krocích. Obvykle je ale cílem získat makroskopické (měřitelné) vlastnosti systému. Zde se využívá *statistické fyziky*; ta zkoumá vlastnosti a chování makroskopických termodynamických systémů složených z velkého počtu částic na základě jejich mikroskopických vlastností.

Mikroskopický stav systému N částic popíšeme polohami \vec{r} a hybnostmi \vec{p} . Okamžitý stav systému je dán vektorem

$$(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \equiv (\vec{r}^N, \vec{p}^N). \quad (3.20)$$

Prostor všech těchto vektorů vytváří *fázový prostor* a okamžitý stav systému se v něm zobrazí jediným bodem, tzv. *fázovým bodem*. V případě, že se v průběhu času mění stav systému, projeví se to změnou polohy fázového bodu, jehož opsanou dráhu ve fázovém prostoru nazýváme *fázovou trajektorií* [Kracík et al., 1976]. Množinu konfigurací systému (či množinu všech nezávislých identických systémů) s daným pravděpodobnostním rozdělením nazýváme *statistickým souborem*.

Pokud bychom znali hodnotu nějaké makroskopické (měřitelné) veličiny $X(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ ve všech možných konfiguracích systému (\vec{r}^N, \vec{p}^N) , jejichž pravděpodobnostní rozdělení je dané hustotou $\pi(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$, můžeme stanovit (statistickou) střední hodnotu této veličiny jako

$$\langle X \rangle = \int X(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \pi(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N. \quad (3.21)$$

Problémem je všechny tyto možné konfigurace (fázové body) najít. Molekulární dynamikou napočítáme jednu konkrétní fázovou trajektorii, takže by bylo vhodné stanovit střední hodnotu časovým průměrem (podél této trajektorie):

$$\bar{X} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} X(\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)) dt. \quad (3.22)$$

Nabízí se otázka, zda se obě střední hodnoty rovnají:

$$\langle X \rangle \stackrel{?}{=} \bar{X}. \quad (3.23)$$

Tato otázka se nazývá *ergodický problém* a my budeme předpokládat, že na ni můžeme odpovědět kladně. Druhým našim předpokladem bude, že délka simulačního času (buď „velmi krátká“ – řádově jednotky nanosekund) je dostatečně objektivní ke stanovení časového průměru.

Základní veličinou definující daný systém je v rámci statistické fyziky hamiltonián \mathcal{H} , který představuje celkovou energii systému a určuje hustotu pravděpodobnosti výskytu daného stavu. Předpokládáme-li, že interakční energie nezávisí na hybnostech, je hamiltonián dán vztahem

$$\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = K(\vec{p}^N) + U(\vec{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}^N), \quad (3.24)$$

kde K je celková kinetická energie systému, U je celková interakční energie (potenciál) systému a m_i je hmotnost i -té částice. Uvedme tři nejběžnější statistické soubory [Nezbeda et al., 2003]:

- **Mikrokanonický soubor NVE** je definován konstantním počtem částic N , konstantním objemem V a konstantní energií E . Všechny konfigurace tohoto souboru s energií E mají stejnou hustotu pravděpodobnosti výskytu

$$\pi(\vec{r}^N, \vec{p}^N; N, V, E) = \text{konst.} \times \delta(\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) - E), \quad (3.25)$$

kde δ je Diracova delta funkce normalizovaná konstantou.

- **Kanonický soubor NVT** je charakterizován konstantním počtem částic N , konstantním objemem V a konstantní teplotou T . Hustota pravděpodobnosti, že se systém nachází v konfiguraci (\vec{r}^N, \vec{p}^N) je

$$\pi(\vec{r}^N, \vec{p}^N; N, V, T) = \frac{\exp[-\beta\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)]}{\int \exp[-\beta\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)] d\vec{r}^N d\vec{p}^N}, \quad (3.26)$$

kde $\beta = 1/k_B T$.

- **Izobarický soubor NPT** je charakterizován konstantním počtem částic N , konstantním tlakem P a konstantní teplotou T . Hustota pravděpodobnosti, že se systém nachází v konfiguraci (\vec{r}^N, \vec{p}^N) je

$$\pi(\vec{r}^N, \vec{p}^N; N, P, T) = \frac{\exp\{-\beta[\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) + PV]\}}{\int \exp\{-\beta[\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) + PV]\} d\vec{r}^N d\vec{p}^N dV}. \quad (3.27)$$

3.4 Mezičásticové potenciály

Jak bylo zmíněno, molekulární dynamika popisuje vývoj atomárního systému zákony klasické mechaniky; hovoříme o *klasickém systému (modelu)* – souboru N částic, jež spolu interagují jistým meziatomovým potenciálem (silovým polem)¹. Protože používáme spojitě proměnné ve fyzikálním prostoru (souřadnice), popisujeme tedy *klasický spojitý systém*. V takovém případě budeme chtít nalézt vhodnou aproximaci celkové energie U . Budeme dále předpokládat, že na systém nepůsobí vnější pole a že do potenciálu U nevstupují energie vazeb, pak ho můžeme vyjádřit součtem členů n -částicových interakcí [Nezbeda et al., 2003]:

$$U(\vec{r}^N) = \sum_{i < j} u^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i < j < k} u^{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \sum_{i < j < k < l} u^{(4)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k, \vec{r}_l) + \dots \quad (3.28)$$

Zde $u^{(2)}$ je párová interakční energie izolované dvojice, $u^{(3)}$ interakční energie trojice bez párových příspěvků atd. Nejjednodušší volba, avšak mnohdy postačující, spočívá v zanedbání interakční energie trojice a všech vyšších n -částicových interakcí:

$$U(\vec{r}^N) = \sum_{i < j} u^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j). \quad (3.29)$$

Zbývá jenom najít vhodnou aproximaci párového potenciálu $u^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$.

¹Rozsáhlý přehled používaných meziatomových potenciálů uvádí [Lebeda, 2020].

3.4.1 Párové potenciály

Představme si nyní dvě samostatné bodové částice, jejichž vzájemná interakce závisí jen na vzdálenosti mezi nimi (r), a nezájmejme se o fyzikální podstatu této interakce. Párový potenciál

$$u^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = u^{(2)}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \equiv u(r_{ij}) \quad (3.30)$$

můžeme vyjádřit ve tvaru

$$u(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}, \quad (3.31)$$

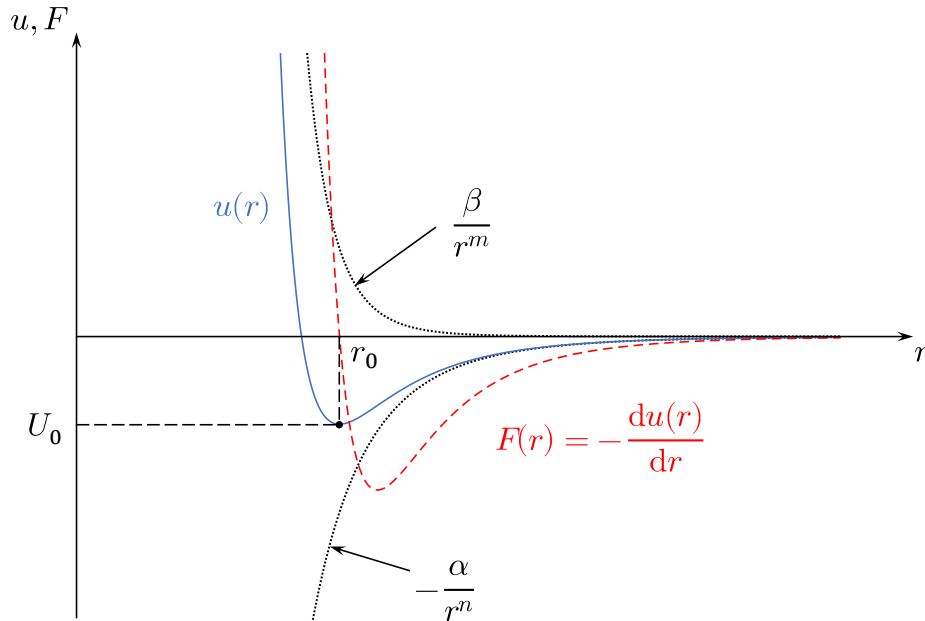
kde α , β , m , n jsou nějaké konstanty charakterizující vzájemnou interakci (obr. 3.2). První člen na pravé straně odpovídá energii přitažlivých (atraktivních) sil, druhý odpovídá silám odpuzivým (repulzivním). Sílu mezi těmito částicemi určíme jednoduše, jako záporně vzatou derivaci párového potenciálu [Dekker, 1966]:

$$F(r) = -\frac{du(r)}{dr} = -\frac{n\alpha}{r^{n+1}} + \frac{m\beta}{r^{m+1}}. \quad (3.32)$$

Aby mohla existovat stabilní konfigurace, požadujeme po funkci $u(r)$, aby v nějaké vzdálenosti $r = r_0$ nabyla svého minima ($u(r_0) = U_0$). Postačující podmínkou je

$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r_0} = 0 \quad \text{a} \quad \left. \frac{d^2u(r)}{dr^2} \right|_{r_0} > 0, \quad (3.33)$$

takže musí platit: $m > n$. Z takto voleného potenciálu je také patrné, že nulové energetické hladiny $u(r) = 0$ je dosaženo v $r \rightarrow \infty$.



Obr. 3.2: Modelové znázornění průběhu párového potenciálu $u(r)$, včetně jeho dvou členů: přitažlivé ($-\alpha/r^n$) a odpuzivé (β/r^m) energie interakce. Červeným (čárkovaným) průběhem je znázorněna síla mezi dvěma částicemi. V nulové hodnotě jejího průběhu (rovnovážná vzdálenost mezi částicemi r_0) se nachází minimum interakční energie U_0 .

V roce 1924 publikoval Lennard-Jones [Lennard-Jones, 1924] jednoduchý, velmi používaný párový potenciál

$$u_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.34)$$

kde ϵ udává hloubku potenciálové jámy a σ je vzdálenost, na které má potenciál nulovou hodnotu.

Jsou-li částice elektricky nabité, přidává se k interakčnímu potenciálu ještě coulombická interakce

$$u_{\text{Coul}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}, \quad (3.35)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua a q_1, q_2 jsou náboje částic.

3.4.2 Metoda zabudovaných atomů – EAM

Metodu zabudovaných atomů (EAM z angl. *embedded-atom method*) vyvinuli v roce 1983 Daw a Baskes [Daw and Baskes, 1984] speciálně pro aplikace na kovové materiály. Ty, vyznačující se kovovou vazbou, obsahují ve vlastním objemu volné (původně valenční) elektrony, které se od jednotlivých atomů uvolnily v průběhu kondenzace kovových par. Uvolněné valenční elektrony (tzv. *elektronový plyn*) se nyní mohou volně pohybovat po celém objemu a jsou společné pro všechny atomy, resp. kladné ionty. Skrze tento elektronový plyn se pak nepřímo ovlivňují všechny atomy navzájem a nikoli pouze párové dvojice či n -tice atomů, a právě vliv elektronového plynu na potenciální energie atomů metoda EAM zohledňuje. Samotní autoři ve své pozdější publikaci [Daw et al., 1993] prezentovali nevýhody párových potenciálů pro simulaci kovů na několika příkladech. Tak třeba podíl energie potřebné k vytvoření vakance a kohezní energie je při použití Lennard-Jonesova potenciálu 1:1, ovšem například u fcc kovů je tento poměr přibližně 0,35.

Myšlenka EAM je následující: Na každý atom v mřížce pevné látky budeme nahlížet jako na vloženou (zabudovnou) nečistotu a z jejího pohledu nazveme mřížku tvořenou zbylými atomy *hostitelem*. Představíme-li si tedy situaci před zabudováním této nečistoty (kterou však rozumíme stejný atom, z jakých je tvořen hostitel a nikoli nečistotu v pravém slova smyslu) do neobsazené mřížkové polohy hostitele, je elektronový plyn (charakterizovaný elektronovou hustotou) rozmístěn všude, včetně samotné neobsazené polohy. Při zabudování tohoto (i -tého) atomu dojde k jeho interakci s elektronovým plynem zprostředkovaným všemi atomy hostitele, čímž získá tzv. *zabudovávací energii* danou funkcí F_i elektronové hustoty hostitele $\rho_h(\vec{r}_i) = \rho_{h,i}$. Potenciální energie vloženého atomu bude potom dána kombinací zabudovávací energie a krátkodosahové repulzivní párové interakce $\phi_{ij}(r_{ij})$ tohoto i -tého (zabudovávaného) atomu a jeho j -tého souseda, takže celková potenciální energie systému bude dána vztahem

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi_{ij}(r_{ij}). \quad (3.36)$$

Daw a Baskes navrhli, že by elektronová hustota v místě i mohla být jednoduše aproximována jako součet atomových elektronových hustot hostitelských atomů (ρ^a):

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(r_{ij}). \quad (3.37)$$

Hustota ρ_j^a je tedy příspěvek elektronové hustoty v místě i -tého (zabudovaného) atomu, od j -tého (hostitelského) atomu, přičemž je funkcí vzdálenosti r_{ij} . V mnoha typech repulzivních párových potenciálů je známo, že ϕ_{ij} je roven geometrickému průměru ϕ_{ii} a ϕ_{jj} , takže pro ϕ_{ij} můžeme ekvivalentně zapsat

$$\phi_{ij}(r) = \frac{Z_i(r)Z_j(r)}{r} \quad (3.38)$$

jakožto repulzivní elektrostatickou interakci danou vzdáleností r a efektivními kladnými náboji $Z_i(r)$ a $Z_j(r)$.

Daw a Baskes se v jejich původním článku [Daw and Baskes, 1984] pokoušeli vypočítat některé vlastnosti niklu a palladia pomocí funkcionálu zabudovávací energie $F(\rho)$ a efektivních nábojů $Z(r)$ fitovaných kubickým splinem na rovnovážné objemové vlastnosti těchto kovů. Ačkoli bylo z výsledků práce patrné, že EAM překonává omezení párových potenciálů, funkcionál $F(\rho)$ poskytoval dobré výsledky pouze v situacích málo odlišných od rovnovážné elektronové hustoty ρ_0 . Tento nedostatek prakticky odstranil S. M. Foiles [Foiles, 1985] použitím stavové rovnice expandovaných nebo stlačených kovů ve tvaru univerzální Roseovy funkce [Rose et al., 1984].

3.4.3 Modifikovaná metoda zabudovaných atomů – MEAM

Modifikovaná metoda zabudovaných atomů (MEAM z angl. *modified embedded-atom method*) doplňuje původní EAM o možnost charakterizovat směrovou závislost vazeb vhodnou úpravou elektronové hustoty. První takto modifikovanou funkci elektronové hustoty použil M. I. Baskes [Baskes, 1987] při studiu smykových vlastností křemíku. Baskesem použitá elektronová hustota měla tvar

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}) - a \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq i}} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jik}) \rho_j^a(r_{ij}) \rho_k^a(r_{ik}), \quad (3.39)$$

kde r_{ij} je jako dříve vzdálenost i -tého a j -tého atomu, θ_{jik} je úhel svíraný atomy j , i a k a a je konstanta, kterou je třeba fitovat na modul torze (horní index a elektronových hustot zde má nadále původní význam, totiž, že se jedná o elektronovu hustotu jednoho atomu). Závislost atomové elektronové hustoty $\rho^a(r)$ na vzdálenosti r zde použil ve tvaru

$$\rho_j^a(r) = \left(\frac{r}{r_1} \right)^4 e^{-a(r-r_1)}, \quad (3.40)$$

kde r_1 je vzdálenost prvních nejbližších sousedů a funkcionál zabudovávací energie ve tvaru

$$F(\rho_h) = AE_0 \frac{\rho_h}{\rho_{h_0}} \ln \left(\frac{\rho_h}{\rho_{h_0}} \right), \quad (3.41)$$

kde A je parametr, E_0 celková volná energie a ρ_{h_0} celková rovnovážná elektronová hustota.

Následný vývoj modifikované metody zabudovaných atomů zachycuje posloupnost článků [Baskes, 1992], [Baskes, 1997] a [Baskes, 1999]. Na tomto místě uvedme úplný postup stanovení celkové potenciální energie v každém časovém kroku simulace molekulární dynamikou tak, jak je tato metoda dnes implementována např. v kódu LAMMPS. Vyjdeme tedy ze známých poloh každého i -tého atomu a jeho j -tých nejbližších sousedů:

- I. Atomové elektronové hustoty j -tých nejbližších sousedů vyhodnotíme pro každý z nich čtyřmi vztahy (pro $h = 0, 1, 2, 3$):

$$\rho^{a(h)}(r) = \exp \left[-\beta^h \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right], \quad (3.42)$$

kde $\beta^0, \beta^1, \beta^2$ a β^3 jsou fitovací parametry a r_0 je rovnovážná vzdálenost.

- II. Na základě atomových elektronových hustot (3.42) stanovíme příspěvky celkové uniformní elektronové hustoty hostitele $\bar{\rho}_{h,i}$ v místě i -tého atomu vztahy:

$$(\rho_i^0)^2 = \left[\sum_{j(\neq i)} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \right]^2, \quad (3.43)$$

$$(\rho_i^1)^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j(\neq i)} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \right]^2, \quad (3.44)$$

$$(\rho_i^2)^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j(\neq i)} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^2} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j(\neq i)} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2, \quad (3.45)$$

$$(\rho_i^3)^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j(\neq i)} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma}}{r_{ij}^3} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[\sum_{j(\neq i)} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2, \quad (3.46)$$

kde ρ_i^0 je sféricky symetrická část a $\rho_i^1, \rho_i^2, \rho_i^3$ jsou směrově závislé. r_{ij}^{α} označuje α -ovou složku vektoru \vec{r}_{ij} ; stejně tak r_{ij}^{β} a r_{ij}^{γ} .

- III. Kombinací výše zmíněných vztahů stanovíme celkovou elektronovou hustotu v místě i -tého atomu jako:

$$\bar{\rho}_{h,i} = \rho_i^0 \frac{2}{1 + \exp(-\Gamma)}, \quad \Gamma = \sum_{h=1}^3 t^h \left(\frac{\rho_i^h}{\rho_i^0} \right)^2, \quad (3.47)$$

kde t^1, t^2 a t^3 jsou fitovací parametry.

- IV. Funkcionál zabudovací energie v místě i -tého atomu stanovíme jako:

$$F(\bar{\rho}_{h,i}) = AE_c \frac{\bar{\rho}_{h,i}}{\bar{\rho}_{h_0}} \ln \left(\frac{\bar{\rho}_{h,i}}{\bar{\rho}_{h_0}} \right), \quad (3.48)$$

kde A je fitovací parametr, E_c rovnovážná kohezní energie a $\bar{\rho}_{h_0}$ je rovnovážná elektronová hustota.

- V. Z právě stanoveného funkcionálu (3.48) stanovíme párové interakce i -tého atomu a j -tých sousedů vztahem

$$\phi(r) = \frac{2}{Z_1} [E^u(r) - F(\bar{\rho}_h(r))], \quad (3.49)$$

$$E^u(r) = -E_c (1 + a^* + da^{*3}) e^{-a^*}, \quad (3.50)$$

$$a^* = \alpha \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right), \quad \alpha = \left(\frac{9B\Omega}{E_c} \right)^{1/2},$$

kde Z_1 je počet prvních nejbližších sousedů, d modelový parametr, B rovnovážný modul objemové pružnosti a Ω je rovnovážný atomový objem.

VI. Stanovíme celkovou potenciální energii:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(r_{ij}) \right]. \quad (3.51)$$

V tomto postupu vztah pro párový potenciál (3.49) by získán porovnáním potenciální energie i -tého atomu a Roseovy stavové rovnice (3.50):

$$E_{\text{tot},i}(r) = F_i(\bar{\rho}_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi(r_{ij}) = E^u(r). \quad (3.52)$$

Pokud bychom chtěli aplikovat metodu MEAM na binární systém tvořený atomy A a atomy B, je třeba doplnit potenciální energii o párovou interakci A-B, kterou získáme opět z energie $E^u(r)$:

$$E_{\text{AB}}^u(r) = \frac{1}{2} [F_A(\bar{\rho}_{h,A}) + F_B(\bar{\rho}_{h,B}) + \phi_{\text{AB}}(r)], \quad (3.53)$$

kde $F_A(\bar{\rho}_{h,A})$ a $F_B(\bar{\rho}_{h,B})$ jsou příslušné funkcionály zabudovávací energie atomům A a B.

Zbývá ještě zajistit, aby docházelo k interakci pouze s prvními nejbližšími sousedy. K tomu se používá tzv. *stínící funkce*, jejíž použití je založeno na představě, že atom umístěný mezi dalšími dvěma atomy tlumí (stíní) jejich interakci. Buď tedy S_{ik} stínící funkce, která kvantifikuje stínění mezi atomy i a k od všech ostatních atomů v prostoru, j . Touto funkcí pak jednoduše přenásobíme atomové elektronové hustoty a párové potenciály. Je definovaná tak, že $S_{ik} = 1$, není-li interakce mezi dvěma atomy i a k zastíněna žádným jiným atomem a $S_{ik} = 0$, je-li zastíněna zcela. Stínící funkce závisí na všech ostatních atomech systému:

$$S_{ik} = \prod_{j \neq i,k} S_{ijk}, \quad (3.54)$$

kde S_{ijk} se stanovuje z jednoduché geometrické konstrukce. Sestrojíme elipsu (obr. 3.3) spojující atomy i , j a k tak, že její vedlejší poloosa bude tvořena spojnicí atomů i a k . Její předpis bude

$$x^2 + \frac{1}{C} y^2 = \left(\frac{1}{2} r_{ik} \right)^2, \quad (3.55)$$

kde pro parametr C platí

$$C = \frac{2(X_{ij} + X_{jk}) - (X_{ij} - X_{jk})^2 - 1}{1 - (X_{ij} - X_{jk})^2}, \quad (3.56)$$

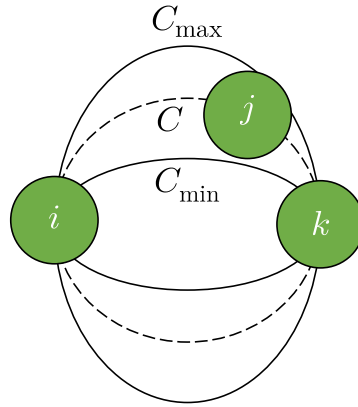
ve kterém jsou $X_{ij} = (r_{ij}/r_{ik})^2$ a $X_{jk} = (r_{jk}/r_{ik})^2$. Stínící faktor S_{ijk} pak definujeme jako hladkou funkci f_C :

$$S_{ijk} = f_C \left(\frac{C - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} \right), \quad (3.57)$$

kde C_{\min} a C_{\max} jsou mezní hodnoty C . Hladká funkce $f_C(x)$ má tvar:

$$f_C(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 1, \\ [1 - (1 - x)^4]^2 & 0 < x < 1, \\ 0 & x \leq 0. \end{cases} \quad (3.58)$$

Je tedy patrné, že bude-li $C < C_{\min}$, nabude stínící faktor S_{ijk} hodnoty 0 a dojde k úplnému zastínění, a naopak, pokud $C > C_{\max}$, stínící faktor S_{ijk} bude roven 1 a k žádnému zastínění nedojde. Konečně, pokud $C_{\min} < C < C_{\max}$, dojde k částečnému zastínění.



Obr. 3.3: Schéma geometrické konstrukce stínícího faktoru S_{ijk} . Zobrazena je situace částečného zastínění interakce mezi atomy i a k atomem j , při které platí pro parametr elipsy C , jejíž vedlejší poloosa tvoří spojnici atomu i a k a na které všechny atomy leží: $C_{\min} < C < C_{\max}$. V případě, že $C > C_{\max}$, k zastínění nedojde a pokud $C < C_{\min}$, je interakce plně zastíněna.

Modifikovaná metoda zabudovaných atomů dokáže reprodukovat fyzikální vlastnosti mnoha kovů jako hcp, fcc, bcc nebo třeba diamantu, avšak stále má několik kritických problémů. Aplikací atomistických simulací na mnoho bcc kovů se ukázalo, že povrchová energie v rovině (111) vychází menší než v rovině (100), což je v rozporu s experimentálními daty. Navíc některé bcc kovy (Fe, Cr, Mo, ...) přecházejí v průběhu simulace do jiných – stabilnějších – struktur s naprosto odlišnými elastickými vlastnostmi. Doposud jsme v souvislosti se zabudovaným atomem zohledňovali pouze jeho první nejbližší sousedy, jenomže např. u zmiňovaných bcc kovů jsou druzí nejbližší sousedé umístěni pouze o 15 % dále než první nejbližší sousedé. Proto byla autory Lee a Baskesem [Lee and Baskes, 2000] formulována modifikace původní MEAM metody se zohledněním interakcí i s druhými nejbližšími sousedy, tzv. *modifikovaná metoda zabudovaných atomů s druhými nejbližšími sousedy* (z angl. second nearest-neighbor modified embedded-atom method), značená 2NN-MEAM. Potenciální energie jednoho atomu je se zohledněním i druhých nejbližších sousedů

$$E^u(r) = F(\bar{\rho}_{h,i}) + \frac{Z_1}{2}\phi(r) + \frac{Z_2 S}{2}\phi(a \cdot r), \quad (3.59)$$

kde Z_1 a Z_2 jsou počty prvních a druhých nejbližších sousedů, S je zastíňující funkce a a je poměr vzdáleností druhého a prvního nejbližšího souseda. Výpočet $E^u(r)$ je stejný

jako v původní MEAM metodě. Zavedením nového párového potenciálu, $\psi(r)$, můžeme rovnici (3.59) zapsat jako

$$E^u(r) = F(\bar{\rho}_{h,i}) + \frac{Z_1}{2}\psi(r), \quad (3.60)$$

kde

$$\psi(r) = \phi(r) + \frac{Z_2 S}{Z_1}\phi(a \cdot r). \quad (3.61)$$

Z rovnice (3.60) můžeme nyní stanovit $\psi(r)$ a potenciál $\phi(r)$ poté získáme z rovnice

$$\phi(r) = \psi(r) + \sum_{n=1} (-1)^n \left(\frac{Z_2 S}{Z_1} \right)^n \psi(a^n \cdot r). \quad (3.62)$$

Kapitola 4

Cíle práce

Problematika difuze komponentních složek v systému Ti-Ag není dostatečně řešena experimentálně ani pomocí teoretických predikcí, jak dokládá provedená rešerše. Publikované teplotní závislosti difuzního koeficientu Ag v α -Ti [Taguchi and Iijima, 1995] a Ti v Ag [Makuta et al., 1979] byly stanoveny na základě experimentů v polykrystalech a neposkytují tak informace o směrové závislosti krystalové struktury. Z provedeného rozboru dostupné literatury se tak ukazuje být aktuální se touto problematikou zabývat.

Cílem práce je studium teplotní závislosti difuzního koeficientu v α -Ti pomocí molekulární dynamiky. Dílčí cíle se zaměřují na následující aspekty:

- Navržení uspořádání simulovaného systému, ze kterého by bylo vhodnou metodou možné stanovit difuzní koeficient stříbra v α -titanu (resp. titanu ve stříbru).
- Zpracování dat a vyhodnocení teplotní závislosti difuzního koeficientu, včetně aktivační energie a předexponenciálního faktoru.
- Zhodnocení použitelnosti zvoleného přístupu při simulaci a verifikace výsledků s dostupnými experimentálními daty.

Kapitola 5

Simulace difuze stříbra v titanu molekulární dynamikou

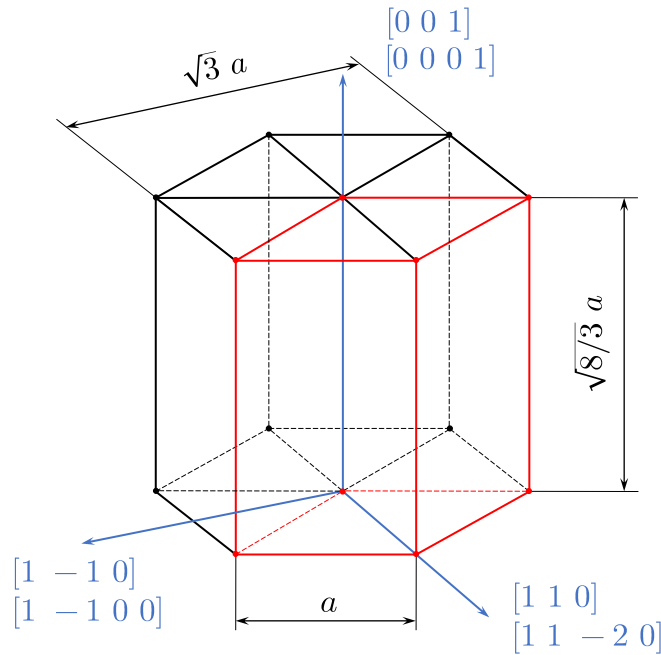
V této práci jsou na systém Ti-Ag použity dva přístupy, kterými lze simulovat difuze. V prvním případě je snahou přiblížit se simulací teoretickému modelu páru nekonečných médií podobně, jako to provedli C. Li a kol. [Li et al., 2014] v případě systému Al-Cu a J. Syarif a kol. [Syarif et al., 2021] u systému Al-Fe. Protože hexagonální struktura α -titanové modifikace má obecně v různých směrech různé difuzní koeficienty, je proto difuze studována ve třech volených ortogonálních krystalografických směrech (jejich volba je znázorněna na obr. 5.1). Na tomto modelu je rovněž stanovován difuzní koeficient ze směrnice MSD a to konkrétně na vybraných tenkých vrstvách atomů stříbra a titanu bezprostředně u rozhraní obou médií, neboť u nich lze předpokládat, že dojde k jejich prodifundování do média druhého. Zde je třeba poznamenat, že počáteční velmi strmý koncentrační spád bude pravděpodobně značně nadhodnocovat difuzní koeficienty a vyhodnocení z tohoto důvodu bylo provedeno až po určitém (ideálně však nekonečně velkém) čase. V druhém případě je cílem simulovat slitinu α -Ti o malém procentuálním obsahu stříbra. Náhodně rozmístěné atomy stříbra v titanové matici zaručí nepřítomnost koncentračního spádu, a nemůže tedy dojít v tomto smyslu ke zkreslení jejich nahodilého pohybu vyhodnoceného opět prostřednictvím MSD. Všechny simulace jsou prováděny při teplotách 800, 700, 600 a 500 °C. Maximální teplota 800 °C je volena s ohledem na teplotu alotropické přeměny titanu, 882 °C, při které přechází z hexagonální struktury (α -Ti) do kubické prostorově centrované mřížky (β -Ti).

Protože velikosti atomů titanu a stříbra jsou přibližně stejně velké (podle reference [Clementi et al., 1967] je atomový poloměr titanu 1,56 Å a stříbra 1,65 Å), lze se domnívat, že dominantním difuzním mechanismem bude mechanismus vakanční. Při žádné ze simulací nebyl vytvořen systém o více než 30 000 atomech a simulace probíhaly maximálně při teplotě 800 °C (1073,15 K). Rovnovážný počet vakancí lze pro tyto parametry určit přibližným vztahem [Kittel, 1985]

$$n = N e^{-\frac{E_v}{k_B T}} = 30\,000 \cdot e^{-\frac{1,55 \text{ eV}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1073,15 \text{ K}}} \doteq 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ vakancí.} \quad (5.1)$$

V tomto vztahu je $E_v = 1,55 \text{ eV}$ [Medasani et al., 2015] aktivační energie tvorby vakance v titanu. Protože počet vakancí teoreticky vychází menší než 1, byly krystalové mřížky na počátku simulací vygenerovány bez vakancí.

Všechny simulace byly provedeny v kódu LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [Thompson et al., 2022]. Jedná se o široce rozšířený, otevřený zdrojový kód, určený pro částicové modelování materiálů v délkových škálách od atomárních až po kontinuum, přičemž poskytuje široký výběr modelů interakcí částic pro různé materiály. V druhé fázi simulací je struktura α -titanové slitiny vytvořena pomocí nástroje AtomsK [Hirel, 2015], který je zaměřen na tvorbu atomárních systémů pro klasické atomistické či ab initio výpočty. Následné vizualizace simulací jsou provedeny ve 3D vizualizačním nástroji OVITO [Stukowski, 2010], určenému ke zpracovávání dat získaných metodami molekulární dynamiky nebo Monte Carlo.



Obr. 5.1: Schematicky znázorněná hexagonální struktura s jejími rozměry vyjádřenými v násobcích mřížkového parametru a . Červeně je vytažena základní buňka hexagonálního krystalu a modře jsou zobrazeny směry, ve kterých bude studována difuze s jejich krystalografickými popisy. Protože LAMMPS používá značení $[hkl]$ a AtomsK $[hkil]$, jsou zde uvedeny obě varianty.

5.1 Nastavení

Na základě provedené rešerše používaných mezitomových potenciálů se optimální volbou zdá být 2NN-MEAM potenciál. Celková potenciální energie binárního systému Ti-Ag je tedy počítána jako

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \left\{ F_i(\bar{\rho}_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} S_{ij} \phi_{ij}(r_{ij}) \right\} \quad (5.2)$$

a parametry použitého potenciálu jsou převzaty z článku [Lenzi et al., 2021] (viz tab. 5.1 a tab. 5.2). V. Lenzi a kol. použili 2NN-MEAM potenciál systému Ti-Ag, který byl navržen speciálně pro povrchové vlastnosti [Zhou et al., 2017], a zkombovali ho s 2NN-MEAM potenciálem systému TiN [Sangiovanni et al., 2015] a Mieho [Mie, 1903] popisem interakcí

N-Ag k simulacím difuze stříbra v TiN molekulární dynamikou. Simulace prováděli rovněž v kódu LAMMPS a k jejich článku přiložili parametry 2NN-MEAM potenciálu v podobě souborů `TiAg.library` a `TiAg.meam`, které budou přiloženy i k této práci.

Tab. 5.1: Parametry 2NN-MEAM potenciálu pro hcp Ti a fcc Ag.

	a_{lat} [Å]	E_c [eV]	r_0 [Å]	C_{min}	C_{max}	A	d	α
Ti	2,92	4,87	2,92	1,00	1,44	0,66	0,00	4,7294
Ag	4,08	2,85	2,88	1,38	2,80	1,06	0,05	5,89222008

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$\beta^{(3)}$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$
Ti	2,70	1,00	3,00	1,00	6,80	-2,00	-12,00
Ag	4,456	2,2	6,0	2,2	5,54097609	2,45015783	1,28843988

Tab. 5.2: Parametry 2NN-MEAM potenciálu pro systém Ti-Ag.

	$\rho_0^{\text{Ag}}/\rho_0^{\text{Ti}}$	E_c [eV]	r_0 [Å]	α
TiAg	1/1	3,80	2,875	5,05

C_{min} (Ag-Ag-Ti)	0,67
C_{max} (Ag-Ag-Ti)	2,39
C_{min} (Ag-Ti-Ag)	0,30
C_{max} (Ag-Ti-Ag)	2,15
C_{min} (Ti-Ag-Ti)	1,44
C_{max} (Ti-Ag-Ti)	2,80
C_{min} (Ag-Ti-Ti)	0,37
C_{max} (Ag-Ti-Ti)	0,54

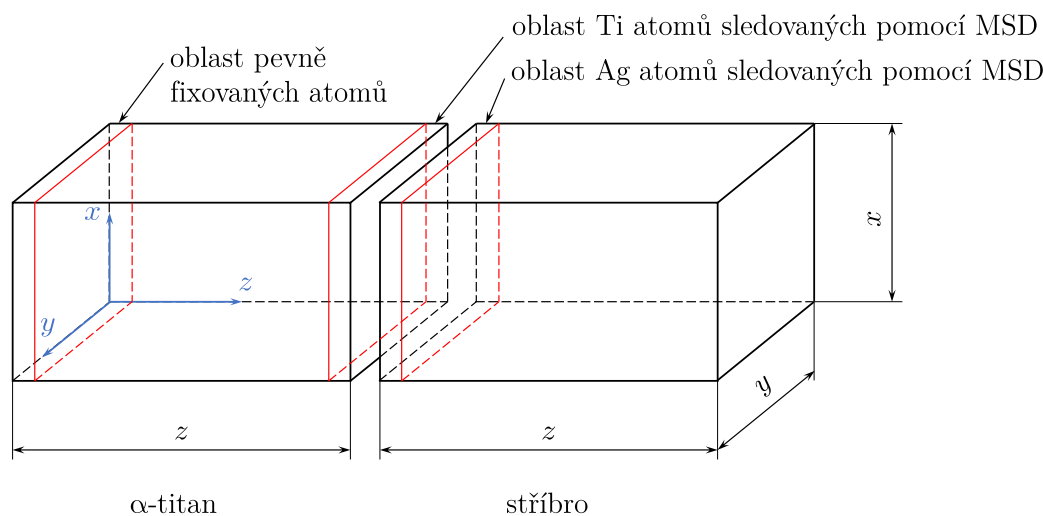
Reálné difuzní experimenty zpravidla probíhají při dané teplotě a tlaku (atmosferickém či sníženém ve vakuové aparatuře), proto je jako statistický soubor použit NPT. Volba časového kroku bývá v molekulární dynamice obtížná a často se provádí pouze metodou „pokus-omyl“. Obecně se ale dá říct, že časový krok by měl být alespoň o řád menší než nejmenší časové škály v simulovaném systému [Kim, 2014]. Je známo, že v modelu nekonečného lineárního řetězce stejných atomů pevné látky může postupovat maximální frekvence přibližně: $\nu_{\text{max}} \simeq 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [Dekker, 1966]. Časové škály v elektronových obalech atomů jsou sice ještě kratší, avšak elektronové obaly molekulární dynamika zanedbává. Na základě této skutečnosti a zkušeností získaných např. v [Li et al., 2014] je časový krok nastaven jako 0,002 ps. Všechny volené teploty jsou udržovány pomocí Noséova-Hooverova termostatu [Nosé, 1984, Hoover, 1985] s tlumením 0,2. Jelikož v tuto chvíli nejsou známy tlakové podmínky, za jakých by by mohl být proveden experiment, je tlak nastaven na hodnotu 1 bar, na které je udržován Noséovým-Hooverovým barostatem s tlumením 1. Ve všech třech směrech x , y a z jsou použity periodické okrajové podmínky. Pohybové rovnice jsou integrovány Verletovým algoritmem s rychlostmi. Základní nastavení simulací je souhrnně sepsáno v tab. 5.3.

Tab. 5.3: Základní nastavení simulací.

Nastavení	Realizace
meziatomový potenciál	2NN-MEAM [Lenzi et al., 2021]
statistický soubor	NPT
časový krok	0,002 ps
teplota	500, 600, 700, 800 °C
termostat	Nosé-Hoover; tlumení: 0,2
tlak	1 bar
barostat	Nosé-Hoover; tlumení: 1
okrajové podmínky	periodické

5.2 Simulace difuze v páru nekonečných médií

Geometrie uspořádání simulovaného modelu páru nekonečných médií je schematicky znázorněna na obr. 5.2. Sestává se ze dvou krystalových struktur – α -titanu a stříbra, mezi kterými je na počátku simulace vytvořena mezera široká 1 Å. V každém z těchto dvou médií je vytvořena oblast, na jejichž atomech je vyhodnocováno střední kvadratické posunutí v průběhu difuze do média druhého. Na druhé straně titanové struktury od rozhraní se stříbrem je pak ještě vybrána oblast, jejíž atomy jsou pevně fixovány v prostoru, aby nedocházelo k nežádoucím translacím celého systému. Na tomto difuzním



Obr. 5.2: Schéma modelu páru nekonečných médií tvořeným α -titanem a stříbrem. Znázorněn je souřadný systém, v jehož z -ové souřadnici je studována difuze, všechny důležité rozměry a oblasti. Pevně fixované atomy zabraňují nežádoucím translacím systému v prostoru.

páru je sledována difuze ve směru z -ové osy souřadného systému, se kterou jsou postupně ztotožněny volené krystalografické směry α -titanové struktury (obr. 5.1), čímž je zaručena jednorozměrná difuze stříbra v α -titanové matici vždy v jednom ze třech ortogonálních směrů. Realizace je zaznamenána v tab. 5.4, kde je také uveden krystalografický směr, ve kterém difuze stříbra probíhá. Protože difuze stříbra do titanu probíhá v záporném smyslu z -ové souřadnice, probíhá tím také v opačném krystalografickém směru, než jaký

Tab. 5.4: Ztotožnění volených krystalografických směrů α -titanu (obr. 5.1) se souřadnými osami zavedenými v modelu páru nekonečných médií (obr. 5.2). Směr difuze stříbra v α -titanu je vždy v záporném smyslu osy z .

1. orientace		2. orientace		3. orientace	
osa	směr	osa	směr	osa	směr
x	[1 -1 0]	x	[1 1 0]	x	[0 0 1]
y	[1 1 0]	y	[0 0 1]	y	[1 -1 0]
z	[0 0 1]	z	[1 -1 0]	z	[1 1 0]
směr difuze [0 0 -1]		směr difuze [-1 1 0]		směr difuze [-1 -1 0]	

je s touto osou ztotožněn. Vzhledem k tomu, že fcc mřížka stříbra má difuzní koeficienty ve svých krystalografických osách stejné, má v simulacích pokaždé nastavenou stejnou orientaci: osa x je ztotožněna se směrem [1 0 0], y se směrem [0 1 0] a z se směrem [0 0 1]. Od povrchové roviny stříbra, jež je naproti rozhraní obou médií, je oddálena stěna realizující periodickou okrajovou podmínku, aby nedocházelo k interakcím stříbrných atomů s pevně fixovanými titanovými atomy na druhé straně boxu. Samotné rozměry této simulované úlohy jsou uvedeny v tab. 5.5. Rozměr x a y je pro všechny orientace 55 Å; rozměr z je pak volen jako kompromis, aby při různých orientacích měl celý systém podobný celkový počet atomů a aby byla tato hodnota celočíselným násobkem rozměru základní buňky (viz obr. 5.1). V tab. 5.6 jsou uvedeny celkové počty vygenerovaných atomů v kódu LAMMPS,

Tab. 5.5: Rozměry simulovaného modelu páru nekonečných médií (obr. 5.2) pro tři různé orientace dle tab. 5.4.

1. orientace		2. orientace		3. orientace	
rozměr	hodnota	rozměr	hodnota	rozměr	hodnota
x	55 Å	x	55 Å	x	55 Å
y	55 Å	y	55 Å	y	55 Å
z	~ 71,5 Å	z	~ 70,8 Å	z	~ 70,1 Å

počty atomů, na kterých je sledováno střední kvadratické posunutí a také počty atomů, které jsou pevně fixovány v prostoru. Na simulované úloze je při teplotě 1 K po dobu 200

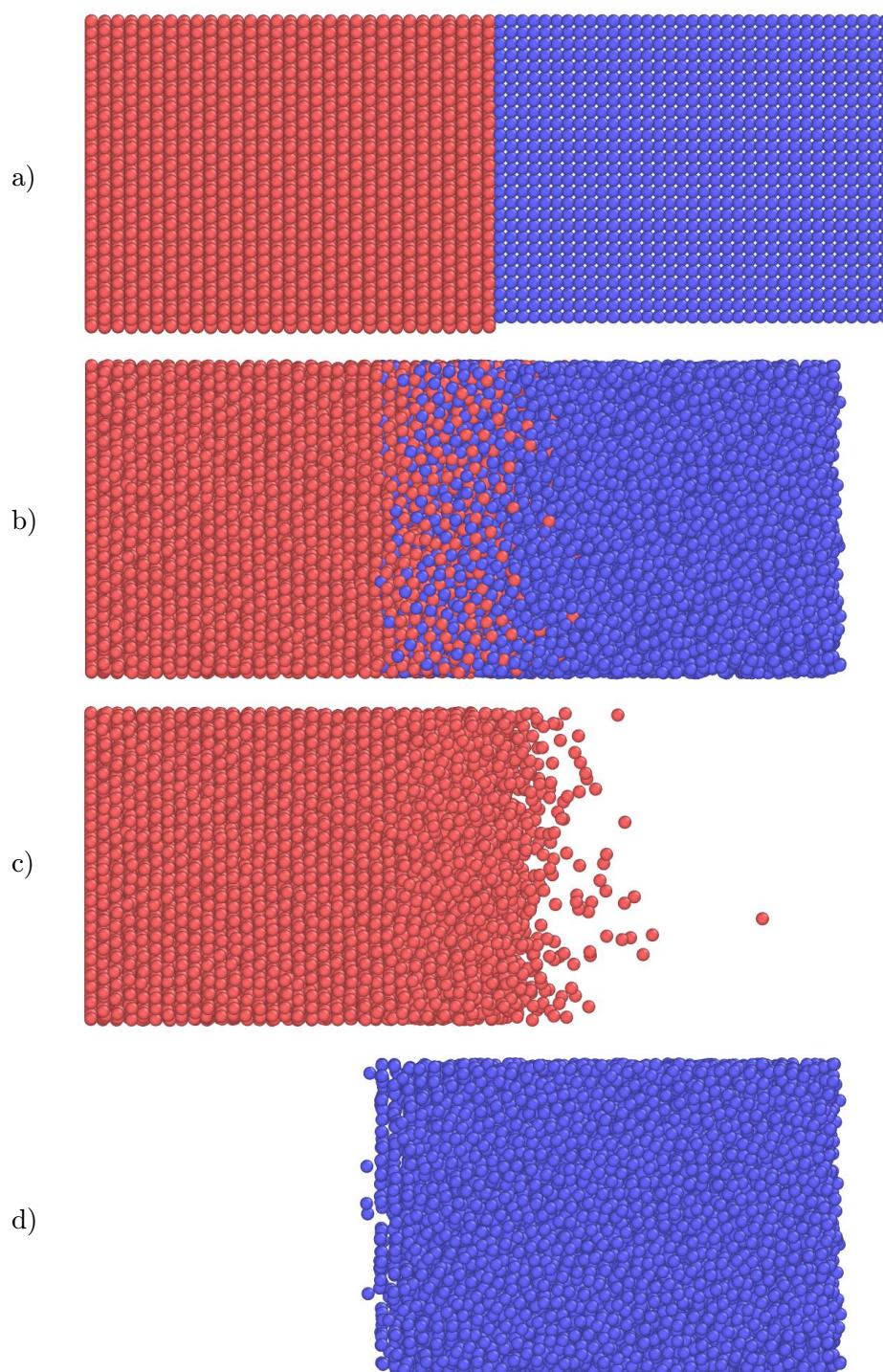
Tab. 5.6: Vygenerované počty atomů α -titanu a stříbra v každé ze třech orientací α -titanu (tab. 5.4). (celk.) označuje celkový počet atomů příslušného prvku, (MSD) atomy příslušného prvku, na kterých je vyhodnocováno střední kvadratické posunutí a (fix.) označuje atomy fixované v prostoru.

1. orientace		2. orientace		3. orientace	
typ atomů	počet	typ atomů	počet	typ atomů	počet
Ti (celk.)	12 709	Ti (celk.)	12 672	Ti (celk.)	12 540
Ag (celk.)	12 758	Ag (celk.)	12 393	Ag (celk.)	12 757
Ti (MSD)	409	Ti (MSD)	360	Ti (MSD)	348
Ag (MSD)	365	Ag (MSD)	365	Ag (MSD)	365
Ti (fix.)	409	Ti (fix.)	384	Ti (fix.)	372

ps (100 000 iterací) prováděna ekvilibrace, po které začne být systém ohříván na požadovanou teplotu s definovanou rychlostí ohřevu. Z řady simulací vyplynul vhodný čas 200 ps (100 000 iterací) pro ohřev z 1 K na 1073,15 K (800 °C). Aby byla dodržena stejná rychlost ohřevu i pro jiné finální teploty, je počet iterací ohřevu stanovován ze vztahu

$$\text{počet iterací ohřevu} = \frac{100\,000 \cdot (T [\text{K}] - 1)}{1\,073,15 - 1}, \quad (5.3)$$

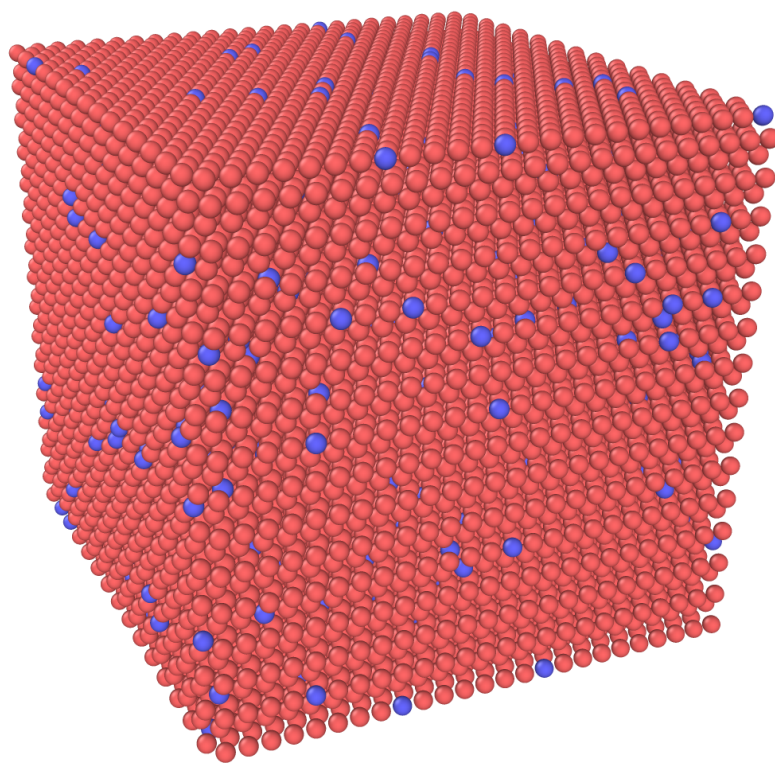
kde T [K] je konečná teplota, na kterou je systém ohříván z 1 K. Následně po provedení ohřevu je systém udržován na požadované teplotě po dobu 3 ns, tedy celkový čas simulace při 800 °C je 3,4 ns. Vizualizace této simulace je znázorněna na obr. 5.3 a vstupní skript této simulace (pro 1. orientaci a 800 °C) v kódu LAMMPS je pak uveden v příloze B.1.



Obr. 5.3: Vizualizace simulovaného modelu páru nekonečných médií při první α -titanové orientaci (tab. 5.4). Červeně jsou zobrazeny titanové atomy a modře atomy stříbra. Vrchní obrázek (a) zobrazuje počáteční konfiguraci a spodní tři obrázky zobrazují situaci ve finálním čase 3,4 ns při teplotě 800 °C celkově (b) a zvláště pak pouze titanové (c) a stříbrné médium (d).

5.3 Simulace difuze stříbra v α -Ti slitině

Na obr. 5.4 je vizualizována slitina α -titanu a stříbra, která byla vygenerována nástrojem Atomsk. Je celkově tvořena 22 500 atomy z nichž 3 % (675 atomů) tvoří stříbro. Na tomto systému je při daných teplotách pozorováno střední kvadratické posunutí ve stejně volených směrech jako u páru nekonečných médií, patrných z obr. 5.1. Rovněž zcela obdobně jako u předchozí simulace je provedena ekvilibrace při 1 K a následný ohřev se stejnou rychlostí. Z této simulace je pomocí MSD možné objektivně vyhodnotit difuzní koeficienty najednou ve všech směrech, neboť v žádném z nich není tato snaha „znehodnocena“ koncentračním spádem. Předpokladem tedy je, že difuzní koeficienty vyhodnocené z této simulace budou vycházet nižší než u páru nekonečných médií. V příloze B.2 jsou uvedeny příkazy nástroje Atomsk k vygenerování této struktury a vstupní skript kódu LAMMPS pro samotnou simulaci.



Obr. 5.4: Vizualizace počátečního stavu simulované α -titanové slitiny, ve které jsou náhodně vybrány 3 % titanových atomů a nahrazeny atomy stříbra (modré kuličky).

Kapitola 6

Výsledky

Velké množství zpracovaných dat si vyžaduje důsledné značení difuzních koeficientů, které je proto zvoleno následovně: Pokud je difuzní koeficient označený např. jako $D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[00-1]}$, je tím míněn difuzní koeficient stříbra difundujícího v krystalografickém směru $[00-1]$ α -titanové matrice v modelu páru nekonečných médií, a pokud je označen $D_{\text{Ag}}^{[001]}$, jedná se o difuzní koeficient stříbra ve směru $[001]$ α -titanové matrice v simulaci α -titanové slitiny. V tomto případě není značen prvek, ve kterém difuze probíhá, protože opačný případ není simulován a nemůže tak dojít k záměně. Hodnoty aktivačních energií E a předexponenciálních faktorů D_0 jsou dále číselně vyjádřeny přímo v Arrheniových závislostech difuzních koeficientů, takže není nutné pro ně zavádět speciální značení.

Difuzní koeficienty jsou vyhodnoceny ze směrnice linearizace průběhu MSD v konkrétním směru vztahem

$$D = \frac{1}{2} a_{\text{MSD}}, \quad (6.1)$$

kde a_{MSD} je směrnice linearizace MSD. Z takto získaných difuzních koeficientů pro každou teplotu je pro každý směr následně hledána teplotní závislost

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (6.2)$$

Zlogaritmováním rovnice (6.2) se získá lineární závislost $\ln D$ na převrácené hodnotě teploty $1/T$:

$$\ln D = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln D_0. \quad (6.3)$$

Difuzní koeficienty získané ze směrnice linearizace MSD vztahem (6.1) při daných teplotách a v konkrétním směru jsou aproximovány lineární funkcí

$$y = ax + b, \quad (6.4)$$

kde $y = \ln D$ a $x = 1/T$ a ze získaných regresních parametrů a a b jsou vyhodnoceny aktivační energie a předexponenciální člen vztahy

$$a = -\frac{E}{R}, \quad (6.5)$$

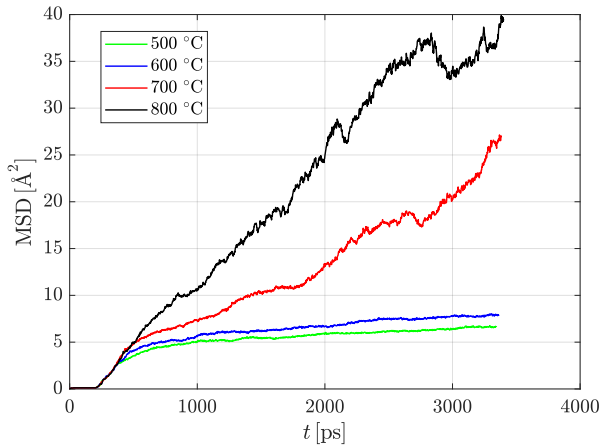
$$b = \ln D_0. \quad (6.6)$$

6.1 Difuze v páru nekonečných médií

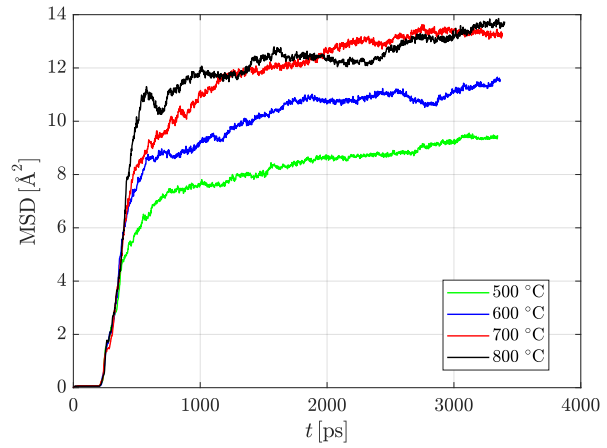
6.1.1 Stanovení difuzních koeficientů ze směrnice MSD

1. orientace – difuze Ag ve směru $[0\ 0\ -1]$ α -Ti

Průběhy MSD v závislosti na čase, které byly získány ze simulace páru nekonečných médií s první orientací α -titanu (viz tab. 5.4), jsou vyneseny v grafech na obr. 6.1 a 6.2. V grafu na obr. 6.1 jsou vykresleny průběhy MSD titanových atomů difundujících do stříbra ve směru $[0\ 0\ 1]$ a na obr. 6.2 jsou vykresleny průběhy stříbrných atomů difundujících do α -titanu ve směru $[0\ 0\ -1]$. V obou případech jsou tyto závislosti zobrazeny pro všechny čtyři nastavené teploty. Tyto závislosti byly aproximovány lineární funkcí v intervalu od 1 ns do konce simulace. Difuzní koeficienty získané z těchto linearizací jsou uvedeny v tab. 6.1.



Obr. 6.1: Průběhy MSD titanových atomů difundujících do stříbra při první orientaci α -Ti.



Obr. 6.2: Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících do titanu při první orientaci α -Ti.

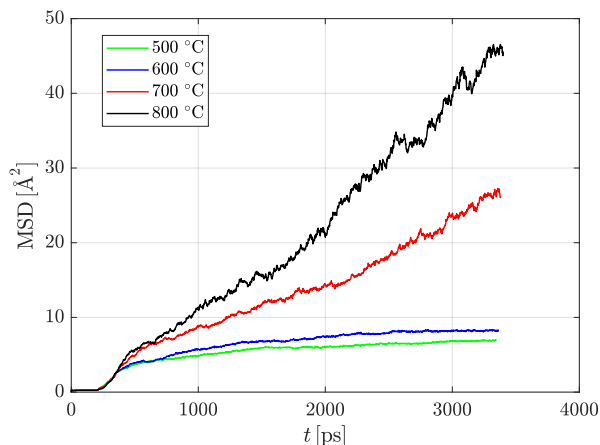
Tab. 6.1: Difuzní koeficienty stříbra a titanu stanovené z lineární regrese průběhu MSD na uvedeném časovém intervalu při první orientaci α -Ti.

T [°C]	titan		stříbro	
	interval [ns]	$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Ag}}^{[001]}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	interval [ns]	$D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[00-1]}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
800	1 – 3,4	$6,043 \cdot 10^{-11}$	1 – 3,4	$3,811 \cdot 10^{-12}$
700	1 – 3,38	$3,711 \cdot 10^{-11}$	1 – 3,38	$4,727 \cdot 10^{-12}$
600	1 – 3,362	$4,845 \cdot 10^{-12}$	1 – 3,362	$3,658 \cdot 10^{-12}$
500	1 – 3,344	$3,403 \cdot 10^{-12}$	1 – 3,344	$3,852 \cdot 10^{-12}$

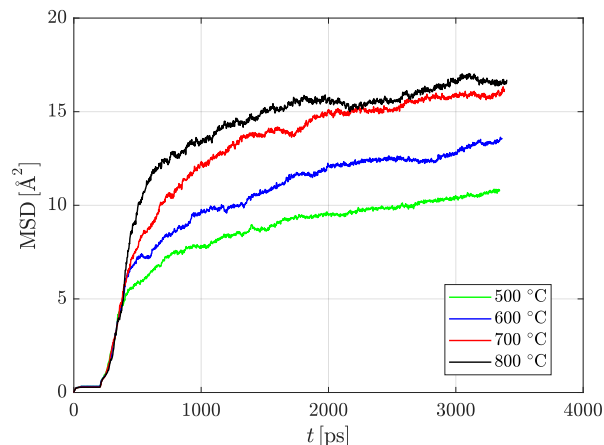
2. orientace – difuze Ag ve směru $[-1\ 1\ 0]$ α -Ti

Průběhy MSD v závislosti na čase, které byly získány ze simulace páru nekonečných médií s druhou orientací α -titanu (viz tab. 5.4), jsou vyneseny v grafech na obr. 6.3 a 6.4. V grafu na obr. 6.3 jsou vykresleny průběhy MSD titanových atomů difundujících do stříbra ve směru $[0\ 0\ 1]$ a na obr. 6.4 jsou vykresleny průběhy stříbrných atomů difundujících do

α -titanu ve směru $[-1\ 1\ 0]$. V obou případech jsou tyto závislosti zobrazeny pro všechny čtyři nastavené teploty. Tyto závislosti byly aproximovány lineární funkcí v intervalu od 1 ns do konce simulace. Difuzní koeficienty získané z těchto linearizací jsou uvedeny v tab. 6.2.



Obr. 6.3: Průběhy MSD titanových atomů difundujících do stříbra při druhé orientaci α -Ti.



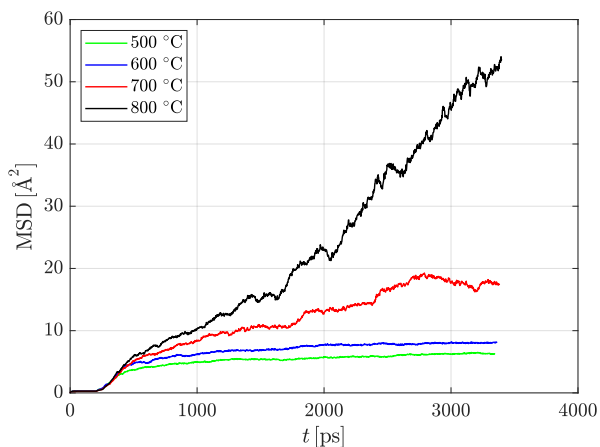
Obr. 6.4: Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících do titanu při druhé orientaci α -Ti.

Tab. 6.2: Difuzní koeficienty stříbra a titanu stanovené z lineární regrese průběhu MSD na uvedeném časovém intervalu při druhé orientaci α -Ti.

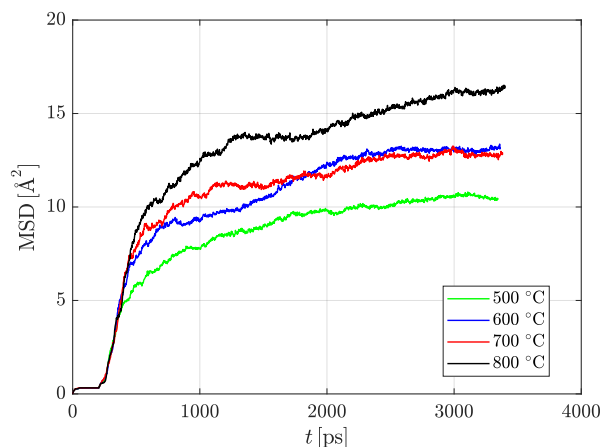
T [°C]	titan		stříbro	
	interval [ns]	$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Ag}}^{[001]}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	interval [ns]	$D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[-110]}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
800	1 – 3,4	$7,686 \cdot 10^{-11}$	1 – 3,4	$5,666 \cdot 10^{-12}$
700	1 – 3,38	$3,837 \cdot 10^{-11}$	1 – 3,38	$7,307 \cdot 10^{-12}$
600	1 – 3,362	$5,276 \cdot 10^{-12}$	1 – 3,362	$7,671 \cdot 10^{-12}$
500	1 – 3,344	$3,676 \cdot 10^{-12}$	1 – 3,344	$5,591 \cdot 10^{-12}$

3. orientace – difuze Ag ve směru $[-1\ -1\ 0]$ α -Ti

Průběhy MSD v závislosti na čase, které byly získány ze simulace páru nekonečných médií s třetí orientací α -titanu (viz tab. 5.4), jsou vyneseny v grafech na obr. 6.5 a 6.6. V grafu na obr. 6.5 jsou vykresleny průběhy MSD titanových atomů difundujících do stříbra ve směru $[0\ 0\ 1]$ a na obr. 6.6 jsou vykresleny průběhy stříbrných atomů difundujících do α -titanu ve směru $[-1\ -1\ 0]$. V obou případech jsou tyto závislosti zobrazeny pro všechny čtyři nastavené teploty. Tyto závislosti byly aproximovány lineární funkcí v intervalu od 1 ns do konce simulace. Difuzní koeficienty získané z těchto linearizací jsou uvedeny v tab. 6.3.



Obr. 6.5: Průběhy MSD titanových atomů difundujících do stříbra při třetí orientaci α -Ti.



Obr. 6.6: Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících do titanu při třetí orientaci α -Ti.

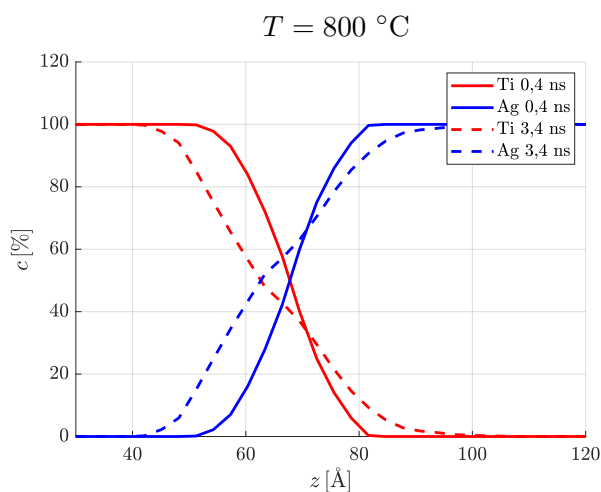
Tab. 6.3: Difuzní koeficienty stříbra a titanu stanovené z lineární regrese průběhu MSD na uvedeném časovém intervalu při třetí orientaci α -Ti.

T [°C]	titan		stříbro	
	interval [ns]	$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Ag}}^{[001]}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	interval [ns]	$D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[-1-10]}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
800	1 – 3,4	$9,609 \cdot 10^{-11}$	1 – 3,4	$7,786 \cdot 10^{-12}$
700	1 – 3,38	$2,317 \cdot 10^{-11}$	1 – 3,38	$5,014 \cdot 10^{-12}$
600	1 – 3,362	$3,645 \cdot 10^{-12}$	1 – 3,362	$8,689 \cdot 10^{-12}$
500	1 – 3,344	$2,956 \cdot 10^{-12}$	1 – 3,344	$5,310 \cdot 10^{-12}$

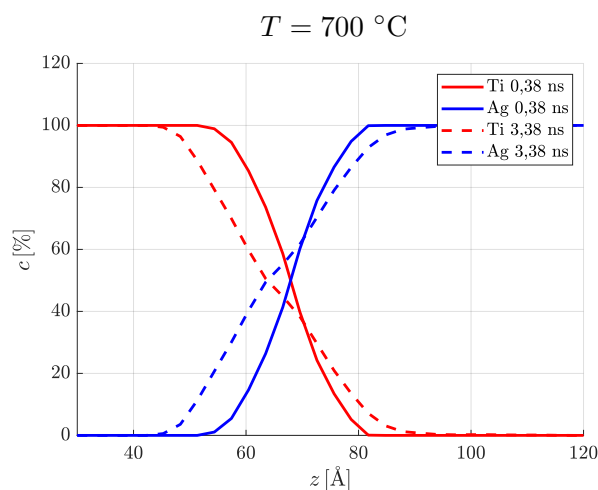
6.1.2 Koncentrační profily

1. orientace – difuze Ag ve směru $[0\ 0\ -1]$ α -Ti

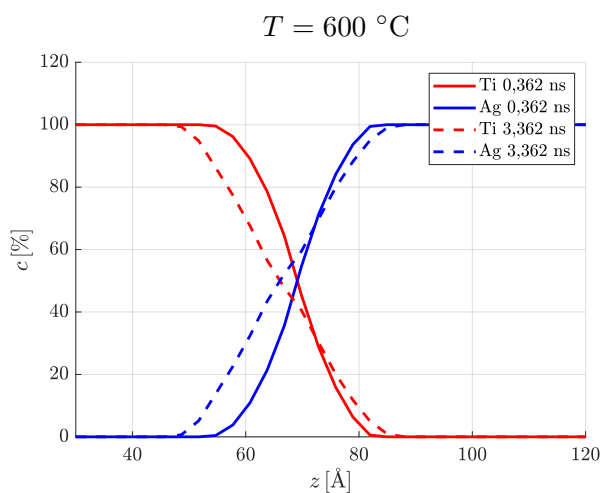
V grafech na obr. 6.7 až 6.10 jsou vykresleny koncentrační profily, které byly získány ze simulace páru nekonečných médií s první orientací α -titanu (viz tab. 5.4). Každý z těchto grafů vždy znázorňuje profily titanu (červeně) a stříbra (modře), jaké se vytvořily po počáteční ekvilibraci a ohřevu na požadovanou teplotu (profily vykreslené souvislou čarou) a profily na konci simulace (profily vykreslené čárkovanou čarou). Časový úsek mezi okamžikem dosažení konečné teploty a koncem simulace je ve všech případech dlouhý 3 ns.



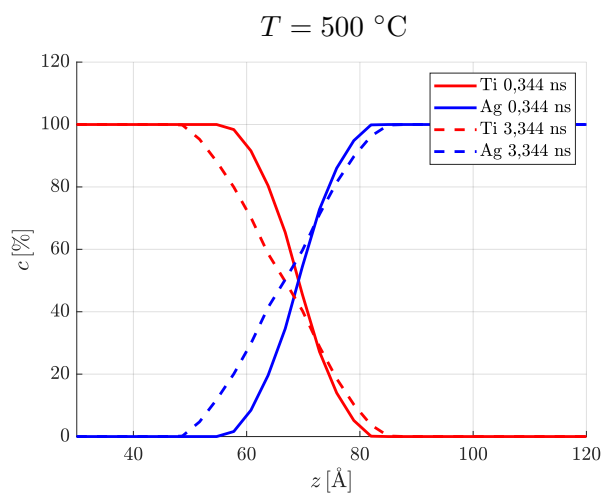
Obr. 6.7: Vykreslené koncentrační profily první orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 800 °C ve dvou časech. 0,4 ns je čas dosažení teploty 800 °C a 3,4 ns je čas konečný.



Obr. 6.8: Vykreslené koncentrační profily první orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 700 °C ve dvou časech. 0,38 ns je čas dosažení teploty 700 °C a 3,38 ns je čas konečný.



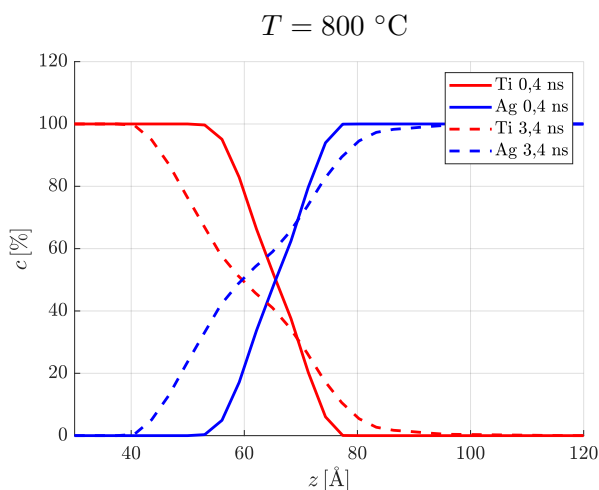
Obr. 6.9: Vykreslené koncentrační profily první orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 600 °C ve dvou časech. 0,362 ns je čas dosažení teploty 600 °C a 3,362 ns je čas konečný.



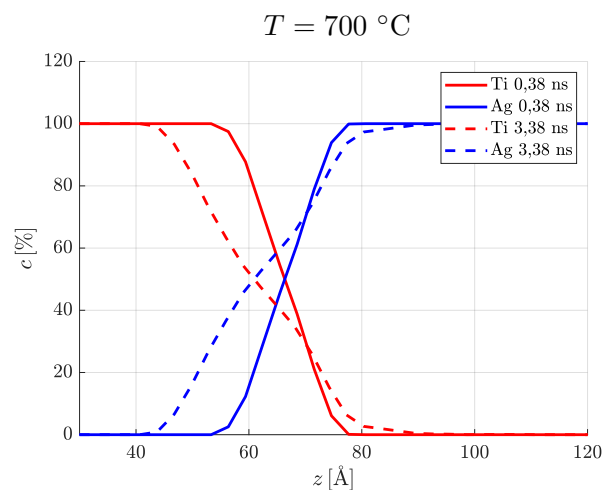
Obr. 6.10: Vykreslené koncentrační profily první orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 500 °C ve dvou časech. 0,344 ns je čas dosažení teploty 500 °C a 3,344 ns je čas konečný.

2. orientace – difuze Ag ve směru $[-1\ 1\ 0]$ α -Ti

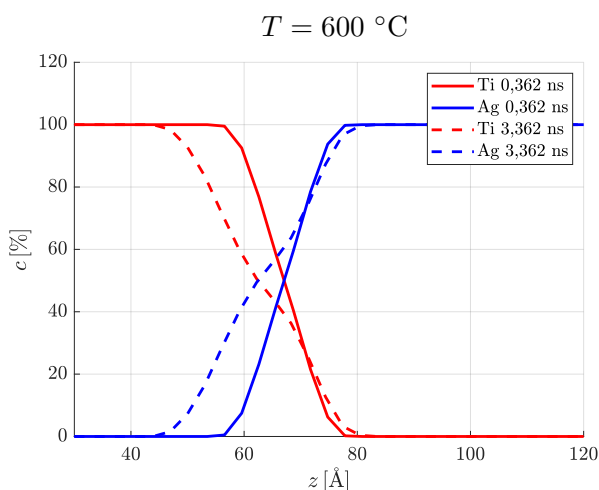
V grafech na obr. 6.11 až 6.14 jsou vykresleny koncentrační profily, které byly získány ze simulace páru nekonečných médií s druhou orientací α -titanu (viz tab. 5.4). Každý z těchto grafů vždy znázorňuje profily titanu (červeně) a stříbra (modře), jaké se vytvořily po počáteční ekvilibraci a ohřevu na požadovanou teplotu (profily vykreslené souvislou čarou) a profily na konci simulace (profily vykreslené čárkovanou čarou). Časový úsek mezi okamžikem dosažení konečné teploty a koncem simulace je ve všech případech dlouhý 3 ns.



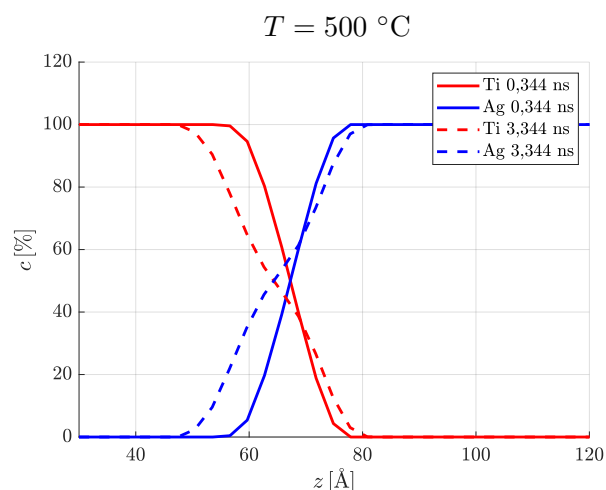
Obr. 6.11: Vykreslené koncentrační profily druhé orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 800 °C ve dvou časech. 0,4 ns je čas dosažení teploty 800 °C a 3,4 ns je čas konečný.



Obr. 6.12: Vykreslené koncentrační profily druhé orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 700 °C ve dvou časech. 0,38 ns je čas dosažení teploty 700 °C a 3,38 ns je čas konečný.



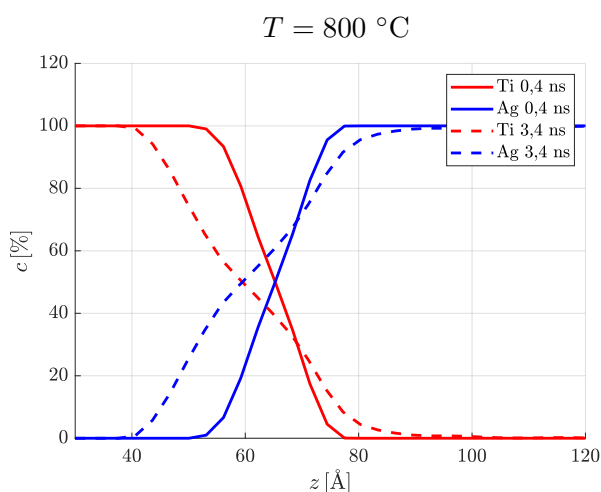
Obr. 6.13: Vykreslené koncentrační profily druhé orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 600 °C ve dvou časech. 0,362 ns je čas dosažení teploty 600 °C a 3,362 ns je čas konečný.



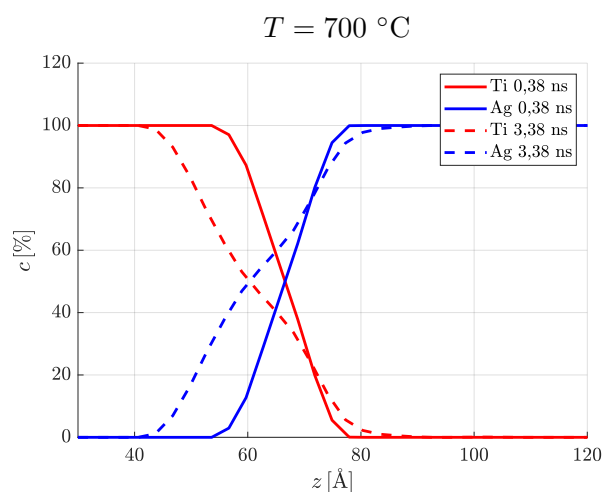
Obr. 6.14: Vykreslené koncentrační profily druhé orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 500 °C ve dvou časech. 0,344 ns je čas dosažení teploty 500 °C a 3,344 ns je čas konečný.

3. orientace – difuze Ag ve směru $[-1 \ -1 \ 0]$ α -Ti

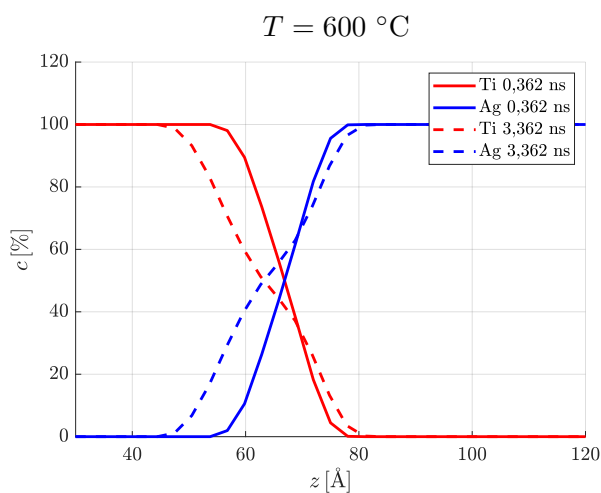
V grafech na obr. 6.15 až 6.18 jsou vykresleny koncentrační profily, které byly získány ze simulace páru nekonečných médií s třetí orientací α -titanu (viz tab. 5.4). Každý z těchto grafů vždy znázorňuje profily titanu (červeně) a stříbra (modře), jaké se vytvořily po počáteční ekvilibraci a ohřevu na požadovanou teplotu (profily vykreslené souvislou čarou) a profily na konci simulace (profily vykreslené čárkovanou čarou). Časový úsek mezi okamžikem dosažení konečné teploty a koncem simulace je ve všech případech dlouhý 3 ns.



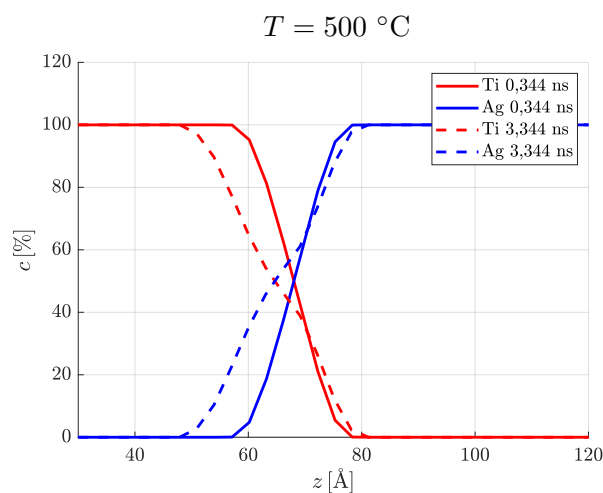
Obr. 6.15: Vykreslené koncentrační profily třetí orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 800 °C ve dvou časech. 0,4 ns je čas dosažení teploty 800 °C a 3,4 ns je čas konečný.



Obr. 6.16: Vykreslené koncentrační profily třetí orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 700 °C ve dvou časech. 0,38 ns je čas dosažení teploty 700 °C a 3,38 ns je čas konečný.



Obr. 6.17: Vykreslené koncentrační profily třetí orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 600 °C ve dvou časech. 0,362 ns je čas dosažení teploty 600 °C a 3,362 ns je čas konečný.

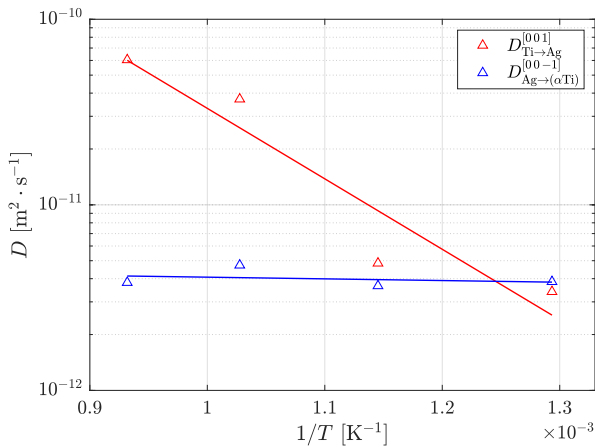


Obr. 6.18: Vykreslené koncentrační profily třetí orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 500 °C ve dvou časech. 0,344 ns je čas dosažení teploty 500 °C a 3,344 ns je čas konečný.

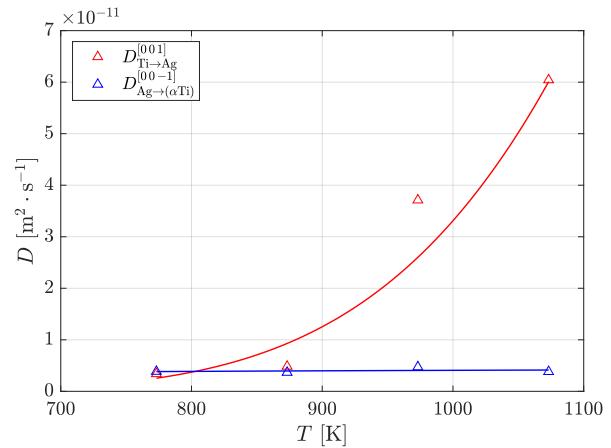
6.1.3 Teplotní závislost difuzních koeficientů

1. orientace – difuze Ag ve směru $[0\ 0\ -1]$ α -Ti

V semilogaritmickém grafu na obr. 6.19 jsou vyneseny hodnoty difuzních koeficientů z tab. 6.1, které byly stanoveny ze směrnic linearizací průběhů MSD v simulaci páru nekonečných médií s první orientací α -titanu (viz tab. 5.4). Jsou zde vyneseny jako závislost $\ln D$ na $1/T$. Červené body jsou difuzní koeficienty titanu ve stříbře a modré body jsou difuzní koeficienty stříbra v titanu. V tomto grafu jsou zakreslena i vyrovnání přímkami obou závislostí. V grafu na obr. 6.20 jsou potom vynesena stejná data, ale tentokrát jako závislost D na T .



Obr. 6.19: Arrheniův graf závislosti difuzního koeficientu D titanu a stříbra na převrácené hodnotě teploty $1/T$ při první orientaci α -Ti.



Obr. 6.20: Závislost difuzního koeficientu D titanu a stříbra na teplotě T při první orientaci α -Ti.

Z aproximace závislosti $\ln D$ na $1/T$ difuzního koeficientu titanu lineární funkcí byla vyhodnocena jeho teplotní závislost ve tvaru

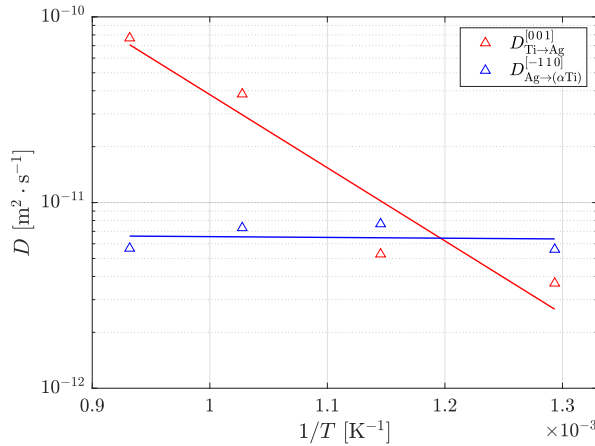
$$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Ag}}^{[001]}(T) = 2,1 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-72,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (6.7)$$

a stejně tak teplotní závislost difuzního koeficientu stříbra jako

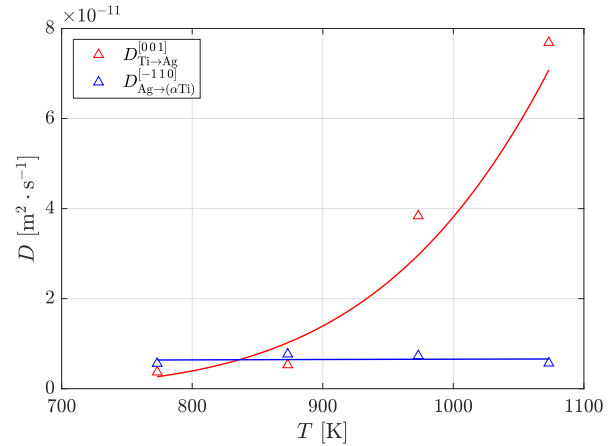
$$D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[00-1]}(T) = 5,0 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-1,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \quad (6.8)$$

2. orientace – difuze Ag ve směru $[-1\ 1\ 0]$ α -Ti

V semilogaritmickém grafu na obr. 6.21 jsou vyneseny hodnoty difuzních koeficientů z tab. 6.2, které byly stanoveny ze směrnic linearizací průběhů MSD v simulaci páru nekonečných médií s druhou orientací α -titanu (viz tab. 5.4). Jsou zde vyneseny jako závislost $\ln D$ na $1/T$. Červené body jsou difuzní koeficienty titanu ve stříbře a modré body jsou difuzní koeficienty stříbra v titanu. V tomto grafu jsou zakreslena i vyrovnání přímkami obou závislostí. V grafu na obr. 6.22 jsou potom vynesena stejná data, ale tentokrát jako závislost D na T .



Obr. 6.21: Arrheniův graf závislosti difuzního koeficientu D titanu a stříbra na převrácené hodnotě teploty $1/T$ při druhé orientaci α -Ti.



Obr. 6.22: Závislost difuzního koeficientu D titanu a stříbra na teplotě T při druhé orientaci α -Ti.

Z aproximace závislosti $\ln D$ na $1/T$ difuzního koeficientu titanu lineární funkcí byla vyhodnocena jeho teplotní závislost ve tvaru

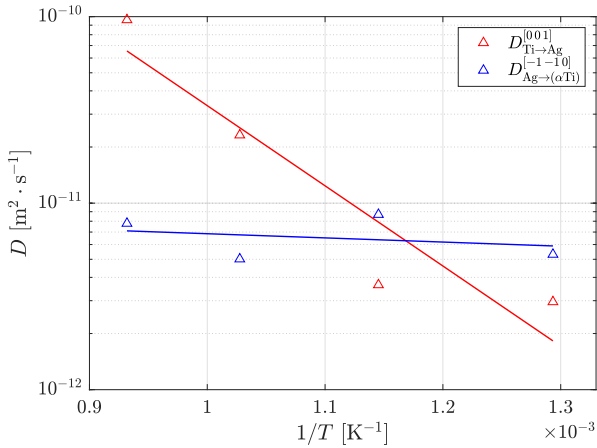
$$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Ag}}^{[001]}(T) = 3,3 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-75,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (6.9)$$

a stejně tak teplotní závislost difuzního koeficientu stříbra jako

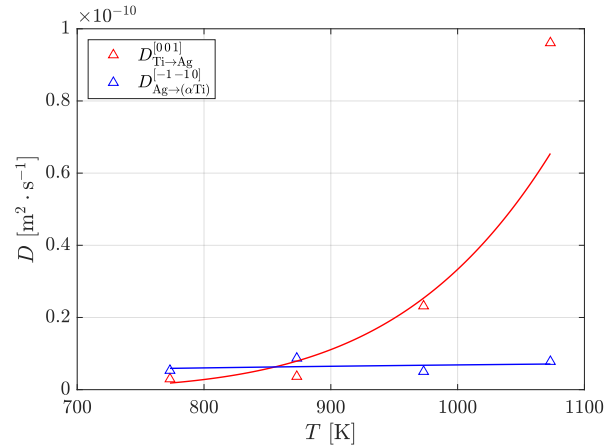
$$D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[-110]}(T) = 7,2 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-0,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \quad (6.10)$$

3. orientace – difuze Ag ve směru $[-1 \ -1 \ 0]$ α -Ti

V semilogaritmickém grafu na obr. 6.23 jsou vyneseny hodnoty difuzních koeficientů z tab. 6.3, které byly stanoveny ze směrnic linearizací průběhů MSD v simulaci páru nekonečných médií s třetí orientací α -titanu (viz tab. 5.4). Jsou zde vyneseny jako závislost $\ln D$ na $1/T$. Červené body jsou difuzní koeficienty titanu ve stříbru a modré body jsou difuzní koeficienty stříbra v titanu. V tomto grafu jsou zakreslena i vyrovnání přímkami obou závislostí. V grafu na obr. 6.24 jsou potom vynesena stejná data, ale tentokrát jako závislost D na T .



Obr. 6.23: Arrheniův graf závislosti difuzního koeficientu D titanu a stříbra na převrácené hodnotě teploty $1/T$ při třetí orientaci α -Ti.



Obr. 6.24: Závislost difuzního koeficientu D titanu a stříbra na teplotě T při třetí orientaci α -Ti.

Z aproximace závislosti $\ln D$ na $1/T$ difuzního koeficientu titanu lineární funkcí byla vyhodnocena jeho teplotní závislost ve tvaru

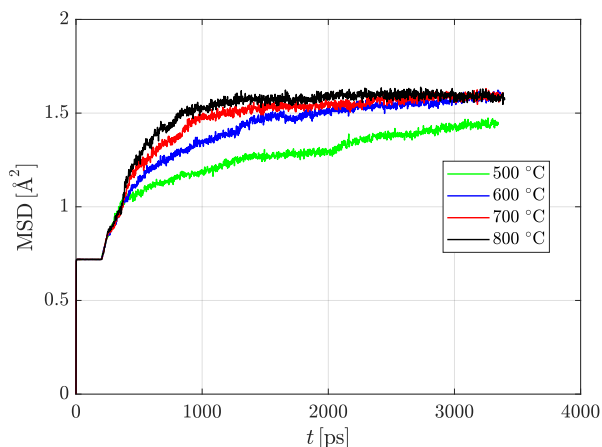
$$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Ag}}^{[001]}(T) = 6,6 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-82,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (6.11)$$

a stejně tak teplotní závislost difuzního koeficientu stříbra jako

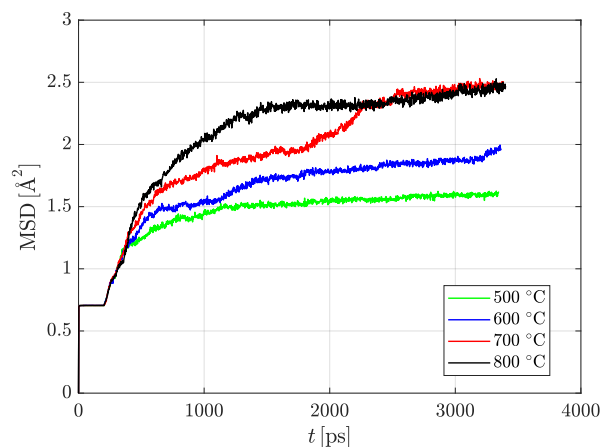
$$D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[-1-10]}(T) = 1,1 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{-4,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \quad (6.12)$$

6.2 Difuze stříbra v α -Ti slitině

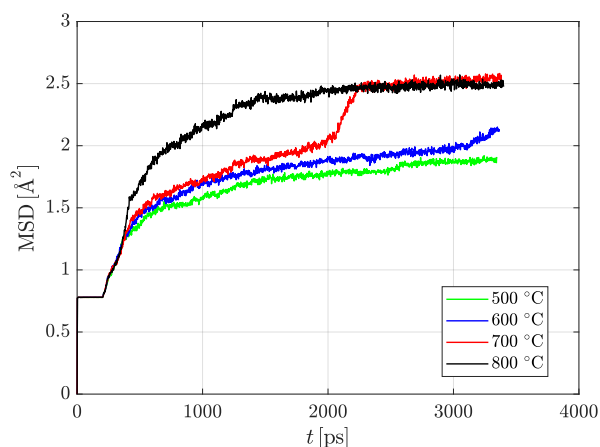
V grafech na obr. 6.25, 6.26 a 6.27 jsou zobrazeny průběhy MSD v závislosti na čase, které byly získány ze simulace α -titanové slitiny ve směrech $[001]$, $[1-10]$ a $[110]$. Ve všech případech se jedná o MSD stříbrných atomů, které byly náhodně rozmístěny v α -titanové struktuře. Ve všech případech jsou tyto závislosti zobrazeny pro všechny čtyři nastavené teploty. Tyto závislosti byly aproximovány lineární funkcí v intervalu od 1 ns do konce simulace. Difuzní koeficienty získané z těchto linearizací jsou uvedeny v tab. 6.4. V semilogaritmickém grafu na obr. 6.28 jsou vyneseny hodnoty difuzních koeficientů z této tabulky jako závislost $\ln D$ na $1/T$. Jsou zde nakreslena i vyrovnání přímkami všech třech závislostí.



Obr. 6.25: Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících ve směru $[001]$ α -titanové slitiny (odpovídá první orientaci α -Ti u páru nekonečných médií).



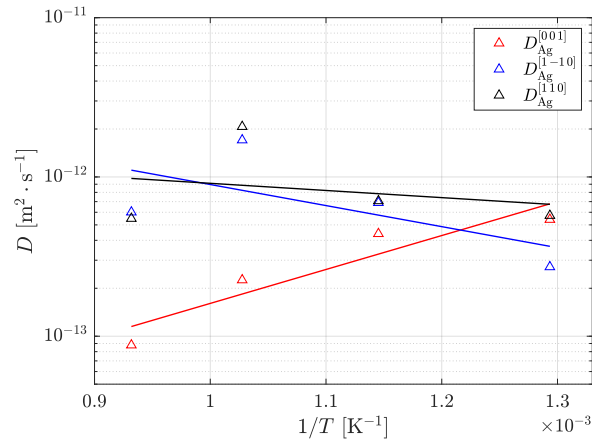
Obr. 6.26: Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících ve směru $[1 - 10]$ α -titanové slitiny (odpovídá druhé orientaci α -Ti u páru nekonečných médií).



Obr. 6.27: Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících ve směru $[1 1 0]$ α -titanové slitiny (odpovídá třetí orientaci α -Ti u páru nekonečných médií).

Tab. 6.4: Difuzní koeficienty stříbra stanovené z lineární regrese průběhu MSD na uvedeném časovém intervalu ve volených směrech α -titanové slitiny.

T [°C]	interval [ns]	$D_{\text{Ag}}^{[001]}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$D_{\text{Ag}}^{[1-10]}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$D_{\text{Ag}}^{[110]}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
800	1 – 3,4	$8,787 \cdot 10^{-14}$	$6,008 \cdot 10^{-13}$	$5,479 \cdot 10^{-13}$
700	1 – 3,38	$2,253 \cdot 10^{-13}$	$1,704 \cdot 10^{-12}$	$2,068 \cdot 10^{-12}$
600	1 – 3,362	$4,397 \cdot 10^{-13}$	$6,891 \cdot 10^{-13}$	$7,071 \cdot 10^{-13}$
500	1 – 3,344	$5,400 \cdot 10^{-13}$	$2,722 \cdot 10^{-13}$	$5,721 \cdot 10^{-13}$



Obr. 6.28: Arrheniův graf závislosti difuzních koeficientů D stříbra ve volených směrech α -titanové slitiny na převrácené hodnotě teploty $1/T$.

Z aproximace závislosti $\ln D$ na $1/T$ difuzního koeficientu stříbra ve směru $[001]$ lineární funkcí byla vyhodnocena jeho teplotní závislost ve tvaru

$$D_{\text{Ag}}^{[001]}(T) = 1,2 \cdot 10^{-15} \exp\left(\frac{-(-40,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \quad (6.13)$$

ve směru $[1-10]$ jako

$$D_{\text{Ag}}^{[1-10]}(T) = 1,9 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{-25,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (6.14)$$

a ve směru $[110]$ jako

$$D_{\text{Ag}}^{[110]}(T) = 2,6 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-8,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \quad (6.15)$$

Kapitola 7

Diskuze výsledků

Hlavními výsledky jsou teplotní závislosti difuzních koeficientů stříbra v několika krystalografických směrech α -titanu. Všechny tyto získané závislosti jsou vykresleny v grafu na obr. 7.1. V každém ze zvolených krystalografických směrů α -titanu byla teplotní závislost difuzního koeficientu získána ze dvou simulovaných modelů: páru nekonečných médií a α -titanové slitiny. Protože model páru nekonečných médií umožňoval vyhodnotit i teplotní závislosti difuzních koeficientů titanu ve stříbru, bylo toho využito. Tyto závislosti jsou potom souhrnně zakresleny v grafu na obr. 7.4.

V prvním simulovaném případě (páru nekonečných médií) je z průběhů MSD patrné, že titanové atomy ve stříbru difundují výrazně rychleji než stříbrné atomy v titanu. Například u první α -titanové orientace, kdy titan difunduje do stříbra ve směru $[001]$ a stříbro difunduje do α -titanu ve směru $[00-1]$, nabude při teplotě 800 °C v konečném čase 3,4 ns MSD titanu hodnoty 39,5 Å a MSD stříbra hodnoty 13,7 Å (viz obr. 6.1 a 6.2). Podobně je tomu i v ostatních dvou případech.

Graf na obr. 7.1 obsahuje kromě teplotních závislostí difuzních koeficientů získaných v této práci molekulární dynamikou i experimentální data difuze stříbra v polykrystalickém α -titanu, která byla publikována v [Taguchi and Iijima, 1995]. Experiment byl v této práci prováděn tak, že k sobě byly přivařeny dva kusy polykrystalického α -titanu, z nichž jeden obsahoval velmi nízké procento stříbra (3,19 at. % Ag), a poté byl tento vzorek vystaven vysokým teplotám. Následným měřením koncentračního profilu byl získán difuzní koeficient. Takto nízký obsah stříbra byl použit, aby nedošlo k přílišnému nadhodnocení difuzního koeficientu velkým koncentračním spádem. Uspořádání modelu páru nekonečných médií v tomto ohledu není vhodné a vyšší hodnoty difuzních koeficientů oproti experimentálním datům to potvrzují. Že jsou získané difuzní koeficienty větší by mohlo být vysvětleno také tím, že provedené simulace byly realizovány s dokonalými krystalovými strukturami. Stejná skutečnost je patrná také z grafu na obr. 7.3, který byl publikován v [Nakajima and Koiwa, 1991]. Jsou v něm zakresleny teplotní závislosti difuzních koeficientů některých prvků jak v polykrystalickém α -titanu, tak i v α -titanovém monokrystalu, kde vychází větší.

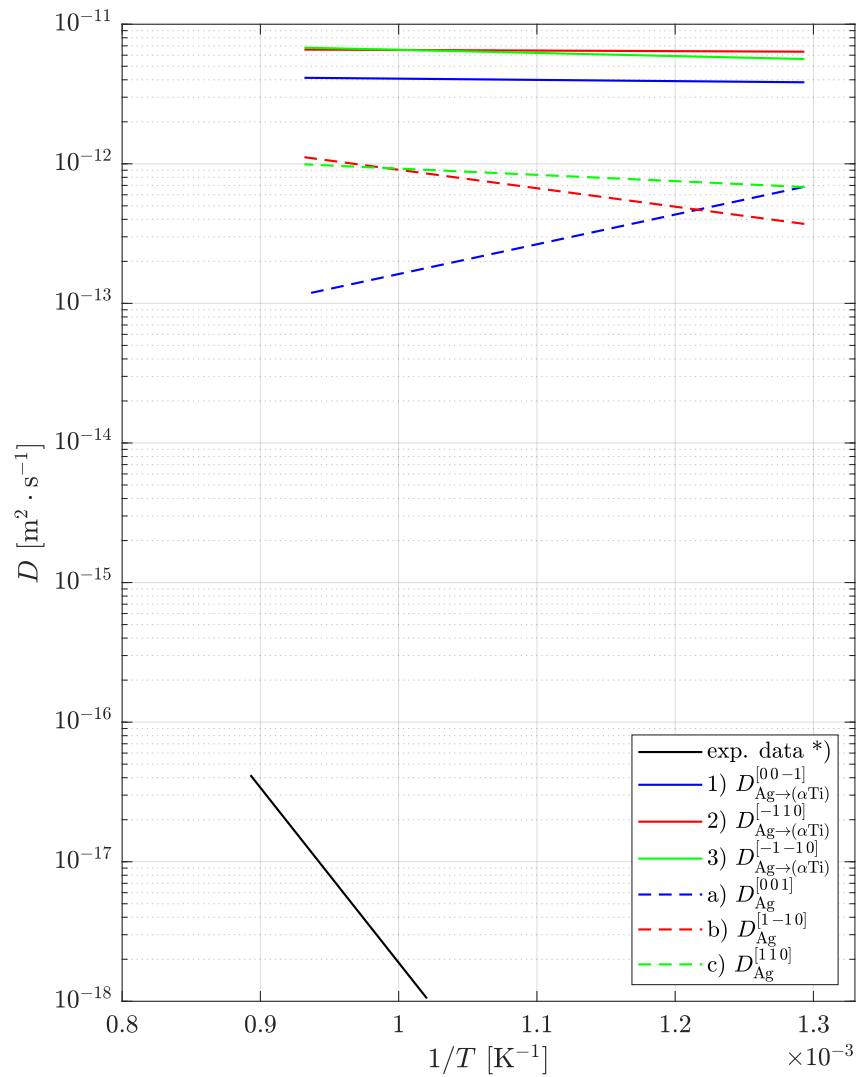
Zmíněný experiment bylo snahou provést s co nejmenším obsahem stříbra v jedné polovině svařeného vzorku, aby nedošlo k ovlivnění difuzního koeficientu koncentračním spádem. Koncentrační spád ale musel být přítomen, protože jinak by nedošlo k vytvoření koncentračního profilu, ze kterého byl difuzní koeficient vyhodnocen. V molekulární dynamice není třeba zajistit takovéto měřitelné podmínky a to je hlavní benefit druhého si-

mulovaného případu – α -titanové slitiny. Náhodně rozmístěné atomy stříbra v simulované slitině nejsou nijak urychleny koncentračním spádem, takže nedochází v žádném směru k jejich urychlování a vyhodnocení difuzního koeficientu pomocí veličiny MSD by mělo být objektivnější. Z grafu na obr. 7.1 je tato skutečnost patrná. Čárkovanými čarami jsou zakresleny teplotní závislosti difuzních koeficientů, které byly získány ze simulace α -titanové slitiny. Vyšší hodnoty teplotních závislostí difuzních koeficientů získaných ze simulace páru nekonečných médií lze přisuzovat právě koncentračnímu spádu.

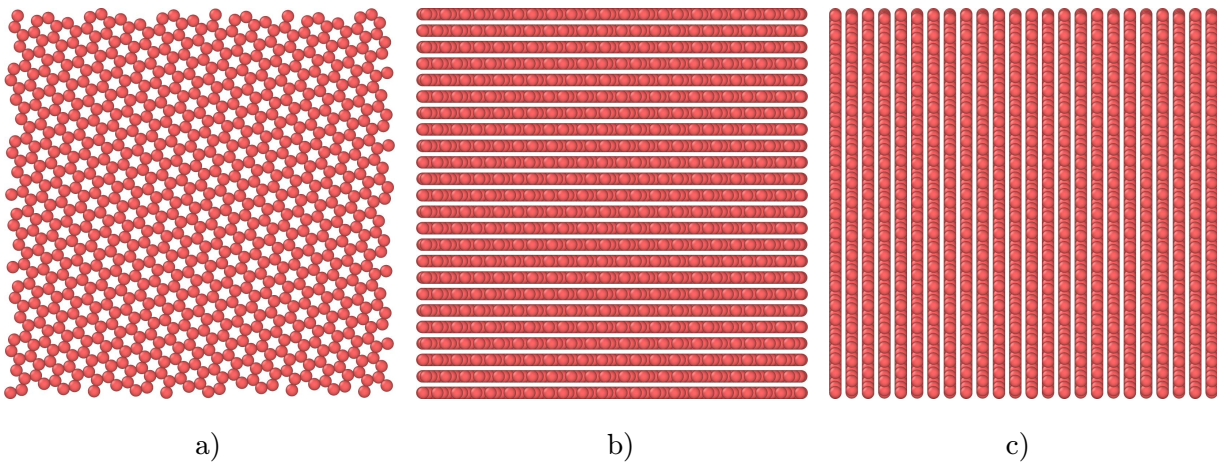
Difuzní koeficienty $D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[00-1]}$, $D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[-110]}$ a $D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[-1-10]}$, které byly získány ze simulace páru nekonečných médií, nevykazují prakticky žádnou závislost na teplotě. Pravděpodobně nejsou teploty ještě natolik vysoké, aby se teplotní závislost difuze stříbra výrazně projevila. V případě difuzních koeficientů $D_{\text{Ag}}^{[1-10]}$ a $D_{\text{Ag}}^{[110]}$, získaných ze simulace α -titanové slitiny, je již mírná teplotní závislost patrná. Poslední difuzní koeficient získaný z této simulace, $D_{\text{Ag}}^{[001]}$, se ale chová velmi neobvykle. Jeho velikost roste s klesající teplotou, což mělo za následek i zápornou aktivační energii $-40,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Jestli je použitý meziatomový potenciál v tomto konkrétním případě nevhodný, jestli byla provedena nějaká systematická chyba, nebo je výsledek naopak správný, se nepodařilo ověřit a bude nutné provést sérii dalších simulací. Možným fyzikálním vysvětlením tohoto jevu by mohly být rozdílné hustoty atomů v rovinách kolmých na směr vyhodnocení MSD. Zobrazeny jsou na obr. 7.2. V případě simulace páru nekonečných médií je difuzní tok orientován kolmo do nákresny, v případě α -titanové slitiny pak je MSD sice pozorováno rovněž ve směru kolmém na nákresnu, ale pohyby atomů v žádném smyslu nepřevládají. Situace a) na tomto obrázku se týká zjištěné anomálie. Tato atomová rovina poskytuje pro difundující atomy stříbra širší kanály než je tomu v případech b) a c). Pokud by tyto kanály byly natolik velké, že by jimi stříbrné atomy volně procházely, mohly by vyšší teploty způsobit jakési „ucpání“ vlivem větších kmitů mřížky α -titanové matrice a tím i zpomalení difuze.

Rozdíl rychlostí difuze stříbra ve volených směrech α -titanové matrice je patrný z difuzních koeficientů $D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[00-1]}$, $D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[-110]}$ a $D_{\text{Ag} \rightarrow (\alpha\text{Ti})}^{[-1-10]}$. Zatímco ve směrech $[-110]$ a $[-1-10]$ je rychlost difuze téměř stejná, protože ve zkoumaném oboru teplot vychází tyto dva difuzní koeficienty velmi podobně, ve směru $[00-1]$ je difuzní koeficient přibližně 0,5 až 0,7 násobkem ostatních dvou. V případě difuzních koeficientů $D_{\text{Ag}}^{[001]}$, $D_{\text{Ag}}^{[1-10]}$ a $D_{\text{Ag}}^{[110]}$ se z výše zmíněného důvodu anomálního chování nedá podobná závislost vysledovat.

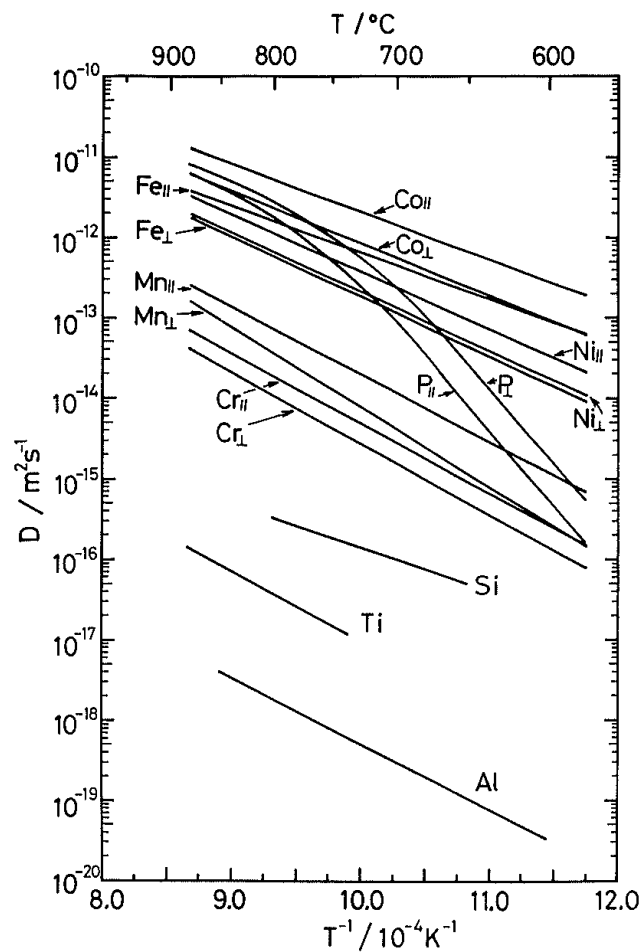
Teplotní závislost difuzního koeficientu $D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Ag}}^{[001]}$ je vykreslena třikrát v grafu na obr. 7.4. Každá z nich byla získána při jedné ze tří orientací α -titanu v modelu páru nekonečných médií. Tomu odpovídá jejich číslování v legendě grafu: 1), 2) a 3). Tyto tři závislosti by měly teoreticky vycházet identické, všechny byly totiž hledány ve stejném směru $[001]$ fcc struktury stříbra. Mírná odlišnost lze přisoudit rozdílným počtům titanových atomů, sledovaných pomocí MSD, v důsledku jiné orientace α -titanové struktury. Oproti difuzi stříbra se zde výrazně projevuje exponenciální závislost difuzního koeficientu na teplotě. V tomto grafu je také vykreslena experimentálně získaná závislost difuzního koeficientu titanu na teplotě v polykrystalickém stříbru [Makuta et al., 1979]. Větší hodnoty difuzních koeficientů získaných simulací budou mít pravděpodobně stejný důvod jako difuzní koeficienty stříbra, totiž, že difuze v monokrystalu probíhá rychleji.



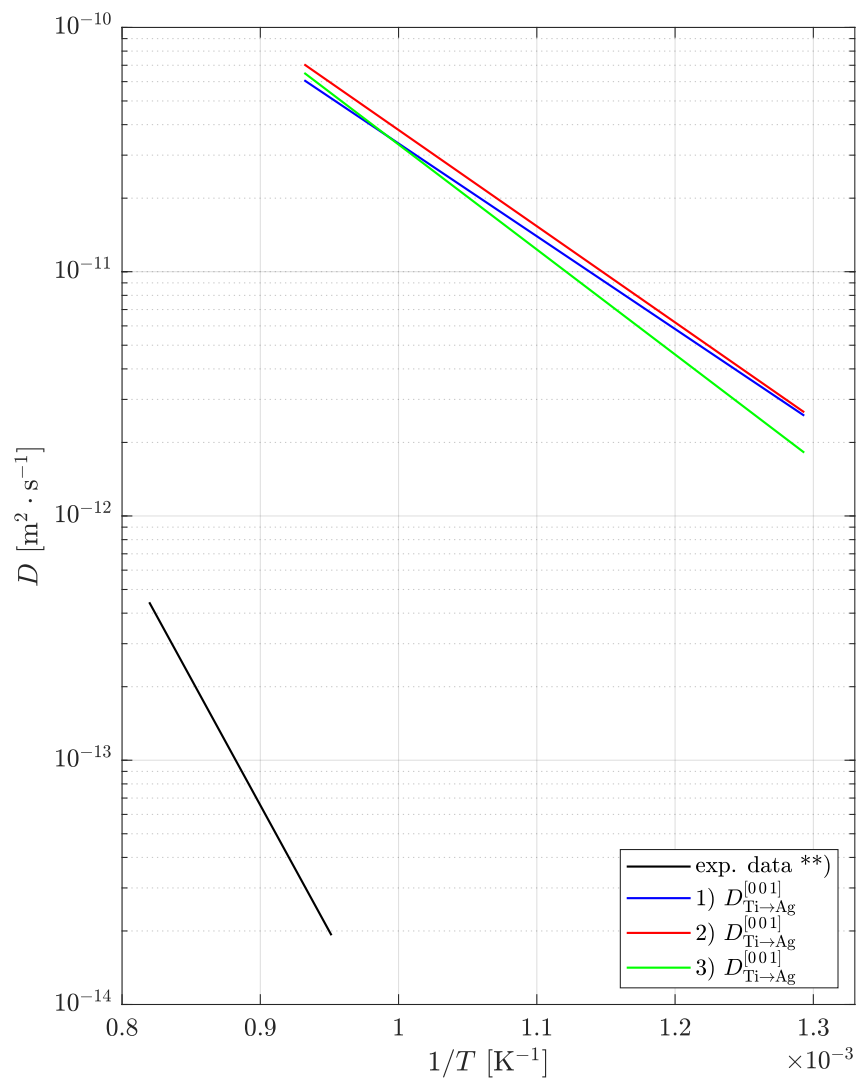
Obr. 7.1: Arrheniův graf všech teplotních závislostí difuzních koeficientů stříbra v titanu, které byly získány ze simulací. Čísly jsou označeny difuzní koeficienty získané z páru nekonečných médií a písmeny ze simulace α -titanové slitiny. Experimentální data *) difuze stříbra v polykrystalu α -Ti byla publikována v [Taguchi and Iijima, 1995].



Obr. 7.2: Znázornění atomových rovin kolmých na směry difuze α -titanové struktury: a) rovina kolmá na směr difuze $[00 - 1]$, b) rovina kolmá na směr difuze $[-1 1 0]$, c) rovina kolmá na směr difuze $[-1 - 1 0]$. Směr difuze je orientován kolmo do nákresny.



Obr. 7.3: Arrheniův graf teplotních závislostí difuzních koeficientů v α -titanovém monokrystalu prvků: Co, Fe, Ni, Mn, Cr a P a v α -titanovém polykrystalu prvků: Si, Al a Ti; převzato z [Nakajima and Koiwa, 1991].



Obr. 7.4: Arrheniův graf všech teplotních závislostí difuzních koeficientů titanu ve stříbru, které byly získány ze simulací páru nekonečných médií. Experimentální data **) difuze titanu v polykrystalu stříbra byla publikována v [Makuta et al., 1979].

Závěr

Začátek této práce je věnován fenomenologické a atomistické teorii difuze se zaměřením na pevné látky. Následně jsou sumarizovány výsledky dostupné literatury týkající se systému Ti-Ag a difuze jeho komponentních složek. Na konci teoretické části práce je pak stručně vyložena teorie molekulární dynamiky a meziatomových potenciálů, zejména těch, které se převážně využívají při simulacích kovových materiálů.

Na základě nedostatečných poznatků difuze ve zmíněném slitinovém systému byl vytyčen cíl stanovit teplotní závislost difuzního koeficientu stříbra v α -titanu pomocí molekulární dynamiky, a to v několika krystalografických směrech. Pro tyto účely byly navrženy dvě možné uspořádání simulovaného systému (model páru nekonečných médií a α -titanová slitina), ze kterých byl difuzní koeficient stanovován pomocí středního kvadratického posunutí, MSD. Vybrán byl také vhodný obor teplot a meziatomový potenciál – 2NN-MEAM.

Model páru nekonečných médií se ukazuje být mimořádně vhodný, pokud je vyžadováno získat přímo koncentrační profil. Jeho druhým benefitem pak je možnost vyhodnotit difuzní koeficient každého média zvlášť z jedné simulace. Pokud je ale pro vyhodnocení použito střední kvadratické posunutí, dochází nevyhnutelně k nadhodnocení difuzního koeficientu vlivem velkého koncentračního spádu.

Největší výhodou molekulární dynamiky oproti skutečnému experimentu je, že se nemusí omezovat jenom na takové uspořádání experimentu, které poskytuje požadované měřitelné parametry (u difuze zpravidla koncentrační profil). Toho bylo s výhodou využito při simulaci α -titanové slitiny. Náhodně rozmístěné atomy stříbra nejsou totiž nepříznivě ovlivněny koncentračním spádem. Protože molekulární dynamika poskytne v každém časovém kroku jejich polohy, mohlo být opět použito střední kvadratické posunutí k vyhodnocení difuzního koeficientu.

Prvním přístupem byly získány teplotní závislosti difuzních koeficientů stříbra ve třech krystalografických směrech α -titanu a teplotní závislost difuzního koeficientu titanu v jednom krystalografickém směru stříbra. Druhým přístupem potom byly hledány teplotní závislosti difuzních koeficientů stříbra ve stejných třech krystalografických orientacích α -titanové matrice.

Všechny získané difuzní koeficienty jsou vykresleny v grafech na obr. 7.1 a 7.4. Difuzní koeficienty stříbra v titanu, které byly získány z páru nekonečných médií, mají vyšší hodnoty než ty, které byly získány ze simulace α -titanové slitiny. Důsledkem je pravděpodobně zmíněné nadhodnocení koncentračním spádem, přítomným v modelu páru médií. Tyto difuzní koeficienty také nevykazují žádnou nebo jen velmi malou závislost na teplotě. Nejspíše není obor teplot natolik velký, aby se tato závislost projevila. Difuzní koeficient $D_{\text{Ag}}^{[001]}$ pak naprosto neočekávaně rostl s klesající teplotou, což se nepodařilo spolehlivě

vysvětlit. Naproti tomu difuzní koeficienty titanu ve stříbru teplotní závislost vykazují a v porovnání s difuzními koeficienty stříbra v α -titanu je patrné, že v systému Ti-Ag lépe difunduje titan ve stříbru. V těchto grafech jsou rovněž vynesena dostupná experimentální data difuzních koeficientů v polykrystalických strukturách. Podle očekávání nabývají vyšších hodnot difuzní koeficienty v monokrystalech.

V budoucím výzkumu je v první řadě nutné objasnit nepřírozené chování difuzního koeficientu $D_{\text{Ag}}^{[001]}$. Nabízí se provést simulace v širším oboru teplot, pro lepší objektivitu modelovat větší systém a pozorovat MSD na více atomech. Vhodné by také bylo fitovat vlastní parametry 2NN-MEAM potenciálu speciálně pro studium difuze v tomto systému. Dále je žádoucí provést simulace stříbra v dalších směrech α -titanové matrice a případně je i doplnit difuzními koeficienty získanými z nových laboratorních experimentů.

Seznam použité literatury a zdrojů

- [Adenstedt and Freeman Jr, 1953] Adenstedt, H. K. and Freeman Jr, W. R. (1953). The tentative titanium-silver binary system. Technical report, WRIGHT AIR DEVELOPMENT CENTER WRIGHT-PATTERSON AFB OH.
- [Arrhenius, 1889] Arrhenius, S. (1889). Über die dissociationswärme und den einfluss der temperatur auf den dissociationsgrad der elektrolyte. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4U(1):96–116.
- [Baskes, 1997] Baskes, M. (1997). Determination of modified embedded atom method parameters for nickel. *Materials Chemistry and Physics*, 50(2):152–158.
- [Baskes, 1999] Baskes, M. (1999). Atomistic potentials for the molybdenum–silicon system. *Materials Science and Engineering: A*, 261(1):165–168.
- [Baskes, 1987] Baskes, M. I. (1987). Application of the embedded-atom method to covalent materials: A semiempirical potential for silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 59:2666–2669.
- [Baskes, 1992] Baskes, M. I. (1992). Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Phys. Rev. B*, 46:2727–2742.
- [Brown, 1828] Brown, R. (1828). XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *The Philosophical Magazine*, 4(21):161–173.
- [Clementi et al., 1967] Clementi, E., Raimondi, D. L., and Reinhardt, W. P. (1967). Atomic screening constants from scf functions. ii. atoms with 37 to 86 electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 47(4):1300–1307.
- [Davim, 2014] Davim, J. P., editor (2014). *Machining of Titanium Alloys*. Springer Berlin Heidelberg.
- [Daw and Baskes, 1984] Daw, M. S. and Baskes, M. I. (1984). Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12):6443–6453.
- [Daw et al., 1993] Daw, M. S., Foiles, S. M., and Baskes, M. I. (1993). The embedded-atom method: a review of theory and applications. *Materials Science Reports*, 9(7):251–310.
- [Dekker, 1966] Dekker, A. J. (1966). *Fyzika pevných látek*. Academia.

- [Drábek and Holubová, 2011] Drábek, P. and Holubová, G. (2011). *Parciální diferenciální rovnice*. Západočeská univerzita v Plzni.
- [Einstein, 1905] Einstein, A. (1905). Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560.
- [Fiala et al., 2003] Fiala, J., Šutta, P., and Mentl, V. (2003). *Struktura a vlastnosti materiálů*. Academia.
- [Fick, 1855] Fick, A. (1855). On liquid diffusion. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10(63):30–39.
- [Foiles, 1985] Foiles, S. M. (1985). Calculation of the surface segregation of ni-cu alloys with the use of the embedded-atom method. *Phys. Rev. B*, 32:7685–7693.
- [Fu et al., 2021] Fu, S., Zhang, Y., Qin, G., and Zhang, E. (2021). Antibacterial effect of tiag alloy motivated by ag-containing phases. *Materials Science and Engineering: C*, 128:112266.
- [Fu et al., 2005] Fu, X., Li, C., Wang, F., Li, M., and Zhang, W. (2005). Experimental study on the phase equilibria of the ag–ti system. *Materials Science and Engineering: A*, 408(1):190–194.
- [Genthon, 2020] Genthon, A. (2020). The concept of velocity in the history of brownian motion. *The European Physical Journal H*, 45(1):49–105.
- [Hirel, 2015] Hirel, P. (2015). AtomsK: A tool for manipulating and converting atomic data files. *Computer Physics Communications*, 197:212–219.
- [Hoover, 1985] Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697.
- [Horák et al., 1961] Horák, Z., Šindelář, V., and Krupka, F. (1961). *Technická fyzika*. SNTL, 3 edition.
- [Kim, 2014] Kim, S. (2014). Issues on the choice of a proper time step in molecular dynamics. *Physics Procedia*, 53:60–62. 26th Annual CSP Workshop on “Recent Developments in Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics”, CSP 2013.
- [Kittel, 1985] Kittel, C. (1985). *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, 1 edition.
- [Kolafa, 2015] Kolafa, J. (2015). *Molekulové modelování a simulace*. Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha.
- [Kracík et al., 1976] Kracík, J., Kalivoda, L., Maloch, J., and Hanitz, F. (1976). *Vybrané statě z teoretické fyziky (Fyzika pro III. roč.)*. České vysoké učení technické v Praze, 1 edition.
- [Kraus and Fiala, 2016] Kraus, I. and Fiala, J. (2016). *Elementární fyzika pevných látek*. České vysoké učení technické v Praze, 2 edition.

- [Lebeda, 2020] Lebeda, M. (2020). *Simulace iontové implantace*. České vysoké učení technické v Praze. [Diplomová práce].
- [Lee and Baskes, 2000] Lee, B.-J. and Baskes, M. I. (2000). Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential. *Phys. Rev. B*, 62:8564–8567.
- [Lennard-Jones, 1924] Lennard-Jones, J. E. (1924). On the determination of molecular fields. II. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738):463–477.
- [Lenzi et al., 2021] Lenzi, V., Cavaleiro, A., Fernandes, F., and Marques, L. (2021). Diffusion of silver in titanium nitride: Insights from density functional theory and molecular dynamics. *Applied Surface Science*, 556:149738.
- [Li et al., 2014] Li, C., Li, D., Tao, X., Chen, H., and Ouyang, Y. (2014). Molecular dynamics simulation of diffusion bonding of al–cu interface. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 22(6):065013.
- [Li et al., 2005] Li, M., Li, C., Wang, F., and Zhang, W. (2005). Experimental study and thermodynamic assessment of the ag–ti system. *Calphad*, 29(4):269–275.
- [Logan, 1994] Logan, J. (1994). *An Introduction to Nonlinear Partial Differential Equations*. Pure and Applied Mathematics: A Wiley Series of Texts, Monographs and Tracts. Wiley.
- [Lütjering and Williams, 2007] Lütjering, G. and Williams, J. C. (2007). *Titanium*. Springer Berlin Heidelberg.
- [Macek, 2006] Macek, K. (2006). *Kovové materiály*. České vysoké učení technické v Praze.
- [Makuta et al., 1979] Makuta, F., Iijima, Y., and Hirano, K. (1979). Diffusion of titanium, vanadium, chromium and manganese in silver. *Materials Transactions*, 20:551–559.
- [Medasani et al., 2015] Medasani, B., Haranczyk, M., Canning, A., and Asta, M. (2015). Vacancy formation energies in metals: A comparison of metagga with lda and gga exchange–correlation functionals. *Computational Materials Science*, 101:96–107.
- [Mehrer, 2007] Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids*. Springer Berlin Heidelberg.
- [Metzler et al., 2014] Metzler, R., Jeon, J.-H., Cherstvy, A. G., and Barkai, E. (2014). Anomalous diffusion models and their properties: non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:24128–24164.
- [Mie, 1903] Mie, G. (1903). Zur kinetischen theorie der einatomigen körper. *Annalen der Physik*, 316(8):657–697.
- [Murray and Bhansali, 1983] Murray, J. L. and Bhansali, K. J. (1983). The ag–ti (silver–titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4(2):178–183.

- [Nakajima and Koiwa, 1991] Nakajima, H. and Koiwa, M. (1991). Diffusion in titanium. *ISIJ International*, 31(8):757–766.
- [Neumann, 1885] Neumann, Franz Ernst Meyer, O. E. (1885). *Vorlesungen über die Theorie der Elasticität der festen Körper und des Lichtäthers gehalten an der Universität Königsberg*. Teubner, Leizig.
- [Nezbeda et al., 2003] Nezbeda, I., Kolafa, J., and Kotrla, M. (2003). *Úvod do počítačových simulací: metody Monte Carlo a molekulární dynamiky*. Karolinum, 2 edition.
- [Nosé, 1984] Nosé, S. (1984). A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268.
- [Onsager, 1931] Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37:405–426.
- [Osgood, 2014] Osgood, P. (2014). *Lecture Notes for EE 261 the Fourier Transform and Its Applications*. CreateSpace Independent Publishing Platform.
- [Perrin, 1913] Perrin, J. (1913). *Les Atomes*. Librairie Félix Alcan. [Re-edition: Flammarion, Paris (2014)].
- [Plešek, 2021] Plešek, J. (2021). *Mechanika kontinua*. České vysoké učení technické v Praze. [přednášky].
- [Richardson, 1926] Richardson, L. F. (1926). Atmospheric diffusion shown on a distance-neighbour graph. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 110(756):709–737.
- [Rose et al., 1984] Rose, J. H., Smith, J. R., Guinea, F., and Ferrante, J. (1984). Universal features of the equation of state of metals. *Phys. Rev. B*, 29:2963–2969.
- [Sangiovanni et al., 2015] Sangiovanni, D. G., Alling, B., Steneteg, P., Hultman, L., and Abrikosov, I. A. (2015). Nitrogen vacancy, self-interstitial diffusion, and frenkel-pair formation/dissociation in B1 TiN studied by *ab initio* and classical molecular dynamics with optimized potentials. 91(5).
- [Sopko et al., 2005] Sopko, B., Samek, L., and Černý, F. (2005). *Fyzika II*. České vysoké učení technické v Praze.
- [Stukowski, 2010] Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. *MODELLING AND SIMULATION IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 18(1).
- [Swope et al., 1982] Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H., and Wilson, K. R. (1982). A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649.
- [Syarif et al., 2021] Syarif, J., Badawy, K., and Hussien, H. A. (2021). Atomistic simulation of the diffusion behavior in al-fe. *Nuclear Materials and Energy*, 29:101073.

- [Taguchi and Iijima, 1995] Taguchi, O. and Iijima, Y. (1995). Diffusion of copper, silver and gold in α -titanium. *Philosophical Magazine A*, 72(6):1649–1655.
- [Thompson et al., 2022] Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., and Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271:108171.
- [Verlet, 1967] Verlet, L. (1967). Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103.
- [Voleník, 1966] Voleník, K. (1966). Difuze v kovech. *Československý časopis pro fyziku*, pages 465–494.
- [Zhou et al., 2017] Zhou, Y., Smith, R., Kenny, S. D., and Lloyd, A. L. (2017). Development of an empirical interatomic potential for the Ag–Ti system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 393:122–125. Computer Simulation of Radiation effects in Solids Proceedings of the 13 COSIRES Loughborough, UK, June 19-24 2016.
- [Černý et al., 2018] Černý, F., Samek, L., and Sopko, B. (2018). *Fyzika I. České vysoké učení technické v Praze*, 5 edition.

Seznam obrázků

1.1	Model 1D difuze: válec vyplněný rozpouštědlem, do kterého ze dna difunduje rozpouštěná látka, včetně průběhu její koncentrace.	15
1.2	Bilancovaná oblast V v kartézském souřadném systému. Na hranici oblasti ∂V je znázorněna elementární ploška dS a v jejím místě vnější normála \vec{n} a difuzní tok $\vec{J}(\vec{x}, t)$	16
1.3	Původní souřadnicový systém $O : x_1, x_2, x_3$ a nový $O' : x'_1, x'_2, x'_3$ se stejným počátkem pootočený tak, aby jeho osy splynuly s vlastními vektory $\vec{\varphi}_1, \vec{\varphi}_2, \vec{\varphi}_3$ matice $[D]$	19
1.4	Příklad řešení difuze z okamžitého plošného zdroje pro tři různé hodnoty faktoru Dt a $n = 1$. Vlevo je vykreslena funkce (1.80) a vpravo je vykreslena funkce (1.81).	26
1.5	Vlevo je znázorněn příklad řešení modelu difuze v páru nekonečných médií několika hodnot faktoru \sqrt{Dt} s počáteční koncentrací $c'_0 = 1$ pro $x < 0$ a $c''_0 = 0,2$ pro $x > 0$; řešení (1.83). Vpravo je pak v několika hodnotách \sqrt{Dt} znázorněno řešení polonekonečného modelu s konstantní koncentrací $C_0 = 1$ v místě $x = 0$; řešení (1.85).	27
1.6	Mechanismus difuze ve vlastní krystalové mřížce: a) difuze po vakancích, b) difuze po intersticiálních polohách a smíšená intersticiální difuze, c) difuze zprostředkovaná cyklickou výměnou částic.	28
1.7	Dvě rovnoběžné atomové roviny vzdálené o α , kolmé na osu x , které mají plošné koncentrace atomů n_1 a n_2	29
1.8	Schéma elementárního kroku vakančního (substitučního) mechanismu difuze s potenciálovým profilem.	30
1.9	Schéma elementárního kroku intersticiálního mechanismu difuze s potenciálovým profilem.	31
1.10	Difuze v plošně centrované kubické mřížce prostřednictvím cyklické výměny atomů: a) prostá výměna, b) výměna ve čtyřčlenném prstenci (zeleně jsou vyznačeny atomy podílející se na difuzi).	32
1.11	Znázornění závislosti $\langle x^2(t) \rangle$ na čase t pro případ normální difuze ($\alpha = 1$), subdifuze ($0 < \alpha < 1$) a superdifuze ($\alpha > 1$).	34
2.1	Rovnovážný (binární) diagram systému Ti-Ag ("titan-stříbro"); převzato z [Murray and Bhansali, 1983] (upraveno).	37

3.1	Schematické znázornění myšlenky periodických okrajových podmínek. Prostřední oblast je simulovaný systém, obklopený zcela identickými systémy. Zelený atom znázorňuje situaci opuštění simulované oblasti – totéž se stane ve všech ostatních identických oblastech a v důsledku toho do prostřední, simulované oblasti vstoupí stejný atom zpět z druhé strany.	42
3.2	Modelové znázornění průběhu párového potenciálu $u(r)$, včetně jeho dvou členů: přitažlivé ($-\alpha/r^n$) a odpudivé (β/r^m) energie interakce. Červeným (čárkovaným) průběhem je znázorněna síla mezi dvěma částicemi. V nulové hodnotě jejího průběhu (rovnovážná vzdálenost mezi částicemi r_0) se nachází minimum interakční energie U_0	45
3.3	Schéma geometrické konstrukce stínícího faktoru S_{ijk} . Zobrazena je situace částečného zastínění interakce mezi atomy i a k atomem j , při které platí pro parametr elipsy C , jejíž vedlejší poloosa tvoří spojnicí atomu i a k a na které všechny atomy leží: $C_{\min} < C < C_{\max}$. V případě, že $C > C_{\max}$, k zastínění nedojde a pokud $C < C_{\min}$, je interakce plně zastíněna.	50
5.1	Schematicky znázorněná hexagonální struktura s jejími rozměry vyjádřenými v násobcích mřížkového parametru a . Červeně je vytažena základní buňka hexagonálního krystalu a modře jsou zobrazeny směry, ve kterých bude studována difuze s jejich krystalografickými popisy. Protože LAMMPS používá značení $[hkl]$ a AtomsK $[hkil]$, jsou zde uvedeny obě varianty.	56
5.2	Schéma modelu páru nekonečných médií tvořeným α -titanem a stříbrem. Znázorněn je souřadný systém, v jehož z -ové souřadnici je studována difuze, všechny důležité rozměry a oblasti. Pevně fixované atomy zabraňují nežádoucím translacím systému v prostoru.	58
5.3	Vizualizace simulovaného modelu páru nekonečných médií při první α -titanové orientaci (tab. 5.4). Červeně jsou zobrazeny titanové atomy a modře atomy stříbra. Vrchní obrázek (a) zobrazuje počáteční konfiguraci a spodní tři obrázky zobrazují situaci ve finálním čase 3,4 ns při teplotě 800 °C celkově (b) a zvláště pak pouze titanové (c) a stříbrné médium (d).	61
5.4	Vizualizace počátečního stavu simulované α -titanové slitiny, ve které jsou náhodně vybrány 3 % titanových atomů a nahrazeny atomy stříbra (modré kuličky).	62
6.1	Průběhy MSD titanových atomů difundujících do stříbra při první orientaci α -Ti.	64
6.2	Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících do titanu při první orientaci α -Ti.	64
6.3	Průběhy MSD titanových atomů difundujících do stříbra při druhé orientaci α -Ti.	65
6.4	Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících do titanu při druhé orientaci α -Ti.	65
6.5	Průběhy MSD titanových atomů difundujících do stříbra při třetí orientaci α -Ti.	66
6.6	Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících do titanu při třetí orientaci α -Ti.	66

6.7	Vykreslené koncentrační profily první orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 800 °C ve dvou časech. 0,4 ns je čas dosažení teploty 800 °C a 3,4 ns je čas konečný.	67
6.8	Vykreslené koncentrační profily první orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 700 °C ve dvou časech. 0,38 ns je čas dosažení teploty 700 °C a 3,38 ns je čas konečný.	67
6.9	Vykreslené koncentrační profily první orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 600 °C ve dvou časech. 0,362 ns je čas dosažení teploty 600 °C a 3,362 ns je čas konečný.	67
6.10	Vykreslené koncentrační profily první orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 500 °C ve dvou časech. 0,344 ns je čas dosažení teploty 500 °C a 3,344 ns je čas konečný.	67
6.11	Vykreslené koncentrační profily druhé orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 800 °C ve dvou časech. 0,4 ns je čas dosažení teploty 800 °C a 3,4 ns je čas konečný.	68
6.12	Vykreslené koncentrační profily druhé orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 700 °C ve dvou časech. 0,38 ns je čas dosažení teploty 700 °C a 3,38 ns je čas konečný.	68
6.13	Vykreslené koncentrační profily druhé orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 600 °C ve dvou časech. 0,362 ns je čas dosažení teploty 600 °C a 3,362 ns je čas konečný.	68
6.14	Vykreslené koncentrační profily druhé orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 500 °C ve dvou časech. 0,344 ns je čas dosažení teploty 500 °C a 3,344 ns je čas konečný.	68
6.15	Vykreslené koncentrační profily třetí orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 800 °C ve dvou časech. 0,4 ns je čas dosažení teploty 800 °C a 3,4 ns je čas konečný.	69
6.16	Vykreslené koncentrační profily třetí orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 700 °C ve dvou časech. 0,38 ns je čas dosažení teploty 700 °C a 3,38 ns je čas konečný.	69
6.17	Vykreslené koncentrační profily třetí orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 600 °C ve dvou časech. 0,362 ns je čas dosažení teploty 600 °C a 3,362 ns je čas konečný.	69
6.18	Vykreslené koncentrační profily třetí orientace α -Ti (červeně) a Ag (modře) při konečné teplotě 500 °C ve dvou časech. 0,344 ns je čas dosažení teploty 500 °C a 3,344 ns je čas konečný.	69
6.19	Arrheniův graf závislosti difuzního koeficientu D titanu a stříbra na převrácené hodnotě teploty $1/T$ při první orientaci α -Ti.	70
6.20	Závislost difuzního koeficientu D titanu a stříbra na teplotě T při první orientaci α -Ti.	70
6.21	Arrheniův graf závislosti difuzního koeficientu D titanu a stříbra na převrácené hodnotě teploty $1/T$ při druhé orientaci α -Ti.	71
6.22	Závislost difuzního koeficientu D titanu a stříbra na teplotě T při druhé orientaci α -Ti.	71
6.23	Arrheniův graf závislosti difuzního koeficientu D titanu a stříbra na převrácené hodnotě teploty $1/T$ při třetí orientaci α -Ti.	72

6.24	Závislost difuzního koeficientu D titanu a stříbra na teplotě T při třetí orientaci α -Ti.	72
6.25	Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících ve směru $[001]$ α -titanové slitiny (odpovídá první orientaci α -Ti u páru nekonečných médií).	73
6.26	Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících ve směru $[1-10]$ α -titanové slitiny (odpovídá druhé orientaci α -Ti u páru nekonečných médií).	73
6.27	Průběhy MSD stříbrných atomů difundujících ve směru $[110]$ α -titanové slitiny (odpovídá třetí orientaci α -Ti u páru nekonečných médií).	73
6.28	Arrheniův graf závislosti difuzních koeficientů D stříbra ve volených směrech α -titanové slitiny na převrácené hodnotě teploty $1/T$	74
7.1	Arrheniův graf všech teplotních závislostí difuzních koeficientů stříbra v titanu, které byly získány ze simulací. Čísla jsou označeny difuzní koeficienty získané z páru nekonečných médií a písmeny ze simulace α -titanové slitiny. Experimentální data *) difuze stříbra v polykrystalu α -Ti byla publikována v [Taguchi and Iijima, 1995].	77
7.2	Znázornění atomových rovin kolmých na směry difuze α -titanové struktury: a) rovina kolmá na směr difuze $[00-1]$, b) rovina kolmá na směr difuze $[-110]$, c) rovina kolmá na směr difuze $[-1-10]$. Směr difuze je orientován kolmo do nákresny.	78
7.3	Arrheniův graf teplotních závislostí difuzních koeficientů v α -titanovém monokrystalu prvků: Co, Fe, Ni, Mn, Cr a P a v α -titanovém polykrystalu prvků: Si, Al a Ti; převzato z [Nakajima and Koiwa, 1991].	78
7.4	Arrheniův graf všech teplotních závislostí difuzních koeficientů titanu ve stříbru, které byly získány ze simulací páru nekonečných médií. Experimentální data **) difuze titanu v polykrystalu stříbra byla publikována v [Makuta et al., 1979].	79
A.1	Elementární buňky čtrnácti známých krystalografických soustav; převzato z [Sopko et al., 2005].	96

Seznam tabulek

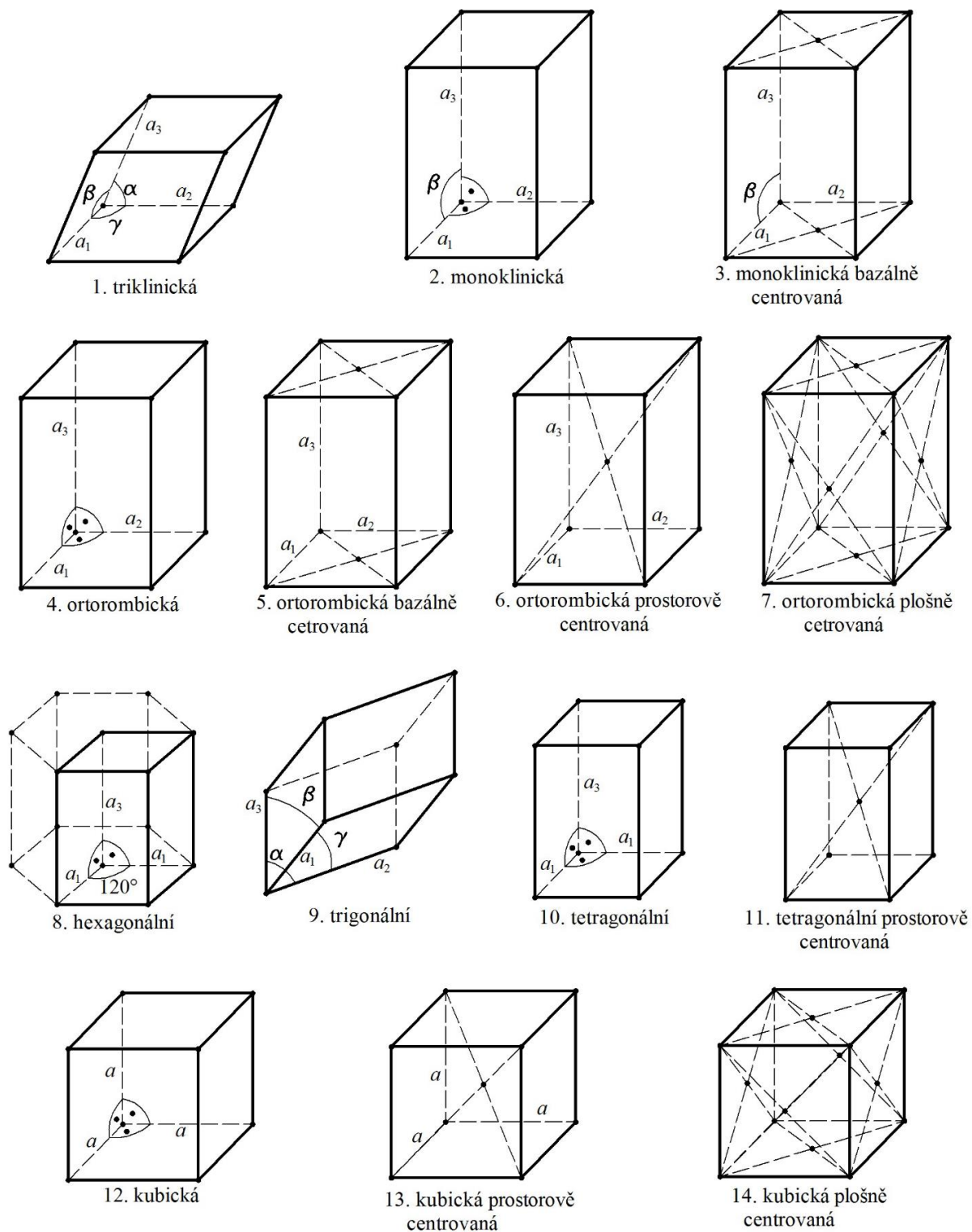
2.1	Experimentální a vypočtená data třífázových rovnovážných bodů včetně typu přeměny systému Ti-Ag ("titan-stříbro").	36
2.2	Mřížkové parametry některých fází systému Ti-Ag ("titan-stříbro").	36
5.1	Parametry 2NN-MEAM potenciálu pro hcp Ti a fcc Ag.	57
5.2	Parametry 2NN-MEAM potenciálu pro systém Ti-Ag.	57
5.3	Základní nastavení simulací.	58
5.4	Ztotožnění volených krystalografických směrů α -titanu (obr. 5.1) se souřadnými osami zavedenými v modelu páru nekonečných médií (obr. 5.2). Směr difuze stříbra v α -titanu je vždy v záporném smyslu osy z	59
5.5	Rozměry simulovaného modelu páru nekonečných médií (obr. 5.2) pro tři různé orientace dle tab. 5.4.	59
5.6	Vygenerované počty atomů α -titanu a stříbra v každé ze třech orientací α -titanu (tab. 5.4). (celk.) označuje celkový počet atomů příslušného prvku, (MSD) atomy příslušného prvku, na kterých je vyhodnocováno střední kvadratické posunutí a (fix.) označuje atomy fixované v prostoru.	59
6.1	Difuzní koeficienty stříbra a titanu stanovené z lineární regrese průběhu MSD na uvedeném časovém intervalu při první orientaci α -Ti.	64
6.2	Difuzní koeficienty stříbra a titanu stanovené z lineární regrese průběhu MSD na uvedeném časovém intervalu při druhé orientaci α -Ti.	65
6.3	Difuzní koeficienty stříbra a titanu stanovené z lineární regrese průběhu MSD na uvedeném časovém intervalu při třetí orientaci α -Ti.	66
6.4	Difuzní koeficienty stříbra stanovené z lineární regrese průběhu MSD na uvedeném časovém intervalu ve volených směrech α -titanové slitiny.	73
A.1	Přehled krystalografických soustav. Značení typu buňky: (P) - primitivní, (F) - plošně centrovaná, (I) - prostorově centrovaná, (C) - bazálně centrovaná. [Sopko et al., 2005]	95

Příloha A

Krystalová struktura

Tab. A.1: Přehled krystalografických soustav. Značení typu buňky: (P) - primitivní, (F) - plošně centrovaná, (I) - prostorově centrovaná, (C) - bazálně centrovaná. [Sopko et al., 2005]

Krystalografická soustava	Mřížkové parametry	Typ buňky
Triklinická	$a_1 \neq a_2 \neq a_3; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	(P)
Monoklinická	$a_1 \neq a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	(P), (C)
Ortorombická	$a_1 \neq a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	(P), (I), (F), (C)
Tetragonální	$a_1 = a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	(P), (I)
Kubická	$a_1 = a_2 = a_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	(P), (I), (F)
Trigonální	$a_1 = a_2 = a_3; 90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma \leq 120^\circ$	(P)
Hexagonální	$a_1 = a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	(P)



Obr. A.1: Elementární buňky čtrnácti známých krystalografických soustav; převzato z [Sopko et al., 2005].

Příloha B

Vstupní kódy simulací

B.1 Difuze v páru nekonečných médií

Vstupní kód simulace difuze v páru nekonečných médií, konkrétně pro 1. orientaci hcp a teplotu 800 °C (LAMMPS):

```
units          metal
dimension      3
boundary       p p p
atom_style     atomic

variable       nasobek_vysky equal 15
variable       x3Ti equal ${nasobek_vysky}*sqrt(8/3)*2.920
variable       sirka_boxu equal 55
variable       pocatek_Ag equal ${x3Ti}+1
variable       konec_Ag equal ${pocatek_Ag}+${x3Ti}
variable       i equal ${x3Ti}-0.5
variable       j equal ${x3Ti}+0.3
variable       k equal ${pocatek_Ag}-0.5
variable       l equal ${pocatek_Ag}+1

region         box block 0 ${sirka_boxu} 0 ${sirka_boxu} 0 200
create_box     2 box
region         boxTi block 0 ${sirka_boxu} 0 ${sirka_boxu} 0 ${x3Ti}
region         boxAg block 0 ${sirka_boxu} 0 ${sirka_boxu} ${pocatek_Ag}
               ${konec_Ag}

lattice        hcp 2.920 orient x 1 -1 0 orient y 1 1 0 orient z 0 0 1
create_atoms   1 region boxTi

lattice        fcc 4.08
create_atoms   2 region boxAg

pair_style     meam
```

```

pair_coef      * * TiNag.library Ti Ag N TiNag.meam Ti Ag
velocity      all create 1 4928459

neighbor      1.0 bin
neigh.modify   delay 1 every 1 check yes

region        spodek block 0 ${sirka_boxu} 0 ${sirka_boxu} 0 0.5
group         spodniatomy region spodek
velocity      spodniatomy set 0 0 0
fix           freeze spodniatomy setforce 0 0 0

group         zbytek subtract all spodniatomy
compute       potenc all pe/atom

region        diff_Ag block 0 ${sirka_boxu} 0 ${sirka_boxu} ${k} ${l}
              units box
group         diffAg region diff_Ag
compute       MSDAg diffAg msd com yes

region        diff_Ti block 0 ${sirka_boxu} 0 ${sirka_boxu} ${i} ${j}
              units box
group         diffTi region diff_Ti
compute       MSDTi diffTi msd com yes

dump          eve all custom 1000 dump.adatom.* id type x y z vx vy vz
              c_potenc

thermo_style  custom step temp press time dt c_MSDAg[1] c_MSDAg[2]
              c_MSDAg[3] c_MSDAg[4] c_MSDTi[1] c_MSDTi[2] c_MSDTi[3]
              c_MSDTi[4]
thermo        1000
timestep      0.002

fix           1 zbytek npt temp 1 1 $(100.0*dt) iso 1 1 1
run           100000
unfix        1

fix           2 zbytek npt temp 1 1073.15 $(100.0*dt) iso 1 1 1
run           100000
unfix        2

fix           3 zbytek npt temp 1073.15 1073.15 $(100.0*dt) iso 1 1 1
run           1500000

```

B.2 Difuze stříbra v α -Ti slitině

Příkazy generující α -Ti mřížku, ve které jsou 3 % atomů titanu náhodně vybrány a nahrazeny atomy stříbra (Atomsk):

```
atomsk      --create hcp 2.920 4.768 Ti orient [1-100] [11-20]
            [0001] -duplicate 15 25 15 structure.xsf

atomsk      structure.xsf -select random 3% Ti -substitute Ti Ag
            alpha_Ti.cfg lmp
```

Vstupní kód simulace difuze stříbra v α -Ti slitině, konkrétně pro teplotu 800 °C, který načítá soubor alpha_Ti.lmp vygenerovaný v Atomsku (LAMMPS):

```
units      metal
dimension  3
boundary   p p p
atom_style atomic

read_data  alpha_Ti.lmp

pair_style meam
pair_coef  * * TiAg.library Ti Ag N TiAg.meam Ti Ag
velocity   all create 1 4928459

neighbor   1.0 bin
neigh_modify delay 1 every 1 check yes

compute    potenc all pe/atom

group      Ti type 1
group      Ag type 2

compute    MSD Ag msd com yes

dump        eve all custom 1000 dump.adatom.* id type x y z vx vy vz
           c_potenc

thermo_style custom step temp press time dt c_MSD[1] c_MSD[2] c_MSD[3]
           c_MSD[4]
thermo     1000
timestep   0.002

fix        1 all npt temp 1 1 $(100.0*dt) iso 1 1 1
run        100000
unfix     1
```

```
fix      2 all npt temp 1 1073.15 $(100.0*dt) iso 1 1 1
run      100000
unfix    2

fix      3 all npt temp 1073.15 1073.15 $(100.0*dt) iso 1 1 1
run      3000000
```