

Výpočty termodynamických funkcí z prvních principů (ab-initio)

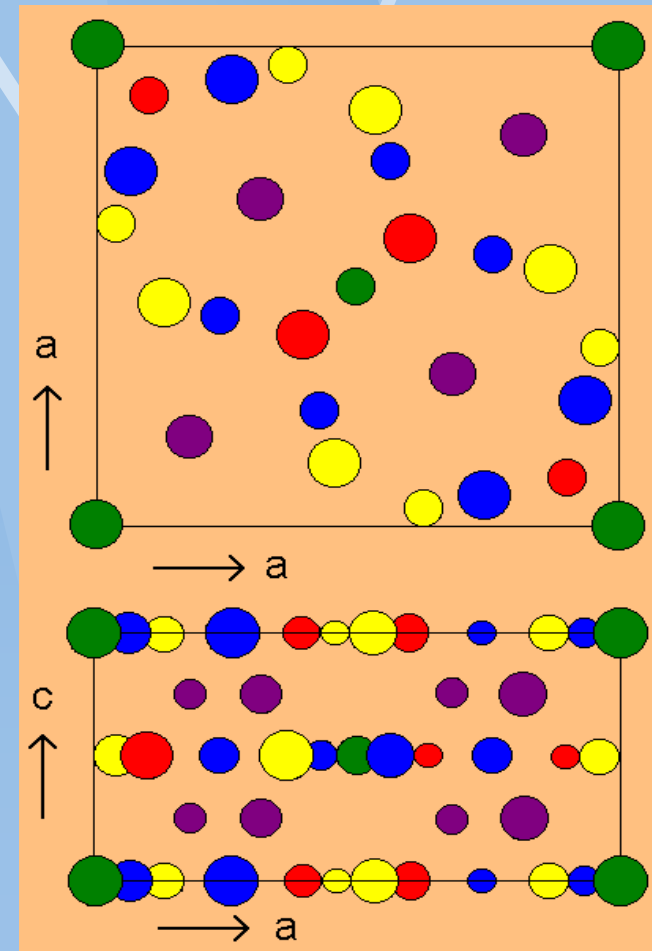
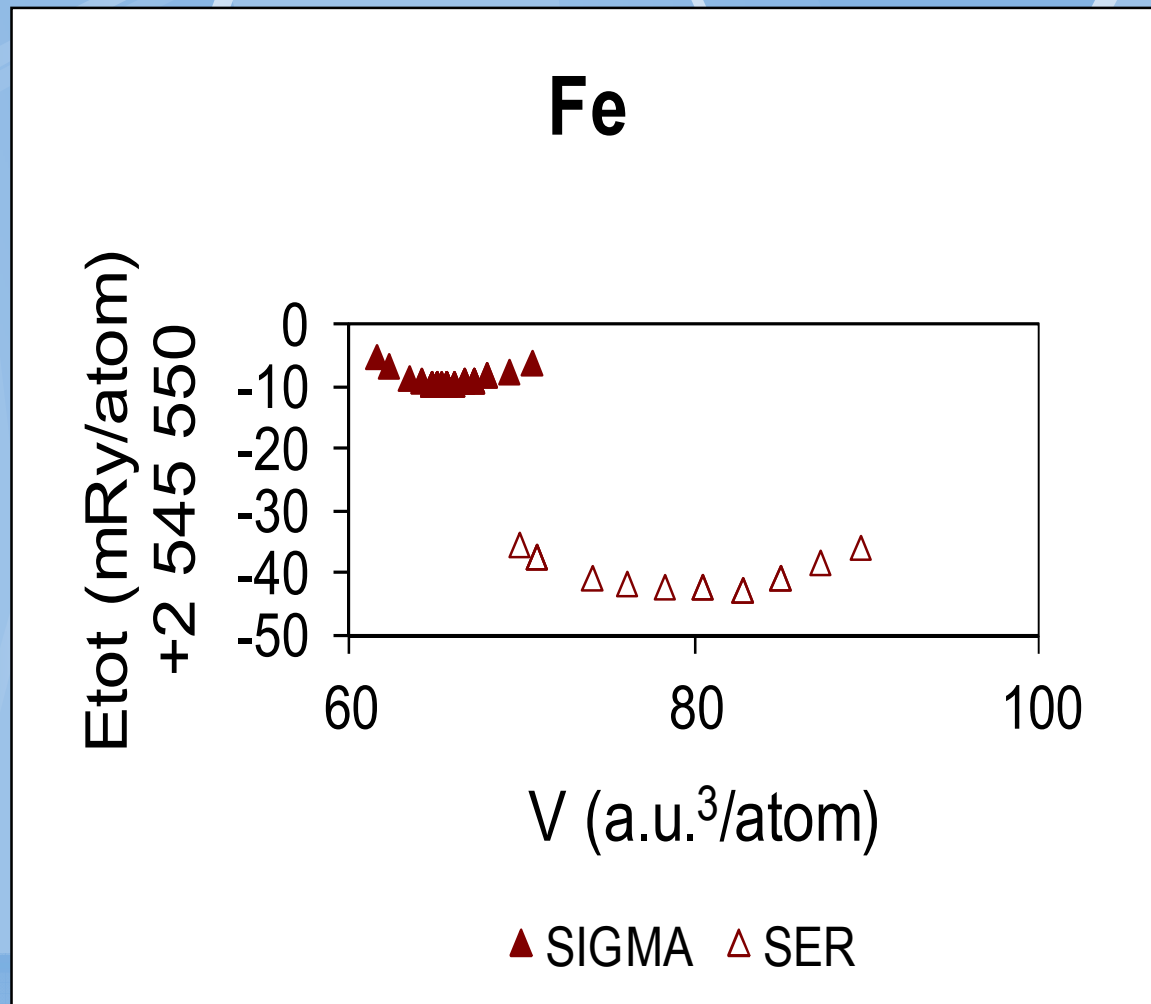
Pro libovolnou kryst. Mřížku čistého prvku se strukturou fáze f a mřížkovými parametry a^i lze pro molární vnitřní energii při 0K! psát

(1)

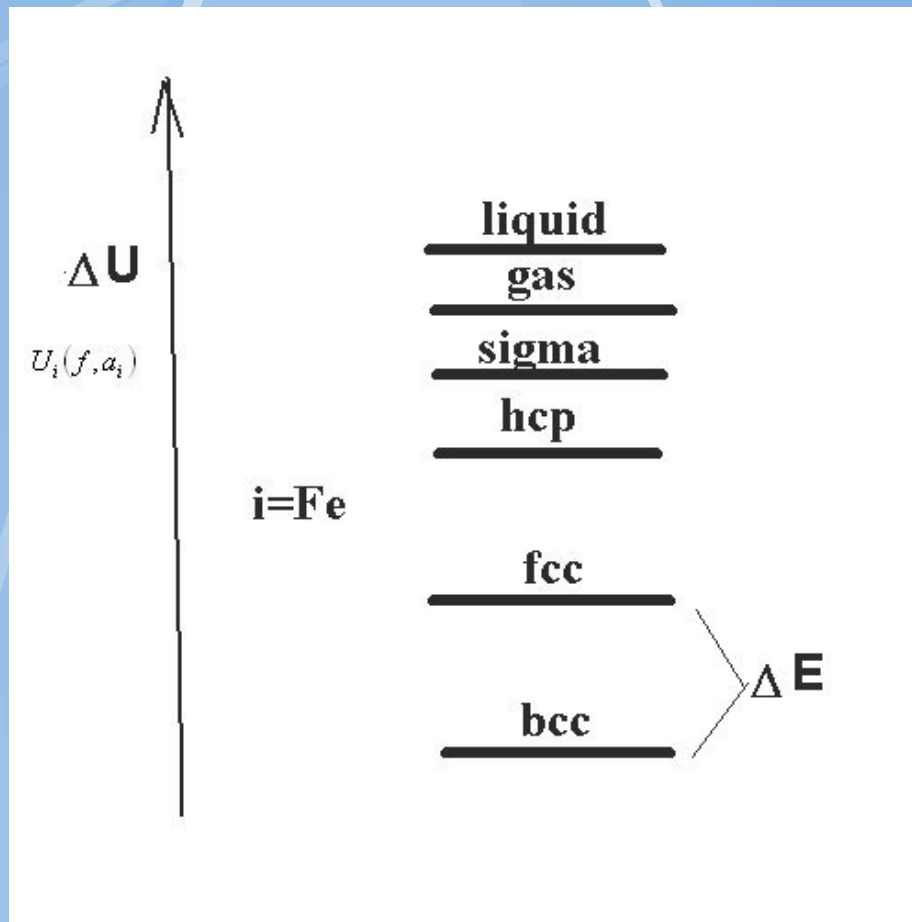
$U_i(f, a_i) = U_i(\text{jádra}) + U_i(\text{elektr. str.}) + U_i(\text{konst.})$, E_i^f je energie elektronové struktury získatelná z ab-initio výpočtů, často označovaná jako E_{tot}

(při výpočtu neuvažujeme kinetickou energii jader (termální pohyb), proto vypočtené hodnoty platí pro 0K).

Objemová relaxace



Energie mřížkových struktur po objemové relaxaci



Nejstabilnější (při 0K) je
pro Fe struktura bcc.

Posouzení fázové stability dvousložkové směsi

Vůči standardní fázové struktuře:

$$\Delta G^{f-SER} = G^f - G^{SER} = (H^f - TS^f) - (H^{SER} - TS^{SER}) = \Delta H^{f-SER} - TS^{f-SER}$$

kde:

$$\Delta H^{f-SER} = \Delta H^{f-SER}(0K) + \int_0^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H^{f-SER}(0K) = \Delta U^{f-SER}(0K) = E^f(0K) - E^{SER}(0K) = \Delta E^{f-SER}(0K)$$

Co je třeba zjistit:

$\Delta E^{f-SER}(0K)$.. je absolutně nejvyšším členem a lze spočítat ab-inicio

$\int_0^T \Delta C_p dT$...zanedbáme

S^{f-SER} nutno nastavit na experiment pomocí parametrů L^i_f použitého termodynamického modelu.

Metody pro výpočet $\Delta E^{f-SER}(0K)$

- Full potential linearized augmented plane waves (FLAPW):
 - nonspherical potential - E of different structures
- Linear muffin-tin orbitals method (LMTO)
 - in atomic sphere approximation (ASA)
 - spherical potential - E of one structure

(Prof. Vřešťál, J. Houserová, ...)

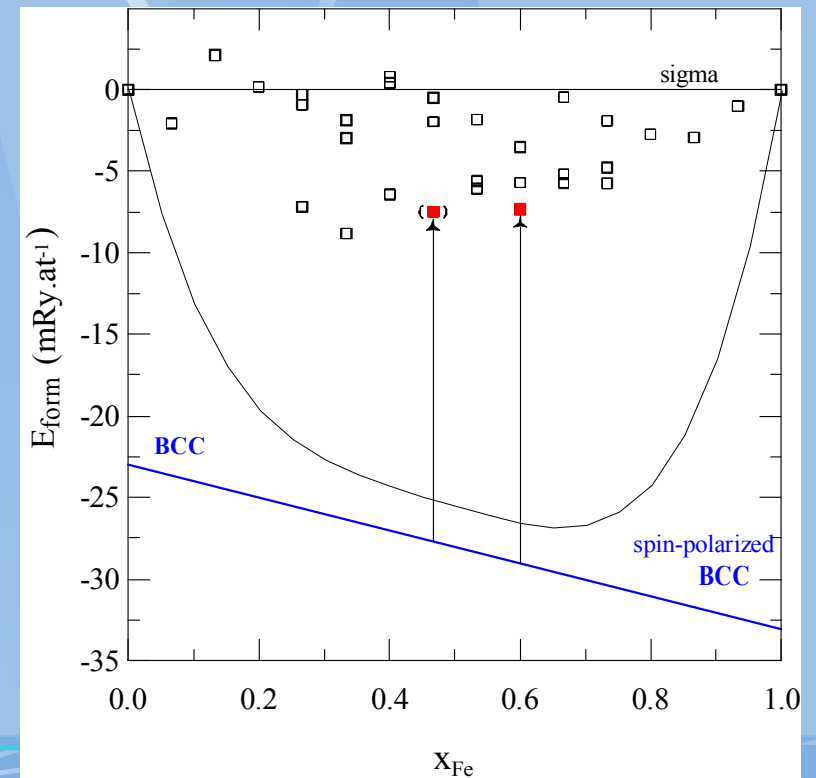


Fig. 2a. CrFe system: Enthalpy of formation of sigma phase with respect to SER standard state.

Diskuse

The image features a solid blue background with several white, semi-transparent lines crisscrossing across it. At the bottom of the image, there is a horizontal line above a grid pattern. The word "Diskuse" is centered in the upper half of the image in a dark grey, sans-serif font.