

Instytut Fizyki Molekularnej  
Polskiej Akademii Nauk

**ROZPRAWA  
DOKTORSKA**

Poznań  
2019

**Paweł Mikołaj Pigłowski**

**Badanie własności sprężystych  
strukturalnie zmodyfikowanych  
kryształów Yukawy  
za pomocą symulacji  
komputerowych**

Paweł Mikołaj Pięłowski

Praca doktorska

**Badanie własności sprężystych  
strukturalnie zmodyfikowanych kryształów Yukawy  
za pomocą symulacji komputerowych**

*Promotor*

*dr hab. Konstantin V. Tretiakov, prof. IFM PAN*

Zakład Fizyki Komputerowej Układów Złożonych

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk



Poznań 2017

Paweł Pięłowski

*Badanie własności sprężystych  
strukturalnie zmodyfikowanych kryształów Yukawy  
za pomocą symulacji komputerowych*

Edited by:

Paweł Pięłowski

Published by:

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk  
Mariana Smoluchowskiego 17,  
60-179 Poznań

**ISBN: 978-83-956445-0-4**

© Copyright by:

IFM PAN 2019

*Monice, Rodzicom, Babci i Tomkowi*

*Serdecznie dziękuję mojemu promotorowi  
**Panu Profesorowi Konstantinowi  
Tretiakovowi**, za cierpliwość, wiele cen-  
nych rad i zawsze dobry humor.*

*Dziękuję także **Panu Profesorowi  
Krzysztofowi Wojciechowskiemu** za  
wprowadzenie mnie w świat fizyki, stworze-  
nie dobrych warunków do pracy i wszelką  
pomoc.*

*Dziękuję ponadto kilku kolegom m.in.  
**Krzysztofowi Hyżorkowi, Jakubowi  
Narojczykowi**, Arturowi Poźniakowi, Szy-  
monowi Maćkowiakowi i Sławomirowi Pie-  
przykowi.*





## Streszczenie

W rozprawie doktorskiej zbadano wpływ polidispersji rozmiarów cząstek oraz modyfikacji struktury na własności sprężyste modeli kryształów, w których cząstki oddziałują potencjałem Yukawy. Zaproponowano nowe podejście do poszukiwania mechanizmów prowadzących do własności auksetycznych, jakim jest modyfikacja struktury na poziomie atomowo-molekularnym. Przedmiotem badań były dwuwymiarowe i trójwymiarowe polidispersyjne kryształy Yukawy oraz kryształy Yukawy z nanowastwami i nanokanałami. Badania przeprowadzono przy pomocy symulacji Monte Carlo w zespole izobaryczno-izotermicznym, a własności sprężyste wyznaczono metodą Parrinello-Rahmana.

W pracy dokonano analizy wpływu polidispersji rozmiarów cząstek na własności auksetyczne kryształów Yukawy, za pomocą zaproponowanego parametru – stopnia auksetyczności. Badania kryształów Yukawy zmodyfikowanych strukturalnie ukazały szereg możliwości, pozwalających na kontrole własności sprężystych tych układów. Przeprowadzone badania pokazały, że modyfikacje struktury kryształów Yukawy w postaci nanowarstw i nanokanałów pozwalają nie tylko na wzmocnienie własności auksetycznych w pewnych kierunkach krystalograficznych, ale również na ich osłabienie, bądź wręcz „usunięcie”, w całej płaszczyźnie krystalograficznej.

## Abstract

In the dissertation, the influence of size polydispersity and modifications of structure on the elastic properties of crystals in which the particles interact via the Yukawa potential have been investigated. A new approach for searching for mechanisms leading to the auxetic properties has been proposed. This approach is based on the modification of the structure at the atomic-molecular level. The objects of the research were two-dimensional and three-dimensional polydisperse Yukawa crystals, and Yukawa crystals with nanolayers and nanochannels. The studies by Monte Carlo simulations in the isobaric-isothermal ensemble have been performed, and the elastic properties were determined using the Parrinello-Rahman method.

The dissertation analyzes the influence of size polydispersion of particles on the auxetic properties of Yukawa crystals using the proposed parameter – the auxeticity degree. The studies showed that structural modifications of the Yukawa crystals lead to a number of possibilities that allow for controlling the elastic properties of these systems. In particular, it has shown that modifications of the structure of Yukawa crystals in the form of nanolayers and nanochannels allow not only for enhancing the auxetic properties in certain crystallographic directions, but also for their weakening, or even "removal", in the some crystallographic plane.

# Spis treści

<b>1</b>	<b>Wprowadzenie</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Podstawy teoretyczne</b>	<b>17</b>
2.1	Potencjał Yukawy z twardym rdzeniem . . . . .	17
2.1.1	Charakterystyka pola elektrycznego wokół pojedynczej cząstki koloidu	18
2.1.2	Oddziaływanie dwóch identycznych cząstek . . . . .	20
2.1.3	Oddziaływanie dwóch cząstek o różnych średnicach . . . . .	20
2.1.4	Polidispersja rozmiaru cząstek . . . . .	21
2.2	Podstawowe pojęcia teorii sprężystości . . . . .	22
2.2.1	Tensor odkształcenia . . . . .	22
2.2.2	Tensor naprężenia i tensor modułów sprężystości . . . . .	23
2.2.3	Entalpia swobodna ciała odkształconego . . . . .	24
2.2.4	Tensor podatności sprężystych . . . . .	24
2.2.5	Tensor podatności sprężystych dla wybranych symetrii kryształów .	25
2.3	Obliczanie podatności sprężystych w zespole $NpT$ za pomocą metody Monte Carlo . . . . .	27
2.3.1	Metoda Parrinello-Rahmana . . . . .	28
2.3.2	Metoda Monte Carlo . . . . .	29
2.4	Współczynnik Poissona . . . . .	31
2.4.1	Wyznaczanie współczynnika Poissona w dowolnym kierunku kry- stalograficznym . . . . .	31
2.4.2	Współczynnik Poissona w głównych kierunkach krytalograficznych	33
2.4.3	Trójwymiarowe reprezentacje średniego i ekstremalnych współczyn- ników Poissona . . . . .	35
2.4.4	Stopień auksetyczności . . . . .	36

<b>3</b>	<b>Układy Yukawy z polidispersją rozmiarów cząstek</b>	<b>39</b>
3.1	Układy dwuwymiarowe . . . . .	39
3.1.1	Szczegóły symulacji . . . . .	40
3.1.2	Monodispersyjny układ Yukawy . . . . .	41
3.1.3	Układy Yukawy z polidispersją rozmiarów cząstek . . . . .	41
3.2	Układy trójwymiarowe . . . . .	43
3.2.1	Diagram fazowy układów z potencjałem Yukawy . . . . .	43
3.2.2	Szczegóły symulacji . . . . .	45
3.2.3	Zależność współczynnika Poissona od rozmiaru układu . . . . .	46
3.2.4	Własności sprężyste kryształów Yukawy z polidispersją . . . . .	46
3.2.5	Stopień auksetyczności polidispersyjnego układu Yukawy . . . . .	49
3.3	Podsumowanie . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Kryształy Yukawy z nanowarstwami</b>	<b>53</b>
4.1	Model kryształu Yukawy z nanowarstwami . . . . .	53
4.2	Układy Yukawy z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (010) . . . . .	55
4.2.1	Zależność współczynnika Poissona od rozmiaru układu . . . . .	58
4.2.2	Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych . . . . .	60
4.2.3	Stopień auksetyczności układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (010) . . . . .	60
4.3	Układy Yukawy z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (110) . . . . .	62
4.3.1	Zależność współczynnika Poissona od rozmiaru układu . . . . .	64
4.3.2	Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych . . . . .	64
4.3.3	Stopień auksetyczności układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (110) . . . . .	65
4.4	Układy Yukawy z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (111) . . . . .	68
4.4.1	Zależność współczynnika Poissona od rozmiaru układu . . . . .	73
4.4.2	Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych . . . . .	74
4.4.3	Stopień auksetyczności układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (111) . . . . .	76
4.5	Podsumowanie . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Kryształy Yukawy z nanokanałami</b>	<b>81</b>
5.1	Model kryształu Yukawy z nanokanałami . . . . .	81

5.2	Układy Yukawy z nanokanałami w kierunku [001] . . . . .	81
5.2.1	Zależność współczynnika Poissona od rozmiaru układu . . . . .	85
5.2.2	Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych	85
5.2.3	Stopień auksetyczności układów z nanokanałami w kierunku [001] .	87
5.3	Układy Yukawy z nanokanałami w kierunku [110] . . . . .	88
5.3.1	Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych	91
5.3.2	Stopień auksetyczności układów z nanokanałami w kierunku [110] .	92
5.4	Układy Yukawy z nanokanałami w kierunku [111] . . . . .	95
5.4.1	Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych	98
5.4.2	Stopień auksetyczności układów z nanokanałami w kierunku [111] .	98
5.5	Podsumowanie . . . . .	100
<b>6</b>	<b>Podsumowanie i wnioski</b>	<b>103</b>
	<b>Dodatek</b>	<b>107</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>109</b>



# Niektóre oznaczenia

$N$  – liczba cząstek

$k_B$  – stała Boltzmannna

$T$  – temperatura

$\beta$  – czynnik Boltzmannna

$p$  – ciśnienie

$V$  – objętość

$\rho$  – gęstość

$\mathcal{H}$  – hamiltonian

$U$  – energia potencjalna

$F$  – energia swobodna Helmholtza

$G$  – entalpia swobodna Gibbsa

$e$  – ładunek elementarny

$\varepsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni

$\varepsilon_r$  – względna przenikalność elektryczna ośrodka

$a$  – promień cząstki

$\sigma$  – średnica cząstki

$z$  – wartościowość jonu

$c_0$  – stężenie roztworu elektrolitu

$\kappa^{-1}$  – długość ekranowania (długość Debye'a)

$\epsilon$  – potencjał kontaktowy

$\psi$  – potencjał elektrostatyczny

$\varepsilon_{ij}$  – tensor odkształceń (tensor deformacji)

$\sigma_{ij}$  – tensor naprężeń (tensor napięć)

$S_{ijkl}$  – tensor podatności sprężystych

$C_{ijkl}$  – tensor izotermicznych modułów sprężystości

$B_{ijkl}$  – tensor izobaryczno-izotermicznych modułów sprężystości



# Oznaczenia wielkości bezwymiarowych

$\rho^* \equiv \rho\sigma^3$  – bezwymiarowa gęstość

$p^* \equiv p\frac{\sigma^3}{k_B T}$  – bezwymiarowe ciśnienie

$\frac{1}{\kappa\sigma}$  – bezwymiarowa długość ekranowania

$\beta\epsilon \equiv \frac{\epsilon}{k_B T}$  – bezwymiarowy potencjał kontaktowy cząstek Yukawy

$S_{ijkl}^* \equiv S_{ijkl} \frac{k_B T}{\sigma^3}$  – bezwymiarowy tensor podatności sprężystych

$C_{ijkl}^* \equiv C_{ijkl} \frac{\sigma^3}{k_B T}$  – bezwymiarowy tensor modułów sprężystości

$B^* \equiv B \frac{\sigma^3}{k_B T}$  – bezwymiarowy moduł objętościowy

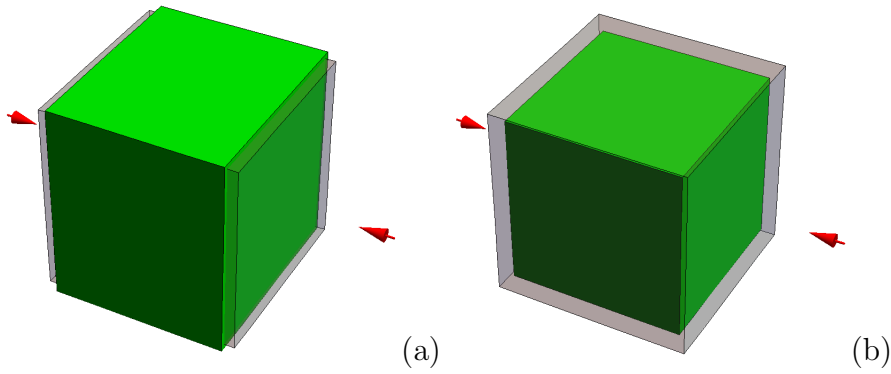
$\mu^* \equiv \mu \frac{\sigma^3}{k_B T}$  – bezwymiarowy moduł postaciowy

# 1. Wprowadzenie

W połowie XX wieku pojawiły się pierwsze komputery [1]. Ich intensywny rozwój, w ciągu ostatnich czterdziestu lat zaowocował powstaniem nowej dziedziny naukowej, którą można ogólnie określić jako *symulacje komputerowe*. Wykładniczy wzrost zdolności/mocy obliczeniowych komputerów [2], wraz z rozwojem metod obliczeniowych [3–6] przyczyniły się do pogłębienia wiedzy teoretycznej i znacząco usprawniły interpretację wyników eksperymentalnych. Rozwój technologiczny pozwolił również na zastosowywanie symulacji komputerowych jako niezależnego narzędzia badawczego, do rozwiązywania zagadnień o wysokiej złożoności. Innymi słowy, symulacje komputerowe, obok eksperymentu i teorii, stały się równoprawnym narzędziem w poznaniu Natury.

Jedną z wielu dziedzin nauki, w której symulacje komputerowe stały się naturalnym instrumentem badawczym, jest fizyka. W fizyce materii skondensowanej szczególną popularność zyskały metody obliczeniowe stosowane w skali cząsteczkowej i atomowej. Są to takie metody jak metoda Monte Carlo [3], metoda Dynamiki Molekularnej [4], czy też metoda Dynamiki Brownowskiej [6]. Metody te dają możliwość rozwiązania różnorodnych problemów naukowych, zaczynając od zagadnień fizyki przemian fazowych [7], aż po modelowanie materiałów inteligentnych [8, 9].

Poszukiwanie nowych materiałów, w tym również materiałów inteligentnych, jest jednym z ważnych elementów, wpływających na rozwój technologiczny. Materiał inteligentny to taki, który zmienia swoje własności w kontrolowany sposób, reagując na zmiany zachodzące w jego otoczeniu. Zainteresowanie materiałami inteligentnymi rośnie, ponieważ coraz częściej znajdują one swoje zastosowanie, zwłaszcza w przemyśle związanym z zaawansowanymi technologiami [10–12]. Jedną z klas takich materiałów inteligentnych są auksetyki [13, 14], czyli materiały o ujemnym współczynniku Poissona [15–17]. Z definicji, współczynnik Poissona ( $\nu$ ) jest to ujemny stosunek względnej zmiany szerokości, do względnej zmiany długości ciała, spowodowanej nieskończenie małym rozciąganiem/ściskaniem [18]. Z teorii sprężystości wynika, że współczynnik Poissona ciała



Rysunek 1.1: Izotropowe ciało stałe: a) – o współczynniku Poissona  $\nu = 0.5$ , b) – o współczynniku Poissona  $\nu = -1$  (idealny auksetyk). Szary, półprzezroczysty sześciąt reprezentuje stan ciała przed odkształceniem, zielony prostopadłościan reprezentuje stan ciała po odkształceniu. Czerwone strzałki wskazują kierunek przyłożonych naprężeń, w tym przypadku kierunek ściskania.

izotropowego może przyjmować wartości w zakresie od -1 do 0.5. Aby zobrazować tę definicję wyobraźmy sobie kawałek gumy ( $\nu = 0.5$ ). Podczas rozciągania zmniejsza on swoje poprzeczne rozmiary i zwiększa je podczas ściskania. Z kolei kawałek korka ( $\nu = 0$ ) nie zmienia swoich poprzecznych rozmiarów podczas ściskania lub rozciągania. Natomiast auksetyki, czyli materiały o ujemnym współczynniku Poissona – przy infinitezmalnym rozciąganiu (ściskaniu) w kierunku podłużnym, zwiększają (zmniejszają) swe rozmiary poprzeczne (Rys. 1.1). Ze względu na ich potencjalne zastosowania [19–22], w ostatnich latach można odnotować wzrost zainteresowania badaniami w poszukiwaniu nowych materiałów auksetycznych oraz mechanizmów prowadzących do obniżania współczynnika Poissona [23–30]. Możemy tu wyróżnić trzy główne kierunki poszukiwań zachowania auksetycznego. Są to badania (i) związane ze strukturą układu na poziomie makroskopowym [16] i mikroskopowym [15], (ii) mechanizmów związanych z kolektywnym oddziaływaniem cząstek (molekuł) w układach molekularnych [17, 31–37], (iii) układów znajdujących się w specyficznych warunkach zewnętrznych [38, 39]. Rozwinięcie tych idei zaowocowało szeregiem prac [36, 40, 41], a badania układów auksetycznych są prowadzone zarówno na poziomie mikroskopowym [17, 31, 35, 40, 42, 43] jak i makroskopowym [15, 44–48].

Niniejsza praca doktorska jest całkowicie poświęcona poszukiwaniu auksetyczności na poziomie atomowo-molekularnym. Pionierska praca profesora Wojciechowskiego przedstawiająca pierwszy, modelowy układ tego typu ukazała się w roku 1987. Praca ta do-

tyczyła układu twardych heksamerów cyklicznych [31], który jest izotropowym auksetykiem i wykazuje ujemny współczynnik Poissona. W tym samym czasie profesor Lakes opublikował w *Science* pracę, w której pokazał, że niektóre piany stałe po uprzednim przygotowaniu wykazują ujemną wartość współczynnika Poissona [15]. Te dwie prace zapoczątkowały rozwój tematyki naukowej związanej z auksetykami. Późniejsze badania pokazały, że wiele kryształów metali o symetrii kubicznej wykazuje zachowania częściowo auksetyczne w kierunku krystalograficznym [110] [49]. Od tego czasu, auksetyczność była obserwowana w wielu układach modelowych i rzeczywistych takich jak: w układach twardych [32] i miękkich kul [34], w strukturach wklęsłego plastra miodu (ang. *re-entrant honeycomb*) [50], w  $\alpha$ -krystobalicie [51] oraz ciekłych kryształach [52, 53], a także w piankach polimerowych [52], polimerach porowatych PTFE (Poli-Tetra-Fluoro-Etylen) [54], materiałach ceramicznych [55] i wielu innych [23–30].

W 2014 roku Tretiakov i Wojciechowski za pomocą symulacji komputerowych pokazali, że kryształ o strukturze powierzchniowo-centrowanej składający się z cząstek oddziałujących potencjałem Yukawy jest częściowo auksetyczny [37]. Potencjał Yukawy z twardym rdzeniem jest stosowany do opisu oddziaływań występujących w układach koloidalnych [56–58]. Układ cząstek oddziałujących potencjałem Yukawy dobrze modeluje różne własności fizyczne koloidów, składających się z cząstek obdarzonych ładunkiem i zanurzonych w roztworze elektrolitu. Krystaliczne układy koloidalne [59], cieszą się dużym zainteresowaniem z powodu ich potencjalnych zastosowań w optoelektronice [60], fotonice [61] i medycynie [62]. Istnieje wiele zastosowań i potencjalnych zastosowań krystalicznych układów koloidalnych. Jednym z nich są na przykład wskaźniki poziomu cukru w cieczy łzowej, wkomponowane w soczewkę kontaktową [63]. Naturalną cechą układów koloidalnych jest występowanie w nich polidispersji rozmiarów cząstek [64, 65], która ma znaczący wpływ na różne własności fizyczne układu [66, 67]. **Jednym z celów tej rozprawy doktorskiej jest zbadanie wpływu polidispersji rozmiaru cząstek na własności sprężyste kryształów Yukawy, a w szczególności na ich współczynnik Poissona.**

W ostatnich latach obserwujemy coraz większe zainteresowanie materiałami kompozytowymi [68], czyli takimi materiałami, które składają się z dwóch lub więcej komponentów (lub faz) o różnych właściwościach. Podstawową cechą tych materiałów jest to, że ich własności fizyko-chemiczne nie są prostą sumą własności materiałów składowych [69]. W niektórych przypadkach materiał kompozytowy może posiadać właściwości

bardzo odmienne od tych, które posiadają jego materiały składowe [68, 69]. Rozwój nanotechnologii zaowocował powstaniem kopozytów w skali *nano* [70]. Przedmiotem tej pracy są, między innymi, modelowe układy Yukawy zmodyfikowane strukturalnie, które można rozważać jako uproszczone modele nanokompozytów. **Głównym celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu różnego rodzaju modyfikacji struktury (w postaci nanowarstw lub nanokanałów) na własności auksetyczne kryształów Yukawy.**

W tej pracy została podjęta pionierska próba połączenia dwóch kierunków poszukiwania auksetyczności, które są związane ze strukturą układu i oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Idea ta została zaprezentowana na przykładach strukturalnie zmodyfikowanych (na poziomie molekularno-atomowym) układów cząstek oddziałujących potencjałem Yukawy.

Praca składa się z sześciu rozdziałów. Po ogólnym wprowadzeniu do tematyki rozprawy doktorskiej, w drugim rozdziale opisano podstawowy model kryształu składającego się z cząstek oddziałujących pomiędzy sobą potencjałem Yukawy, a także przedstawiono elementy teorii sprężystości wraz z metodą Parrinello-Rahmana do wyznaczania własności sprężystych za pomocą symulacji Monte Carlo w zespole izobaryczno-izotermicznym. W trzecim rozdziale przedstawiono wyniki badań polidispersyjnych układów z oddziaływaniem Yukawy (w dwóch i trzech wymiarach). Czwarty rozdział został poświęcony omówieniu wyników badań własności sprężystych kryształów Yukawy z nanowarstwami zorientowanymi w różnych kierunkach krystalograficznych. Piąty rozdział zawiera wyniki badań dotyczące wpływu wprowadzenia do kryształów Yukawy nanokanałów w różnych kierunkach krystalograficznych na własności sprężyste, a w szczególności auksetyczne. Ostatni, szósty rozdział zawiera podsumowanie i wnioski.

## 2. Podstawy teoretyczne

Ten rozdział składa się z dwóch części. Pierwsza jego część dotyczy omówienia potencjału Yukawy, za pomocą którego w tej rozprawie doktorskiej opisywane są oddziaływania między cząstkami w badanych układach. W tym rozdziale wprowadzono również pojęcie polidispersji rozmiarów cząstek. W drugiej części rozdziału, oprócz podstaw metody Monte Carlo (MC), przedstawiono podstawowe definicje i równania teorii sprężystości oraz wprowadzono metodę Parrinello-Rahmana do wyznaczania stałych sprężystości w symulacjach komputerowych. Szczególną uwagę poświęcono wyznaczaniu współczynnika Poissona w dowolnym kierunku krystalograficznym. W ostatnim podrozdziale zaproponowano parametr pozwalający na ilościową ocenę stopnia auksetyczności badanego układu.

### 2.1. Potencjał Yukawy z twardym rdzeniem

Klasyczny, efektywny potencjał parowy oddziaływania jednoskładnikowego modelu koloidów, znany jako potencjał Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [71], opisuje oddziaływanie pomiędzy izolowaną parą kulistych makrojonów o skończonej średnicy. Potencjał DLVO składa się z części: elektrostatycznej i van der Waalsa. Często do opisu koloidów jest używana tylko część odpychająca potencjału DLVO, zwana też potencjałem Yukawy [71]. Oddziaływanie Yukawy jest uogólnieniem oddziaływania Coulomba, w którym uwzględnia się możliwość ekranowania oddziałujących ładunków. Pierwotnie potencjał Yukawy stosowano do modelowania oddziaływań między nukleonami, na potrzeby fizyki wysokich energii [72]. Później zaczęto stosować go do modelowania oddziaływań w układach koloidalnych [56–58, 66, 67]. W niniejszej pracy do modelowania oddziaływania między cząstkami stosujemy odpychający potencjał Yukawy z twardym rdzeniem (*eng. Hard Core Repulsive Yukawa Potential – HCRYP*) [56, 57].

### 2.1.1. Charakterystyka pola elektrycznego wokół pojedynczej cząstki koloidu

Zanim przejdziemy do analizy oddziaływania dwóch cząstek koloidu, scharakteryzujemy pole elektryczne pochodzące od jednego jonu. Rozważmy kation koloidu zawieszony w roztworze elektrolitu. Zakładamy, że jony elektrolitu są wyłącznie jednowartościowe i na tyle małe i liczne, że tworzą ciągły rozkład ładunku, częściowo ekranujący pole elektryczne centralnego kationu. Wówczas ekranowanie można opisać równaniem Poissona-Boltzmanna [73]

$$\nabla^2\psi = \frac{c_0 e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \left( e^{\frac{e\psi}{k_B T}} - e^{-\frac{e\psi}{k_B T}} \right). \quad (2.1)$$

Jeśli przyjmiemy, że energia potencjalna oddziaływań elektrostatycznych jest dużo niższa niż energia drgań cieplnych  $e\psi \ll k_B T$ , to równanie (2.1) przyjmie postać liniową [73]

$$\nabla^2\psi \approx \frac{2c_0 e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \psi = \kappa^2 \psi, \quad (2.2)$$

gdzie  $\kappa^{-1}$  jest Debye'owską długością ekranowania pola elektrycznego (pochodzącego od jonu koloidu) przez jony elektrolitu. W przypadku cząstki o symetrii sferycznie-symetrycznej równanie (2.2) upraszcza się do postaci

$$\frac{d^2(\psi r)}{dr^2} \approx \kappa^2 (\psi r). \quad (2.3)$$

Rozwiązanie równania (2.3) można szukać w postaci ogólnej

$$\psi r = A \exp(Br), \quad (2.4)$$

i w tym przypadku można zapisać

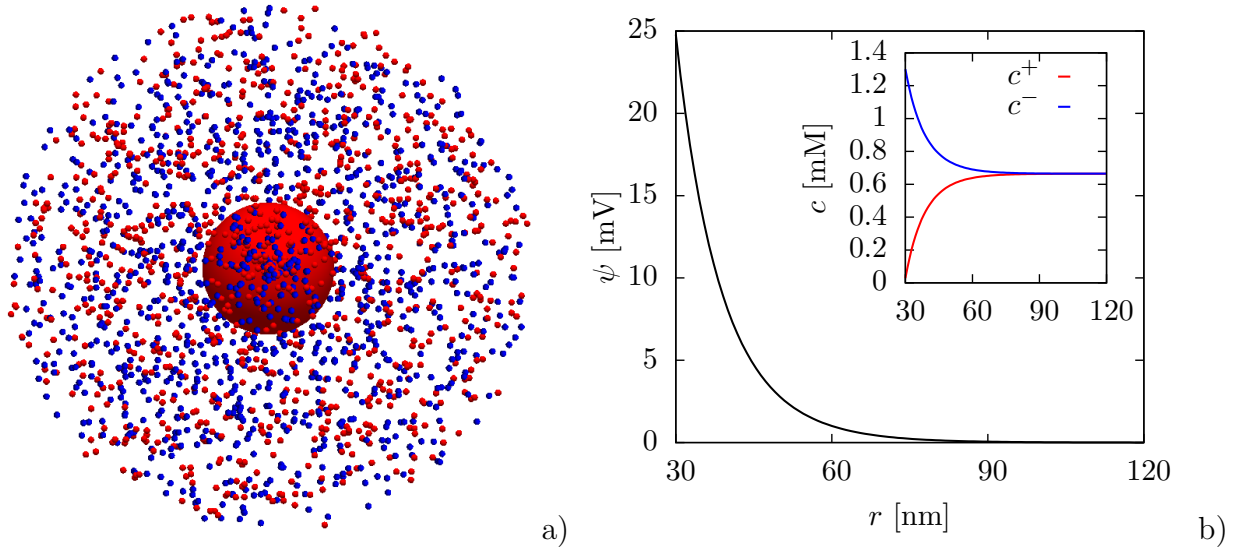
$$\psi(r) = \psi_0 \frac{\exp[-\kappa(r-a)]}{r/a}. \quad (2.5)$$

Na to rozwiązanie nakładamy dodatkowy warunek wynikający z prawa Gaussa dla elektryczności. Wymaga ono, aby w nieskończonej bliskości powierzchni jonu pole elektryczne nie było zmienione przez jony otaczające centralny ładunek [73]

$$-\left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=a} = \frac{ze}{4\pi a^2 \varepsilon_r \varepsilon_0}. \quad (2.6)$$

Kolejny warunek, aby w nieskończonej odległości od jonu pole elektryczne zniknęło (roztwór jest obojętny elektrycznie), jest spełniony automatycznie ze względu na postać rozwiązania (2.5)

$$-\left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r \rightarrow \infty} = 0. \quad (2.7)$$



Rysunek 2.1: a) Jony ekranujące pole elektryczne centralnego kationu. Kation koloidu (czerwona, duża cząstka) o ładunku  $ze = 145e$  i średnicy  $\sigma = 60\text{nm}$  otoczony znacznie mniejszymi, jednowartościowymi anionami (niebieskie) i kationami (czerwone) pochodzącymi z roztworu elektrolitu. Średnice jonów ekranujących, zostały znacząco zwiększone dla poprawienia estetyki rysunku. b) Rozkład potencjału elektrostatycznego i stężenia jonów w pobliżu pojedynczego kationu koloidu.

Po przekształceniach otrzymujemy wyrażenie na potencjał elektryczny wokół sferycznego jonu koloidu przy założeniu słabego pola elektrycznego ( $e\psi \ll k_B T$ ) i ciągłego rozkładu ładunków ekranujących

$$\psi(r) = \frac{ze}{4\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 (1 + a\kappa)} \frac{\exp[-\kappa(r - a)]}{r/a}. \quad (2.8)$$

Potencjał elektryczny na powierzchni cząstki koloidu wynosi zatem

$$\psi_0 = \frac{ze}{4\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 (1 + a\kappa)}, \quad (2.9)$$

a efektywny ładunek

$$Q_{eff} = 4\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0 = \frac{ze}{1 + a\kappa}. \quad (2.10)$$

Rozważmy pole elektryczne wokół cząstki koloidu w temperaturze pokojowej  $T = 300\text{ K}$  i przyjmijmy następujące wartości parametrów:  $\varepsilon_r = 80$ ,  $z = 145$ ,  $\sigma = 60\text{ nm}$  i  $c_0 = 0.66\text{ mM}$ , wówczas potencjał na powierzchni cząstki wynosi  $25\text{ mV}$  [66], i odpowiada  $\beta\epsilon \approx 20$ . Na rysunku 2.1 zilustrowano schematycznie podobną sytuację. Jest to maksymalna dopuszczalna wartość, dla której możemy stosować potencjał Yukawy w



temperaturze pokojowej. Mamy tu bowiem do czynienia z sytuacją, w której energia drgań termicznych i energia oddziaływania jonu koloidu z jonem w roztworze są tego samego rzędu  $e\psi_0 \approx k_B T$ . Dalsze zwiększanie potencjału elektrostatycznego na powierzchni cząstki (poprzez zwiększanie wartościowości jonu lub zmniejszanie jego średnicy) byłoby sprzeczne z jednym z podstawowych założeń poczynionych podczas wyprowadzania wzoru na potencjał elektryczny wokół jonu. W tym przypadku, długość Debye'a  $\kappa^{-1}$  wynosi 12 nm, a stężenie roztworu elektrolitu jest małe i wynosi  $c_0 = 0.66$  mM. Zwiększenie stężenia doprowadziłoby do zmniejszenia długości ekranowania i obniżenia wartości potencjału elektrostatycznego na powierzchni cząstki koloidu.

### 2.1.2. Oddziaływanie dwóch identycznych cząstek

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania, energia potencjalna oddziaływania dwóch identycznych cząstek koloidu może być wyrażona potencjałem Yukawy z twardym rdzeniem w następujący sposób [56, 57]

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ \epsilon \frac{\exp[-\kappa\sigma(r/\sigma-1)]}{r/\sigma}, & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (2.11)$$

gdzie  $\epsilon$  oznacza potencjał kontaktowy, który jest równy pracy, jaką muszą wykonać siły zewnętrzne, aby dwie nieskończenie oddalone od siebie cząstki doprowadzić do kontaktu (przy założeniu, że energia potencjalna oddziaływania dwóch nieskończenie oddalonych od siebie cząstek wynosi zero). Potencjał kontaktowy można wyrazić w sposób następujący

$$\epsilon = \frac{Q_{eff}^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\sigma}. \quad (2.12)$$

Podstawiając ze wzoru (2.10) otrzymujemy wyrażenie na potencjał kontaktowy

$$\epsilon = \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\sigma(1 + \kappa\sigma/2)^2}. \quad (2.13)$$

Jak widać powyżej potencjał Yukawy z twardym rdzeniem składa się z dwóch części: twardy rdzeń potencjału opisuje skończony rozmiar cząstki koloidu, podczas gdy potencjał Yukawy opisuje odpychanie kulombowskie z długością ekranowania określoną przez długość Debye ( $\kappa^{-1}$ ).

### 2.1.3. Oddziaływanie dwóch cząstek o różnych średnicach

W realnych układach koloidalnych mamy do czynienia z polidispersją rozmiarów cząstek. Cząstki koloidu mogą posiadać różne średnice i różne ładunki. Przyjmując, że ładunek

cząstki jest zgromadzony tylko na jej powierzchni, i że gęstość powierzchniowa ładunku cząstki jest stała, liczba ładunków elementarnych zgromadzonych na powierzchni  $i$ -tego jonu koloidu wynosi

$$z_i = \bar{z} \frac{a_i^2}{\bar{a}^2}, \quad (2.14)$$

a efektywny ładunek

$$Q_i = \frac{\bar{z}e}{1 + \kappa a_i} \frac{a_i^2}{\bar{a}^2}, \quad (2.15)$$

gdzie  $\bar{z}$  jest średnią wartościowością jonu, natomiast  $\bar{a}$  jest średnim promieniem cząstek. Potencjał kontaktowy cząstek o promieniach  $a_i$  i  $a_j$  wynosi [66]

$$\epsilon_{ij} = \frac{\bar{z}^2 e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0(a_i + a_j)(1 + \kappa a_i)(1 + \kappa a_j)} \frac{a_i^2 a_j^2}{\bar{a}^4}, \quad (2.16)$$

Jeśli przyjmiemy, że ekranowanie jest silne  $\kappa a \gg 1$ , otrzymamy

$$\epsilon_{ij} = \frac{\bar{z}^2 e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0(a_i + a_j)\kappa^2} \frac{a_i a_j}{\bar{a}^4}, \quad (2.17)$$

a zatem

$$\epsilon_{ij} = \frac{2\bar{\epsilon}}{\bar{a}} \frac{a_i a_j}{a_i + a_j}, \quad (2.18)$$

gdzie  $\bar{\epsilon}$  jest potencjałem kontaktowym uśrednionym po wszystkich parach cząstek w układzie. W takiej sytuacji potencjał oddziaływania pomiędzy cząstkami o różnych rozmiarach ma następującą postać [66]

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma', \\ \bar{\epsilon} \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\langle \sigma \rangle r} \exp[-\kappa(r - \sigma')], & r \geq \sigma', \end{cases} \quad (2.19)$$

gdzie  $\langle \sigma \rangle$  jest średnią średnicą cząstek w układzie,  $\sigma_1$  i  $\sigma_2$  są średnicami oddziałujących cząstek, a  $\sigma' = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ .

#### 2.1.4. Polidispersja rozmiaru cząstek

Układy koloidalne zazwyczaj składają się z cząstek o różnych rozmiarach, wówczas mamy do czynienia z polidispersją rozmiarów cząstek. W niniejszej rozprawie doktorskiej badamy układy polidispersyjnych cząstek sferycznie symetrycznych, których średnice podlegają rozkładowi Gaussowskiemu [64, 65, 74]

$$p(\sigma) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\sigma - \langle \sigma \rangle)^2}{2\Delta^2}\right], \quad (2.20)$$

gdzie  $\Delta = \sqrt{\langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2}$  jest odchyleniem standardowym średnic cząstek. Aby badać wpływ polidispersji na własności sprężyste kryształów Yukawy w sposób ilościowy, wprowadzamy *parametr polidispersji*, który jest stosunkiem odchylenia standardowego średnic cząstek do średniej średnicy cząstek w układzie [65]

$$\delta = \frac{\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2}}{\langle \sigma \rangle}. \quad (2.21)$$

W symulacji komputerowej do wygenerowania rozkładu średnic cząstek korzystamy z generatora liczb pseudolosowych o rozkładzie Gaussowskim.

## 2.2. Podstawowe pojęcia teorii sprężystości

W XVII wieku angielski przyrodnik Robert Hooke sformułował podstawowe prawo elastyczności, które zostało nazwane jego imieniem i określa zależność odkształcenia od naprężenia. Natomiast, podstawowe równania teorii sprężystości w obecnej postaci sformułowali Cauchy i Poisson w latach dwudziestych XIX wieku. Teoria sprężystości, jak każda teoria posiada szereg założeń. Po pierwsze dotyczy ona ciał stałych traktowanych jako ośrodki ciągłe. Kolejnym ważnym założeniem jest przyjęcie, że badamy tylko odkształcenia sprężyste, a nie plastyczne, tzn. że po ustąpieniu czynnika, który wywołał odkształcenie, ciało powraca do pierwotnego stanu. Po trzecie teoria sprężystości dotyczy małych odkształceń, dla których względne zmiany długości ciała są dużo mniejsze od jedności. Po czwarte wszystkie odkształcenia są quasi-statyczne co oznacza, że w każdym momencie procesu odkształcania ciało znajduje się w stanie bliskim równowadze termodynamicznej.

### 2.2.1. Tensor odkształcenia

Ciała stałe pod wpływem przyłożonych sił ulegają deformacji w większym lub mniejszym stopniu, inaczej mówiąc zmieniają swój kształt i/lub objętość. Jeśli położenie każdego punktu ciała określa wektor wodzący  $r(x_1, x_2, x_3)$  to pod wpływem działania sił dochodzi do przemieszczenia punktów ciała. Rozważmy, pewien określony punkt ciała. Jeśli przed deformacją jego wektor wodzący wynosił  $\mathbf{r}$ , a po deformacji przyjął wartość  $\mathbf{r}'$ , to przemieszczenie tego punktu ciała podczas deformacji można wyrazić przez różnicę  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$ . W ten sposób definiujemy podstawowe pojęcie teorii sprężystości jakim jest **wektor deformacji**  $u_i$ , który jest różnicą pomiędzy końcowym położeniem punktu  $x'_i$  a jego

początkowym położeniem  $x_i$  [18]

$$u_i = x'_i - x_i. \quad (2.22)$$

Nowe położenia punktów w odkształconym ciele są funkcjami starych położen, dlatego możliwe jest wyznaczanie pochodnych wektora deformacji, co pozwala zdefiniować jedną z najbardziej kluczowych dla teorii sprężystości wielkości fizycznych jaką jest **tensor odkształcenia** [18]

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right). \quad (2.23)$$

W dalszej części pracy będziemy wykorzystywać konwencję sumacyjną Einsteina, według której sumujemy po powtarzających się wskaźnikach (i,j,k,l). Tensor odkształcenia jest symetryczny ( $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ). W przypadku małych deformacji ( $\varepsilon_{ij} \ll 1$ ) pochodna mieszana we wzorze (2.23) jest znikomo mała w porównaniu z pierwszymi pochodnymi i dlatego możemy ją zaniedbać [18]

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (2.24)$$

Istnieją dwa podstawowe typy odkształceń: rozciąganie/ściskanie i ścinanie. Pierwsze z nich jest reprezentowane przez diagonalne, a drugie przez pozadiagonalne składowe tensora deformacji, na przykład, odpowiednio:  $\varepsilon_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}$  i  $\varepsilon_{12} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right)$ .

Jak już wspominaliśmy siła działając na ciało stałe może spowodować zmianę jego kształtu i/lub objętości. Gdy tensor odkształcenia ma postać  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon \delta_{ij}$ , ciało zmienia swoją objętość, lecz nie zmienia kształtu. Natomiast gdy ślad tensora jest zerowy ( $\varepsilon_{ii} = 0$ ), objętość ciała pozostaje niezmienną, lecz zmienia się jego kształt. W większości przypadków dochodzi rzecz jasna do jednoczesnej zmiany kształtu i objętości ciała.

### 2.2.2. Tensor naprężenia i tensor modułów sprężystości

Energię swobodną ciała zdeformowanego można rozwinąć w szereg względem składowych tensora odkształcenia

$$F = F_0 + \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots = F_0 + V_0 \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} V_0 C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots, \quad (2.25)$$

gdzie  $F_0$  jest energią swobodną ciała nieodkształconego, a  $V_0$  jest objętością ciała. Pierwsza i druga pochodna energii swobodnej po składowych tensora odkształcenia to, odpowiednio: **tensor naprężenia**  $\sigma_{ij}$  i **tensor modułów sprężystości**  $C_{ijkl}$ , podzielone przez objętość  $V_0$ . Tensor naprężenia jest zdefiniowany poprzez siłę działającą na pewną objętość, którą można zapisać w postaci całki po powierzchni zamkniętej [18]

$$\int f_i dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint \sigma_{ik} dA_k. \quad (2.26)$$

gdzie  $dA_k$  opisuje składowe wektora  $d\mathbf{A}$  elementu powierzchni,  $\mathbf{f}$  jest siłą działającą na jednostkę objętości ciała. Tensor naprężenia jest tensorem symetrycznym ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ), co oznacza, że można go zdiagnozować. Na przykład, ciśnienie hydrostatyczne działające na ciało można opisać tensorem naprężenia w postaci  $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$ , gdzie  $\delta_{ij}$  jest deltą Kroneckera, a  $p$  - ciśnieniem.

Tensor modułów sprężystości jest tensorem czwartego rzędu. Jednakże w najogólniejszym przypadku składa się nie z 81, lecz z 21 niezależnych składowych. Wynika to z następujących relacji  $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij}$ , które są konsekwencją symetryczności tensora odkształcenia i przemienności w wyznaczaniu pochodnych mieszanych [18]. W danej temperaturze dla określonej substancji moduły sprężystości są wielkościami stałymi. W tej pracy, w odniesieniu do tensora modułów sprężystości stosujemy notację Voigta [75]

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} c_{1111} & c_{1122} & c_{1133} & c_{1123} & c_{1131} & c_{1112} \\ c_{2211} & c_{2222} & c_{2233} & c_{2223} & c_{2231} & c_{2212} \\ c_{3311} & c_{3322} & c_{3333} & c_{3323} & c_{3331} & c_{3312} \\ c_{2311} & c_{2322} & c_{2333} & c_{2323} & c_{2331} & c_{2312} \\ c_{3111} & c_{3122} & c_{3133} & c_{3123} & c_{3131} & c_{3112} \\ c_{1211} & c_{1222} & c_{1233} & c_{1223} & c_{1231} & c_{1212} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}. \quad (2.27)$$

### 2.2.3. Entalpia swobodna ciała odkształconego

W przypadku ciała odkształconego przy stałym ciśnieniu i stałej temperaturze, uwzględniając w równaniu (2.25), że  $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$ , możemy zapisać wyrażenie na zmianę entalpii swobodnej zdeformowanego kryształu w postaci

$$\Delta G = (\Delta F + p\Delta V) = \frac{1}{2}V_0 B_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} + \dots \quad (2.28)$$

gdzie  $B_{ijkl}$  są modułami sprężystości przy stałej temperaturze i stałym niezerowym ciśnieniu. Rozwijając  $\Delta V$  względem  $\varepsilon_{ij}$  [38] można pokazać, że moduły sprężystości  $C_{ijkl}$  i  $B_{ijkl}$  są ze sobą związane zależnością [76]

$$B_{ijkl} = C_{ijkl} - p(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ij}\delta_{kl}). \quad (2.29)$$

### 2.2.4. Tensor podatności sprężystych

Zarówno w przypadku prawa Hooke'a w klasycznej postaci jak i w prezentowanej tu postaci tensorowej istnieje dylemat – czy przyczyną odkształcenia jest naprężenie, czy też

przyczyną naprężenia jest odkształcenie? Oba sformułowania są prawdziwe. Możemy bowiem zarówno wywołać naprężenie odkształcając ciało np. poprzez efekt rozszerzalności cieplnej, jak też wywołać odkształcenie przykładając naprężenie np. zginając pręt. Dlatego formuluje się dwie postacie tensorowego prawa Hooke'a [18]

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (2.30)$$

lub biorąc pod uwagę zmianę tensora naprężeń ( $\Delta\sigma_{ij} = \sigma_{ij} + p\delta_{ij}$ )

$$\Delta\sigma_{ij} = B_{ijkl}\varepsilon_{kl}. \quad (2.31)$$

Relacja odwrotna do (2.31) ma postać

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\Delta\sigma_{kl}, \quad (2.32)$$

gdzie  $S_{ijkl}$  jest **tensorem podatności sprężystych**. Jest on związany z tensorem modułów sprężystych  $B_{ijkl}$  następującą relacją [77]

$$S_{iklm}B_{lmpq} = \frac{1}{2}(\delta_{ip}\delta_{kq} + \delta_{iq}\delta_{kp}). \quad (2.33)$$

Tensor podatności sprężystych jest (podobnie jak tensor modułów sprężystości) tensorem czwartego rzędu i w przypadku ogólnym składa się z 21 niezależnych składowych. Zgodnie z notacją Voigta tensor podatności sprężystych zapisujemy w następującej postaci macierzowej [75]

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} s_{1111} & s_{1122} & s_{1133} & 2s_{1123} & 2s_{1131} & 2s_{1112} \\ s_{2211} & s_{2222} & s_{2233} & 2s_{2223} & 2s_{2231} & 2s_{2212} \\ s_{3311} & s_{3322} & s_{3333} & 2s_{3323} & 2s_{3331} & 2s_{3312} \\ 2s_{2311} & 2s_{2322} & 2s_{2333} & 4s_{2323} & 4s_{2331} & 4s_{2312} \\ 2s_{3111} & 2s_{3122} & 2s_{3133} & 4s_{3123} & 4s_{3131} & 4s_{3112} \\ 2s_{1211} & 2s_{1222} & 2s_{1233} & 4s_{1223} & 4s_{1231} & 4s_{1212} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{bmatrix}. \quad (2.34)$$

### 2.2.5. Tensor podatności sprężystych dla wybranych symetrii kryształów

Postać tensora podatności sprężystych zależy od symetrii kryształu. Występowanie tej czy innej symetrii kryształu powoduje pojawienie się zależności pomiędzy składowymi tensora  $S_{ijkl}$ , co prowadzi do zmniejszenia liczby niezależnych składowych tego tensora. Poniżej

zostały przedstawione postaci macierzy podatności sprężystych, dla ciała izotropowego, a także dla kilku wybranych symetrii kryształów, które są rozważane w niniejszej pracy [75].

Tensor podatności sprężystych ciała izotropowego

$$\mathbf{S}_{\text{izotropowy}} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 2(S_{11} - S_{12}) & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2(S_{11} - S_{12}) & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2(S_{11} - S_{12}) \end{bmatrix}. \quad (2.35)$$

Tensor podatności sprężystych kryształu o symetrii kubicznej

$$\mathbf{S}_{\text{kubiczny}} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} \end{bmatrix}. \quad (2.36)$$

Tensor podatności sprężystych kryształu o symetrii tetragonalnej

$$\mathbf{S}_{\text{tetragonalny}} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{66} \end{bmatrix}. \quad (2.37)$$

Tensor podatności sprężystych kryształu o symetrii jednoskośnej

$$\mathbf{S}_{\text{jednoskośny}} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & S_{16} \\ \cdot & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & S_{26} \\ \cdot & \cdot & S_{33} & 0 & 0 & S_{36} \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & S_{45} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{55} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{66} \end{bmatrix}. \quad (2.38)$$

Tensor podatności sprężystych kryształu o symetrii trygonalnej

$$\mathbf{S}_{\text{trygonalny}} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & -S_{14} & 0 \\ \cdot & S_{11} & S_{13} & -S_{14} & S_{14} & 0 \\ \cdot & \cdot & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 & 2S_{14} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 2S_{14} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2(S_{11} - S_{12}) \end{bmatrix}. \quad (2.39)$$

## 2.3. Obliczanie podatności sprężystych w zespole $NpT$ za pomocą metody Monte Carlo

Symulacje komputerowe pozwalają uzyskać wiedzę o stanach mikroskopowych układu wielu ciał, a wielkości makroskopowe badanego układu takie jak ciśnienie, energia wewnętrzna, ciepło właściwe czy stałe sprężystości, możemy wyznaczyć bazując na formalizmie mechaniki statystycznej [78]. Średnią wartość obserwowanej wielkości  $A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$  w stanie równowagi termodynamicznej wyznaczamy

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \exp\left[\frac{-\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)}{k_B T}\right]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp\left[\frac{-\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)}{k_B T}\right]}. \quad (2.40)$$

Mianownik powyższego wyrażenia jest proporcjonalny do sumy stanów zespołu statystycznego. W przypadku zespołu kanonicznego ma ona postać [79]

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp\left[\frac{-\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)}{k_B T}\right], \quad (2.41)$$

gdzie  $\mathbf{p}^N$  są wektorami pędów cząstek tworzących układ,  $\mathbf{q}^N$  są wektorami położeń uogólnionych wszystkich  $N$  cząstek, a  $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$  jest Hamiltonianem układu, który można zapisać jako sumę energii kinetycznej  $K(\mathbf{p}^N)$  i potencjalnej  $U(\mathbf{q}^N)$ . Możliwe jest zatem zapisanie sumy statystycznej jako iloczynu czynnika kinetycznego  $Z^{\text{kin}}(N, V, T)$  i konfiguracyjnego  $Z^{\text{konf}}(N, V, T)$

$$Z(N, V, T) = Z^{\text{kin}}(N, V, T) \int d\mathbf{q}^N \exp\left[\frac{-U(\mathbf{q}^N)}{k_B T}\right]. \quad (2.42)$$

Suma stanów jest związana z energią swobodną układu

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(N, V, T), \quad (2.43)$$

a moduły sprężystości są drugimi pochodnymi energii swobodnej po składowych tensora odkształcenia, co pokazano wcześniej (2.25).



### 2.3.1. Metoda Parrinello-Rahmana

Stałe sprężystości mogą być wyznaczone zarówno w zespole kanonicznym jak i izobaryczno-izotermicznym (NpT) [80, 81]. Zazwyczaj eksperymenty są przeprowadzane przy stałej temperaturze i stałym ciśnieniu, dlatego rozważymy wyznaczanie podatności sprężystych badanego układu w zespole  $NpT$ . Konfiguracyjną sumę stanów w zespole izobaryczno-izotermicznym, można zapisać w postaci [33]

$$Z(N, p, T) = \int d\varepsilon_{ij} \int d\mathbf{q}^N \exp \left[ \frac{-U(\mathbf{q}^N, \varepsilon_{ij}) - pV(\varepsilon_{ij})}{k_B T} \right]. \quad (2.44)$$

Pierwsza całka w zależności (2.44) reprezentuje całkowanie po niezależnych składowych tensora odkształceń, a druga – po współrzędnych uogólnionych cząstek.

Relacja pomiędzy sumą statystyczną w zespole izobaryczno-izotermicznym a entalpią swobodną Gibbsa jest analogiczna do związku pomiędzy sumą statystyczną w zespole kanonicznym i energią swobodną Helmholtza. Przyjmując, że w stanie równowagi tensor  $\varepsilon_{ij} = 0$  i wiążąc fluktuacje jego składowych ze współczynnikami podatności sprężystych, możemy wyznaczyć składowe tensora  $S_{ijkl}$  za pomocą wzoru [80]

$$S_{ijkl} = \langle \Delta\varepsilon_{ij} \Delta\varepsilon_{kl} \rangle \frac{V_0}{k_B T}, \quad (2.45)$$

gdzie  $\Delta\varepsilon_{ij}$  jest różnicą pomiędzy odkształceniem w stanie referencyjnym a chwilowym odkształceniem pudła symulacyjnego, a  $\langle \dots \rangle$  oznacza średnią po zespole  $NpT$ . Istnieje związek chwilowego stanu pudła symulacyjnego (Rys. 2.2) opisanego macierzą pudła  $\mathbf{h}$  z tensorem odkształcenia [80]

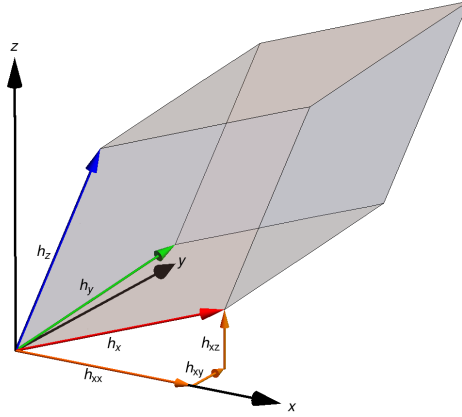
$$\varepsilon = \frac{1}{2} (\mathbf{h}_0^{-1} \cdot \mathbf{h} \cdot \mathbf{h}_0^{-1} - \mathbf{I}), \quad (2.46)$$

gdzie  $\mathbf{I}$  jest macierzą jednostkową.

Pudło symulacyjne będące równoległością o zmiennym kształcie, pozwala wyznaczyć wszystkie składowe tensora podatności sprężystych układu. Rozważmy równoległość rozpiętą na trzech wektorach (Rys. 2.2), których składowe tworzą macierz pudła symulacyjnego następującej postaci

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy} & h_{xz} \\ \cdot & h_{yy} & h_{yz} \\ \cdot & \cdot & h_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2.47)$$

Macierz pudła jest macierzą symetryczną, podobnie jak symetryczne są tensory odkształcenia i naprężenia. W toku symulacji zmianom ulega 6 niezależnych składowych macierzy



Rysunek 2.2: Chwilowy stan pudła symulacyjnego rozpiętego na wektorach  $h_x, h_y, h_z$  jest opisany 6 składowymi symetrycznej macierzy pudła  $\mathbf{h}$ . (2.47)

pudła symulacyjnego. Wyznacznik macierzy pudła jest równy jego objętości. W stanie równowagi składowe macierzy pudła fluktuują wokół ich wartości średnich, które są opisane macierzą  $\mathbf{h}_0$ .

Aby możliwe było wyznaczenie składowych tensora podatności sprężystych z wykorzystaniem równania (2.45) niezbędne jest obliczanie średnich po zespole statystycznym (w tym przypadku izobaryczno-izotermicznym), czego dokonujemy za pomocą metody Monte Carlo [3].

### 2.3.2. Metoda Monte Carlo

Metoda Monte Carlo pozwala wyznaczyć konfiguracyjną część wyrażenia (2.40), wówczas mamy do czynienia ze średnimi typu [82]

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int d\mathbf{q}^N \exp[-\beta U(\mathbf{q}^N)] A(\mathbf{q}^N)}{\int d\mathbf{q}^N \exp[-\beta U(\mathbf{q}^N)]}, \quad (2.48)$$

gdzie  $\beta = 1/(k_B T)$ . Konfiguracyjna suma statystyczna jest po prostu mianownikiem prawej strony równania (2.48). Jako że mamy tu do czynienia z ilorazem możemy zapisać równanie (2.48) w następującej postaci

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{q}^N P(\mathbf{q}^N) A(\mathbf{q}^N). \quad (2.49)$$

gdzie  $P(\mathbf{q}^N)$  oznacza gęstość prawdopodobieństwa konfiguracji opisanej zespolem współrzędnych  $\mathbf{q}^N$ .

Przypuścimy, że potrafimy generować przypadkowo w przestrzeni konfiguracyjnej punkty o zadanym rozkładzie prawdopodobieństwa ( $P(\mathbf{q}^N)$ ), wówczas wartość średniej  $\langle A \rangle$  mo-

żemy zapisać w postaci

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\mathbf{q}_i^N) \quad (2.50)$$

gdzie  $M$  oznacza liczbę wylosowanych punktów.

W 1953 roku Metropolis [83] zaproponował sposób otrzymania punktów o rozkładzie  $P(\mathbf{q}^N)$ . Według algorytmu Metropolisa, najpierw generujemy stan o niezerowym czynniku Boltzmanna, a dalej jest realizowany proces błędzenia markowskiego w przestrzeni konfiguracyjnej z zastosowaniem macierzy przejścia  $\pi_{ij}$ , która spełnia następujące trzy warunki:

- zupełność

$$\sum_j \pi_{ij} = 1, \quad (2.51)$$

- równowagę

$$\sum_i b_i \pi_{ij} = b_j, \quad (2.52)$$

- ergodyczność

$$\forall_{i,j} \exists_r \pi_{ij}^{(r)} > 0, \quad (2.53)$$

gdzie

$$\pi_{ij}^{(1)} = \pi_{ij}, \quad (2.54)$$

$$\pi_{ij}^{(n+1)} = \sum_k \pi_{ik} \pi_{kj}^{(n)}, \quad (2.55)$$

W algorytmie Metropolisa macierz przejścia jest definiowana w sposób następujący:

$$\pi_{ij} = \alpha_{ij}, \text{ gdy } b_i \geq b_j, \quad (2.56)$$

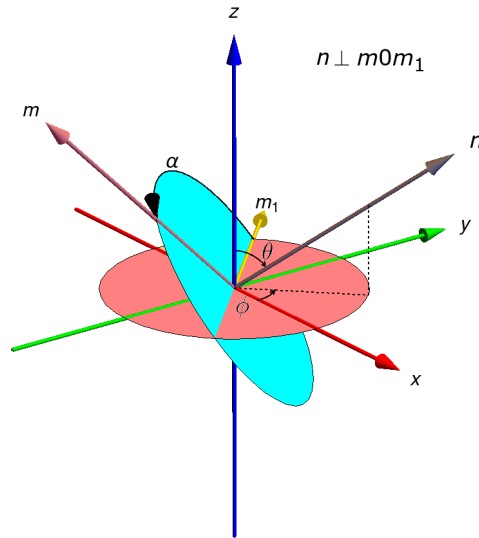
$$\pi_{ij} = \alpha_{ij} \left( \frac{b_i}{b_j} \right), \text{ gdy } b_i < b_j, \quad (2.57)$$

$$\pi_{ii} = 1 - \sum_{j \neq i} \pi_{ij}, \quad (2.58)$$

gdzie  $b_i = \exp(-\beta U_i)$  jest czynnikiem Boltzmanna. Macierz  $\alpha_{ij}$  określa sposób przechodzenia pomiędzy stanami i jest zwykle macierzą symetryczną.

Wyznaczanie średnich po zespole  $NpT$  za pomocą symulacji Monte Carlo wymaga tylko nieznacznych modyfikacji w stosunku do opisanej wyżej metody dla zespołu kanonicznego. Przede wszystkim poza współrzędnymi cząstek, zmieniamy dodatkowo 6 składowych macierzy pudła symulacyjnego, a ponadto w algorytmie Metropolisa nie posługujemy się energią potencjalną układu, lecz mikroskopową entalpią swobodną [33]

$$G_{mikro} = U + pV - k_B T (N + 1) \ln V. \quad (2.59)$$



Rysunek 2.3: Układ współrzędnych z zaznaczonymi kierunkami  $\hat{\mathbf{n}}$  i  $\hat{\mathbf{m}}$ , oraz przedstawiający definicję kąta  $\alpha$ .

## 2.4. Współczynnik Poissona

### 2.4.1. Wyznaczanie współczynnika Poissona w dowolnym kierunku krystalograficznym

Współczynnik Poissona jest to ujemny stosunek odkształcenia poprzecznego  $\varepsilon_m$  do odkształcenia podłużnego  $\varepsilon_n$  [18]

$$\nu_{nm} = -\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_n}, \quad (2.60)$$

gdzie  $\hat{\mathbf{n}}$  określa kierunek podłużny (przyłożonego naprężenia), a  $\hat{\mathbf{m}}$  jest kierunkiem poprzecznym (prostopadłym do  $\hat{\mathbf{n}}$ ). W układzie trójwymiarowym dla określonego kierunku naprężenia istnieje nieskończenie wiele kierunków odpowiedzi, stąd współczynnik Poissona jest w ogólności funkcją wielu zmiennych.

Znając wszystkie składowe tensora podatności sprężystych możemy wyznaczyć współczynnik Poissona ciała stałego w dowolnym kierunku korzystając z następującego wzoru [84, 85]

$$\nu_{nm} = -\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_n} = -\frac{m_i m_j s_{ijkl} n_k n_l}{n_p n_r s_{prst} n_s n_t}, \quad (2.61)$$

gdzie  $\hat{\mathbf{n}}$  jest kierunkiem przyłożonego naprężenia, a  $\hat{\mathbf{m}}$  prostopadłym kierunkiem obserwowanej odpowiedzi (Rys. 2.3).  $\hat{\mathbf{n}}$  jest wektorem jednostkowym o składowych

$$\hat{\mathbf{n}} = (n_x, n_y, n_z). \quad (2.62)$$

$\hat{\mathbf{m}}_1$  i  $\hat{\mathbf{m}}_2$  są wektorami jednostkowymi, na których rozpięta jest płaszczyzna prostopadła do  $\hat{\mathbf{n}}$ <sup>1</sup>

$$\hat{\mathbf{m}}_1 = \frac{\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{n}}}{\sqrt{(\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{n}}) \cdot (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{n}})}} = \frac{1}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2}} (-n_y, n_x, 0), \quad (2.63)$$

$$\hat{\mathbf{m}}_2 = \hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{m}}_1 = \frac{1}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2}} (-n_x n_z, -n_y n_z, n_x^2 + n_y^2). \quad (2.64)$$

Wektor  $\hat{\mathbf{m}}$  jest kombinacją liniową  $\hat{\mathbf{m}}_1$  i  $\hat{\mathbf{m}}_2$

$$\hat{\mathbf{m}} = \hat{\mathbf{m}}_1 \cos \alpha + \hat{\mathbf{m}}_2 \sin \alpha, \quad (2.65)$$

przy czym kąt  $\alpha$  ma wartość zero, gdy kierunek odpowiedzi leży w płaszczyźnie  $OXY$ , czyli jest zgodny z kierunkiem  $\hat{\mathbf{m}}_1$ . Kąt  $\alpha$  wzrasta przeciwnie do kierunku ruchu wskazówek zegara i dla wartości  $\alpha = \pi/2$  wskazuje na kierunek  $\hat{\mathbf{m}}_2$ .

Współczynnik Poissona w dowolnym kierunku krystalograficznym w kryształach o symetrii kubicznej można wyrazić jako [86]

$$\begin{aligned} \nu_{n(\theta,\phi)}(\alpha) = & -\{ \sin(\theta)(16S_{12} \csc(\theta) \sin^2(\alpha) \\ & + \cos^2(\alpha) \csc(\theta)(2S_{11} + 14S_{12} - S_{44} - (2S_{11} \\ & - 2S_{12} - S_{44})(\cos(4\phi) + 2 \cos(2\theta) \sin^2(2\phi))) \\ & + (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44})((14 + 2 \cos(4\phi)) \cos^2(\theta) \\ & \cdot \sin^2(\alpha) \sin(\theta) + \sin(2\alpha) \sin(4\phi) \sin(2\theta)) \} \\ & / \{ 2(8S_{11} \cos^4(\theta) + (6S_{11} + 2S_{12} + S_{44} \\ & + (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) \cos(4\phi)) \sin^4(\theta) \\ & + 2(2S_{12} + S_{44}) \sin^2(2\theta) \} . \end{aligned} \quad (2.66)$$

Wyrażenia na współczynnik Poissona w dowolnym kierunku krystalograficznym w kryształach o innej symetrii zostały podane w dodatku A.

Współczynnik Poissona w układzie trójwymiarowym jest funkcją trzech kątów:  $\theta$  i  $\phi$ , które definiują kierunek przyłożonego naprężenia  $\hat{\mathbf{n}}$  i kąta  $\alpha$ , który definiuje kierunek obserwowanej odpowiedzi  $\hat{\mathbf{m}}$ . Jako że zobrazowanie funkcji trzech niezależnych od siebie zmiennych ciągłych w dwóch wymiarach jest niemożliwe, dlatego wizualizacja wartości współczynników Poissona poza przypadkiem układu izotropowego jest zadaniem nietrywialnym.

<sup>1</sup>Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że w gdy  $\hat{\mathbf{n}} = (0, 0, 1)$  mamy osobliwość i nie jesteśmy w stanie przeprowadzić analizy wartości współczynników Poissona w ten sposób.

### 2.4.2. Współczynnik Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych

Przez kierunki główne rozumiemy takie, w których wskaźniki Millera są kombinacją zer, jedynek i ich inwersji. W ogólności takich kierunków jest 13:  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[101]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[011]$ ,  $[01\bar{1}]$ ,  $[111]$ ,  $[1\bar{1}1]$ ,  $[11\bar{1}]$  i  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . W układzie o symetrii kubicznej redukują się one do 3 kierunków krystalograficznych  $[100]$ ,  $[110]$  i  $[111]$ , przy czym współczynnik Poissona w kierunkach  $[100]$  i  $[111]$  nie zależy od kąta  $\alpha$ . Natomiast, w kierunku  $[110]$  zależy on od  $\alpha$  i są tu zazwyczaj rozważane przypadki  $\alpha = 0$  i  $\alpha = \pi/2$ , którym odpowiadają kierunki krystalograficzne  $[110][001]$  i  $[110][1\bar{1}0]$ . Są to kierunki, w których obserwujemy ekstremalne wartości współczynnika Poissona dla kryształu o symetrii kubicznej [87, 88]. Jako przykład, na rysunku 2.4 są przedstawione zależności współczynnika Poissona od  $\alpha$  w głównych kierunkach krystalograficznych układu identycznych cząstek oddziałujących potencjałem Yukawy.

W przypadku kryształu o symetrii kubicznej, współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych można wyznaczyć z następujących wzorów

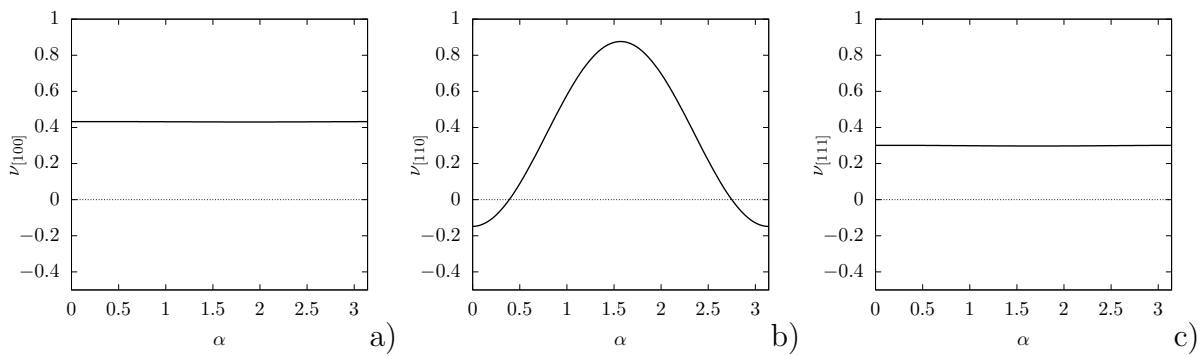
$$\nu_{[100]} = -\frac{S_{12}}{S_{11}}, \quad (2.67)$$

$$\nu_{[111]} = -\frac{2S_{11} + 4S_{12} - S_{44}}{2S_{11} + 4S_{12} + 2S_{44}}, \quad (2.68)$$

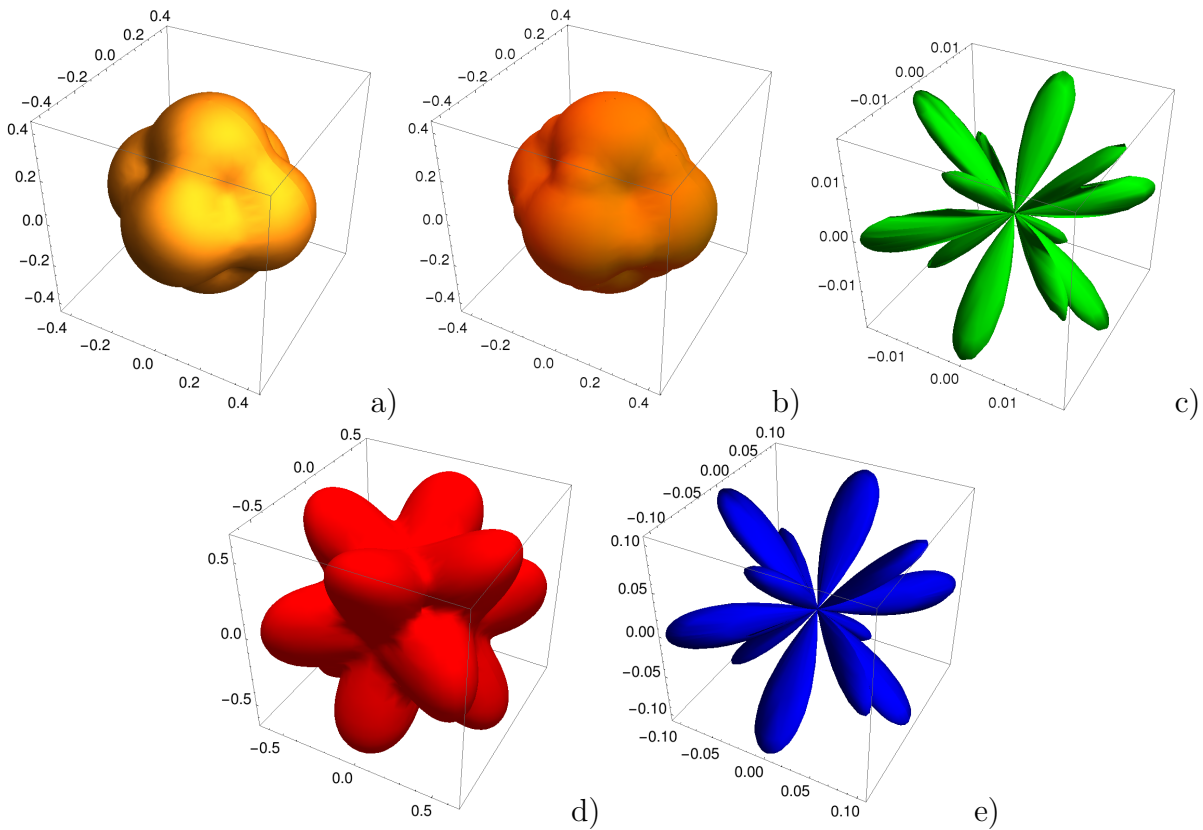
$$\nu_{[110][1\bar{1}0]} = 1 - \frac{4(S_{11} + S_{12})}{2(S_{11} + S_{12}) + S_{44}}, \quad (2.69)$$

$$\nu_{[110][001]} = -\frac{4S_{12}}{2(S_{11} + S_{12}) + S_{44}}. \quad (2.70)$$

Na rysunku 2.4b można również zauważyć, że dla pewnego zakresu kątów  $\alpha$  współczynnik Poissona jest ujemny - świadczy to o częściowej auksetyczności monodispersyjnego układu Yukawy [37]. Przy czym warto tu odnotować, że ujemny współczynnik Poissona jest obserwowany nie tylko w głównych kierunkach krystalograficznych, ale również poza nimi. W związku z tym w celu zbadania własności auksetycznych układu pojawia się potrzeba głębszej analizy współczynnika Poissona poza głównymi kierunkami krystalograficznymi, zwłaszcza w przypadkach kryształów o symetrii niższej niż kubiczna.



Rysunek 2.4: Zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych: a) [100], b) [110] i c) [111] w funkcji kąta  $\alpha$ , dla monodispersyjnego kryształu Yukawy ( $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ ,  $p^* = 100$ ).



Rysunek 2.5: Współczynnik Poissona monodispersyjnego układu Yukawy we wszystkich kierunkach krystalograficznych ( $p^* = 100$ ,  $\beta\epsilon = 20$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ): a) uśredniony współczynnik Poissona (2.71); b) uśredniony dodatni współczynnik Poissona (2.72); c) wartość bezwzględna uśrednionego ujemnego współczynnika Poissona (2.73); d) maksymalny dodatni współczynnik Poissona (2.74); e) wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona (2.75).

### 2.4.3. Trójwymiarowe reprezentacje średniego i ekstremalnych współczynników Poissona

Spróbujmy zobrazować współczynnik Poissona w trzech wymiarach we współrzędnych sferycznych. Na płaszczyźnie, zazwyczaj możemy wykreślić funkcję jednej lub dwóch zmiennych. W przypadku współrzędnych sferycznych, jest to zbiór punktów odległych od środka układu współrzędnych o długość wektora  $R(\theta, \phi)$ . Niestety współczynnik Poissona jest funkcją trzech zmiennych.

W związku z tym w celu wykreślenia współczynnika Poissona, możemy rozważyć takie wielkości jak: *uśredniony* współczynnik Poissona po kątach  $\alpha$ , *uśredniony dodatni* współczynnik Poissona po kątach  $\alpha$ , *uśredniony ujemny* współczynnik Poissona po kątach  $\alpha$ , a oprócz tego po prostu *maksymalny* i *minimalny* współczynniki Poissona dla wybranego kierunku przyłożonego naprężenia  $\hat{n}$  zdefiniowanego poprzez kąty  $\theta, \phi$  (Rys. 2.3).

Uśredniony współczynnik Poissona po kątach  $\alpha$  ma następującą postać [85]

$$\bar{\nu}(\theta, \phi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \nu(\alpha, \theta, \phi) d\alpha, \quad (2.71)$$

gdzie  $\theta, \phi$  są współrzędnymi sferycznymi, które pokazano na rysunku 2.3. Dodatni współczynnik Poissona uśredniony po kątach  $\alpha$  możemy zapisać jako

$$\bar{\nu}_+(\theta, \phi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} [|\nu(\alpha, \theta, \phi)| + \nu(\alpha, \theta, \phi)] d\alpha. \quad (2.72)$$

Wartość bezwzględna ujemnego współczynnika Poissona uśrednionego po kątach  $\alpha$  wynosi [86]

$$\bar{\nu}_-(\theta, \phi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} [|\nu(\alpha, \theta, \phi)| - \nu(\alpha, \theta, \phi)] d\alpha. \quad (2.73)$$

Maksymalny dodatni współczynnik Poissona można wyrazić jako

$$\nu_{max}(\theta, \phi) = \frac{|\nu(\alpha_0, \theta, \phi)| + \nu(\alpha_0, \theta, \phi)}{2}, \quad (2.74)$$

gdzie  $\alpha_0$  jest kątem określającym kierunek krystalograficzny, dla którego współczynnik Poissona jest maksymalny. Wartość bezwzględną minimalnego ujemnego współczynnika Poissona można zapisać jako [86, 89]

$$\nu_{min}(\theta, \phi) = \frac{|\nu(\alpha_0, \theta, \phi)| - \nu(\alpha_0, \theta, \phi)}{2}, \quad (2.75)$$



gdzie  $\alpha_0$  jest kątem określającym kierunek krystalograficzny, dla którego współczynnik Poissona jest minimalny.

Na rysunku 2.5 wykreślono współczynnik Poissona we współrzędnych sferycznych, gdzie  $\theta, \phi$  wyznaczają kierunek  $\hat{\mathbf{n}}$  (przyłożonego naprężenia), a moduł tego wektora jest odpowiednio wartością współczynnika Poissona (średnią, średnią dodatnią, średnią ujemną, maksymalną, minimalną) dla kierunku  $\hat{\mathbf{n}}$ , zgodne z definicjami podanymi wzorami (2.71)-(2.75). Warto tu zauważyć, że analizując ekstremalne wartości współczynników Poissona na rysunku 2.5 można w łatwy sposób wnioskować nie tylko o auksetyczności badanego kryształu, ale również i o kierunkach jej występowania.

#### 2.4.4. Stopień auksetyczności

Rozważmy *idealny auksetyk*, dla którego  $\nu_{\text{ideal}} = -1$  i spróbujmy zobrazować jego własności auksetyczne na trójwymiarowym wykresie. Rozważmy wektor wychodzący z początku układu współrzędnych, którego kierunek i zwrot są zgodne z kierunkiem i zwrotem wektora przyłożonego naprężenia  $\hat{\mathbf{n}}$ , a długość jest równa średniej po ujemnych współczynnikach Poissona obserwowanych w tym kierunku (równanie (2.73)). W takim przypadku idealny auksetyk będzie reprezentowany przez sferę o promieniu  $r_{\text{ideal}} = |\nu_{\text{ideal}}| = |-1| = 1$  i objętości  $A_{\text{ideal}} = 4\pi/3$ . Taki przypadek będziemy nazywać idealnym auksetykiem (patrz Rys. 2.6ab). W przypadku dowolnego badanego układu auksetycznego procedura zaprezentowana powyżej prowadzi do powstania bryły ograniczonej powierzchnią o skomplikowanym kształcie o objętości  $A$ , którą można odnieść do objętości sfery o promieniu  $r_s$  (Rys. 2.6de)). Stosunek promieni tych sfer określa *stopień auksetyczności* badanego układu

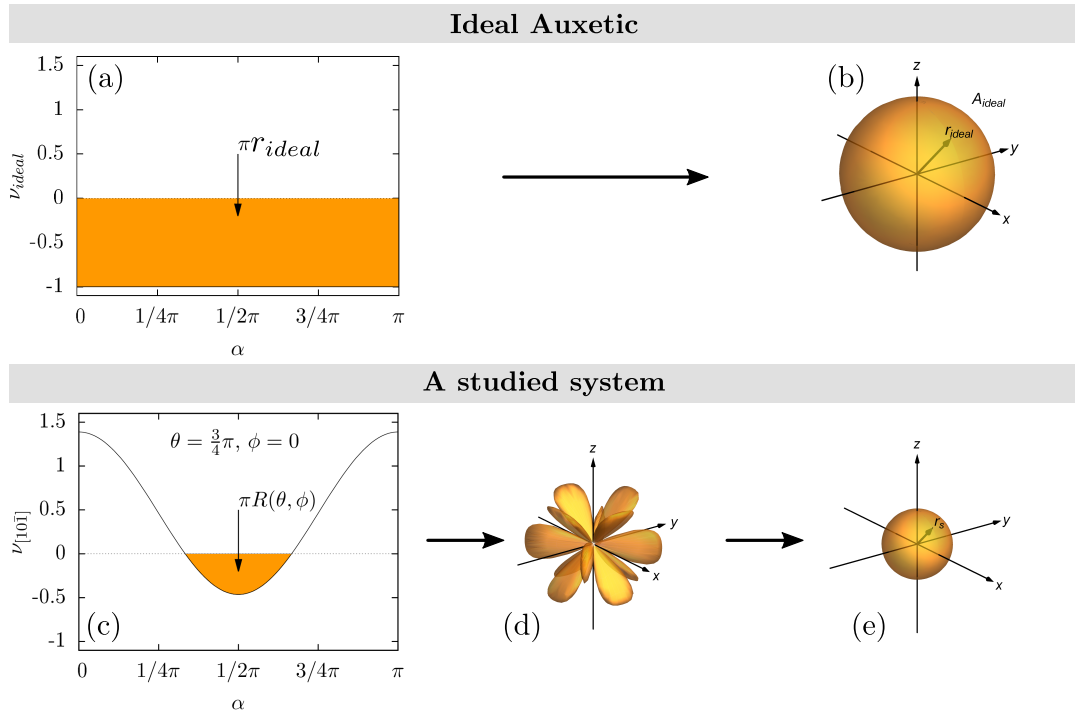
$$\chi = \frac{r_s}{r_{\text{ideal}}} = \frac{\sqrt[3]{3A/4\pi}}{\sqrt[3]{3A_{\text{ideal}}/4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3A}{4\pi}}, \quad (2.76)$$

gdzie

$$A = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\bar{\nu}_-(\theta,\phi)} r^2 dr, \quad (2.77)$$

jest średnią po ujemnych wartościach współczynnika Poissona w kierunku  $\hat{\mathbf{n}}$ .

W ten sposób, oprócz jakościowej oceny auksetyczności badanego układu dokonanej za pomocą map współczynnika Poissona pokazanych na rysunku 2.5, mamy również ilościową ocenę auksetyczności otrzymaną za pośrednictwem wprowadzonego powyżej stopnia auksetyczności ( $\chi$ ). Dla przykładu, dla monodispersyjnego układu Yukawy ( $p^* = 100$ ,  $\beta\epsilon = 20$  i  $\kappa\sigma = 10$ ), mamy wartość stopnia auksetyczności  $\chi \approx 0.008$ .



Rysunek 2.6: (a) Zależność współczynnik Poissona idealnego auksetyka od kąta  $\alpha$ . (b) Współczynnik Poissona idealnego auksetyka we wszystkich kierunkach krystalograficznych. (c) Współczynnik Poissona w funkcji kąta  $\alpha$  badanego układu. Zaciemniony obszar reprezentuje średni ujemny współczynnik Poissona badanego układu (2.73). (d) Reprezentacja własności auksetycznych monodispersyjnego układu Yukawy (przy  $p^* = 100$ ,  $\beta\epsilon = 20$  i  $\kappa\sigma = 10$ ) we współrzędnych sferycznych. Powierzchnia składa się z punktów utworzonych przez  $\bar{\nu}_-(\theta, \phi)$ , gdzie  $\theta$  i  $\phi$  definiują kierunek przyłożonego naprężenia  $\hat{\mathbf{n}}$ . (e) Sfera o objętości równej objętości figury widocznej na Rys. 2.6d [86].



# 3. Układy Yukawy z polidispersją rozmiarów cząstek

W tym rozdziale przedstawiono wyniki symulacji komputerowych własności sprężystych kryształów Yukawy z polidispersją rozmiarów cząstek. Zbadano zarówno układy dwuwymiarowe o strukturze trójkątnej, jak i układy trójwymiarowe o strukturze kubicznej, powierzchniowo centrowanej. Podjęto tu próbę odpowiedzi na pytanie dotyczące wpływu gęstości, długości ekranowania i potencjału kontaktowego na własności sprężyste badanych układów. Szczególną uwagę poświęcono analizie wpływu polidispersji na własności auksetyczne układów z oddziaływaniem Yukawy.

## 3.1. Układy dwuwymiarowe

Dwuwymiarowy układ Yukawy z punktu widzenia własności sprężystych jest izotropowy. W związku z tym, do opisu jego własności sprężystych wystarczy znajomość dwóch modułów sprężystości.

W tym podrozdziale posługiwać się będziemy trzema wielkościami fizycznymi opisującymi własności sprężyste dwuwymiarowego kryształu: **modułem objętościowym**  $B$ , **modułem postaciowym**  $\mu$  i **współczynnikiem Poissona**  $\nu$ . Zmiany entalpii swobodnej Gibbsa układu dwuwymiarowego, związane z odkształceniem sprężystym, można zapisać jako [90]

$$\Delta G/V_0 = \frac{1}{2}B(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})^2 + \frac{1}{2}\mu[4\varepsilon_{xy}^2 + (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2], \quad (3.1)$$

gdzie  $B$  jest modułem objętościowym, a  $\mu$  jest modułem postaciowym.

Współczynnik Poissona jest w tym przypadku funkcją modułów objętościowego i postaciowego [91]

$$\nu = \frac{B - \mu}{B + \mu}. \quad (3.2)$$

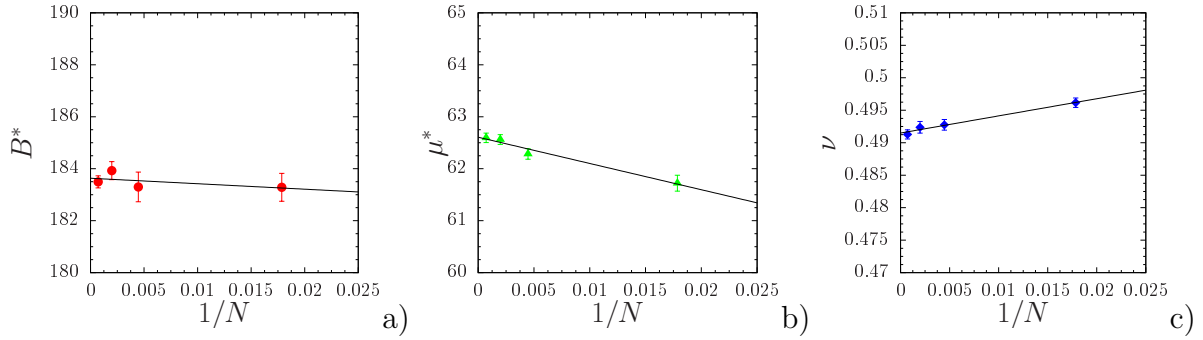
Warto również dodać, że dla układów dwuwymiarowych współczynnik Poissona może się zmieniać w granicach od  $-1$  do  $1$  [38].

### 3.1.1. Szczegóły symulacji

Większość badanych układów składała się z 224 cząstek w periodycznych warunkach brzegowych. Symulowane próbki zostały dobrane tak, by kształtem były jak najbardziej zbliżone do kwadratu. Cząstki były umieszczone w pudle o wymiarach  $14a \times 8\sqrt{3}a$ , gdzie  $a$  jest stałą sieci krystalicznej. Otrzymane wyniki były uśredniane po  $10^7$  cykli Monte-Carlo, po uprzednim dochodzeniu do stanu równowagi trwającym  $10^6$  cykli. Taką długość procesu dochodzenia do równowagi ustalono na podstawie analizy procesu dochodzenia do równowagi poszczególnych składowych macierzy pudła symulacyjnego. Składowe te osiągają wartości odpowiadające równowagowemu kształtowi pudła symulacyjnego już po około  $10^4$  cyklach MC, lecz dla bezpieczeństwa czas dochodzenia do równowagi wydłużono 100-krotnie. W symulacji zaimplementowano potencjał opisany równaniem (2.19) dla badania układów z polidispersją rozmiarów cząstek, który redukuje się do postaci przedstawionej w (2.11) w przypadku układów monodispersyjnych. Moduły sprężyste układów polidispersyjnych dla każdego punktu fazowego zostały wyznaczone jako średnia z 10 niezależnych symulacji. W każdej z symulacji rozważano różne struktury (cząstki o określonych indeksach miały losowe średnice, zgodne z zadaniem rozkładem prawdopodobieństwa) [92].

Dobór parametrów potencjału Yukawy odpowiadających ciałom stałym o strukturze trójkątnej został przeprowadzony na podstawie równania stanu przedstawionego w [93]. Poniższa dyskusja wyników została przedstawiona w formie analizy wpływu długości ekranowania ( $\beta\epsilon = 20$ ) i polidispersji rozmiarów cząstek na własności sprężyste.

Przeprowadzono badanie wpływu rozmiaru układu na wyznaczone własności fizyczne. Na rysunku 3.1 pokazano zależność modułów sprężystych i współczynnika Poissona od odwrotności liczby cząstek w układzie. Można zauważyć, że symulacje wykonywane dla  $N = 224$  cząstek dają wyniki różniące się tylko o kilka procent od wartości ekstrapolowanych w granicy termodynamicznej ( $N \rightarrow \infty$ ). W związku z tym, wszystkie dalsze rozważania dotyczące układów dwuwymiarowych prowadzone są dla układów o rozmiarze  $N = 224$  [92].



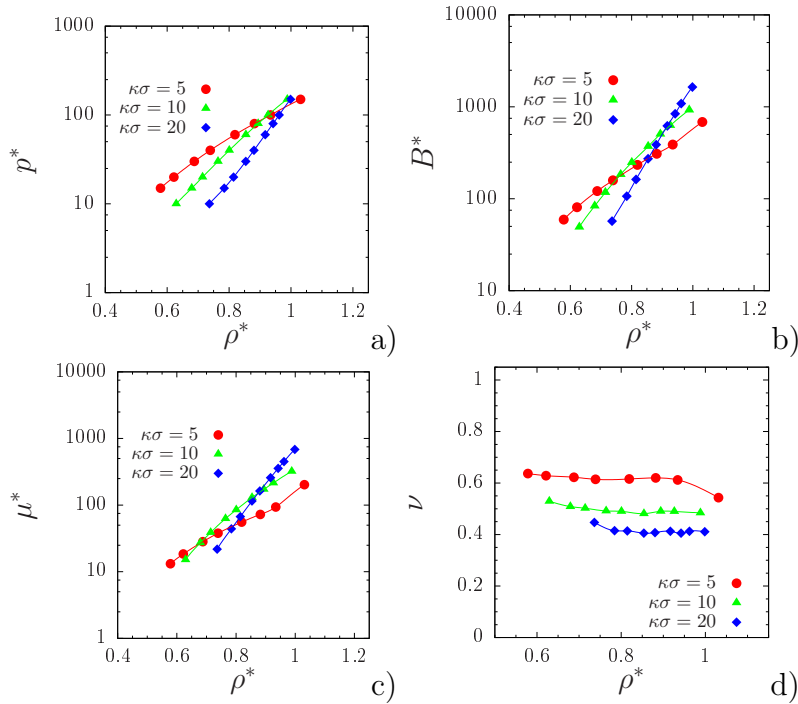
Rysunek 3.1: Zależności modułów objętościowego  $B^*$  (a), postaciowego  $\mu^*$  (b) i współczynnika Poissona  $\nu$  (c) od odwrotności liczby cząstek dla dwuwymiarowego układu Yukawy ( $p^* = 30$ ,  $\beta\epsilon = 20$  i  $\kappa\sigma = 10$ ). Proste reprezentują funkcje liniowe dopasowane do punktów pomiarowych przy pomocy metody najmniejszych kwadratów. Niepewności względne estymacji parametrów dopasowania są rzędu procentów dla współczynnika natchylenia i poniżej promila, dla wyrazu wolnego funkcji liniowej [92].

### 3.1.2. Monodispersyjny układ Yukawy

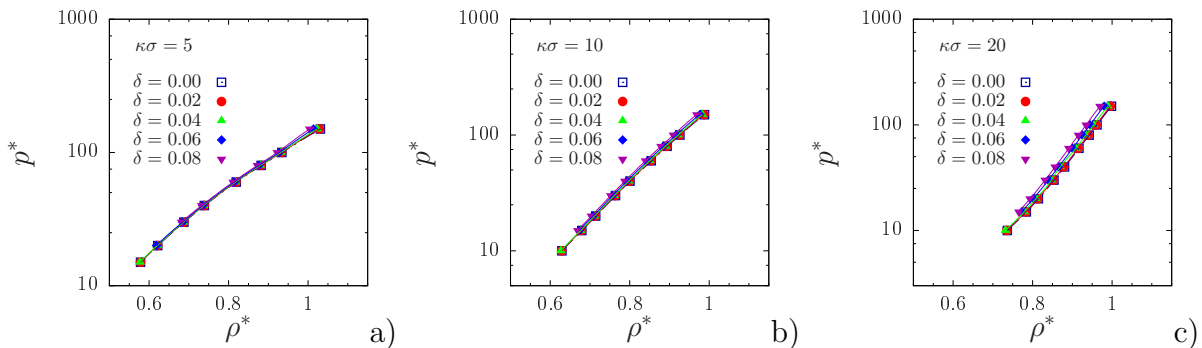
Rysunek 3.2a–c przedstawia zależność ciśnienia i modułów sprężystości w funkcji gęstości układu przy potencjale kontaktowym równym  $\beta\epsilon = 20$ . Można tu zaobserwować wzrost wartości modułów sprężystości wraz ze wzrostem gęstości. Dla układów z większą długością ekranowania ( $(\kappa\sigma)^{-1} = 0.2$ ) moduły sprężyste rosną wolniej, niż dla oddziaływań o mniejszej długości ekranowania ( $(\kappa\sigma)^{-1} = 0.05$ ). Rysunek 3.2d przedstawia zależność współczynnika Poissona od gęstości dla oddziaływań Yukawy o różnej długości ekranowania. Widzimy tu, że dla każdej wybranej długości ekranowania, współczynnik Poissona słabo zależy od gęstości układu, natomiast znacząco rośnie wraz ze zwiększaniem długości ekranowania [92]. To prowadzi do wniosku, że zmiana długości ekranowania Debye’a, daje możliwość kontroli współczynnika Poissona (np. poprzez odpowiednie dobranie właściwości elektrolitu).

### 3.1.3. Układy Yukawy z polidispersją rozmiarów cząstek

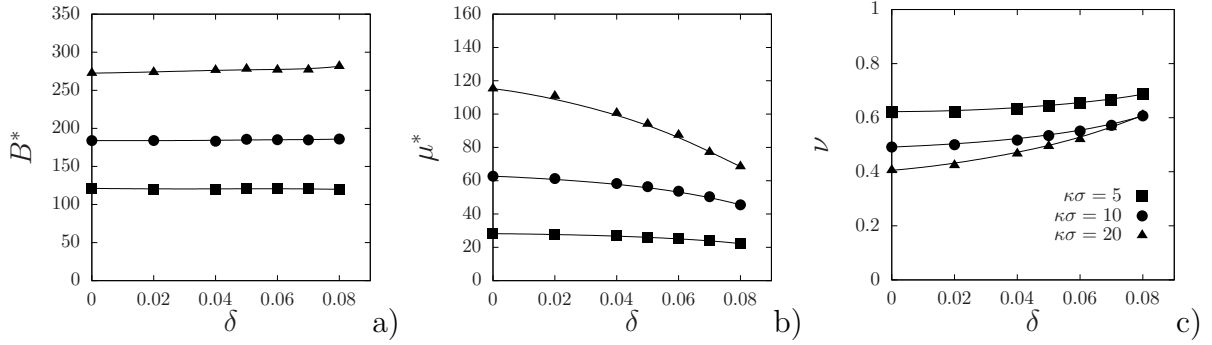
Symulacje komputerowe dwuwymiarowego układu Yukawy z polidispersją zostały przeprowadzone dla potencjału kontaktowego  $\beta\epsilon = 20$  oraz trzech wybranych długości ekranowania ( $\kappa\sigma = 5, 10, 20$ ). Badamy tu wpływ długości ekranowania i polidispersji rozmiaru cząstek na własności sprężyste i współczynnik Poissona. Wykonano symulacje dla czterech wartości parametru polidispersji ( $\delta = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ). Na rysunku 3.3 przed-



Rysunek 3.2: Właściwości termodynamiczne dwuwymiarowego układu z potencjałem Yukawy dla  $\beta\epsilon = 20$ . a) ciśnienie  $p^*$ , b) moduł objętościowy  $B^*$ , c) moduł postaciowy  $\mu^*$  i d) współczynnik Poissona  $\nu$  w funkcji gęstości dla trzech wybranych wartości długości ekranowania. Niepewności pomiarowe są mniejsze niż symbole, użyte do zaznaczania punktów pomiarowych [92].



Rysunek 3.3: Równanie stanu dwuwymiarowego polidispersyjnego układu Yukawy dla  $\beta\epsilon = 20$ : a)  $\kappa\sigma = 5$ , b)  $\kappa\sigma = 10$ , c)  $\kappa\sigma = 20$  [92].



Rysunek 3.4: a) moduł objętościowy, b) moduł postaciowy, c) współczynnik Poissona polidispersyjnych układów Yukawy w funkcji parametru polidispersji dla  $p^* = 30$ ,  $\beta\epsilon = 20$  i trzech różnych wartości długości ekranowania [92].

stawiono równanie stanu układów monodispersyjnego i z polidispersją. Polidispersja rozmiarów cząstek ma słaby wpływ na równanie stanu, w przypadku układów z długim ekranowaniem ( $\kappa\sigma = 5$ ) (Rys. 3.3a). Wraz ze skracaniem długości ekranowania (Rys. 3.3b,c), rosnąca polidispersja powoduje wzrost objętości układu, przy coraz mniejszych ciśnieniach [92].

Na rysunku 3.4 przedstawiono zależności modułów sprężystości i współczynnika Poissona polidispersyjnych układów Yukawy od parametru polidispersji dla różnych długości ekranowania. Dla rozważanych parametrów potencjału obserwujemy słabą zależność modułu objętościowego od polidispersji. Moduł postaciowy dla  $\kappa\sigma = 5$  również słabo zależy od parametru polidispersji. Natomiast, moduł postaciowy dla krótkich długości ekranowania znacząco maleje wraz ze wzrostem polidispersji rozmiaru cząstek. Zgodnie ze wzorem (3.2), obserwujemy wzrost wartości współczynnika Poissona z rosnącą polidispersją rozmiarów cząstek.

Podsumowując, polidispersja rozmiarów cząstek ma duży wpływ na własności sprężyste układu (w szczególności na moduł postaciowy) i wraz z zmianą długości ekranowania daje możliwość kontroli wartości współczynnika Poissona [92].

## 3.2. Układy trójwymiarowe

### 3.2.1. Diagram fazowy układów z potencjałem Yukawy

Badania eksperymentalne koloidów stabilizowanych ładunkiem [58], jak również symulacje komputerowe [56, 57] wykazały istnienie trzech termodynamicznie stabilnych faz.

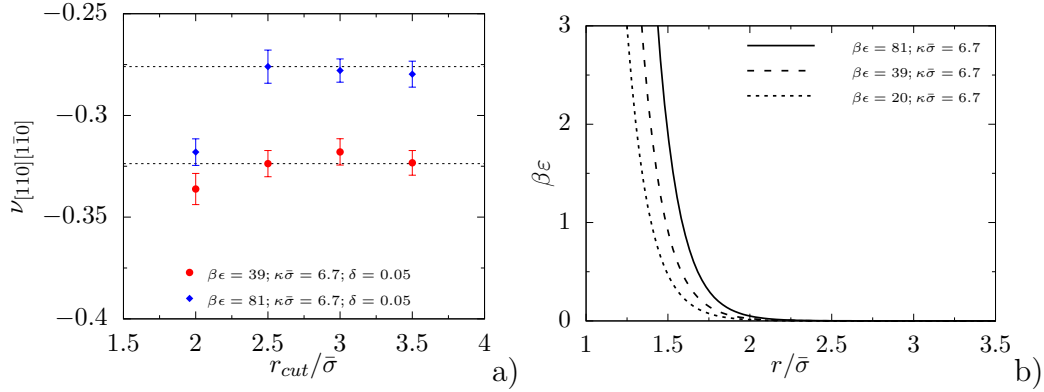


Są to faza ciekła, kryształ kubiczny objętościowo centrowany (BCC) i kryształ kubiczny powierzchniowo centrowany (FCC). Warto tu zauważyć, że w tych symulacjach komputerowych oddziaływanie pomiędzy cząstkami koloidu było opisywane za pomocą potencjału Yukawy z twardym rdzeniem (2.11), który rozważano również w tej pracy.

Fazę ciekłą obserwujemy w niskich gęstościach dla wszystkich wartości długości ekranowania  $1/(\kappa\sigma)$  i wszystkich wartości potencjału kontaktowego  $\beta\epsilon$ . Faza kubiczna objętościowo centrowana (BCC) istnieje w wąskim zakresie parametrów potencjału, pomiędzy dwoma punktami potrójnymi [56]. Ponieważ faza BCC występuje w ograniczonym zakresie gęstości i długości ekranowania, to w niniejszej pracy rozważamy wyłącznie kryształy koloidalne o strukturze kubicznej powierzchniowo centrowanej, która występuje w szerokim zakresie gęstości, długości ekranowania Debye’owskiego i parametrów potencjału. W większości przypadków potencjał Yukawy można wtedy traktować jako krótkozasięgowy. To znacząco ułatwia przeprowadzenie symulacji komputerowych i wyznaczenie własności sprężystych.

Polidispersja, która występuje w układach rzeczywistych, wpływa na diagram fazowy układów koloidalnych opisywanych za pomocą potencjału Yukawy z twardym rdzeniem [66, 67]. Wraz ze wzrostem polidispersji zmniejsza się zakres występowania fazy FCC, która istnieje w coraz węższym zakresie (wyższych) gęstości. W przypadku parametrów potencjału równych  $\beta\epsilon = 20$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i przy polidispersji ok.  $\delta \approx 9.5\%$  faza FCC zanika całkowicie [66]. Natomiast, gdy wartość parametru polidispersji rozmiaru cząstek przekracza 10%, jest obserwowany nieuporządkowany stały koloid [67]. W związku z powyższym, aby uniknąć przemian fazowych, jak również frakcjonowania cząstek w układzie, parametr polidispersji rozmiaru cząstek został wybrany tak, aby nie przekraczał 7%. Reszta parametrów potencjału zastosowanych w symulacjach została dobrana na podstawie diagramów fazowych otrzymanych przez Colombo i Dijkstra [66]. Długości ekranowania Debye’owskiego obejmują zakres  $6.7 < \kappa\sigma < 16.7$ , a wartości potencjałów kontaktowych wynosiły  $20 < \beta\epsilon < 80$ . Większość badań została wykonana dla parametrów  $\beta\epsilon = 20$  i  $\kappa\sigma = 10$ , które odpowiadają układom koloidalnym stabilizowanym elektrostatycznie, w temperaturach pokojowych [66].

Niedawne badania Tretiakova i Wojciechewskiego wykazały, że monodispersyjny kryształ Yukawy w fazie kubicznej powierzchniowo-centrowanej wykazuje zachowania częściowo auksetyczne [37]. Poza tym, badanie te wykazały, że współczynnik Poissona w kierunku  $[110][\bar{1}\bar{1}0]$  maleje wraz ze zwiększaniem długości ekranowania i zwiększaniem potencjału



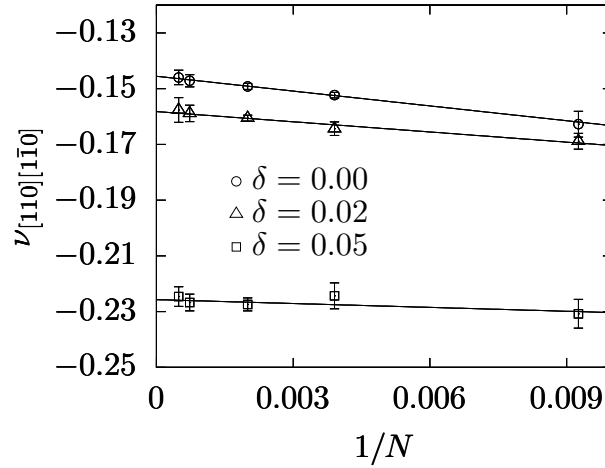
Rysunek 3.5: Zależność współczynnika Poissona w kierunku  $([110][\bar{1}\bar{1}0])$  od  $r_{cut}$  (Rysunek a). Poziomymi liniami oznaczono rezultaty otrzymane dla  $r_{cut} = 2.5\sigma$ . Rysunek b reprezentuje potencjał parowy dla dwóch cząstek referencyjnych o średnicach  $\sigma$  dla trzech potencjałów kontaktowych cząstek Yukawy i dla największej długości ekranowania rozważanej w tej pracy [86].

kontaktowego [37]. Jak wiadomo kryształy koloidalne wykazują pewien stopień polidispersji, która znacznie wpływa na diagram fazowy tych układów [66, 67]. W niniejszym podrozdziale rozważymy wpływ polidispersji rozmiarów cząstek na własności sprężyste kryształu Yukawy o strukturze FCC.

### 3.2.2. Szczegóły symulacji

Początkową strukturą każdej symulacji była struktura FCC, w której średnice twardych rdzeni zostały wylosowane z rozkładu Gaussa o określonym parametrze polidispersji  $\delta$  [74]. Symulacje dla każdego badanego punktu fazowego przeprowadzono dla co najmniej 10 niezależnych struktur, dla których wyznaczono średnie wartości podatności i modułów sprężystych. Typowa długość symulacji wynosiła  $6 \times 10^6$  cykli MC, z czego dochodzenie do stanu równowagi termodynamicznej trwało pierwsze  $10^6$  cykli.

Potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego (2.19) został obcięty w odległości  $r_{cut} = 2.5\sigma$ . Przy czym, przy obliczaniu energii potencjalnej układu wzięto pod uwagę poprawki daleko-zasięgowe. Wybór  $r_{cut} = 2.5\sigma$  wynika z faktu, że potencjały oddziaływania międzycząsteczkowego dla parametrów rozważanych w tej pracy są krótkozasięgowe (wstawka na Rys. 3.5). Wybór ten został zweryfikowany poprzez obliczenie zależności współczynnika Poissona w kierunku auksetycznym od  $r_{cut}$ , które pokazano na Rys. 3.5. Widać tu, że wyniki uzyskane dla  $r_{cut} = 2.5\sigma$  są w bardzo dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi dla większych długości obcięcia potencjału ( $r_{cut}$ ).



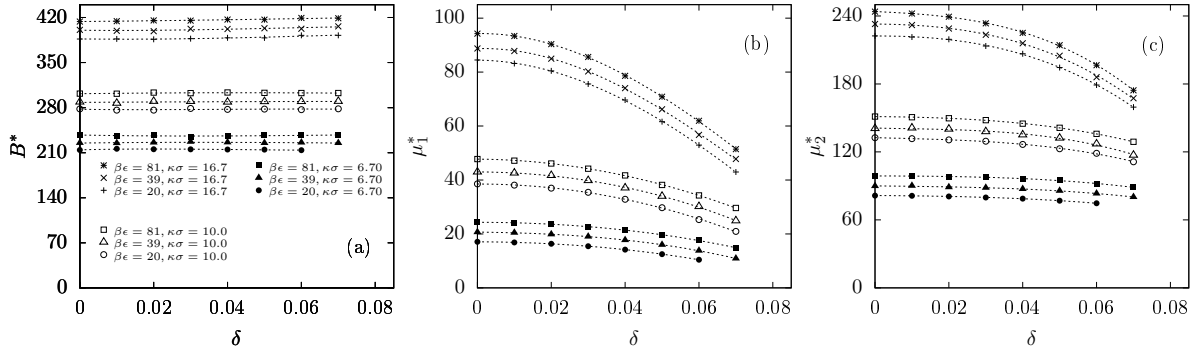
Rysunek 3.6: Współczynnik Poissona w kierunku krystalograficznym  $[110][1\bar{1}0]$  kryształów Yukawy monodispersyjnego i o dwóch polidispersjach ( $\delta = 2\%$  i  $\delta = 5\%$ ) w funkcji odwrotności liczby cząstek ( $1/N$ ) dla  $p^* = 50$ ,  $\beta\varepsilon = 20$ ,  $\kappa\sigma = 10$  [86].

### 3.2.3. Zależność współczynnika Poissona od rozmiaru układu

Badania rozpoczęto od określenia wpływu rozmiaru układu na współczynnik Poissona w kierunku auksetycznym ( $[110][1\bar{1}0]$ ). W tym celu wyznaczono jego wartość w granicy termodynamicznej dla wybranego punktu na diagramie fazowym układu monodispersyjnego i dwóch układów z polidispersją  $\delta = 0.02$  i  $\delta = 0.05$ . Uzyskane wyniki zostały przedstawione na rysunku 3.6. Na wstępie można zauważyć obniżenie współczynnika Poissona w kierunku  $[110][1\bar{1}0]$ , wraz ze wzrostem parametru polidispersji. Na podstawie tych wyników stwierdzamy, że wartości współczynnika Poissona dla układu składającego się z  $N = 256$  różnią się od jego wartości w granicy termodynamicznej ( $N \rightarrow \infty$ ) o około 3%. W związku z powyższym, dalsze rozważania dotyczą układu polidispersyjnego składającego się z 256 cząstek [86]. Podobnie jak w przypadku układu polidispersyjnego dwuwymiarowego, podatności sprężyste były wyznaczane jako średnie z dziesięciu niezależnych symulacji, w których średnice cząstek były niezależnie wylosowane z rozkładu Gaussowskiego o zadanych parametrach. Model ten odpowiada przypadkowi bez frakcjonowania cząstek, który stanowił przedmiot wcześniejszych badań [66].

### 3.2.4. Własności sprężyste kryształów Yukawy z polidispersją

W przypadku symetrii kubicznej mamy do czynienia jedynie z trzema niezależnymi elementami macierzy modułów sprężystych ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  i  $C_{44}$ ). Znając je, możemy wyznaczyć



Rysunek 3.7: Moduły sprężystości dla kryształów Yukawy o różnych wartościach długości ekranowania i potencjału kontaktowego w funkcji polidispersji dla  $p^* = 60$ : a) moduł objętościowy, b) moduł postaciowy  $\mu_1^*$ , c) moduł postaciowy  $\mu_2^*$  [86].

alternatywnie moduł objętościowy  $B$  i moduły postaciowe  $\mu_1$  i  $\mu_2$  [34]

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12} + p}{3}, \quad (3.3)$$

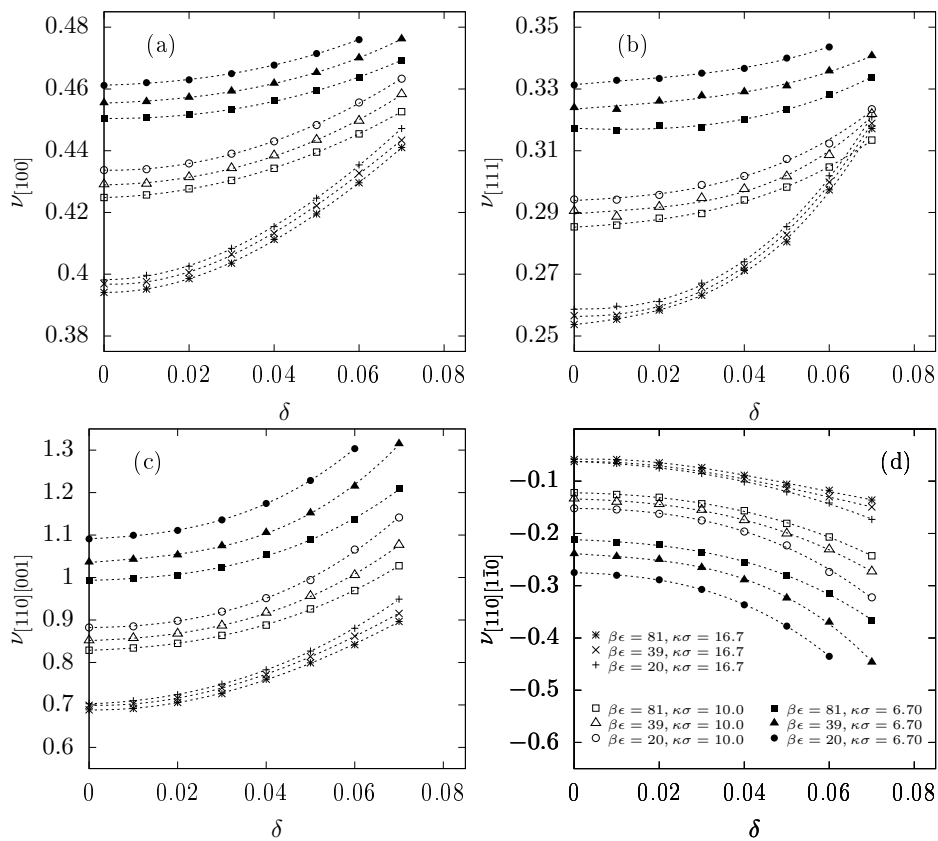
$$\mu_1 = \frac{C_{11} - C_{12} - 2p}{2}, \quad (3.4)$$

$$\mu_2 = C_{44} - p. \quad (3.5)$$

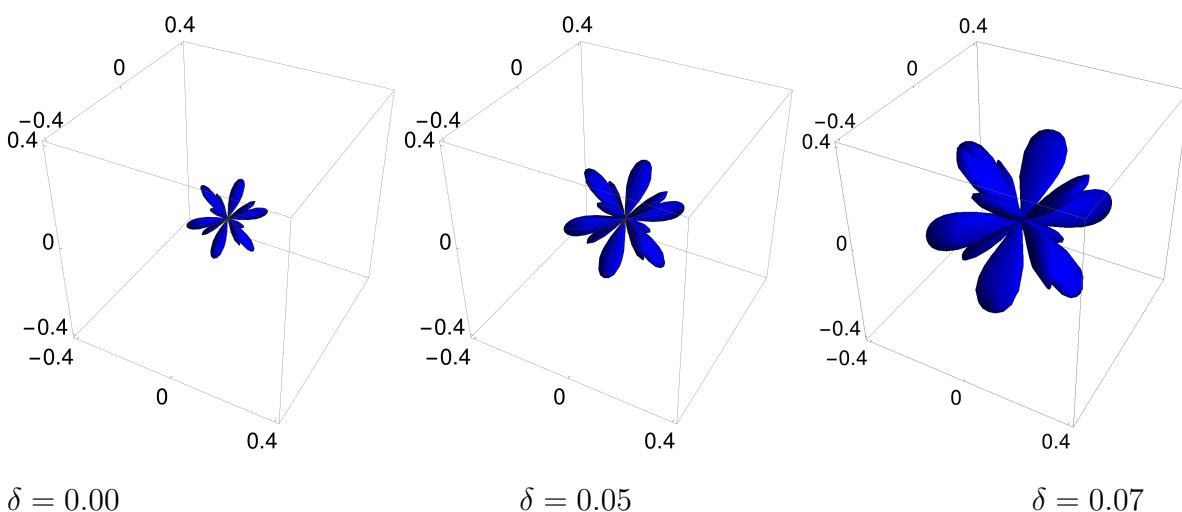
Na rysunku 3.7 zostały przedstawione zależności modułów objętościowego i postaciowych układu Yukawy z polidispersją rozmiarów cząstek w funkcji parametru polidispersji. Na rysunku tym widzimy, że zwiększenie parametru polidispersji prowadzi do zmniejszenia modułów postaciowych, lecz raczej słabo wpływa na moduł objętościowy. Im krótszy zasięg potencjału oddziaływania, tym większe moduły sprężystości (Rys. 3.7). Dla większych wartości potencjału kontaktowego obserwujemy również wzrost wartości modułów sprężystych.

Na rysunku 3.8 przedstawiono zależności współczynnika Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych od parametru polidispersji dla wszystkich badanych kryształów w szerokim zakresie parametrów Yukawy (potencjału kontaktowego i długości ekranowania). Z jednej strony obserwujemy tu wzrost współczynnika Poissona w kierunkach  $\nu_{[100]}$ ,  $\nu_{[111]}$  i  $\nu_{[110][001]}$  wraz ze wzrostem parametru polidispersji  $\delta$ . Z drugiej strony współczynnik Poissona w kierunku  $[110][\bar{1}\bar{1}0]$  jest ujemny i maleje ze wzrostem parametru polidispersji. Oznacza to, że zwiększenie polidispersji rozmiarów cząstek powoduje w tym układzie wzmocnienie własności auksetycznych [86].

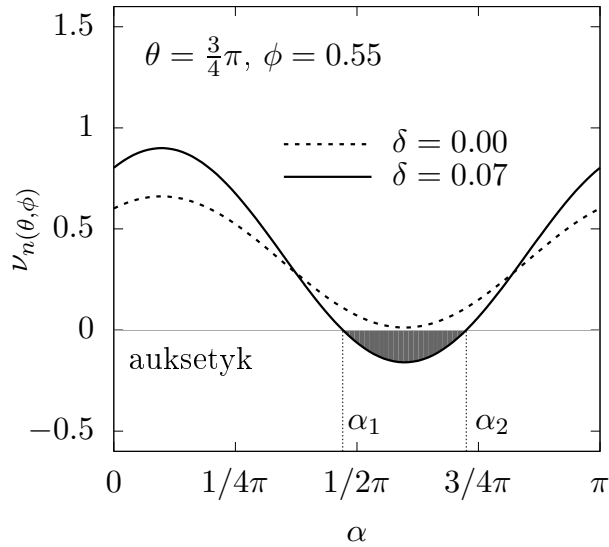
Ponieważ, w układach anizotropowych współczynnik Poissona zależy nie tylko od kierunku przyłożonej deformacji, ale również od kierunku pomiaru (Rys. 2.3), można wyzna-



Rysunek 3.8: Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych dla kryształów Yukawy o różnych wartościach długości ekranowania i potencjału kontaktowego w funkcji polidispersji dla  $p^* = 60$  [86].



Rysunek 3.9: Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych w układzie Yukawy dla  $\beta\epsilon = 20, \kappa\sigma = 10$  o polidispersjach:  $\delta = 0.00, \delta = 0.05, \delta = 0.07$  [86].

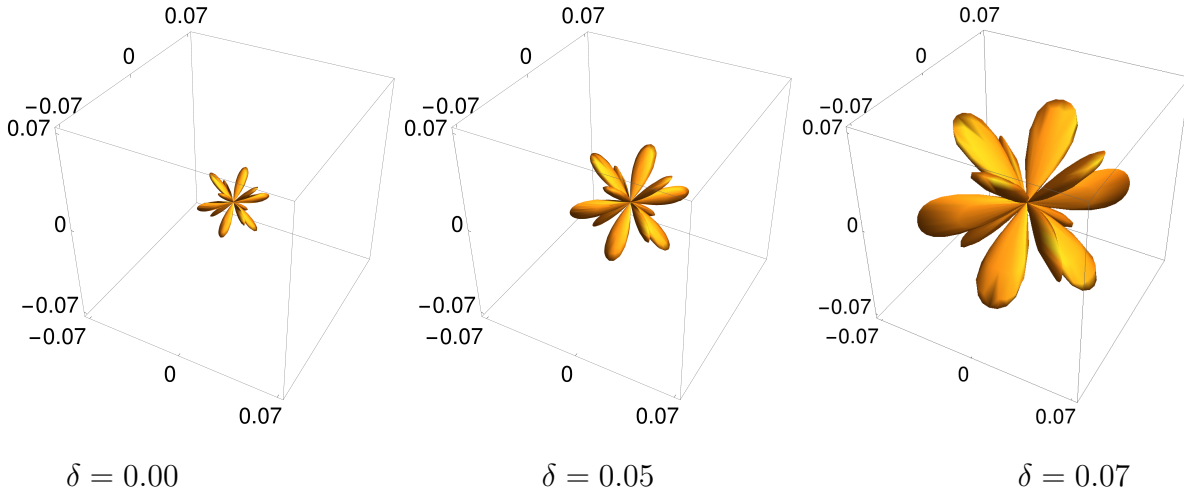


Rysunek 3.10: Współczynnik Poissona w funkcji kierunku odpowiedzi opisanego kątem  $\alpha$  dla następujących parametrów  $\beta\epsilon = 20$ ,  $\kappa\sigma = 10$  potencjału Yukawy ( $\alpha_1 = 1.47961$ ,  $\alpha_2 = 2.27738$ ) [86].

czyć minimalny ujemny współczynnik Poissona dla wszystkich kierunków krystalograficznych. Na rysunku 3.9, współczynnik Poissona dla układu monodispersyjnego i układów polidispersyjnych o  $\delta = 0.05$  i  $\delta = 0.07$  wykreślono we współrzędnych sferycznych (podobnie jak w podrozdziale 2.4). Obserwujemy tu nie tylko obniżenie wartości współczynnika Poissona wraz z polidispersją, ale również zwiększenie zakresu kierunków auksetycznych, co razem jest manifestowane wzrostem objętości bryły. Zwiększenie zakresu kierunków auksetycznych można również zauważyć analizując współczynnik Poissona dla wybranego kierunku krystalograficznego w funkcji kąta  $\alpha$ . Na rysunku 3.10 przedstawiono zależność współczynnika Poissona od kąta  $\alpha$  w wybranym kierunku krystalograficznym [647] dla układów monodispersyjnego i polidispersyjnego. Widzimy tu nowe kierunki auksetyczne, które powstały wskutek zwiększenia polidispersji rozmiaru cząstek w układzie. Znajdują się one w zakresie kątów  $1.4193 \leq \alpha \leq 2.3377$ . Podsumowując, na przykładzie wybranego kierunku obserwujemy, że wzrost polidispersji powoduje nie tylko obniżenie wartości współczynnika Poissona, ale również zwiększa zakres kierunków krystalograficznych, dla których przyjmuje on wartości ujemne [86].

### 3.2.5. Stopień auksetyczności polidispersyjnego układu Yukawy

W celu przeprowadzenia ilościowej analizy efektu wzmocnienia własności auksetycznych (pochodzących zarówno od obniżenia wartości współczynnika Poissona, jak i na skutek



Rysunek 3.11: Wartość bezwzględna średniego ujemnego współczynnika Poissona dla wszystkich kierunków krystalograficznych dla monodispersyjnego kryształu Yukawy ( $\delta = 0$ ) i polidispersyjnych kryształów Yukawy ze współczynnikami polidispersji  $\delta = 0.05$  i  $\delta = 0.07$  [86].

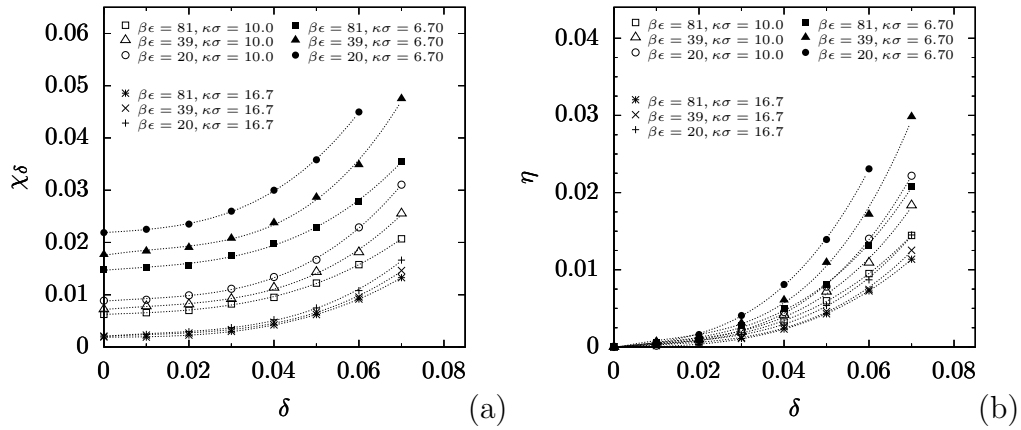
zwiększenia ilości kierunków auksetycznych) wyznaczamy stopień auksetyczności badanego układu w odniesieniu do idealnego auksetyka, zgodnie ze wzorem (2.76) [86]

$$\chi_\delta = \sqrt[3]{\frac{3A_\delta}{4\pi}}, \quad (3.6)$$

gdzie  $A_\delta$  jest całką po wartościach bezwzględnych średniego ujemnego współczynnika Poissona kryształu Yukawy we wszystkich kierunkach krystalograficznych, który jest przedstawiony na rysunku 3.11 dla  $\beta\epsilon = 20$ ,  $\kappa\sigma = 10$  układów mono- i polydispersyjnych. Wzrost objętości figury wraz z polidispersją rozmiaru cząstek jakościowo sygnalizuje wzmocnienie własności auksetycznych w badanym układzie. Bezpośrednie (ilościowe) wzmocnienie auksetyczności spowodowanej polidispersją rozmiaru cząstek opisujemy za pomocą *współczynnika wzocnienia auksetyczności*, który jest zdefiniowany jako różnica pomiędzy stopniem auksetyczności przy danej polidispersji a stopniem auksetyczności układu monodispersyjnego [86]

$$\eta = \chi_\delta - \chi_0. \quad (3.7)$$

Rysunek 3.12 prezentuje zarówno stopień auksetyczności, jak i *współczynnik wzocnienia auksetyczności* w funkcji polidispersji. Na rysunku 3.12a obserwujemy wzrost stopnia auksetyczności ( $\chi$ ) spowodowany zwiększeniem polidispersji rozmiaru cząstek w kryształach Yukawy, natomiast wzrost odniesiony do układu monodispersyjnego, określamy jako współczynnik wzocnienia auksetyczności, który przedstawiono na rysunku 3.12b.



Rysunek 3.12: (a) Stopień auksetyczności jako funkcja parametru polidispersji. (b) Współczynnik wzmocnienia auksetyczności jako funkcja parametru polidispersji [86].

### 3.3. Podsumowanie

Obszerne symulacje komputerowe polidispersyjnych układów Yukawy w dwóch i trzech wymiarach pokazały, że zmiana długości ekranowania pozwala na regulację wartości współczynników Poissona w szerokim zakresie [86, 92]. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że w układzie trójwymiarowym zwiększenie polidispersji prowadzi do wzmocnienia własności auksetycznych, zarówno poprzez obniżenie wartości współczynnika Poissona w kierunku  $[110][\bar{1}\bar{1}0]$ , jak i poprzez zwiększenie zakresu kierunków auksetycznych [86].

Ponadto zaproponowano miarę auksetyczności pozwalającą na ilościową ocenę zmiany własności auksetycznych w badanym układzie. Miara ta została zastosowana do oceny wzmocnienia własności auksetycznych kryształu Yukawy z polidispersją rozmiaru cząstek.





## 4. Kryształy Yukawy z nanowarstwami

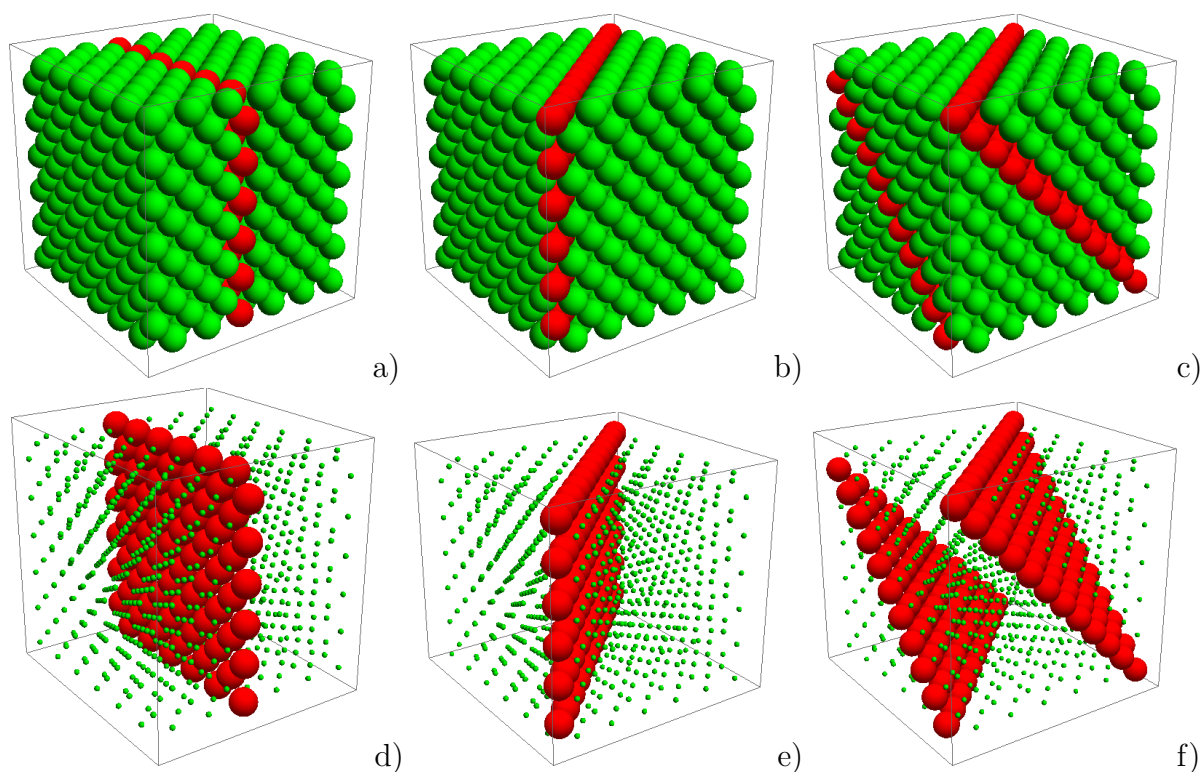
W poprzednim rozdziale rozważano wpływ naturalnego czynnika jakim jest polidispersja rozmiarów cząstek na własności auksetyczne kryształów Yukawy. Innym interesującym zagadnieniem jest zbadanie wpływu modyfikacji struktury kryształów Yukawy na ich własności auksetyczne. Wiąże się ono z rozwojem nanotechnologii i być może możliwością otrzymania w niedalekiej przyszłości nanokompozytów. Układy rozpatrywane w tym i następnym rozdziale są prostymi modelami takich nanokompozytów. Modyfikowanie strukturalne kryształów Yukawy jest jednym z nowatorskich podejść w poszukiwaniu mechanizmów prowadzących do auksetyczności [89, 94, 95]. W tym rozdziale została zbadana modyfikacja strukturalna w postaci nanowarstwy wprowadzonej do kryształu FCC w określonej płaszczyźnie krystalograficznej.

### 4.1. Model kryształu Yukawy z nanowarstwami

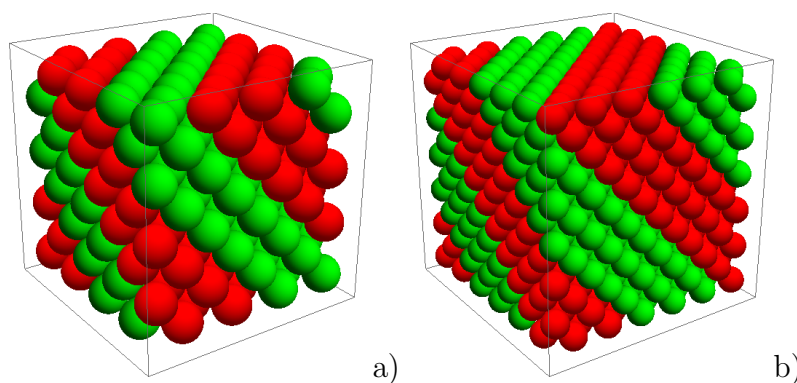
Kryształ Yukawy z nanowarstwą twardych kul jest modelem koloidu stałego stabilizowanego ładunkiem, w którym nanowarstwa jest utworzona z nienaładowanych cząstek. W modelu tym oddziaływania pomiędzy cząstkami koloidu są opisane potencjałem Yukawy (2.11), a oddziaływania cząstek nanowarstwy z cząstkami reszty układu są opisane potencjałem twardym

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ 0, & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (4.1)$$

Cząstki oddziałujące potencjałem Yukawy tworzą strukturę kubiczną powierzchniowo centrowaną, a nanowarstwa powstaje w skutek zastąpienia jednej lub kilku sąsiednich warstw cząstek Yukawy, należących do wybranej płaszczyzny krystalograficznej, twardymi kulami. Zastosowanie periodycznych warunków brzegowych powoduje powstanie układu składającego się z nieskończenie wielu równoległych nanowarstw. Rysunek 4.1 przedstawia **superkomórki elementarne** niektórych badanych układów.



Rysunek 4.1: Przykładowe superkomórki elementarne kryształu Yukawy z nanowarstwą z monowarstwy twardych kul. Superkomórki składają się z  $N = 864$  cząstek i zawierają nanowarstwy w orientacji (010) (a,d), (110) (b,e) i (111) (c,f). Zielonym kolorem oznaczono cząstki Yukawy, a czerwonym kolorem – twarde kule. Na rysunkach (d-f) cząstki Yukawy zmniejszono, aby uwidocznić strukturę nanowarstwy.



Rysunek 4.2: Przykładowe struktury z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (111) o jednakowej koncentracji  $c = 50\%$ . a) układ z dwuwarstwą cząstek Yukawy (2Y), b) układ z trójwarstwą cząstek Yukawy (3Y).

Model kryształu z nanowarstwą można scharakteryzować za pomocą trzech parametrów. Pierwszym z nich jest orientacja nanowarstwy np. (010), (110) lub (111). Drugim jest koncentracja, czyli stosunek liczby twardych kul do liczby cząstek w układzie [95]

$$c = \frac{N_{HS}}{N} \times 100\%, \quad (4.2)$$

gdzie  $N_{HS}$  jest liczbą cząstek tworzących warstwę, a  $N$  całkowitą liczbą cząstek w układzie. Koncentracja  $c = 0\%$  oznacza „czysty” układ Yukawy, a  $c = 100\%$  „czysty” układ twardych kul. Sama koncentracja  $c$  nie wystarczy aby w pełni scharakteryzować niektóre z badanych układów. Rozważmy bowiem układ z nanowarstwą w orientacji (111), składający się z trzech warstw twardych kul i trzech warstw cząstek Yukawy ( $c = 50\%$ ). Taką samą koncentrację ma inny układ np. składający się z dwóch warstw cząstek Yukawy i dwóch warstw twardych kul. Dlatego poza koncentracją wprowadzamy krotność nanowarstwy np. monowarstwa, dwuwarstwa itd. Zostało to przedstawione na rysunku 4.2.

Własności sprężyste tych układów modelowych wyznaczono dla następujących parametrów:  $p^* = 100$ ,  $\beta\epsilon = 20$  i  $\kappa\sigma = 10$ . Dalsze szczegóły symulacji komputerowych są podobne jak to zostało opisane w podrozdziale 3.2.2.

## 4.2. Układy Yukawy z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (010)

Pierwszym rozpatrywanym przypadkiem jest nanowarstwa w orientacji (010). Jest to układ, w którym cząstki Yukawy należące do jednej z płaszczyzn prostopadłych do kierunku [010] zostały zastąpione twardymi kulami. Na rysunku 4.1a,e został pokazany przykładowy układ (o rozmiarze  $N = 864$ ). Zestawienie wszystkich badanych układów z nanowarstwą w orientacji (010) przedstawiono w tabeli 4.1. W przypadku tej orientacji zostały zbadane tylko układy nanowarstwowe składające się wyłącznie z monowarstw twardych cząstek (Rys. 4.1a).

Po rozpoczęciu symulacji z idealnej struktury sześciennej FCC diagonalne składowe pudła symulacyjnego zmieniły swoje wartości, co zostało pokazane na rysunku 4.3, natomiast pozadiagonalne składowe zostały bez zmian. Po kilku tysiącach cykli Monte Carlo

Tablica 4.1: Zestawienie parametrów badanych układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (010).  $n$  jest liczbą komórek elementarnych sieci FCC w kierunkach  $x, y, z$ .  $N$  jest całkowita liczbą cząstek w układzie.  $N_{HS}$  jest liczbą twardych kul tworzących nanowarstwę.  $c$  jest koncentracją cząstek tworzących nanowarstwę.

$n$	$N = 4n^3$	$N_{HS} = 2n^2$	$c$
3	108	18	16.67%
4	256	32	12.50%
5	500	50	10.00%
6	864	72	8.33%
7	1372	98	7.14%
8	2048	128	6.25%
10	4000	200	5.00%
12	6912	288	4.17%

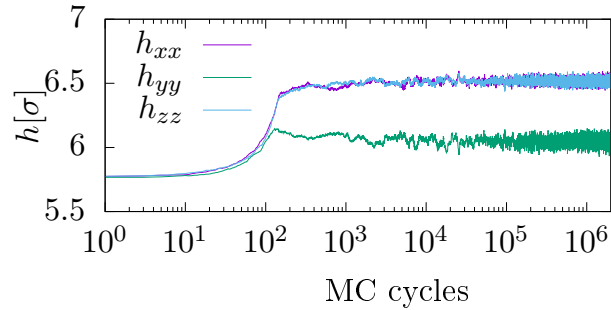
ustaliła się równowagowa postać macierzy pudła symulacyjnego

$$\mathbf{h}_0 = \begin{bmatrix} h_{xx} & 0 & 0 \\ \cdot & h_{yy} & 0 \\ \cdot & \cdot & h_{xx} \end{bmatrix}. \quad (4.3)$$

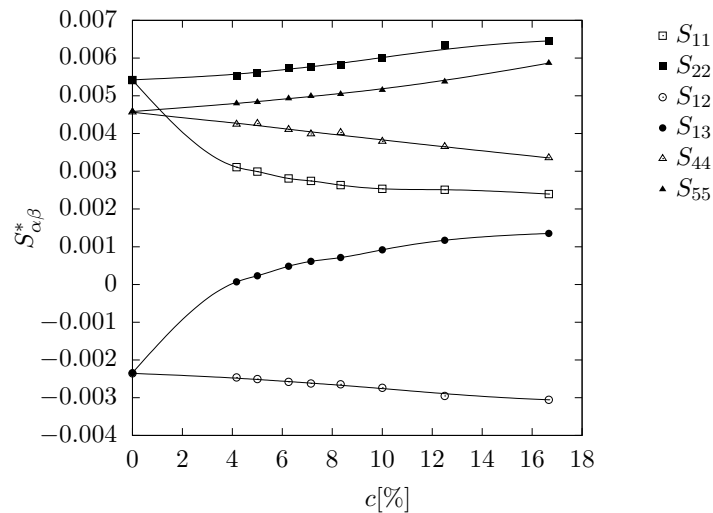
Taka postać macierzy pudła odpowiada prostopadłościanowi o podstawie kwadratu i była obserwowana w 10 niezależnych symulacjach dla każdego z badanych układów. Obserwowane na rysunku 4.3 skrócenie składowej  $h_{yy}$  pudła symulacyjnego jest wynikiem braku oddziaływań odpychających pomiędzy warstwą twardych kul, a sąsiednimi warstwami składającymi się z cząstek Yukawy.

Na rysunku 4.4 widzimy, że wprowadzenie nanowarstwy zwiększa liczbę niezależnych składowych macierzy podatności sprężystych z 3 (symetria kubiczna) do 6. Postać tensora podatności sprężystych jest następująca

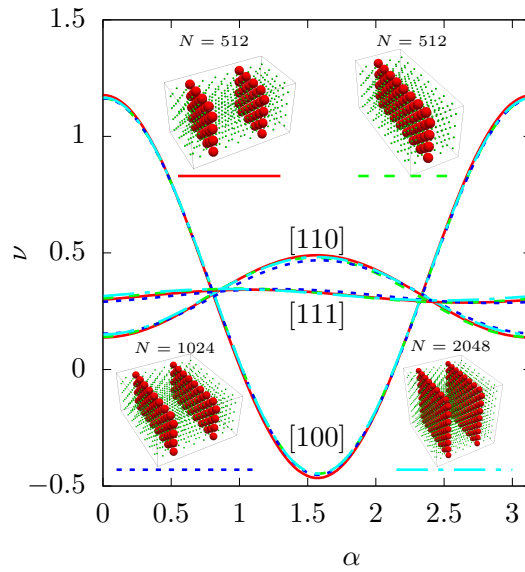
$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & S_{22} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{55} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} \end{bmatrix}. \quad (4.4)$$



Rysunek 4.3: Diagonalne składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Wynik przebiegu symulacji kryształu składającego się z  $N = 256$  cząstek ze szczeliną w orientacji (010), dla następujących parametrów  $c = 12.5\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$  [95].



Rysunek 4.4: Składowe podatności sprężystych w funkcji koncentracji dla układów z nanowarstwami w orientacji (010) i parametrów  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  oraz  $\beta\epsilon = 20$ .

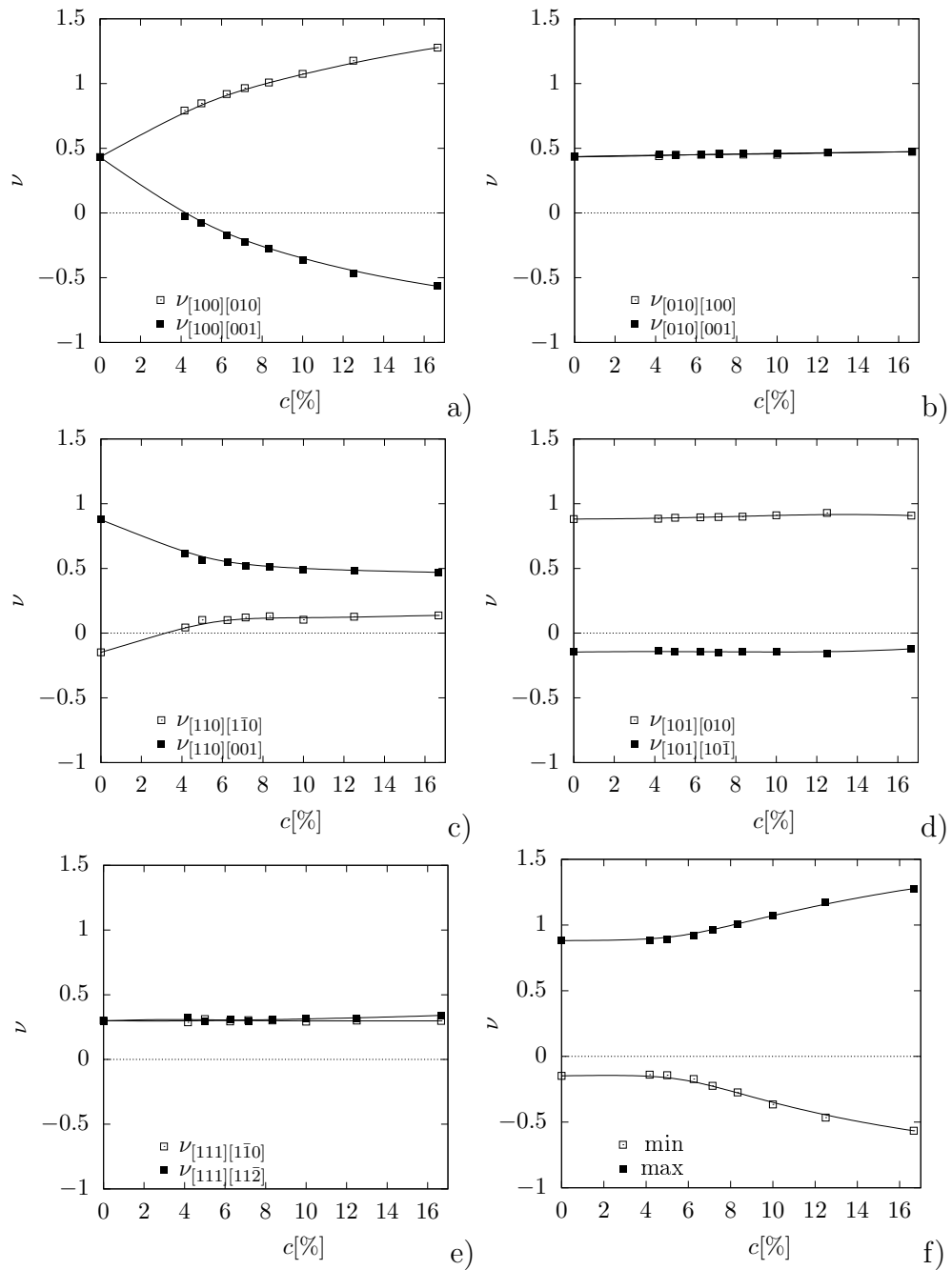


Rysunek 4.5: Zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych ([100], [110] i [111]) od kąta  $\alpha$  dla układów Yukawy z nanowarstwami prostopadłymi do kierunku [010] o różnych rozmiarach (będących zwielokrotnieniem superkomórki elementarnej) lecz takich samych koncentracjach ( $c = 12.5\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ ).

Analiza postaci macierzy pudła symulacyjnego wraz z postacią macierzy podatności sprężystych wskazuje, że w układach z nanowarstwą w orientacji (010) mamy do czynienia z symetrią **tetragonalną** [75, 95].

#### 4.2.1. Zależność współczynnika Poissona od rozmiaru układu

Przed przeprowadzeniem zasadniczych badań układów z nanowarstwami w orientacji (010) został zbadany wpływ rozmiaru i kształtu badanego układu na wartości współczynników Poissona. W tym celu przeprowadzono symulacje układów o czterech różnych kształtach i odpowiednio różnej liczbie cząstek. Na rys. 4.5 przedstawiono zestawienie zależności współczynnika Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych od rozmiaru i kształtu układu. Uzyskane wyniki wskazują, że współczynniki Poissona słabo zależą od rozmiaru układu. Oprócz tego badania wykazały, że w głównych kierunkach krystalograficznych ([100], [110] i [111]) współczynnik Poissona przyjmuje ekstremalne wartości dla  $\alpha = 0$  i  $\alpha = \pi/2$ .



Rysunek 4.6: Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych, oraz ekstremalne współczynniki Poissona, w funkcji koncentracji  $c$ , dla układów Yukawy z monowarstwami twardych kul zorientowanymi w płaszczyźnie krystalograficznej (010), dla parametrów  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ .



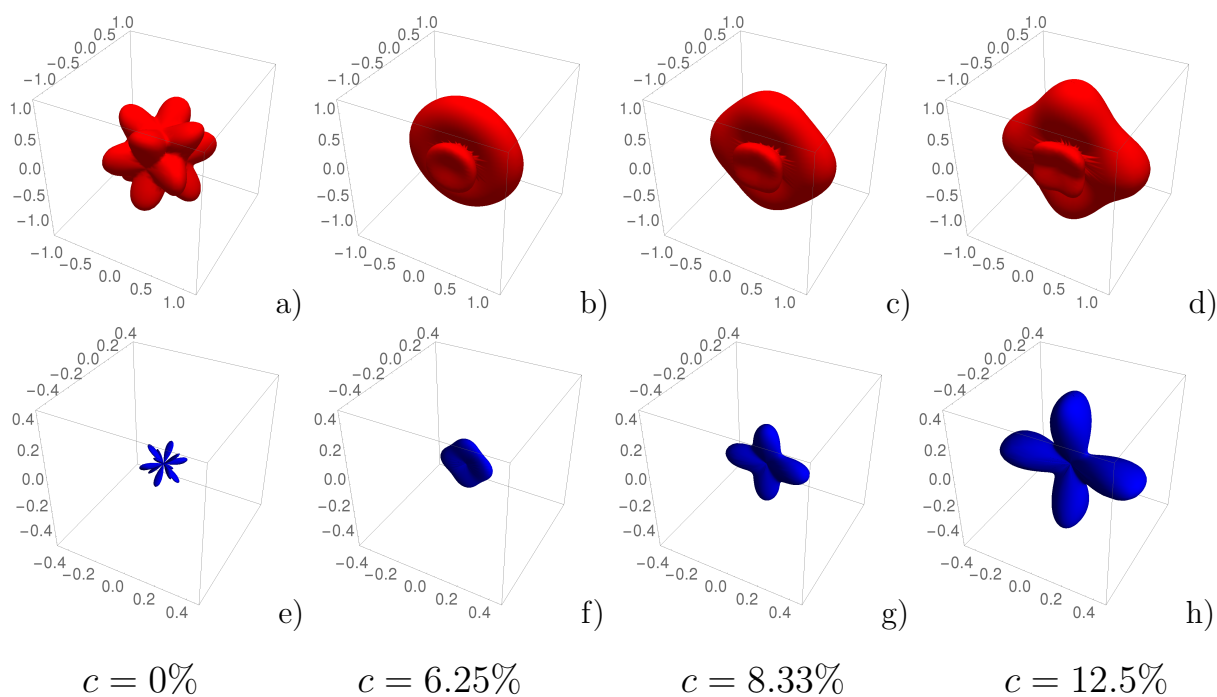
### 4.2.2. Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych

W przypadku symetrii tetragonalnej, dla której komórka elementarna ma kształt prostopadłościanu o podstawie kwadratu, istnieje pięć głównych rozróżnialnych kierunków krystalograficznych. Są to dwie krawędzie ( $[100]$  i  $[010]$ ), dwie przekątne ściany bocznej ( $[110]$  i  $[10\bar{1}]$ ) i jedna przekątna prostopadłościanu ( $[111]$ ). Rozważając po dwa prostopadłe kierunki odpowiedzi, na rysunku 4.6 przedstawiono 10 współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych w funkcji koncentracji.

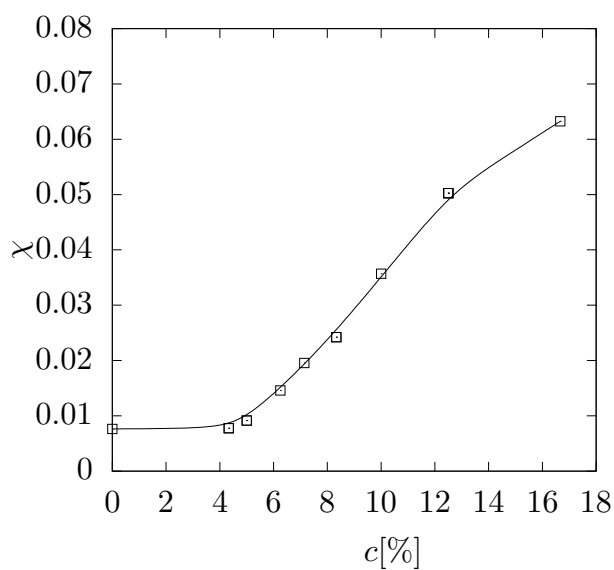
Jak widać na rys 4.6a zmiana symetrii układu z kubicznej na tetragonalną powoduje pojawienie się silnej anizotropii współczynnika Poissona w kierunku  $[100]$ . Prowadzi to do pojawienia się auksetyczności w kierunku  $[100][001]$ , który przed modyfikacją strukturalną nie był auksetyczny. W kierunku  $[110]$  dochodzi do zmniejszenia anizotropii i zaniku auksetyczności w kierunku  $[110][1\bar{1}0]$ . Natomiast kierunki  $[010]$  i  $[111]$  pozostają w dalszym ciągu izotropowe.

### 4.2.3. Stopień auksetyczności układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (010)

W celu dokonania głębszej analizy własności auksetycznych badanego układu, na podstawie wzorów (2.74) i (2.75), zostały wyznaczone: wartość maksymalnego dodatniego i wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych. Na rysunku 4.7 przedstawiono trójwymiarowe wykresy tych wielkości dla układów z nanowarstwą w orientacji (010) o różnych koncentracjach. Pokazują one silny wzrost wartości zarówno maksymalnych dodatnich jak i bezwzględnych minimalnych ujemnych współczynników Poissona w płaszczyźnie nanowarstwy. W porównaniu z „czystym” układem Yukawy, widzimy zupełnie inny kształt bryły symbolizującej wartości współczynników Poissona. Kształt bryły opisującej wartość bezwzględną minimalnego ujemnego współczynnika Poissona wskazuje, że w układzie z nanowarstwą w orientacji (010) dla każdego kierunku deformacji leżącego w tej płaszczyźnie znajdziemy taki kierunek odpowiedzi, w którym współczynnik Poissona jest ujemny. Wyznaczenie stopnia auksetyczności układów z nanowarstwą w orientacji (010) (Rys. 4.8) wskazuje na wzmocnienie własności auksetycznych w całym układzie. Układ o koncentracji  $c = 16.67\%$  ma jedną z największych wartości współczynnika auksetyczności ze wszystkich rozpatry-



Rysunek 4.7: Wartości maksymalne dodatnie (a-d) i wartości bezwzględne minimalnych ujemnych (e-h) współczynników Poissona w układach z nanowarstwami w orientacji (010) o parametrach  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i  $\beta\epsilon = 20$ .



Rysunek 4.8: Stopień auksetyczności w funkcji koncentracji dla układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie krystalograficznej (010).  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ .

Tablica 4.2: Zestawienie parametrów badanych układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie krystalograficznej (110).

$n$	$N = 4n^3$	$N_{HS} = 2n^2$	$c$
4	256	32	12.50%
6	864	72	8.33%
8	2048	128	6.25%
10	4000	200	5.00%

wanych w tej pracy układów, wynoszącą  $\chi \approx 0.065$ , co stanowi aż 6.5% auksetyczności idealnego auksetyka. Z drugiej strony, wprowadzenie nanowarstwy do „czystego” kryształu Yukawy powoduje siedmiokrotny wzrost auksetyczności, w porównaniu z układem Yukawy bez nanowarstwy.

### 4.3. Układy Yukawy z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (110)

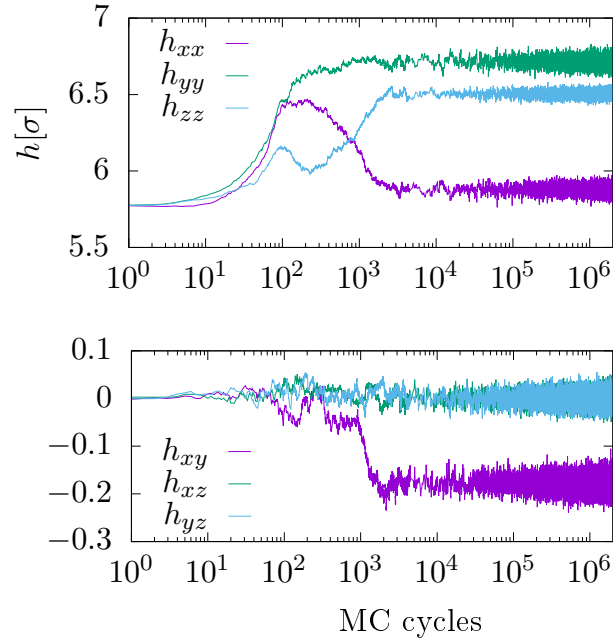
Drugim badanym przypadkiem jest układ cząstek Yukawy z nanowarstwą w orientacji (110). W tym układzie pojedynczą warstwę cząstek Yukawy leżącą w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku [110] zastąpiono twardymi kulami, otrzymując układ, którego przykładowa superkomórka elementarna jest przedstawiona na rysunku 4.1b,e. Tabela 4.2 zawiera zestawienie wszystkich badanych układów z nanowarstwami w orientacji (110).

Na rysunku 4.9 przedstawiono zmiany wartości składowych macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Analiza tych zmian pokazuje, że równowagowa postać macierzy pudła symulacyjnego odpowiada graniastosłupowi o podstawie równoległoboku, i może być wyrażona jako

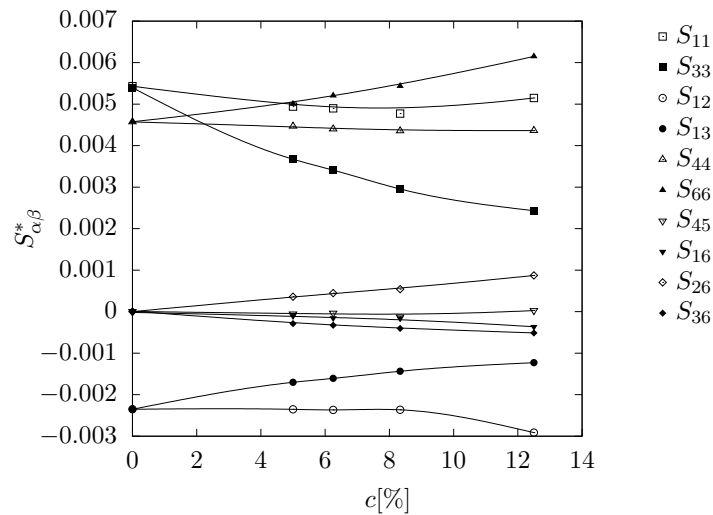
$$\mathbf{h}_0 = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy} & 0 \\ \cdot & h_{yy} & 0 \\ \cdot & \cdot & h_{zz} \end{bmatrix}, \quad (4.5)$$

gdzie dodatkowo zachodzi relacja pomiędzy składowymi macierzy pudła symulacyjnego  $h_{11} < h_{22}$ <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Symulacje komputerowe wykazały istnienie dwóch równoważnych stanów, z przedstawionym na rysunku 4.9  $h_{11} < h_{22}$  oraz  $h_{11} > h_{22}$ . Ponieważ kierunki  $X$  i  $Y$  są równoważne w tym układzie, dlatego



Rysunek 4.9: Składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Układ z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie krystalograficznej (110).  $N = 256$ ,  $c = 12.5\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ .



Rysunek 4.10: Podatności sprężyste kryształów Yukawy z nanowarstwami w orientacji (110) w funkcji koncentracji dla następujących parametrów  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ .

Wyznaczone za pomocą symulacji komputerowych zależności podatności sprężystych kryształu Yukawy z monowarstwą twardych kul w orientacji (110) są przedstawione na rysunku 4.10. Widzimy tu zmianę liczby składowych tensora podatności sprężystych z 3 niezależnych (symetria kubiczna) do 13 niezerowych składowych podatności sprężystych. W macierzy podatności sprężystych pojawiają się pozadiagonalne elementy  $S_{16}$ ,  $S_{26}$ ,  $S_{36}$ ,  $S_{45}$ , i wówczas postać macierzy podatności sprężystych jest następująca

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & S_{16} \\ \cdot & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & S_{26} \\ \cdot & \cdot & S_{33} & 0 & 0 & S_{36} \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & S_{45} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{66} \end{bmatrix}. \quad (4.6)$$

Zgodnie z [75], kryształ Yukawy z nanowarstwą utworzoną z monowarstwy twardych kul w orientacji (110) ma symetrię jednoskośną.

### 4.3.1. Zależność współczynnika Poissona od rozmiaru układu

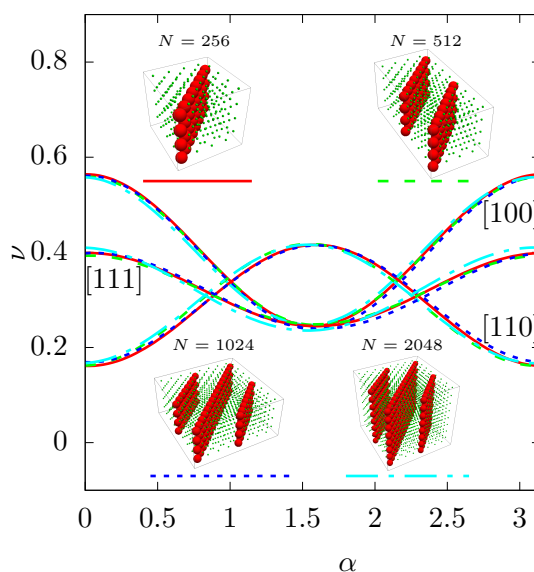
W celu zbadania wpływu rozmiaru i kształtu układu z nanowarstwami w orientacji (110) na wartości współczynników Poissona przeprowadzono symulacje układów o czterech różnych kształtach i różnej liczbie cząstek. Na rysunku 4.11 przedstawiono zestawienie zależności współczynnika Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych od rozmiaru i kształtu układu. Jak i w poprzednim przypadku, współczynniki Poissona słabo zależą od wielkości rozmiaru układu i przyjmują ekstremalne wartości dla  $\alpha = 0$  i  $\alpha = \pi/2$ . Z rysunku 4.11 wynika również, że wprowadzenie nanowarstwy w orientacji (110) powoduje zanik auksetyczności w kierunku [110].

### 4.3.2. Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych

Odnotowany powyżej zanik auksetyczności w kierunku [110] w układzie Yukawy z monowarstwą twardych kul zorientowaną prostopadle do kierunku [110] jest widoczny na

---

oba te stany realizują się z jednakowym prawdopodobieństwem. Można pokazać, że obydwa te przypadki reprezentują tę samą symetrię krystalograficzną, więc w niniejszej pracy zaprezentowano wyniki jedynie dla przypadku  $h_{11} < h_{22}$ .

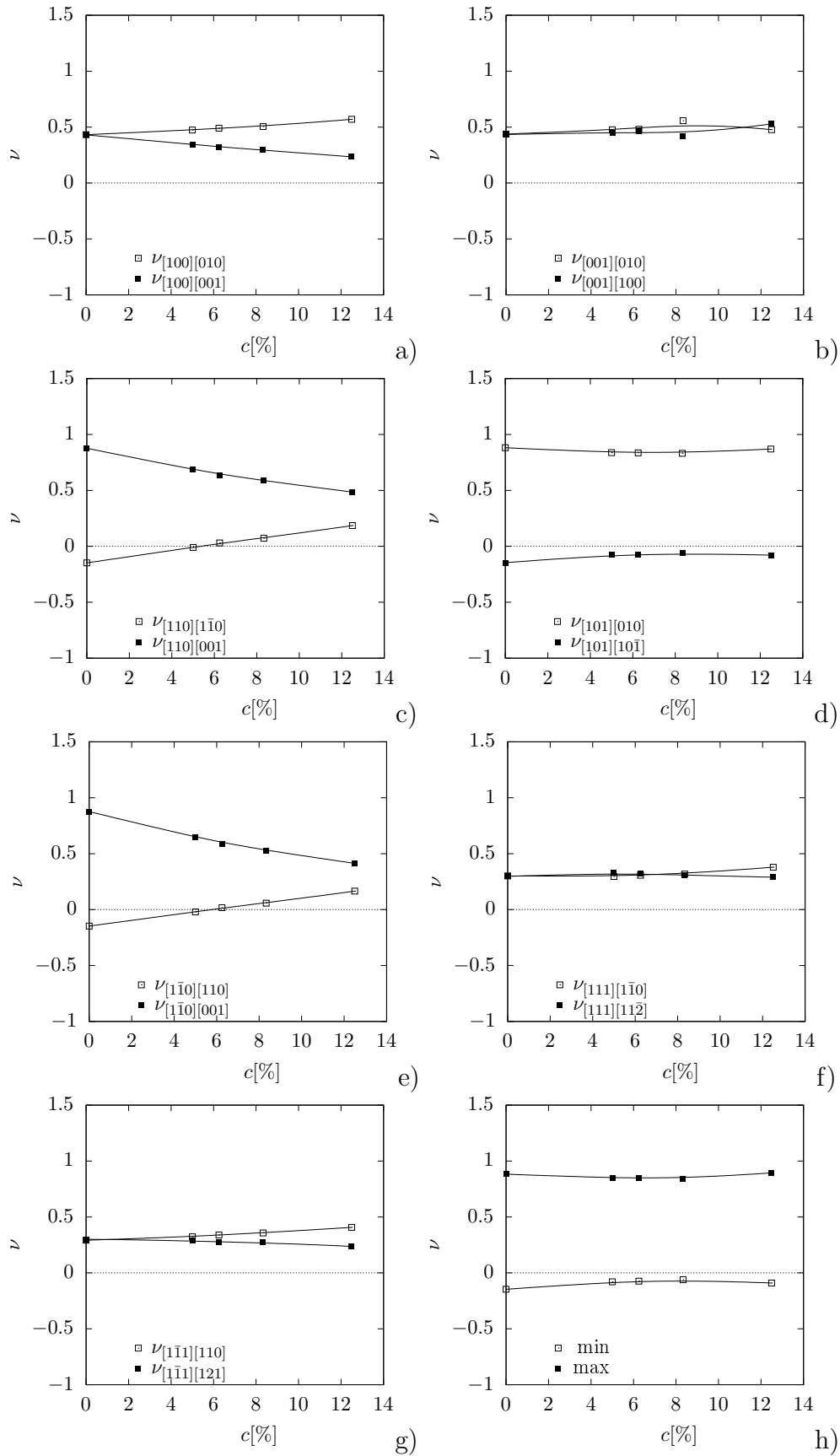


Rysunek 4.11: Zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych ([100], [110] i [111]) od kąta  $\alpha$  dla układów Yukawy z nanowarstwami prostopadłymi do kierunku [110] o różnych rozmiarach (będących zwiokrotnieniem superkomórki elementarnej) lecz takich samych koncentracjach ( $c = 12.5\%$ ).

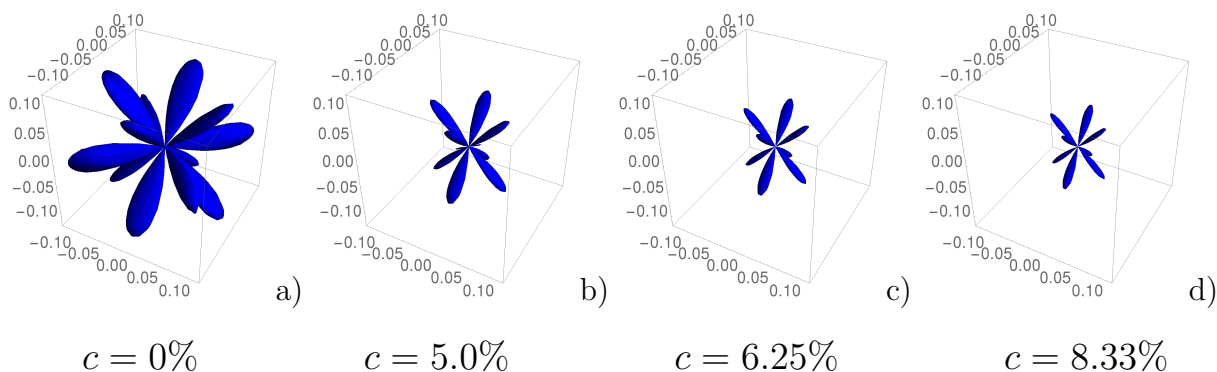
rysunku 4.12, który przedstawia zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych oraz ekstremalne współczynniki Poissona w funkcji koncentracji. Oprócz tego na rysunku widzimy bardzo słabe zmiany współczynnika Poissona w funkcji koncentracji dla kierunków [101] (Rys. 4.12c), [111] (Rys. 4.12e) i ekstremalnych wartości współczynnika Poissona wyznaczonych spośród wszystkich kierunków krystalograficznych (Rys. 4.12f). Natomiast w kierunku [100] (Rys. 4.12a) odnotowujemy wzrost anizotropii współczynnika Poissona wraz z koncentracją.

### 4.3.3. Stopień auksetyczności układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (110)

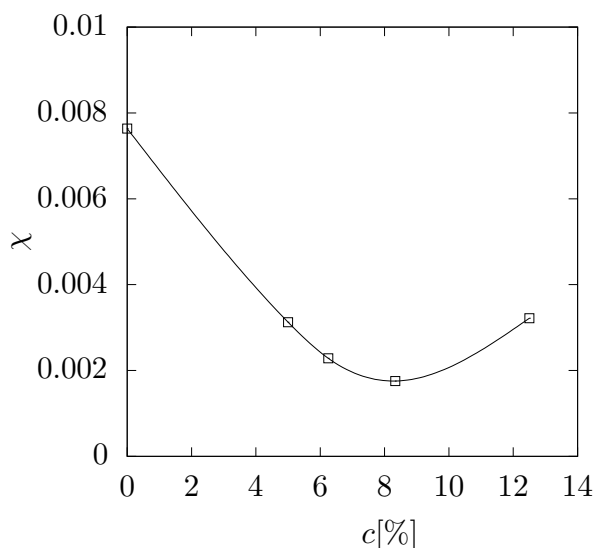
Dalsza analiza własności auksetycznych badanego układu została wykonana na podstawie trójwymiarowych wykresów wartości bezwzględnej minimalnego ujemnego (2.75) współczynnika Poissona, które przedstawiono na rysunku 4.13. Okazuje się, że wprowadzenie monowarstwy twardych kul powoduje nie tylko zanik auksetyczności w głównych kierunkach krystalograficznych (jak to było pokazane poprzednim podrozdziałem), ale również wzrost współczynnika Poissona w innych kierunkach krystalograficznych (Rys. 4.13).



Rysunek 4.12: Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych oraz ekstremalne współczynniki Poissona w funkcji koncentracji  $c$  dla układów Yukawy z monowarstwami twardych kul w orientacji (110).



Rysunek 4.13: Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych w układach z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (110) dla  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i  $\beta\epsilon = 20$ .



Rysunek 4.14: Stopień auksetyczności w funkcji koncentracji dla układu z nanowarstwą zorientowaną w płaszczyźnie (110).

Jest to manifestowane przez zmniejszenie objętości bryły reprezentującej wartości bezwzględne minimalnego ujemnego współczynnika Poissona. Na rysunku wyraźnie widać, że auksetyczność zanika nie tylko w głównych kierunkach krystalograficznych ale również w całej płaszczyźnie  $OXY$ . Efekt ten jest szczególnie interesujący, ponieważ umożliwia selektywną zmianę własności sprężystych w całej płaszczyźnie krystalograficznej. W tym przypadku obserwujemy „usunięcie” własności auksetycznych w płaszczyźnie (001).

Kryształ Yukawy ze szczeliną zorientowaną w płaszczyźnie (010) rozważany w poprzednim podrozdziale dawał możliwość utworzenia nowych kierunków auksetycznych, ten zaś pozwala „usuwać” niektóre kierunki auksetyczne w całej płaszczyźnie krystalograficznej.

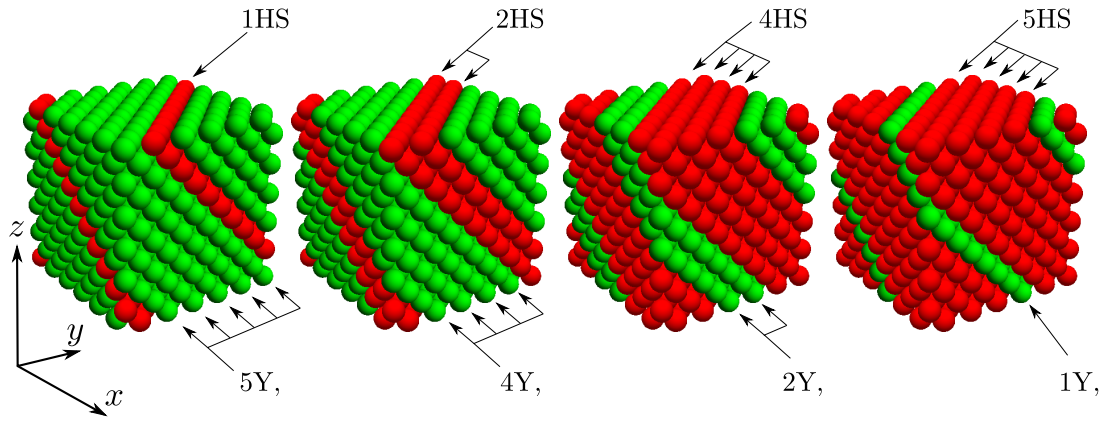


Zanik auksetyczności w płaszczyźnie  $OXY$  i wzrost współczynnika Poissona w innych kierunkach krystalograficznych poza tą płaszczyznę jest dobrze określony ilościowo za pomocą stopnia auksetyczności (2.76) badanego układu. Zależność stopnia auksetyczności od koncentracji została wykreślona na rysunku 4.14. Na rysunku można zaobserwować wyraźny spadek auksetyczności w odniesieniu do „czystego” układu Yukawy, który jest spowodowany wprowadzeniem do kryształu Yukawy nanowarstwy zorientowanej prostopadle do kierunku  $[110]$ .

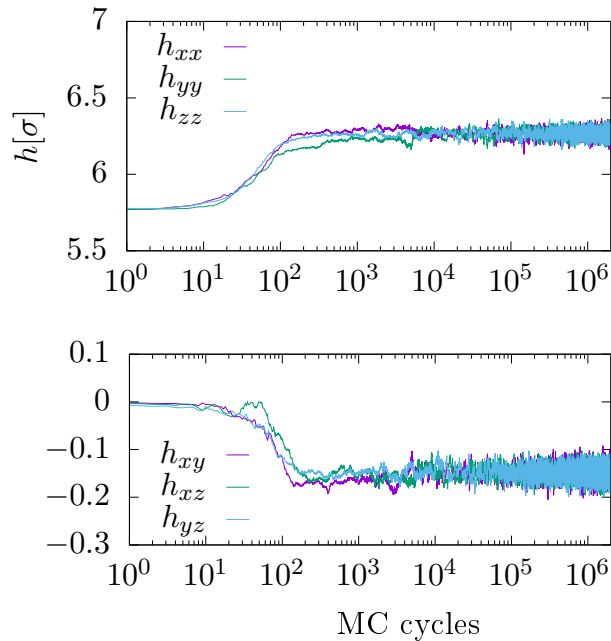
#### 4.4. Układy Yukawy z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie $(111)$

Ostatnim rozpatrywanym przypadkiem kryształów Yukawy z nanowarstwami są układy z nanowarstwami zorientowanymi prostopadle do kierunku  $[111]$ . Jest to szczególnie ciekawy przypadek, ponieważ w odróżnieniu od nanowarstw rozpatrywanych w poprzednich podrozdziałach, nanowarstwa wprowadzona w płaszczyźnie  $(111)$  może być gęsto upakowana. Kule są ułożone w jednej warstwie o najgęstszym upakowaniu w ten sposób, że każda umieszczona kula stykała się z sześcioma pozostałymi. Fakt ten powoduje, że kryształy Yukawy z takimi nanowarstwami są bardziej stabilne i można dla nich rozważać nanowarstwy składające się z kilku sąsiadujących ze sobą warstw twardych kul. Co więcej, w tym szczególnym przypadku powstaje możliwość badania nanowarstw Yukawy wprowadzonych do układu twardych kul, a przez to możliwe jest wykonanie symulacji w całym zakresie koncentracji  $c$  od 0 do 100 %, gdzie  $c = 0\%$  odpowiada „czystemu” układowi Yukawy, a  $c = 100\%$  odpowiada „czystemu” układowi twardych kul. W tabeli 4.3 zostały zestawione parametry wszystkich badanych kryształów z nanowarstwami leżącymi w płaszczyźnie krystalograficznej  $(111)$ , a na rysunku 4.15 pokazano niektóre z badanych układów.

Symulacje rozpoczynały się z struktury kubicznej powierzchniowo-centrowanej z nanowarstwą leżącą w płaszczyźnie  $(111)$  (Rys. 4.1c,f). Wprowadzenie nanowarstwy do doskonałego kryształu o strukturze kubicznej powierzchniowo-centrowanej prowadzi do zmiany symetrii badanego układu. Te zmiany są obserwowane w symulacjach komputerowych i widoczne na rysunku 4.16, gdzie składowe pudła symulacyjnego po około 10000 cykli Monte Carlo osiągają swoje wartości równowagowe, które można opisać następującą



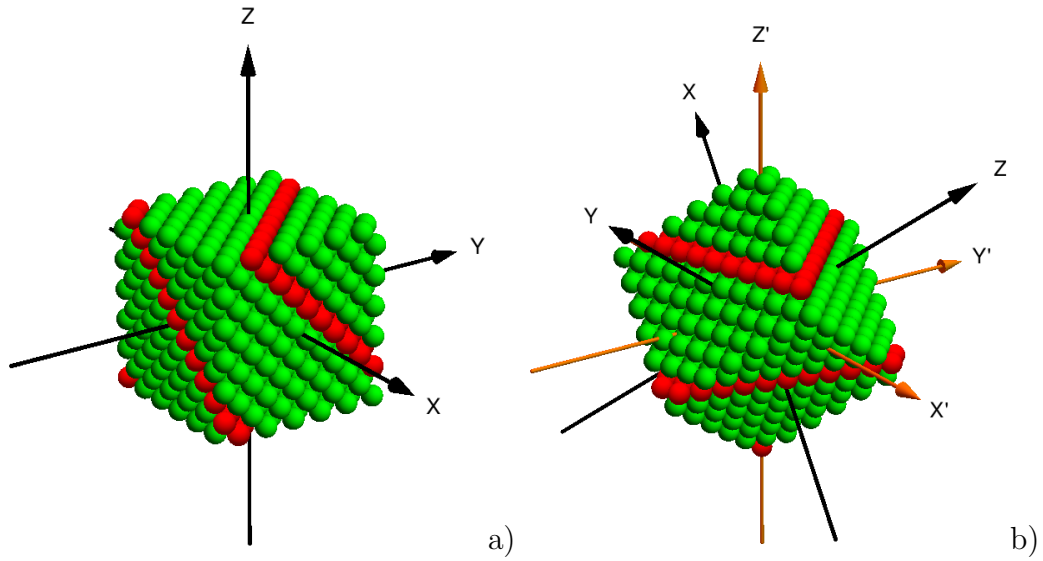
Rysunek 4.15: Typowe struktury badanych kryształów z nanowarstwami równoległymi do płaszczyzny krystalograficznej (111). Częstki Yukawy oznaczono kolorem zielonym, a twarde kule zaznaczono kolorem czerwonym. (a) Układ z nanowarstwami składającymi się z monowarstwy twardych kul może być również postrzegany jako wielowarstwowy układ Yukawy. Ten układ jest oznaczony w tekście jako 1HS lub 5Y, (b) układ z nanowarstwami składającymi się z podwójnej warstwy twardych kul, (c) układ z nanowarstwami składającymi się z czterech warstw twardych kul, (d) układ z nanowarstwami składającymi się z pojedynczej warstwy cząstek oddziałujących potencjałem Yukawy. Wszystkie badane układy opisano w tabeli 4.3.



Rysunek 4.16: Składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo opisujące układ z nanowarstwą zorientowaną w płaszczyźnie (111).  $N = 256$ ,  $c = 25\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ .

Tablica 4.3: Zestawienie parametrów badanych układów Yukawy z nanowarstwami w płaszczyźnie (111). Każda struktura opierała się na sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej (FCC), której komórka elementarna zawiera cztery atomy.  $n$  jest liczbą komórek elementarnych, które mieszczą się na długość krawędzi sześciangu tworzącego badany układ.  $N = 4n^3$  jest liczbą cząsteczek w układzie.  $N_{HS}$  jest liczbą cząstek w nanowarstwie.  $c$  oznacza koncentrację cząstek tworzących nanowarstwę w układzie.  $\rho = N/V$  jest gęstością układu.  $n_Y$  jest liczbą monowarstw cząstek Yukawy tworzących nanowarstwę.  $n_{HS}$  jest liczbą monowarstw twardych kul tworzących nanowarstwę. W kolumnie opisu znajdują się skróty wskazujące krotność nanowarstwy, które są używane na rysunkach i w tekście, w odniesieniu do badanych układów.

$n$	$N$	$N_{HS}$	$c$ [%]	$\rho$	$n_Y$	$n_{HS}$	oznaczenie
7	1372	196	14.29	0.9940(4)	6	1	6Y,1HS
6	864	144	16.67	1.0042(9)	5	1	5Y,1HS
7	1372	392	28.57	1.0358(7)	5	2	5Y,2HS
5	500	100	20.00	1.0190(7)	4	1	4Y,1HS
6	864	288	33.33	1.0554(4)	4	2	4Y,2HS
7	1372	588	42.86	1.0854(9)	4	3	4Y,3HS
4	256	64	25.00	1.0422(2)	3	1	3Y,1HS
5	500	200	40.00	1.0848(1)	3	2	3Y,2HS
6	864	432	50.00	1.1189(3)	3	3	3Y,3HS
7	1372	784	57.14	1.1472(8)	3	4	3Y,4HS
3	108	36	33.33	1.0840(4)	2	1	2Y,1HS
4	256	128	50.00	1.1343(2)	2	2	2Y,2HS
5	500	300	60.00	1.1729(8)	2	3	2Y,3HS
6	864	576	66.67	1.2036(3)	2	4	2Y,4HS
7	1372	980	71.43	1.2281(8)	2	5	2Y,5HS
8	2048	1536	75.00	1.2476(0)	2	6	2Y,6HS
10	4000	3200	80.00	1.2753(5)	2	8	2Y,8HS
3	108	72	66.67	1.2406(4)	1	2	1Y,2HS
4	256	192	75.00	1.2789(1)	1	3	1Y,3HS
5	500	400	80.00	1.3021(0)	1	4	1Y,4HS
6	864	720	83.33	1.3159(9)	1	5	1Y,5HS
7	1372	1176	85.71	1.3247(4)	1	6	1Y,6HS



Rysunek 4.17: Układ Yukawy z nanowarstwą leżącą w płaszczyźnie (111): a) układ przed obrotem, b) układ po obrocie opisanym macierzą  $\mathbf{R}$ .

postacią macierzy pudła symulacyjnego

$$\mathbf{h}_0 = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy} & h_{xy} \\ \cdot & h_{xx} & h_{xy} \\ \cdot & \cdot & h_{xx} \end{bmatrix}. \quad (4.7)$$

Powyższa postać odpowiada kształtowi romboedru. Wyznaczona w wyniku symulacji postać macierzy podatności sprężystych, jest następująca

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & S_{14} & S_{15} & S_{15} \\ \cdot & S_{11} & S_{12} & S_{15} & S_{14} & S_{15} \\ \cdot & \cdot & S_{11} & S_{15} & S_{15} & S_{14} \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & S_{45} & S_{45} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & S_{45} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} \end{bmatrix}. \quad (4.8)$$

Ta postać nie jest typowa, zatem żeby jednoznacznie określić symetrię układu sprowadzamy macierz pudła symulacyjnego do jej osi głównych  $h'_{ij} = R_{ip}R_{jr}h_{pr}$  wykorzystując do tego macierz obrotu (Rys. 4.17)

$$\mathbf{R} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} -\sqrt{3} & \sqrt{3} & 0 \\ -1 & -1 & 2 \\ \sqrt{2} & \sqrt{2} & \sqrt{2} \end{bmatrix}, \quad (4.9)$$

wówczas macierz pudła przybierze postać typową dla kształtu prostopadłościanu o podstawie kwadratu

$$\mathbf{h}_0 = \begin{bmatrix} h_{xx} - h_{xy} & 0 & 0 \\ \cdot & h_{xx} - h_{xy} & 0 \\ \cdot & \cdot & h_{xx} + 2h_{xy} \end{bmatrix}. \quad (4.10)$$

W tak obróconym układzie współrzędnych macierz podatności sprężystych  $\mathbf{S}'$  ma postać

$$\mathbf{S}' = \begin{bmatrix} S'_{11} & S'_{12} & S'_{13} & S'_{14} & 0 & 0 \\ \cdot & S'_{11} & S'_{13} & -S'_{14} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & S'_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & S'_{44} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S'_{44} & 2S'_{14} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2(S'_{11} - S'_{12}) \end{bmatrix}, \quad (4.11)$$

gdzie

$$S'_{11} = \frac{1}{4}(2S_{11} + 2S_{12} - 4S_{15} + S_{44}), \quad (4.12)$$

$$S'_{12} = \frac{1}{12}(2S_{11} + 10S_{12} - 8S_{14} - 4S_{15} - S_{44} + 4S_{45}), \quad (4.13)$$

$$S'_{13} = \frac{1}{6}(2S_{11} + 4S_{12} + S_{14} + 2S_{15} - S_{44} - 2S_{45}), \quad (4.14)$$

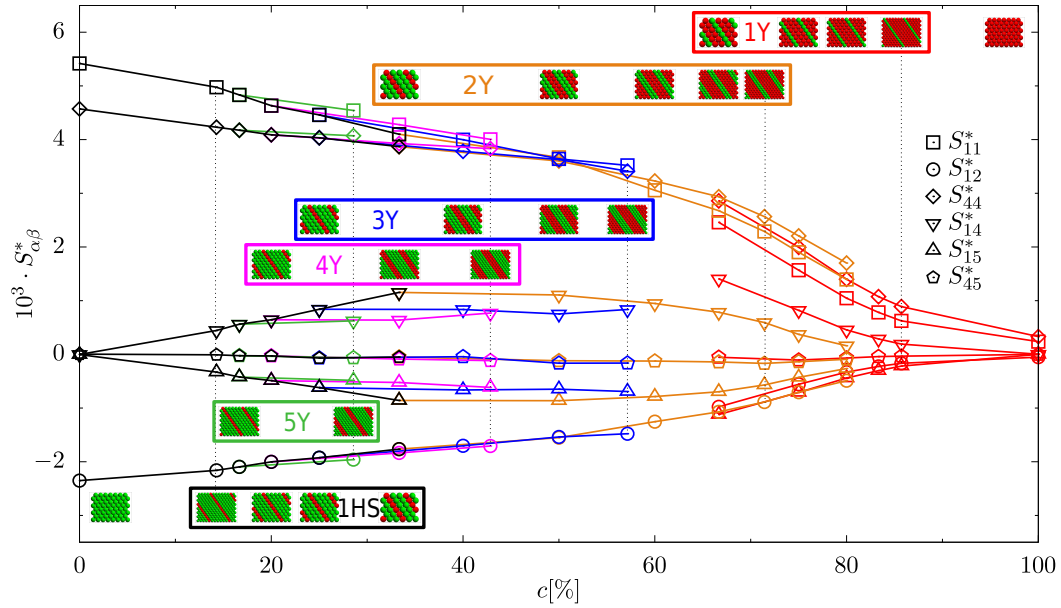
$$S'_{14} = \frac{1}{3\sqrt{2}}(-2S_{11} + 2S_{12} - S_{14} + S_{15} + S_{44} - S_{45}), \quad (4.15)$$

$$S'_{33} = \frac{1}{3}(S_{11} + 2S_{12} + 2S_{14} + 4S_{15} + S_{44} + 2S_{45}), \quad (4.16)$$

$$S'_{44} = \frac{1}{3}(4S_{11} - 4S_{12} - 4S_{14} + 4S_{15} + S_{44} - S_{45}). \quad (4.17)$$

Powyższa postać macierzy podatności sprężystych odpowiada układowi o symetrii trygonalnej [75], oznacza to że badane układy z nanowarstwami leżącymi w płaszczyźnie (111) mają symetrię trygonalną.

Na rysunku 4.18 przedstawiono zależności sześciu niezależnych składowych macierzy podatności sprężystych od koncentracji  $c$  w zakresie od 0 do 100 % (są to składowe układu nieobróconego). Zauważmy, że wartości podatności sprężystych zależą nie tylko od koncentracji ale również od typu nanowarstwy. Jak już zostało wspomniane powyżej, rozróżniamy liczbę warstw twardych kul (cząstek Yukawy) tworzących nanowarstwę, a mianowicie monowarstwę nazywamy nanowarstwę z pojedynczą warstwą cząstek danego rodzaju, dwuwarstwę nazywamy nanowarstwę z dwoma sąsiednimi warstwami cząstek tego samego rodzaju itd. Warstwy te mają odpowiednie oznaczenie skrótowe zestawione w tabeli 4.3.

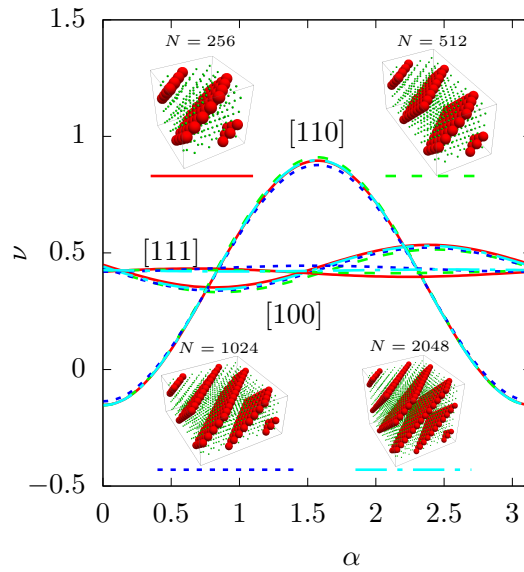


Rysunek 4.18: Składowe podatności sprężystych w funkcji koncentracji dla układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (111) i parametrów  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . Kolorami oznaczono poszczególne typy nanowarstw.

Na rysunku 4.18 można zauważyć, że wartości podatności sprężystych ( $S_{11}^*$ ,  $S_{12}^*$ ,  $S_{44}^*$ ) układów, w których nanowarstwy zawierają wielowarstwę Yukawy (2Y-5Y) są zbliżone odpowiednio, a pozostałe wartości podatności sprężystych ( $S_{14}^*$ ,  $S_{15}^*$ ) mają ten sam (ciągły) trend w funkcji koncentracji. Jednakże, przynajmniej w zależności  $S_{14}^*$  od koncentracji, obserwuje się nieciągłość przy przejściu do układów z monowarstwami Yukawy (1Y). W przypadku układów z monowarstwami Yukawy wartości niektórych podatności sprężystych ( $S_{11}^*$ ,  $S_{14}^*$ ,  $S_{15}^*$ ) różnią się od odpowiednich wartości tych samych elementów układów Yukawy (2Y). Różnica ta może być spowodowana brakiem silnego odpychania pomiędzy sąsiednimi warstwami Yukawy wewnątrz nanowarstwy w systemach 1Y, która występuje w układach wielowarstwowych (2Y-5Y). Ma to znaczący wpływ na właściwości aukseptyczne układów z monowarstwą cząstek Yukawy (1Y). Wartość składowej  $S_{45}^*$  jest bliska zeru, ale jest niezerowa, co sprawdzono poprzez wyznaczenie niepewności pomiarowych dla wszystkich składowych macierzy podatności sprężystych.

#### 4.4.1. Zależność współczynnika Poissona od rozmiaru układu

Na rysunku 4.19 zostały przedstawione zależności współczynnika Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych ([100], [110] i [111]) od kąta  $\alpha$  dla układów z nanowarstwą, o różnych rozmiarach i kształtach. Układy te powstały poprzez zwielokrotnienie

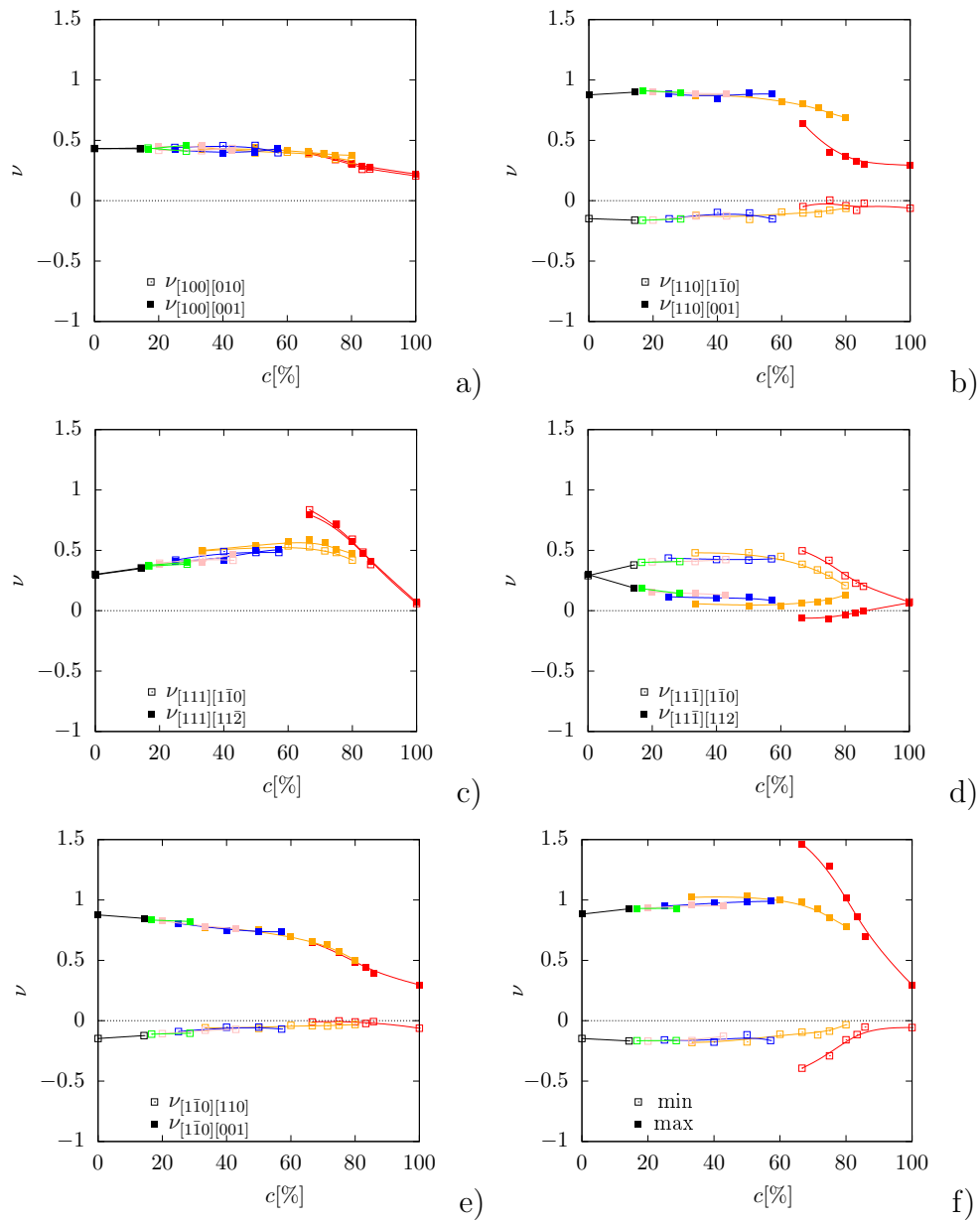


Rysunek 4.19: Zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych od kąta  $\alpha$  dla układów o różnych rozmiarach i kształtach z nanowarstwą w leżąca w płaszczyźnie krystalograficznej (111). Układy z monowarstwą twardych kul mają tą samą koncentrację ( $c = 25\%$ ).

podstawowej superkomórki elementarnej układu z monowarstwą twardych kul (1HS,3Y). Na rysunku tym widzimy słabą zależność wartości współczynnika Poissona od rozmiaru układu i jego kształtu. Dodatkowo zauważamy, że w przypadku funkcji  $\nu_{[100]}(\alpha)$  ekstrema pojawiają się dla wartości  $\alpha = \pi/4$  i  $\alpha = 3\pi/4$ . Uzyskane tu wyniki wskazują, że do analizy własności auksetycznych układów Yukawy z nanowarstwą leżąca w płaszczyźnie (111) wystarczy wyznaczyć współczynniki Poissona dla najmniejszych, podstawowych rozmiarów układów zestawionych w tabeli 4.3.

#### 4.4.2. Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych

Na rysunku 4.20 pokazano współczynnik Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych. Można tutaj zauważyć, że zależności współczynnika Poissona od koncentracji dla wielowarstwowych układów Yukawy są bardzo podobne, jednak w przypadku układów z monowarstwą Yukawy (1Y), dla pewnych kierunków krystalograficznych ( $[110][001]$ ,  $[111][1\bar{1}0]$ ,  $[111][11\bar{2}]$ ,  $[11\bar{1}][1\bar{1}0]$ ,  $[11\bar{1}][112]$ ), obserwujemy jakościowo inny charakter zależności współczynnika Poissona od koncentracji ( $c$ ). Ponadto współczynnik Poissona w kierunku krystalograficznym  $[11\bar{1}][112]$  wykazuje wartości ujemne (patrz rysunek 4.20d).



Rysunek 4.20: Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych, oraz ekstremalne współczynniki Poissona, w funkcji koncentracji  $c$ , dla układów Yukawy z mono- i wielowarstwami twardych kul w orientacji (111).  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ .



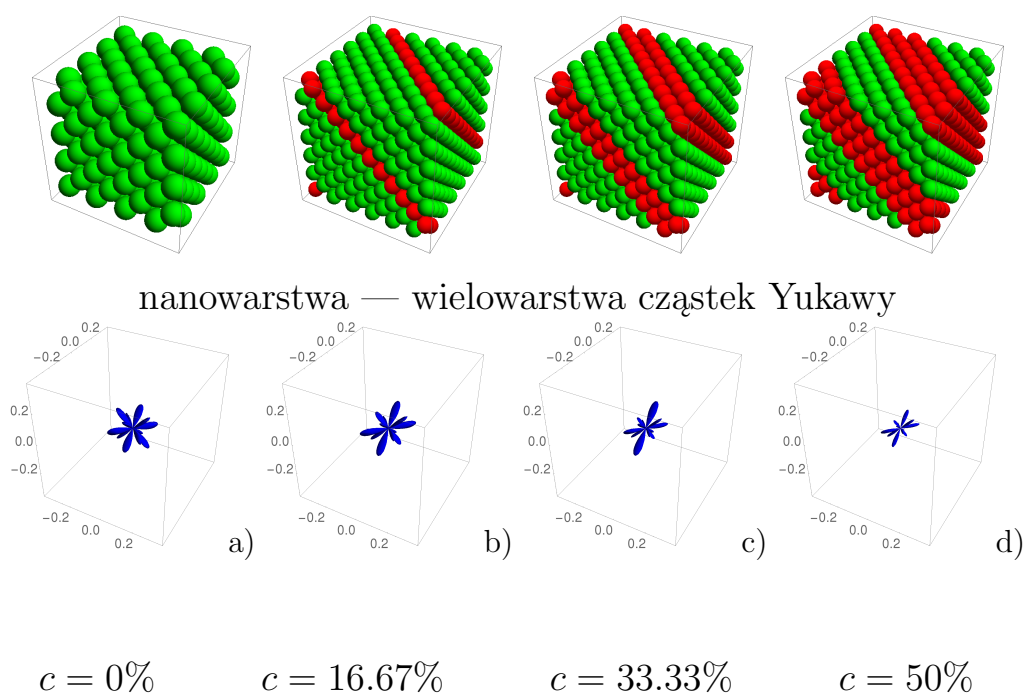
Oznacza to, że ten kierunek ma charakter auksetyczny. Warto zauważyć, że dzieje się tak przy zachowaniu auksetyczności w kierunku krystalograficznym  $[110][\bar{1}\bar{1}0]$  (patrz rysunek 4.20b).

Zależności minimalnych i maksymalnych wartości współczynnika Poissona badanych układów od  $c$  przedstawiono na rysunku 4.20f. Można tu zauważyć jakościowo inną zależność współczynnika Poissona od koncentracji dla układów z monowarstwą Yukawy i układami z wielowarstwami Yukawy. W przypadku wielowarstwowych układów Yukawy, koncentracja słabo wpływa na ekstremalne wartości współczynnika Poissona. Co więcej, ekstremalne wartości współczynnika Poissona są słabo zależne od liczby warstw Yukawy w nanowarstwach (patrz rysunek 4.20f). Znajduje to odzwierciedlenie w wynikach uzyskanych dla wielowarstwowych układów Yukawy, które przedstawiono na rysunku 4.20f w zakresie stężeń od 0 % do 80 %. Jednak w przypadku monowarstw cząstek Yukawy w układzie, na rysunku 4.20f można stwierdzić, że zależność współczynnika Poissona od koncentracji jest jakościowo różna od tych uzyskanych dla wielowarstwowych układów Yukawy. Warto tu zauważyć, że minimalna wartość współczynnika Poissona w układzie monowarstwowym Yukawy (1Y) przy  $c = 66,67\%$  osiąga wartość  $-0,39(3)$  w kierunku krystalograficznym  $[2\bar{1}2][141]$ . Poza tym, z rysunku 4.20f wynika, że nie tylko koncentracja cząstek nanowarstwy wpływa na sprężyste właściwości układu, ale także odległość między warstwami w nanowarstwie. W szczególności brak międzywarstwowych oddziaływań Yukawy prowadzi do wyraźnych zmian właściwości sprężystych układu (Rys. 4.20f).

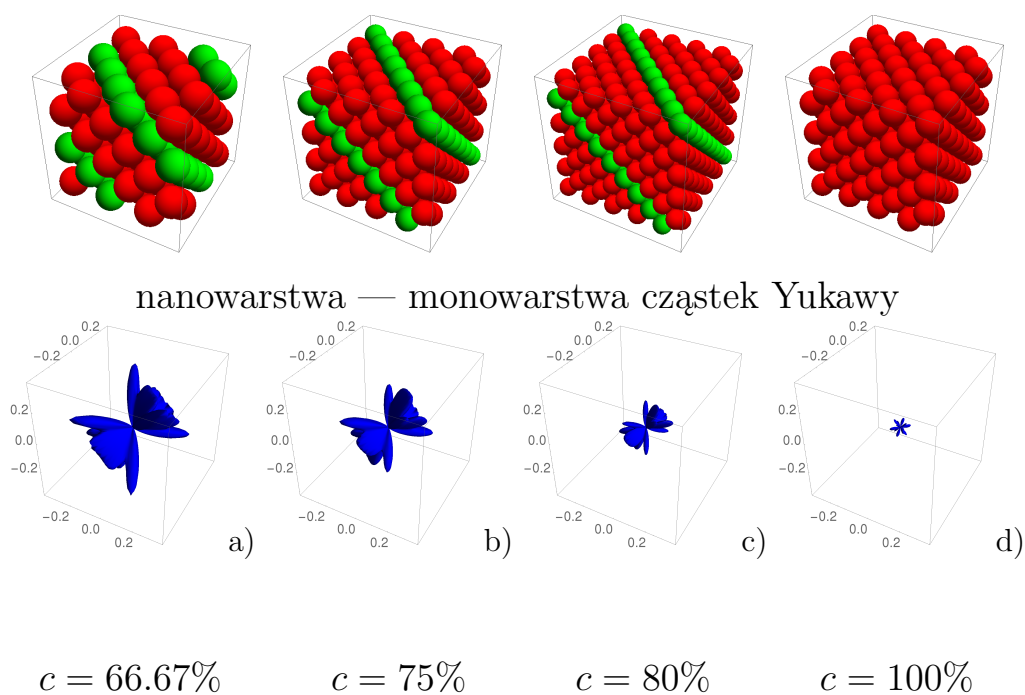
#### 4.4.3. Stopień auksetyczności układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (111)

Aby zaobserwować wszystkie kierunki krystalograficzne, w których występuje auksetyczność, wyznaczono zależność minimalnych wartości współczynnika Poissona od koncentracji we wszystkich kierunkach krystalograficznych (Rys. 4.21 i Rys. 4.22). Na rysunkach tych widzimy, że trójwymiarowe bryły (Rys. 4.22) opisujące przypadek monowarstwy cząstek Yukawy (1Y) są zasadniczo różne od brył dla pozostałych przypadków (Rys. 4.21), które dotyczą układów z wielowarstwami Yukawy (2Y-5Y).

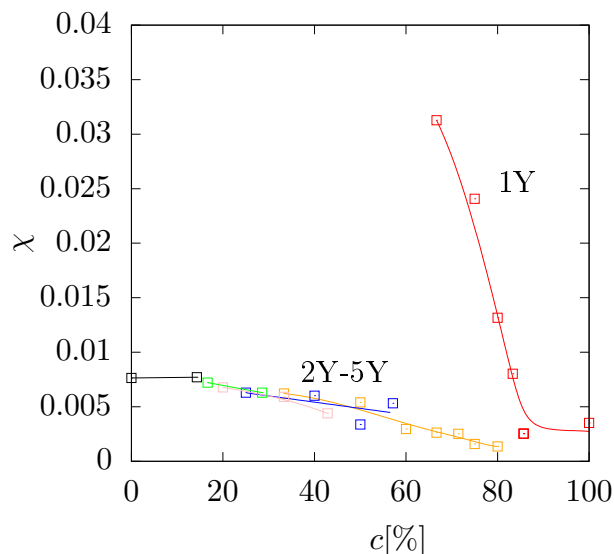
W celu ilościowego opisu zmian własności auksetycznych w badanych układach wyznaczono ich stopień auksetyczności, który został przedstawiony na rysunku 4.23. Obserwuje się tu jakościową różnicę we właściwościach sprężystych monowarstwowych układów Yukawy i układów w których nanowarstwa składa się z wielowarstw Yukawy. W przypadku



Rysunek 4.21: Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych w układach z nanowarstwami w orientacji (111) w postaci wielowarstwy cząstek Yukawy (2Y-5Y).



Rysunek 4.22: Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych w układach z nanowarstwami w orientacji (111) w postaci monowarstwy cząstek Yukawy (1Y).



Rysunek 4.23: Stopień auksetyczności układów z nanowarstwami w płaszczyźnie (111) w funkcji koncentracji.  $\chi = 0$  odpowiada przypadkowi układu nieauksetycznego. Linie narysowano, aby ułatwić obserwację wykresu.

monowarstwowych układów Yukawy można stwierdzić, znaczne wzmocnienie auksetyczności. Natomiast, wzrost koncentracji w układach z wielowarstwami Yukawy powoduje osłabienie właściwości auksetycznych badanego układu.

## 4.5. Podsumowanie

W tym rozdziale zbadano własności sprężyste kryształów Yukawy z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyznach krystalograficznych (010), (110) i (111). Zaobserwowano, że:

- wprowadzenie nanowarstwy do „czystego” kryształu Yukawy zorientowanej w płaszczyźnie krystalograficznej (010) powoduje wzmocnienie własności auksetycznych poprzez obniżenie współczynnika Poissona w kierunku [100][001] do wartości  $-0.57(2)$  i pojawienie się nowych kierunków auksetycznych w płaszczyźnie nanowarstwy.
- wprowadzenie nanowarstwy do kryształu Yukawy zorientowanej w płaszczyźnie krystalograficznej (110) „usuwa” auksetyczność w płaszczyźnie  $OXY$ .
- wprowadzenie nanowarstwy (2Y-5Y) do kryształu Yukawy zorientowanej w płaszczyźnie krystalograficznej (111) prowadzi do osłabienia auksetyczności. Natomiast

---

w przypadku monowarstwy cząstek Yukawy w układzie twardych kul (1Y) prowadzi do silnego wzmocnienia własności auksetycznych.



## 5. Kryształy Yukawy z nanokanałami

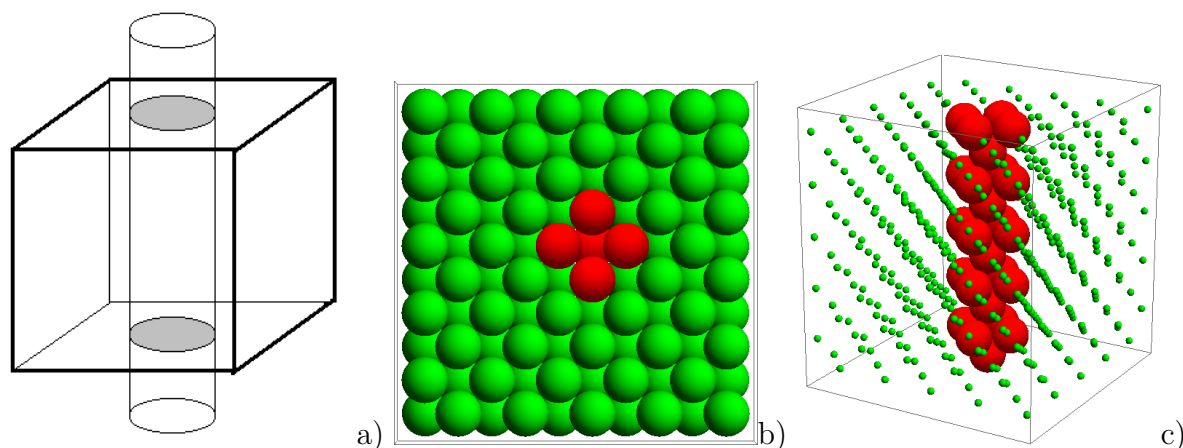
W tym rozdziale opisano wpływ modyfikacji strukturalnych na własności sprężyste kryształów Yukawy. Rozważana tu modyfikacja strukturalna kryształów Yukawy polega na wprowadzeniu **nanokanału** w pewnym kierunku krystalograficznym. W niniejszym rozdziale studiowano wprowadzenie nanokanału w następujących kierunkach:  $[001]$ ,  $[110]$  i  $[111]$ .

### 5.1. Model kryształu Yukawy z nanokanałami

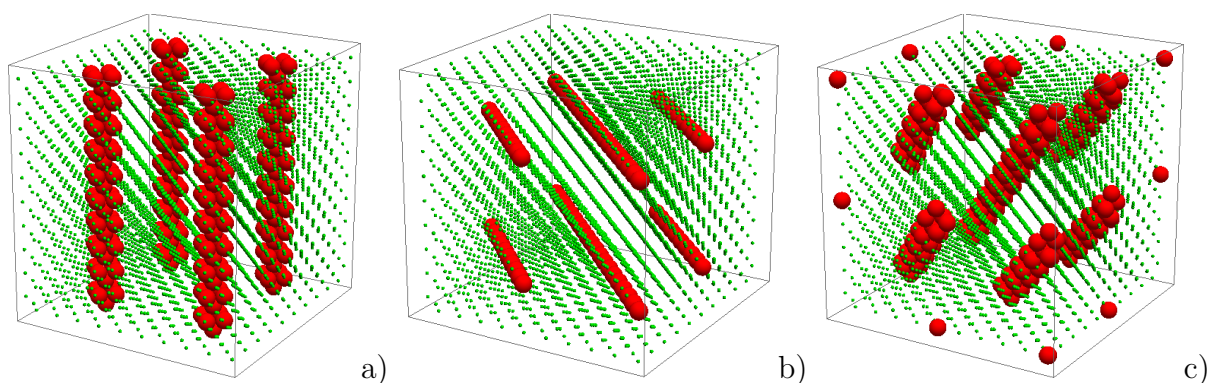
Nanokanał w kryształach, w badanych kierunkach krystalograficznych, jest tworzony przez zastąpienie cząstek oddziałujących potencjałem Yukawy (2.11) twardymi kulami. Zmiana ta nie zmienia liczby koordynacyjnej (najbliższych sąsiadów), która w zmodyfikowanym kryształach wynosi 12, tak jak i w sieci regularnej powierzchniowo centrowanej [96]. Natomiast, sąsiednie cząstki w kryształach mogą oddziaływać różnymi potencjałami (np. potencjałem twardym (4.1) i potencjałem Yukawy (2.11)), co prowadzi do zmian odległości między-cząstkowych i do zmiany symetrii krystalograficznej. Na rysunku 5.1 zaprezentowano idee tworzenia nanokanału w kryształach. Zastosowanie periodycznych warunków brzegowych powoduje powstanie układu składającego się z nieskończenie wielu równoległych nanokanałów, co przedstawiono na rysunku 5.2. Symulacje zostały przeprowadzone w analogiczny sposób jak dla układów z nanowarstwami.

### 5.2. Układy Yukawy z nanokanałami w kierunku $[001]$

Pierwszym rozpatrywanym przypadkiem są układy z nanokanałami zorientowanymi w kierunku  $[001]$  (Rys. 5.2a). W tabeli 5.1 zestawiono parametry wszystkich badanych układów z nanokanałami zorientowanymi w kierunku  $[001]$ . Symulacje tych układów podobnie jak w przypadkach układów z nanowarstwami były rozpoczęte z idealnej struk-



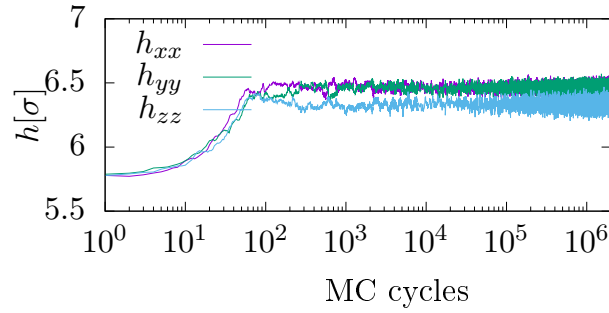
Rysunek 5.1: (a) Schemat tworzenia nanokanału. Cząstki, których środki znajdują się we wnętrzu walca o zadanym promieniu i określonym kierunku, są zastępowane cząstkami twardymi. (b) Przykładowy, ciasno upakowany kryształ z nanokanałem w kierunku krystalograficznym [001] (rzut z góry). Twarde sfery są zaznaczone kolorem czerwonym, a cząstki Yukawy kolorem zielonym. (c) Ten sam układ w rzucie perspektywicznym. Cząstki Yukawy zostały pomniejszone, aby uwidocznić strukturę nanokanału.



Rysunek 5.2: Przykłady badanych kryształów Yukawy z nanokanałami w kierunkach krystalograficznych: a) [001], b) [110], c) [111].

Tablica 5.1: Zestawienie parametrów badanych układów z nanokanałami w kierunku [001].

$n$	$N = 4n^3$	$N_{HS} = 5n$	$c$
4	256	20	7.8125%
5	500	25	5.0000%
6	864	30	3.4722%
7	1372	35	2.5510%
8	2048	40	1.9531%



Rysunek 5.3: Diagonalne składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Wynik przebiegu symulacji kryształu składającego się  $N = 256$  cząstek z nanokanałem w kierunku [001].  $c = 7.8125\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ .

tury kubicznej powierzchniowo centrowanej z nanokanałami. Jak widać na rysunku 5.3 po około 1000 cyklach Monte Carlo pudło symulacyjne przybrało kształt równowagowy. Kształt ten jest charakteryzowany następującą postacią macierzy pudła symulacyjnego

$$\mathbf{h}_0 = \begin{bmatrix} h_{xx} & 0 & 0 \\ \cdot & h_{xx} & 0 \\ \cdot & \cdot & h_{zz} \end{bmatrix}, \quad (5.1)$$

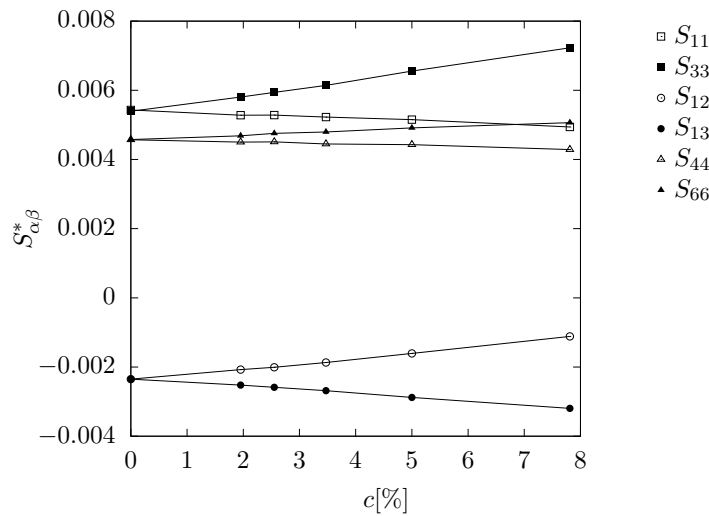
gdzie pozadiagonalne elementy pozostają zerowe, a pomiędzy średnimi wartościami składowych pudła symulacyjnego zachodzą następujące relacje  $h_{xx} = h_{yy}$  i  $h_{xx} > h_{zz}$ . Kształt pudła symulacyjnego jest prostopadłościanem o podstawie kwadratu.

Wyznaczone podatności sprężyste badanych układów w zakresie koncentracji cząstek nanokanału od 0 do 8 % zostały przedstawione na rysunku 5.4. Obserwujemy tu liniowe zależności podatności sprężystych od koncentracji. Zmiana symetrii obserwowana w postaci macierzy pudła symulacyjnego, spowodowana wprowadzeniem nanokanału do „czystego” układu Yukawy jest tu dobrze widoczna, gdyż zmianie ulega liczba niezerowych składowych macierzy podatności sprężystych, którą można w tym przypadku zapisać jako

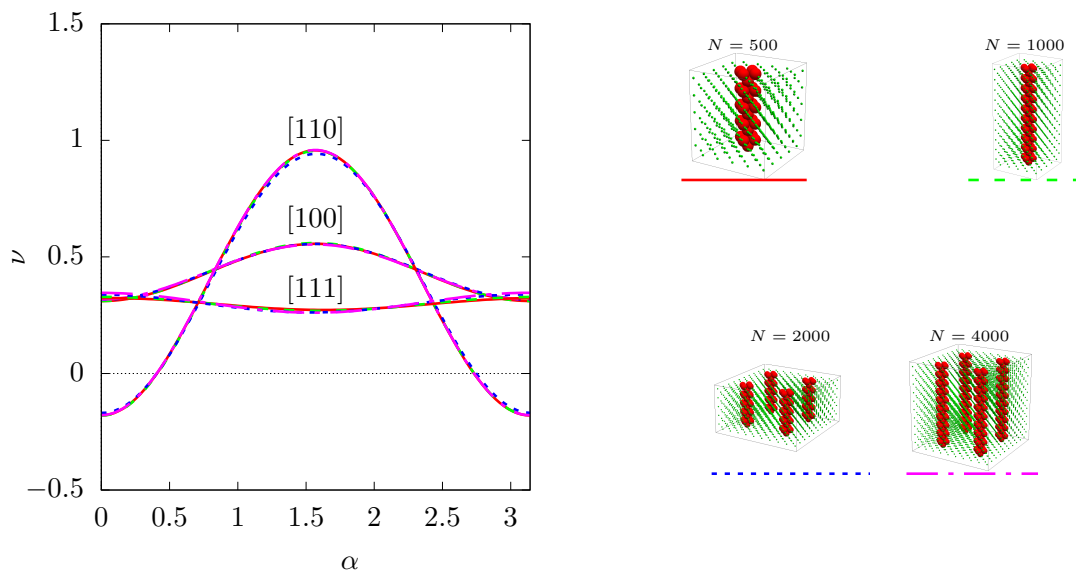
$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{66} \end{bmatrix}. \quad (5.2)$$

Można zauważyć, że w macierzy tej występuje 6 niezerowych składowych podatności sprężystych, które w tej postaci odpowiadają symetrii tetragonalnej [75].





Rysunek 5.4: Składowe podatności sprężystych w funkcji koncentracji układów z nanokanałami w kierunku [001] dla  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i  $\beta\epsilon = 20$ .



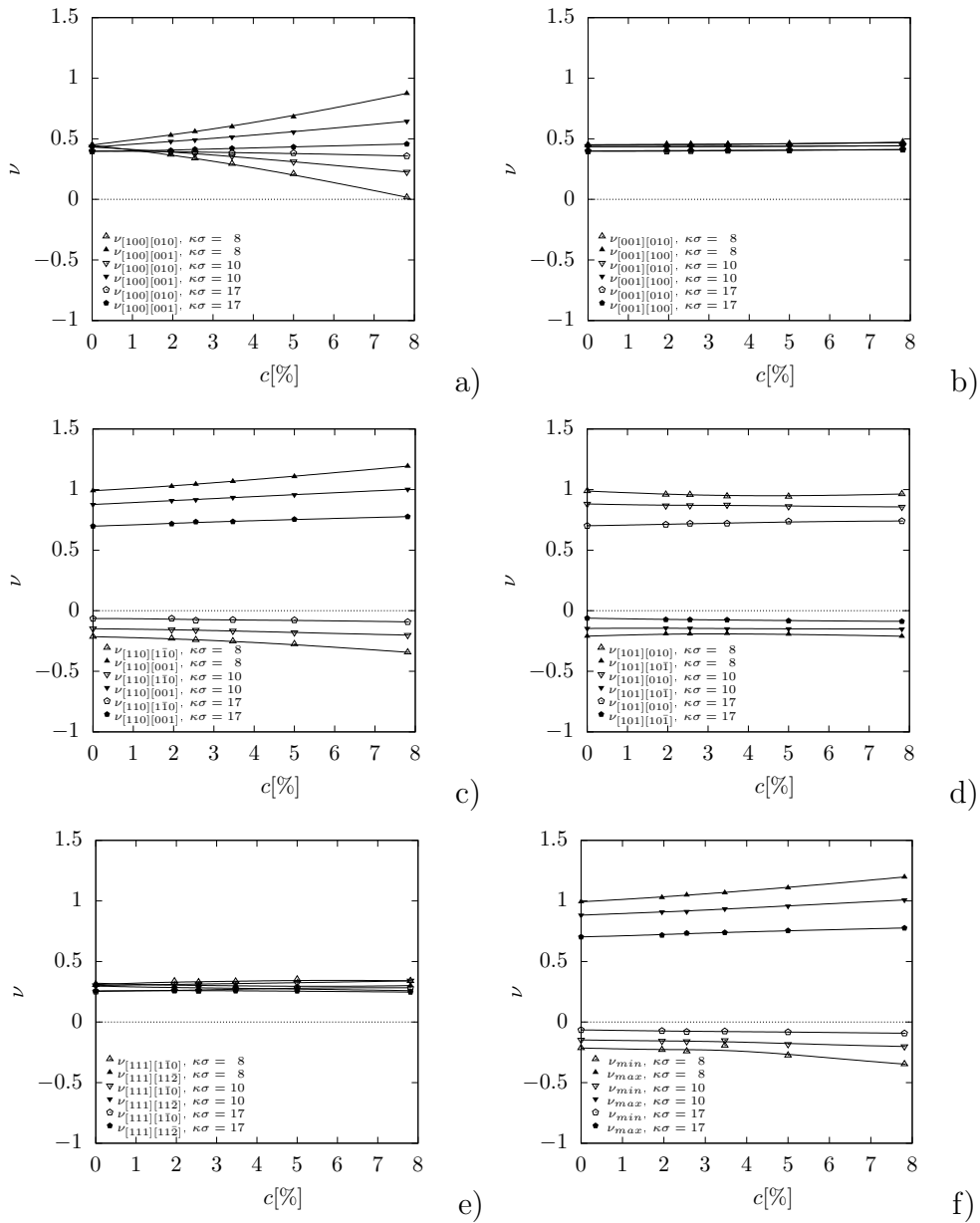
Rysunek 5.5: Zależności współczynnika Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych ([100], [110] i [111]) od kąta  $\alpha$  dla układów Yukawy z nanokanałami w orientacji [001]. Zestawienie dla układów o różnych rozmiarach, powstałych przez zwielokrotnienie superkomórki elementarnej dla następujących parametrów:  $c = 5\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$  [94].

### 5.2.1. Zależność współczynnika Poissona od rozmiaru układu

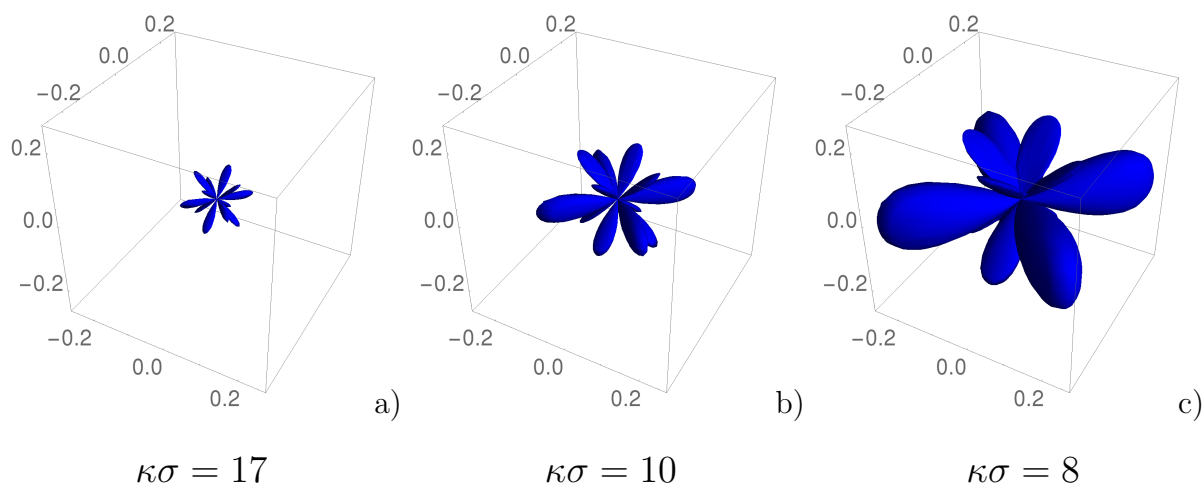
W celu zbadania zależności wartości współczynnika Poissona od kształtu i rozmiaru układu została przeprowadzona seria symulacji komputerowych dla układów o podstawowej komórce elementarnej zawierającej  $N = 500$  cząstek i o koncentracji  $c = 5\%$ . W badaniach tych podstawowa komórka elementarna była najpierw zwiększona dwukrotnie w kierunku kanału, następnie powielona czterokrotnie w płaszczyźnie  $OXY$ , a na koniec zwiększona ośmiokrotnie poprzez jednokrotną translację w głównych kierunkach krystalograficznych. Na rysunku 5.5 przedstawiono zarówno struktury badanych układów jak i zależności współczynnika Poissona od kąta  $\alpha$ . Podobnie jak i w przypadkach nanowarstw, obserwujemy słabą zależność współczynnika Poissona od rozmiaru i kształtu układu [94]. W związku z powyższym wszystkie dalsze badania zostały przeprowadzone dla układów o rozmiarze podstawowych superkomórek (Tabela 5.1). Oprócz tego warto tu zauważyć, że wprowadzenie nanokanału powoduje pojawienie się anizotropii w kierunku krystalograficznym [100], natomiast kierunek [111] pozostaje niemal izotropowy. Widzimy również, że kierunek [110] jest kierunkiem częściowo auksetycznym, podobnie jak w układzie Yukawy bez modyfikacji strukturalnych.

### 5.2.2. Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych

Na rysunku 5.6 zestawiono współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych w funkcji koncentracji dla różnych wartości długości ekranowania. Na rysunku 5.6a widzimy, że wzrost koncentracji powoduje wzrost współczynnika Poissona w kierunku [100][001] przy jednoczesnym obniżeniu współczynnika Poissona w kierunku [100][010], jednak nie osiąga on wartości ujemnych. W pozostałych głównych kierunkach krystalograficznych wprowadzenie nanokanału słabo wpływa na wartości współczynnika Poissona. Warto zauważyć, że w kierunku auksetycznym [110][ $\bar{1}\bar{1}0$ ] wartość współczynnika Poissona obniża się wraz z koncentracją [94], a najmniejszą wartość równą  $-0.34(5)$  współczynnik Poissona osiąga dla układu Yukawy o parametrach  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 8$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . Można zauważyć, że ekstremalne wartości współczynnika Poissona zaprezentowane na rysunku 5.6f występują w tym przypadku w kierunku [110][ $\bar{1}\bar{1}0$ ] i równoważnych do niego.



Rysunek 5.6: Układy Yukawy z nanokanałami w kierunku  $[001]$ . Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych: a)  $[100]$ , b)  $[001]$ , c)  $[110]$ , d)  $[101]$ , e)  $[111]$ . f) ekstremalne wartości współczynnika Poissona.

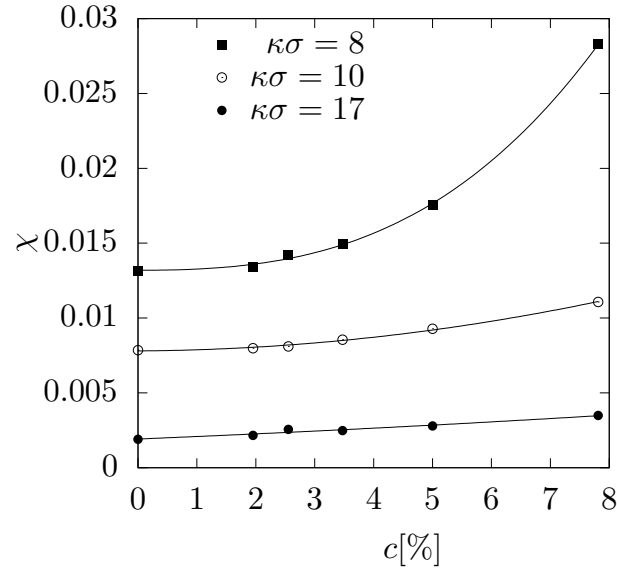


Rysunek 5.7: Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych dla układów Yukawy z nanokanałami w kierunku [001] i koncentracji  $c = 7.81\%$ , dla różnych wartości długości ekranowania  $\kappa\sigma = 17$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\kappa\sigma = 8$ .

### 5.2.3. Stopień auksetyczności układów z nanokanałami w kierunku [001]

Własności auksetyczne badanych kryształów słabo zależą od koncentracji cząstek tworzących nanokanał (Rys. 5.6c), jednakże można zauważyć, że długość ekranowania ma istotny wpływ na minimalną wartość współczynnika Poissona w kierunku auksetycznym ( $[110][\bar{1}\bar{1}0]$ ). Ten fakt jest dobrze widoczny na trójwymiarowych wykresach minimalnych wartości współczynnika Poissona (Rys. 5.7). Obserwujemy tu wzrost objętości bryły przy zwiększeniu długości ekranowania ( $1/\kappa$ ), który sygnalizuje jakościowo wzmocnienie własności auksetycznych. Natomiast, za pomocą stopnia auksetyczności ( $\chi$ ) otrzymujemy ilościowy opis zmian własności auksetycznych badanego układu. Na rysunku 5.8 zestawiono zależności  $\chi$  układów z nanokanałami w kierunku [001] od koncentracji, dla różnych wartości długości ekranowania. Można tu zauważyć, że wzrost długości ekranowania  $\kappa^{-1}$  powoduje nie tylko wzmocnienie auksetyczności, ale również zwiększenie tempa wzmocniania auksetyczności spowodowanego wzrostem koncentracji.

Podsumowując, wzmocnienie własności auksetycznych w badanym przypadku jest w większym stopniu spowodowane wzrostem długości ekranowania niż zwiększeniem koncentracji.



Rysunek 5.8: Stopień auksetyczności w funkcji koncentracji dla układów Yukawy z nanokanałami w kierunku [001] i dla różnych wartości długości ekranowania.

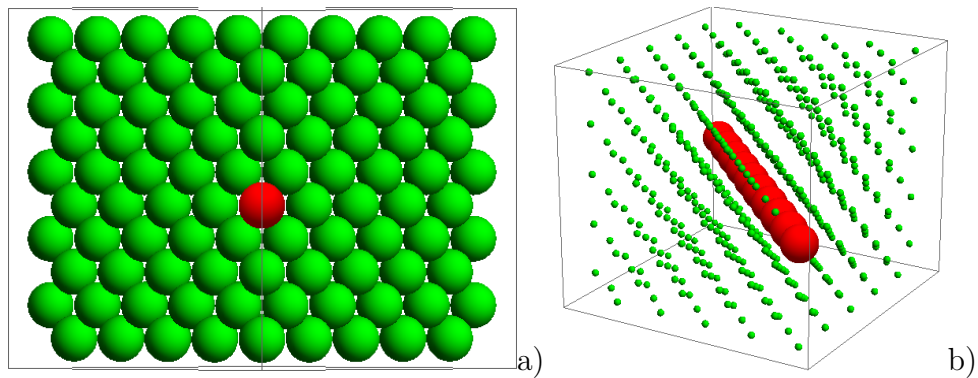
Tablica 5.2: Zestawienie parametrów badanych układów z nanokanałami w kierunku [110].

$n$	$N = 4n^3$	$N_{HS} = 2n$	$c$
4	256	8	3.125%
5	500	10	2.000%
6	864	12	1.389%
7	1372	14	1.020%
8	2048	16	0.781%

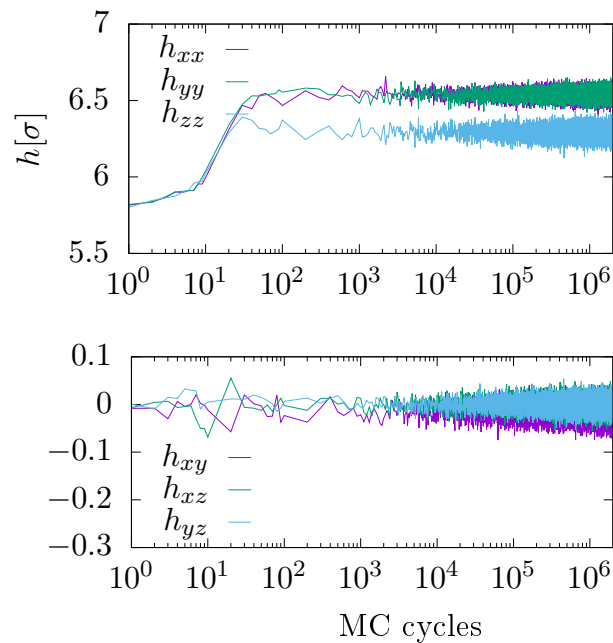
### 5.3. Układy Yukawy z nanokanałami w kierunku [110]

Przykładowa struktura układu Yukawy z nanokanałami w kierunku [110] jest przedstawiona na rysunku 5.9. Oś symetrii nanokanału jest skierowana równoległe do kierunku krystalograficznego [110]. W tabeli 5.2 zestawiono wszystkie parametry badanych układów z nanokanałami w orientacji [110]. Zbadano układy dla trzech różnych długości ekranowania ( $\kappa\sigma = 17$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i  $\kappa\sigma = 8$ ).

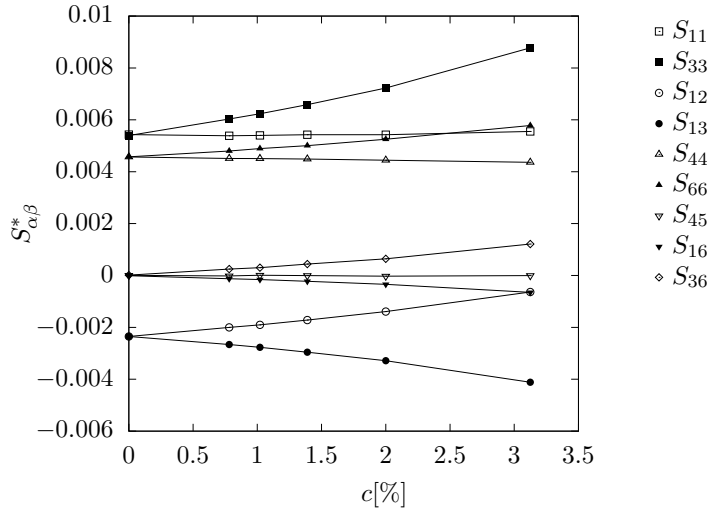
Rysunek 5.10 przedstawia zależności składowych pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Równowagowy kształt pudła symulacyjnego ustala się po około



Rysunek 5.9: Przykładowa struktura kryształu Yukawy z nanokanałami w kierunku [110]. a) rzut na płaszczyznę prostopadłą do osi kanału, b) rzut perspektywiczny, w którym zmniejszono cząstki Yukawy aby lepiej zobrazować cząstki nanokanału.



Rysunek 5.10: Składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Wynik przebiegu symulacji kryształu składającego się  $N = 256$  cząstek z nanokanałem w kierunku [110].  $c = 3.125\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ .



Rysunek 5.11: Składowe podatności sprężystych w funkcji koncentracji dla układów z nanokanałami w kierunku [110] i  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i  $\beta\epsilon = 20$ .

1000 cyklach Monte Carlo i jego postać można zapisać w sposób następujący

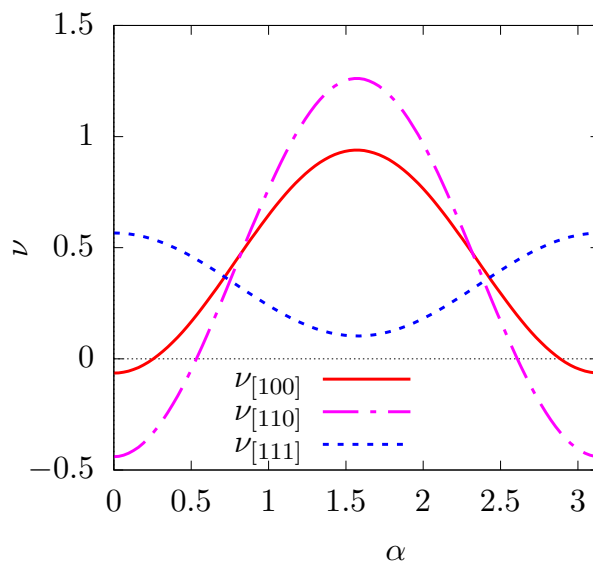
$$\mathbf{h}_0 = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy} & 0 \\ \cdot & h_{xx} & 0 \\ \cdot & \cdot & h_{zz} \end{bmatrix}. \quad (5.3)$$

Superkomórka elementarna ma zatem kształt graniastosłupa o podstawie rombu<sup>1</sup>. W układzie występuje oś dwukrotna w kierunku osi  $Z$  (kierunek [001]). Sugeruje to wystąpienie symetrii jednoskośnej.

Wyznaczone podatności sprężyste kryształów Yukawy z nanokanałami w kierunku [110] w funkcji koncentracji przedstawiono na rysunku 5.11. Obserwujemy tu 9 niezerowych składowych macierzy podatności sprężystych prawie liniowo zależnych od koncentracji. Macierz podatności sprężystych kryształów Yukawy z nanokanałami w kierunku [110] ma następującą postać

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & S_{16} \\ \cdot & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & S_{16} \\ \cdot & \cdot & S_{33} & 0 & 0 & S_{36} \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & S_{45} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{66} \end{bmatrix}. \quad (5.4)$$

<sup>1</sup>W przypadku układu z nanowarstwą zorientowaną w płaszczyźnie (110) mamy również do czynienia z komórką elementarną w kształcie graniastosłupa, ale o podstawie równoległoboku.



Rysunek 5.12: Zależności współczynnika Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych ([100], [110] i [111]) od kąta  $\alpha$  dla układów z kanałami w kierunku [110] i  $c = 3.125\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 8$ ,  $\beta\epsilon = 20$ .

Postać ta odpowiada kryształowi o symetrii jednoskośnej [75]. Istotnie okazuje się, że wprowadzenie do kryształu Yukawy nanokanału w orientacji [110] powoduje obniżenie symetrii z kubicznej na jednoskośną.

### 5.3.1. Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych

Na rysunku 5.12 przedstawiono zależność współczynnika Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych od kąta  $\alpha$  dla układu o koncentracji  $c = 3.125\%$ . W układzie tym występują ujemne współczynniki Poissona nie tylko w kierunku [110], ale także w kierunku [100]. Należy tu podkreślić, że kierunek [100] nie jest auksetyczny w przypadku układu Yukawy bez modyfikacji strukturalnych.

Zależności współczynnika Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych od koncentracji (Rys. 5.13) wykazują, że badane układy cechuje stosunkowo niska symetria (jednoskośna), co objawia się niewielką liczbą kierunków izotropowych. Tylko kierunek zgodny z osią dwukrotną [001] pozostaje izotropowy. Dla odpowiednio dużych koncentracji i małych  $\kappa\sigma$  pojawia się w układzie wiele kierunków, w których mamy do czynienia z ujemnymi współczynnikami Poissona (np. [100], [110]). Występuje to na przykład w układzie o następujących parametrach  $c = 3.125\%$ ,  $\kappa\sigma = 8$ ,  $\beta\epsilon = 20$ , dla którego



$\nu_{[100][010]} = -0.064(8)$  i  $\nu_{[110][1\bar{1}0]} = -0.440(11)$ .

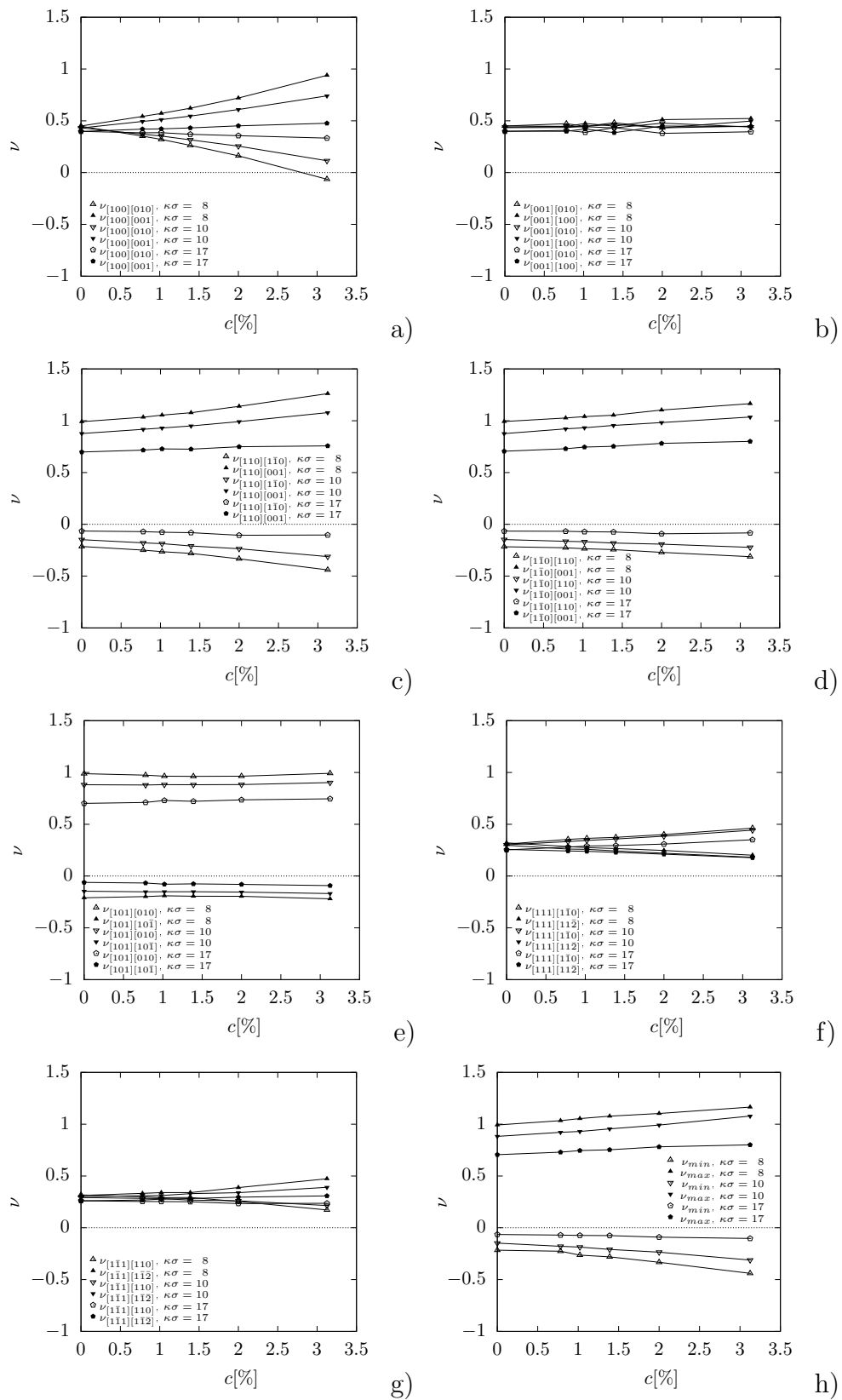
Warto tu podkreślić, że w badanym przypadku mamy zarówno efekt wzmocnienia auksetyczności w kierunku  $[110][1\bar{1}0]$  jak i efekt pojawiania się nowych kierunków auksetycznych indukowanych modyfikacją strukturalną w postaci nanokanału w kierunku  $[110]$ .

### 5.3.2. Stopień auksetyczności układów z nanokanałami w kierunku $[110]$

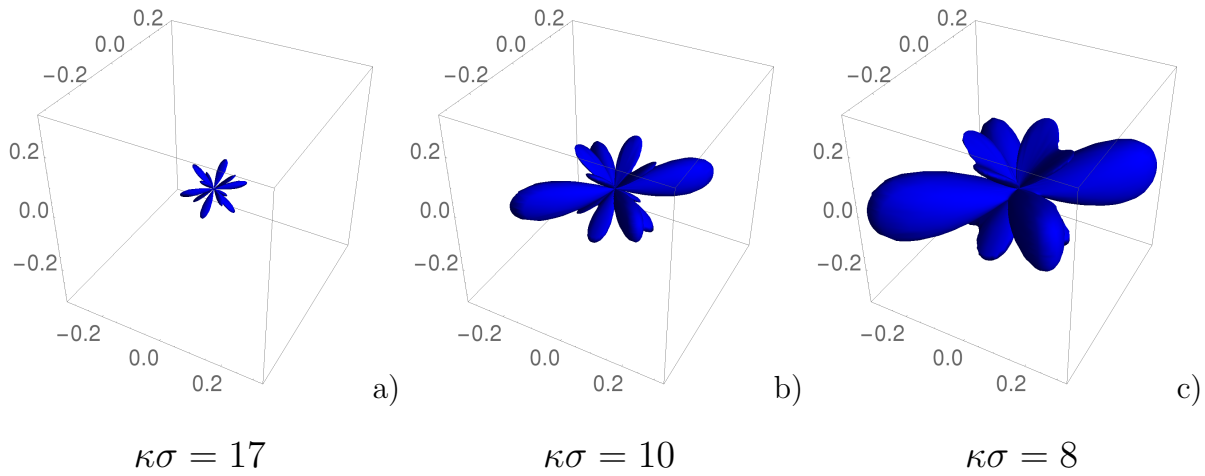
Współczynnik Poissona w kierunku  $[100]$  (Rys. 5.13a) obniża swoją wartość wraz ze wzrostem koncentracji. Obserwujemy również, że dopiero w układzie z  $c = 3.125\%$  i dla  $\kappa\sigma = 8$ , współczynnik Poissona osiąga wartość ujemną, a dla tej samej koncentracji i większych wartości  $\kappa\sigma$  jest on dodatni. Można również zauważyć, że kryształy Yukawy z nanokanałami w kierunku  $[110]$  z  $\kappa\sigma = 17$  wykazują raczej słabą zależność wartości współczynników Poissona od koncentracji (Rys. 5.13). W związku z tym, w celu jakościowej oceny wzmocnienia własności auksetycznych w kryształach zmodyfikowanych, na rysunku 5.14 zostały przedstawione trójwymiarowe wykresy, opisujące minimalne wartości współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych dla układów Yukawy o  $c = 3.125\%$ . Wzrost objętości bryły (Rys. 5.14) oznacza wzmocnienie własności auksetycznych. Oprócz tego wzrostu obserwujemy również (Rys. 5.15), że współczynnik Poissona jest ujemny w całej płaszczyźnie  $OXY$ .

Warto tu podkreślić, że modyfikacja strukturalna w postaci wprowadzenia nanokanału w kierunku  $[110]$  do czystego kryształu Yukawy powoduje powstanie płaszczyzny auksetycznej ( $OXY$ ), w której współczynnik Poissona jest ujemny, gdy zarówno kierunek deformacji jak i kierunek odpowiedzi należą do płaszczyzny  $OXY$ . Jest to sytuacja odwrotna niż w przypadku nanowarstwy zorientowanej w płaszczyźnie  $(110)$ , której wprowadzenie powoduje zanik auksetyczności w płaszczyźnie  $OXY$ .

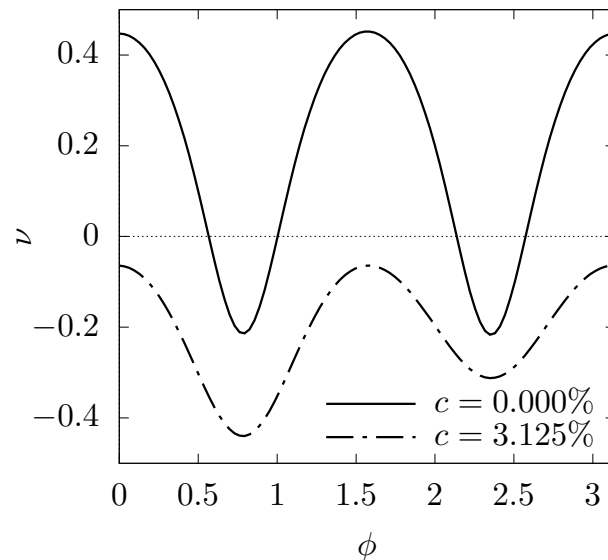
Ilościowa ocena własności auksetycznych badanego układu przedstawiona została na rysunku 5.16 w postaci zależności  $\chi$  od  $c$  i długości ekranowania. Wskazuje ona, że obydwa czynniki (zarówno  $c$  i  $\kappa^{-1}$ ) wpływają na wzmocnienie własności auksetycznych. I podobnie jak w przypadku układów z nanokanałami w kierunku  $[001]$ , większy wpływ na wzmocnienie auksetyczności ma długość ekranowania Debye'owskiego niż koncentracja w badanym zakresie. Poza tym zależności  $\chi$  od  $c$  są podobne do obserwowanych w przypadku układów z nanokanałami w kierunku  $[001]$ .



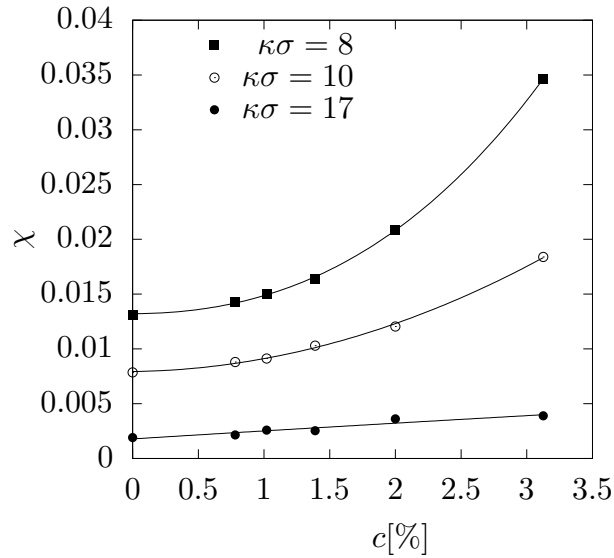
Rysunek 5.13: Kryształy Yukawy z nanokanałami w kierunku [110]. Zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych od koncentracji: a) [100], b) [001], c) [110], d) [101], e) [1 $\bar{1}$ 0], f) [111], g) [1 $\bar{1}\bar{1}$ ], h) ekstremalne.



Rysunek 5.14: Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych dla układów Yukawy z nanokanałami w kierunku  $[110]$  i koncentracji  $c = 3.125\%$ , dla różnych wartości długości ekranowania  $\kappa\sigma = 17$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\kappa\sigma = 8$ .



Rysunek 5.15: Zależności współczynnika Poissona w płaszczyźnie  $OXY$  układu Yukawy „czystego” i z nanokanałem w kierunku  $[110]$  ( $c = 3.125\%$ ,  $\kappa\sigma = 8$ ) od kąta  $\phi$  przy  $\alpha = 0$  i  $\theta = \pi/2$ .



Rysunek 5.16: Stopień auksetyczności w funkcji koncentracji dla kryształów z nanokanałami w kierunku [110].

Tablica 5.3: Zestawienie parametrów badanych układów z nanokanałami w kierunku [111]

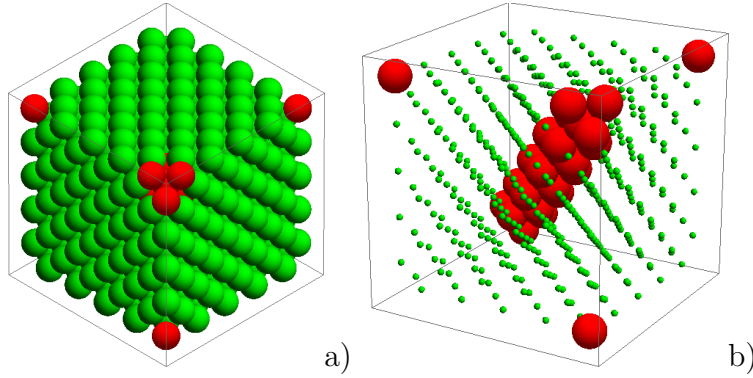
$n$	$N = 4n^3$	$N_{HS} = 7n$	$c$
4	256	28	10.94%
5	500	35	7.000%
6	864	42	4.861%
7	1372	49	3.571%
8	2048	56	2.734%

## 5.4. Układy Yukawy z nanokanałami w kierunku [111]

Ostatnim rozpatrywanym przypadkiem modyfikacji strukturalnych są kryształy Yukawy z nanokanałami w kierunku [111] (Rys. 5.17). Oś symetrii nanokanału jest skierowana równolegle do kierunku krystalograficznego [111]. W tabeli 5.3 zestawiono parametry wszystkich badanych układów z nanokanałami w kierunku [111].

Analiza składowych macierzy pudła symulacyjnego w zależności od cykli Monte Carlo (Rys. 5.18) wskazuje, że po ok. 10000 cykli ustala się równowagowa postać macierzy

$$\mathbf{h}_0 = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy} & h_{xy} \\ \cdot & h_{xx} & h_{xy} \\ \cdot & \cdot & h_{xx} \end{bmatrix}, \quad (5.5)$$



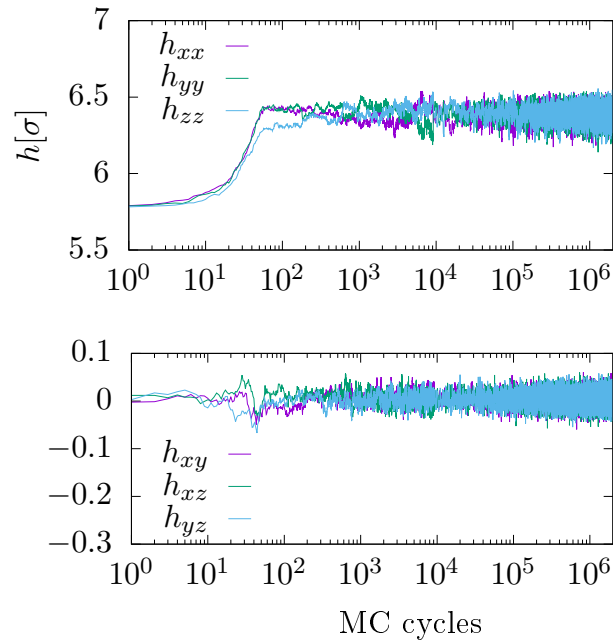
Rysunek 5.17: Przykładowa struktura kryształu Yukawy z nanokanałami w kierunku  $[111]$ : a) rzut na płaszczyznę prostopadłą do osi kanału, b) rzut perspektywiczny. Cząstki Yukawy zmniejszono aby lepiej zobrazować cząstki nanokanału.

która odpowiada kształtowi romboedru.

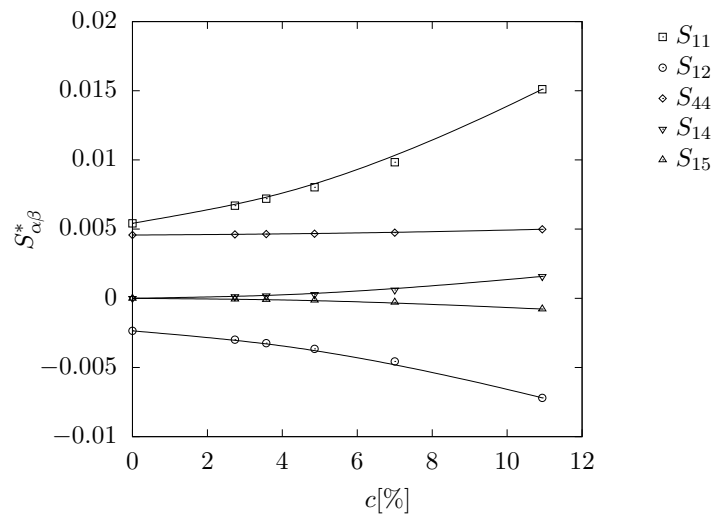
Badania kryształów Yukawy z nanokanałami w kierunku  $[111]$  o różnej ilości cząstek tworzących nanokanał wykazują zmianę ich własności sprężystych, które są opisane podatnościami sprężystymi i są przedstawione na rysunku 5.19. Widzimy tu mocną zależność składowych  $S_{11}$  i  $S_{12}$  od koncentracji, natomiast jej brak w przypadku składowej  $S_{44}$ . Dodatkowo składowe  $S_{14}$  i  $S_{15}$  stają się niezerowe, w odróżnieniu od układu bez modyfikacji.

Analiza postaci macierzy pudła periodyczności i macierzy podatności sprężystych prowadzi do wniosku, że w badanym przypadku mamy do czynienia z symetrią trygonalną. Symetria ta była rozważana w rozdziale 4.4 dotyczącym modyfikacji strukturalnych w postaci nanowarstwy zorientowanej w płaszczyźnie  $(111)$ . Zatem analogicznie macierz podatności sprężystych ma pięć niezerowych składowych i następującą postać

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & S_{14} & S_{15} & S_{15} \\ \cdot & S_{11} & S_{12} & S_{15} & S_{14} & S_{15} \\ \cdot & \cdot & S_{11} & S_{15} & S_{15} & S_{14} \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & S_{44} \end{bmatrix}. \quad (5.6)$$



Rysunek 5.18: Składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Wynik przebiegu symulacji kryształu składającego się  $N = 256$  cząstek z nanokanałami w kierunku [111].  $c = 10.94\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ .



Rysunek 5.19: Składowe podatności sprężystych w funkcji koncentracji dla układów z nanokanałami w kierunku [111] i  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  oraz  $\beta\epsilon = 20$ .

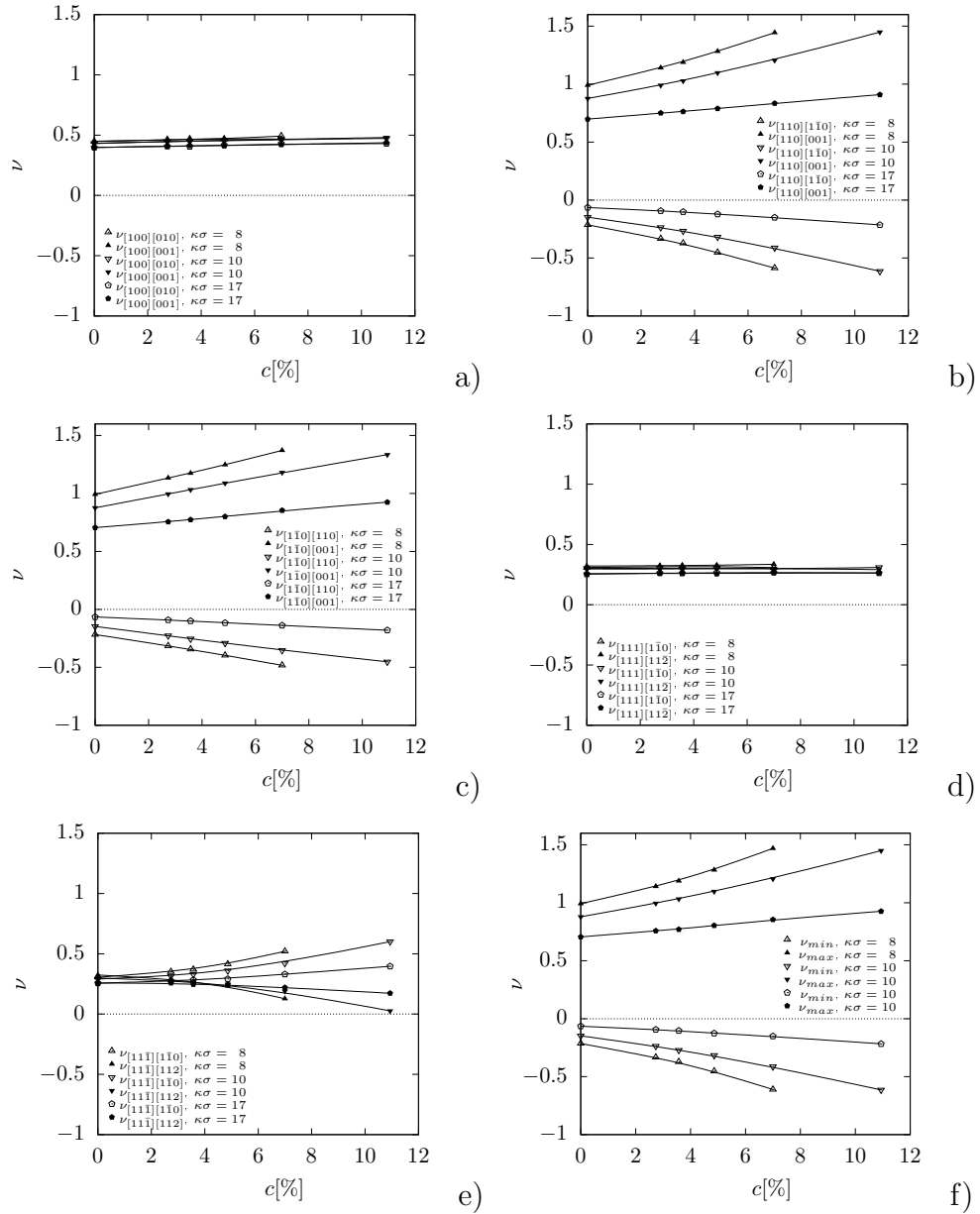
### 5.4.1. Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych

Wprowadzenie nanokanału do „czystego” układu Yukawy powoduje zmiany wartości współczynnika Poissona w kierunkach  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$  i  $[11\bar{1}]$  (Rys. 5.20). Poza tym widzimy również wpływ zmian długości ekranowania na wartości współczynników Poissona. Na rysunku 5.20b można zaobserwować, że wzrost koncentracji  $c$  powoduje wzmocnienie auksetyczności w kierunku  $[110][1\bar{1}0]$ , a także pojawienie się anizotropii współczynnika Poissona w kierunku  $[11\bar{1}]$  (Rys. 5.20e). Analizując zależności ekstremalnych współczynników Poissona od  $c$  odnotowujemy najniższy współczynnik Poissona spośród wszystkich badanych w tej pracy kryształów zmodyfikowanych strukturalnie. Współczynnik ten wynosi  $\nu_{\min} = -0.614(14)$  i jest obserwowany w kierunku  $[110][1\bar{1}0]$  dla układu o następujących parametrach  $c = 10.9375\%$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i  $\beta\epsilon = 20$ .

### 5.4.2. Stopień auksetyczności układów z nanokanałami w kierunku $[111]$

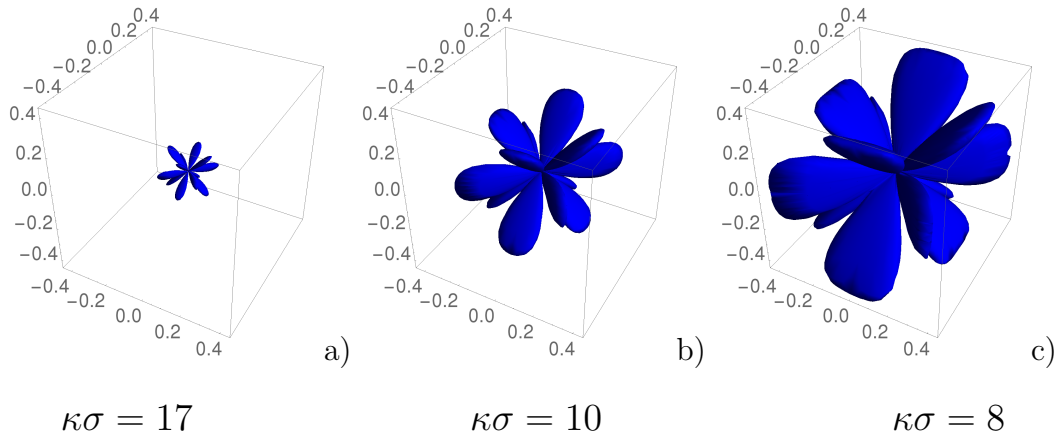
Analiza wartości minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych, dotycząca kryształów Yukawy z nanokanałami w kierunku  $[111]$  dla różnych długości ekranowania (Rys. 5.21), wyraźnie pokazuje wzrost objętości bryły sygnalizujący wzmocnienie własności auksetycznych. Ich ilościowa ocena została wykonana, podobnie jak i w poprzednich przypadkach, na podstawie wyznaczonych wartości stopnia auksetyczności badanego układu (Rys. 5.22). Stopień auksetyczności, przedstawiony na rysunku 5.22, ma jedną z największych wartości  $\chi = 0.061$  spośród wszystkich badanych układów z modyfikacjami strukturalnymi.

W poprzednim podrozdziale dla układów z nanokanałami w kierunku  $[111]$  odnotowano najniższą wartość współczynnika Poissona spośród wszystkich badanych w tej pracy układów. Pamiętamy natomiast, że stopień auksetyczności charakteryzuje własności auksetyczne całego układu, a nie tylko pewnego wybranego kierunku krystalograficznego. Wyznaczone wartości stopnia auksetyczności układów z nanokanałami w kierunku  $[111]$  pokazują, że mimo najmniejszej wartości współczynnika Poissona w kierunku  $[110][1\bar{1}0]$  stopień auksetyczności całego układu nie jest największy spośród wszystkich wyznaczonych dla kryształów z modyfikacjami strukturalnymi. Największą wartość  $\chi = 0.063$  odnotowujemy dla kryształu Yukawy z nanowarstwą zorientowaną w płaszczyźnie  $(010)$ .

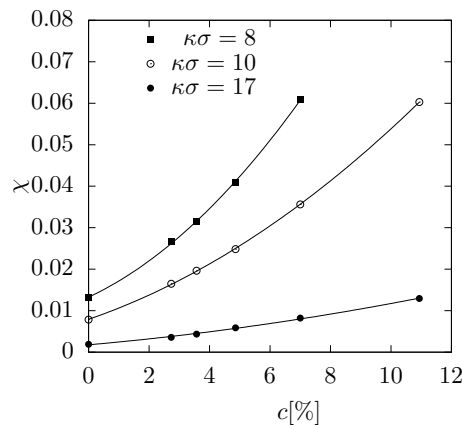


Rysunek 5.20: Kryształy Yukawy z nanokanałami w kierunku [111]. Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych w funkcji koncentracji: a) [100], b) [110], c)  $[1\bar{1}0]$ , d) [111], e)  $[11\bar{1}]$ , f) ekstremalne.





Rysunek 5.21: Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych dla układów Yukawy z nanokanałami w kierunku [111] i koncentracji  $c = 7\%$ , dla różnych wartości długości ekranowania  $\kappa\sigma = 17$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\kappa\sigma = 8$ .



Rysunek 5.22: Stopień auksetyczności w funkcji koncentracji dla układów z nanokanałami w kierunku [111]. Zależności dla różnych wartości długości ekranowania.

Natomiast warto zauważyć, że badany w tym podrozdziale układ jest najbardziej auksetyczny w swojej klasie, czyli wśród układów z nanokanałami.

## 5.5. Podsumowanie

W tym rozdziale zbadano własności sprężyste kryształów Yukawy z nanokanałami w kierunkach krystalograficznych [001], [110] i [111]. Zaobserwowano, że wprowadzenie nanokanałów do „czystego” kryształu Yukawy:

- w kierunku [001] albo [111] powoduje wzmocnienie istniejących własności auksetycz-

nych.

- w kierunku  $[110]$  prowadzi do pojawienia się auksetyczności w całej płaszczyźnie  $OXY$ .



## 6. Podsumowanie i wnioski

W rozprawie doktorskiej przeprowadzono obszerne badania własności sprężystych układów modelowych, w których cząstki oddziałują potencjałem Yukawy. Potencjał ten jest szeroko stosowany w fizyce do opisu różnorodnych własności fizycznych, w tym również opisu własności fizycznych kryształów koloidalnych.

W części dotyczącej podstaw teoretycznych wprowadzono parametr – **stopień auksetyczności**, który stanowi propozycję ilościowej oceny własności auksetycznych dowolnego badanego układu. Zastosowanie zaproponowanego parametru pozwoliło ilościowo ocenić wpływ polidispersji rozmiaru cząstek na własności auksetyczne modelowych kryształów koloidalnych oraz zbadać auksetyczność układów Yukawy zmodyfikowanych strukturalnie, które można rozpatrywać jako proste modele nanokompozytów.

W rozprawie pokazano, że polidispersja rozmiarów cząstek wraz z długością ekranowania Debye’owskiego istotnie wpływa na własności sprężyste układów Yukawy. W dwuwymiarowych modelach, zwiększenie polidispersji rozmiarów cząstek powoduje obniżenie modułu postaciowego ( $\mu$ ), co prowadzi do wzrostu współczynnika Poissona. Ponadto, skrócenie długości ekranowania powoduje obniżenie współczynnika Poissona. W konsekwencji daje to duże możliwości kontroli wartości współczynnika Poissona w dwuwymiarowym układzie Yukawy.

Jednym z ciekawych wyników przedstawionych w tej rozprawie jest zaobserwowanie możliwości regulacji własności auksetycznych kryształów koloidalnych, poprzez zmianę polidispersji rozmiarów cząstek, której kontrola jest możliwa w trakcie produkcji cząstek koloidu. Przedstawione tu badania pokazują, że wzrost polidispersji rozmiaru cząstek prowadzi nie tylko do obniżenia współczynnika Poissona w kierunku krystalograficznym  $[110][1\bar{1}0]$ , ale również do pojawienia się nowych kierunków krystalograficznych z ujemną wartością współczynnika Poissona. Wymienione powyżej czynniki mogą prowadzić do istotnego wzmocnienia własności auksetycznych kryształów koloidalnych.

W pracy przedstawiono pionierskie podejście do poszukiwania mechanizmów prowa-

dzących do własności auksetycznych, jakim jest modyfikacja struktury na poziomie atomowym. Zaproponowano tu dwa rodzaje modyfikacji strukturalnych modelowych kryształów Yukawy. Są to modyfikacje polegające na wprowadzeniu, do kryształu Yukawy stabilizowanego ładunkiem, nanowarstw lub nanokanałów wypełnionych cząstkami z innym potencjałem oddziaływania (z oddziaływaniem twardym). W tym przypadku cząstki tworzące nanowarstwę lub nanokanał mogą być widziane jako cząstki koloidalne bez ładunku. Podejście to zaowocowało niezwykle ciekawymi wynikami.

Badania kryształów Yukawy z nanowarstwami ukazały szereg możliwości pozwalających na regulację lub kontrolę własności sprężystych tych układów poprzez wprowadzenie nanowarstw w różnych kierunkach krystalograficznych. Co ciekawe, tego rodzaju modyfikacje struktury pozwalają nie tylko na wzmocnienie własności auksetycznych w pewnych kierunkach krystalograficznych, ale również na ich całkowite „usunięcie”, nawet w całej płaszczyźnie krystalograficznej. Podsumowując tę część warto zauważyć:

- Wprowadzenie do kryształu Yukawy nanowarstw zorientowanych w płaszczyźnie krystalograficznej (010) powoduje pojawienie się nowych kierunków auksetycznych w płaszczyźnie nanowarstwy, które w kryształach niezmodyfikowanym charakteryzowały się dodatnim współczynnikiem Poissona.
- Wprowadzenie do kryształu Yukawy nanowarstw zorientowanych w płaszczyźnie krystalograficznej (110) usuwa własności auksetyczne w całej płaszczyźnie  $OXY$ .
- Wprowadzenie do kryształu Yukawy nanowarstw zorientowanych w płaszczyźnie krystalograficznej (111) prowadzi do osłabienia auksetyczności. Natomiast, wprowadzenie w tej samej płaszczyźnie krystalograficznej mono-warstwy cząstek Yukawy w układzie twardych kul powoduje silne wzmocnienie własności auksetyczności badanego kryształu.

Badania kryształów Yukawy z nanokanałami pokazały, że oprócz wcześniej zaobserwowanych możliwości wzmocnienia własności auksetycznych w pewnych kierunkach krystalograficznych w układach z nanowarstwami, istnieje również możliwość wyindukowania własności auksetycznych w całej płaszczyźnie krystalograficznej  $OXY$  poprzez wprowadzenie nanokanału w kierunku [110]. Stanowi to skrajnie odmienny przypadek w stosunku do układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (110), w którym następuje całkowite „usunięcie” własności auksetycznych. Podsumowując część dotyczącą układów z nanokanałami warto podkreślić, że:

- Wprowadzenie do kryształu Yukawy nanokanału w kierunku krystalograficznym [001] prowadzi do wzmocnienia własności auksetycznych badanego układu.
- Wprowadzenie do kryształu Yukawy nanokanału w kierunku krystalograficznym [110] powoduje pojawienia się własności auksetycznych w całej płaszczyźnie  $OXY$  w badanym kryształce.
- Wprowadzenie do kryształu Yukawy nanokanału w kierunku krystalograficznym [111] prowadzi do obniżenia współczynnika Poissona w kierunku  $[110][\bar{1}\bar{1}0]$  do  $\nu_{min} = -0.614(14)$  – najniższego spośród wszystkich badanych układów, i w konsekwencji, do wzmocnienia własności auksetycznych w porównaniu do układu bez modyfikacji strukturalnej.



# Dodatek

Wyrażenie na współczynnik Poissona w dowolnym kierunku krystalograficznym dla kryształu o symetrii jednoskośnej (przypadek ogólny, w sytuacji gdy oś dwukrotna jest zgodna z kierunkiem osi  $z$ )

$$\begin{aligned} \nu(\alpha, \theta, \phi) = & (4(8 \sin^2(\alpha) \cos^4(\phi) \sin^2(\theta)(\cos^2(\theta)(-(S_{11} + S_{33} - S_{55})) - \sin^2(\phi)(2S_{13} + \\ & S_{23}) \sin^2(\theta)) - \sin^2(\alpha) \sin^2(\phi) \sin^2(2\theta)(\cos(2\phi)(2S_{12} - S_{22} + S_{33} - S_{55} + S_{66}) + \\ & 2 \sin(2\phi)(S_{26} - S_{45}) + 2S_{12} + S_{22} + 3S_{33} - 2S_{44} - S_{55} + S_{66}) - \\ & 8 \sin^2(\alpha) \cos^2(\phi)(\sin^4(\phi)(S_{13} + 2S_{23}) \sin^4(\theta) + S_{13} \cos^4(\theta)) - \\ & 8S_{13} \sin^2(\alpha) \cos^6(\phi) \sin^4(\theta) - 2 \sin(2\alpha) \sin^2(\phi) \sin^2(\theta) \cos(\theta)(\cos(2\phi)(3S_{16} - 4S_{26} + \\ & S_{45}) + 3S_{16} - 2S_{26}) + 16 \sin^2(\alpha) \sin(\phi) \cos^3(\phi)(S_{45} - S_{16}) \sin^2(\theta) \cos^2(\theta) - \\ & 2 \sin^2(\alpha) \sin^4(\theta)(4S_{23} \sin^6(\phi) + S_{36} \sin^3(2\phi)) - 8S_{23} \sin^2(\alpha) \sin^2(\phi) \cos^4(\theta) - \\ & 8S_{36} \sin^2(\alpha) \sin(\phi) \cos^5(\phi) \sin^4(\theta) - 8S_{36} \sin^2(\alpha) \sin(\phi) \cos(\phi)(\sin^4(\phi) \sin^4(\theta) + \\ & \cos^4(\theta)) + S_{45} \sin(2\alpha) \sin^2(\phi) \sin(\theta) \sin(2\theta)) + 2 \cos^2(\alpha)(2 \sin^2(\theta)(\cos(4\phi)(S_{11} - \\ & 2S_{12} + S_{22} - S_{66}) + 2 \sin(4\phi)(S_{16} - S_{26})) + 8 \cos(2\phi)(S_{13} - S_{23}) \cos^2(\theta) + \\ & 8S_{36} \sin(2\phi) \cos^2(\theta) + \cos(2\theta)(S_{11} + 6S_{12} - 4S_{13} + S_{22} - 4S_{23} - S_{66}) - S_{11} - 6S_{12} - \\ & 4S_{13} - S_{22} - 4S_{23} + S_{66}) + 32 \sin(\alpha) \cos(\alpha) \cos(\theta)(\cos(\phi) \sin^2(\theta)(\sin(\phi)(-\cos(2\phi)(S_{11} - \\ & 2S_{12} + S_{22} - S_{66}) - S_{11} + S_{22} - S_{44} + S_{55}) + \cos^3(\phi)(S_{16} - S_{45})) + \\ & \cos^2(\theta)(\sin(2\phi)(S_{23} - S_{13}) + S_{36} \cos(2\phi))) ) / ( 16(\sin^4(\theta)(2S_{11} \cos^4(\phi) + S_{12} \sin^2(2\phi) + \\ & 4S_{16} \sin(\phi) \cos^3(\phi) + 2S_{22} \sin^4(\phi) + 4S_{26} \sin^3(\phi) \cos(\phi) + 2S_{66} \sin^2(\phi) \cos^2(\phi)) + \\ & \sin^2(\theta) \cos^2(\theta)(\cos(2\phi)(2S_{13} - 2S_{23} - S_{44} + S_{55}) + 2 \sin(2\phi)(S_{36} + S_{45}) + 2S_{13} + 2S_{23} + \\ & S_{44} + S_{55}) + 2S_{33} \cos^4(\theta)) ) \end{aligned}$$



Wyrażenie na współczynnik Poissona w dowolnym kierunku krystalograficznym dla kryształu o symetrii trygonalnej (przypadek, dla którego postać macierzy podatności sprężystej jest opisana równaniem (4.8))

$$\begin{aligned} \nu(\alpha, \theta, \phi) = & \left( \frac{1}{2} \sin^2(\alpha) \cos(4\theta) ((\cos(4\phi) + 7)(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) + 8 \sin(2\phi)(S_{15} - S_{14})) + 2 \sin(2\alpha) \cos(2\phi) \cos(3\theta) (\sin(2\phi)(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) + 2(S_{14} - S_{15})) + \right. \\ & 2 \sin(2\alpha) \cos(2\phi) \cos(\theta) (\sin(2\phi)(-2S_{11} + 2S_{12} + S_{44}) + 2(3S_{14} + S_{15})) + \\ & \frac{1}{4} ((\cos(2\alpha)(5 \cos(4\phi) + 3) + 3 \cos(4\phi))(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) + 8 \cos(2\alpha) \sin(2\phi)(5S_{14} + S_{15}) - 8 \sin(2\phi)(S_{14} + S_{15}) - 22S_{11} - 106S_{12} + 11S_{44}) + \\ & 4 \cos^2(\alpha) \sin(2\phi) \cos(2\theta) (\sin(2\phi)(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) + 2S_{14}) + \\ & 8 \cos^2(\alpha) \sin(2\theta) (\sin(\phi) + \cos(\phi)) (\sin(2\phi)(S_{14} - S_{15}) - 2S_{14}) - 2 \sin^2(\alpha) (S_{14} - S_{15}) \sin(4\theta) (\sin(\phi) + \sin(3\phi) + \cos(\phi) - \cos(3\phi)) - 2 \sin(2\alpha) \sin(\theta) (\cos(\phi) - \sin(\phi)) (\sin(2\phi)(S_{14} - S_{15}) + 2(3S_{14} + S_{15})) + \sin(2\alpha) (S_{14} - S_{15}) \sin(3\theta) (-\sin(\phi) + 3 \sin(3\phi) + \cos(\phi) + 3 \cos(3\phi)) \left. \right) / ( 4(\sin^4(\theta)(\cos(4\phi)(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) + 8S_{15} \sin(2\phi) + 6S_{11} + 2S_{12} + S_{44}) + 2 \sin^2(2\theta)(S_{14} \sin(2\phi) + 2S_{12} + S_{44}) - 8 \sin^3(\theta) \cos(\theta) (\sin(\phi) + \cos(\phi)) (\sin(2\phi)(S_{15} - S_{14}) - 2S_{15}) + 16S_{15} \sin(\theta) \cos^3(\theta) (\sin(\phi) + \cos(\phi)) + 8S_{11} \cos^4(\theta)) ) \end{aligned}$$

Wyrażenie na współczynnik Poissona w dowolnym kierunku krystalograficznym dla kryształu o symetrii tetragonalnej (przypadek, dla którego postać macierzy podatności sprężystej jest opisana równaniem (5.2))

$$\begin{aligned} \nu(\alpha, \theta, \phi) = & (2 \sin^2(\alpha) \cos(4\theta) (\cos(4\phi)(2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) + 6S_{11} + 2S_{12} - 16S_{13} + 8S_{33} - 8S_{44} + S_{66}) - 8 \cos^2(\alpha) \cos(2\theta) (\cos(4\phi)(2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) - 2S_{11} - 6S_{12} + 8S_{13} + S_{66}) + 4 \sin(2\alpha) \sin(4\phi) \cos(\theta) (-2S_{11} + 2S_{12} + S_{66}) + \\ & 4 \sin(2\alpha) \sin(4\phi) \cos(3\theta) (2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) + (5 \cos(2\alpha) + 3) \cos(4\phi) (2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) + \cos(2\alpha) (-2S_{11} - 22S_{12} + 16S_{13} + 8S_{33} - 8S_{44} + 5S_{66}) - 2(7S_{11} + 13S_{12} + 40S_{13} + 4S_{33} - 4S_{44}) + 3S_{66} \left. \right) / ( 16(\sin^4(\theta)(\cos(4\phi)(2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) + 6S_{11} + 2S_{12} + S_{66}) + 2(2S_{13} + S_{44}) \sin^2(2\theta) + 8S_{33} \cos^4(\theta)) ) \end{aligned}$$

# Bibliografia

- [1] F. C. Williams and T. Kilburn. Electronic digital computers. *Nature*, 162:487–487, 1948.
- [2] G. E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics Magazine*, 38, 1965.
- [3] N. Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44:335–341, 1949.
- [4] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. *Journal of Chemical Physics*, 31:459–466, 1959.
- [5] E. L. Wilson and R. E. Nickell. Application of the finite element method to heat conduction analysis. *Nuclear Engineering and Design*, 4:276, 1966.
- [6] P. J. Rossky, J. D. Doll, and H. L. Friedman. Brownian dynamics as smart monte carlo simulation. *Journal of Chemical Physics*, 69:4628–4633, 1978.
- [7] W. G. Hoover and F. H. Ree. Melting transition and communal entropy for hard spheres. *Journal of Chemical Physics*, 49:3609, 1968.
- [8] J. Mackerle. Smart materials and structures - a finite-element approach. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 6:293–334, 1998.
- [9] J. Mackerle. Finite element analysis and simulation of polymers. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 11:707–744, 2003.
- [10] P. Xie and R. Zhang. *J. Mater. Chem.*, 15:2529–2550, 2005.
- [11] Y. Song, W. Wei, and X. Qu. Colorimetric biosensing using smart materials. *Adv. Mater.*, 23(37):4215–36, 2011.

- 
- [12] Y. Liu, H. Du, L. Liu, and J. Leng. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review. *Smart Mater. Struct.*, 23:023001, 2014.
- [13] K. E. Evans. Auxetic polymers: a new range of materials. *Endeavour*, 15:170–174, 1991.
- [14] K. E. Evans, M. A. Nkansah, I. J. Hutchinson, and S. C. Rogers. Molecular network design. *Nature*, 353:124–124, 1991.
- [15] R. S. Lakes. Foam structures with a negative poisson’s ratio. *Science*, 238:551, 1987.
- [16] R. F. Almgren. An isotropic three-dimensional structure with poisson’s ratio =-1. *Journal of Elasticity*, 15:427–430, 1985.
- [17] K. W. Wojciechowski. Two-dimensional isotropic system with a negative poisson ratio. *Physics Letters A*, 137:60–64, 1989.
- [18] L.D. Landau and E.M. Lifshits. *Theory of Elasticity, third edition*. Pergamon Press, Oxford, 1993.
- [19] Q. Liu. *Defence Science and Technology Organisation*, DSTO-GD-0472, 2006.
- [20] Auxetic fabric technology development for military protective clothing. *Touchstone Research Laboratory, Ltd.*, Navy STTR FY2012.A, 2012.
- [21] Q. Liu F. Medda, L. Cocconcelli. *Final Report For Global Composites Group*, pages 1–31, 2010.
- [22] D. Zhang B. Zhu L. Chen J. Hong Y. Ma, F. Scarpa. A nonlinear auxetic structural vibration damper with metal rubber particles. *Smart Materials and Structures*, 22:084012, 2013.
- [23] T. C. Lim. *Auxetic Materials and Structures*. Springer, Singapore, 2015.
- [24] K. L. Alderson, A. Alderson, and K. W. Wojciechowski. *Phys. Status Solidi B*, 248:28–29, 2011.
- [25] R. Gatt, J. N. Grima, J. W. Narojczyk, and K. W. Wojciechowski. *Phys. Status Solidi B*, 249:1313–1314, 2012.

- 
- [26] K. W. Wojciechowski, J. N. Grima, K. L. Alderson, and J. Rybicki. Auxetics in smart systems and structures. *Phys. Status Solidi B*, 250:1959–1962, 2013.
- [27] K. L. Alderson, A. Alderson, J. N. Grima, and K. W. Wojciechowski. *Phys. Status Solidi B*, 251:263–266, 2014.
- [28] K. W. Wojciechowski, F. Scarpa, J. N. Grima, and A. Alderson. Auxetics in smart systems and structures. *Phys. Status Solidi B*, 252:1421–1425, 2015.
- [29] K. W. Wojciechowski, F. Scarpa, J. N. Grima, and A. Alderson. Auxetics and other systems of “negative” characteristics (Preface). *Phys. Status Solidi B*, 253:1241–1242, 2016.
- [30] K. W. Wojciechowski, F. Scarpa, J. N. Grima, and A. Alderson. Auxetics and other systems of anomalous characteristics (Preface). *Phys. Status Solidi B*, 254:1770266, 2017.
- [31] K. W. Wojciechowski. Constant thermodynamic tension monte carlo studies of elastic properties of a two-dimensional system of hard cyclic hexamers. *Molecular Physics*, 61:1247–1258, 1987.
- [32] K. W. Wojciechowski and K. V. Tretiakov. Computer simulations of elastic constants without calculating derivatives of the interaction potential. *Computational Methods in Science and Technology*, 8:84–92, 2002.
- [33] K. W. Wojciechowski, K. V. Tretiakov, and M. Kowalik. Elastic properties of dense solid phases of cyclic pentamers and heptamers in two dimensions. *Physical Review E*, 67:036121, 2003.
- [34] K. V. Tretiakov and K. W. Wojciechowski. Elastic properties of soft sphere crystal from monte carlo simulations. *J Phys Chem B*, 112:1699–1705, 2008.
- [35] K. V. Tretiakov. Negative poisson’s ratio of two-dimensional hard cyclic tetramers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355:1435, 2009.
- [36] K. V. Tretiakov and K. W. Wojciechowski. Elastic properties of fcc crystals of polydisperse soft spheres. *Physica Status Solidi B*, 250:2020–2029, 2013.
- [37] K. V. Tretiakov and K. W. Wojciechowski. Partially auxetic behavior in fcc crystals of hard-core repulsive yukawa particles. *Physica Status Solidi B*, 251:383–387, 2014.

- 
- [38] K. W. Wojciechowski. Negative poisson ratios at negative pressures. *Molecular Physics Reports*, 10:129–136, 1995.
- [39] M. C. Rechtsman, F. H. Stillinger, and S. Torquato. Negative poisson’s ratio materials via isotropic interactions. *Physical Review Letters*, 101:085501, 2008.
- [40] R. H. Baughman. Auxetic materials: avoiding the shrink. *Nature*, 425:667, 2003.
- [41] A.V. Krasavin V.V. Krasavin. Auxetic properties of cubic metal single crystals. *Physica Status Solidi B*, 251:2314–2320, 2014.
- [42] Y. Wang and Y. Ding. Mechanical and electronic properties of stoichiometric silicene and germanene oxides from first-principles. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 7:410–413, 2013.
- [43] J. N. Grima, C. Zerafa, and J. P. Brincat. Development of novel poly (phenylacetylene) network polymers and their mechanical behaviour. *Physica Status Solidi B*, 251:375–382, 2014.
- [44] L. Mizzi, K. M. Azzopardi, D. Attard, J. N. Grima, and R. Gatt. Auxetic metamaterials exhibiting giant negative poisson’s ratios. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 9:425–430, 2015.
- [45] J. Aw, H. Zhao, A. Norbury, L. Li, G. Rothwell, and J. Ren. Effects of poisson’s ratio on the deformation of thin membrane structures under indentation. *Physica Status Solidi B*, 252:1526–1532, 2015.
- [46] A. Slann, W. White, F. Scarpa, K. Boba, and I. Farrow. Cellular plates with auxetic rectangular perforations. *Physica Status Solidi B*, 252:1533–1539, 2015.
- [47] T. Strek, H. Jopek, and M. Nienartowicz. Dynamic response of sandwich panels with auxetic cores. *Physica Status Solidi B*, 252:1540–1550, 2015.
- [48] X. Hou and H. Hu. A novel 3d composite structure with tunable poisson’s ratio and stiffness. *Physica Status Solidi B*, 252:1565–1574, 2015.
- [49] R. H. Baughman, J-M. Shacklette, A. A. Zakhidov, and S. Stafstrom. Negative poisson’s ratios as a common feature of cubic metals. *Nature*, 392:362, 1998.

- [50] K. E. Evans and K. L. Alderson. Auxetic materials: Functional materials and structures from lateral thinking! *Advanced Materials*, 12:617–628, 2000.
- [51] A. Yeganeh-Haeri, D. J. Weidner, and J. B. Parise. Elasticity of  $\alpha$ -cristobalite: A silicon dioxide with a negative poisson's ratio. *Science*, 257:650–652, 1992.
- [52] C. He, P. Liu, and A. C. Griffin. Toward negative poisson ratio polymers through molecular design. *Macromolecules*, 31:3145–3147, 1998.
- [53] C. He, P. Liu, P. J. McMullan, and A. C. Griffin. Toward molecular auxetics: Main chain liquid crystalline polymers consisting of laterally attached para-quaterphenyls. *Physica Status Solidi B*, 242:576–584, 2005.
- [54] B. D. Caddock and K. E. Evans. Microporous materials with negative poisson's ratios. i. microstructure and mechanical properties. *Journal of Physics D. Applied Physics*, 22:1877–1882, 1989.
- [55] A. D. Lantada, A. D. Romero, M. Schwentenwein, C. Jellinek, and J. Homa. Lithography-based ceramic manufacture (lcm) of auxetic structures: present capabilities and challenges. *Smart Materials and Structures*, 25:054015, 2016.
- [56] F. El Azhar, M. Baus, and J.-P. Ryckaert. Line of triple points for the hard-core yukawa model: A computer simulation study. *Journal of Chemical Physics*, 112:5121, 2000.
- [57] A.-P. Hynninen and M. Dijkstra. Phase diagrams of hard-core repulsive yukawa particles. *Physical Review E*, 68:021407, 2003.
- [58] C. P. Royall, M. E. Leunissen, A. P. Hynninen, M. Dijkstra, and A. van Blaaderen. Re-entrant melting and freezing in a model system of charged colloids. *J. Chem. Phys.*, 124:244706, 2006.
- [59] R. Ruel A. van Blaaderen and P. Wiltzius. Template-directed colloidal crystallization. *Nature*, 385:321–324, 1997.
- [60] D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chem. Rev.*, 110:389–458, 2010.

- 
- [61] J. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. Froufe-Pérez, A. Blanco, and C. López. Self-assembled photonic structures. *Adv. Mater.*, 23:30–69, 2011.
- [62] V. L. Alexeev, D. N. Finegold, and S. A. Asher. Photonic crystal glucose-sensing material for noninvasive monitoring of glucose in tear fluid. *Clin. Chem.*, 50:2353–2360, 2004.
- [63] J.-L. Ruan, C. Chen, J.-H. Shen, X.-L. Zhao, S.-H. Qian, and Z.-G. Zhu. A gelled colloidal crystal attached lens for noninvasive continuous monitoring of tear glucose. *Polymers*, 9:125, 2017.
- [64] S.-E. Phan, W. B. Russel, Z. Cheng, J. Zhu, P. M. Chaikin, J. H. Dunsmuir, and R. H. Ottewill. Phase transition, equation of state, and limiting shear viscosities of hard sphere dispersions. *Physical Review E*, 54:6633, 1996.
- [65] S. E. Phan, W. B. Russel, J. X. Zhu, and P. M. Chaikin. Effects of polydispersity on hard sphere crystals. *Journal of Chemical Physics*, 108:9789, 1998.
- [66] J. Colombo and M. Dijkstra. Effect of quenched size polydispersity on the fluid-solid transition in charged colloidal suspensions. *Journal of Chemical Physics*, 134:154504, 2011.
- [67] M. N. van der Linden, A. van Blaaderen, and M. Dijkstra. Effect of size polydispersity on the crystal-fluid and crystal-glass transition in hard-core repulsive yukawa systems. *Journal Of Chemical Physics*, 138:114903, 2013.
- [68] R. M. Jones. *Mechanics of composite materials Second Edition*. Taylor & Francis, 1999.
- [69] T. W. Barbee Jr. *MRS Bulletin*, 15:17–18, 1990.
- [70] R. Roy, R. A. Roy, and D. M. Roy. Alternative perspectives on "quasi-crystallinity": Non-uniformity and nanocomposites. *Material Letters*, 4:323–328, 1986.
- [71] J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces, 2nd ed.* Academic, New York, 1991.
- [72] H. Yukawa. On the interaction of elementary particles. *Physico-Mathematical Society of Japan*, 17, 1935.

- [73] M. Kappl H. J. Butt, K. Graf. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2003.
- [74] K. V. Tretiakov and K. W. Wojciechowski. Elasticity of two-dimensional crystals of polydisperse hard disks near close packing: Surprising behavior of the poisson's ratio. *J. Chem. Phys.*, 136:204506, 2012.
- [75] F. J. Nye. *Physical Properties of Crystals Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford, Calderon Press, 1957.
- [76] D. C. Wallace. *Thermodynamics of Crystals*. Wiley, New York, 1972.
- [77] J. H. Weiner. *Statistical Mechanics of Elasticity*. Wiley, New York, 1983.
- [78] D. N. Zubarijew. *Termodynamika Statystyczna*. PWN, Warszawa, 1974.
- [79] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. 2nd edition*. Elsevier, 2001.
- [80] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52:7182–7190, 1981.
- [81] M. Parrinello and A. Rahman. Strain fluctuations and elastic constants. *Journal of Chemical Physics*, 76:2662–2666, 1982.
- [82] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon, Oxford, 1987.
- [83] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21:1087, 1953.
- [84] S. P. Tokmakova. Stereographic projections of poisson's ratio in auxetic crystals. *Physica Status Solidi B*, 242:721–729, 2005.
- [85] K. W. Wojciechowski. Poisson's ratio of anisotropic systems. *Computational Methods in Science and Technology*, 11:73–79, 2005.
- [86] P. M. Pięłowski, J. W. Narojczyk, K. W. Wojciechowski, and K. V. Tretiakov. Auxeticity enhancement due to size polydispersity fcc crystals of hard-core repulsive yukawa particles. *Soft Matter*, 13:7916–7921, 2017.



- [87] A. C. Brańka, D. M. Heyes, and K. W. Wojciechowski. Auxeticity of cubic materials. *Phys. Status Solidi B*, 246:2063–2071, 2009.
- [88] A. C. Brańka, D. M. Heyes, and K. W. Wojciechowski. Auxeticity of cubic materials under pressure. *Phys. Status Solidi B*, 248:96–104, 2011.
- [89] P. M. Piękowski, J. W. Narojczyk, A. A. Poźniak, K. W. Wojciechowski, and K. V. Tretiakov. Auxeticity of yukawa systems with nanolayers in the (111) crystallographic plane. *Materials*, 10:1338, 2017.
- [90] K. V. Tretiakov and K. W. Wojciechowski. Elastic properties of the degenerate crystalline phase of two-dimensional hard dimers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352:4221–4228, 2005.
- [91] K. W. Wojciechowski, K. V. Tretiakov, A. C. Brańka, and M. Kowalik. Elastic properties of two-dimensional hard disks in the close-packing limit. *Journal of Chemical Physics*, 119:939–946, 2003.
- [92] J. W. Narojczyk, P. M. Piękowski, K. W. Wojciechowski, and K. V. Tretiakov. Elastic properties of mono- and polydisperse two-dimensional crystals of hard-core repulsive yukawa particles. *Physica Status Solidi B*, 252:1508–1513, 2015.
- [93] R. Asgari, B. Davoudi, and B. Tanatar. Hard-core yukawa model for two-dimensional charge-stabilized colloids. *Physical Review E*, 64:41406, 2001.
- [94] K. V. Tretiakov, P. M. Piękowski, K. Hyżorek, and K. W. Wojciechowski. Enhanced auxeticity in yukawa systems due to introduction of nanochannels in [001]-direction. *Smart Materials and Structures*, 25:054007, 2016.
- [95] P. M. Piękowski, K. W. Wojciechowski, and K. V. Tretiakov. Partial auxeticity induced by nanoslits in the yukawa crystal. *Physica Status Solidi RRL*, 10:566–569, 2016.
- [96] C. Kittel. *Wstęp do fizyki ciała stałego*. PWN, Warszawa, 1999.

# Spis tablic

4.1	Zestawienie parametrów badanych układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (010). $n$ jest liczbą komórek elementarnych sieci FCC w kierunkach $x, y, z$ . $N$ jest całkowita liczbą cząstek w układzie. $N_{HS}$ jest liczbą twardych kul tworzących nanowarstwę. $c$ jest koncentracją cząstek tworzących nanowarstwę. . . . .	56
4.2	Zestawienie parametrów badanych układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie krystalograficznej (110). . . . .	62
4.3	Zestawienie parametrów badanych układów Yukawy z nanowarstwami w płaszczyźnie (111). Każda struktura opierała się na sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej (FCC), której komórka elementarna zawiera cztery atomy. $n$ jest liczbą komórek elementarnych, które mieszczą się na długość krawędzi sześcianu tworzącego badany układ. $N = 4n^3$ jest liczbą cząsteczek w układzie. $N_{HS}$ jest liczbą cząstek w nanowarstwie. $c$ oznacza koncentrację cząstek tworzących nanowarstwę w układzie. $\rho = N/V$ jest gęstością układu. $n_Y$ jest liczbą monowarstw cząstek Yukawy tworzących nanowarstwę. $n_{HS}$ jest liczbą monowarstw twardych kul tworzących nanowarstwę. W kolumnie opisu znajdują się skróty wskazujące krotność nanowarstwy, które są używane na rysunkach i w tekście, w odniesieniu do badanych układów. . . . .	70
5.1	Zestawienie parametrów badanych układów z nanokanałami w kierunku [001]. . . . .	82
5.2	Zestawienie parametrów badanych układów z nanokanałami w kierunku [110]. . . . .	88
5.3	Zestawienie parametrów badanych układów z nanokanałami w kierunku [111]	95



# Spis rysunków

- 1.1 Izotropowe ciało stałe: a) – o współczynniku Poissona  $\nu = 0.5$ , b) – o współczynniku Poissona  $\nu = -1$  (idealny auksetyk). Szary, półprzezroczysty sześciąt reprezentuje stan ciała przed odkształceniem, zielony prostopadłościan reprezentuje stan ciała po odkształceniu. Czerwone strzałki wskazują kierunek przyłożonych naprężeń, w tym przypadku kierunek ściskania. . . . . 14
- 2.1 a) Jony ekranujące pole elektryczne centralnego kationu. Kation koloidu (czerwona, duża cząstka) o ładunku  $ze = 145e$  i średnicy  $\sigma = 60\text{nm}$  otoczony znacznie mniejszymi, jednowartościowymi anionami (niebieskie) i kationami (czerwone) pochodzącymi z roztworu elektrolitu. Średnice jonów ekranujących, zostały znacząco zwiększone dla poprawienia estetyki rysunku. b) Rozkład potencjału elektrostatycznego i stężenia jonów w pobliżu pojedynczego kationu koloidu. . . . . 19
- 2.2 Chwilowy stan pudła symulacyjnego rozpiętego na wektorach  $h_x, h_y, h_z$  jest opisany 6 składowymi symetrycznej macierzy pudła  $\mathbf{h}$ . (2.47) . . . . . 29
- 2.3 Układ współrzędnych z zaznaczonymi kierunkami  $\hat{\mathbf{n}}$  i  $\hat{\mathbf{m}}$ , oraz przedstawiający definicję kąta  $\alpha$ . . . . . 31
- 2.4 Zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych: a) [100], b) [110] i c) [111] w funkcji kąta  $\alpha$ , dla monodispersyjnego kryształu Yukawy ( $\kappa\sigma = 10, \beta\epsilon = 20, p^* = 100$ ). . . . . 34

- 2.5 Współczynnik Poissona monodispersyjnego układu Yukawy we wszystkich kierunkach krystalograficznych ( $p^* = 100$ ,  $\beta\epsilon = 20$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ): a) uśredniony współczynnik Poissona (2.71); b) uśredniony dodatni współczynnik Poissona (2.72); c) wartość bezwzględna uśrednionego ujemnego współczynnika Poissona (2.73); d) maksymalny dodatni współczynnik Poissona (2.74); e) wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona (2.75). . . . . 34
- 2.6 (a) Zależność współczynnik Poissona idealnego auksetyka od kąta  $\alpha$ . (b) Współczynnik Poissona idealnego auksetyka we wszystkich kierunkach krystalograficznych. (c) Współczynnik Poissona w funkcji kąta  $\alpha$  badanego układu. Zaciemniony obszar reprezentuje średni ujemny współczynnik Poissona badanego układu (2.73). (d) Reprezentacja własności auksetycznych monodispersyjnego układu Yukawy (przy  $p^* = 100$ ,  $\beta\epsilon = 20$  i  $\kappa\sigma = 10$ ) we współrzędnych sferycznych. Powierzchnia składa się z punktów utworzonych przez  $\bar{\nu}_-(\theta, \phi)$ , gdzie  $\theta$  i  $\phi$  definiują kierunek przyłożonego naprężenia  $\hat{\mathbf{n}}$ . (e) Sfera o objętości równej objętości figury widocznej na Rys. 2.6d [86]. 37
- 3.1 Zależności modułów objętościowego  $B^*$  (a), postaciowego  $\mu^*$  (b) i współczynnika Poissona  $\nu$  (c) od odwrotności liczby cząstek dla dwuwymiarowego układu Yukawy ( $p^* = 30$ ,  $\beta\epsilon = 20$  i  $\kappa\sigma = 10$ ). Proste reprezentują funkcje liniowe dopasowane do punktów pomiarowych przy pomocy metody najmniejszych kwadratów. Niepewności względne estymacji parametrów dopasowania są rzędu procentów dla współczynnika nachylenia i poniżej promila, dla wyrazu wolnego funkcji liniowej [92]. . . . . 41
- 3.2 Właściwości termodynamiczne dwuwymiarowego układu z potencjałem Yukawy dla  $\beta\epsilon = 20$ . a) ciśnienie  $p^*$ , b) moduł objętościowy  $B^*$ , c) moduł postaciowy  $\mu^*$  i d) współczynnik Poissona  $\nu$  w funkcji gęstości dla trzech wybranych wartości długości ekranowania. Niepewności pomiarowe są mniejsze niż symbole, użyte do zaznaczania punktów pomiarowych [92]. . . . . 42
- 3.3 Równanie stanu dwuwymiarowego polidispersyjnego układu Yukawy dla  $\beta\epsilon = 20$ : a)  $\kappa\sigma = 5$ , b)  $\kappa\sigma = 10$ , c)  $\kappa\sigma = 20$  [92]. . . . . 42
- 3.4 a) moduł objętościowy, b) moduł postaciowy, c) współczynnik Poissona polidispersyjnych układów Yukawy w funkcji parametru polidispersji dla  $p^* = 30$ ,  $\beta\epsilon = 20$  i trzech różnych wartości długości ekranowania [92]. . . . 43

- 3.5 Zależność współczynnika Poissona w kierunku  $([110][\bar{1}\bar{1}0])$  od  $r_{cut}$  (Rysunek a). Poziomymi liniami oznaczono rezultaty otrzymane dla  $r_{cut} = 2.5\sigma$ . Rysunek b reprezentuje potencjał parowy dla dwóch cząstek referencyjnych o średnicach  $\sigma$  dla trzech potencjałów kontaktowych cząstek Yukawy i dla największej długości ekranowania rozważanej w tej pracy [86]. . . . . 45
- 3.6 Współczynnik Poissona w kierunku krystalograficznym  $[110][\bar{1}\bar{1}0]$  kryształów Yukawy monodispersyjnego i o dwóch polidispersjach ( $\delta = 2\%$  i  $\delta = 5\%$ ) w funkcji odwrotności liczby cząstek ( $1/N$ ) dla  $p^* = 50$ ,  $\beta\epsilon = 20$ ,  $\kappa\sigma = 10$  [86]. . . . . 46
- 3.7 Moduły sprężystości dla kryształów Yukawy o różnych wartościach długości ekranowania i potencjału kontaktowego w funkcji polidispersji dla  $p^* = 60$ : a) moduł objętościowy, b) moduł postaciowy  $\mu_1^*$ , c) moduł postaciowy  $\mu_2^*$  [86]. 47
- 3.8 Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych dla kryształów Yukawy o różnych wartościach długości ekranowania i potencjału kontaktowego w funkcji polidispersji dla  $p^* = 60$  [86]. . . . . 48
- 3.9 Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych w układzie Yukawy dla  $\beta\epsilon = 20$ ,  $\kappa\sigma = 10$  o polidispersjach:  $\delta = 0.00$ ,  $\delta = 0.05$ ,  $\delta = 0.07$  [86]. . . . . 48
- 3.10 Współczynnik Poissona w funkcji kierunku odpowiedzi opisanego kątem  $\alpha$  dla następujących parametrów  $\beta\epsilon = 20$ ,  $\kappa\sigma = 10$  potencjału Yukawy ( $\alpha_1 = 1.47961$ ,  $\alpha_2 = 2.27738$ ) [86]. . . . . 49
- 3.11 Wartość bezwzględna średniego ujemnego współczynnika Poissona dla wszystkich kierunków krystalograficznych dla monodispersyjnego kryształu Yukawy ( $\delta = 0$ ) i polidispersyjnych kryształów Yukawy ze współczynnikami polidispersji  $\delta = 0.05$  i  $\delta = 0.07$  [86]. . . . . 50
- 3.12 (a) Stopień auksetyczności jako funkcja parametru polidispersji. (b) Współczynnik wzmocnienia auksetyczności jako funkcja parametru polidispersji [86]. . . . . 51

- 4.1 Przykładowe superkomórki elementarne kryształu Yukawy z nanowarstwą z monowarstwy twardych kul. Superkomórki składają się z  $N = 864$  cząstek i zawierają nanowarstwy w orientacji (010) (a,d), (110) (b,e) i (111) (c,f). Zielonym kolorem oznaczono cząstki Yukawy, a czerwonym kolorem – twarde kule. Na rysunkach (d-f) cząstki Yukawy zmniejszono, aby uwidocznić strukturę nanowarstwy. . . . . 54
- 4.2 Przykładowe struktury z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (111) o jednakowej koncentracji  $c = 50\%$ . a) układ z dwuwarstwą cząstek Yukawy (2Y), b) układ z trójwarstwą cząstek Yukawy (3Y). . . . . 54
- 4.3 Diagonalne składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Wynik przebiegu symulacji kryształu składającego się z  $N = 256$  cząstek ze szczeliną w orientacji (010), dla następujących parametrów  $c = 12.5\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$  [95]. . . . . 57
- 4.4 Składowe podatności sprężystych w funkcji koncentracji dla układów z nanowarstwami w orientacji (010) i parametrów  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  oraz  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 57
- 4.5 Zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych ([100], [110] i [111]) od kąta  $\alpha$  dla układów Yukawy z nanowarstwami prostopadłymi do kierunku [010] o różnych rozmiarach (będących zwielokrotnieniem superkomórki elementarnej) lecz takich samych koncentracjach ( $c = 12.5\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ ). . . . . 58
- 4.6 Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych, oraz ekstremalne współczynniki Poissona, w funkcji koncentracji  $c$ , dla układów Yukawy z monowarstwami twardych kul zorientowanymi w płaszczyźnie krystalograficznej (010), dla parametrów  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 59
- 4.7 Wartości maksymalne dodatnie (a-d) i wartości bezwzględne minimalnych ujemnych (e-h) współczynników Poissona w układach z nanowarstwami w orientacji (010) o parametrach  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 61
- 4.8 Stopień auksetyczności w funkcji koncentracji dla układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie krystalograficznej (010).  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 61

- 4.9 Składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Układ z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie krystalograficznej (110).  $N = 256$ ,  $c = 12.5\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 63
- 4.10 Podatności sprężyste kryształów Yukawy z nanowarstwami w orientacji (110) w funkcji koncentracji dla następujących parametrów  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 63
- 4.11 Zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych ([100], [110] i [111]) od kąta  $\alpha$  dla układów Yukawy z nanowarstwami prostopadłymi do kierunku [110] o różnych rozmiarach (będących zwielokrotnieniem superkomórki elementarnej) lecz takich samych koncentracjach ( $c = 12.5\%$ ). . . . . 65
- 4.12 Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych oraz ekstremalne współczynniki Poissona w funkcji koncentracji  $c$  dla układów Yukawy z monowarstwami twardych kul w orientacji (110). . . . . 66
- 4.13 Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych w układach z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (110) dla  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i  $\beta\epsilon = 20$ . . . . 67
- 4.14 Stopień auksetyczności w funkcji koncentracji dla układu z nanowarstwą zorientowaną w płaszczyźnie (110). . . . . 67
- 4.15 Typowe struktury badanych kryształów z nanowarstwami równoległymi do płaszczyzny krystalograficznej (111). Cząstki Yukawy oznaczono kolorem zielonym, a twarde kule zaznaczono kolorem czerwonym. (a) Układ z nanowarstwami składającymi się z monowarstwy twardych kul może być również postrzegany jako wielowarstwowy układ Yukawy. Ten układ jest oznaczony w tekście jako 1HS lub 5Y, (b) układ z nanowarstwami składającymi się z podwójnej warstwy twardych kul, (c) układ z nanowarstwami składającymi się z czterech warstw twardych kul, (d) układ z nanowarstwami składającymi się z pojedynczej warstwy cząstek oddziałujących potencjałem Yukawy. Wszystkie badane układy opisano w tabeli 4.3. . . . . 69
- 4.16 Składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo opisujące układ z nanowarstwą zorientowaną w płaszczyźnie (111).  $N = 256$ ,  $c = 25\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 69



- 4.17 Układ Yukawy z nanowarstwą leżącą w płaszczyźnie (111): a) układ przed obrotem, b) układ po obrocie opisanym macierzą  $\mathbf{R}$ . . . . . 71
- 4.18 Składowe podatności sprężystych w funkcji koncentracji dla układów z nanowarstwami zorientowanymi w płaszczyźnie (111) i parametrów  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . Kolorami oznaczono poszczególne typy nanowarstw. . . . . 73
- 4.19 Zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych od kąta  $\alpha$  dla układów o różnych rozmiarach i kształtach z nanowarstwą w leżącą w płaszczyźnie krystalograficznej (111). Układy z monowarstwą twardych kul mają tę samą koncentrację ( $c = 25\%$ ). . . . . 74
- 4.20 Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych, oraz ekstremalne współczynniki Poissona, w funkcji koncentracji  $c$ , dla układów Yukawy z mono- i wielowarstwami twardych kul w orientacji (111).  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 75
- 4.21 Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych w układach z nanowarstwami w orientacji (111) w postaci wielowarstwy cząstek Yukawy (2Y-5Y). . . . . 77
- 4.22 Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych w układach z nanowarstwami w orientacji (111) w postaci monowarstwy cząstek Yukawy (1Y). . . . . 77
- 4.23 Stopień auksetyczności układów z nanowarstwami w płaszczyźnie (111) w funkcji koncentracji.  $\chi = 0$  odpowiada przypadkowi układu nieauksetycznego. Linie narysowano, aby ułatwić obserwację wykresu. . . . . 78
- 5.1 (a) Schemat tworzenia nanokanału. Cząstki, których środki znajdują się we wnętrzu walca o danym promieniu i określonym kierunku, są zastępowane cząstkami twardymi. (b) Przykładowy, ciasno upakowany kryształ z nanokanałem w kierunku krystalograficznym [001] (rzut z góry). Twarde sfery są zaznaczone kolorem czerwonym, a cząstki Yukawy kolorem zielonym. (c) Ten sam układ w rzucie perspektywnym. Cząstki Yukawy zostały pomniejszone, aby uwidocznić strukturę nanokanału. . . . . 82
- 5.2 Przykłady badanych kryształów Yukawy z nanokanałami w kierunkach krystalograficznych: a) [001], b) [110], c) [111]. . . . . 82

- 5.3 Diagonalne składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Wynik przebiegu symulacji kryształu składającego się  $N = 256$  cząstek z nanokanałem w kierunku [001].  $c = 7.8125\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 83
- 5.4 Składowe podatności sprężystych w funkcji koncentracji układów z nanokanałami w kierunku [001] dla  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 84
- 5.5 Zależności współczynnika Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych ([100], [110] i [111]) od kąta  $\alpha$  dla układów Yukawy z nanokanałami w orientacji [001]. Zestawienie dla układów o różnych rozmiarach, powstałych przez zwielokrotnienie superkomórki elementarnej dla następujących parametrów:  $c = 5\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$  [94]. . . . . 84
- 5.6 Układy Yukawy z nanokanałami w kierunku [001]. Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych: a) [100], b) [001], c) [110], d) [101], e) [111]. f) ekstremalne wartości współczynnika Poissona. . . . . 86
- 5.7 Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych dla układów Yukawy z nanokanałami w kierunku [001] i koncentracji  $c = 7.81\%$ , dla różnych wartości długości ekranowania  $\kappa\sigma = 17$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\kappa\sigma = 8$ . . . . . 87
- 5.8 Stopień auksetyczności w funkcji koncentracji dla układów Yukawy z nanokanałami w kierunku [001] i dla różnych wartości długości ekranowania. . . . . 88
- 5.9 Przykładowa struktura kryształu Yukawy z nanokanałami w kierunku [110]. a) rzut na płaszczyznę prostopadłą do osi kanału, b) rzut perspektywiczny, w którym zmniejszono cząstki Yukawy aby lepiej zobrazować cząstki nanokanału. . . . . 89
- 5.10 Składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Wynik przebiegu symulacji kryształu składającego się  $N = 256$  cząstek z nanokanałem w kierunku [110].  $c = 3.125\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 89
- 5.11 Składowe podatności sprężystych w funkcji koncentracji dla układów z nanokanałami w kierunku [110] i  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  i  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 90
- 5.12 Zależności współczynnika Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych ([100], [110] i [111]) od kąta  $\alpha$  dla układów z kanałami w kierunku [110] i  $c = 3.125\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 8$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 91

- 5.13 Kryształy Yukawy z nanokanałami w kierunku [110]. Zależności współczynników Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych od koncentracji: a) [100], b) [001], c) [110], d) [101], e) [1 $\bar{1}$ 0], f) [111], g) [1 $\bar{1}$ 1], h) ekstremalne. 93
- 5.14 Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych dla układów Yukawy z nanokanałami w kierunku [110] i koncentracji  $c = 3.125\%$ , dla różnych wartości długości ekranowania  $\kappa\sigma = 17$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\kappa\sigma = 8$ . . . . . 94
- 5.15 Zależności współczynnika Poissona w płaszczyźnie  $OXY$  układu Yukawy „czystego” i z nanokanałem w kierunku [110] ( $c = 3.125\%$ ,  $\kappa\sigma = 8$ ) od kąta  $\phi$  przy  $\alpha = 0$  i  $\theta = \pi/2$ . . . . . 94
- 5.16 Stopień auksetyczności w funkcji koncentracji dla kryształów z nanokanałami w kierunku [110]. . . . . 95
- 5.17 Przykładowa struktura kryształu Yukawy z nanokanałami w kierunku [111]: a) rzut na płaszczyznę prostopadłą do osi kanału, b) rzut perspektywiczny. Cząstki Yukawy zmniejszono aby lepiej zobrazować cząstki nanokanału. . . 96
- 5.18 Składowe macierzy pudła symulacyjnego w kolejnych cyklach Monte Carlo. Wynik przebiegu symulacji kryształu składającego się  $N = 256$  cząstek z nanokanałami w kierunku [111].  $c = 10.94\%$ ,  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\beta\epsilon = 20$ . . 97
- 5.19 Składowe podatności sprężystych w funkcji koncentracji dla układów z nanokanałami w kierunku [111] i  $p^* = 100$ ,  $\kappa\sigma = 10$  oraz  $\beta\epsilon = 20$ . . . . . 97
- 5.20 Kryształy Yukawy z nanokanałami w kierunku [111]. Współczynniki Poissona w głównych kierunkach krystalograficznych w funkcji koncentracji: a) [100], b) [110], c) [1 $\bar{1}$ 0], d) [111], e) [11 $\bar{1}$ ], f) ekstremalne. . . . . 99
- 5.21 Wartość bezwzględna minimalnego ujemnego współczynnika Poissona we wszystkich kierunkach krystalograficznych dla układów Yukawy z nanokanałami w kierunku [111] i koncentracji  $c = 7\%$ , dla różnych wartości długości ekranowania  $\kappa\sigma = 17$ ,  $\kappa\sigma = 10$ ,  $\kappa\sigma = 8$ . . . . . 100
- 5.22 Stopień auksetyczności w funkcji koncentracji dla układów z nanokanałami w kierunku [111]. Zależności dla różnych wartości długości ekranowania. . . 100