

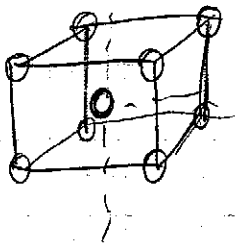
# ROZTWORY 2017

2018

07.12.17 Zajęcia #1

Zadanie #1: Struktury bcc, fcc,  
B2, L10, L12

BCC



$$NN: (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \quad 8$$

16 NN? Licba powłoki  
z powłokami:

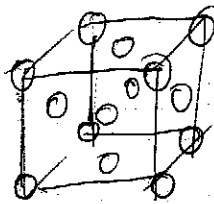
$$\begin{bmatrix} \pm & \pm & \pm \end{bmatrix}$$

=> tyle klatek,  
ile niesymetrycznych  
wartości

$$NNN: (1, 0, 0) = 6$$

$$3NN: (1, 1, 0) \quad 3 \cdot 4 = 12$$

FCC



$$NN: (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \quad 3 \cdot 4 = 12$$

$$NNN: (1, 0, 0) = 6$$

$$3NN: (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = 3 \cdot 8 = 24$$

Jesli struktura kubowna

~~to jest~~ to jakie  
wzrostu mogą spełniać  
liczy sześcianów?

min: 6 (100) 'NN BCC  
 max: 48 (3/2, 1, 1/2) FCC

Średnia odległość pomiędzy atomami metalu krystalizującego w danej strukturze jest stałą (promień metaliczny; ang. metallic radius)

=> Atomic radii of the elements "WIKIPEDIA"

Struktury prostokątne prymitywne można

zakończyć:

=> ~~prymitywne~~ krystaliczna struktura WIKIPEDIA

Przykład metaliczny ≠ przykład atomowy (odległość między - no, baradnie; zewnętrzna powłoka elektronowa)

	radius	lc	calc rad
Fe	BCC	126	234.65
Ni	FCC	125	244.4
Al	FCC	143	285.4
pl	FCC	175	308.4

Na BCC 186

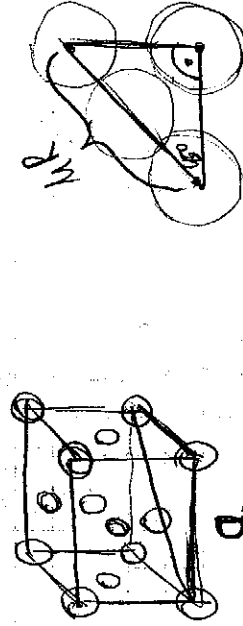
(wysokie metale  
 odtalnie krystalizują  
 w BCC)

Zadania:

- 1) Radius PG
- 2) Latt. const. Na
- 3) NiAl 2.8g <sup>lc</sup> => jaki średni promień; względem cytygu Ni/Al

Rozwiązania:

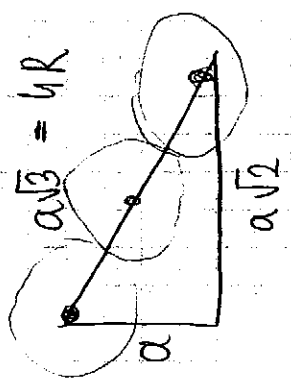
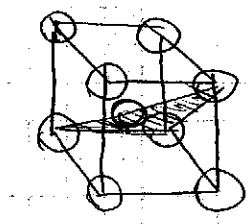
1) PG FCC



$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2} R \approx 2.83 R$$

$$R = 175.04 \text{ pm}$$

2) Na BCC



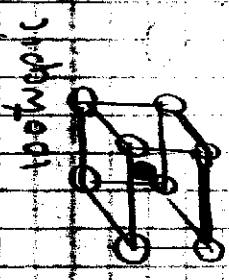
$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} R = 2.31 R = \boxed{4.3 \text{ \AA}}$$

3)

$$R = \frac{a}{2.31} = \frac{2.89}{2.31} = 1.251 \text{ \AA}$$

Nadstruktury

B2



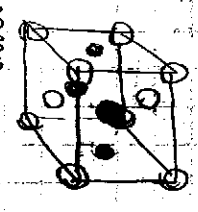
Ni 124 pm

Al 143 pm

...  
Cd 125 pm

L10

anotropie



Ti 147 pm

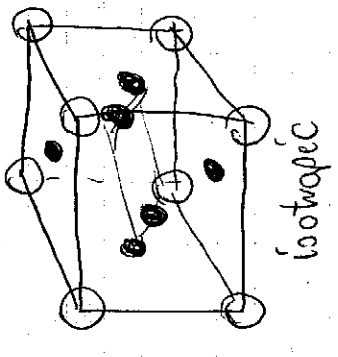
Al 143 pm

Fe 206 pm

...  
Cd 138 pm

... ale

Ni<sub>3</sub>Al



Model Isinga  $\Rightarrow$  wprowadzenie termodynamiczne

Energia swobodna jako potencjał termodynamiczny.

$$F = U - TS$$

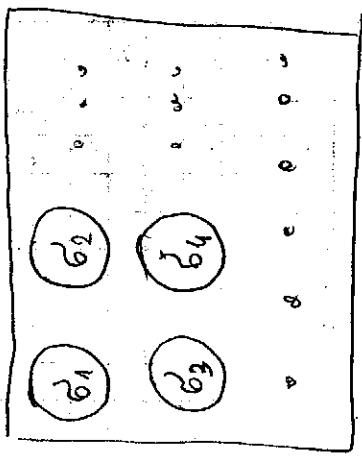
, gdzie  $U$  oraz  $S$  zależą od wartości prawdopodobieństwa występowania stanów

$$U = f(\epsilon_i, \dots, p(\epsilon_i), \dots) = \sum_i \epsilon_i p(\epsilon_i)$$

$$S = f(\{p(\epsilon_i)\}) = -k_B \sum_i p(\epsilon_i) \ln p(\epsilon_i)$$

$T$  = temperatura - parametr integrujący

Przestrzeń konfiguracyjna (przestrzeń fazowa)



$N_{el}$  stanów w stopie

$$g_i = \{A, B, \dots\}$$

$$N_s \text{ (sites)}$$

• bez węzłów stechiometrii (pomijając symetrię etc.)

$$N(s) = N_{el}^{N_s}$$

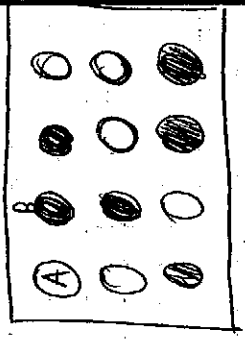
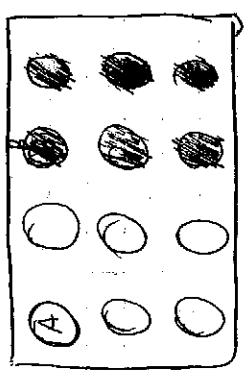
• Zastępując statą węzła stanów (wzrost kombinacji)

$$N(s) = \frac{N_s!}{N_A! N_B! \dots}$$

\* W potencjałe termodynamiczną dla układu otwartego obserwujemy procesy uwzględniające potencjały chemiczne, które tutaj dla wygodny dominują

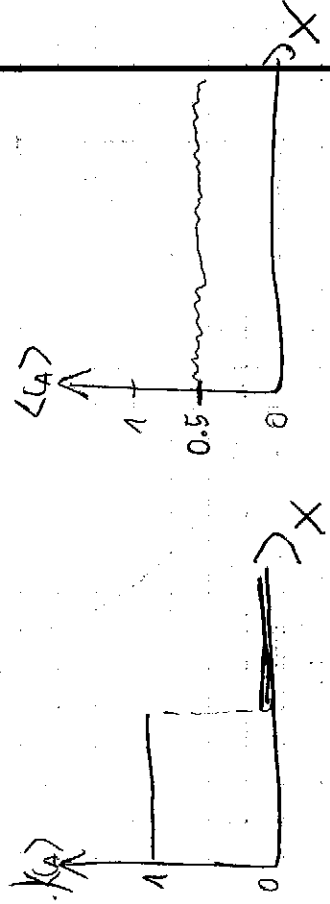
Roztwór idealny:  $el = \{A, B\}$

$$F_{conf} = -T S_{conf} \quad (U=0 \text{ dla każdego } g_i)$$



$$E_{nom-misc} = E_{misc}$$

etc.  $\langle g_i \rangle$



$$S_{conf} = ?$$

$$S_{conf} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

$$1/N(s)$$

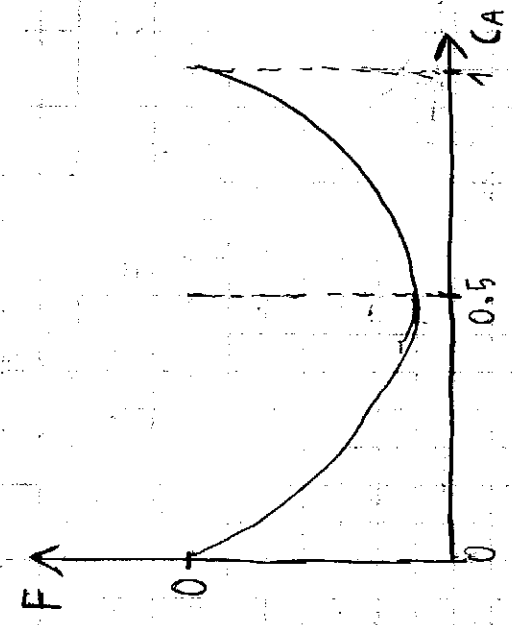
$$= -k_B \ln \frac{1}{N(s)} = k_B \ln N(s)$$

$misc. = miscibility - miscelation$

$$\ln N! = N \ln N - N + \text{const}$$

... zadane obliczenia ...

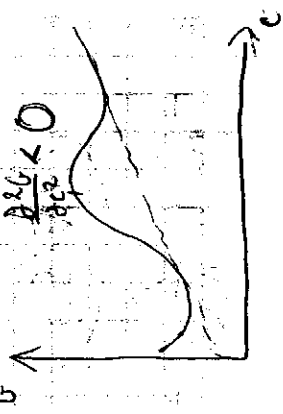
$$F = T \cdot (e^{\ln(c)} + (1-c) \ln(1-c))$$



Wykres włożyły w całej chudebnie :  
dostanata miłość, wrok separacji  
frazowej, przypomnienie

Przypomnienie

$$\frac{d^2G}{d\epsilon^2} > 0$$



# MODEL ISINGA

$$E_{\text{conf}} = \sum_{i,j} z_i z_j q$$

Q - numer - 3

~~Wiederholung~~  $W_{ij}^Q$  - linke par  $i \leftrightarrow j$  w  $Q$ -te  
strefle koordynacyjnej; górze  $i, j$  - wokoło

$V_{ij}^Q$  - potęgą Jąginga oddziaływania atomów  $i$  oraz  $j$  w  $Q$ -tej strefie koordynacyjnej;

Nie ma analizy tego warstwowości dla 3-lem !

PRZYKŁAD

Układ dwuszkłowy; zewnętrzny:

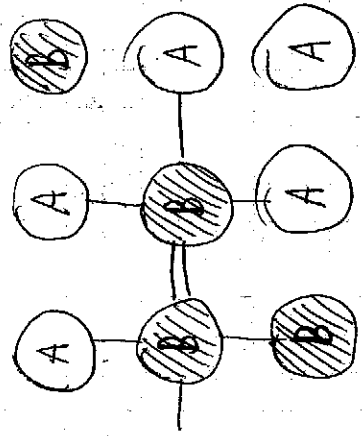
$$V_{AA}, V_{BB}, V_{AB}, N_A, N_B, N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}, N_S, Z$$

(conscience do 1-22, twenty coordination)

**Z** - liabe koordināta)

Do roman' ulagayen zmieme do diodniy

~~Waw~~ wawatafaC wyant idea.



$$2N_{BB} + N_{AB} = N_B z$$

$$2N_{AA} + N_{AB} = N_A z$$

Final result

$$E_{conf}(N_A, N_{AA}) = N_{AA} V_{AA} + (N_A z - 2N_{AA}) V_{AB} + \left(\frac{N_A z}{2} - N_{AA}\right) V_{BB}$$

Problem:  $GL(N_A, N_{AA})$ ?

Nierozwiązywalny!

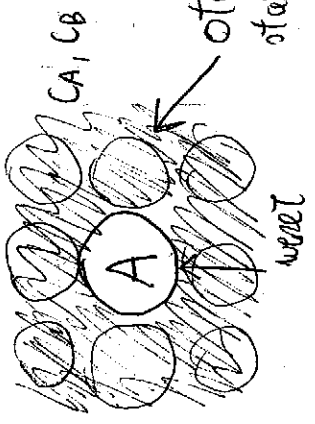
Trzeba stosować metody numeryczne (przybliżone)

- Monte Carlo - temat ćwiczeń
- itd. (na wykładzie)

# Przybliżenie Bragga-Williamsa (B-W)

"Przybliżenie zwrotnego rebaru CVM"

CVM - Cluster Variation Method  $\Rightarrow$  wykład



otoczenie jako uśredniona statystyczna, jednorodna zupa;  
prawdopodobieństwo par zdefiniowanych przez stopień globalne składowe

$$N_{AA} = z N_A \cdot C_A / 2$$

$$N_{AB} = z N_A \cdot C_B = N_B \cdot C_A$$

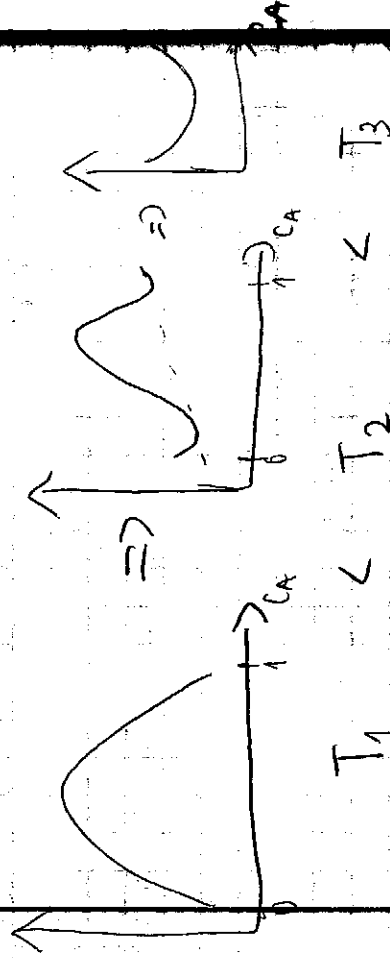
$$N_{BB} = z N_B \cdot C_B / 2$$

$$\begin{aligned} \frac{E_{conf}}{N} &= E_{conf}(C_A) = z \frac{C_A^2}{2} V_{AA} + \left(z C_A - \frac{C_A^2}{2}\right) V_{AB} \\ &+ \left(\frac{z}{2} - C_A z + z \frac{C_A^2}{2}\right) V_{BB} = \\ &= z \left(\frac{C_A^2}{2} V_{AA} + (1 - C_A) C_A V_{AB} + \frac{(1 - C_A)^2}{2} V_{BB}\right) \end{aligned}$$

Jesli energia jest funkcja stopienia, to wszystkie mikrostany o danym CA og rownie prawdopodobne  $\Rightarrow$  roztrząs idealny!

$$\frac{F_{BW}}{N} = f_{BW} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \in \{A,B\}} c_i c_j V_{ij} + T k_B \sum_i c_i \ln c_i$$

Przybliżenie BW pozwala tworzyć diagramy fazy



Wprowadzając grupy wartości równowagowych w sieci można badać przy pomocy BW uporządkowanie atomowe i przemiany porządek - nieporządek

Skrajny przypadek: układ równowagi, z każdą wartością spracowanego stopienia

Uporządkowanie  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$

Zadanie: Porównać energię struktury B2 w przybliżeniu B-W z strukturą nieporządkowaną.