

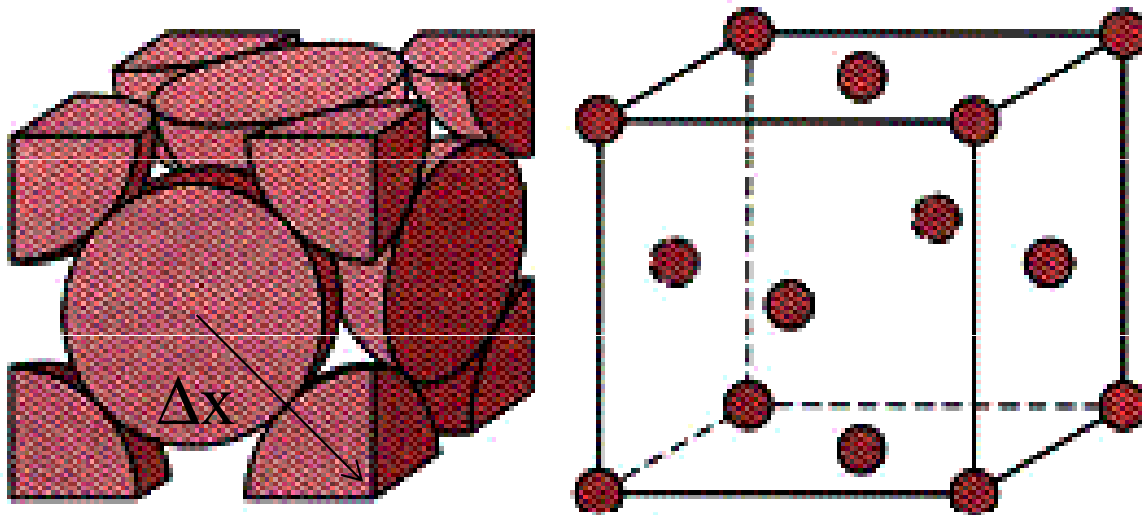
# Výpočty termodynamických funkcí z prvních principů (ab-initio)

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

$$U_i(f, a_i) = U_i(\text{jádra}) + U_i(\text{pot.en.}) + U_i(\text{kin.en.}) + \dots + E_i^f = U_i(\text{konst.}) + E_i^f \quad (1)$$

kde  $U_i(\text{konst.})$  se pro chemické a fázové změny nemění,  $E_i^f$  je energie elektronové struktury získatelná z ab-initio výpočtů, často označovaná jako  $E_{\text{tot}}$  (při výpočtu neuvažujeme kinetickou energii jader (termální pohyb), proto vypočtené hodnoty platí pro 0K).

# Variace vzdáleností a Objemová relaxace

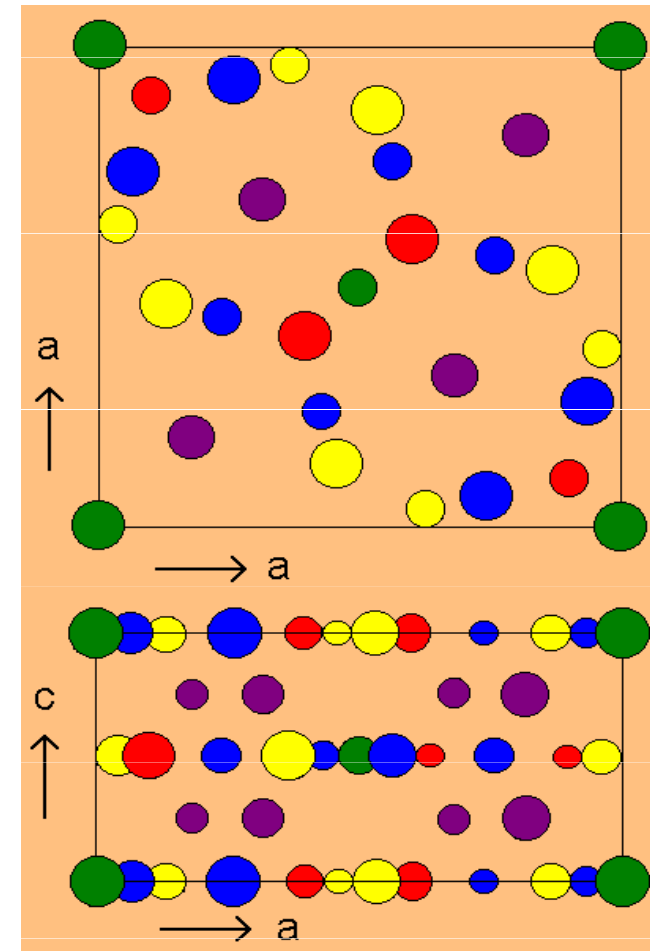
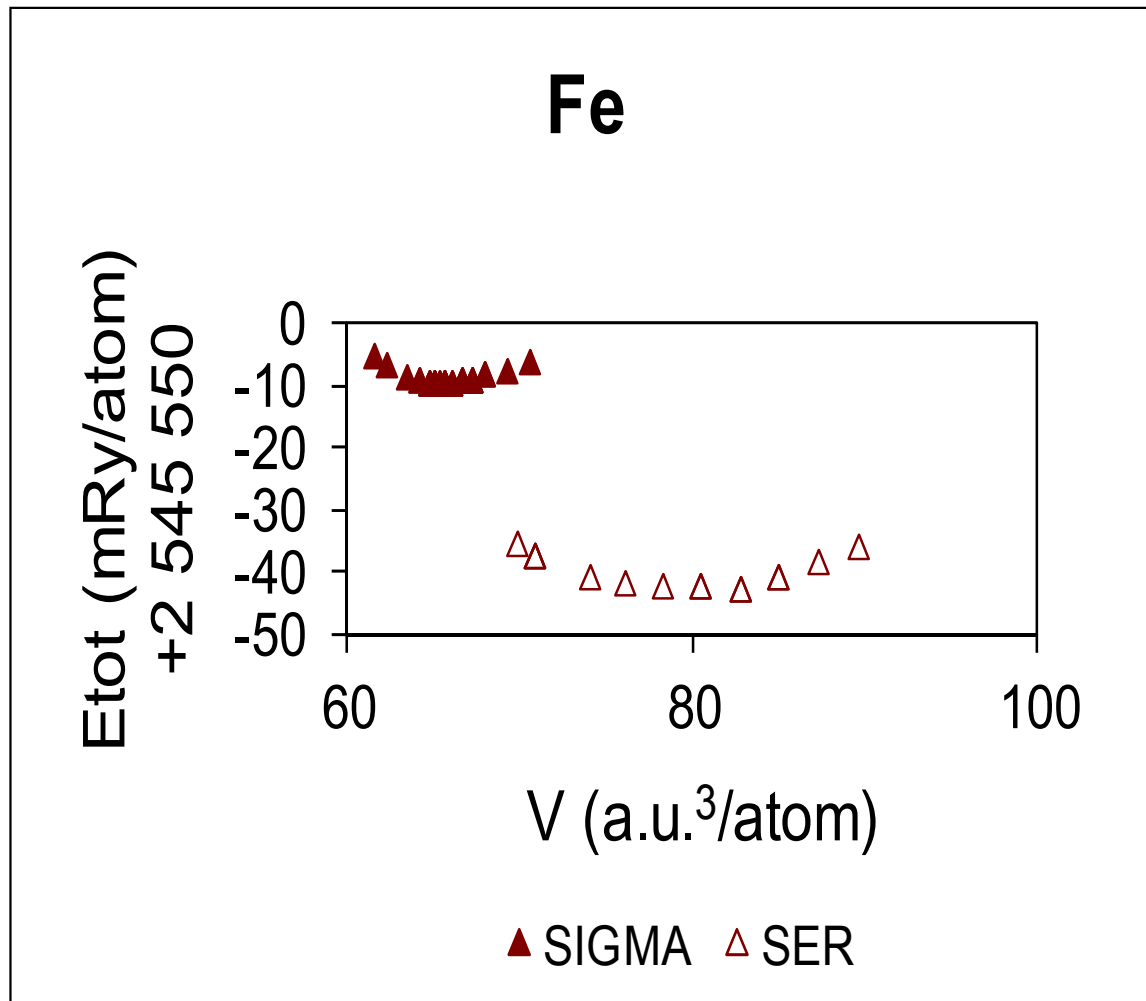


$$E_i^f = \text{funkce}(\Delta x)$$

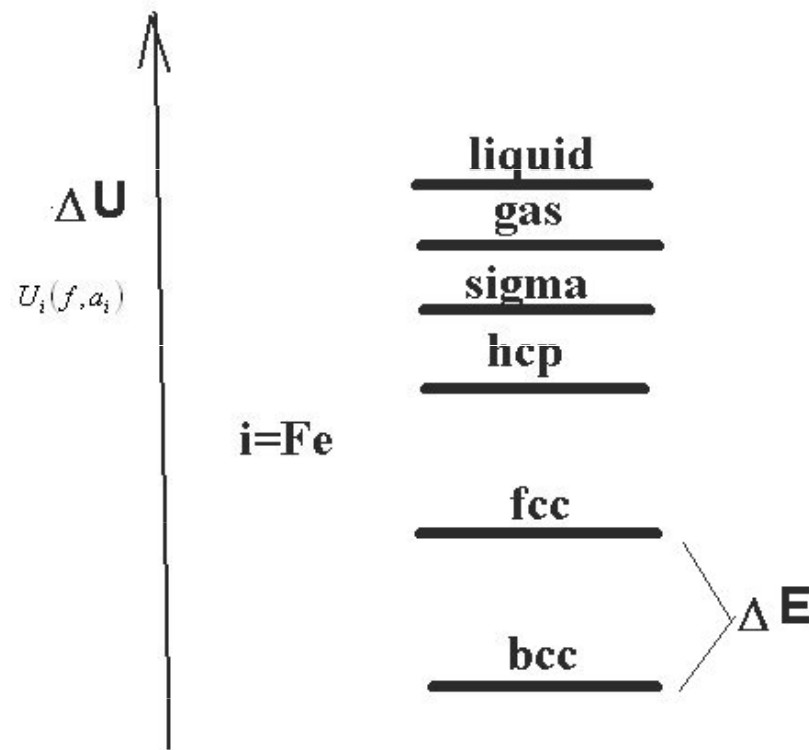
$$E_i^f = \text{funkce}(\sqrt[6]{V/8})$$

$$V = a^3 = (2(\Delta x)^2)^3$$

# 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:

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

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 obsahuje 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, ...)

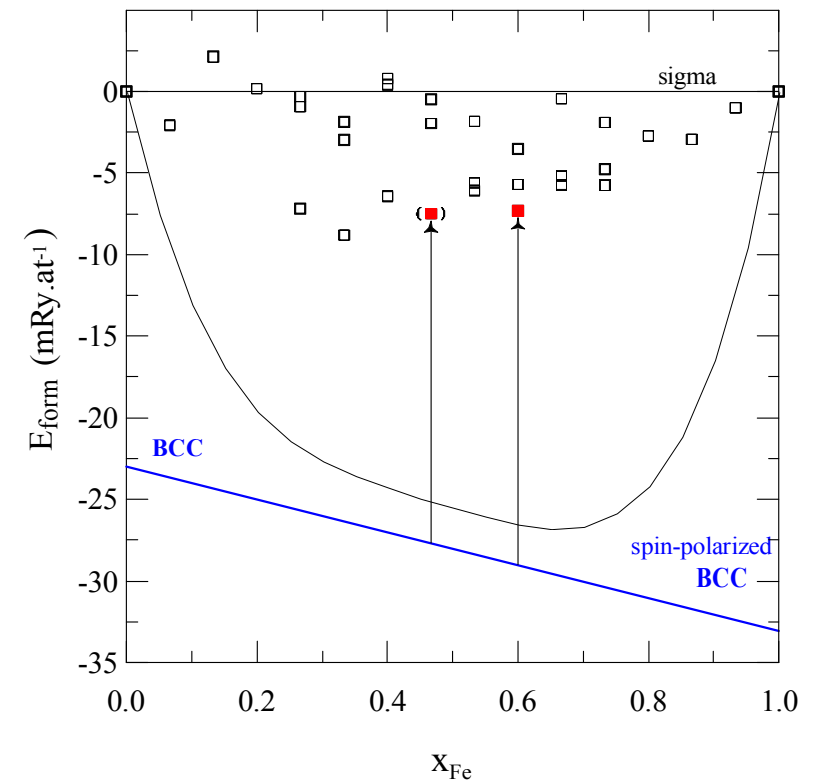


Fig. 2a. CrFe system: Enthalpy of formation of sigma phase with respect to SER standard state.

# Diskuse

Jak dopočítat teplotní závislost ?