

Entropy

程序简介

程序原理

程序运行方式

Windows环境

交互模式(默认)

文件模式

获取帮助信息

linux环境

交互模式(默认)

文件模式

获取帮助信息

“mat.in”文件介绍

Entropy

程序简介

本程序采用python3编写，具体用到的第三方库有numpy, scipy, pandas。如有问题，及时联系J.Pei(J.Pei@foxmail.com)。

本程序源代码托管在github上面，如需要查看最新版本程序，请移步至: <https://github.com/13skeleton/config-entropy>.

程序原理

2.2 构型熵的计算

热力学上，熵代表了体系混乱和无序的程度，它由构型熵和运动熵（包括固体振动熵、磁熵等）构成，构型熵是由材料各组元不同组合方式引起的，所以可以通过组成或化学式计算构型熵。构型熵又称混合熵，可以表示多种原子混合后产生的多余的熵，一般记为 ΔS_{mix} ，本文只考虑了构型熵部分，所以将构型熵简单记为 S 。按照玻尔兹曼方程， S 和微观组态数 W_m （这里指只由组元组合方式引起的部分），以及玻尔兹曼常数 k 关系如下^[68]：

$$S = k \ln W_m \quad (2-1)$$

假设固溶体 AB 中 A 和 B 完全随机混合， A 和 B 原子数量分别是 N_A 和 N_B ，则固溶体微观组态数 W_m ：

$$W_m = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (2-2)$$

当 N 取值很大，可利用Stirling公式计算阶乘的对数：

$$\ln(N!) = N \ln N - N \quad (2-3)$$

宏观固溶体中格点数量巨大，所以满足Stirling公式，因此可以得到：

$$\begin{aligned}
S &= k[(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B] \\
&= k \left(N_A \ln \frac{N_A + N_B}{N_A} + N_B \ln \frac{N_A + N_B}{N_B} \right) \\
&= -R \frac{N_A + N_B}{N_A^0} (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\
&= -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{2-4}
\end{aligned}$$

其中 R 是摩尔气体常数 (取 $8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)，通常可以用作构型熵的单位， $k = \frac{R}{N_A^0}$ ； N_A^0 是阿伏伽德罗常数 ($6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$)； $n = \frac{N_A + N_B}{N_A^0}$ 是摩尔数 (单位 mol)， x_A 和 x_B 分别是 A 和 B 组分含量， $n=1$ 时代表单位摩尔量。当组元数更多，且具有不等价位置时，构型熵的计算推导类似，最终形式为：

$$S = -R \sum_j n^j \sum_i x_i^j \ln x_i^j \tag{2-5}$$

j 代表不同位置， n^j 代表 j 位置的原子总摩尔数； x_i^j 是 j 位置上 i 原子数占的比例。在钙钛矿构型 (ABO_3) 压电陶瓷中计算构型熵时，A 位和 B 位格点，以及 O 位置不等价，所以构型熵可以写成^[69]：

$$S = -R \left[\left(\sum_a^{n_a} x_a \ln x_a \right)_{\text{A-site}} + \left(\sum_b^{n_b} x_b \ln x_b \right)_{\text{B-site}} + 3 \left(\sum_o^{n_o} x_o \ln x_o \right)_{\text{O-site}} \right] \tag{2-6}$$

2.3 铅基压电陶瓷的构型熵和压电系数

表 2.1 收集了 47 个成分陶瓷的构型熵 S (由成分计算)、压电系数 d_{33} 和居里温度 T_c 数据。由于此处统计的铅基体系，只有 B 位置的元素有区别，所以根据式 2-6，构型熵计算式可以简化为：

$$S_{\text{Pb}} = -R \left(\sum_b^{n_b} x_b \ln x_b \right)_{\text{B-site}} \tag{2-7}$$

表 2.1 组成在准同型相界的铅基压电陶瓷的构型熵、压电常数与居里温度

序号	Materialsystem	S/R	$d_{33}(\text{pC/N})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	ref
1	0.5PYN-0.5PT	1.040	505	371	[70]
2	0.52PLN-0.48PT	1.053	350	375	[71]
3	0.7PMN-0.3PT	1.056	669	139	[9]
4	0.67PMN-0.33PT	1.061	505	165	[72]
5	0.64PMN-0.36PT	1.063	625	171	[73]
6	0.64PNN-0.36PT	1.063	410	90	[74]
7	0.3PbSnO3-0.245PZ-0.445PT	1.064	450	273	[75]
8	0.13PLuN-0.40PT-0.47PZ	1.077	239	372	[76]
9	0.63PIN-0.37PT	1.096	435	320	[77]

程序运行方式

Windows环境

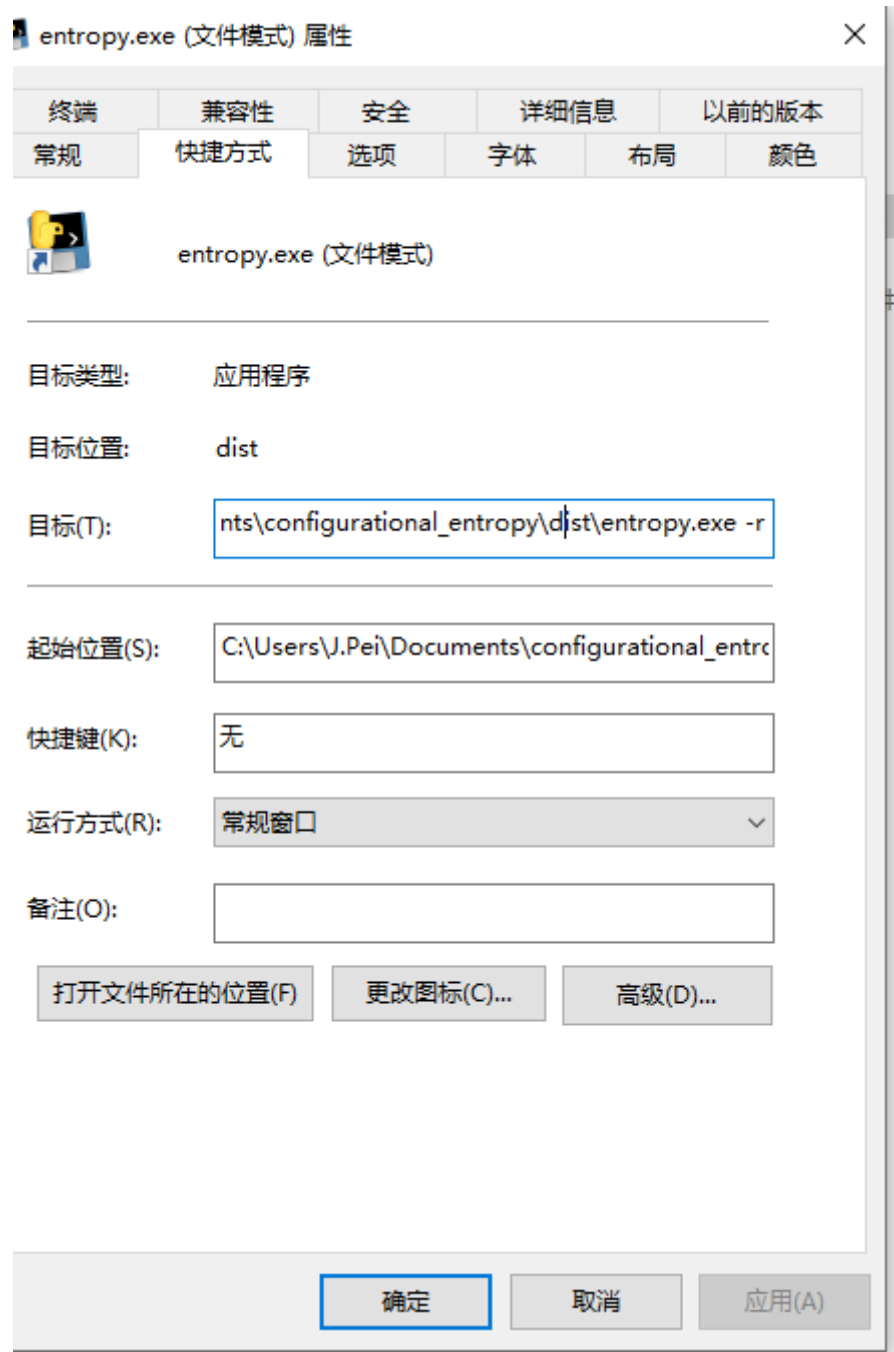
交互模式(默认)

- 单击“entropy.exe”，即可自动运行

根据程序，回答几个问题，即可计算出构型熵

文件模式

- 右击“entropy.exe”，创建快捷方式
- 右击“entropy.exe”的快捷方式，选择属性，在目标栏最后加入 -r，如下图所示。



- 准备好“mat.in”文件
- 双击“entropy.exe”快捷方式

只有首次运行需要创建快捷方式，后续运行程序直接双击快捷方式即可。

获取帮助信息

```
entropy.exe -h
```

linux环境

交互模式(默认)

```
entropy_linux -i
```

其中 `-i` 可省略。

文件模式

1. 在当前文件夹下准备“mat.in”文件
2. 运行以下命令

```
entropy_linux -r
```

其中 `-r` 表示启用文件模式，不可省略。

获取帮助信息

```
entropy_linux -h
```

“mat.in”文件介绍

mat.in 文件如下:

```
Yb Nb Ti #位置1存在的化学元素
0.25 0.25 0.5 #三种元素的摩尔量

Pb #位置2存在的化学元素
1 #对应元素的摩尔量

0 #位置3存在的化学元素
3 # 对应元素的摩尔量
```

1. 行首加入“#”，表示注释，信息不录入程序中
2. 空行不录入程序中
3. 摩尔量，元素符号之间用空格隔开