Fizika kondenzirane snovi

# Prosta energija zlitine

## 1 Naloga

Obravnavajmo zlitino, ki sestoji iz $N$ atomov, pri čemer je $M$ atomov tipa A in $N-M$ atomov tipa B. Koncentracijo atomov tipa A bomo označili s $c = \frac{M}{N}$. Zanima nas ravnovesna koncentracija takšne zlitine, ki je določena z minimumom proste energije:

$$F = E - TS. \tag{1}$$

## 2 Energija

Najprej bomo izračunali energijo zlitine, ki je kar vsota energij posameznih atomov ($\epsilon_A$ in $\epsilon_B$):

$$E = M\epsilon_A + (N-M)\epsilon_B = N(c\epsilon_A + (1-c)\epsilon_B). \tag{2}$$

Pri tem bomo predpostavili, da je energija posameznega atoma odvisna le od njegovih najbližjih sosedov $Z$ in je tako oblike:

$$\epsilon_A = \frac{Z}{2}(c\epsilon_{AA} + (1-c)\epsilon_{AB}), \tag{3}$$

$$\epsilon_B = \frac{Z}{2}(c\epsilon_{AB} + (1-c)\epsilon_{BB}), \tag{4}$$

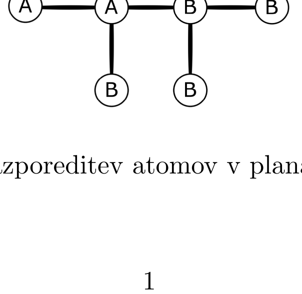
kjer $\epsilon_{AA}$ predstavlja interakcijo med atomoma tipa A, $\epsilon_{AB}$ med atomoma tipa A in B ter $\epsilon_{BB}$ med atomoma tipa B.

Namesto koncentracije $c$ uvedimo $\tilde{c} = c - \frac{1}{2}$, ki predstavlja odstopanje od polovične koncentracije. $\tilde{c} = 0$ tako pomeni, da je v zlitini polovica atomov tipa A oz. B, $\tilde{c} = -\frac{1}{2}$ dalje, da so vsi atomi tipa B ter $\tilde{c} = \frac{1}{2}$, da so vsi atomi tipa A.

Vstavimo sedaj v enačbo (2) energiji $\epsilon_A$ in $\epsilon_B$ ter zamenjajmo $c$ s $\tilde{c}$:

$$\begin{aligned} E &= \frac{NZ}{2}\left((\frac{1}{4} + \tilde{c} + \tilde{c}^2)\epsilon_{AA} + 2(\frac{1}{4} - \tilde{c}^2)\epsilon_{AB} + (\frac{1}{4} - \tilde{c} + \tilde{c}^2)\epsilon_{BB}\right) \\ &= \frac{NZ}{2}\left(\frac{\epsilon_{AA} + 2\epsilon_{AB} + \epsilon_{BB}}{4} + (\epsilon_{AA} - \epsilon_{BB})\tilde{c} + (\epsilon_{AA} - 2\epsilon_{AB} + \epsilon_{BB})\tilde{c}^2\right). \end{aligned} \tag{5}$$

Konstantni člen v zgornji enačbi bomo zanemarili. Osredotočili se bomo torej na linearen $\tilde{c}$ in kvadratni člen $\tilde{c}^2$. Koeficient pred kvadratnim členom se v literaturi pogosto označuje kot $4V$ in je ravno energija, ki je potrebna, da v mreži zamenjamo atoma tipa A in B. To bi lahko dokazali v splošnem, a bomo raje pokazali na enostavnem primeru, ki ga vidimo na spodnji sliki.




Slika 1: Razporeditev atomov v planarni mreži.

Energija sistema, ki ga vidimo na sliki (1) je tako enaka:

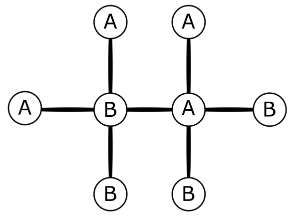
$$E = N_{AA}\epsilon_{AA} + (N_{AB} + N_{BA})\epsilon_{AB} + N_{BB}\epsilon_{BB} = 2\epsilon_{AA} + 4\epsilon_{AB} + 2\epsilon_{BB}, \tag{6}$$

kjer $N_{ij}$ predstavlja število interakcij med centalnim atomom tipa $i$ in njegovim sosedom, ki je tipa $j$. Recimo, da se centralna atoma zamenjata (slika (2)). Energija novega sistema je tako:

$$E^{'} = N^{'}_{AA}\epsilon_{AA} + (N^{'}_{AB} + N^{'}_{BA})\epsilon_{AB} + N^{'}_{BB}\epsilon_{BB} = \epsilon_{AA} + 6\epsilon_{AB} + \epsilon_{BB}. \tag{7}$$

Nas seveda zanima razlika energije med stanjem pred menjavo in stanjem po menjavi:

$$\Delta E = E^{'} - E = -\epsilon_{AA} + 2\epsilon_{AB} - \epsilon_{BB} = -4V. \tag{8}$$




Slika 2: Razporeditev atomov v planarni mreži po menjavi centralnih atomov.

# 3 Entropija

Za izračun proste energije potrebujemo tudi entropijo sistema, ki je enaka:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{M!(N-M)!}. \tag{9}$$

Če razvijemo zgornjo enačbo po Stirlingovi formuli, se le ta zapiše kot:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \frac{1}{c^M (1-c)^{N(1-c)}} = -Nk_B\big(c \ln c + (1-c)\ln(1-c)\big) \\ &= -Nk_B\Bigg((\frac{1}{2}+\tilde{c})\ln\,(\frac{1}{2}+\tilde{c}) + (\frac{1}{2}-\tilde{c})\ln\,(\frac{1}{2}-\tilde{c})\Bigg), \end{aligned} \tag{10}$$

kjer smo zopet zamenjali $c$ s $\tilde{c}$.

# 4 Prosta energija

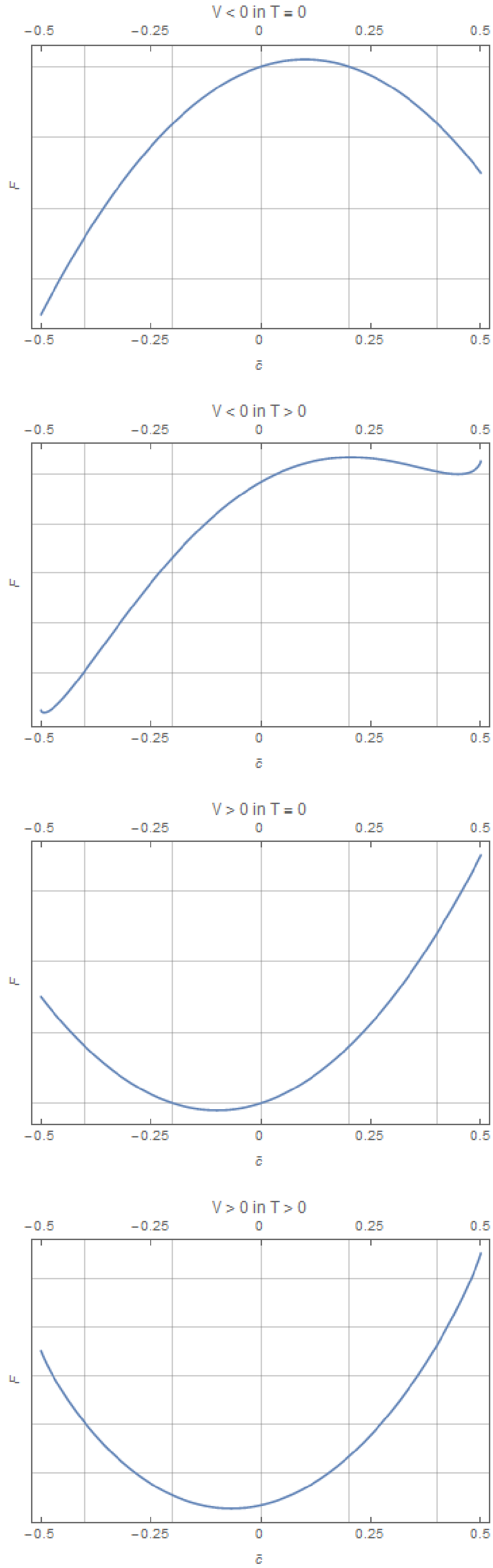
Prepišimo energijo sistema:

$$E = \frac{NZ}{2}\Bigg(2\epsilon\tilde{c} + 4V\tilde{c}^2\Bigg), \tag{11}$$

kjer smo zanemarili konstanto ter koeficient pred linearnim členom označili z $\epsilon$. Vstavimo sedaj energijski in entropijski člen v prosto energijo sistema:

$$\frac{F}{N} = Z\epsilon\tilde{c} + 2ZV\tilde{c}^2 + k_B T\Bigg((\frac{1}{2}+\tilde{c})\ln\,(\frac{1}{2}+\tilde{c}) + (\frac{1}{2}-\tilde{c})\ln\,(\frac{1}{2}-\tilde{c})\Bigg) \tag{12}$$

Ravnovesno koncentracijo zlitine bi dobili iz pogoja $\frac{\partial F}{\partial \tilde{c}} = 0$. Poglejmo si sedaj kako se spreminja prosta energija za različne vrednosti parametrov $V$ in $T$ (slika (3)).




Slika 3: Prosta energija v odvisnosti od koncentracije $\tilde{c}$ za različne kombinacije parametrov $V$ in $T$.