



جامعة الحاج لخضر - باتنة

أطروحة

مقدمة بدائرة علوم المادة - كلية العلوم
للحصول على دكتوراه في العلوم
اختصاص : فيزياء المواد

من طرف:
عنون موسى

العنوان

تحديد أنتروبي التشكيلة للمحاليل الصلبة و السائلة متعددة المكونات:
تطبيق على الرسوم البيانية لاتزان الأطوار.

Détermination des entropies de configuration des
solutions solides et liquides polyconstituées :
Application au calcul de diagrammes de phases.

بتاريخ 2012/12/16.

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة باتنة	أستاذ محاضر أ	عياش رشيد
مقرا	جامعة باتنة	أستاذ محاضر أ	عواشيرية زروال
ممتحنا	جامعة قسنطينة	أستاذ التعليم العالي	عاشور سليمان
ممتحنا	جامعة قسنطينة	أستاذ التعليم العالي	حرايبي عبد الحميد
ممتحنا	جامعة بسكرة	أستاذ التعليم العالي	سلطاني محمد توفيق
ممتحنا	جامعة باتنة	أستاذ محاضر أ	جباب الله ياسين

الإهداء

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقهما
إلى من لا يمكن للأرقام أن تحصي فضائلهما

إلى والدي العزيزين

أمي

و

أبي

إلى زوجتي الفاضلة

إلى أبنائي الأعزاء

إلى إخوتي و أخواتي

إلى أهلي و أقاربي

إلى كل الأساتذة الزملاء من دون استثناء

أهدي هذا العمل

تشكرات

الحمد لله الذي أنار لي درب العلم والمعرفة ووقفني على انجاز هذا العمل.

أتوجه بجزيل الشكر و التقدير والامتنان و العرفان إلى الأستاذ المشرف عواشرية زروال الذي لم يبخل علي بتوجيهاته ونصائحه القيمة التي كانت عوناً لي في إتمام هذا البحث و على صبره معي دون كلل أو ملل.

كما أشكر الأساتذة الكرام عاشور سليمان و حرابي عبد الحميد و سلطاني محمد توفيق و عياش رشيد و جاب الله ياسين أعضاء لجنة المناقشة الذين كان لي الشرف بقبولهم مناقشة هذه الرسالة المتواضعة ، وأشكرهم جزيل الشكر على نصائحهم و توجيهاتهم القيمة.

كما لا يفوتني أن أشكر كل من قدم لي يد العون والمساعدة وأخص بالذكر الأساتذة دلاندة يزيد و عواشرية مكي و زعيم سليمان .

وأشكر كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على انجاز هذا العمل ممن فاتتني أن أذكرهم، وأتمنى من الجميع قبول شكري و عرفاني.

الفهرس

1.....مقدمة عامة

الفصل الأول

الترتيب و عدم الترتيب في السبائك

7.....1.I مقدمة

7.....2.I المحلول الصلب الإحلالي

8.....1.2.I البنى القابلة للترتيب و عدم الترتيب

10.....1.1.2.I تحول الترتيب -عدم الترتيب

11.....2.1.2.I الترتيب طويل المدى

12.....3.1.2.I الترتيب قصير المدى

13.....2.2.I الشبكات السامية

14.....1.2.2.I الشبكات السامية الناشئة عن البنية غير المرتبة FCC

14.....2.2.2.I الشبكات السامية الناشئة عن البنية غير المرتبة BCC

15.....3.I الخصائص الترموديناميكية للمحاليل الصلبة

15.....1.3.I دالة التوزيع للتشكلة

16.....2.3.I أنواع المحاليل الصلبة

16.....1.2.3.I المحلول المثالي

18.....2.2.3.I المحلول النظامي

18.....3.2.3.I المحلول الحقيقي

20.....3.3.I الانتقالات الطورية للترتيب و عدم الترتيب

20.....1.3.3.I الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى

- 21.....2.3.3.I الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية
- 22.....4.3.I أهم النماذج الإحصائية لدراسة الترتيب و عدم الترتيب
- 23.....1.4.3.I نموذج Bragg-Williams
- 25.....2.4.3.I نموذج Guggenheim

الفصل الثاني

الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغيرية للتكتلات (CVM)

- 30.....1.II مقدمة
- 31.....2.II الطريقة التغيرية للتكتلات
- 33.....1.2.II طاقة التشكيلة
- 34.....1.1.2.II طاقة التشكيلة للشبكة FCC
- 37.....2.1.2.II طاقة التشكيلة للشبكة BCC
- 40.....2.2.II أنتروبي التشكيلة
- 41.....1.2.2.II أنتروبي التشكيلة للشبكة FCC
- 42.....2.2.2.II أنتروبي التشكيلة للشبكة BCC
- 43.....3.2.II تصغير الجهد الأكبر بالنسبة لاحتمالات التكتل الأعظمي
- 47.....1.3.2.II تصغير الجهد الأكبر للشبكة FCC
- 51.....2.3.2.II تصغير الجهد الأكبر للشبكة BCC
- 52.....3.II الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغيرية للتكتلات

الفصل الثالث

الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة

و

الطريقة التكرارية المركبة

- 61.....1.III مقدمة
- 62.....2.III الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة
- 66.....1.2.III الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة في الشبكة FCC
- 67.....2.2.III الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة في الشبكة BCC
- 68.....3.2.III الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت أحد المقادير
- 68.....1.3.2.III الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت درجة الحرارة
- 71.....2.3.2.III الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت الجهد الكيميائي الفعال
- 73.....3.3.2.III الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت الجهد الأكبر
- 75.....4.3.2.III الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت النسبة الذرية للعنصر
- 78.....4.2.III الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت مقدارين
- 85.....3.III الطريقة التكرارية المركبة

الفصل الرابع

تطبيق على الرسوم البيانية لاتزان الأطوار للأنظمة الثنائية

- 88.....1.IV مقدمة
- 88.....2.IV تطبيق على الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى
- 96.....3.IV تطبيق على الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية

103.....4.IV حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية

103.....1.4.IV حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية بتحديد النسبة الذرية

116.....2.4.IV حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية بعدم تحديد النسبة الذرية

124.....**الخاتمة**

126.....**المراجع**

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تعتبر الرسوم البيانية لاتزان الأطوار خارطة الطريق لعلماء المواد و تطبيقاتها، وهي بمثابة تمثيل بياني لمختلف التوازنات الترموديناميكية لنظام ما بدلالة عوامل معينة، أهمها درجة الحرارة و تركيز المكونات في السبيكة، والدارس لعلوم المواد ينبغي أن يكون ملما بمفاهيم علم الديناميكا الحرارية وكذا بالرسوم البيانية لاتزان الأطوار.

تقام الرسوم البيانية لاتزان الأطوار النظرية في غالب الأحيان بدراسة مميزات جميع الأطوار المختلفة من وجهة نظر الديناميكا الحرارية باستخدام نماذج مختلفة، بصرف النظر عن البنية البلورية، لكن في النظم حيث بنى الأطوار المختلفة لها عناصر تناظر مشتركة و طاقات ترابط متماثلة، من الممكن دراسة النظام باستخدام نموذج يصف الترتيب و عدم الترتيب يجمع أوصاف مختلف الأطوار.

للبنى المرتبة أهمية كبيرة في تحسين الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية للمادة، و هو ما يفسر الاهتمام المستمر للباحثين في دراسة الترتيب و عدم الترتيب سواء من الناحية النظرية أو من الناحية التجريبية على مدى العقود الماضية، و تعتبر السبيكة التي هي عبارة عن خليط من عنصرين أو أكثر من العناصر الكيميائية واحدة منها على الأقل عبارة عن معدن، من المواد القابلة للترتيب.

إن جذور إنتاج السبائك يعود إلى الإنسان البدائي، و ما يسمى البحث في مجال علم السبائك بدأ خلال القرن التاسع عشر الميلادي، فكما كان هذا القرن مثمرا للغاية في العديد من مجالات الحياة، حيث ظهرت الثورة الصناعية و تطورت العلوم الاجتماعية و الطبيعية و البيولوجية، رافقه أيضا تطور ملحوظ في مجال العلوم و التكنولوجيا، فقد وضعت أسس محكمة في دراسة السبائك بتطوير عدة فروع علمية منها علم البلورات و علم المعادن جنبا إلى جنب مع تطور الطرق التجريبية.

ففي عام 1876 قام **J.W. Gibbs** بتطبيق الديناميكا الحرارية لدراسة اتزان الأطوار في السبائك، و كانت هذه الخطوة بمثابة بداية استخدام الرسم البياني لاتزان الأطوار كأساس لعلم السبائك [1]، ويمكننا القول استنادا الى هذا العمل المحوري أن تقدم علم السبائك جاء بعد نشر هذا المقال.

إن فكرة تبلور المعادن و السبائك كانت فعلا متزايدة في أذهان العلماء خلال القرنين الثامن عشر و التاسع عشر، لكن الدليل القطعي على بنيتها البلورية كان بعد اكتشاف إمكانية انعراج الأشعة السينية في البلورات من طرف **M. Von Laue** عام 1912 [2].

بعد ذلك مباشرة استعمل كل من **W. H. Bragg** و ابنه **W. L. Bragg** [4,3] الأشعة السينية بشكل منهجي لدراسة تركيب البلورات و كانت بداية لدراسة الترتيب طويل المدى (LRO) Long Range Order.

البحوث الثلاثة لكل من **W. L. Bragg** و **E. J. Williams** [5-7]، ناقشت لأول مرة درجة LRO و حركيته بدلالة التفاعل الطاقى بين الذرات، هذه البحوث لا تزال المرجع الأساسي للباحثين و الدارسين في مجال حركية الترتيب.

في عام 1940 بيّن كل من **R. H. Fowler** و **E. A. Guggenheim** [8] أن التقريب شبه الكيميائي المعد خصيصا للمحاليل النظامية لسوائل السبائك التي تبدي ترتيبا قصير المدى (SRO) Short Range Order، ينطبق بشكل جيد على الشبكات السامية أثناء دراسة الترتيب طويل المدى، و كان هذا البحث تكملة لما قام به **Guggenheim** عام 1935 [9].

تقريب ذري للدراسة النظرية للرسوم البيانية لاتزان الأطوار و معلومات حول حركية الانتقالات الطورية باستعمال الإحصاء الترموديناميكي تطور عام 1951 من طرف **R. Kikuchi** [10] يسمى النموذج التغيري للتكتلات Cluster Variation Method (CVM) وهو يعتمد بشكل كبير على حساب أنتروبي التشكيلة S_{conf} للأنظمة القابلة للترتيب، و بمقارنة هذا النموذج مع النماذج الإحصائية الأخرى كتقريب **Bragg-Williams** و تقريب **Guggenheim** يمكن القول أنه ذو نتائج مقبولة جدا، خصوصا عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_C للانتقالات الطورية، أو عند استعماله في دراسة الحدود بين الأطوار.

يعتبر النموذج التغيري للتكتلات من أقوى الطرق التي من خلالها يمكن فهم التفاعل المتبادل بين جميع ذرات المحلول الجامد، لأنه يعكس بشكل صحيح هذا التفاعل الذري، لذا كان و ما زال العديد من الباحثين مهتمين بهذا النموذج سواء باستعماله لدراسة الرسوم البيانية لاتزان الأطوار أو بتحسينه وتطويره، ففي عام 1974 طور **Kikuchi** [11] خوارزمي أثبت فعاليته في تصغير الجهد الأكبر Ω بالنسبة لاحتمالات التكتل الأعظمي و سماه الطريقة التكرارية الطبيعية Natural Iteration Method (NIM)، بعدها بأربع سنوات **Sanchez** و **de Fontaine** [12] استعمل الطريقة التكرارية

Newton-Raphson (N-R) لحل المعادلات التصغيرية لـ CVM بدلالة دوال الارتباط كمتغيرات مستقلة .

أستعمل النموذج التغييري للتكتلات بشكل واسع لدراسة الكثير من المسائل المتعلقة بالأجسام الصلبة، كحساب المقادير الترموديناميكية عند الاتزان و بالخصوص معامل الترتيب طويل المدى و درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية في الشبكات السامية للسبائك [14،13] ، والمغنطة الحديدية باستعمال نموذج Ising [15]، و حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار الثنائية [16-25]، و حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار الثلاثية [26-37]، إضافة إلى استعماله لدراسة المسائل المتعلقة بالبوليمر [38،39]، و كذا بعض التطبيقات في مجال نظريات المائع (السائل و الغاز) [40-42].

لتحديد نقطة من الرسم البياني لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغييرية للتكتلات، يتم البحث عن تركيز المكونات في الطورين بحيث يتساوي كل من الجهد الأكبر Ω و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* لهما، و هندسيا يعني ذلك البحث عن نقطة التقاطع بين منحنى الجهد الأكبر بدلالة الجهد الكيميائي الفعال للطورين ، هذا بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى [43-45]، أما بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية فيتم البحث عن نقطة التحول بين الطورين [44] ، و في كلتا الحالتين نحتاج إلى خوارزمي يكون فيه الجهد الكيميائي الفعال مشترك بين الطورين ثم غيره حتى يتساوى الجهد الأكبر لهما و ذلك باختيار قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$.

لرسم بقية المنحني يتم تغيير درجة الحرارة T ، ثم يحسب الاتزان في كل مرة بالطريقة التي ذكرناها، و لان العملية مطولة خصوصا بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية، يلجأ البعض إلى استعمال معادلة Clapeyron-Clausius [46،47] بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى لتحديد نقاط من الرسم البياني لاتزان الأطوار انطلاقا من نقطة واحدة تخص الطورين المتزنين، أو إلى حساب مصفوفة Hessian [17، 44، 48] لتحديد نقطة التحول بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية و ذلك باستعمال شرط التحول الذي يعبر عنه رياضيا بانعدام محدد المصفوفة.

إن الطريقة المتبعة في الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغييرية للتكتلات تعترضها ثلاث مشاكل أساسية هي:

1- إن حساب الاتزان عند درجة حرارة معينة $T(=T_0)$ يعتمد على اختيار قيمة للمقدار $\Delta\mu_i^*$ و بالتالي ارتكاب أخطاء معتبرة نسبيا أثناء الحسابات، و كلما أردنا التقليل من الأخطاء أي كون $\Delta\mu_i^*$ صغير جدا نحتاج إلى عدد كبير جدا من العمليات التكرارية، بمعنى أن العملية تكون مطولة جدا.

2- إن حساب الاتزان عند درجة حرارة معينة انطلاقا من درجة الحرارة الابتدائية المختارة T_0 باستعمال معادلة **Clapeyron-Clausius** يعتمد على عدد العمليات التكرارية n ، فخلال كل عملية تكرارية يحسب التغير في درجة الحرارة ΔT_n و ذلك باختيار قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$ ، فكلما كانت القيمة المختارة لـ $\Delta\mu_i^*$ صغيرة كلما كانت الحسابات دقيقة، بمعنى الاقتراب من الحلول الحقيقية، هذا من جهة، و لكن من جهة أخرى كلما كانت القيمة المختارة لـ $\Delta\mu_i^*$ صغيرة فإن عدد العمليات التكرارية يكون كبير جدا، و بالتالي نحتاج إلى وقت كبير جدا أيضا، كما أن الدقة في الحسابات تنقص بزيادة العدد n ، فالذهاب بعيدا عن T_0 يعني عددا هائلا من العمليات التكرارية و بالتالي الابتعاد عن القيم الحقيقية أثناء الحسابات.

3- إن حساب مصفوفة **Hessian** و شرط التحول الذي يعبر عنه بانعدام محدد هذه المصفوفة لتحديد نقطة التحول بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية يحتاج رياضيا إلى حساب علاقات معقدة جدا، خصوصا إذا كان عدد المتغيرات كبير و التي لها علاقة بعدد نقاط التكنل الأعظمي و تناظره .

نظرا للخصائص التي تمتاز بها الطريقة التغيرية للتكتلات كما أشرنا سلفا فإن هذا البحث عبارة عن تطوير للطريقة المتبعة من طرف الـ **CVM** في الرسوم البيانية لاتزان الأطوار للتخلص من المشاكل الثلاثة التي تعترضها، و قد طبقنا هذا التطوير على المحاليل الصلبة المرتبة و العشوائية للأنظمة الثنائية لغرض التبسيط على أساس أنه ما ينطبق على هذه الأنظمة ينطبق على الأنظمة متعددة المكونات، فقط تكون الحسابات معقدة .

الطريقة المبتكرة هي أسلوب تكراري متكون من خوارزميين، كل خوارزمي عبارة عن طريقة تكرارية، و هي تعتمد على تحديد المقادير الداخلة (المعطيات) في خوارزمي الطور الثاني انطلاقا من المقادير

الخارجة (النتائج) في خوارزمي الطور الأول، بعدها تحدد المقادير الداخلة في خوارزمي الطور الأول (المعطيات) انطلاقاً من المقادير الخارجة في خوارزمي الطور الثاني (النتائج) و هكذا حتى الوصول إلى الاتزان، لذا أسميناها الطريقة التكرارية المركبة (CIM) Complex Iteration Method.

المقادير الداخلة التي تستبدل بالمقادير الخارجة في الخوارزمي العام للطورين هي من بين المقادير الترموديناميكية المتمثلة في درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و الجهد الأكبر Ω و النسبة الذرية للعنصر i في الشبكة X_i ، و يتم اختيار المقادير الداخلة و الخارجة في الخوارزمي على حسب نوع الانتقال الطوري و على حسب المقدار أو المقادير المراد حسابها .

إن الشرط الذي يجب أن يتوفر لتطبيق الـ CIM هو إمكانية حساب الاتزان الترموديناميكي للطورين بمقدار أو مقدارين من المقادير الأربعة، و على هذا الأساس قمنا بتطوير الطريقة التكرارية الطبيعية و أسميناها الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة Natural Iteration Method by Congruence (NIM-C) [49]، هذا التطوير عبارة عن خوارزمي جديد يمكن أن يحسب من خلاله الاتزان عند مقدار أو مقدارين من المقادير الأربعة من درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و الجهد الأكبر Ω و النسبة الذرية للعنصر i في الشبكة X_i ، بينما يحسب الاتزان فقط عند قيمة معينة للجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و عند درجة حرارة معينة T باستعمال الطريقة التكرارية الطبيعية أو الطريقة التكرارية Newton-Raphson .

لقد أثبتت الطريقة التكرارية المركبة فعاليتها في تسهيل و تسريع حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار الثنائية للسبائك القابلة للترتيب سواء في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى أو في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية و بدقة عالية لأنها لا تعتمد على اختيار قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$.

عملنا هذا يشتمل على أربع محاور:

- المحور الأول عبارة عن دراسة مرجعية عن الترتيب و عدم الترتيب في السبائك، و أهم النماذج الاحصائية المستعملة في حساب التوازن.
- المحور الثاني خصصناه للرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغيرية للتكتلات.

مقدمة عامة

- في المحور الثالث اقترحنا الطريقة التكرارية المركبة كأسلوب جديد لحساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار للأنظمة متعددة المكونات و التي على أساسها طورنا الطريقة التكرارية الطبيعية في الطريقة التغييرية للتكتلات .
- في المحور الرابع طبقنا الطريقة التكرارية المركبة على الرسوم البيانية لاتزان الأطوار للأنظمة الثنائية للسبائك القابلة للترتيب باستعمال النموذج التغييري للتكتلات وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة.

الفصل الأول

الترتيب و عدم الترتيب في السبائك

1.1. مقدمة:

جميع الأطوار الصلبة عبارة عن محاليل ما دامت الشوائب حاضرة دوماً، هذه الشوائب تحتل إما مواقع ذرات المذاب (محلول إحلالي)، و من أمثلتها المألوفة السبائك (Cu,Au)، (Ag,Au)، (Cu,Zn) و (Si,Ge)، أو تنغرس بين ذرات المذاب (محلول إنغراسي) و من أمثلتها المألوفة السبائك (Fe):(C) و (Pd):(H). إن الدراسة التجريبية أو النظرية للمحاليل الصلبة يشكل حقل واسع في مجال فيزياء الجسم الصلب، و قد تطورت بشكل جيد خلال العقود الأخيرة. هذا الفصل عبارة عن دراسة حول الترتيب و عدم الترتيب و لأهم النماذج النظرية المطبقة على المحاليل الصلبة الإحلالية الذي هو موضوع بحثنا، و لأن الذوبان يحدث بشكل واضح و بنسب عالية في الأنظمة المعدنية لهذا النوع من المحاليل لذا يتم التركيز على المعادن و السبائك، كما أن معظم المحاليل الصلبة تتوزع على شبكتين بلوريتين مكعبتين، الأولى ممركة الوجوه (FCC) و الثانية ممركة الجسم (BCC)، لذا فإن معظم الأمثلة المقدمة تدور حول البنى التي تمتلك هذا النوع من الشبكات.

2.1. المحلول الصلب الإحلالي:

يتشكل المحلول الصلب الإحلالي في النظام الثنائي AB إذا احتلت الذرات B (المذاب) مواقع الذرات A (المذيب)، بحيث لا تتغير الشبكة البلورية العائدة للمذيب، فإذا احتلت الذرات B مواقع عشوائية في الشبكة البلورية العائدة للمذيب، يتشكل في هذه الحالة ما يسمى بالمحلول الصلب العشوائي، و يكون احتمال احتلال الذرات B لأي موقع من المواقع مساوي إلى النسبة الذرية للعنصر B في المحلول الجامد، أما إذا احتلت الذرات B مواقع محددة في الشبكة العائدة للمذيب فيتكون آنذاك محلول جامد مرتب.

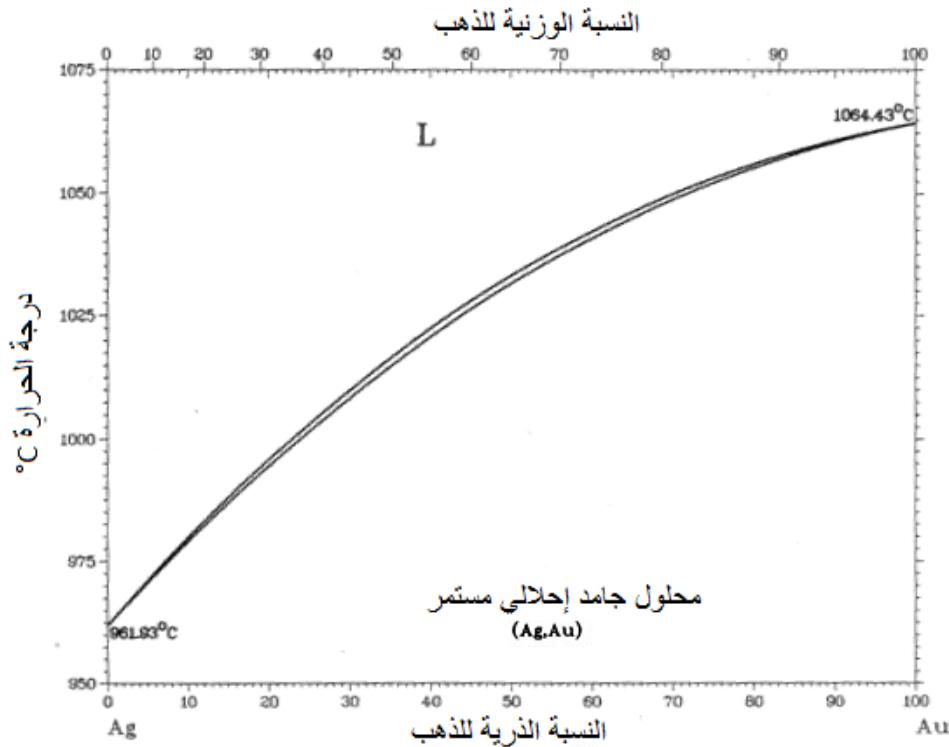
يمكن أن تذوب الذرات B ذوبانا تاما في A مكونة بذلك سلسلة طويلة متصلة من المحاليل الجامدة الإحلالية المستمرة، و لكن لكي يحدث هذا يجب توفر الشروط التالية و التي تسمى قواعد Hume-Rothery [51،50]، و هي شروط لازمة و غير كافية دوماً:

أ- أن يكون لـ A و B نفس النوع من الشبكة البلورية.

ب- أن تكون الأحجام الذرية متقاربة، بحيث لا تزيد النسبة المئوية لاختلاف أنصاف الأقطار الذرية عن 15%.

ت- أن تتشابه الخصائص الإلكترونية لـ A و B (يقعان في مجموعة واحدة أو في مجاميع متقاربة).

الشكل 1.I يبيّن المحلول الجامد المستمر الناتج عن خلط الفضة Ag و الذهب Au، حيث البنية البلورية لهما عبارة عن FCC و حجم الذرات لهما متقارب كما أن تكافؤ العنصرين هو 1.



الشكل 1.I. رسم بياني لاتزان الأطوار للنظام الثنائي Ag-Au يبيّن الذوبانية التامة بين العنصرين Ag و Au في الحالة الصلبة [52].

1.2.I. البنى القابلة للترتيب وعدم الترتيب [53]:

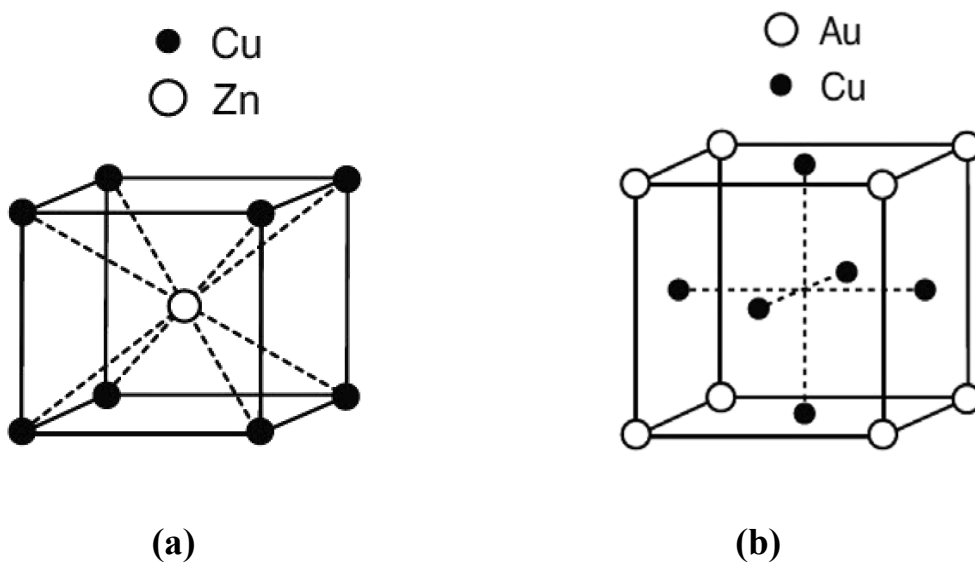
البنية الثنائية القابلة للترتيب وعدم الترتيب تعرف على أنها عبارة عن خليط متكون من عنصرين بلوريين مع الأخذ بعين الاعتبار ما يلي :

أ- عند الصفر المطلق من درجات الحرارة ، ذرات كل عنصر على حدى تحتل مواقع شبكة فرعية من البلورة، وكل شبكة فرعية تحتوي فقط على نوع واحد من الذرات، البنية في هذه الحالة تسمى بنية مرتبة تماما.

ب- عند درجات الحرارة العالية، كلا النوعين من الذرات تتوزع في جميع أنحاء كلتا الشبكتين الفرعيتين بشكل عشوائي، البنية في هذه الحالة تسمى بنية غير مرتبة تماماً.

مثالين على البنى القابلة للترتيب و عدم الترتيب مبينة في الشكل 2.1.

الشكل (a) يوضح البنية $\beta - CuZn$ ، فإذا تجاهلنا نوعية الذرات فإن البنية عبارة عن مكعبة ممركرة الجسم (BCC) . الشبكة الأصلية BCC يمكن أن تتجزأ إلى شبكتين فرعيتين مكعبتين بسيطتين (SC) ، الشبكة الأولى تمثل مواقع زوايا المكعب ، والثانية تمثل مواقع مراكز المكعبات.



الشكل 2.1. بنى الشبكات القابلة للترتيب و عدم الترتيب. (a)، بنية $\beta - CuZn$. (b)، بنية Cu_3Au

في حالة الترتيب التام، مراكز المكعبات تكون كلها محتلة من طرف نوع واحد من الذرات و لتكن ذرات النحاس، بينما زوايا المكعبات تكون كلها محتلة من طرف النوع الآخر من الذرات و لتكن ذرات الزنك. الشبكتين الفرعيتين متكافئتين تماماً، ولا يهم من أي نوع من الذرات تتكون.

في حالة البنية غير المرتبة تماماً، أي موقع يمكن أن يحتل من طرف أي نوع من الذرات، ويكون احتمال وجود موقع معين يحتوي على ذرة من نوع معين مساوي للنصف.

الشكل (b) يوضح البنية Cu_3Au ، الشبكة الكاملة (الأصلية) عبارة عن مكعبة ممركرة الوجوه (FCC) (عندما نتجاهل هوية الذرات)، هذه الشبكة يمكن أن تتجزأ إلى نوعين من الشبكات الفرعية، الشبكة الأولى تمثل مواقع زوايا المكعب ، أما الثانية فهي تمثل مواقع مراكز وجوه المكعبات. مواقع زوايا المكعبات تشكل الشبكة الفرعية SC، بينما مواقع مراكز وجوه المكعبات تشكل الشبكة الفرعية الثانية والتي هي عبارة عن شبكة رباعية ممركرة الجسم (BCT) .

الشبكة الفرعية BCT تحتوي على ثلاثة أضعاف المواقع مقارنة بالشبكة الفرعية SC.

وعلى النقيض من $\beta - CuZn$ ، الشبكتين الفرعيتين في هذه الحالة ليستا متكافئتين ، ففي حالة الترتيب التام، مواقع الشبكة الفرعية SC تكون كلها محتلة من طرف ذرات الذهب ومواقع الشبكة BCT الفرعية تكون كلها محتلة من طرف ذرات النحاس، و في حالة البنية غير المرتبة تماما ، احتمال وجود موقع معين يحتوي على ذرة الذهب هو $\frac{1}{4}$ ، بينما احتمال وجود موقع معين يحتوي على ذرة النحاس هو $\frac{3}{4}$.

1.1.2.I. تحول الترتيب - عدم الترتيب [53، 54]:

نفترض سبيكة AB للبنية $\beta - CuZn$ مرتبة ترتيبا تاما عند الصفر المطلق، الطاقة للحالة المرتبة عندئذ يجب أن تكون أقل من الطاقة للحالة غير المرتبة، وهذا يعني أن التلامسات A - B تكون طاقياً محبذة أكثر من التلامسات A - A أو B - B. عند زيادة درجة الحرارة تقوم الاهتزازات الحرارية بتعطيل الترتيب المثالي للبلورة ، لذا تتشكل بعض الروابط A - A و B - B ، هذه نتيجة نابعة من أن الأنتروبي تكبر للنظام غير المرتب عن النظام المرتب .

فدرجة الترتيب تتناقص بزيادة درجة الحرارة، حتى نصل إلى درجة حرارة معينة تكون فيها درجة الترتيب مهمة، لكن تغير درجة الترتيب تكون موجودة فقط إذا كانت طاقة الحالة المرتبة ليست بعيدة عن الحالة غير المرتبة، وإذا بقي الفرق في الطاقة كبيراً جداً، تظل البلورة مرتبة حتى الوصول إلى درجة حرارة الانصهار.

من ناحية أخرى، إذا كان الفرق في الطاقة صغير جداً، فإن البلورة تأخذ الحالة غير المرتبة، ولكن عند درجات حرارة منخفضة جداً. في الحالة العامة، السبائك التي تبدي سلوك الترتيب وعدم الترتيب تمتلك

طاقة للحالة غير المرتبة تكون أكبر من طاقة الحالة المرتبة ولكن تكون أقل من الطاقة الحرارية عند نقطة الانصهار.

عدد من التغيرات في الخصائص الفيزيائية تصاحب التحول من حالة الترتيب إلى حالة عدم الترتيب أو العكس، تشمل هذه التغيرات على سبيل المثال كل من المقاومة الكهربائية (عموما تزداد بعدم الترتيب)، الخصائص الميكانيكية (ثابت المرونة ينقص عموما بعدم الترتيب)، الانتشار الذري (في النظام $\beta - CuZn$ طاقات التنشيط للانتشار تنقص بزيادة عدم الترتيب). في نظريات تحول الترتيب وعدم الترتيب يفترض عادة أن ثابت الشبكة لا يتغير، ولكن هذا ليس صحيحا دوما (في بعض السبائك تزداد الكثافة بنسبة تصل 5% كنتيجة لعدم الترتيب).

هناك تأثير بالغ الأهمية يتمثل في السعة الحرارية، بالنسبة للشبكة القابلة للترتيب وعدم الترتيب، السعة الحرارية بدلالة درجة الحرارة تتبع نموذج **Debye** عند درجات الحرارة المنخفضة، وبزيادة درجة الحرارة تزداد السعة الحرارية وفق هذا النموذج حتى الوصول إلى درجة الحرارة الحرجة حيث تنهار السعة الحرارية بسرعة كبيرة نحو قيمتها في حالة البلورة الطبيعية.

2.1.2.I. الترتيب طويل المدى (LRO) [53، 55، 56]:

الترتيب طويل المدى هو الترتيب الذي يسود لمسافات ذرية عديدة، يمكن لهذا النوع من الترتيب أن يظهر بوضوح إذا كان الميل للترتيب قوي جدا، ففي بعض الأحيان تذوب الشبكة قبل أن يحدث أي خلل في الترتيب والكشف عنه يتم بسهولة و لو كانت درجة الحرارة مرتفعة، أما إذا كان الميل للترتيب ضعيف فإنه يصعب الكشف عنه.

بارتفاع درجة الحرارة تتحول بنية الشبكة من البنية المرتبة إلى البنية غير المرتبة، و يختفي الترتيب طويل المدى نهائيا عند درجة حرارة أعلى من T_c (درجة الحرارة الحرجة).

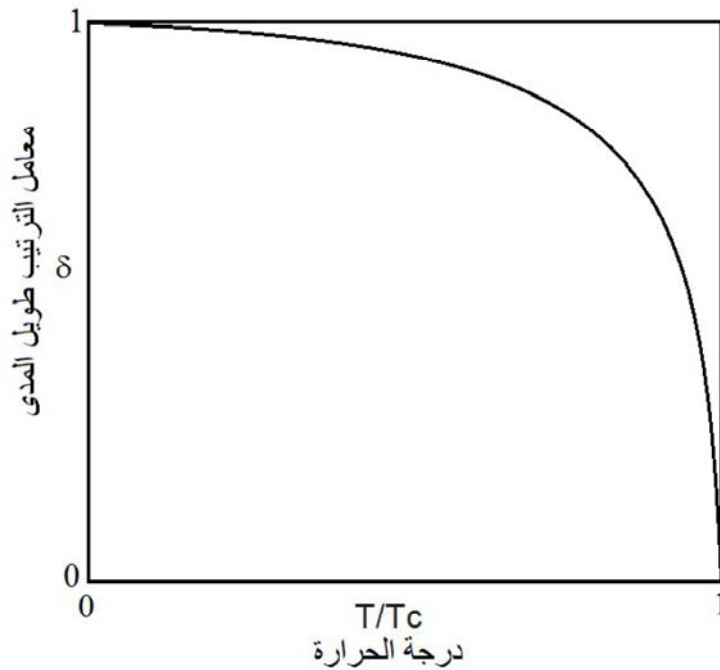
معامل الترتيب طويل المدى يحسب من العلاقة التالية:

$$\delta = X_i^\beta - X_i^\alpha \quad (I-1)$$

X_i^α متوسط احتمالية أن تحتل ذرة معينة i موقعا في الشبكة البلورية الفرعية α .

X_i^β متوسط احتمالية أن تحتل ذرة معينة i موقعا في الشبكة البلورية الفرعية β .

الشكل 3.I يبيّن علاقة δ بدرجة الحرارة، فعند الصفر المطلق يكون δ مساوي للواحد و هذا حسب العلاقة (I-1)، حيث $X_i^\beta = 1$ و $X_i^\alpha = 0$ و تكون السبيكة مرتبة ترتيبيا تماما، و عند $T = T_c$ يكون δ مساوي للصفر، و يصبح المحلول الصلب غير مرتب ترتيبيا طويل المدى أي $X_i^\beta = X_i^\alpha$.



الشكل 3.I. رسم توضيحي يبيّن علاقة معامل الترتيب طويل المدى بدرجة الحرارة للسبيكة القابلة للترتيب.

3.1.2.I. الترتيب قصير المدى (SRO) [56، 57]:

الترتيب قصير المدى هو نوع من الارتباط بين مجموعة الذرات بحيث أن للذرة ذات النوع المعين عدد أكبر من ذرات النوع الآخر كجيران أقرب. غالبية المحاليل الجامدة العشوائية تضم هذا النوع من الترتيب، بحيث عندما يغيب الترتيب طويل المدى يمكن أن يحافظ الترتيب قصير المدى على وجوده حتى و لو بدرجات حرارة أعلى من درجة حرارة التحول T_c التي تمثل درجة حرارة بداية المحلول الجامد غير المرتب ترتيبيا طويل المدى بزيادة درجة الحرارة.

يعرف معامل Warren-Cowley للترتيب قصير المدى بالعلاقة:

$$\alpha = 1 - \left[\frac{\zeta^*}{x_A x_B} \right] \quad (I-2)$$

حيث ζ^* هو احتمال تشكل الزوج المكون من ذرتين A و B، حيث الذرة B تقع بعد الذرة A مباشرة.

x_A هي النسبة الذرية للعنصر A في المحلول الجامد.

x_B هي النسبة الذرية للعنصر B في المحلول الجامد.

حسب المعادلة (I-2)، فإنه إذا كان $\zeta^* > x_A x_B$ فإن α سيكون سالبا، أي الميل لتكوين روابط غير متشابهة أكبر من الميل لتكوين روابط متشابهة، و بالتالي فإن هذه الحالة تمثل الترتيب قصير المدى.

و في حالة $\zeta^* < x_A x_B$ فإن α سيكون موجبا، و تسمى هذه الحالة بالتجمع أو التعتقد، بحيث أن الميل لتكوين روابط متشابهة أكبر من الميل لتكوين روابط غير متشابهة.

و في حالة $\zeta^* = x_A x_B$ فإن معامل الترتيب قصير المدى سيكون معدوما و بالتالي يكون المحلول عشوائيا.

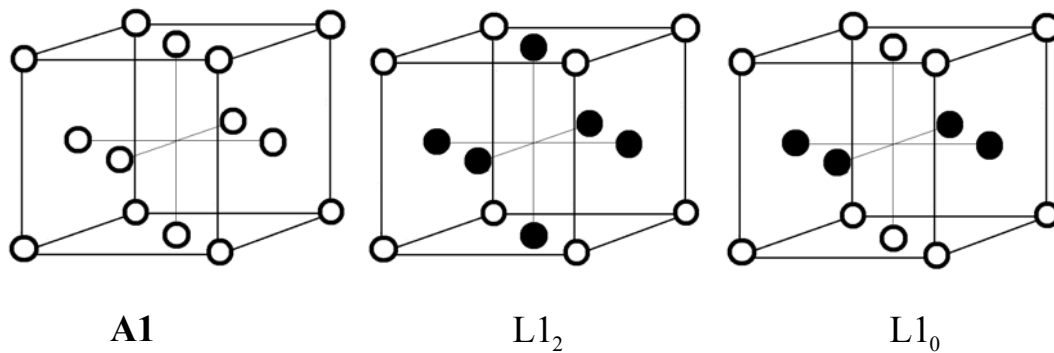
2.2.I. الشبكات السامية [58]:

ذكرنا سابقا أن البنى المرتبة تنشأ انطلاقا من المحاليل الجامدة العشوائية، حيث أن عملية التبريد لهذه المحاليل تؤدي أولا الى ظهور بنى مرتبة ترتيبيا قصير المدى، و يكون في هذه الحالة عدد الأزواج A-B في الشبكة أكبر مما هو عليه في الشبكة العشوائية، و باستمرار عملية التبريد تزداد عدد الأزواج A-B لغاية الوصول الى درجة الحرارة T_c التي عندها يظهر الترتيب طويل المدى، و بالاستمرار في عملية التبريد يزداد الترتيب طويل المدى المعبر عنه بالمعامل δ ، و يكون $\delta = 1$ في حالة البنى المرتبة تماما. الترتيب التام يشبه المركب الكيميائي، ففي هذه الحالة تكون الأعداد المكونة للكسور الذرية لمختلف العناصر طبيعية. ترتيب الذرات A و B يعني أن الذرات A تحتل موقع أو مجموعة من المواقع، و الذرات B تحتل مجموعة مختلفة من المواقع، و الفرق يكون بين الأشعة المحددة لمواقع الذرات A عن

تلك التي تحدد مواقع الذرات B، عندها يزداد حجم الخلية الأساسية للشبكة البرافية التي تصف هذا التوزيع عن الشبكة الواصفة للتوزيع العشوائي، و هذا هو أصل مصطلح الشبكة السامية. من أهم الشبكات السامية نذكر:

1.2.2.I. الشبكات السامية الناشئة عن البنية غير المرتبة FCC:

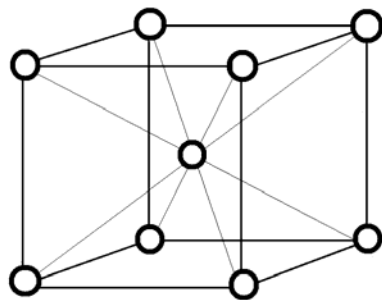
الشبكات السامية الناشئة عن البنية غير المرتبة FCC (A1) تعرف بـ L_1 و L_2 كما هو موضح في الشكل 4.I، البنية L_2 توافق التركيبية المثالية A_3B و من أمثلتها Cu_3Au ، Au_3Cu ، Fe_3Pt و Pt_3Co . أما البنية L_1 فهي توافق التركيبية المثالية AB و من أمثلتها $AuCu$ ، $CoPt$ ، $MgIn$ و $FePd$.



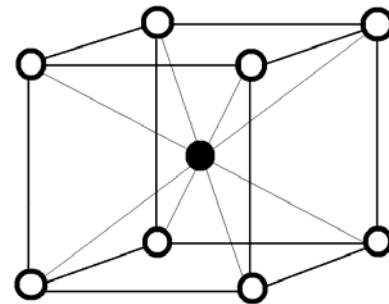
الشكل 4.I. الشبكتين الساميتين L_1 و L_2 الناشئتين عن البنية غير المرتبة FCC (A1).

2.2.2.I. الشبكات السامية الناشئة عن البنية غير المرتبة BCC:

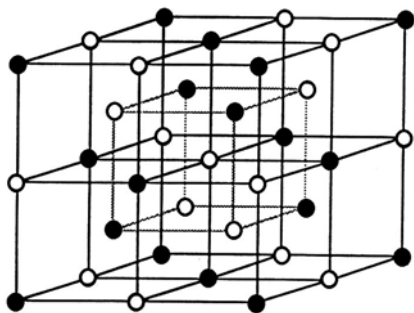
الشبكات السامية الناشئة عن البنية غير المرتبة BCC (A2) تعرف بـ B_2 و B_{32} و DO_3 كما هو موضح في الشكل 5.I، البنية B_2 توافق التركيبية المثالية AB و من أمثلتها $CuPd$ ، $CuZn$ ، $AgZn$ و $AgCd$. أما البنية B_{32} فهي توافق أيضا التركيبية المثالية AB و من أمثلتها $NaTl$ ، و البنية DO_3 توافق البنية A_3B و من أمثلتها Fe_3Al ، Fe_3Si و Cu_3Al .



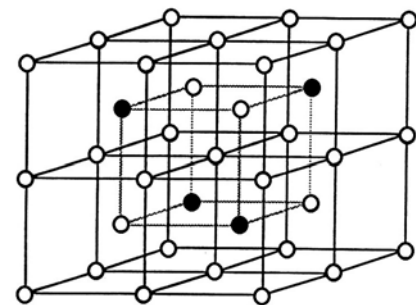
A2



B2



B32



DO₃

الشكل 5.I. الشبكات السامية B2 و B32 و DO₃ الناشئة عن البنية غير المرتبة BCC (A2).

3.I. الخصائص الترموديناميكية للمحاليل الصلبة:

1.3.I. دالة التوزيع للتشكيلة [59، 60]:

من وجهة نظر الميكانيكا الإحصائية فإن خصائص الترتيب و عدم الترتيب لنظام معين مرتبطة بخصائصه الميكروسكوبية من خلال ما يعرف بدالة التوزيع، ففي النظام الثنائي AB، تتوزع كل من الذرات A و الذرات B على مواقع الشبكة البلورية، فالمواقع تحتل إما بالذرات A وإما بالذرات B، و يكون لهذا النظام حالات كثيرة جدا من التوزيعات، فإذا رمزنا لحالة النظام بالرمز r و لطاقته التشكيلية بالرمز $\Phi(r)$ فإن دالة التوزيع تكتب بالشكل:

$$Q = \sum_r \exp[-\Phi(r)/K_B T] \quad (I-3)$$

حيث K_B هو ثابت Boltzmann ، و الجمع يتم على جميع الحالات.

أم الطاقة الحرة لـ Helmholtz فهي تعطى بالعلاقة:

$$F = -K_B T \ln Q \quad (I-4)$$

العلاقة الرابطة بين الطاقة الحرة F و الطاقة الداخلية U و الأنتروبي S هي:

$$F = U - TS \quad (I-5)$$

مع:

$$U = \sum_r p(r)\Phi(r) \quad (I-6)$$

و

$$S = -K_B \sum_r p(r) \ln p(r) \quad (I-7)$$

حيث $p(r)$ هو احتمال النظام في الحالة r و يحسب بالعلاقة:

$$p(r) = \frac{1}{Q} \exp[-\Phi(r)/K_B T] \quad (I-8)$$

2.3.I. أنواع المحاليل الصلبة [55، 56، 61، 63]:

1.2.3.I. المحلول المثالي:

المحلول المثالي يتميز بالتوزيع العشوائي للمكونات في الشبكة البلورية مع تبادل طاقي معدوم، و تكون أنتروبي التشكيلة S_{conf} سهلة الحساب، فهي مرتبطة بالتوزيعات المحتملة بين المكونات وفق العلاقة:

$$S_{conf} = K_B \ln g_p \quad (I-9)$$

حيث g_p هو عدد التشكيلات الممكنة، و يكون في الحالة المتعددة المكونات عبارة عن عدد التباديل حسب العلاقة:

$$g_p = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (I-10)$$

حيث:

$$N = \sum_i n_i \quad (I-11)$$

n_i هو عدد ذرات العنصر i ، و N هو العدد الكلي للذرات في المحلول الجامد.

باستعمال تقريب **Stirling** ($\ln(x!) \approx x \ln(x) - x$)، يمكن كتابة المعادلة (I-9) بالشكل:

$$S_{conf} = -K_B \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{N} \quad (I-12)$$

و بالتالي أنتروبي التشكيلة للخليط هي:

$$S_{conf} = -K_B N \sum_i x_i \ln x_i \quad (I-13)$$

حيث x_i هي النسبة الذرية للعنصر i .

بما أن التبادل الطاقى يكون معدوما في المحلول المثالى فإن الطاقة الحرة لـ **Gibbs** الناتجة عن الخلط تحسب من العلاقة:

$$G_{mix}^{ideal} = K_B NT \sum_i x_i \ln x_i \quad (I-14)$$

و بالتالى تأخذ الطاقة الحرة لـ **Gibbs** للمحلول المثالى الشكل:

$$G = \sum_i x_i G_i^0 + K_B NT \sum_i x_i \ln x_i \quad (I-15)$$

حيث G_i^0 تمثل طاقة **Gibbs** للطور النقي للعنصر i .

2.2.3.I. المحلول النظامي:

المحلول النظامي هو حالة مبسطة للمحلول غير المثالي، حيث أن الذرات تتوزع على مواقع الشبكة البلورية بشكل عشوائي مع حدوث تفاعل طاقي فيما بينها، مما يجعل الطاقة الحرة لـ **Gibbs** تأخذ الشكل:

$$G = \sum_i x_i G_i^0 + K_B NT \sum_i x_i \ln x_i + G_{mix}^{exc} \quad (I-16)$$

المقدار G_{mix}^{exc} يسمى طاقة الخلط الزائدة لـ **Gibbs** و التي تساوي في النظام الثنائي AB:

$$G_{mix}^{exc} = x_A x_B \Omega_{AB} \quad (I-17)$$

حيث Ω_{AB} هو معامل التفاعل الطاقي أو ثابت المحلول النظامي.

3.2.3.I. المحلول الحقيقي:

في المحلول الحقيقي ليس صحيح القول بأن الذرات تتوزع على مواقع الشبكة البلورية بشكل عشوائي كما هو الحال في حالة المحلول المثالي و كذا المحلول النظامي، بل توزيع الذرات يتحدد من ما هو ملائم لكي تكون الطاقة الحرة أصغرية للنظام، هذا يعني أن العشوائية في التوزيع الذري يمكن أن تتحقق في المحلول الحقيقي، لكن بشرط أن تكون الطاقة الحرة أصغرية.

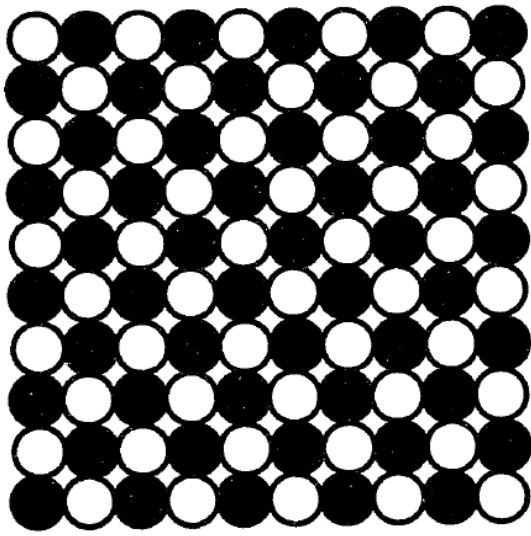
بتعريف ω_{AB} مقدار الطاقة المتبادلة بالشكل:

$$\omega_{AB} = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \quad (I-18)$$

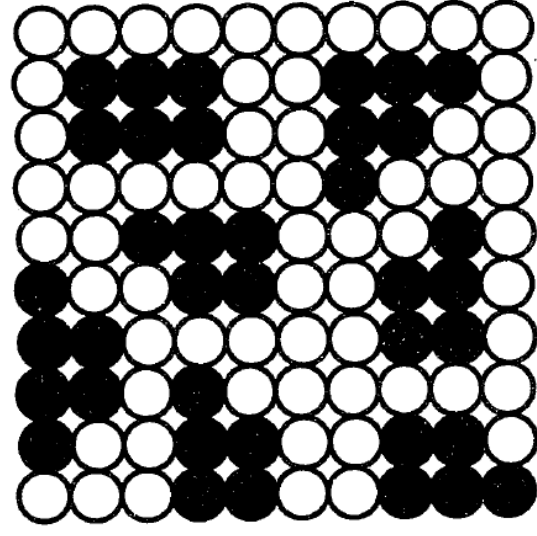
ε_{AA} ، ε_{BB} و ε_{AB} هي طاقة الأزواج $A-A$ ، $B-B$ و $A-B$ على الترتيب، و $\omega_{AB} \neq 0$.

فإن المحاليل الحقيقية يمكن تصنيفها من حيث النوع حسب إشارة ω_{AB} ، فإذا كان $\omega_{AB} < 0$ فإن قوى التجاذب بين الذرات المتماثلة أضعف من تلك التي بين الذرات المختلفة، مما يؤدي إلى أن كل ذرة تحاصر بقدر الإمكان بعدد أكبر من ذرات النوع الآخر (محلول صلب جاذب) ، هذا الترتيب يميل إلى إنتاج شبكات سامية عند درجات الحرارة المنخفضة كما في الشكل (a).6.I، و عند درجات الحرارة المرتفعة فإن النظام يميل إلى العشوائية كما أن الأنتروبي تأخذ قيم عالية.

أما إذا كان $\omega_{AB} > 0$ (محلول صلب نافر) فهذا يعني النتيجة العكسية، حيث عند درجات الحرارة المنخفضة يميل المحلول الصلب إلى التعنق، حيث تتشكل مناطق غنية بـ A و مناطق غنية بـ B كما في الشكل (b).6.I.



(a)



(b)

الشكل 6.I. رسم تخطيطي يوضح نوعين من المحاليل الحقيقية:

(a) – محلول مرتب. (b) – محلول عنقودي.

و في كلتا الحالتين المذكورتين أعلاه فإن كل من درجة الترتيب و درجة التعنق تنخفض بزيادة درجة الحرارة، و هذا نظرا لزيادة الأنتروبي.

3.3.I. الانتقالات الطورية للترتيب و عدم الترتيب [60، 64، 65]:

الانتقالات الطورية للترتيب و عدم الترتيب تحدث من خلال تبادل المواقع الذرية مع احتمال حدوث انزياح ذري طفيف (زيادة المسافة الذرية)، هذه الانتقالات تحدث عادة في المعادن والسبائك وفي بعض أنواع السيراميك، نوع من هذه الانتقالات لا تتغير من خلالها البنية البلورية، ففي السبيكة CuZn مثلاً تبقى البنية ثابتة أثناء حدوث الانتقال الطوري من البنية العشوائية إلى البنية المرتبة، بينما في البعض الآخر من الانتقالات الطورية تتغير البنية تماماً وهذا ما يحدث للحديد Fe و الكوبلت Co وكبريتيد الزنك ZnS.

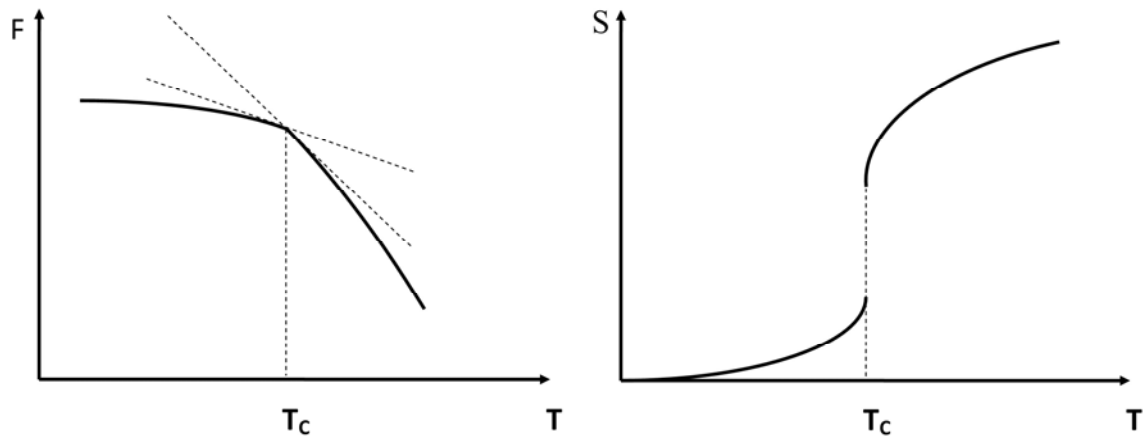
حسب العلاقة (I-5) فإنه عند درجة الحرارة المنخفضة تكون الانتروبي مهملة و النظام يوصف فقط بالطاقة الداخلية، في هذه الحالة يكون النظام مرتباً، بينما عند درجة الحرارة العالية فإن النظام يوصف بالكمية TS و التي تكبر للنظام غير المرتب، فدرجة الحرارة T هي العامل المتحكم بين الترتيب و عدم الترتيب و الانتقال الطوري يحدث عند درجة حرارة حرجة T_c .

في عام 1933 قام **P. Ehrenfest** بتصنيف الانتقالات الطورية انطلاقاً من الكميات الترموديناميكية، وقد اقترح أن نميز بين:

1.3.3.I. الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى:

و التي ترافقها عدم الاستمرارية في المقادير الترموديناميكية مثل الأنتروبي و المقادير المرتبطة مع المشتقات الأولى للجهود الترموديناميكية كالطاقة الحرة لـ **Helmholtz** و الجهد الكيميائي μ_i^* . الشكل 7.I يبيّن عدم الاستمرارية للأنتروبي عند درجة الحرارة $T = T_c$ وهذا وفق العلاقة:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (I-19)$$

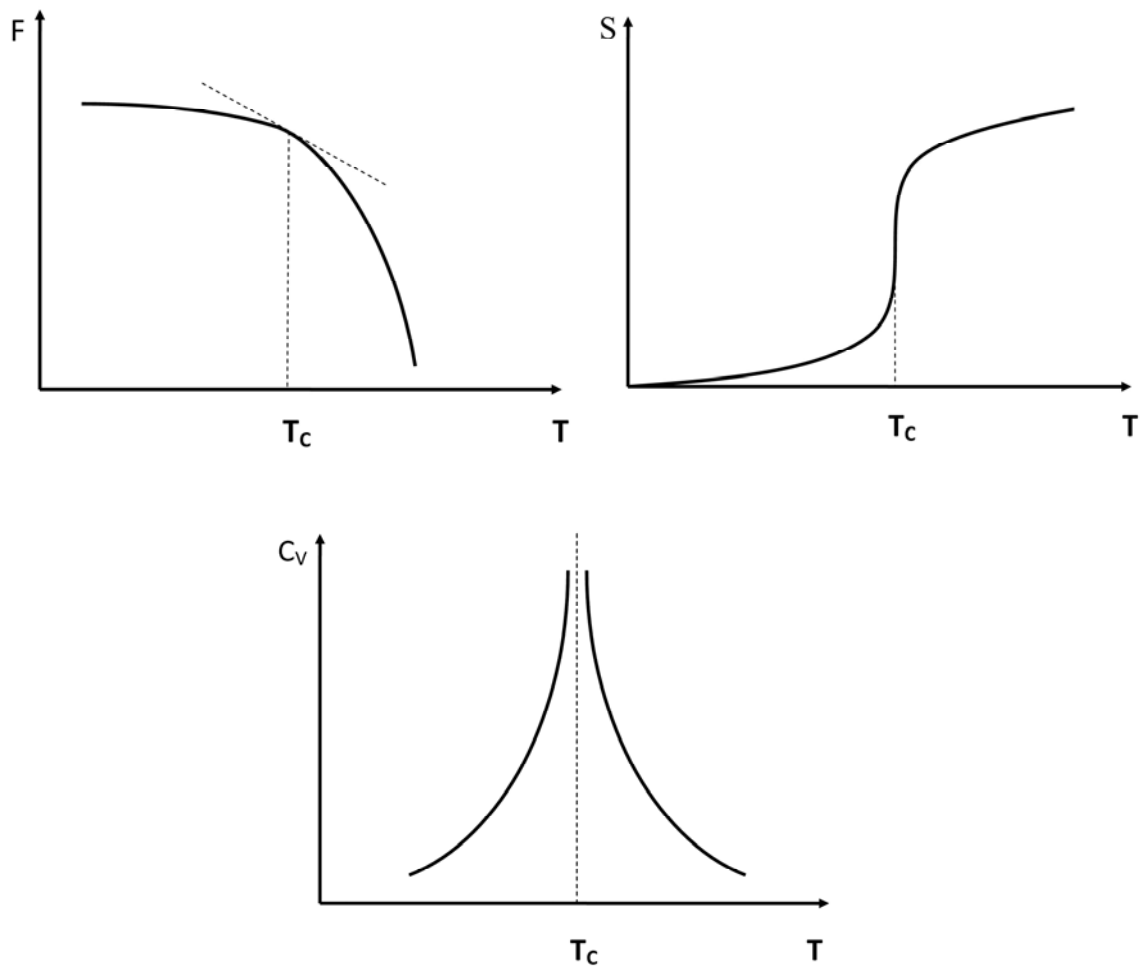


الشكل 7.I. الطاقة الحرة F و الأنتروبي S للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى للترتيب و عدم الترتيب .

2.3.3.I. الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية:

في هذه الحالة تكون المشتقات الأولى للجهود الترموديناميكية مستمرة ، بينما المشتقات من الرتبة الثانية تكون غير مستمرة كما هو موضح في الشكل 8.I الذي يبيّن استمرارية في الأنتروبي و عدم الاستمرارية في الحرارة النوعية C_V التي تعطى حسب العلاقة:

$$\frac{C_V}{T} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad (I-20)$$



الشكل 8.I. الطاقة الحرة F و الأنتروبي S و الحرارة النوعية C_v للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية للترتيب و عدم الترتيب.

4.3.I. أهم النماذج الإحصائية لدراسة الترتيب و عدم الترتيب:

نظرا لاستحالة حساب دالة التوزيع Q لنظام مكون من عدد كبير جدا من الذرات المختلفة التي تتبادل الأماكن على شبكة بلورية معينة، فقد اهتم علماء و باحثون في مجال ترموديناميك المحاليل الصلبة و علم السبائك بدراسة الترتيب و عدم الترتيب بطرق تقريبية مبسطة، تسمى النماذج الذرية، وفق هذه النماذج يمكن حساب المقادير الترموديناميكية بتقريبات متفاوتة، و لأن حساب طاقة التشكيلة يعتمد على عدد

الأزواج الذرية P_{ij} المرتبطة في النظام الثنائي AB بكل من عدد الذرات A و عدد الذرات B، فإن دالة التوزيع تأخذ الشكل:

$$Q = \sum_{P_{ij}} g(P_{ij}) \exp[-\Phi(P_{ij})/K_B T] \quad (I-21)$$

$g(P_{ij})$ يعني أن هناك عدد كبير من التشكيلات g لها نفس الطاقة Φ ، و يعبر عنها أيضا بانحطاط الحالة الطاقوية Φ .

و لغرض التبسيط، فإن المعالجة الإحصائية وفق هذه النماذج تعتمد على المقدار $\overline{P_{ij}}$ الممثل لمتوسط تشكيلات النظام بدلا من المقدار P_{ij} . في هذا الفصل نتطرق إلى تقريبين مهمين، الأول هو نموذج **Bragg-Williams** الذي يعتمد على تشكيلة النقطة (تقريب النقطة)، أما الثاني فهو نموذج **Guggenheim** الذي يسمى أيضا بالنموذج الشبه الكيميائي، و هو يعتمد على تشكيلة الزوج (تقريب الزوج)، على أن نهتم بالنموذج التغيري للتكتلات (CVM) في الفصل القادم و بشكل موسع، باعتبار أن الـ CVM هو موضوع بحثنا و هو يعتمد على التكتل الأعظمي (مجموعة من المواقع) لوصف الشبكة الكلية.

1.4.3.I. نموذج Bragg-Williams [61، 66، 69]:

نقوم بدراسة محلول صلب للنظام الثنائي AB متكون من N موقع (N ذرة)، عدد الجوار الأقرب له هو Z ، عدد الذرات A هو N_A و عدد الذرات B هو N_B .

استنادا إلى المعادلة (I-3) فإنه وفق هذا النموذج يمكن كتابة دالة التوزيع للتشكيلة بالشكل:

$$Q = \sum_P \exp[-E(P)/K_B T] \quad (I-22)$$

حيث ZP يمثل عدد الأزواج $A-B$ المتشكلة في المحلول.

في هذه الحالة يكون المجموع الكلي للأزواج المتشكلة هو $\frac{Z}{2}N$ ، و عدد الأزواج من النوع $A-A$ هو $\frac{Z}{2}(N_A - P)$ ، أما عدد الأزواج من النوع $B-B$ فهو $\frac{Z}{2}(N_B - P)$.

يمكن كتابة الطاقة الكلية للخليط $E(P)$ بالشكل:

$$E(P) = \frac{Z}{2}(N_A \epsilon_{AA} + N_B \epsilon_{BB}) + ZP \omega_{AB} \quad (I-23)$$

بافتراض أن ذرات المحلول تتوزع بشكل عشوائي على مواقع الشبكة البلورية (محلول نظامي)، و باستبدال التشكيلة P بتشكيلة التوازن P^* فإنه يمكن كتابة دالة التوزيع بالشكل:

$$Q = \frac{N!}{N_A! N_B!} \exp(-E(P^*)/K_B T) \quad (I-24)$$

و يكون عدد الأزواج $A-B$ وفق فرضية التوزيع العشوائي:

$$ZP^* = Z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} = ZN x_A x_B \quad (I-25)$$

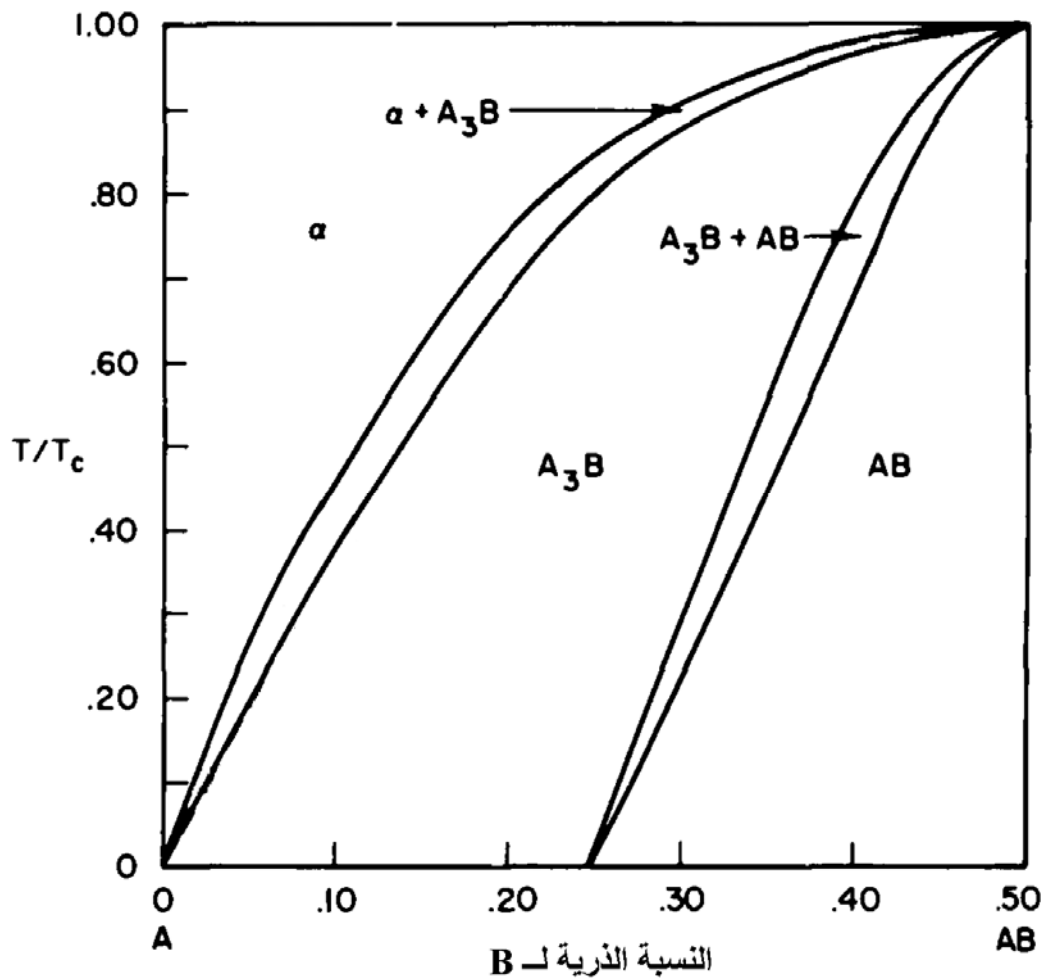
باستعمال المعادلة (I-4)، و باستعمال تقريب **Stirling** $(\ln(x!) \cong x \ln(x) - x)$ نجد الطاقة الحرة لـ **Helmholtz** للتشكيلة:

$$F_{conf} = E(P^*) + NK_B T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (I-26)$$

أي أن أنتروبي التشكيلة تساوي:

$$S_{conf} = -NK_B (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (I-27)$$

الشكل 9.I يبيّن نتائج تطبيق هذا النموذج من طرف **Schockley** على النظام الثنائي من النوع $Cu - Au$ بدراسة الترتيب و عدم الترتيب للطورين L_1 و L_2 .



الشكل 9.I. الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام الثنائي من النوع Cu - Au باستعمال نموذج

[70] Bragg-Williams

2.4.3.I. نموذج Guggenheim [61، 66، 67، 71 - 73]:

يفترض وفق هذا التقريب التوزيع العشوائي للأزواج الذرية بدلا من التوزيع العشوائي للذرات على مواقع الشبكة البلورية كما هو الحال في تقريب Bragg-Williams ، وهو يهدف بذلك إلى إعطاء تمثيل أكثر واقعية للمقدار g الذي يعبر عن انحطاط الحالة الطاقوية للنظام. لقد طبق هذا النموذج بشكل كبير على الأنظمة المعدنية و كانت نتائجه أحسن بالمقارنة مع نموذج Bragg-Williams.

يعرف هذا التقريب أيضا بالتقريب شبه الكيميائي نظرا لتحقيقه لقانون فعل الكتل وفق التوازن:



و على عكس نموذج Bragg-Williams فإن نموذج Guggenheim يحقق خصائص المحاليل الحقيقية.

إذا كان Z هو عدد الجوار الأقرب في شبكة معينة، يكون عدد روابط الجوار الأقرب هو $N \frac{Z}{2}$ لبلورة متكونة من N ذرة، و إذا كان عدد روابط الجوار الأقرب من النوع $A - B$ هو ZN_{AB} من أجل القيمة الخاصة N_{AB} ، و ZN_{AA} هو عدد روابط الجوار الأقرب من النوع $A - A$ و ZN_{BB} هو عدد روابط الجوار الأقرب من النوع $B - B$ ، فإن:

عدد روابط الجوار الأقرب من النوع $A - A$ تكتب بالشكل:

$$ZN_{AA} = \frac{Z}{2}(N_A - N_{AB}) \quad (I-29)$$

أما عدد روابط الجوار الأقرب من النوع $B - B$ فتساوي:

$$ZN_{BB} = \frac{Z}{2}(N_B - N_{AB}) \quad (I-30)$$

حيث يمكن التأكد من أن:

$$ZN_{AA} + ZN_{BB} + ZN_{AB} = N \frac{Z}{2} \quad (I-31)$$

يمكن كتابة انحطاط الحالة الطاقوية للنظام من أجل القيمة الخاصة N_{AB} بافتراض أن الأزواج الذرية غير متفاعلة مع بعضها البعض بالشكل:

$$g(N_A, N_B, N_{AB}) \propto \frac{(\frac{Z}{2}N)!}{(\frac{Z}{2}[N_A - N_{AB}])! (\frac{Z}{2}[N_B - N_{AB}])! (\frac{Z}{2}N_{AB})! (\frac{Z}{2}N_{BA})!} \quad (I-32)$$

حيث الحدين الأول و الثاني في المقام يعبران عن عدد الروابط $A - A$ و $B - B$ على التوالي، بينما الحدين الثالث و الرابع يعبران عن عدد الروابط $A - B$ و $B - A$ على التوالي. في الواقع تكون الأزواج الذرية المختلفة غير مستقلة، هذه الحقيقة تفيد أن توزيع الأزواج غير عشوائي، كما أن الجمع على كل التشكيلات الممكنة N_{AB} لا يساوي العدد $C_{N_A}^N$.

لقد قام **Guggenheim** بحل هذه المشكلة بإدخال عامل التصحيح بحيث يتم التعبير عن انحطاط الحالة الطاقوية للنظام بدلالة g^* التي تمثل القيمة العظمى لـ $g(N_A, N_B, N_{AB})$ من أجل القيمة الخاصة N_{AB}^* و التي يمكن كتابتها بالشكل:

$$g^* \propto \frac{(\frac{Z}{2}N)!}{(\frac{Z}{2}[N_A - N_{AB}^*])!(\frac{Z}{2}[N_B - N_{AB}^*])!(\frac{Z}{2}N_{AB}^*)!(\frac{Z}{2}N_{AB}^*)!} \quad (I-33)$$

مع الأخذ بعين الاعتبار أن:

$$N_{AB}^* = N_A N_B / N = N x_A x_B \quad (I-34)$$

N_{AB}^* هي قيمة N_{AB} للحالة العشوائية.

على أن g^* يجب أن تحقق المعادلة:

$$g^* = C_{N_A}^N = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (I-35)$$

باستعمال المعادلات (I-32) ، (I-33) و (I-35) فإن التعبير عن انحطاط الحالة الطاقوية للنظام تكون بالشكل:

$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{(\frac{Z}{2}[N_A - N_{AB}^*])!(\frac{Z}{2}[N_B - N_{AB}^*])!(\frac{Z}{2}N_{AB}^*)!(\frac{Z}{2}N_{AB}^*)!}{(\frac{Z}{2}[N_A - N_{AB}^*])!(\frac{Z}{2}[N_B - N_{AB}^*])!(\frac{Z}{2}N_{AB}^*)!(\frac{Z}{2}N_{AB}^*)!} \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (I-36)$$

و دالة التوزيع تأخذ الشكل:

$$Q = \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp[-E(N_{AB})/K_B T] \quad (I-37)$$

حيث:

$$E(N_{AB}) = \frac{Z}{2} (N_A \varepsilon_{AA} + N_B \varepsilon_{BB}) + Z N_{AB} \omega_{AB} \quad (I-38)$$

المجموع وفق المعادلة (I-37) يستبدل بقيمته العظمى و هي الأكثر احتمالا و هذا وفقا لتقريب الحد الأعظمي، و للحصول على القيمة العظمى يجب أن يتحقق ما يلي:

$$\frac{\partial g}{\partial N_{AB}} = \frac{\partial \ln(g)}{\partial N_{AB}} = 0 \quad (I-39)$$

حيث نستعمل تقريب **Stirling**.

وفق نظرية الحد الأعظمي تأخذ المعادلة (I-37) الشكل:

$$Q = g(N_A, N_B, \overline{N_{AB}}) \exp[-E(\overline{N_{AB}})/K_B T] \quad (I-40)$$

حيث $\overline{N_{AB}}$ هي قيمة N_{AB} عند الاتزان.

بوضع المعادلة (I-36) في المعادلة (I-40) و استعمال الشرط (المعادلة (I-39)) نجد:

$$(\overline{N_{AB}})^2 = (N_A - \overline{N_{AB}})(N_B - \overline{N_{AB}}) \exp(-2\omega_{AB}/K_B T) \quad (I-41)$$

هذه المعادلة تحقق قانون فعل الكتل للتفاعل المبين حسب المعادلة (I-28).

إذا كان $\omega_{AB} < 0$ يكون الحد $\exp(-2\omega_{AB}/K_B T)$ من المعادلة (I-41) أكبر من الواحد و بالتالي زيادة الروابط من النوع $A-B$ (محلول جاذب)، أما إذا كان $\omega_{AB} > 0$ فيكون هذا الحد أصغر من الواحد و بالتالي نقصان الروابط من النوع $A-B$ (محلول نافر).

يمكن كتابة حل المعادلة (I-41) بالشكل:

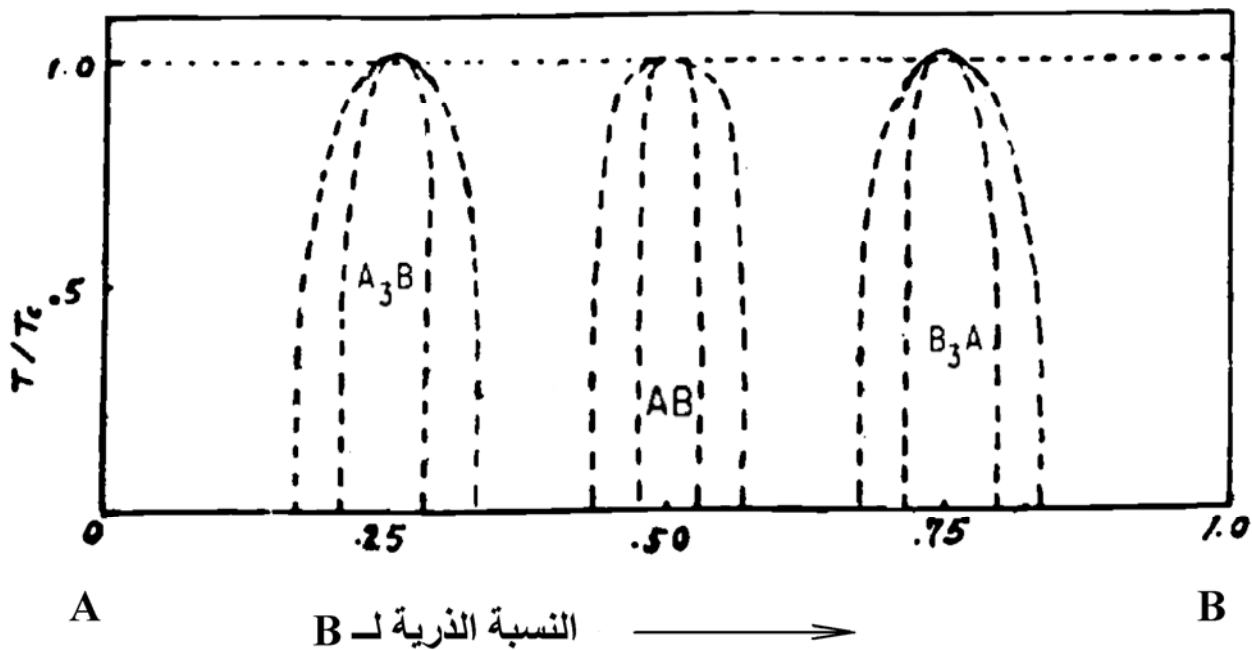
$$\overline{N_{AB}} = 2N_{AB}^*/(\beta + 1) = 2Nx_Ax_B/(\beta + 1) \quad (I-42)$$

حيث β هو الجذر الموجب للمعادلة:

$$\beta^2 - (1 - 2x_B) = 4x_Ax_B \exp(-2\omega_{AB}/K_B T) \quad (I-43)$$

$\beta = 1$ وفق المعادلة (I-40) يعني التوزيع العشوائي للذرات، و تكون النتائج في هذه الحالة مطابقة لنتائج **Bragg-Williams**، و لكن المعادلة (I-41) تبين أنه وفق نموذج **Guggenheim** يكون $\beta > 1$.

الشكل 10.I يبين نتائج تطبيق نموذج **Guggenheim** من طرف **Li** على النظام الثنائي من النوع **Cu - Au**.



الشكل 10.I. الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام الثنائي من النوع **Cu - Au** باستعمال نموذج

Guggenheim [74].

الفصل الثاني

الرسوم البيانية لاتزان الأطوار
باستعمال الطريقة التغييرية للتكتلات
(CVM)

1.II. مقدمة:

تعتبر الطريقة التغييرية للتكتلات (CVM) التي أقرحت من طرف **Kikuchi** [10] من بين الطرق الإحصائية الهامة التي تستخدم في حساب المقادير الترموديناميكية للمحاليل الصلبة المرتبة و غير المرتبة، و قد طبقت في حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار للأنظمة الثنائية و الثلاثية سواء في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى أو الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية.

بمقارنة الطريقة التغييرية للتكتلات مع الطرق الإحصائية الأخرى كالتى سبق ذكرها في الفصل الأول نجد أن الطريقة التغييرية للتكتلات ذات نتائج مقبولة جدا خصوصا عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_C ، لذا كان و ما زال العديد من الباحثين مهتمين بهذا النموذج باستعماله لحساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار الثنائية [16 – 25] و الثلاثية [26 – 37].

تعتمد الطريقة التغييرية للتكتلات أساسا على حساب أنتروبي التشكيلة S_{conf} التي تعتمد بدورها على احتمالات التكتل الأعظمي (الأساسي) $W_{ijkl...}^{\alpha\beta\gamma\delta...}$ و التكتلات الأصغر منها (الفرعية) كما سنرى لاحقا، و من أجل تطبيق هذا النموذج في الرسوم البيانية لاتزان الأطوار يتم تصغير الجهد الأكبر Ω ، لذا نحتاج إلى طرق رياضية كالطريقة التكرارية الطبيعية (NIM) [11]، حيث يتم تصغير الجهد الأكبر بالنسبة لاحتتمالات التكتل الأعظمي، و الطريقة التكرارية **Newton-Raphson** (N-R) [12]، حيث يتم تصغير الجهد الأكبر بالنسبة لدوال الارتباط كمتغيرات مستقلة.

أستعمل النموذج التغييري للتكتلات أيضا بشكل واسع لدراسة الكثير من المسائل المتعلقة بالأجسام الصلبة، كحساب المقادير الترموديناميكية عند الاتزان و بالخصوص معامل الترتيب طويل المدى و درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية في الشبكات السامية للسبائك [13 ، 14] و المغنطة الحديدية باستعمال نموذج **Ising** [15]، إضافة إلى استعماله لدراسة المسائل المتعلقة بالبوليمر [38، 39]، و كذا بعض التطبيقات في مجال نظريات المائع (السائل و الغاز) [40 – 42].

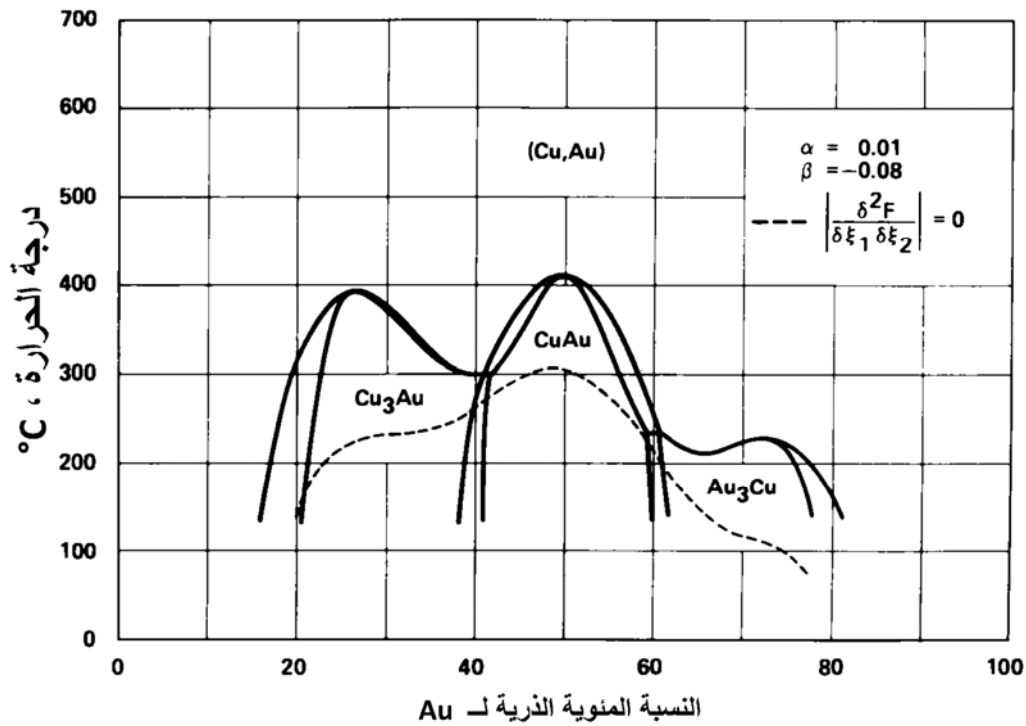
نخصص هذا الفصل لتعريف الطريقة التغييرية للتكتلات، و كذا تطبيقاتها في الرسوم البيانية لاتزان الأطوار، حيث سنرى كيفية دراسة الارتباطات الذرية وفق الـ CVM، و كيف يتم حساب أنتروبي التشكيلة و كذا طاقة التشكيلة، و بالتالي حساب الطاقة الحرة بطريق فعالة و دقيقة.

2.II. الطريقة التغيرية للتكتلات:

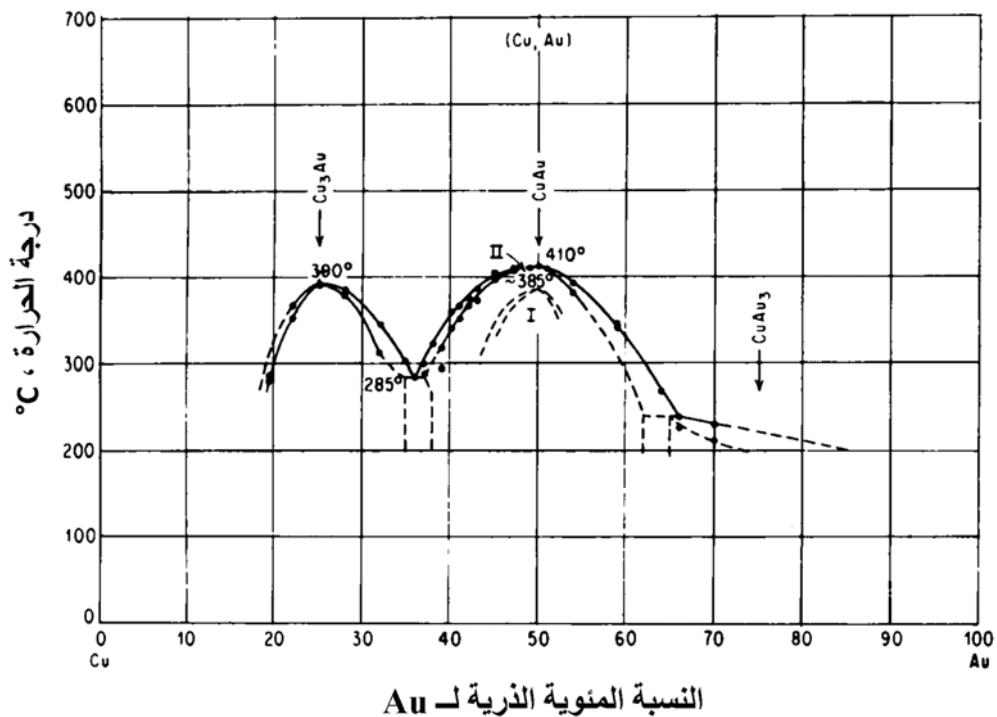
رأينا في الفصل السابق أن تقريب **Bragg-Williams** الذي يعتمد على تشكيلة النقطة لا يهتم بالارتباطات الذرية، و هو بذلك لا يوفر نتائج دقيقة أثناء الحسابات الحرارية بما في ذلك الرسم البياني لاتزان الأطوار، نفس الشيء يمكن قوله على تقريب **Guggenheim**، فقط نشير إلى أنه أحسن دقة من تقريب **Bragg-Williams** لأنه يعتمد على تشكيلة الزوج.

إن الدراسة النظرية الحديثة تتطلب إدراج الارتباطات الذرية لحساب أنتروبي التشكيلة بدقة جيدة أثناء حساب الاتزان بين الأطوار، و تعتبر الطريقة التغيرية للتكتلات المقترحة من طرف **Kikuchi** عام 1951 واحدة من الأدوات النظرية الأكثر ثقة في التعامل مع الارتباطات الذرية، حيث من خلالها يمكن فهم التفاعل المتبادل بين جميع ذرات المحلول الجامد، لأنها تعكس بشكل صحيح هذا التفاعل الذري، فهي تركز على فكرة تقسيم الشبكة البلورية إلى تكتلات، و يسمى أكبر هذه التكتلات بالتكتل الأعظمي و احتمالته $W_{ijkl...}^{\alpha\beta\gamma\delta...}$ ، و هو عبارة عن مجموعة من المواقع. أصغر التكتلات عبارة عن هرم رباعي وجوه في الفضاء ثلاثي الأبعاد، لكن لحساب الأنتروبي بشكل كامل نحتاج إلى جميع التكتلات الفرعية و هذا يعني التعامل مع الأزواج و المثلثات بالنسبة لتقريب رباعي الوجوه.

لقد تبين أن الطريقة التغيرية للتكتلات مقبولة بشكل جيد عندما استعملت لدراسة الحدود بين الأطوار في النظام **Cu-Au** باستخدام تقريب رباعي الوجوه كما هو موضح في الشكل **1.II** الذي يبين أن هناك تقارب بينه و بين النتائج التجريبية (الشكل **2.II**). إن النتائج المتحصل عليها باستعمال هذا النموذج تختلف كثيرا عن النتائج المتحصل عليها باستعمال تقريب **(B-W)** (الشكل **9.I**) أو تقريب **Guggenheim** (الشكل **10.I**)، حيث يظهر بوضوح فشل هذين النموذجين في إعطاء تشابه نوعي بين المنحنيين التجريبي و النظري.



الشكل 1.II. الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام Cu-Au باستعمال الطريقة التغيرية للتكتلات
.[75] (CVM)



الشكل 2.II. الرسم البياني لاتزان الأطوار التجريبي للنظام Cu-Au [76].

1.2.II. طاقة التشكيلة:

يتم حساب طاقة التشكيلة التي تمثل الطاقة الداخلية للنظام (السبيكة) وفق النماذج المعروفة كنموذجي **Bragg-Williams** و **Guggenheim** على أساس التفاعل بين الأزواج الذرية، فإذا كان عدد المواقع على الشبكة البلورية هو N و التفاعل يتم مع الجوار الأقرب، فإن طاقة النظام للحالة العشوائية تعطى وفق العلاقة:

$$U = \frac{1}{2}ZN \sum_{ij} Y_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (\text{II-1})$$

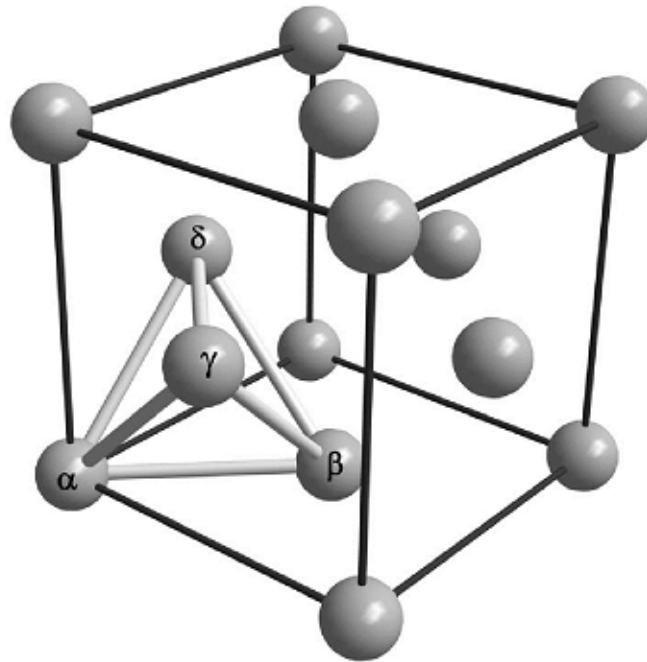
حيث ε_{ij} هي طاقة التفاعل بين الذرتين i و j ، $Y_{ij} (= Y_{ji})$ هو احتمال الزوج و الذي يعني احتمال أن تحتل الذرتين i و j موقعين متجاورين، أما Z فيمثل عدد الجوار الأقرب.

في الحالة العامة تكون ε_{ij} متعلقة بالمسافة بين الذرتين i و j ، و بالتالي يستعان بمعادلة **Lennard-Jones** [23، 77، 84]، لكن للتبسيط فإن معظم الأبحاث في هذا المجال تفترض أن الطاقة ε_{ij} لا تتعلق إلا بنوع الذرات i و j [20، 25، 30، 32، 34، 36، 47]، و على هذا الأساس اعتبرنا في هذا البحث نفس التصور و نفس الهدف باعتبار أن هذا الافتراض لا يؤثر على التطبيقات المرجوة من هذا البحث.

العلاقة (II-1) تبقى صحيحة بالنسبة للطريقة التغيرية للتكتلات إذا ما افترضنا طبعاً الحالة العشوائية للنظام و التفاعل يتم مع الجوار الأقرب فقط، لكنها تحتاج إلى حدود أخرى إذا كان التفاعل يتم مع الجوارات الأخرى. هذا يعني أن الإشكالية الكبيرة في حساب الطاقة الحرة تكمن أساساً في كيفية حساب أنتروبي التشكيلة و ليس في كيفية حساب طاقة التشكيلة، و لغرض حساب أنتروبي التشكيلة وفق الأسلوب المتبع في الـ CVM انطلقاً من طاقة التشكيلة، فإن هذه الأخيرة تحسب بدلالة احتمالات التكتل الأعظمي $W_{ijkl...}^{\alpha\beta\gamma\delta...}$ و التكتلات الأصغر منها (الفرعية) بدلاً من حسابها انطلقاً من طاقة الأزواج. هذا يعني أن حساب أنتروبي التشكيلة وفق الـ CVM يتم بالتعامل مع تكتل أساسي يتضمن كافة الارتباطات الذرية، هذا التكتل بمثابة شكل هندسي يحتوي على عدد معين من المواقع.

1.1.2.II. طاقة التشكيلة للشبكة FCC:

في الشبكة FCC و في الحالة التي يتم فيها التفاعل مع الجوار الأقرب يكون التكتل الأساسي أو التكتل الأعظمي عبارة عن رباعي وجوه منتظم يحتوي على أربع مواقع α و β و γ و δ كما هو مبين في الشكل 3.II ، هذه المواقع تحتل من طرف الذرتين A و B في حالة النظام الثنائي AB. يرمز بالرمز $\{ijkl\}$ لتشكيلة مكونة من أربع ذرات i, j, k, l (حيث $i(j, k, l)$ عبارة عن الذرة A أو الذرة B في النظام الثنائي)، و بالرمز $W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ إلى احتمال أن يأخذ رباعي الوجوه التشكيلة $\{ijkl\}$ على المواقع $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ، و بالرمز $\mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ إلى طاقة رباعي الوجوه المعزول في التشكيلة $\{ijkl\}$.


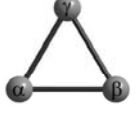




الشكل 3.II. تكتل رباعي الوجوه المنتظم للشبكة FCC.

التكتل الأساسي يحتوي بدوره على تكتلات فرعية عبارة عن 4 مثلثات متساوية الأضلاع و 6 أزواج و 4 نقاط، أما بنية الشبكة FCC المتكونة من N موقع فهي تحتوي على $2N$ رباعي وجوه وعلى 8N مثلث وعلى $6N$ زوج الجوار الأول.

الجدول 1.II يبيّن خصائص كل من التكتل الأعظمي و التكتلات الفرعية للشبكة FCC في تقريب رباعي الوجوه المنتظم.

الجدول 1.II. خصائص كل من التكتل الأعظمي و التكتلات الفرعية للشبكة FCC.

عدد التكتلات / الموقع	الطاقة	الاحتمال	التشكيلة	التكتل
2	$\mathcal{E}_{ijkl}^{*\alpha\beta\gamma\delta}$	$W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$	$\{ijkl\}$	
8	$\mathcal{E}_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$	$T_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$	$\{ijk\}$	
6	$\mathcal{E}_{ij}^{\alpha\beta}$	$Y_{ij}^{\alpha\beta}$	$\{ij\}$	
1	$\mathcal{E}_i^\alpha = 0$	X_i^α	$\{i\}$	

حسب الجدول 1.II فإن عدد التكتلات الأساسية هو $2N$ (N هو عدد المواقع على الشبكة البلورية)، و بالتالي فإنه يمكن كتابة طاقة $2N$ تكتل أساسي معزول وفق المعادلة:

$$U^{tetrahedron} = 2N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{*\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{II} - 2)$$

حيث:

$$\mathcal{E}_{ijkl}^{*\alpha\beta\gamma\delta} = \mathcal{E}_{ij}^{\alpha\beta} + \mathcal{E}_{ik}^{\alpha\gamma} + \mathcal{E}_{il}^{\alpha\delta} + \mathcal{E}_{jk}^{\beta\gamma} + \mathcal{E}_{jl}^{\beta\delta} + \mathcal{E}_{kl}^{\gamma\delta} \quad (\text{II} - 3)$$

لكن في الحقيقة رباعيات الوجوه ليست معزولة، فكل رباعي وجوه مرتبط بست رباعيات بواسطة التكتل الفرعي الزوج، بينما التكتل الفرعي المثلث لا يكون في هذه الحالة رباط بين رباعيات الوجوه.

إن ارتباط الرباعيات ببعضها البعض يعني إدخال حدود تصحيحية في العلاقة (II-2) لحساب طاقة التشكيلة، لأن طاقة $2N$ رباعي معزول تعني طاقة $12N$ زوج على أساس أن الرباعي عبارة عن ستة أزواج، بينما في الحقيقة هناك $6N$ زوج فقط، لذا فإن إدخال الحد التصحيحي الأول المتعلق بالأزواج يجعل طاقة $2N$ رباعي غير معزول بالحد التصحيحي الخاص بالزوج تأخذ المقدار:

$$U^{tetrahedron / pair} = 2N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - 6N \sum_{ij} Y_{ij}^{\alpha\beta} \mathcal{E}_{ij}^{\alpha\beta} \quad (II-4)$$

الحد التصحيحي الثاني الخاص بالنقطة لا يعني شيء بالنسبة لحساب الطاقة لأن طاقة النقطة معدومة، لكن هذا التصحيح ضروري إذا ما أردنا حساب أنتروبي التشكيلة وفق التصور الطاقوي كما سنرى لاحقاً. إن حساب طاقة $2N$ رباعي معزول يعني إدخال $8N$ نقطة في الحساب لأن الرباعي يحتوي على أربع نقاط، أما الحد الثاني للمعادلة (II-4) يعني إبعاد $12N$ نقطة من الحساب لأن الزوج عبارة عن نقطتين، و بالتالي أزلنا طاقة $4N$ نقطة، و لتصحيح هذا يجب إضافة طاقة $5N$ نقطة، لذا فإن طاقة التشكيلة للشبكة FCC بتقريب رباعي الوجوه المنتظم تأخذ الشكل:

$$U = U^{tetrahedron / pair / point} = 2N \underbrace{\sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}_{U^{tetrahedron}} - 6N \underbrace{\sum_{ij} Y_{ij}^{\alpha\beta} \mathcal{E}_{ij}^{\alpha\beta}}_{U^{pair}} + 5N \underbrace{\sum_i X_i^{\alpha} \mathcal{E}_i^{\alpha}}_{U^{point}} \quad (II-5)$$

باستعمال علاقة احتمال التكتل الفرعي $Y_{ij}^{\alpha\beta}$ بدلالة احتمالات التكتل الأساسي $W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ و التي تسمى علاقة التخفيض :

$$Y_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{kl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (II-6)$$

فإنه يمكن كتابة طاقة التشكيلة أيضا بالشكل:

$$U = 2N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (II-7)$$

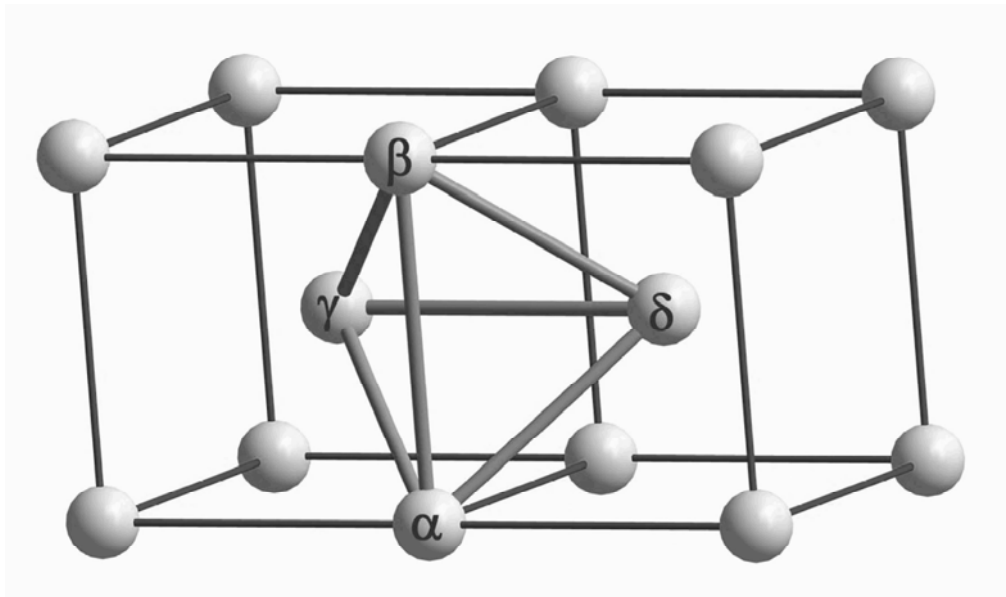
حيث:

$$\mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{2} (\mathcal{E}_{ij}^{\alpha\beta} + \mathcal{E}_{ik}^{\alpha\gamma} + \mathcal{E}_{il}^{\alpha\delta} + \mathcal{E}_{jk}^{\beta\gamma} + \mathcal{E}_{jl}^{\beta\delta} + \mathcal{E}_{kl}^{\gamma\delta}) \quad (II-8)$$

إن المعامل $\frac{1}{2}$ يعني أن زوج الجوار الأول مشترك بين رباعي وجوه.

2.1.2.II. طاقة التشكيلة للشبكة BCC:

في حالة الشبكة المكعبة الممركزة الجسم BCC، أصغر التكتلات عبارة عن رباعي وجوه غير منتظم كما هو موضح في الشكل 4.II، و هو يحتوي على أربع مثلثات متساوية الساقين و أربعة أزواج الجوار الأول و زوجين من الجوار الثاني و أربع نقاط. كل رباعي وجوه مرتبط بأربع رباعيات بواسطة تكتل المثلث، و المثلث مرتبط بدوره بثلاث مثلثات بواسطة زوج الجوار الأول لمثلثين و بواسطة زوج الجوار الثاني للمثلث المتبقي، أما بنية الشبكة BCC المتكونة من N موقع فهي تحتوي على $6N$ رباعي وجوه وعلى $12N$ مثلث وعلى $4N$ زوج الجوار الأول و على $3N$ زوج الجوار الثاني .



الشكل 4.II. تكتل رباعي الوجوه غير المنتظم للشبكة BCC.

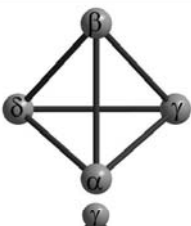




الجدول 2.II يبيّن خصائص كل من التكتل الأعظمي و التكتلات الفرعية للشبكة BCC في تقريب رباعي الوجوه غير المنتظم، وحسب هذا الجدول فإن عدد التكتلات الأساسية هو $6N$ (N هو عدد المواقع على الشبكة البلورية)، و بالتالي فإنه يمكن كتابة طاقة $6N$ تكتل أساسي معزول وفق المعادلة:

$$U^{tetrahedron} = 6N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{II-9})$$

حيث:

$$\mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \mathcal{E}_{ij}^{2\alpha\beta} + \mathcal{E}_{ik}^{1\alpha\gamma} + \mathcal{E}_{il}^{1\alpha\delta} + \mathcal{E}_{jk}^{1\beta\gamma} + \mathcal{E}_{jl}^{1\beta\delta} + \mathcal{E}_{kl}^{2\gamma\delta} \quad (\text{II-10})$$

الجدول II.2. خصائص كل من التكتل الأعظمي و التكتلات الفرعية للشبكة BCC.

عدد التكتلات / الموقع	الطاقة	الاحتمال	التشكيلة	التكتل
6	$\mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$	$W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$	$\{ijkl\}$	
12	$\mathcal{E}_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$	$T_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$	$\{ijk\}$	
4	$\mathcal{E}_{ik}^{1\alpha\gamma}$	$Y_{ik}^{\alpha\gamma}$	$\{ik\}$	
3	$\mathcal{E}_{ij}^{2\alpha\beta}$	$Z_{ij}^{\alpha\beta}$	$\{ij\}$	
1	$\mathcal{E}_i^\alpha = 0$	X_i^α	$\{i\}$	

لإدخال الحدود التصحيحية في حساب الطاقة نبدأ بإدخال الحد التصحيحي الخاص بالمثلث، فحساب طاقة 6N رباعي يعني حساب طاقة 24N مثلث لكون أن الرباعي عبارة عن أربع مثلثات، و الواقع أن هناك 12N مثلث فقط لذا يجب إزالة طاقة 12N مثلث من العلاقة (II-9)، أي أن طاقة 6N رباعي غير معزول بالحد التصحيحي الخاص بالمثلث تكتب بالشكل:

$$U^{tetrahedron / triangle} = 6N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - 12N \sum_{ijk} Y_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \quad (\text{II-11})$$

إن حساب طاقة $6N$ رباعي يعني إدخال طاقة $24N$ زوج الجوار الأول في الحساب، كما يعني أيضا إدخال طاقة $12N$ زوج الجوار الثاني، كما أن إزالة طاقة $12N$ مثلث يعني إزالة طاقة $24N$ زوج الجوار الأول من الحساب، كما يعني أيضا إزالة طاقة $12N$ زوج الجوار الثاني، و حسب الجدول 2.II فإن عدد أزواج الجوار الأول هو $4N$ بينما عدد أزواج الجوار الثاني هو $3N$ و بالتالي فإن طاقة $6N$ رباعي غير معزول بالحدود التصحيحية الخاصة بالمثلث و الأزواج تكتب بالشكل:

$$U^{tetrahedron / triangle / pair} = 6N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - 12N \sum_{ijk} T_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + 4N \sum_{ik} Y_{ik}^{\alpha\gamma} \epsilon_{ik}^{\alpha\gamma} + 3N \sum_{ij} Z_{ij}^{\alpha\beta} \epsilon_{ij}^{\alpha\beta} \quad (II-12)$$

بالنسبة للحد التصحيحي الخاص بالنقطة فهو يستنتج انطلاقا من الحدود الطاقية الأربعة وفق المعادلة (II-12)، فالحد الأول الخاص بالرباعيات يعني حساب طاقة $24N$ نقطة بينما الحد الثاني يعني إزالة طاقة $36N$ نقطة أما الحدين الثالث و الرابع فيتضمنان إضافة طاقة $14N$ نقطة إلى الحساب و بالتالي طاقة التشكيلة للشبكة BCC وفق تقريب رباعي الوجوه غير المنتظم تأخذ الشكل:

$$U = U^{tetrahedron / triangle / pair / point} = \underbrace{6N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}_{U^{tetrahedron}} - \underbrace{12N \sum_{ijk} T_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}}_{U^{triangle}} + \underbrace{4N \sum_{ik} Y_{ik}^{\alpha\gamma} \epsilon_{ik}^{\alpha\gamma}}_{U^{pair1}} + \underbrace{3N \sum_{ij} Z_{ij}^{\alpha\beta} \epsilon_{ij}^{\alpha\beta}}_{U^{pair2}} - \underbrace{N \sum_i X_i^\alpha \epsilon_i^\alpha}_{U^{point}} \quad (II-13)$$

باستعمال علاقات التخفيض:

$$Y_{ik}^{\alpha\gamma} = \sum_{jl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad , \quad Z_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{kl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad , \quad T_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = \sum_l W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (II-14)$$

فإنه يمكن كتابة طاقة التشكيلة للشبكة BCC كما يلي:

$$U = 6N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{II-15})$$

حيث:

$$\mathcal{E}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{6} \left(\mathcal{E}_{ik}^{\alpha\gamma} + \mathcal{E}_{il}^{\alpha\delta} + \mathcal{E}_{jk}^{\beta\gamma} + \mathcal{E}_{jl}^{\beta\delta} \right) + \frac{1}{4} \left(\mathcal{E}_{ij}^{\alpha\beta} + \mathcal{E}_{kl}^{\gamma\delta} \right) \quad (\text{II-16})$$

إن المعامل $\frac{1}{6}$ يعني أن زوج الجوار الأول مشترك بين ست رباعيات وجوه، بينما المعامل $\frac{1}{4}$ يعني أن زوج الجوار الثاني مشترك بين أربع رباعيات وجوه.

2.2.II. أنتروبي التشكيلة:

تحسب أنتروبي التشكيلة وفق علاقة Boltzmann:

$$S_{conf} = K_B \ln(g) \quad (\text{II-17})$$

حيث K_B هو ثابت Boltzmann، g يعبر عن انحطاط الحالة الطاقوية للنظام، و يعرف أيضا بمعامل الوزن و هو عبارة عن عدد التشكيلات ذات الطاقة U أو عدد الطرق الممكنة لتوزيع الذرات A و B على الشبكة البلورية في حالة النظام الثنائي AB .

باستعمال تقريب Bragg-Williams (المعادلة (I-24)) فإن g تأخذ الشكل:

$$g = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (\text{II-18})$$

المعادلة (II-18) صالحة للتوزيع الذي يفترض فيه عدم وجود أي ترابط بين ذرات المحلول الجامد، لكن في الحقيقة الذرات تتفاعل فيما بينها و بالتالي جميع التشكيلات مرتبطة مع بعضها البعض. الطريقة التغيرية للتكتلات هي تقريب جيد وفق هذا التصور، فرباعيات الوجوه لا تتوزع باستقلالية بل كل رباعي مرتبط مع عدد من الرباعيات بالمثلثات و الأزواج و النقاط على حسب نوع الشبكة، و المثلثات مرتبطة مع بعضها البعض بواسطة الأزواج و النقاط، نفس الشيء يمكن قوله عن الأزواج، أما g وفق هذا التقريب فيمكن استنتاجه ببساطة انطلاقا من معادلات طاقة التشكيلة.

1.2.2.II. أنتروبي التشكيلة للشبكة FCC:

تأخذ أنتروبي التشكيلة نفس هيئة المعادلة (II-5) أي أن:

$$S_{conf} = S^{tetrahedron} + S^{pair} + S^{point} \quad (II-19)$$

و بالتالي تأخذ g الشكل:

$$g_{FCC} = \frac{g^{tetrahedron} g^{point}}{g^{pair}} \quad (II-20)$$

حيث:

$$g^{tetrahedron} = \frac{(2N)!}{\prod_{ijkl} (2NW_{ijkl})!}, \quad g^{pair} = \frac{(6N)!}{\prod_{ij} (6NY_{ij})!}, \quad g^{point} = \frac{(5N)!}{\prod_i (5NX_i)!} \quad (II-21)$$

المعادلات (II-21) تعبر عن عدد توزيعات $2N$ رباعي وجوه معزول، و عدد توزيعات $6N$ زوج معزول و عدد توزيعات $5N$ نقطة، و المعادلة (II-20) تعني أن عدد توزيعات $2N$ رباعي وجوه المعزول يضيف في الحساب عدد توزيعات $6N$ زوج و هذا يعني إزالتها، لذا جاء g^{pair} في المقام، كما أن إزالة عدد توزيعات $6N$ زوج معزول يحذف في المجموع مع عدد توزيعات $2N$ رباعي وجوه المعزول عدد توزيعات $4N$ نقطة، و بالتالي يجب إضافة عدد توزيعات $5N$ نقطة، لذا جاء g^{point} في البسط.

باستعمال تقريب Stirling ($\ln N! \approx N \ln N - N$) فإن أنتروبي التشكيلة للأطوار $A1$ و $L1_0$ و $L1_2$ باستعمال تقريب رباعي الوجوه المنتظم هي على الترتيب:

$$S_{conf}^{A1} = NK_B \left(-2 \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\alpha\alpha\alpha} \ln W_{ijkl}^{\alpha\alpha\alpha\alpha} + 6 \sum_{ij} Y_{ij}^{\alpha\alpha} \ln Y_{ij}^{\alpha\alpha} - 5 \sum_i X_i^{\alpha} \ln X_i^{\alpha} \right) \quad (II-22)$$

$$S_{conf}^{L10} = NK_B \left(-2 \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta} \ln W_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta} + \sum_{ij} \left\{ Y_{ij}^{\alpha\alpha} \ln Y_{ij}^{\alpha\alpha} + 4Y_{ij}^{\alpha\beta} \ln Y_{ij}^{\alpha\beta} + Y_{ij}^{\beta\beta} \ln Y_{ij}^{\beta\beta} \right\} - \frac{5}{2} \sum_i \left\{ X_i^\alpha \ln X_i^\alpha + X_i^\beta \ln X_i^\beta \right\} \right) \quad (\text{II - 23})$$

$$S_{conf}^{L12} = NK_B \left(-2 \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\alpha\alpha\beta} \ln W_{ijkl}^{\alpha\alpha\alpha\beta} + 3 \sum_{ij} \left\{ Y_{ij}^{\alpha\alpha} \ln Y_{ij}^{\alpha\alpha} + Y_{ij}^{\alpha\beta} \ln Y_{ij}^{\alpha\beta} \right\} - \frac{5}{4} \sum_i \left\{ 3X_i^\alpha \ln X_i^\alpha + X_i^\beta \ln X_i^\beta \right\} \right) \quad (\text{II - 24})$$

2.2.2.II. أنتروبي التشكيلة للشبكة BCC:

بالاعتماد على التصحيحات المتبعة لحساب طاقة التشكيلة انطلاقا من رباعي الوجوه المعزول (المعادلة (II - 13)) يمكن كتابة معامل الوزن g بالشكل:

$$g_{BCC} = \frac{g^{tetrahedron} g^{pair1} g^{pair2}}{g^{point} g^{triangle}} \quad (\text{II - 25})$$

حيث:

$$g^{tetrahedron} = \frac{(6N)!}{\prod_{ijkl} (6NW_{ijkl})!}, \quad g^{triangle} = \frac{(12N)!}{\prod_{ijk} (12NT_{ijk})!}, \quad g^{pair1} = \frac{(4N)!}{\prod_{ik} (4NY_{ik})!}$$

$$g^{pair2} = \frac{(3N)!}{\prod_{ij} (3NZ_{ij})!}, \quad g^{point} = \frac{(N)!}{\prod_i (NX_i)!} \quad (\text{II - 26})$$

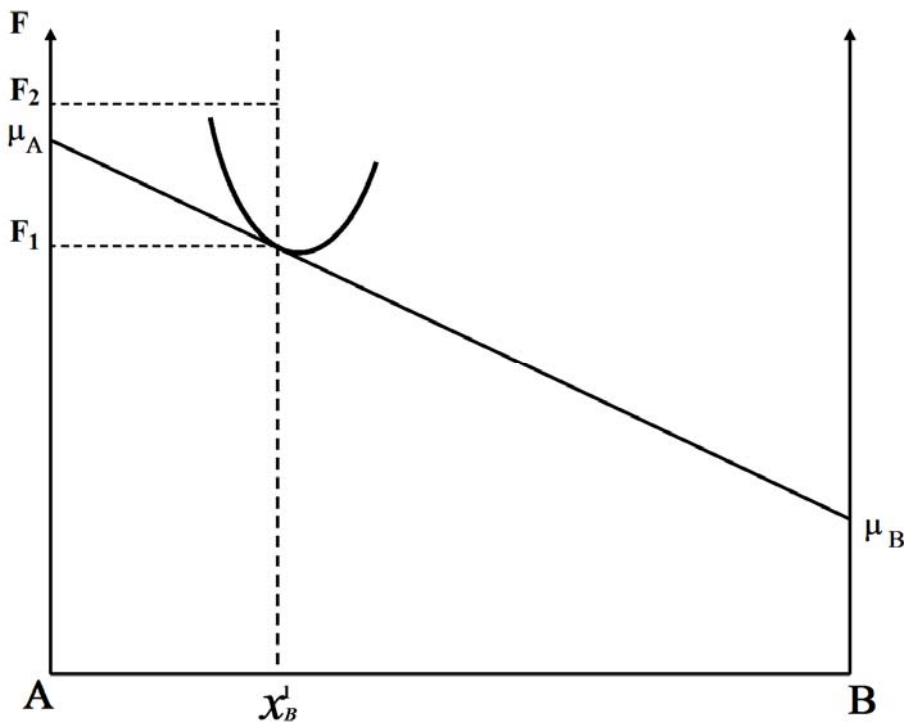
باستعمال تقريب **Stirling** ($\ln N! \approx N \ln N - N$) فإن أنتروبي التشكيلة للأطوار A2 و B2 باستعمال تقريب رباعي الوجوه غير المنتظم هي على الترتيب:

$$S_{conf}^{A2} = NK_B \left(-6 \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\alpha\alpha\alpha} \ln W_{ijkl}^{\alpha\alpha\alpha\alpha} + 12 \sum_{ijk} T_{ijk}^{\alpha\alpha\alpha} \ln T_{ijk}^{\alpha\alpha\alpha} - 4 \sum_{ik} Y_{ik}^{\alpha\alpha} \ln Y_{ik}^{\alpha\alpha} - 3 \sum_{ij} Z_{ij}^{\alpha\alpha} \ln Z_{ij}^{\alpha\alpha} + \sum_i X_i^\alpha \ln X_i^\alpha \right) \quad (\text{II-27})$$

$$S_{conf}^{B2} = NK_B \left(-6 \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta} \ln W_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta} + 6 \sum_{ijk} \{ T_{ijk}^{\alpha\alpha\beta} \ln T_{ijk}^{\alpha\alpha\beta} + T_{ijk}^{\alpha\beta\beta} \ln T_{ijk}^{\alpha\beta\beta} \} - 4 \sum_{ik} Y_{ik}^{\alpha\beta} \ln Y_{ik}^{\alpha\beta} - \frac{3}{2} \sum_{ij} \{ Z_{ij}^{\alpha\alpha} \ln Z_{ij}^{\alpha\alpha} + Z_{ij}^{\beta\beta} \ln Z_{ij}^{\beta\beta} \} + \frac{1}{2} \sum_i \{ X_i^\alpha \ln X_i^\alpha + X_i^\beta \ln X_i^\beta \} \right) \quad (\text{II-28})$$

3.2.II. تصغير الجهد الأكبر بالنسبة لاحتمالات التكتل الأعظمي:

لحساب التوازن الترموديناميكي لطور معين ذو تركيبة x_i ، يجب البحث عن التشكيلة التي تمتلك الطاقة الحرة الصغرى لهذه التركيبة، و بما أن الطاقة الحرة دالة لاحتمالات التكتل الأعظمي فإنه لإيجاد تشكيلة التوازن يجب تصغير الطاقة الحرة بالنسبة لاحتمالات التكتل الأعظمي، بمعنى أن تكون المشتقات الجزئية للطاقة الحرة بالنسبة لاحتمالات التكتل الأعظمي معدومة. الشكل 5.II عبارة عن شكل توضيحي يبين نقطة من منحنى الطاقة الحرة F_1 للتركيبة x_B^1 عند التوازن، و في حالات عدم التوازن تأخذ الطاقة الحرة قيم أكبر من F_1 (مثلا F_2). وفق الشكل 5.II يمثل كل من μ_A و μ_B نقطتي تقاطع مماس منحنى الطاقة الحرة مع المحورين $x_A = 1$ و $x_B = 1$ الجهد الكيميائي للمكونات A و B في الخليط على التوالي.



الشكل 5.II. منحنى الطاقة الحرة/التركيبية يبيّن التوازن عند تركيبة x_B^1 .

لحدوث توازن بين طورين I و II في النظام الثنائي AB يجب أن تتحقق العلاقات التالية:

$$\mu_A^I = \mu_A^{II} \quad , \quad \mu_B^I = \mu_B^{II} \quad (\text{II} - 29)$$

هذا الشرط يعني البحث عن المماس المشترك لمنحنى الطاقة الحرة للطورين I و II (الشكل 6.II). رياضياً يمكن حساب المماس المشترك بحساب مقدارين ترموديناميين، المقدار الأول هو الجهد الكيميائي الفعال المعروف بالعلاقة:

$$\mu_i^* = \mu_i - \left(\frac{\mu_i + \mu_j}{2} \right) \quad (\text{II} - 30)$$

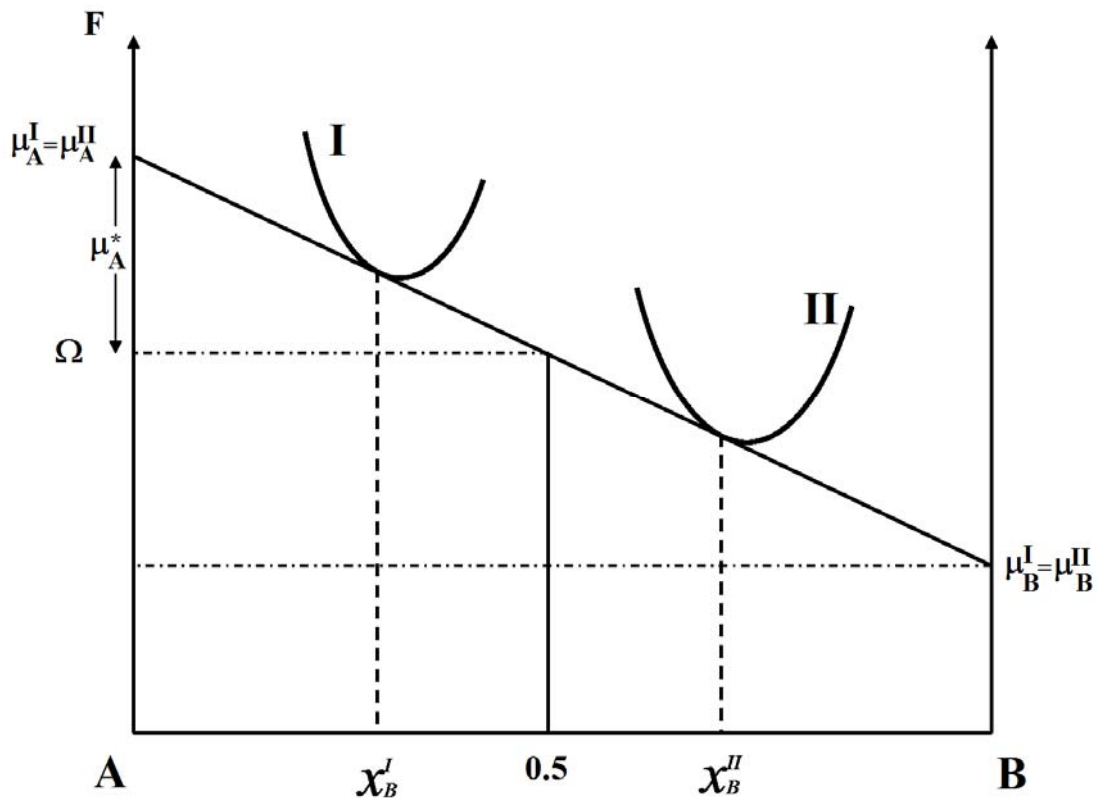
حيث $i(j)$ عبارة عن الذرة A أو الذرة B في النظام الثنائي و بالتالي فإن:

$$\mu_j^* = -\mu_i^* \quad (\text{II-31})$$

أما المقدار الثاني فهو الجهد الأكبر الذي يعرف بالعلاقة :

$$\Omega = \frac{\mu_i + \mu_j}{2} \quad (\text{II-32})$$

تمثل قيمة الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* نصف قيمة ميل المماس، بينما يمثل الجهد الأكبر Ω ترتيب نقطة من المماس الموافقة للتركيبية $x_i = 0.5$.



الشكل II.6. منحنى الطاقة الحرة/التركيبية يبين التوازن بين الطورين I و II.

باستعمال تعريف الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و الجهد الأكبر Ω يمكن كتابة الشرط (المعادلة (II-29) بالشكل:

$$\begin{aligned} \mu_i^{*I} &= \mu_i^{*II} \\ \Omega^I &= \Omega^{II} \end{aligned} \quad (\text{II-33})$$

من الشكلين 5.II و 6.II يمكن كتابة:

$$\begin{aligned} \mu_A &= F - x_B \frac{dF}{dx_B} = F + (1 - x_A) \frac{dF}{dx_A} \\ \mu_B &= F + (1 - x_B) \frac{dF}{dx_B} = F - x_A \frac{dF}{dx_A} \end{aligned} \quad (\text{II-34})$$

F وفق الجملة (II-34) تمثل الطاقة الحرة عند الاتزان لطور معين I أو II، و هي حسب الشكل 5.II تساوي F_1 .

أي أن:

$$\Omega = \frac{\mu_A + \mu_B}{2} = F + (1 - 2x_B) \mu_B^* = F + (1 - 2x_A) \mu_A^* = F - x_A \mu_A^* - x_B \mu_B^* = F - \sum_i x_i \mu_i^* \quad (\text{II-35})$$

لأن:

$$\mu_A^* = \frac{1}{2} \frac{dF}{dx_A}, \quad \mu_B^* = \frac{1}{2} \frac{dF}{dx_B} \quad (\text{II-36})$$

حسب المعادلتين (II-33) و (II-35) فإنه بدلا من حساب التوازن بتصغير الطاقة الحرة عند تركيبة ثابتة x_i ، يحسب التوازن بتصغير الجهد الأكبر بتثبيت الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و يتم ذلك بطريقتين، الأولى هي الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM) [11]، حيث يتم تصغير الجهد الأكبر بالنسبة لاحتمالات التكتل الأعظمي، و الثانية هي الطريقة التكرارية (N-R) **Newton-Raphson** [12]، حيث يتم تصغير الجهد الأكبر بالنسبة لدوال الارتباط كمتغيرات مستقلة، و بما أن موضوع بحثنا هذا يهتم بشكل خاص بتطوير الطريقة التكرارية الطبيعية و تطبيقاتها على الرسوم البيانية لاتزان الأطوار للانتقالات الطورية من الرتبتيين الأولى و الثانية، فإنه كان لزاما علينا التطرق بشكل مفصل بالتعريف بهذه الطريقة و تطبيقاتها على هذه الانتقالات و ذلك بدراسة الشبكتين FCC و BCC.

الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM) أقترحت كما أشرنا لحل المعادلات التصغيرية للجهد الأكبر بالنسبة لاحتمالات التكتل الأعظمي، و هي معادلات غير خطية (المعادلة (II-37))، هذا التصغير يتم بواسطة خوارزمي يمكن من خلاله إيجاد حالة الاتزان كما سنرى لاحقا.

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} \right|_{T, \mu_i^*} = 0 \quad (\text{II-37})$$

II.1.3.2. تصغير الجهد الأكبر للشبكة FCC:

في تقريب رباعي الوجوه المنتظم يمكن كتابة المعادلة (II-35) بالشكل:

$$\Omega = F - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} (\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*) W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{II-38})$$

و هذا لأن النسبة الذرية للعنصر i مرتبطة مع تكتل النقطة بالعلاقة:

$$x_i = \frac{1}{4} (X_i^\alpha + X_i^\beta + X_i^\gamma + X_i^\delta) \quad (\text{II-39})$$

و أن تكتل النقطة مرتبط مع التكتل الأساسي وفق علاقة التخفيض:

$$X_i^\alpha = \sum_{jkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{II-40})$$

كما يمكن كتابة الجهد الأكبر بالشكل:

$$\Omega = F - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} (\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*) W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} + \lambda \left(1 - \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right) \quad (\text{II-41})$$

بحيث أخذنا بعين الاعتبار علاقة المعايرة:

$$\sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = 1 \quad (\text{II-42})$$

λ يسمى معامل Lagrange.

الجهد الأكبر للأطوار A1 و L1₀ و L1₂ يمكن استخراجها من المعادلة:

$$\Omega = 2N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - NK_B T \left(-2 \sum_{ijkl} L(W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}) + \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} L(Y_{ij}^{\alpha\beta}) \right. \\ \left. - \frac{5}{4} \sum_{\alpha} \sum_i L(X_i^{\alpha}) - 1 \right) - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} (\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*) W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \\ + \lambda \left(1 - \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right) \quad (\text{II - 43})$$

حيث:

$$L(x) = x \ln x - x \quad (\text{II - 44})$$

باستعمال علاقات التخفيض و المعادلة (II - 44) فإن:

$$\sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} \frac{\partial L(Y_{ij}^{\alpha\beta})}{\partial W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} = \ln(Y_{ij}^{\alpha\beta} Y_{ik}^{\alpha\gamma} Y_{il}^{\alpha\delta} Y_{jk}^{\beta\gamma} Y_{jl}^{\beta\delta} Y_{kl}^{\gamma\delta}) \quad (\text{II - 45})$$

$$\sum_{\alpha} \sum_i \frac{\partial L(X_i^{\alpha})}{\partial W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} = \ln(X_i^{\alpha} X_j^{\beta} X_k^{\gamma} X_l^{\delta}) \quad (\text{II - 46})$$

باستعمال المعادلة (II - 37) يمكن كتابة المعادلات التصغيرية بالشكل:

$$W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = W_{ijkl}^0 \exp\left(\frac{\lambda}{2NK_B T}\right) \quad (\text{II - 47})$$

حيث:

$$W_{ijkl}^0 = (Y_{ijkl})^{\frac{1}{2}} (X_{ijkl})^{\frac{5}{8}} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{K_B T}\right) \exp\left(\frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{8NK_B T}\right) \quad (\text{II - 48})$$

$$Y_{ijkl} = Y_{ij}^{\alpha\beta} Y_{ik}^{\alpha\gamma} Y_{il}^{\alpha\delta} Y_{jk}^{\beta\gamma} Y_{jl}^{\beta\delta} Y_{kl}^{\gamma\delta} \quad X_{ijkl} = X_i^{\alpha} X_j^{\beta} X_k^{\gamma} X_l^{\delta} \quad (\text{II - 49})$$

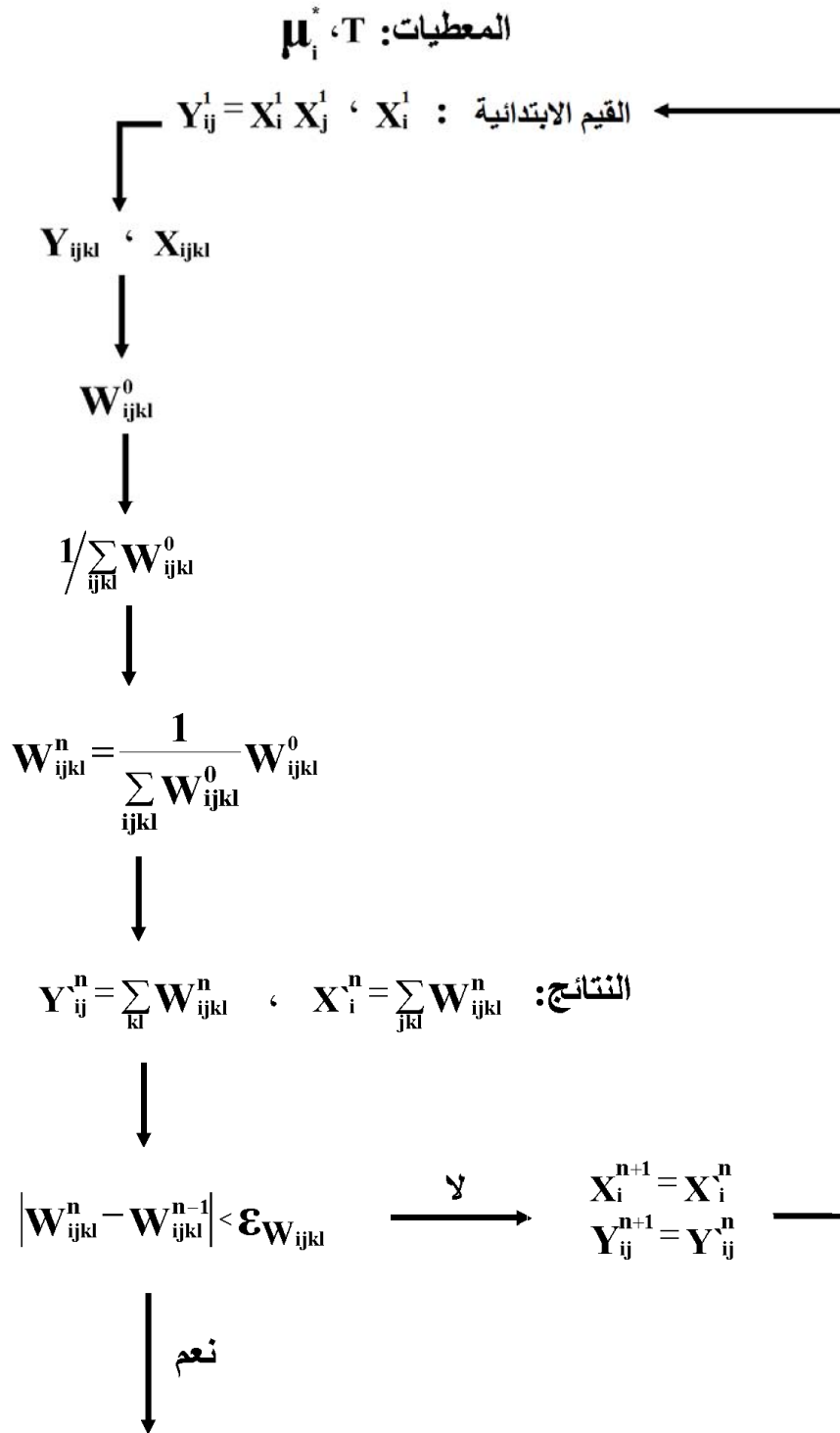
معامل Lagrange λ يحسب باستعمال علاقة المعايرة (المعادلة (II - 42)) كما يلي:

$$\exp\left(\frac{\lambda}{2NK_B T}\right) = \frac{1}{\sum_{ijkl} W_{ijkl}^0} \quad (\text{II - 50})$$

يمكن برهان أنه في حالة الاتزان، أي عند حصول التقارب فإن المساواة التالية تتحقق [13]:

$$\Omega = \lambda = 2NK_B T \ln\left(\frac{1}{\sum_{ijkl} W_{ijkl}^0}\right) \quad (\text{II - 51})$$

الشكل 7. II يبيّن العملية التكرارية المتبعة لحل المعادلات التصغيرية (المعادلة (II - 47)) وفق الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM)، حيث يحسب الاتزان بتثبيت كل من درجة الحرارة T والجهد الكيميائي الفعال μ_i^* . في بداية الأمر يتم اختيار القيم الابتدائية لاحتمالات النقطة X_i^1 للعملية التكرارية الأولى، أما القيم الابتدائية لاحتمالات الزوج للعملية التكرارية الأولى فهي تختار بحيث تحقق $Y_{ij}^1 = X_i^1 X_j^1$ ، بعد هذا تحسب المقادير X_{ijkl} و Y_{ijkl} باستعمال المعادلة (II - 49) لاستنتاج W_{ijkl}^0 و بالتالي حساب احتمالات التكتل الأعظمي $W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$. العملية المولية تتمثل في حساب احتمالات النقطة X_i^n و احتمالات الزوج Y_{ij}^n باستعمال علاقات التخفيض. تعاد العملية التكرارية حتى الوصول للدقة المختارة في حساب احتمالات التكتل الأعظمي $W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ و المعبر عنها بالقيمة $\mathcal{E}_{W_{ijkl}}$.



الحل (المقادير الترموديناميكية عند الإتران U, S, Ω, \dots)

الشكل 7.II. مخطط بياني للطريقة التكرارية الطبيعية للشبكة FCC وفق تقريب رباعي الوجوه المنتظم.

2.3.2.II. تصغير الجهد الأكبر للشبكة BCC:

في تقريب رباعي الوجوه غير المنتظم للشبكة BCC يمكن استخراج الجهد الأكبر للأطوار A2 و B2 من المعادلة:

$$\begin{aligned} \Omega = 6N \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - NK_B T \left(-6 \sum_{ijkl} L(W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}) + 3 \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{ijk} L(T_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}) - \sum_{\alpha\gamma} \sum_{ik} L(Y_{ik}^{\alpha\gamma}) \right. \\ \left. - \frac{3}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} L(Z_{ij}^{\alpha\beta}) + \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \sum_i L(X_i^{\alpha}) - 1 \right) - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} (\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*) W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \\ + \lambda \left(1 - \sum_{ijkl} W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right) \end{aligned} \quad (\text{II - 52})$$

و بالتالي فإن المعادلات التصغيرية تأخذ الشكل:

$$W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = W_{ijkl}^0 \exp\left(\frac{\lambda}{6NK_B T}\right) \quad (\text{II - 53})$$

حيث:

$$W_{ijkl}^0 = (T_{ijk})^{\frac{1}{2}} (Y_{ik})^{\frac{1}{6}} (Z_{ij})^{\frac{1}{4}} (X_{ijkl})^{\frac{1}{24}} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{K_B T}\right) \exp\left(\frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{24NK_B T}\right) \quad (\text{II - 54})$$

$$\begin{aligned} T_{ijkl} &= T_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} T_{ijl}^{\alpha\beta\delta} T_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} T_{jkl}^{\beta\gamma\delta} & Y_{ijkl} &= Y_{ik}^{\alpha\gamma} Y_{il}^{\alpha\delta} Y_{jk}^{\beta\gamma} Y_{jl}^{\beta\delta} \\ Z_{ijkl} &= Z_{ij}^{\alpha\beta} Z_{kl}^{\gamma\delta} & X_{ijkl} &= X_i^{\alpha} X_j^{\beta} X_k^{\gamma} X_l^{\delta} \end{aligned} \quad (\text{II - 55})$$

معامل Lagrange λ يحسب باستعمال علاقة المعايرة كما يلي:

$$\exp\left(\frac{\lambda}{6NK_B T}\right) = \frac{1}{\sum_{ijkl} W_{ijkl}^0} \quad (\text{II - 56})$$

و في حالة الاتزان، أي عند حصول التقارب فإن المساواة التالية تتحقق [13]:

$$\Omega = \lambda = 6NK_B T \ln \left(\frac{1}{\sum_{ijkl} W_{ijkl}^0} \right) \quad (\text{II} - 57)$$

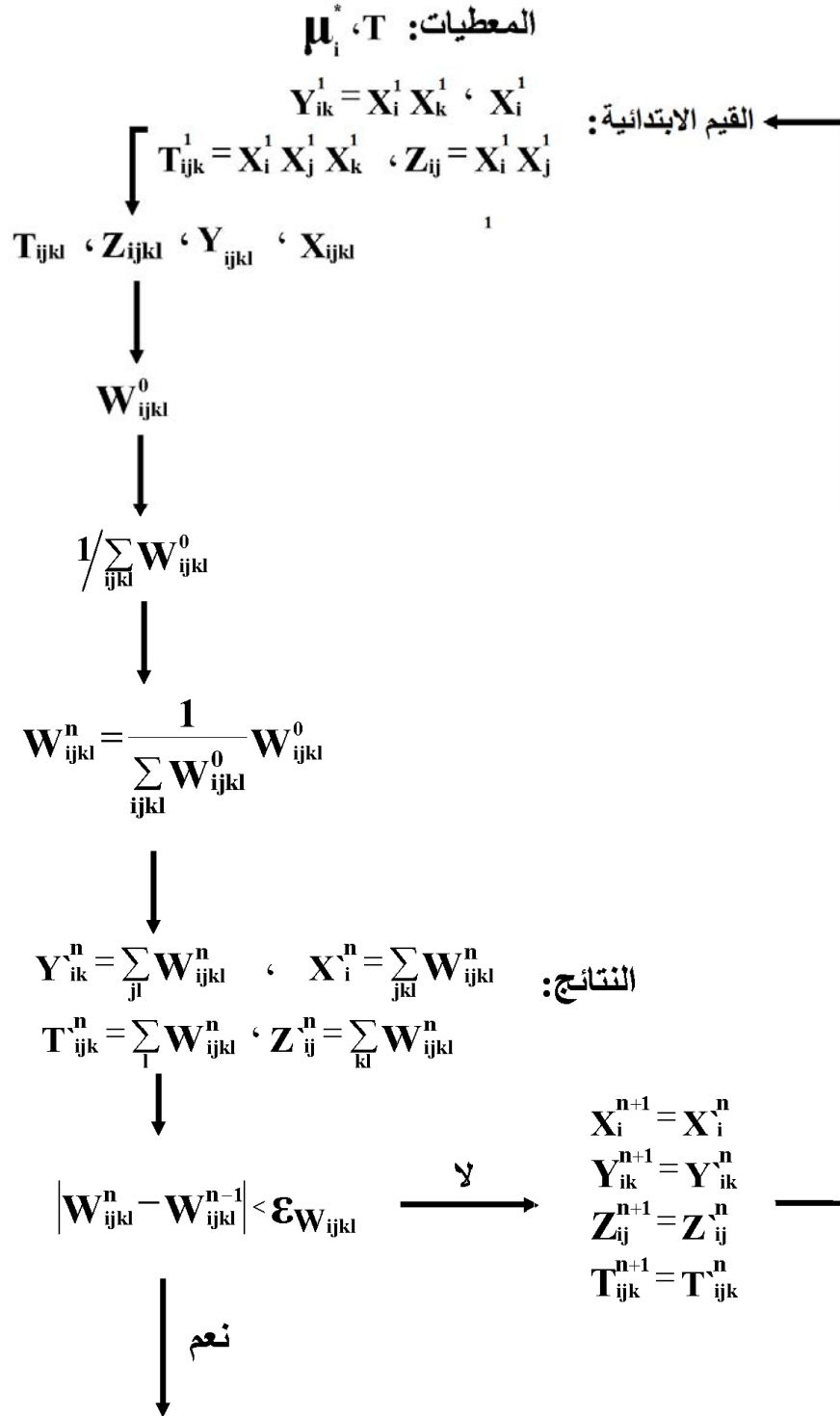
الشكل 8.II يبيّن العملية التكرارية المتبعة لحل المعادلات (II - 53) وفق الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM).

3.II. الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغيرية للتكتلات:

تستعمل الطريقة التغيرية للتكتلات بشكل خاص لحساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار المترابطة، أي التي لها نفس الشبكة، هذه الأطوار تكون مختلفة من حيث البنية، و يسمى التحول من بنية إلى أخرى بالانتقال الطوري، فزيادة درجة الحرارة، هذا الانتقال يمكن أن يحدث من الحالة المرتبة إلى الحالة غير المرتبة $(A2 \longrightarrow B2 \text{ أو } A1 \longrightarrow L1_0)$ ، أو من حالة مرتبة إلى حالة مرتبة أخرى $(L1_0 \longrightarrow L1_2)$.

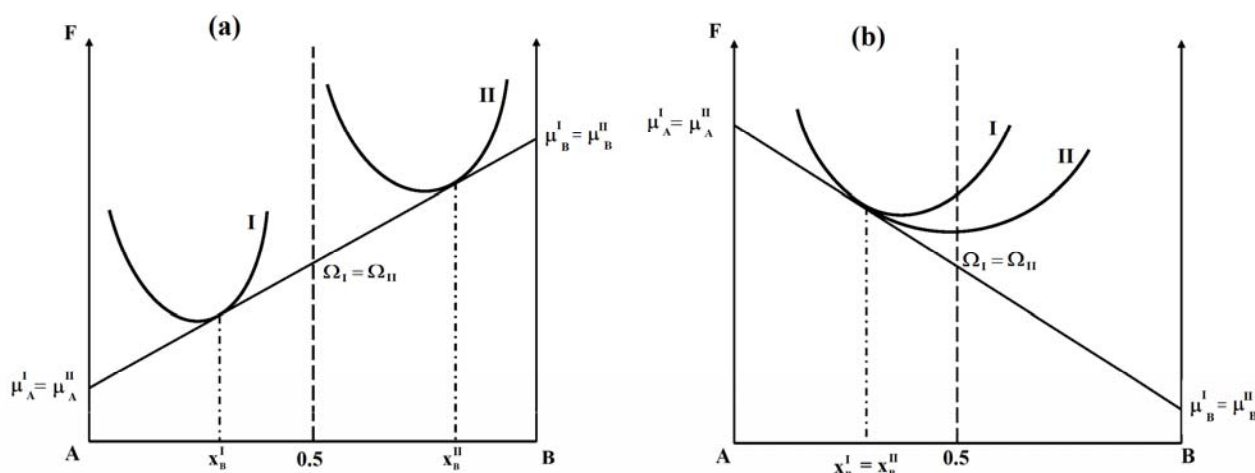
تنقسم الانتقالات الطورية إلى قسمين، القسم الأول تكون الأطوار عند الاتزان مختلفة التركيبية و تسمى الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى $(L1_0 + A1)$ ، أما القسم الثاني الذي يسمى بالانتقالات الطورية من الرتبة الثانية فإن الأطوار عند الاتزان تكون متساوية التركيبية $(B2 + A2)$.

الشكل 9.II (a) يوضح العلاقة بين الطاقة الحرة للطورين I و II في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى، حيث أن المماس المشترك بين المنحنيين والذي يكافئ التوازن الترموديناميكي بين الطورين يمر بنقطتين مختلفتين تمثلان وفق محور الفواصل تركيبية الطورين $(x_B^I \neq x_B^{II})$ ، أما في حالة الانتقال الطوري من الرتبة الثانية (الشكل 9.II (b)) فإن المماس المشترك يحدد نقطة واحدة مشتركة بين المنحنيين $(x_B^I = x_B^{II})$.



الحل (المقادير الترموديناميكية عند الإلتزان Ω ، S ، U ...)

الشكل 8.II. مخطط بياني للطريقة التكرارية الطبيعية للشبكة BCC وفق تقريب رباعي الوجوه غير المنتظم.



الشكل 9.11. العلاقة بين الطاقة الحرة للطورين I و II عند درجة حرارة معينة.

(a) - الانتقال الطوري من الرتبة الأولى.

(b) - الانتقال الطوري من الرتبة الثانية.

لتحديد نقطة من الرسم البياني لاتزان الأطوار يتم البحث عن تركيز المكونات في الطورين بحيث يتساوى كل من الجهد الأكبر Ω و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* لهما، و هندسيا يعني ذلك البحث عن نقطة التقاطع بين منحنىي الجهد الأكبر بدلالة الجهد الكيميائي الفعال للطورين، هذا بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى [43 - 45]، أما بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية فيتم البحث عن نقطة التحول بين الطورين [44]، و في كلتا الحالتين نحتاج إلى خوارزمي يكون فيه الجهد الكيميائي الفعال مشترك بين الطورين ثم نغيره حتى يتساوى الجهد الأكبر لهما و ذلك باختيار قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$.

لحساب الاتزان بين طورين I و II يتم البحث عن المماس المشترك بين منحنىي الطاقة الحرة للطورين بطريقة تكرارية، حيث يتم تثبيت درجة الحرارة T و تغيير الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* بالمقدار $\Delta\mu_i^*$ خلال كل عملية تكرارية حتى الوصول للاتزان.

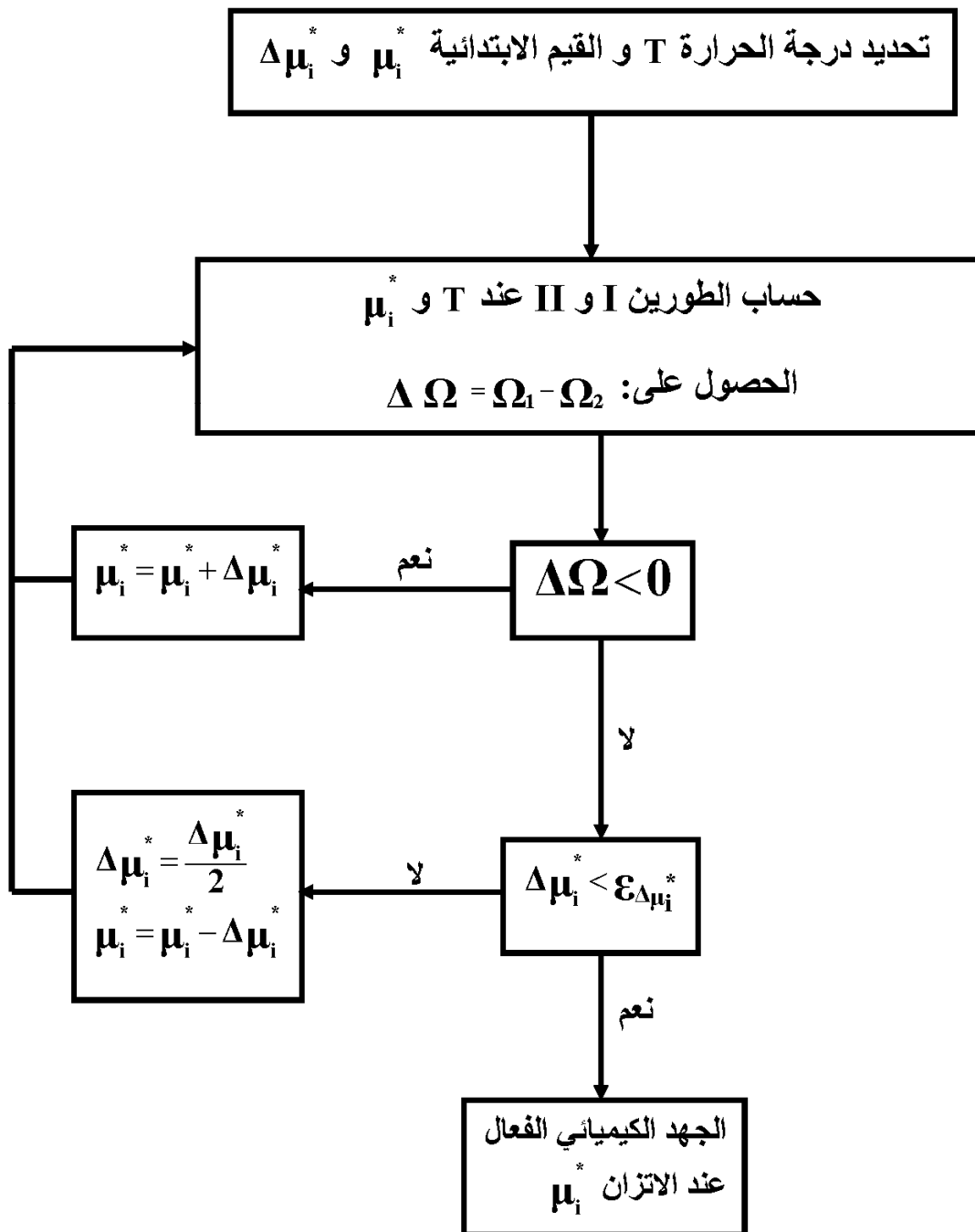
الشكل 10.11 يبيّن المخطط التكراري المتبع وفق الـ CVM لتحديد نقطة من الرسم البياني لاتزان الأطوار للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى، حيث يتم تحديد درجة الحرارة T و القيم الابتدائية لكل من

الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$ (موجب) ، بعدها يتم حساب الجهد الأكبر لكلا الطورين I و II للحصول على المقدار $\Delta\Omega$ الذي يمثل الفرق بين الجهد الأكبر للطور I و الجهد الأكبر للطور II. إن إشارة $\Delta\Omega$ تتحدد على حسب قيمة μ_i^* ، فإذا افترضنا أن إشارة $\Delta\Omega$ تكون سالبة عند العملية التكرارية الأولى، فإنه في كل عملية تكرارية نتبع أحد المسلكين، الأول نضيف لـ μ_i^* المقدار $\Delta\mu_i^*$ إذا كان $\Delta\Omega$ سالبا، و المسلك الثاني عندما يكون $\Delta\Omega$ موجبا حيث نطرح القيمة $\frac{\Delta\mu_i^*}{2}$ من μ_i^* ، و يكون عدد العمليات التكرارية متعلق بالقيم الابتدائية لـ μ_i^* و $\Delta\mu_i^*$ و كذا بالقيمة المختارة $\varepsilon_{\Delta\mu_i^*}$ حيث إذا تحقق الشرط $\Delta\mu_i^* < \varepsilon_{\Delta\mu_i^*}$ تتوقف العملية الحسابية بالحصول على الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* عند الاتزان.

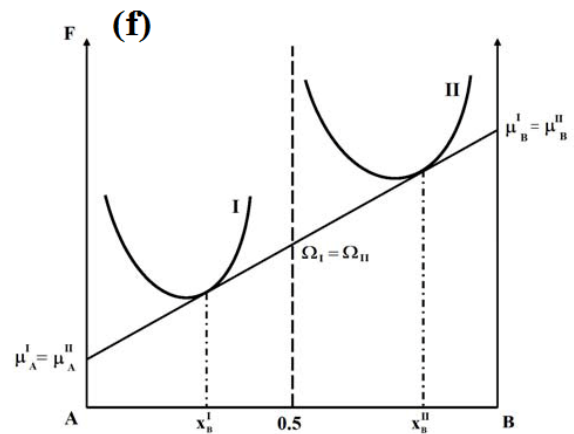
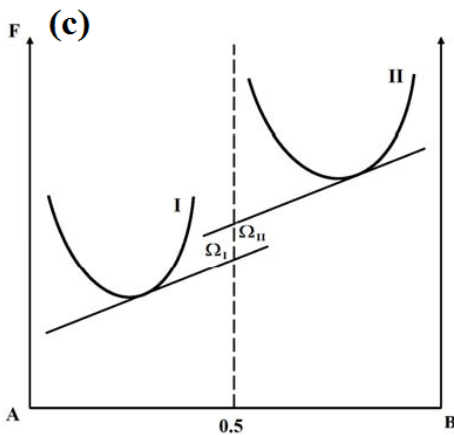
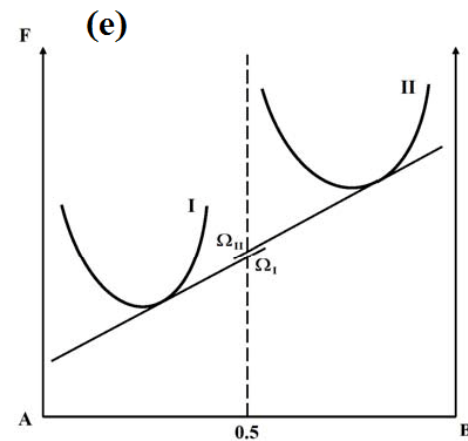
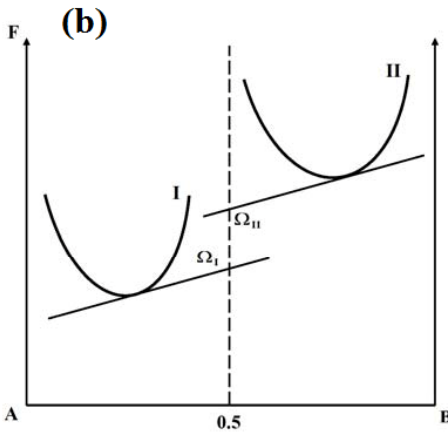
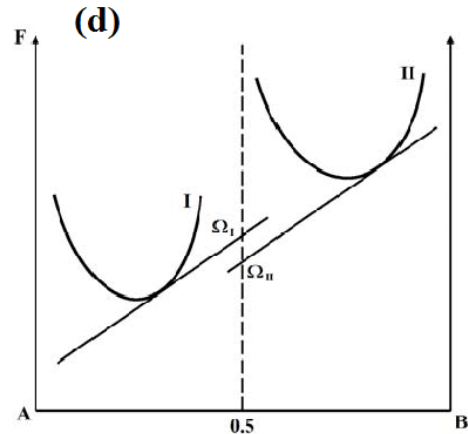
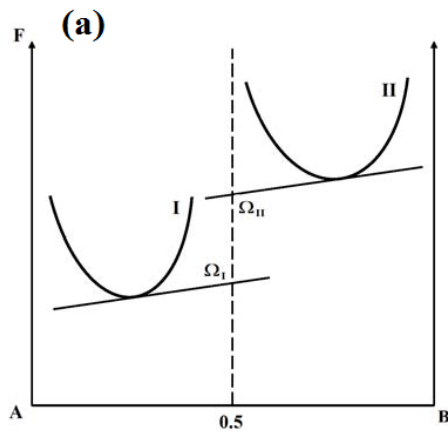
لتوضيح العملية أكثر نستعين بمنحنيات الطاقة الحرة لكلا الطورين I و II كما هو موضح في الشكل 11.II، ففي الأشكال (a) و (b) و (c) تكون $\Delta\Omega$ سالبة و بالتالي توافق المسلك الأول حسب الشكل 10.II، أما في الشكل (d) يكون $\Delta\Omega$ موجب و بالتالي إتباع المسلك الثاني، و الشكل (e) يعني العودة مرة أخرى إلى المسلك الأول و هكذا حتى الوصول إلى الاتزان كما هو موضح في الشكل (f).

بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية يمكن تحديد المماس المشترك بنفس الطريقة المتبعة بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى، فقط يجب الأخذ بعين الاعتبار عدم جدوى المسلك الثاني، أي أن قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$ تبقى ثابتة، هذا يعني أن الوصول إلى الاتزان بدقة جيدة يتطلب $\Delta\mu_i^*$ صغير جدا و بالتالي تكون العملية مطولة جدا.

لرسم بقية نقاط المنحني يتم تغيير درجة الحرارة T ، ثم يحسب الاتزان في كل مرة بالطريقة التي ذكرناها، و لكون العملية مطولة خصوصا بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية، يلجأ البعض إلى استعمال معادلة **Clapeyron-Clausius** [47، 46] بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى لتحديد نقاط من الرسم البياني لاتزان الأطوار انطلاقا من نقطة واحدة تخص الطورين المترنين، أو إلى حساب مصفوفة **Hessian** [48، 44، 17] لتحديد نقطة التحول بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية و ذلك باستعمال شرط التحول الذي يعبر عنه رياضيا بانعدام محدد المصفوفة.



الشكل 10.II. المخطط التكراري المتبع وفق الـ CVM لتحديد نقطة من الرسم البياني لاتزان الأطوار للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى.



الشكل 11.II. تحديد نقطة من الرسم البياني لاتزان الأطوار وفق الـ CVM لانتقالات الطورية من الرتبة الأولى.

الشكل 12.II يمثل الرسم البياني للاتزان الأطوار للنظام A1/L1₀/L1₂ وفق الـ CVM باستعمال تقريب رباعي الوجوه المنتظم حيث التفاعل يتم مع الجوار الأقرب فقط. هذا النظام يعتبر من بين الأنظمة المدروسة بشكل واسع لدراسة الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى.

يمثل $\Delta\varepsilon_{ij}$ مقدار الطاقة المتبادلة المعرف بالعلاقة:

$$\Delta\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij} - \frac{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}}{2} \quad (\text{II-58})$$

نلاحظ وفق هذا الرسم البياني وجود نقطتين حرجتين، الأولى تخص الانتقال الطوري A1 \rightarrow L1₀،

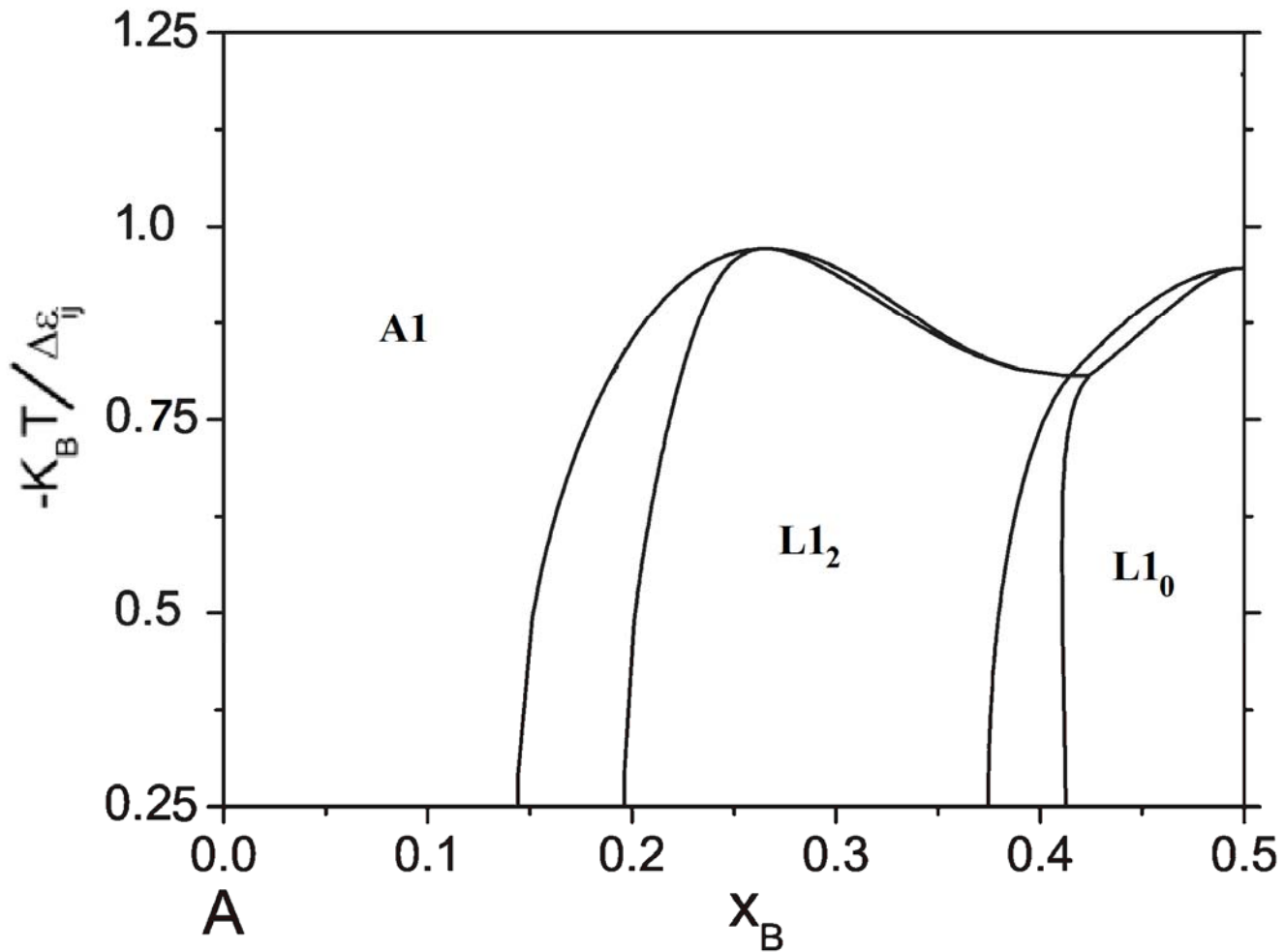
حيث أن $T_c = -0.9462 \frac{\Delta\varepsilon_{ij}}{K_B}$ [87]، أما الثانية فهي تخص الانتقال الطوري A1 \rightarrow L1₂،

حيث أن $T_c = -0.9624 \frac{\Delta\varepsilon_{ij}}{K_B}$ [87].

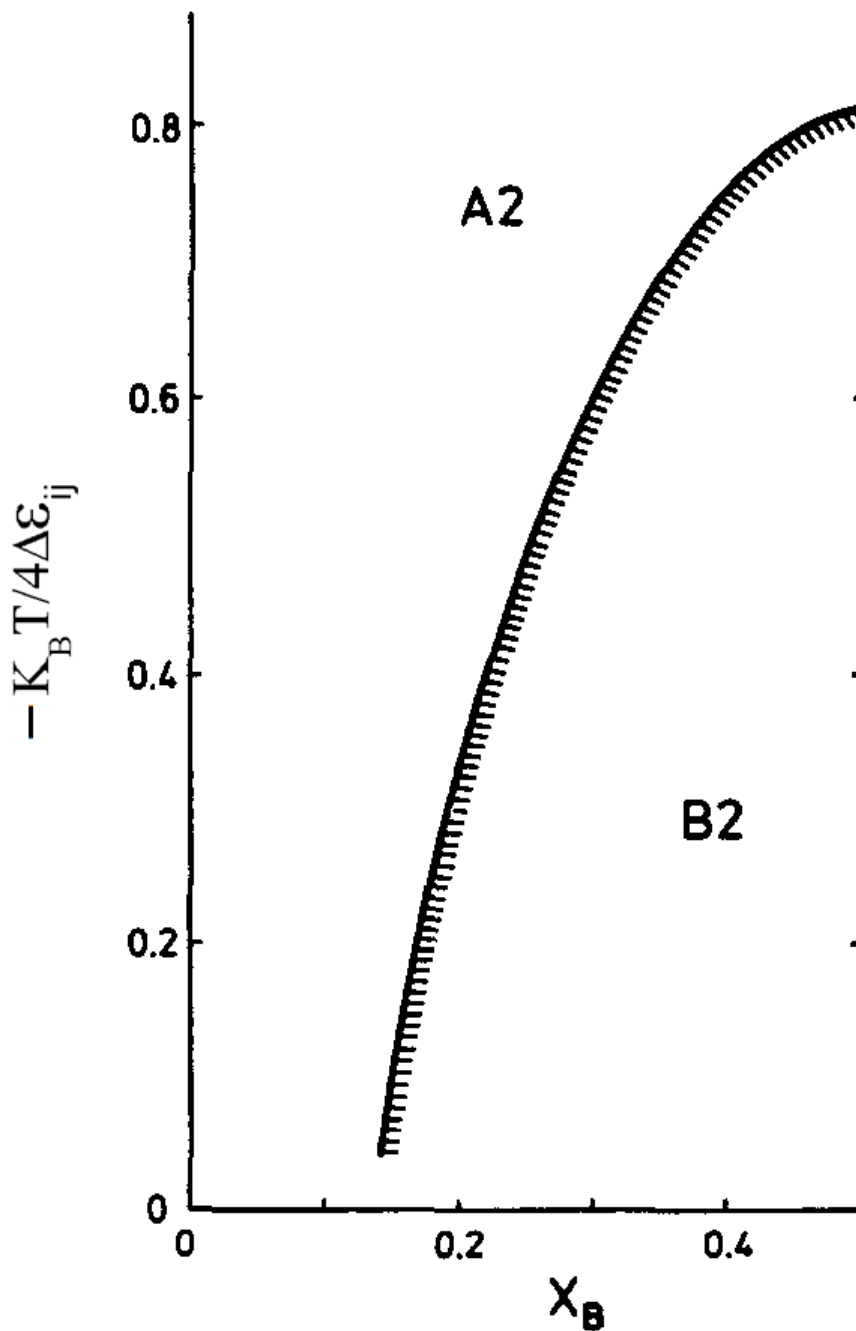
يمثل الشكل 13.II الرسم البياني للاتزان الأطوار للنظام A2/B2 وفق الـ CVM باستعمال تقريب رباعي الوجوه غير المنتظم، حيث التفاعل يتم مع الجوار الأقرب فقط. النظام A2/B2 يعتبر من بين الأنظمة المدروسة بشكل واسع لدراسة الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية.

درجة الحرارة الحرجة وفق الـ CVM للانتقال الطوري A2 \rightarrow B2 عند $x_B = 0.5$ حسب من

طرف Kikuchi و Sato [13] حيث: $T_c = -0.811 \frac{\Delta\varepsilon_{ij}}{4K_B}$.



الشكل 12.II. الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام A1/L1₀ / L1₂ وفق الـ CVM باستعمال تقريب رباعي الوجوه المنتظم و التفاعل يتم مع الجوار الأقرب [85].



الشكل 13.II. الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام A2/B2 وفق الـ CVM باستعمال تقريب رباعي الوجوه غير المنتظم و التفاعل يتم مع الجوار الأقرب [86].

الفصل الثالث

الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة
و

الطريقة التكرارية المركبة

1.III. مقدمة:

رأينا في الفصل الثاني أن تحديد نقطة من الرسم البياني لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغييرية للتكتلات (CVM) بدقة معينة يتطلب تغيير قيمة الجهد الكيميائي الفعال للطورين μ_i^* بالمقدار $\Delta\mu_i^*$ بجوار هذه النقطة حتى الوصول إلى الدقة المطلوبة، كما أن قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$ يجب أن تكون صغيرة جدا لغرض التدقيق في الحسابات، لكن صغر $\Delta\mu_i^*$ يعني زيادة عدد العمليات التكرارية اللازمة لحساب الاتزان الترموديناميكي خصوصا بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية، لذا يلجأ البعض إلى استعمال معادلة **Clapeyron-Clausius** [47، 46] بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى لتحديد نقاط من الرسم البياني لاتزان الأطوار انطلاقا من نقطة واحدة تخص الطورين المتزنيين، أو إلى حساب مصفوفة **Hessian** [48، 44، 17] لتحديد نقطة التحول بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية و ذلك باستعمال شرط التحول الذي يعبر عنه رياضيا بانعدام محدد المصفوفة.

عند استعمال معادلة **Clapeyron-Clausius** نحتاج إلى قيمة التغير في درجة الحرارة ΔT_n خلال كل عملية تكرارية n التي تعتمد بدورها على قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$ حيث يجب أن تكون صغيرة جدا لغرض دقة الحسابات. إن قيمة التغير ΔT_n كما ذكرنا تؤثر على دقة الحسابات إذا أردنا تحديد نقاط أخرى من الرسم البياني، لكن الزيادة في الدقة (ΔT_n صغيرة) يعني أيضا زيادة في عدد العمليات التكرارية اللازمة للوصول إلى نقاط التوازن الأخرى.

إن حساب مصفوفة **Hessian** و شرط التحول الذي يعبر عنه بانعدام محدد هذه المصفوفة لتحديد نقطة التحول بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية يحتاج رياضيا إلى حساب علاقات معقدة جدا، خصوصا إذا كان عدد المتغيرات كبير و الذي له علاقة بعدد نقاط التكتل الأعظمي و تناظره.

نخصص هذا الفصل لشرح الطريقة الجديدة المقترحة لحساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغييرية للتكتلات (CVM) و التي أسميناها الطريقة التكرارية المركبة (CIM)، و هي تعتمد على استبدال معطيات الطور بنتائج الطور الآخر بطريقة تكرارية حتى الوصول للاتزان بطريقة سهلة و سريعة و بدقة عالية لأنها لا تعتمد على اختيار قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$ ، حيث لا نحتاج لا إلى علاقة **Clapeyron-Clausius** و لا إلى حساب مصفوفة **Hessian** ، كما أن

الاتزان يحسب عند درجة حرارة مختارة بدقة كبيرة جدا سواء بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى أو بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية.

إن الشرط الذي يجب أن يتوفر لتطبيق الطريقة التكرارية المركبة (CIM) هو إمكانية حساب الاتزان بتثبيت مقدار أو مقدارين من المقادير الترموديناميكية الأربعة من درجة الحرارة T و الجهد الأكبر Ω و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و النسبة الذرية للعنصر i في الخليط x_i ، لهذا الغرض قمنا بتطوير الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM) و أسميناها الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) [49]، لأن الطريقة التكرارية الطبيعية لا تفي بهذا الغرض.

2.III. الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة:

رأينا في الفصل الثاني كيفية حل المعادلات التصغيرية للجهد الأكبر في الطريقة التغييرية للتكتلات (CVM) باستعمال الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM)، و قد بينا أن الطريقة التكرارية الطبيعية تعتمد فقط على إعطاء قيمة معينة للجهد الكيميائي الفعال μ_i^* وقيمة معينة لدرجة الحرارة T ، و لأن هذه الطريقة لا يمكن استعمالها لحساب الاتزان عند قيمة معينة للجهد الأكبر Ω أو عند قيمة معينة للنسبة الذرية للعنصر i في الخليط x_i ، قمنا بتطويرها بالاعتماد على المطابقة بين احتمالات التكتل الأعظمي الداخلة و احتمالات التكتل الأعظمي $W_{ijkl...}^{input}$ الخارجة في الخوارزمي الجديد الذي يحسب من خلاله الاتزان عند قيمة معينة للجهد الأكبر Ω أو عند قيمة معينة للنسبة الذرية للعنصر i في الخليط x_i ، علاوة عن استعماله لحساب الاتزان عند جهد كيميائي فعال معين μ_i^* كما هو الحال في الطريقة التكرارية الطبيعية أو الطريق التكرارية **Newton-Raphson**، هذا التطوير أسميناه الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C).

إن الخصائص التي تتميز بها الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة عن الطريقة التكرارية الطبيعية تجعلها ذات أهمية كبيرة في حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار كما سنرى في الفصل القادم، فالطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة التي هي عبارة عن تطوير للطريقة التكرارية الطبيعية تستند على المطابقة بين مجموعتين من المعادلات اللاخطية، المجموعة الأولى عبارة عن المعادلات التصغيرية الناتجة عن تصغير الجهد الأكبر Ω بالنسبة لاحتمالات التكتل الأعظمي كالمعادلة (II - 47) مثلا في تقريب رباعي

الوجوه المنتظم للشبكة FCC، و المعادلة (II-53) في تقريب رباعي الوجوه غير المنتظم للشبكة BCC، أما المجموعة الثانية فهي صيغة أخرى للمجموعة الأولى من المعادلات و التي تكتب في الحالة العامة بدلالة المقادير $X_{ijkl\dots}$ بالشكل التالي:

$$W_{ijkl\dots}^{\alpha\beta\gamma\delta\dots} = Z C_{ijkl\dots}^{\alpha\beta\gamma\delta\dots} X_{ijkl\dots} \quad (\text{III-1})$$

حيث :

$$X_{ijkl\dots} = X_i^\alpha X_j^\beta X_k^\gamma X_l^\delta \dots \quad (\text{III-2})$$

$$C_{ijkl\dots}^{\alpha\beta\gamma\delta\dots} X_{ijkl\dots} = W_{ijkl\dots}^0 \quad (\text{III-3})$$

$$Z = \frac{1}{\sum_{ijkl\dots} W_{ijkl\dots}^0} \quad (\text{III-4})$$

إن كتابة احتمالات التكتل الأعظمي بالصيغة المبينة في المعادلة (III-1) جاء على أساس أن المعادلات التصغيرية وفق الطريقة التغيرية للتكتلات تأخذ دائما هذه الهيئة.

بالمطابقة بين المجموعتين من المعادلات تكون المقادير $C_{ijkl\dots}^{\alpha\beta\gamma\delta\dots}$ دالة لكل من احتمالات النقطة X_i^α و احتمالات الأزواج $Y_{ij}^{\alpha\beta} \dots$ ، و تختار بحيث تحقق مع بعضها البعض ما تحققه من مساواة أو اختلاف بما يكافئها في المجموعة الأولى من المعادلات.

الشكل 1.III يوضح الأسلوب التكراري وفق (NIM-C) في الحالة العامة، حيث نختار في بداية الأمر المقادير التي يحسب عندها الاتزان (المعطيات) و التي هي عبارة عن مقدار أو مقدارين من المقادير الأربعة من درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و الجهد الأكبر Ω و النسبة الذرية للعنصر i في الخليط x_i ، بعدها نختار القيم الابتدائية بطريقة عشوائية لكل من احتمالات النقطة X_i^α و المقادير $C_{ijkl\dots}^{\alpha\beta\gamma\delta\dots}$ لحساب احتمالات التكتل الأعظمي $W_{ijkl\dots}^{input}$ الداخلة وفق المعادلات (III-1) و (III-2) و (III-3) و (III-4) للحصول على احتمالات النقطة X_i^α من جديد باستعمال علاقة

التخفيض و بالتالي حساب المقادير $X_{ijkl...}^{\alpha\beta\gamma\delta...}$ باستعمال المعادلة (III-2) ، بعد ذلك نقوم بحساب احتمالات التكتل الأعظمي $W_{ijkl...}^{output}$ الخارجة التي لها علاقة مع كل من درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و الجهد الأكبر Ω (المعادلتين (II-47) و (II-51) في تقريب رباعي الوجوه المنتظم للشبكة FCC، و المعادلتين (II-53) و (II-57) في تقريب رباعي الوجوه غير المنتظم للشبكة BCC)، لذا نحتاج إلى حساب T^n و $\mu_i^{*,n}$ و $\Omega^n (\equiv Z^n)$ عند كل عملية تكرارية n إذا لم تكن من المقادير التي يحسب عندها الاتزان كما سنرى ذلك لاحقاً، أما المقادير الجديدة $C_{ijkl...}^{\alpha\beta\gamma\delta...}$ فهي تحسب باستعمال المعادلة (III-3) .

تتوقف العملية التكرارية عندما يتحقق الشرط :

$$\left| W_{ijkl...}^{input} - W_{ijkl...}^{output} \right| < \mathcal{E}_{W_{ijkl...}} \quad (III-5)$$

حيث $\mathcal{E}_{W_{ijkl...}}$ يعبر عن الدقة في حساب احتمالات التكتل الأعظمي.

و إذا لم يتحقق الشرط (المعادلة (III-5)) تعاد العملية بحيث تستبدل القيم الابتدائية بالقيم الجديدة أي:

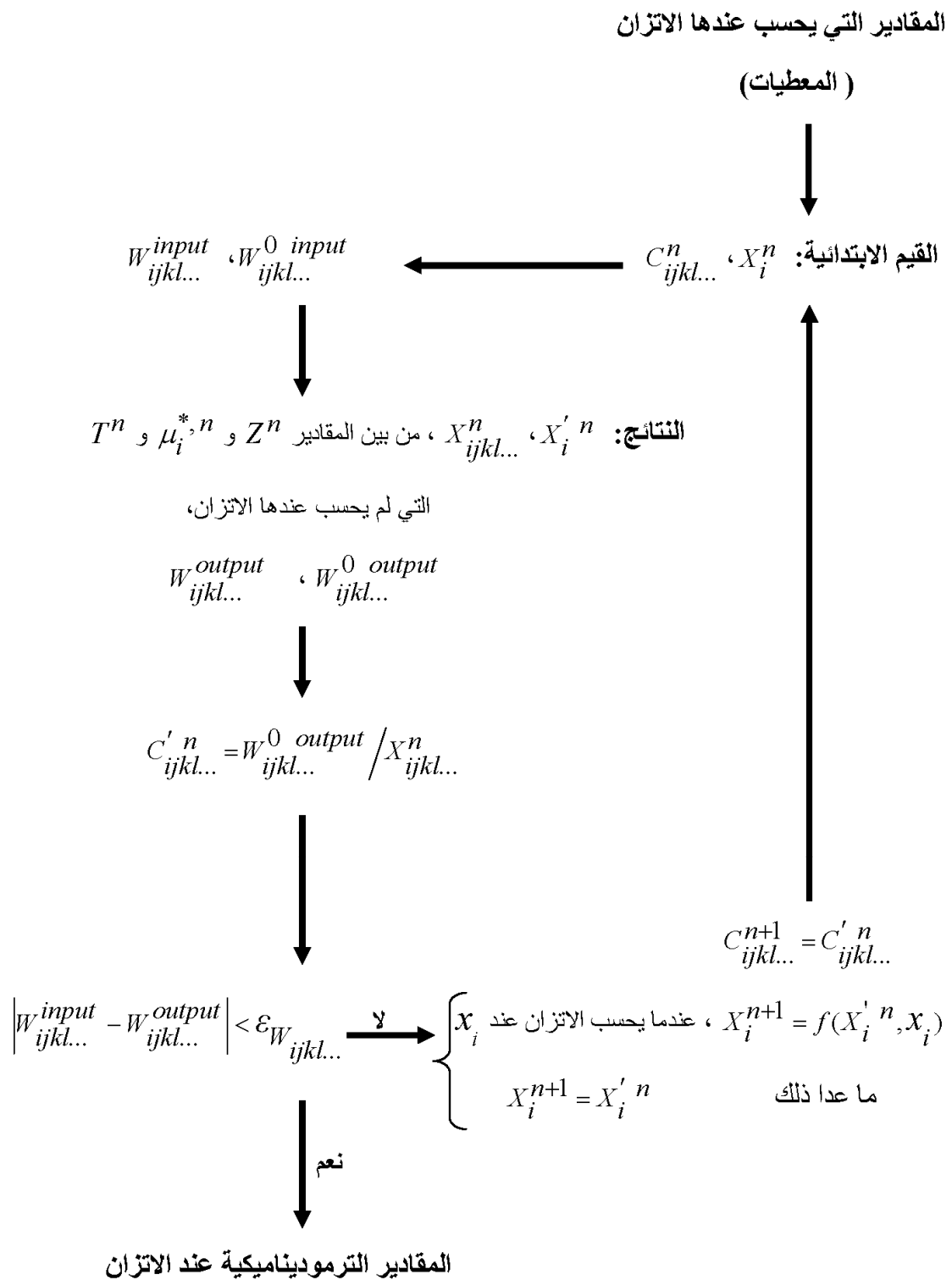
$$X_i^{n+1} = X_i'^n \quad (III-6)$$

$$C_{ijkl...}^{n+1} = C_{ijkl...}'^n \quad (III-7)$$

المساواة (III-6) لا تفي بالغرض في حالة حساب التوازن عند قيمة معينة للنسبة الذرية للعنصر i في

الخليط x_i ، لذا تستبدل كما سنرى لاحقاً بالمعادلة:

$$X_i^{n+1} = f(X_i'^n, x_i) \quad (III-8)$$



الشكل 1.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في الحالة العامة.

III.1.2. الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة في الشبكة FCC:

في الشبكة FCC و عند اختيار التكنل الأعظمي عبارة عن رباعي وجوه منتظم فإن احتمالات التكنل الأعظمي في هذه الحالة يمكن كتابتها بالشكل:

$$W_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = Z_{fcc} C_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} X_{ijkl} \quad (\text{III-9})$$

حيث :

$$X_{ijkl} = X_i^\alpha X_j^\beta X_k^\gamma X_l^\delta \quad (\text{III-10})$$

$$C_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} X_{ijkl} = W_{ijkl}^0 \quad (\text{III-11})$$

$$Z_{fcc} = \frac{1}{\sum_{ijkl} W_{ijkl}^0} = \exp\left(\frac{\Omega}{2NK_B T}\right) \quad (\text{III-12})$$

و حسب المعادلة (II - 47) فإن المقادير $C_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ تأخذ الشكل:

$$C_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = (Y_{ijkl})^{\frac{1}{2}} (X_{ijkl})^{-\frac{13}{8}} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{K_B T}\right) \exp\left(\frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{8NK_B T}\right) \quad (\text{III-13})$$

تختار المقادير $C_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ في المعادلة (III-9) في المجموعة الثانية من المعادلات بحيث تحقق مع بعضها البعض المساواة أو الاختلاف بما يكافئها في المجموعة الأولى من المعادلات (المعادلة (III-13)) و هذا على حسب خصائص التكنل الأعظمي للطور.

بالنسبة للطور A_1 ($X_i^\alpha = X_i^\beta = X_i^\gamma = X_i^\delta$) تختار المقادير $C_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ بحيث تحقق ما يلي:

$$C_{iijj} = C_{jjij} = C_{jjii} = C_{ijji} = C_{ijij} = C_{jiji} \quad (\text{III-14})$$

$$C_{iiij} = C_{jjii} = C_{ijii} = C_{ijji} \quad (\text{III-15})$$

أما بالنسبة للطور $L1_0$ ($X_i^\alpha = X_i^\beta \neq X_i^\gamma = X_i^\delta$) فإن:

$$C_{ijj} = C_{iji} = C_{jji} = C_{jij} \quad (\text{III-16})$$

$$C_{iij} = C_{iji} \quad (\text{III-17})$$

$$C_{jii} = C_{ijj} \quad (\text{III-18})$$

و تحقق بالنسبة للطور $L1_2$ ($X_i^\alpha = X_i^\beta = X_i^\gamma \neq X_i^\delta$) ما يلي:

$$C_{ijji} = C_{jjii} = C_{jiji} \quad (\text{III-19})$$

$$C_{jiii} = C_{ijji} = C_{ijji} \quad (\text{III-20})$$

بما أن احتمالات الأزواج $Y_{ij}^{\alpha\beta}$ و التكتلات الأكبر منها متعلقة أيضا باحتمالات النقطة X_i^α ، فإنه إذا حدث تطابق بين احتمالات النقطة في المجموعتين فهذا يعني حدوث تطابق بين المقادير $C_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ في المجموعة الأولى من المعادلات مع ما يناظرها في المجموعة الثانية من المعادلات و بالتالي حدوث تطابق بين W_{ijkl}^{Input} و W_{ijkl}^{Output} لاحتمالات التكتل الأعظمي، فالاحتمالات وفق المعادلة (III-9) تمثل W_{ijkl}^{Input} ، أما الاحتمالات وفق المعادلة (II-47) فهي تمثل W_{ijkl}^{Output} .

2.2.III. الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة في الشبكة BCC:

عند اختيار التكتل الأعظمي عبارة عن رباعي وجوه غير منتظم في الشبكة BCC يمكن كتابة احتمالات التكتل الأعظمي بنفس الطريقة التي كتبت بها في حالة الشبكة FCC (المعادلة (III-9))، فقط نستعمل المعادلة (II-53) لنجد أن المقادير $C_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ تأخذ الشكل:

$$C_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = (T_{ijkl})^{\frac{1}{2}} (Y_{ijkl})^{-\frac{1}{6}} (Z_{ijkl})^{-\frac{1}{4}} (X_{ijkl})^{-\frac{23}{24}} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{K_B T}\right) \exp\left(\frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{24NK_B T}\right) \quad (\text{III-21})$$

بالنسبة للطور A2 ($X_i^\alpha = X_i^\beta = X_i^\gamma = X_i^\delta$) تختار المقادير $C_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ بحيث تحقق ما يلي:

$$C_{ijij} = C_{jijj} = C_{jiji} = C_{ijji} \quad (\text{III-22})$$

$$C_{ijij} = C_{jiji} \quad (\text{III-23})$$

$$C_{ijij} = C_{jiji} = C_{ijji} = C_{jiji} \quad (\text{III-24})$$

أما بالنسبة للطور B2 ($X_i^\alpha = X_i^\beta \neq X_i^\gamma = X_i^\delta$) فإن:

$$C_{ijij} = C_{ijji} = C_{jiji} = C_{jiji} \quad (\text{III-25})$$

$$C_{ijij} = C_{ijji} \quad (\text{III-26})$$

$$C_{jiji} = C_{ijji} \quad (\text{III-27})$$

III.2.3. الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت أحد المقادير:

III.1.3.2. الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت درجة الحرارة:

يمكن وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة حساب الاتزان عند درجة الحرارة T دون تثبيت أي متغير آخر كالجهد الكيميائي الفعال μ_i^* مثلا كما هو الحال بالنسبة للطريقة التكرارية الطبيعية.

الشكل 2.III يوضح الأسلوب التكراري وفق (NIM-C) في حالة تثبيت درجة الحرارة T ، حيث يتطلب عند كل عملية تكرارية n حساب Z^n ، كما يتطلب أيضا حساب الجهد الكيميائي الفعال (Z^n, T, μ_i^*) باستعمال المعادلات التصغيرية.

بالنسبة للشبكة FCC (المعادلة (II-48))، و في حالة $i = j = k = l$ مثلا يمكن كتابة الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* بالشكل: $(\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^* = 4\mu_i^*)$

$$\mu_i^* = 2NK_B T \left(\frac{1}{2} \ln Y_{iii} - \frac{5}{8} \ln X_{iii} - \ln W_{iii}^{\alpha\beta\gamma\delta} + \ln Z_{fcc} - \frac{\mathcal{E}_{iii}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{K_B T} \right) \quad (\text{III-28})$$

حيث :

$$Z_{fcc} = \frac{1}{\sum_{ijkl} W_{ijkl}^{0 \text{ input}}} \quad (\text{III-29})$$

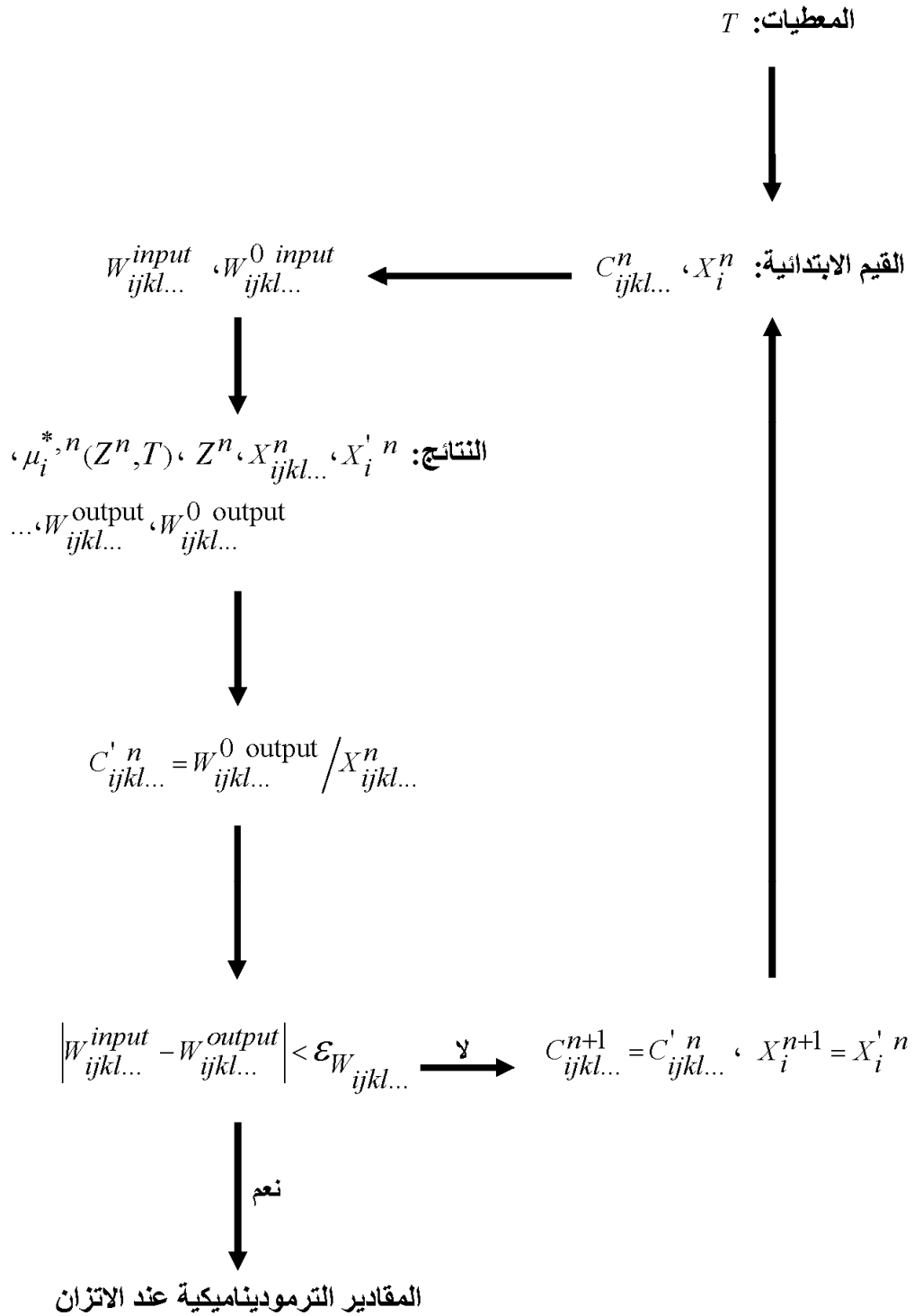
و بنفس الطريقة يمكن كتابة الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* بالنسبة للشبكة BCC (المعادلة (II-54)) كما يلي:

$$\mu_i^* = 6NK_B T \left(\frac{1}{2} \ln T_{iii} - \frac{1}{6} \ln Y_{iii} - \frac{1}{4} \ln Z_{iii} + \frac{1}{24} \ln X_{iii} - \ln W_{iii}^{\alpha\beta\gamma\delta} + \ln Z_{bcc} - \frac{\mathcal{E}_{iii}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{K_B T} \right) \quad (\text{III-30})$$

إن حساب μ_i^* (المعادلة (III-28) و المعادلة (III-30)) يتيح لنا تطبيق المعادلة (II-48) بالنسبة للشبكة FCC و المعادلة (II-54) بالنسبة للشبكة BCC، و في الحالة العامة يعني ذلك حساب

$W_{ijkl...}^{0 \text{ output}}$ و بالتالي حساب المقادير $C'_{ijkl...}{}^n$ وفق المعادلة:

$$C'_{ijkl...}{}^n = W_{ijkl...}^{0 \text{ output}} / X_{ijkl...}{}^n \quad (\text{III-31})$$



الشكل 2.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة تثبيت درجة الحرارة.

III.2.3.2. الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت الجهد الكيميائي الفعال:

لحساب الاتزان عند جهد كيميائي فعال μ_i^* وفق (NIM-C) نستعمل المعادلات التصغيرية لحساب درجة الحرارة T^n خلال كل عملية تكرارية n ، فبعد حساب Z وفق المعادلة (III-29) يمكن كتابة درجة الحرارة T في حالة الشبكة FCC بالشكل:

$$T = \frac{\mathcal{E}_{ijij}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{K_B \left(\frac{1}{2} \ln Y_{ijij} - \frac{5}{8} \ln X_{ijij} - \ln W_{ijij}^{\alpha\beta\gamma\delta} + \ln Z_{fcc} \right)} \quad (III-32)$$

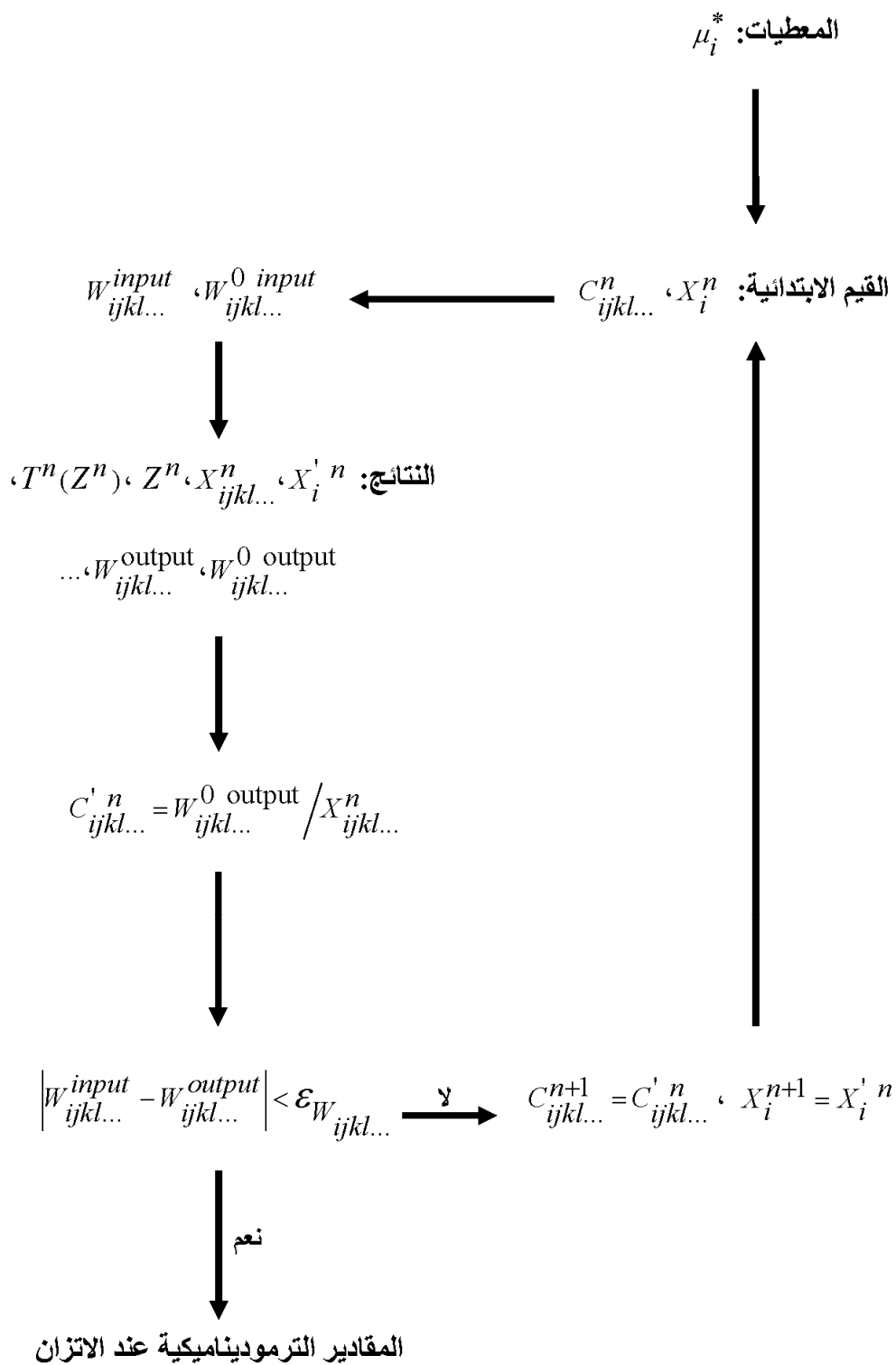
إما في حالة الشبكة BCC فإن T يمكن كتابتها بالشكل:

$$T = \frac{\mathcal{E}_{ijij}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{K_B \left(\frac{1}{2} \ln T_{ijij} - \frac{1}{6} \ln Y_{ijij} - \frac{1}{4} \ln Z_{ijij} + \frac{1}{24} \ln X_{ijij} - \ln W_{ijij}^{\alpha\beta\gamma\delta} + \ln Z_{bcc} \right)} \quad (III-33)$$

المعادلتين (III-32) و (III-33) ناتجتين من أن $i=k$ و $j=l$ و هي الحالة التي تحقق $\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^* = 0$ و هو الشرط الذي يجب أن يتوفر في المعادلة التصغيرية لحساب درجة الحرارة T .

الشكل III.3 يوضح الطريقة التكرارية المتبعة لحساب التوازن عند جهد كيميائي فعال μ_i^* وفق (NIM-C)، حيث أن حساب T (المعادلة (III-32) و المعادلة (III-33)) ضروري لتطبيق المعادلة (II-48) بالنسبة للشبكة FCC و المعادلة (II-54) بالنسبة للشبكة BCC أي حساب

و بالتالي حساب المقادير $W_{ijkl...}^0$ output و $C_{ijkl...}^n$ وفق المعادلة (III-31).



الشكل 3.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة تثبيت الجهد الكيميائي الفعال.

III.3.2.3 الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت الجهد الأكبر:

من بين الخصائص التي تمتاز بها الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة إمكانية حساب الاتزان عند قيمة معينة للجهد الأكبر Ω ، و هذا نظرا لتعلق كل من درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* بالجهد الأكبر Ω ، أي إمكانية حساب $T^n(\Omega)$ و $\mu_i^{*,n}(\Omega, T^n)$ خلال كل عملية تكرارية n .

فوفق المعادلتين (II - 47) و (II - 51) فإنه بالنسبة للشبكة FCC يمكن كتابة ما يلي:

$$T = \frac{2N\varepsilon_{ijj}^{\alpha\beta\gamma\delta} - \Omega}{2NK_B \left(\frac{1}{2} \ln Y_{ijj} - \frac{5}{8} \ln X_{ijj} - \ln W_{ijj}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right)} \quad (\text{III - 34})$$

$$\mu_i^* = -\Omega - 2NK_B T \left(\frac{1}{2} \ln Y_{iii} - \frac{5}{8} \ln X_{iii} - \ln W_{iii}^{\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{\varepsilon_{iii}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{K_B T} \right) \quad (\text{III - 35})$$

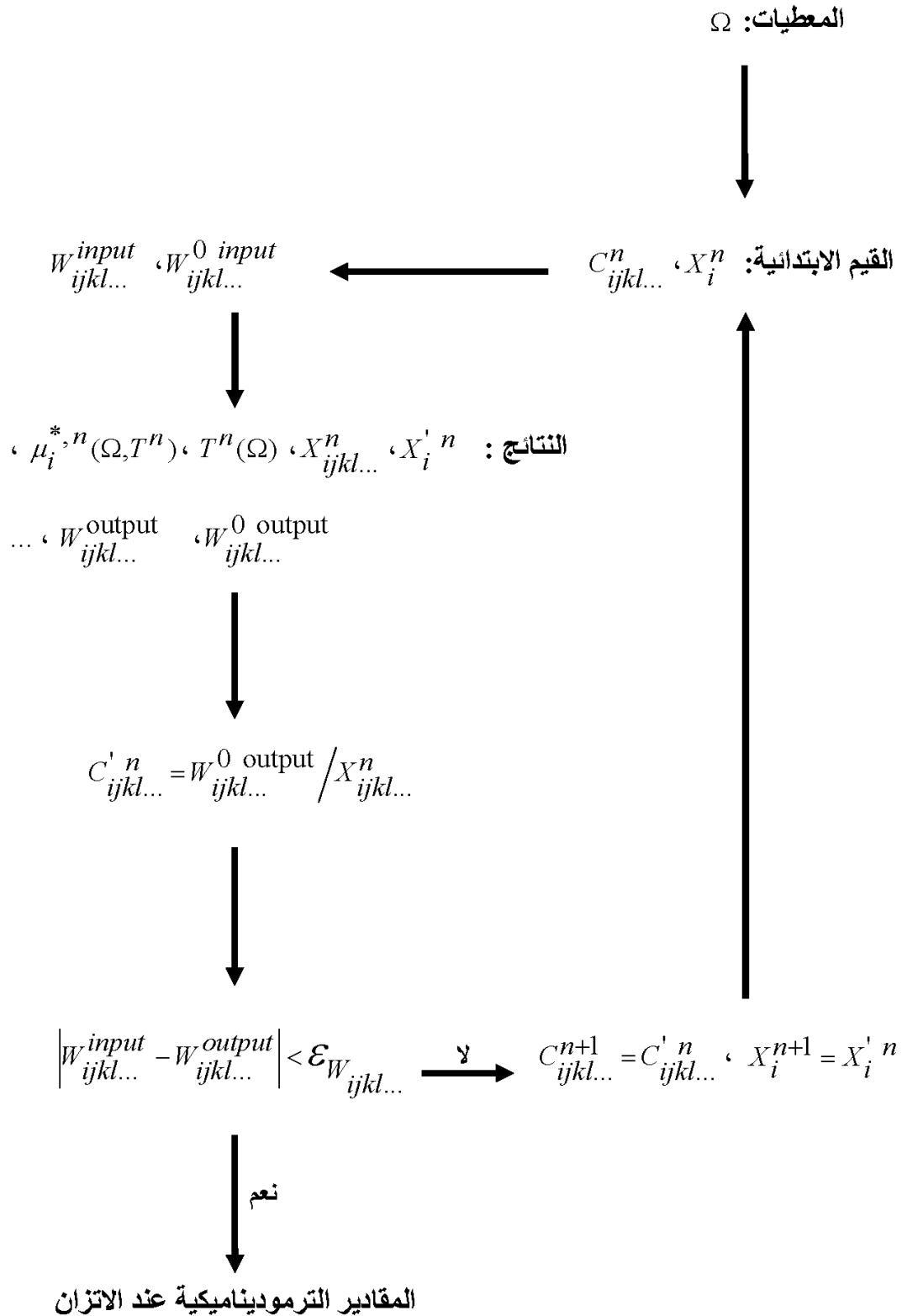
ووفق المعادلتين (II - 53) و (II - 57) فإنه بالنسبة للشبكة BCC يمكن كتابة ما يلي:

$$T = \frac{6N\varepsilon_{ijj}^{\alpha\beta\gamma\delta} - \Omega}{6NK_B \left(\frac{1}{2} \ln T_{ijj} - \frac{1}{6} \ln Y_{ijj} - \frac{1}{4} \ln Z_{ijj} + \frac{1}{24} \ln X_{ijj} - \ln W_{ijj}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right)} \quad (\text{III - 36})$$

$$\mu_i^* = -\Omega - 6NK_B T \left(\frac{1}{2} \ln T_{iii} - \frac{1}{6} \ln Y_{iii} - \frac{1}{4} \ln Z_{iii} + \frac{1}{24} \ln X_{iii} - \ln W_{iii}^{\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{\varepsilon_{iii}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{K_B T} \right) \quad (\text{III - 37})$$

إن حساب $T^n(\Omega)$ و $\mu_i^{*,n}(\Omega, T^n)$ خلال كل عملية تكرارية n كما هو موضح في الشكل

4.III يعني كما أسلفنا الذكر حساب $W_{ijkl...}^{0 \text{ output}}$ و بالتالي حساب المقادير $C_{ijkl...}^n$.



الشكل 4.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة

تثبيت الجهد الأكبر.

III.4.3.2. الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت النسبة الذرية للعنصر:

الخاصية الرابعة و المهمة أيضا لـ (NIM-C) هي حساب التوازن عند نسبة ذرية معينة للعنصر x_i كما هو موضح في الشكل 5.III ، حيث يتم حساب Z^n ، ثم حساب درجة الحرارة T^n و الجهد الكيميائي الفعال (Z^n, T^n) $\mu_i^{*,n}$ عند كل عملية تكرارية n وفق المعادلتين (III-28) و (III-32) بالنسبة للشبكة FCC و وفق المعادلتين (III-30) و (III-33) بالنسبة للشبكة BCC ، بعدها يتم حساب $W_{ijkl...}^0$ output و $C_{ijkl...}^n$ ، لكن الشيء المختلف عن الطرق الثلاثة المتبعة لحساب الاتزان عند تثبيت T أو μ_i^* أو Ω هو حساب احتمالات النقطة للعملية التكرارية $n+1$ أي X_i^{n+1} وفق المعادلة (III-8) .

فمثلا للطور $L1_0$ ، يمكن كتابة النسبة الذرية للعنصر i في الخليط عند العملية التكرارية n بالشكل:

$$x_i = \frac{X_i^{\alpha,n} + X_i^{\beta,n}}{2} \quad (III-38)$$

أي أن:

$$X_i^{\alpha,n} = 2x_i - X_i^{\beta,n} \quad (III-39)$$

لكن المعادلة (III-39) تكون صحيحة فقط إذا كان $2x_i - X_i^{\beta,n} > 0$ و إلا فإن:

$$X_i^{\beta,n} = 2x_i - X_i^{\alpha,n} \quad (III-40)$$

فمثلا إذا تحققت المعادلة (III-39) فإن:

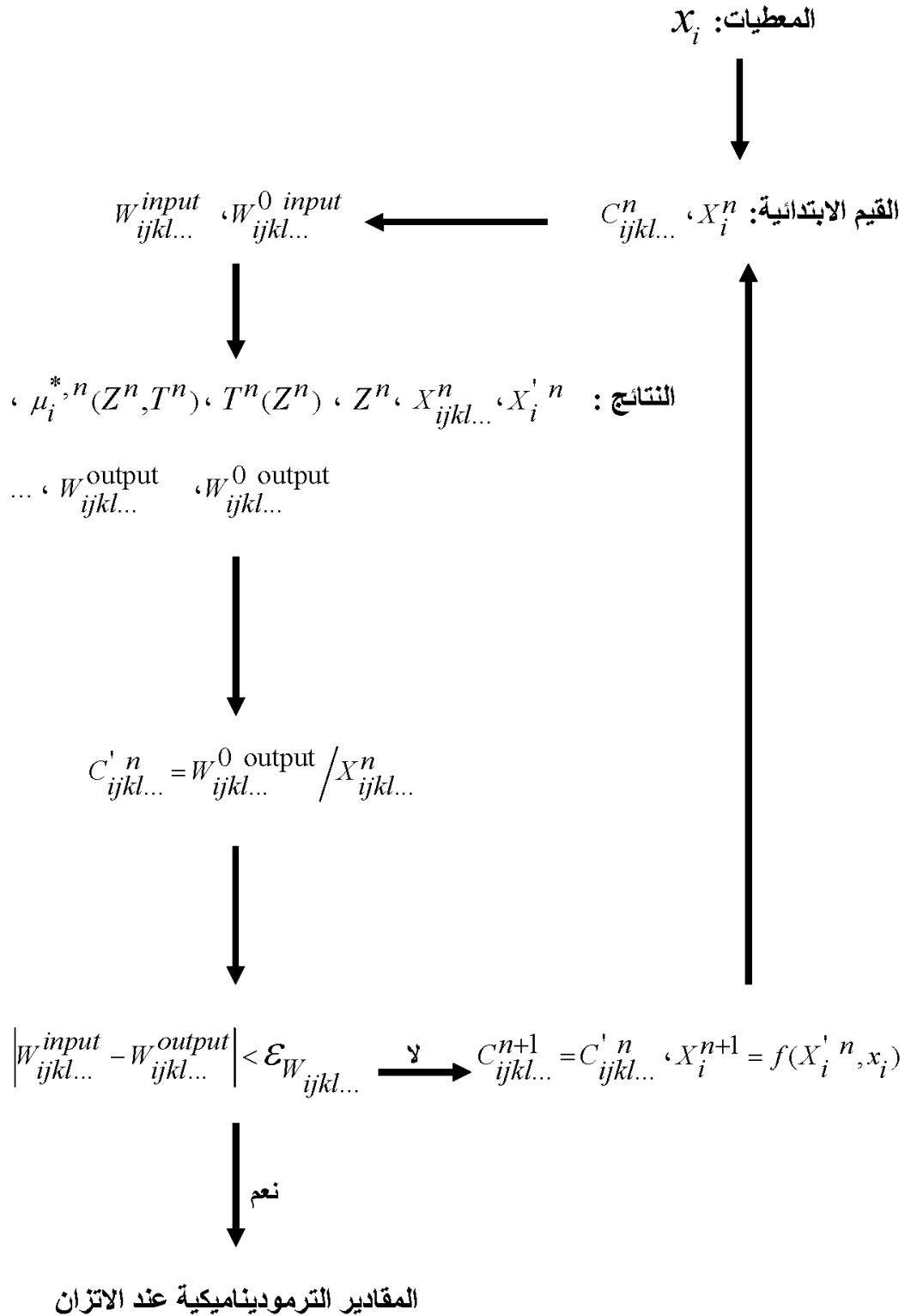
$$X_i^{\beta,n+1} = X_i^{\beta,n} \quad (III-41)$$

$$X_i^{\alpha,n+1} = X_i^{\alpha,n} = 2x_i - X_i^{\beta,n+1} \quad (III-42)$$

أما إذا كان $2x_i - X_i^{\beta, n} < 0$ خلال عملية تكرارية معينة فإن المعادلة (III - 40) تكون صحيحة و بالتالي تتبع العملية العكسية، أي أن :

$$X_i^{\alpha, n+1} = X_i^{\alpha, n} \quad (\text{III - 43})$$

$$X_i^{\beta, n+1} = X_i^{\beta, n} = 2x_i - X_i^{\alpha, n+1} \quad (\text{III - 44})$$



الشكل 5.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة تثبيت النسبة الذرية.

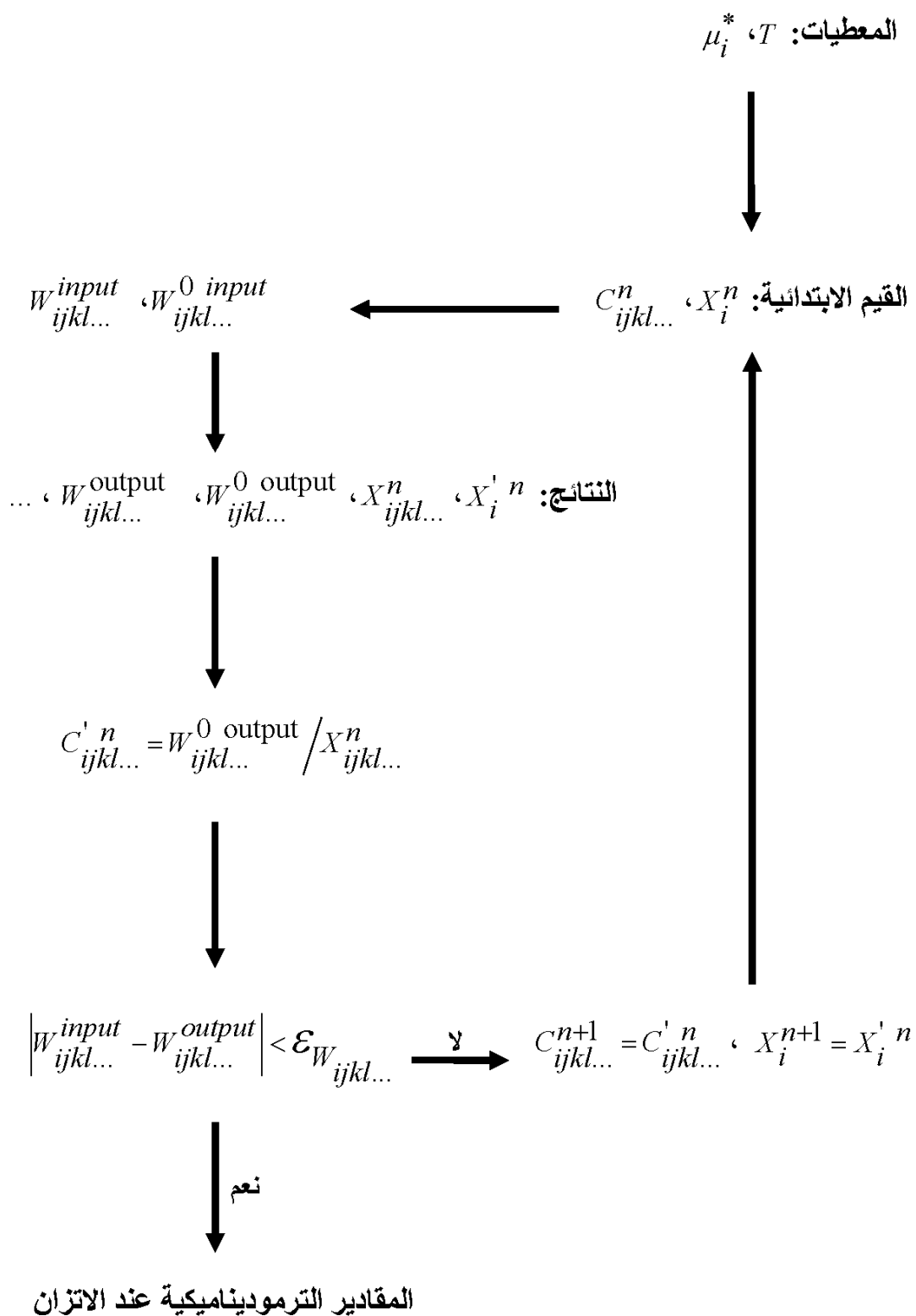
III.4.2. الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة بتثبيت مقدارين:

يمكن باستعمال الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة حساب الاتزان عند مقدارين من المقادير الترموديناميكية الأربعة من درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و الجهد الأكبر Ω و النسبة الذرية للعنصر i في الخليط x_i ، لذا نميز ست حالات كما هو مبين في الأشكال من III.6 إلى III.11 .

بالنسبة إلى حساب التوازن عند درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* التي تعتبر الخاصية الوحيدة التي تمتاز بها الطريقة التكرارية الطبيعية، و التي هي أيضا ميزة من ميزات الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (الشكل III.6) لا نحتاج في النتائج إلى المقدار Z^n لحساب $W_{ijkl...}^0$ output و بالتالي حساب المقادير $C_{ijkl...}^n$ ، أما في الحالة التي يُثبت فيها كل من T و Ω فإننا نحتاج إلى حساب $\mu_i^{*,n}(\Omega, T)$ (الشكل III.7) عند كل عملية تكرارية n . الحالة الثالثة و التي يُثبت فيها كل من T و x_i (الشكل III.8) يحسب فيها Z^n و $\mu_i^{*,n}(Z^n, T)$ مع حساب احتمالات النقطة للعملية التكرارية $n+1$ باستعمال المعادلة (III-8) .

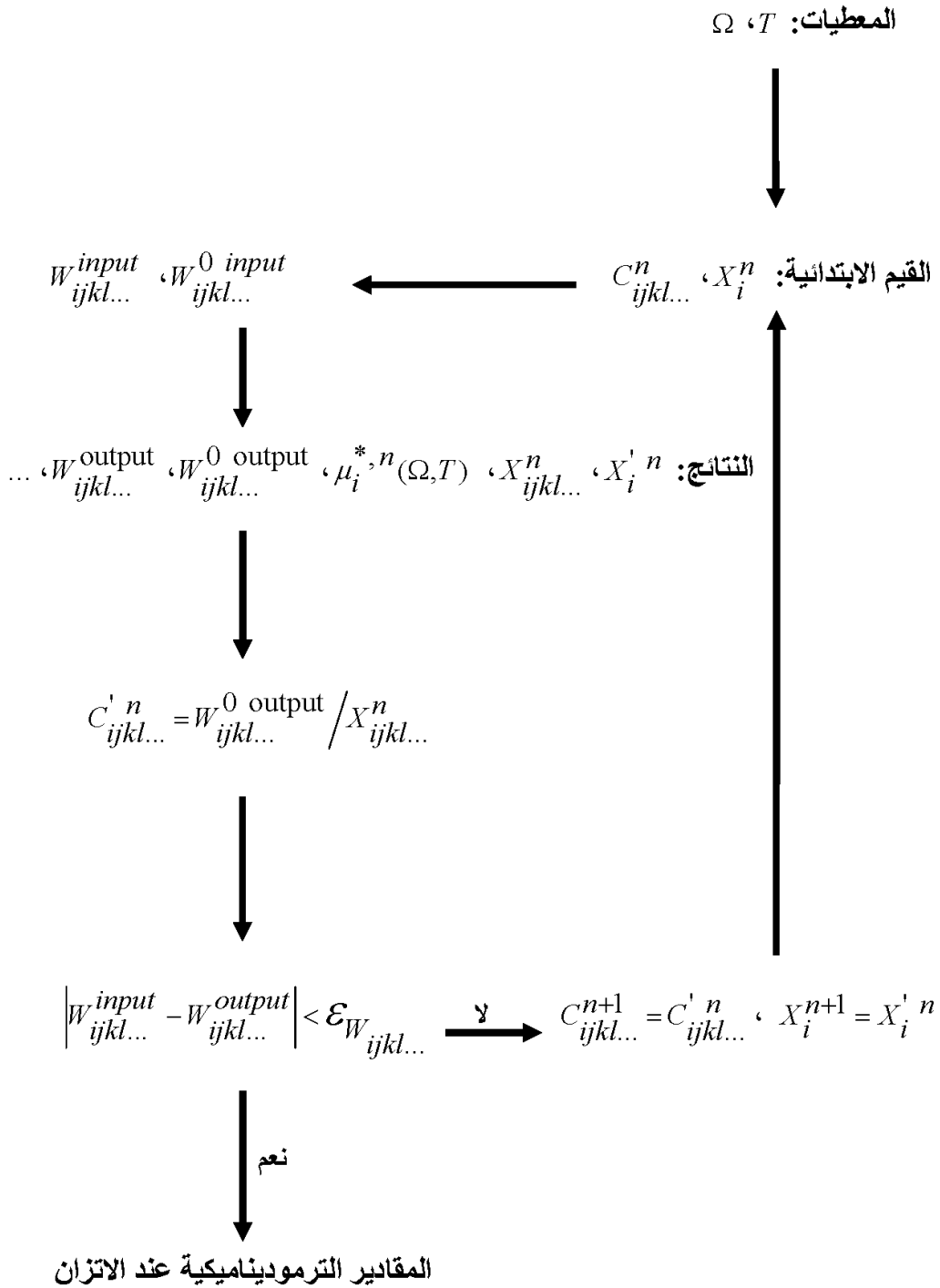
إن استعمال المعادلة (III-8) ضروري لحساب الاتزان للحالات الأخرى التي تثبت فيها النسبة الذرية للعنصر i في الخليط x_i ، أي في حالة تثبيت μ_i^* و x_i (الشكل III.9) و في حالة تثبيت Ω و x_i (الشكل III.10)، فقط في الحالة الأولى نحسب Z^n و $T^n(Z^n)$ ، أما في الحالة الثانية فنحسب $T^n(\Omega)$ و $\mu_i^{*,n}(\Omega, T^n)$.

الحالة السادسة و الأخيرة تتمثل في حساب الاتزان عند الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و الجهد الأكبر Ω (الشكل III.11)، فخلال كل عملية تكرارية n يتم حساب درجة الحرارة $T^n(\Omega)$.

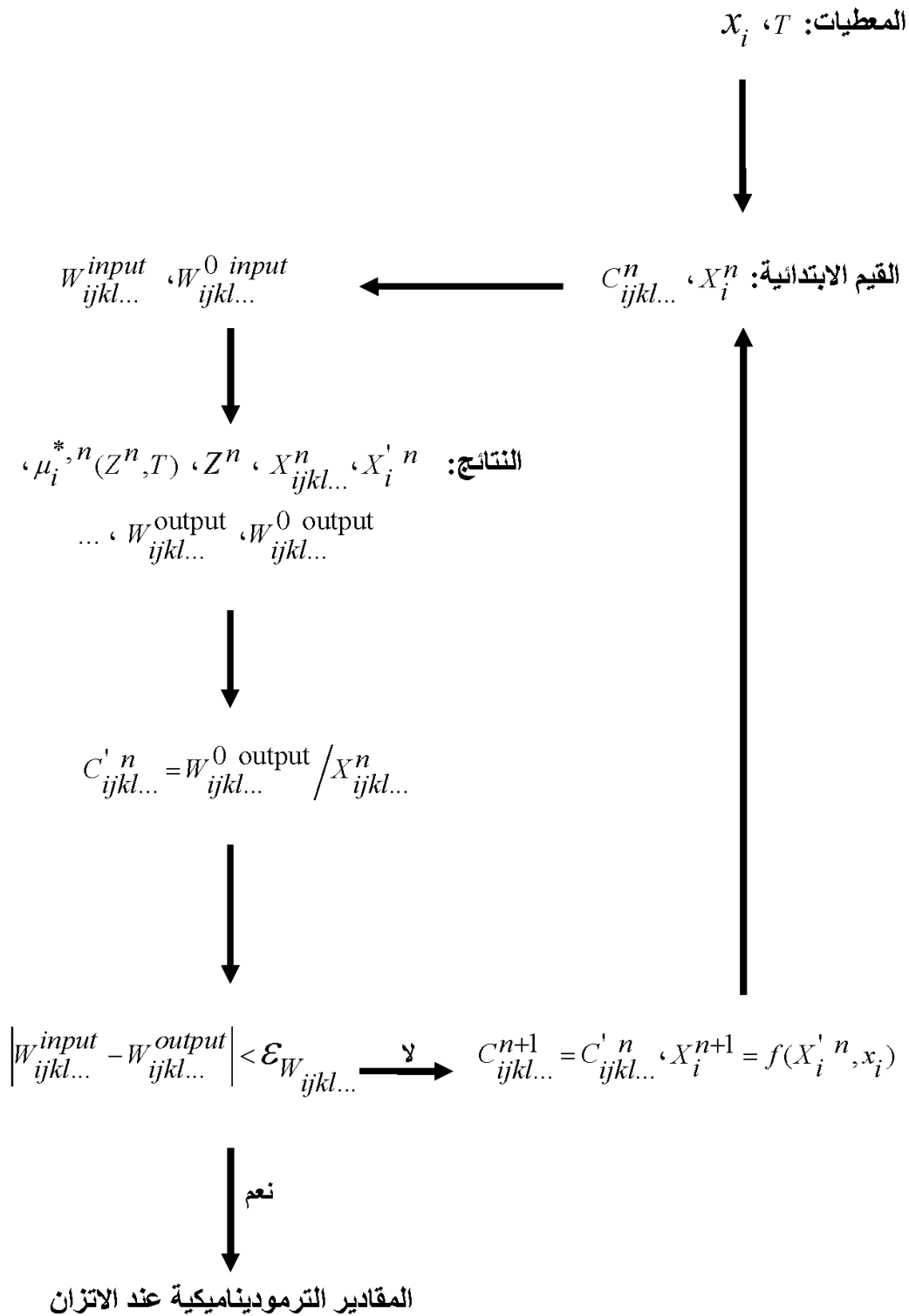


الشكل 6.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة

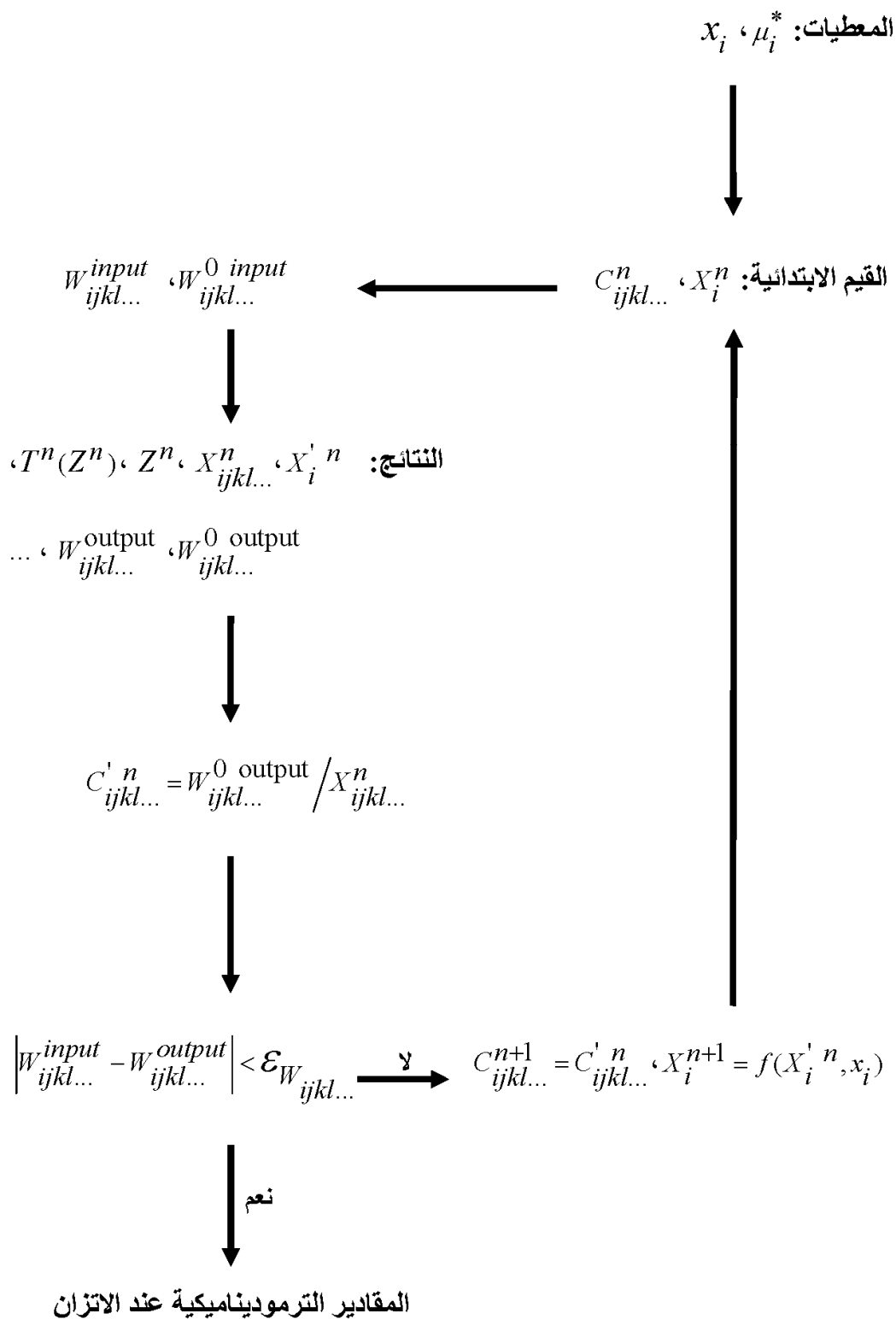
تثبيت درجة الحرارة و الجهد الكيميائي الفعال.



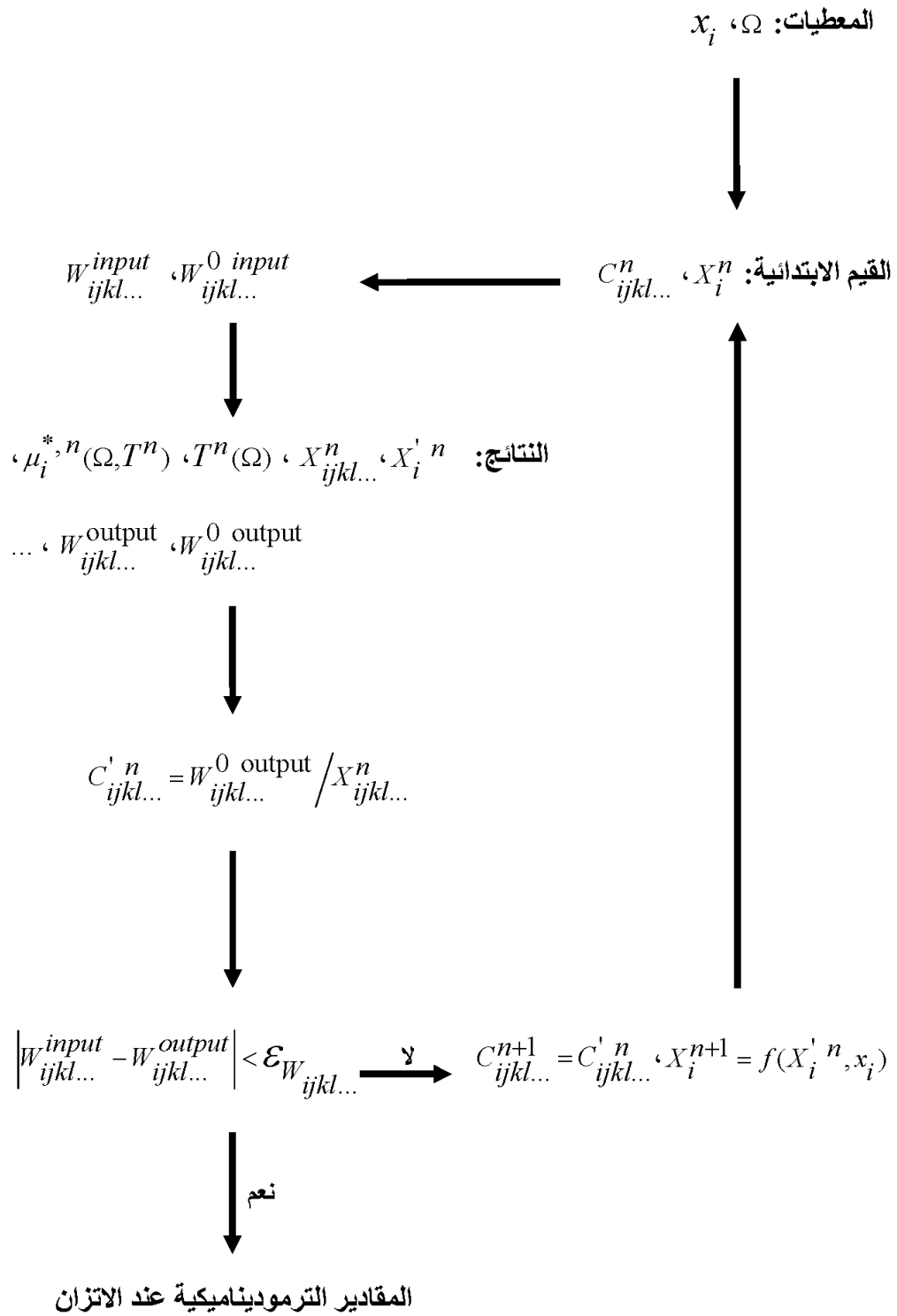
الشكل 7.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة تثبيت درجة الحرارة و الجهد الأكبر.



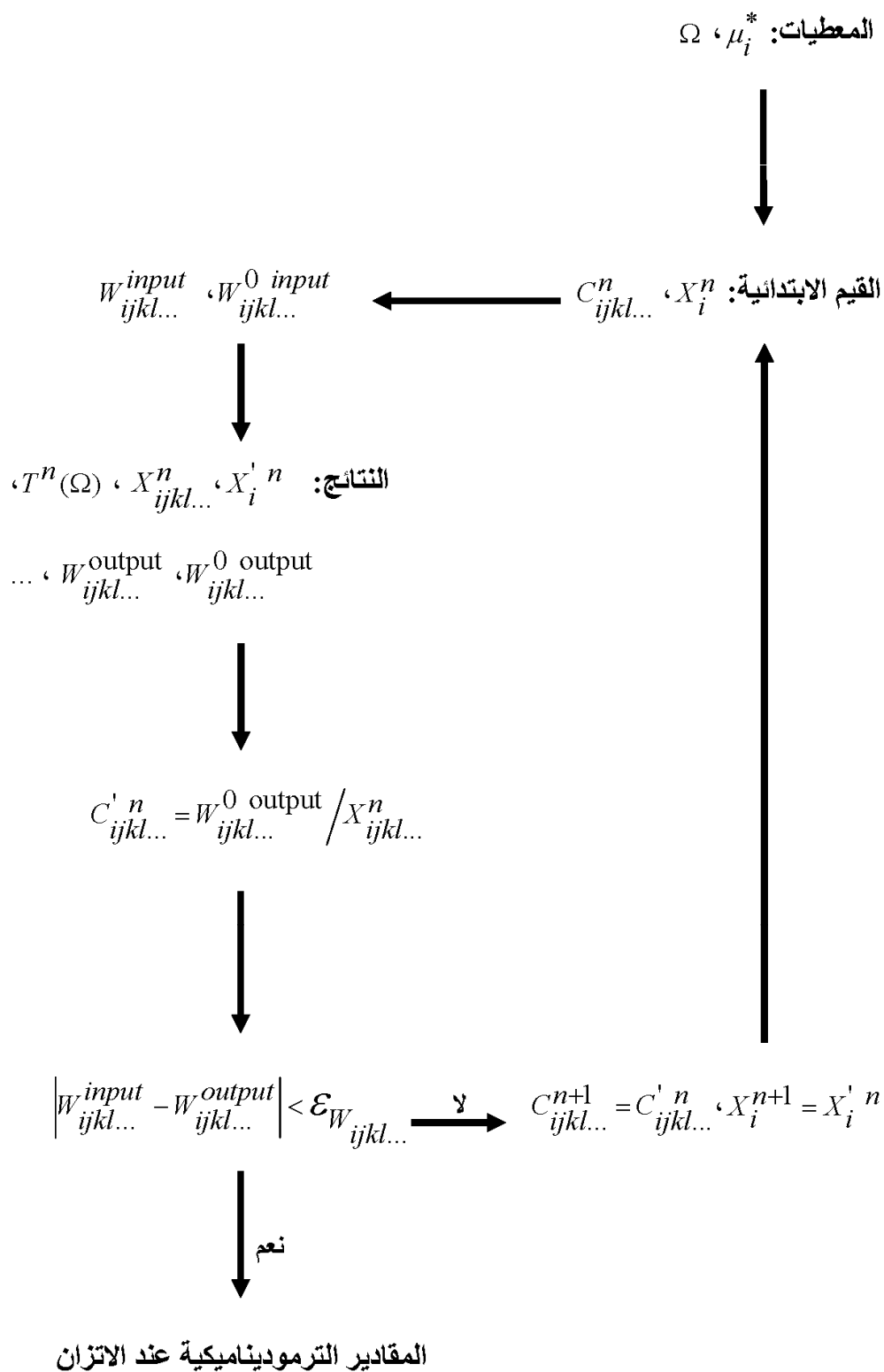
الشكل 8.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة تثبيت درجة الحرارة و النسبة الذرية.



الشكل 9.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة تثبيت الجهد الكيميائي الفعال و النسبة الذرية.



الشكل 10.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة تثبيت الجهد الأكبر و النسبة الذرية.



الشكل 11.III. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في

حالة تثبيت الجهد الكيميائي الفعال و الجهد الأكبر.

3.III. الطريقة التكرارية المركبة :

في الفصل السابق رأينا أن الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغيرية للتكتلات (CVM) تحسب وفق الشرط (المعادلة (II-33))، حيث نستعمل الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM) لتصغير الجهد الأكبر بالنسبة لاحتمالات التكتل الأعظمي $W_{ijkl...}^{\alpha\beta\gamma\delta...}$ لكلا الطورين I و II و ذلك عند نفس قيمة الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* ، لكن للوصول إلى المساواة ($\Omega_I = \Omega_{II}$) نحتاج إلى عدد كبير جدا من العمليات التكرارية خصوصا إذا أردنا التدقيق في النتائج الحسابية و الوصول إلى دقة يكون الخطأ المرتكب في المساواة صغير جدا.

إن الطريقة المتبعة في الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغيرية للتكتلات (CVM) تعترضها ثلاث مشاكل أساسية هي:

1- إن حساب الاتزان عند درجة حرارة معينة ($T = T_0$) يعتمد على اختيار قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$ الشيء الذي يؤدي إلى ارتكاب أخطاء معتبرة نسبيا أثناء الحسابات، و كلما أردنا التقليل من الأخطاء أي كون $\Delta\mu_i^*$ صغير جدا نحتاج إلى عدد كبير جدا من العمليات التكرارية، بمعنى أن العملية تكون مطولة جدا.

2- إن حساب الاتزان عند درجة حرارة معينة انطلاقا من درجة الحرارة الابتدائية المختارة T_0 باستعمال معادلة **Clapeyron-Clausius** يعتمد على عدد العمليات التكرارية n ، فخلال كل عملية تكرارية يحسب التغير في درجة الحرارة ΔT_n و ذلك باختيار قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$ ، و كلما كانت القيمة المختارة لـ $\Delta\mu_i^*$ صغيرة كلما كانت الحسابات دقيقة، بمعنى الاقتراب من الحلول الحقيقية، هذا من جهة، و لكن من جهة أخرى كلما كانت القيمة المختارة لـ $\Delta\mu_i^*$ صغيرة كلما كان عدد العمليات التكرارية كبير جدا، و بالتالي نحتاج إلى وقت كبير جدا أيضا، كما أن الدقة في الحسابات تنقص بزيادة العدد n ، فالذهاب بعيدا عن T_0 يعني عددا هائلا من العمليات التكرارية و بالتالي الابتعاد عن القيم الحقيقية أثناء الحسابات.

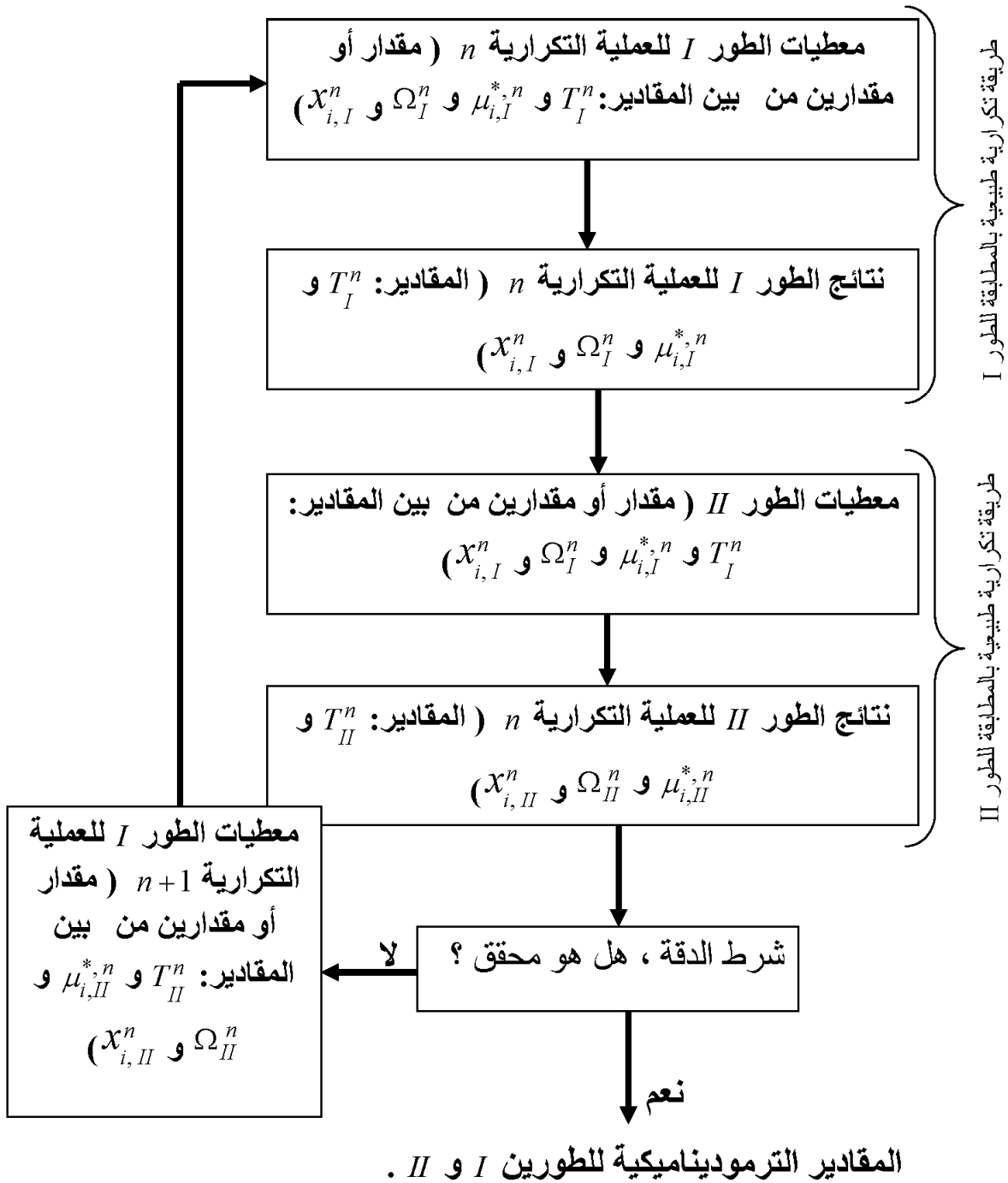
3- إن حساب مصفوفة **Hessian** و شرط التحول الذي يعبر عنه بانعدام محدد هذه المصفوفة لتحديد نقطة التحول بالنسبة للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية يحتاج رياضياً إلى حساب علاقات معقدة جداً، خصوصاً إذا كان عدد المتغيرات كبير و الذي له علاقة بعدد نقاط التكتل الأعظمي و تناظره .

للتخلص من المشاكل الثلاثة طورنا الطريقة المتبعة من طرف الـ CVM في الرسوم البيانية لاتزان الأطوار. الطريقة المبتكرة هي أسلوب تكراري متكون من خوارزميين، كل خوارزمي عبارة عن طريقة تكرارية طبيعية بالمطابقة، تعتمد هذه الطريقة على تحديد المقادير الداخلة (المعطيات) في خوارزمي الطور الثاني انطلاقاً من المقادير الخارجة (النتائج) في خوارزمي الطور الأول، بعدها تحدد المقادير الداخلة في خوارزمي الطور الأول (المعطيات) انطلاقاً من المقادير الخارجة في خوارزمي الطور الثاني (النتائج) و هكذا حتى الوصول إلى الاتزان، لذا أسميناها الطريقة التكرارية المركبة (CIM) Complex Iteration Method .

المقادير الداخلة التي تستبدل بالمقادير الخارجة في الخوارزمي العام للطورين هي من بين المقادير الترموديناميكية الأربعة المتمثلة في درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و الجهد الأكبر Ω و النسبة الذرية للعنصر i في الخليط X_i ، و يتم اختيار المقادير الداخلة و الخارجة في الخوارزمي على حسب نوع الانتقال الطوري و على حسب المقدار أو المقادير المراد حسابها.

لقد أثبتت الطريقة التكرارية المركبة فعاليتها في تسهيل و تسريع حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار الثنائية للسبائك القابلة للترتيب سواء في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى أو في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية و بدقة عالية لأنها لا تعتمد على اختيار قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^*$.

الشكل 12.III يوضح المخطط العام للطريقة التكرارية المركبة (CIM)، حيث يمكن باتباع هذا المخطط حساب الاتزان بين طورين بطريقة سهلة و سريعة سواء كان ذلك في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى أو في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية، إضافة إلى إمكانية حساب درجة الحرارة الحرجة T_c لكلا الحالتين كما سنرى ذلك في الفصل القادم.



الشكل 12.III. المخطط العام للطريقة التكرارية المركبة (CIM).

الفصل الرابع

تطبيق على الرسوم البيانية لاتزان
الأطوار للأنظمة الثنائية

1.IV. مقدمة:

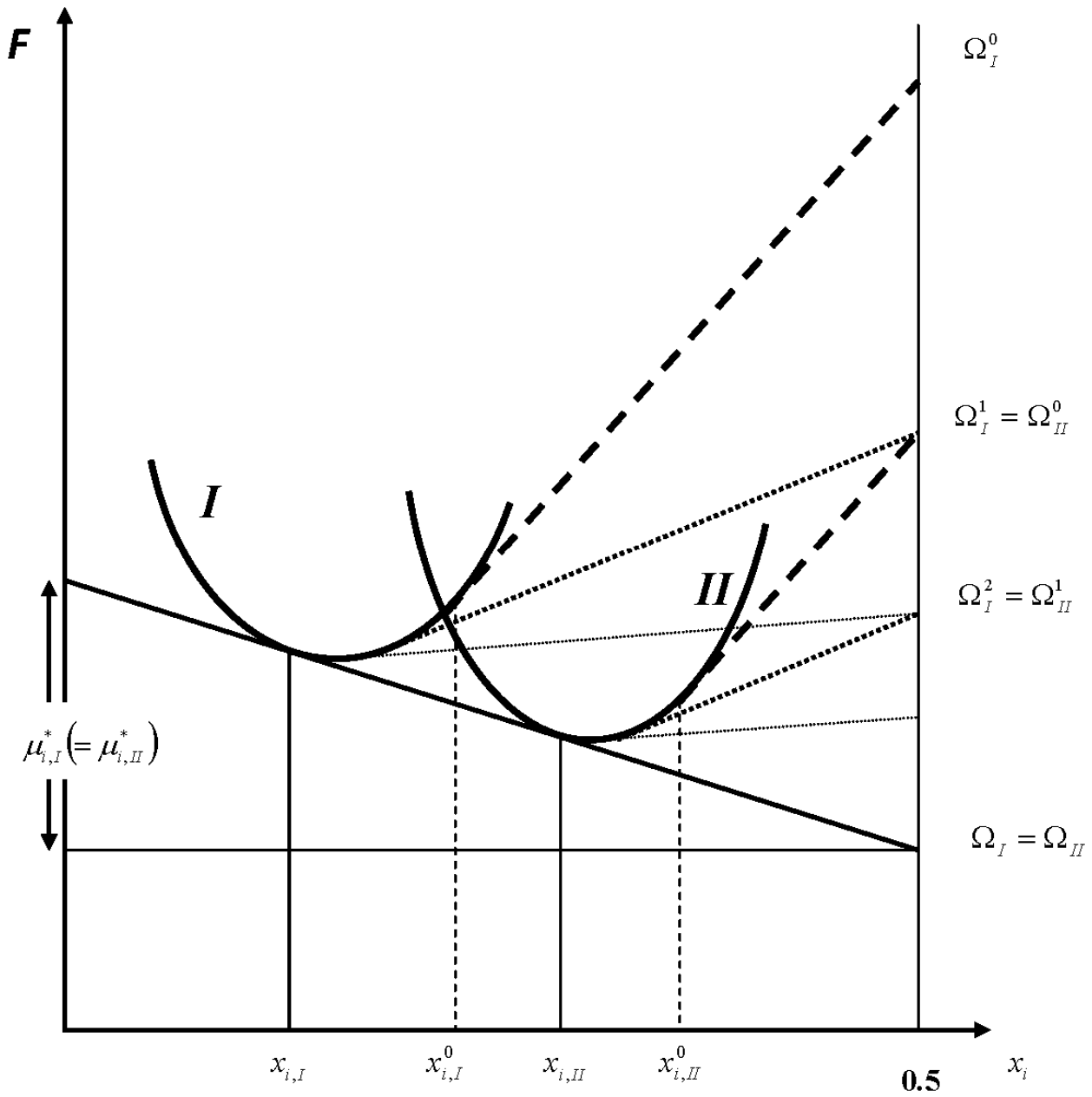
ليبان فعالية و أهمية الطريقة التكرارية المركبة (CIM) في الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغييرية للتكتلات (CVM)، نقوم بتطبيقها على نظامين ثنائيين، الأول هو النظام $A1/L1_0/L1_2$ الذي يتميز بالانتقالات الطورية من الرتبة الأولى حيث تكون الأطوار عند الاتزان مختلفة التركيب أي الحدود الطورية $(L1_0 + A1)$ و $(L1_2 + A1)$ و $(L1_2 + L1_0)$ ، أما الثاني فهو النظام $A2/B2$ الذي يتميز بالانتقال الطوري من الرتبة الثانية حيث الأطوار عند الاتزان تكون متساوية التركيب أي الحد الطوري $(A2 + B2)$.

إن التركيز على النظامين $A1/L1_0/L1_2$ و $A2/B2$ جاء نتيجة لاعتبارهما من بين الأنظمة التي تختبر بشكل واسع في مجال الرسوم البيانية لاتزان الأطوار نظرا لأهميتها التطبيقية، فالنظام $A1/L1_0/L1_2$ يقابل من حيث النوع مثلا الأنظمة $Cu - Au$ و $Ni - Al$ و $Co - Pt$ ، أما النظام $A2/B2$ فهو يقابل من حيث النوع مثلا الأنظمة $Fe - Co$ و $Fe - Al$ و $Cu - Zn$.

2.IV. تطبيق على الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى:

لإيجاد الاتزان بين طورين I و II في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى نختار قيمة معينة للجهد الأكبر Ω_I^0 (العملية التكرارية $n = 0$)، تكون تابعة لمنحني الطاقة الحرة للطور I كما هو موضح في الشكل 1.IV، حيث أن Ω_I^0 ناتجة من التقاء مماس هذا المنحني في النقطة $x_{i,I}^0$ مع المحور $x_i = 0.5$ ، أما هذا المماس فهو يعبر عن الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,0}$ الموافق لقيمة الجهد الأكبر Ω_I^0 في النقطة $x_{i,I}^0$. بعد هذا نقوم بحساب الاتزان للطور II عند الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,II}^{*,0} (= \mu_{i,I}^{*,0})$ للحصول على Ω_{II}^0 ، أي حساب الجهد الأكبر عند $x_{i,II}^0$.

نقوم بحساب الاتزان للطور I عند $\Omega_{II}^0 (= \Omega_I^1)$ (العملية التكرارية $n = 1$) للحصول الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,1}$ و النسبة الذرية $x_{i,I}^1$ ، ثم حساب الاتزان للطور II عند الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,II}^{*,1} (= \mu_{i,I}^{*,1})$ للحصول على الجهد الأكبر Ω_{II}^1 و النسبة الذرية $x_{i,II}^1$ و هكذا، فعند العملية التكرارية



الشكل 1.IV. رسم تخطيطي يبيّن كيفية حساب الاتزان بين طورين في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى.

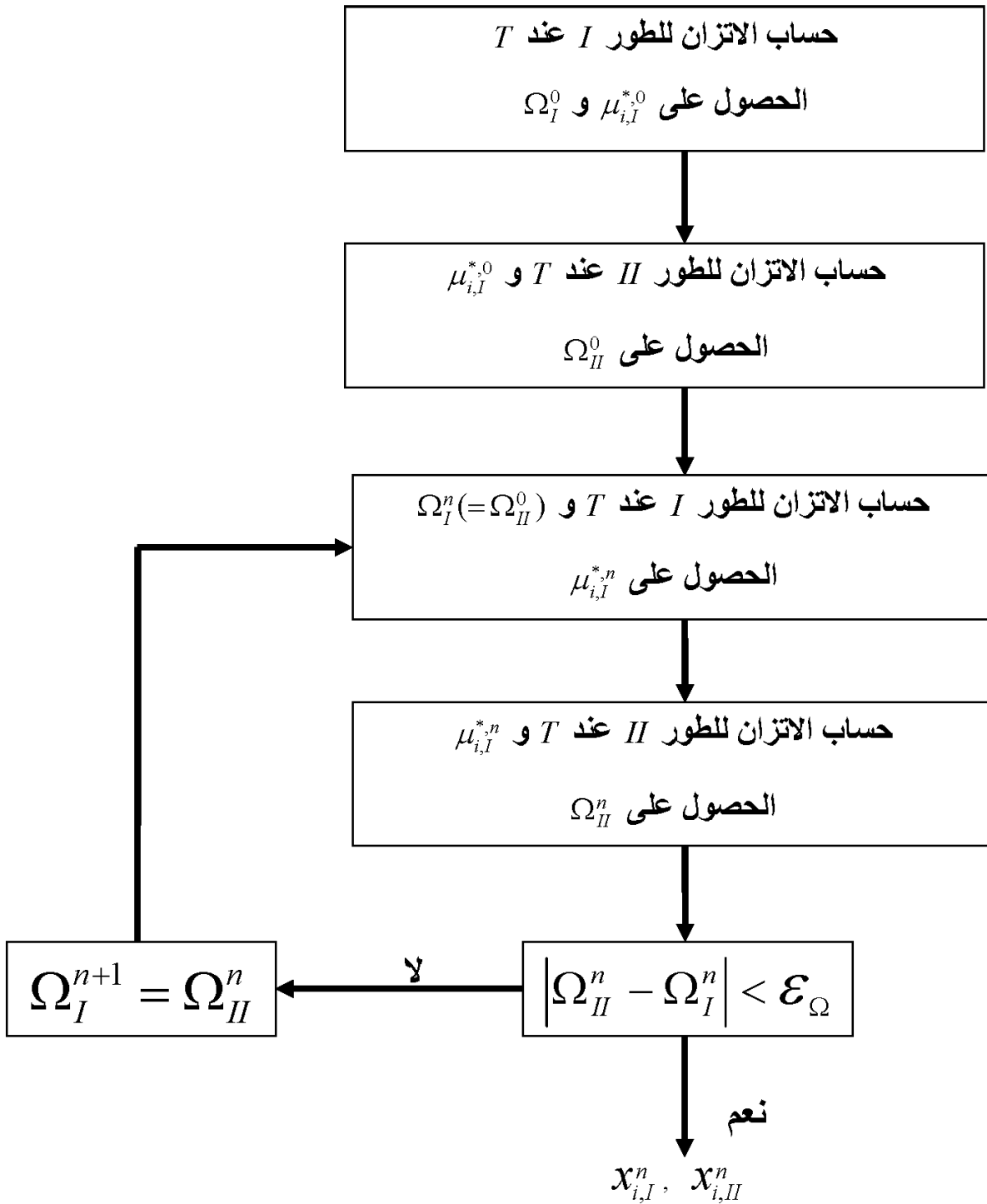
n يحسب الاتزان للطور I عند $\Omega_I^n (= \Omega_{II}^{n-1})$ للحصول الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,n}$ و النسبة الذرية $x_{i,I}^n$ ، ثم حساب الاتزان للطور II عند الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,II}^{*,n} (= \mu_{i,I}^{*,n})$ للحصول على الجهد الأكبر Ω_{II}^n و النسبة الذرية $x_{i,II}^n$.

تستمر العملية التكرارية حتى الوصول إلى الاتزان الترموديناميكي بين الطورين I و II

$$(\mu_{i,I}^* = \mu_{i,II}^* \quad , \quad \Omega_I = \Omega_{II})$$

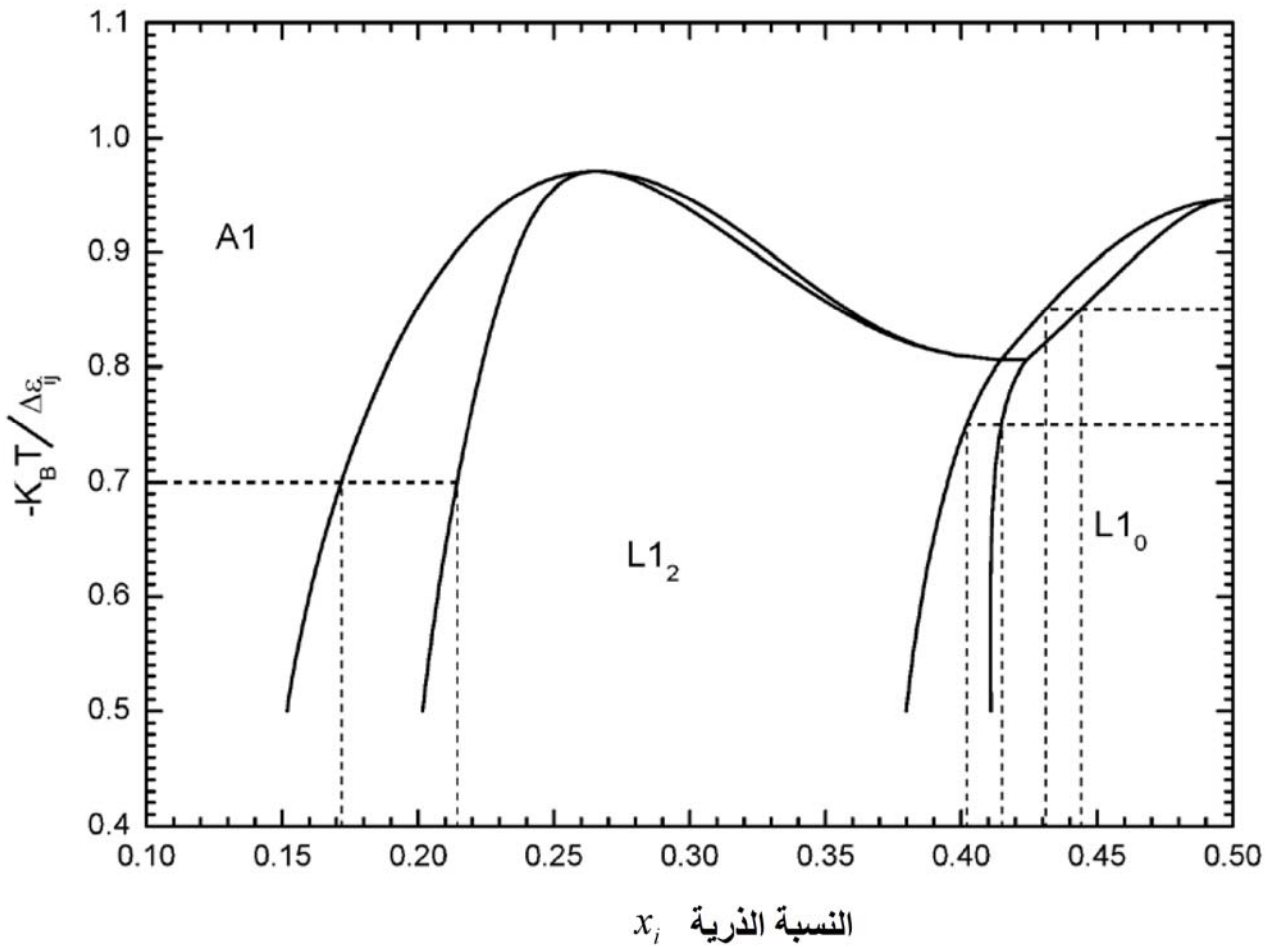
لاتباع الخطوات السابقة نحتاج إلى تطبيق الطريقة التكرارية المركبة (CIM) على مرحلتين كما في الشكل 2.IV، الأولى لغرض اختيار قيمة الجهد الأكبر Ω_I^0 و بالتالي قيمة الجهد الأكبر Ω_{II}^0 (معطيات المرحلة الثانية) و هي ضرورية لأن مجال الجهد الأكبر لكلا الطورين غير معلوم و أن إعطاء قيم عشوائية للجهد الأكبر $\Omega_I^1 (= \Omega_{II}^0)$ لا تؤدي في كثير من الأحيان إلى هذا الغرض، أما طريقة اختيار Ω_I^0 وفق (CIM) فيتم من خلال حساب الاتزان للطور I بتثبيت درجة الحرارة T باستعمال الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) كما هو موضح في الشكل 2.III، أي الحصول على Ω_I^0 و $\mu_{i,I}^{*,0}$ ، ثم حساب الاتزان للطور II عند درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,0}$ باستعمال (NIM-C) أيضا (الشكل 6.III) للحصول على Ω_{II}^0 .

المرحلة الثانية التي يحسب من خلالها الاتزان بين الطورين I و II فهي مركبة من خوارزميين، الأول لحساب الاتزان للطور I بتثبيت كل من درجة الحرارة T و الجهد الأكبر Ω_I^n خلال كل عملية تكرارية n حيث القيمة الابتدائية $\Omega_I^1 (= \Omega_{II}^0)$ و هذا وفق (NIM-C) (الشكل 7.III) للحصول على $\mu_{i,I}^{*,n}$ ، أما الخوارزمي الثاني فهو يتمثل في حساب الاتزان للطور II بتثبيت كل من درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,n}$ للحصول على Ω_{II}^n . العملية التكرارية $n+1$ تحسب عند $\Omega_I^{n+1} (= \Omega_{II}^n)$ و تتوقف العملية التكرارية عند تحقق الشرط $|\Omega_{II}^n - \Omega_I^n| < \varepsilon_\Omega$ للحصول على النسب الذرية عند الاتزان $x_{i,II}^n$ و $x_{i,I}^n$ ، حيث ε_Ω يعبر عن الدقة الحاصلة في المساواة $\Omega_I = \Omega_{II}$.



الشكل 2.IV. رسم توضيحي يبيّن كيفية حساب نقطة من الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام الثنائي في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى باستعمال الطريقة التكرارية المركبة (CIM).

الشكل 1.IV يبيّن أنه بالنسبة للمرحلة الثانية تتقارب العملية التكرارية دوماً بمجرد حساب $\Omega_I^1 (= \Omega_{II}^0)$ ، لكن مع الأخذ بعين الاعتبار تحقق الشرط $|0.5 - x_{i,I}| > |0.5 - x_{i,II}|$ ، لأن عدم تحقق هذا الشرط يؤدي إلى تباعد العملية التكرارية.



الشكل 3.IV. الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام الثنائي $A1/L1_0/L1_2$ باستعمال الطريقة التكرارية المركبة (CIM).

الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $A1/L1_0/L1_2$ المحسوب حسب هذه الطريقة موضح في الشكل 3.IV، و لبيان سهولة و دقة حساب الرسم البياني لاتزان الأطوار للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى وفق الطريقة التكرارية المركبة نختبر ثلاث نقاط من الرسم البياني لاتزان الأطوار $A1/L1_0/L1_2$ بدقة $\epsilon_{W_{ijkl}} (=10^{-15})$ ، و بافتراض أن طاقة الروابط في النظام الثنائي $A1/L1_0/L1_2$ تأخذ القيم:

$$\epsilon_{BB} = 18 \times 10^{-21} \text{Joul} \quad , \quad \epsilon_{AA} = 20 \times 10^{-21} \text{Joul} \quad , \quad \epsilon_{AB} = 14 \times 10^{-21} \text{Joul}$$

النقطة الأولى تخص الحد الطوري $A1+L1_0$ عند $T = -0.85 \frac{\Delta \epsilon_{ij}}{K_B}$ ، حيث يمثل $\Delta \epsilon_{ij}$ مقدار

الطاقة المتبادلة (المعادلة (II - 58)).

النتائج موضحة في الجدول 1.IV، فمن أجل الانتقال من $\epsilon_{\Omega} = 92.084100413085 \text{ j/mol}$ إلى $\epsilon_{\Omega} = 1.30 \times 10^{-10} \text{ j/mol}$ نحتاج فقط إلى 120 عملية تكرارية، بمعنى أننا نصل إلى دقة كبيرة جدا في زمن قصير، و حسب الجدول فإن $n = 30$ كفيلة بالاقتراب من القيم الحقيقية ($n = 120$)، فالخطأ المطلق المرتكب في $x_{i,A1}$ يساوي 0.000025092212، و في $x_{i,L1_0}$ يساوي 0.00004474655، أي أن العملية التكرارية وفق الطريقة التكرارية المركبة (CIM) تتقارب بشكل سريع.

الجدول 1.IV. تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة للحد الطوري $A1+L1_0$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار $A1/L1_0/L1_2$ عند $T = -0.85\Delta\varepsilon_{ij}/K_B$.

عدد العمليات التكرارية، n	$\Omega_{A1}^n - \Omega_{L1_0}^n$ (J/mol)	$x_{i,A1}^n$	$x_{i,L1_0}^n$
0	92.084100413085	0.492139385833	0.496907433314
1	43.515945792780	0.455902172340	0.475573412981
5	8.593144375423	0.437007351905	0.453607997515
10	2.291662872317	0.432791914645	0.446997453584
15	0.740661559961	0.431627452019	0.445010263186
30	0.031339378307	0.431069268973	0.444026522884
50	0.000490184909	0.431044569529	0.443982477111
100	0.000000014981	0.431044176773	0.443981776356
120	0.000000000130	0.431044176761	0.443981776334

النقطة الثانية تخص الحد الطوري $A1+L1_2$ عند $T = -0.7 \frac{\Delta\varepsilon_{ij}}{K_B}$ كما هو موضح في الجدول

2.IV، حيث يمكن القول أن التقارب بالنسبة لهذه النقطة شبيه بالنقطة الأولى، فالقيمة الابتدائية لـ \mathcal{E}_Ω

هي $195.694116699618 \text{ j/mol}$ ، لكن بعد 200 عملية تكرارية تأخذ القيمة $1.01 \times 10^{-10} \text{ j/mol}$.

نلاحظ من خلال الجدول أنه بعد 60 عملية تكرارية يكون الخطأ المطلق المركب في $x_{i,A1}$ يساوي 0.000008816009 ، وفي $x_{i,L1_2}$ يساوي 0.000018957888 ، وهذا يعني مرة أخرى أن العملية التكرارية وفق الطريقة التكرارية المركبة (CIM) تتقارب بشكل سريع.

الجدول 2.IV. تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة للحد الطوري

$A1+L1_2$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار $A1/L1_0 / L1_2$ عند $T = -0.7\Delta\varepsilon_{ij}/K_B$.

عدد العمليات التكرارية، n	$\Omega_{A1}^n - \Omega_{L1_2}^n$ (J/mol)	$x_{i,A1}^n$	$x_{i,L1_2}^n$
0	195.694116699618	0.221474755135	0.247599019085
1	175.650224358541	0.214590926894	0.246175935698
10	44.631613496305	0.182243162775	0.229615759904
20	9.520966887001	0.174142324567	0.218924945376
30	2.254694570030	0.172342024979	0.215559898657
40	0.554133003235	0.171908701403	0.214661580696
60	0.034240916815	0.171775131767	0.214376504116
100	0.000131827626	0.171766349704	0.214357619260
150	0.000000126463	0.171766315790	0.214357546298
200	0.000000000101	0.171766315758	0.214357546228

النقطة الثالثة تخص الحد الطوري $L1_0 + L1_2$ عند $T = -0.75 \frac{\Delta\varepsilon_{ij}}{K_B}$ كما هو موضح في الجدول

3.IV، حيث نحصل على $\varepsilon_{\Omega} = 1.74 \times 10^{-10}$ j/mol بعد 180 عملية تكرارية بعد أن كانت أكبر من 171 j/mol عند $n=0$.

و من خلال الجدول فإنه بعد 40 عملية تكرارية فقط يكون الخطأ المطلق المرتكب في $x_{i,L1_0}$ يساوي 0.000089095798، و في $x_{i,L1_2}$ يساوي 0.000051322805، و هذا تأكيد آخر بأن العملية التكرارية وفق الطريقة التكرارية المركبة (CIM) تتقارب بشكل سريع.

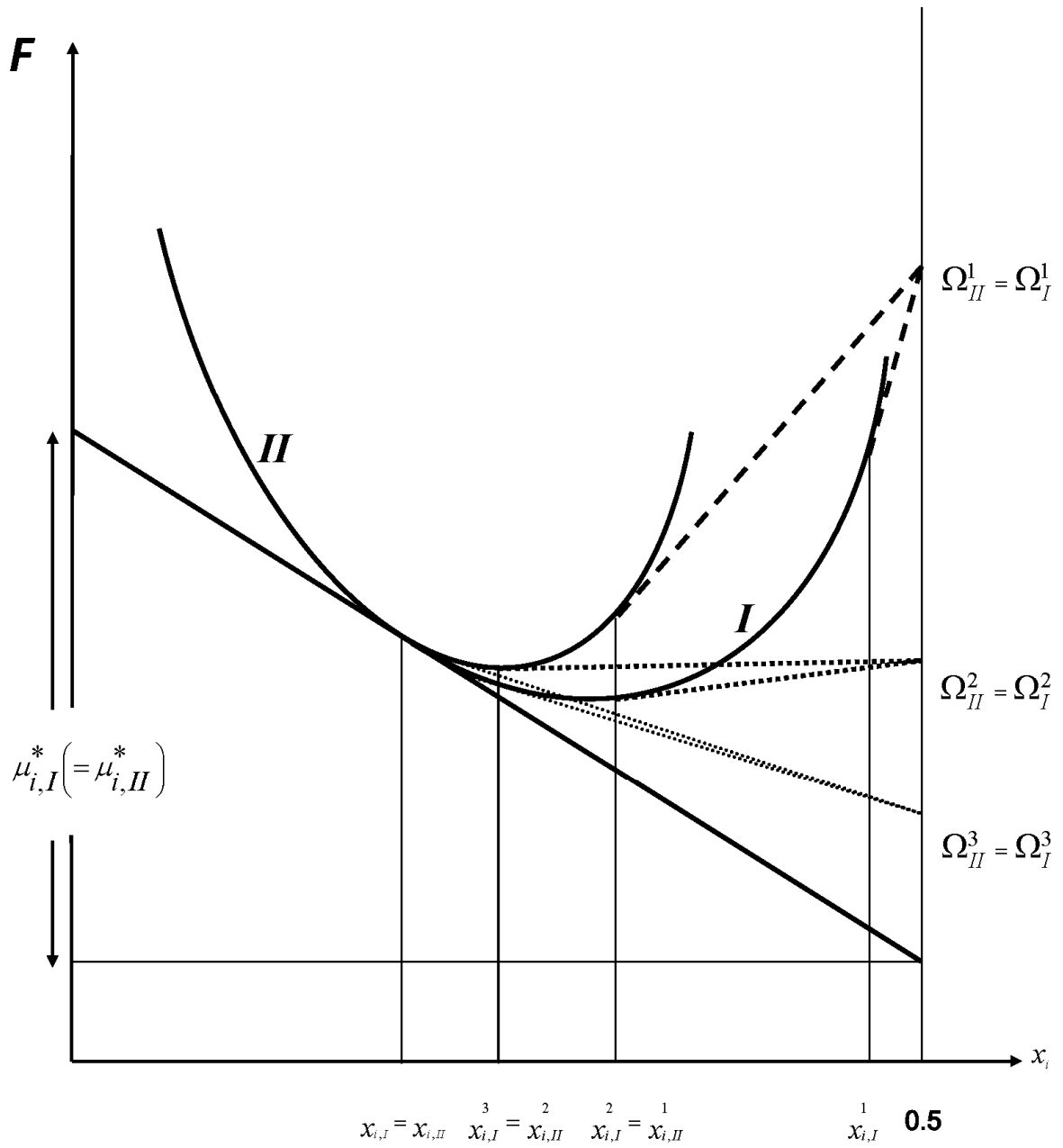
الجدول 3.IV. تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة للحد الطوري $L_1 + L_2$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار $A_1/L_1/L_2$ عند $T = -0.75\Delta\varepsilon_{ij}/K_B$.

عدد العمليات التكرارية، n	$\Omega_{L_1}^n - \Omega_{L_2}^n$ (J/mol)	x_{i,L_1}^n	x_{i,L_2}^n
0	171.764440609105	0.471338487266	0.492260565307
1	68.715428480267	0.433953513885	0.464632137267
5	14.979970262276	0.412115290136	0.432323179276
10	5.122710144656	0.406054831013	0.421851604322
20	1.016619453650	0.402901947447	0.416353016216
40	0.058183219516	0.402078386126	0.414921342012
70	0.000867507485	0.402027829712	0.414833576541
150	0.000000011772	0.402027063331	0.414832246232
180	0.000000000174	0.402027063321	0.414832246214

3.IV. تطبيق على الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية:

الشكل 4.IV يمثل رسم تخطيطي يوضح كيفية حساب الاتزان بين طورين في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية، فمن خلال هذا الشكل فإن حساب الاتزان يعني حساب $x_{i,I} (= x_{i,II})$. يتم ذلك باختيار القيمة الابتدائية $x_{i,I}^1$ تكون تابعة لمنحى الطاقة الحرة للطور I ، حيث أن المماس عند هذه النقطة يكافئ الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,1}$ ، أما تقاطع هذا المماس مع المحور $x_i = 0.5$ فيمثل الجهد الأكبر Ω_I^1 .

يتم بعد هذا حساب $x_{i,II}^1$ تابعة لمنحى الطاقة الحرة للطور II ، حيث أن المماس عند هذه النقطة يكافئ الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,II}^{*,1}$ و الذي يقطع المحور $x_i = 0.5$ في النقطة $\Omega_{II}^1 (= \Omega_I^1)$.



الشكل 4.IV. رسم تخطيطي يبيّن كيفية حساب الاتزان بين طورين في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية.

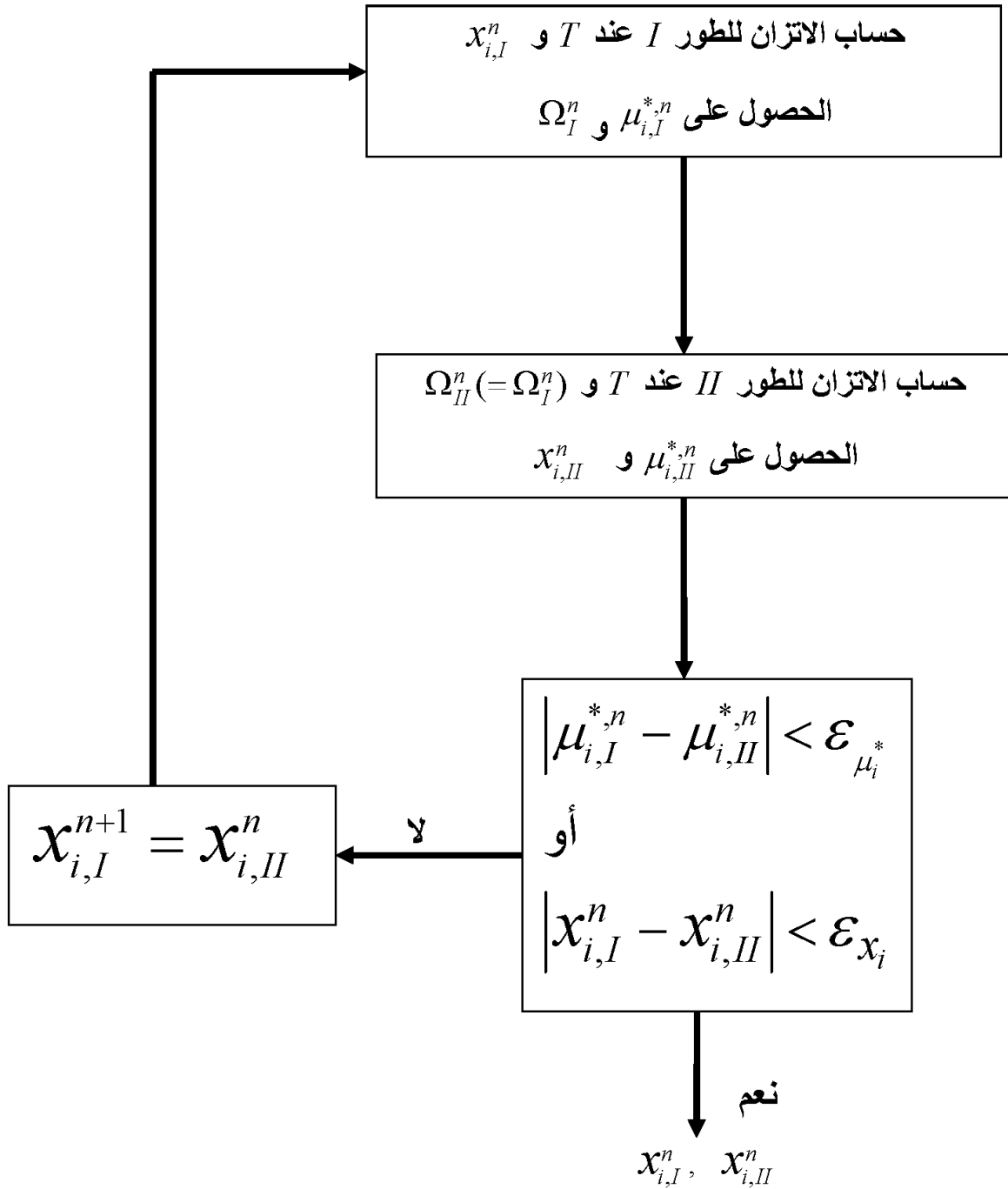
نعيد العملية من أجل $x_{i,I}^2 (= x_{i,II}^1)$ تابعة لمنحي الطاقة الحرة للطور I حيث أن المماس عند هذه النقطة يكافئ الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,2}$ أما تقاطع هذا المماس مع المحور $x_i = 0.5$ فيمثل الجهد الأكبر Ω_I^2 ، و هكذا حتى الوصول بجوار النقطة $x_{i,I} (\approx x_{i,II})$.

لإتباع الخطوات السابقة نطبق الطريقة التكرارية المركبة (CIM) (الشكل 5.IV) ، حيث نقوم بحساب الاتزان للطور I بتثبيت كل من درجة الحرارة T و القيمة $x_{i,I}^n$ تركيز العنصر i في الخليط خلال كل عملية تكرارية n (الخوارزمي الأول)، و حسب الشكل 4.IV فإن منحي الطاقة الحرة للطور I يجب أن يقع أسفل منحي الطاقة الحرة للطور II ، حيث بمجرد اختيار القيمة الابتدائية $x_{i,I}^1$ تكون العملية التكرارية متقاربة و ليس العكس. وفق هذه العملية يتم الحصول على Ω_I^n و $\mu_{i,I}^{*,n}$.

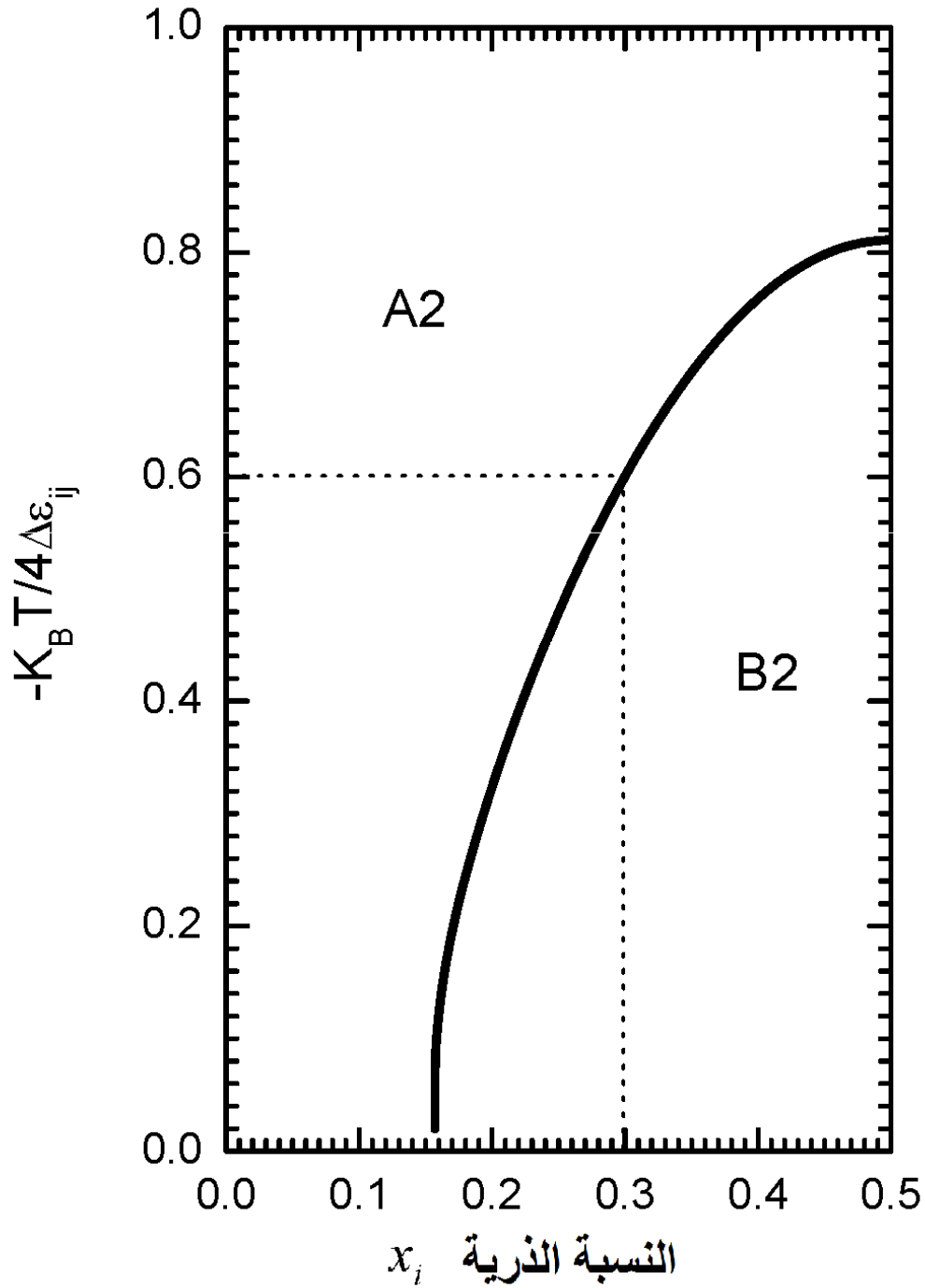
الخوارزمي الثاني يتمثل في حساب الاتزان للطور II بتثبيت كل من درجة الحرارة T و الجهد الأكبر $\Omega_{II}^n (= \Omega_I^n)$ خلال كل عملية تكرارية n للحصول على $x_{i,II}^n$ و $\mu_{i,II}^{*,n}$.

العملية التكرارية $n+1$ تحسب عند $x_{i,I}^{n+1} (= x_{i,II}^n)$ و تتوقف العملية التكرارية عند تحقق الشرط $|x_{i,I}^n - x_{i,II}^n| < \varepsilon_{x_i}$ أو $|\mu_{i,II}^{*,n} - \mu_{i,I}^{*,n}| < \varepsilon_{\mu_i^*}$ للحصول على النسب الذرية عند الاتزان $x_{i,I}^n$ و $x_{i,II}^n$ ($x_{i,I}^n \approx x_{i,II}^n$) ، حيث $\varepsilon_{\mu_i^*}$ يعبر عن الدقة الحاصلة في المساواة $\mu_{i,I}^* = \mu_{i,II}^*$ أما ε_{x_i} فهو يعبر عن الدقة الحاصلة في المساواة $x_{i,I} = x_{i,II}$.

الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام A2/B2 المحسوب حسب هذه الطريقة موضح في الشكل 6.IV.



الشكل 5.IV. رسم توضيحي يبيّن كيفية حساب نقطة من الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام الثنائي في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية باستعمال الطريقة التكرارية المركبة (CIM).



الشكل 6.IV. الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام الثنائي A2/B2 باستعمال الطريقة التكرارية المركبة (CIM).

ليبان سهولة و دقة حساب الرسم البياني لاتزان الأطوار وفق الطريقة التكرارية المركبة في حالة الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية نختبر نقطة من الرسم البياني لاتزان الأطوار A2/B2 بدقة $\epsilon_{W_{ijkl}} (= 10^{-15})$ ، و بافتراض أن طاقة الروابط في النظام الثنائي A2/B2 تأخذ القيم:

$$\epsilon_{BB} = 18 \times 10^{-21} \text{Joul} , \epsilon_{AA} = 20 \times 10^{-21} \text{Joul} , \epsilon_{AB} = 14 \times 10^{-21} \text{Joul}$$

$$T = -0.6 \frac{4\Delta\epsilon_{ij}}{K_B} \text{ عند } A2 + B2 \text{ النقطة المختبرة تخص الحد الطوري}$$

النتائج موضحة في الجدول 4.IV، فمن أجل الانتقال من $\epsilon_{\mu_i^*} = 1352.367794028888 \text{ j/mol}$ إلى $\epsilon_{\mu_i^*} = 1.34 \times 10^{-10} \text{ j/mol}$ نحتاج فقط إلى 21 عملية تكرارية، بمعنى أننا نصل إلى دقة كبيرة جدا في زمن قصير مقارنة مع الطريقة المعتادة المتبعة لحساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الطريقة التغييرية للتكتلات (الشكل 10.II)، فمثلا عند اختيار قيمة التغير في الجهد الكيميائي الفعال $\Delta\mu_i^* = 1 \text{ j/mol}$ ، فإن الانتقال من القيمة $x_{i,B2}^1 = 0.45$ إلى القيمة $x_{i,A2}^1 = 0.404444533766$ (الجدول 4.IV)، يعني الانتقال من $\mu_{i,B2}^{*,1}$ الموافقة لـ $x_{i,B2}^1$ إلى $\mu_{i,A2}^{*,1}$ الموافقة لـ $x_{i,A2}^1$ ، أي ما يعادل 1352 عملية تكرارية تقريبا بدلا من عملية تكرارية واحدة وفق الطريقة التكرارية المركبة.

الجدول 4.IV. تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة للحد الطوري

A2 + B2 في الرسم البياني لاتزان الأطوار A2/B2 عند $T = -0.6(4\Delta\varepsilon_{ij}/K_B)$.

عدد العمليات التكرارية، n	$\mu_{i,II}^{*,n} - \mu_{i,I}^{*,n}$ (J/mol)	$x_{i,A2}^n$	$x_{i,B2}^n$
1	1352.367794028888	0.404444533766	0.450000000000
2	466.819255774000	0.362882350739	0.404444533766
3	133.470130887448	0.334135807359	0.362882350739
4	34.277873622530	0.317169274466	0.334135807359
5	8.173810755015	0.308142396114	0.317169274466
6	1.862990563529	0.303634383396	0.308142396114
7	0.414355001103	0.301460194154	0.303634383396
8	0.091030781053	0.300430060057	0.301460194154
9	0.019880033471	0.299946189824	0.300430060057
10	0.004329308723	0.299719843934	0.299946189824
11	0.000941549360	0.299614168811	0.299719843934
12	0.000204643281	0.299564876651	0.299614168811
13	0.000044465708	0.299541894092	0.299564876651
14	0.000009660296	0.299531180556	0.299541894092
15	0.000002098489	0.299526186802	0.299531180556
16	0.000000455764	0.299523859231	0.299526186802
17	0.000000098909	0.299522774379	0.299523859231
18	0.000000021338	0.299522268746	0.299522774379
19	0.000000004543	0.299522033090	0.299522268755
20	0.000000000904	0.299521923251	0.299522033090
21	0.000000000134	0.299521872056	0.299521923251

4.IV. حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية:

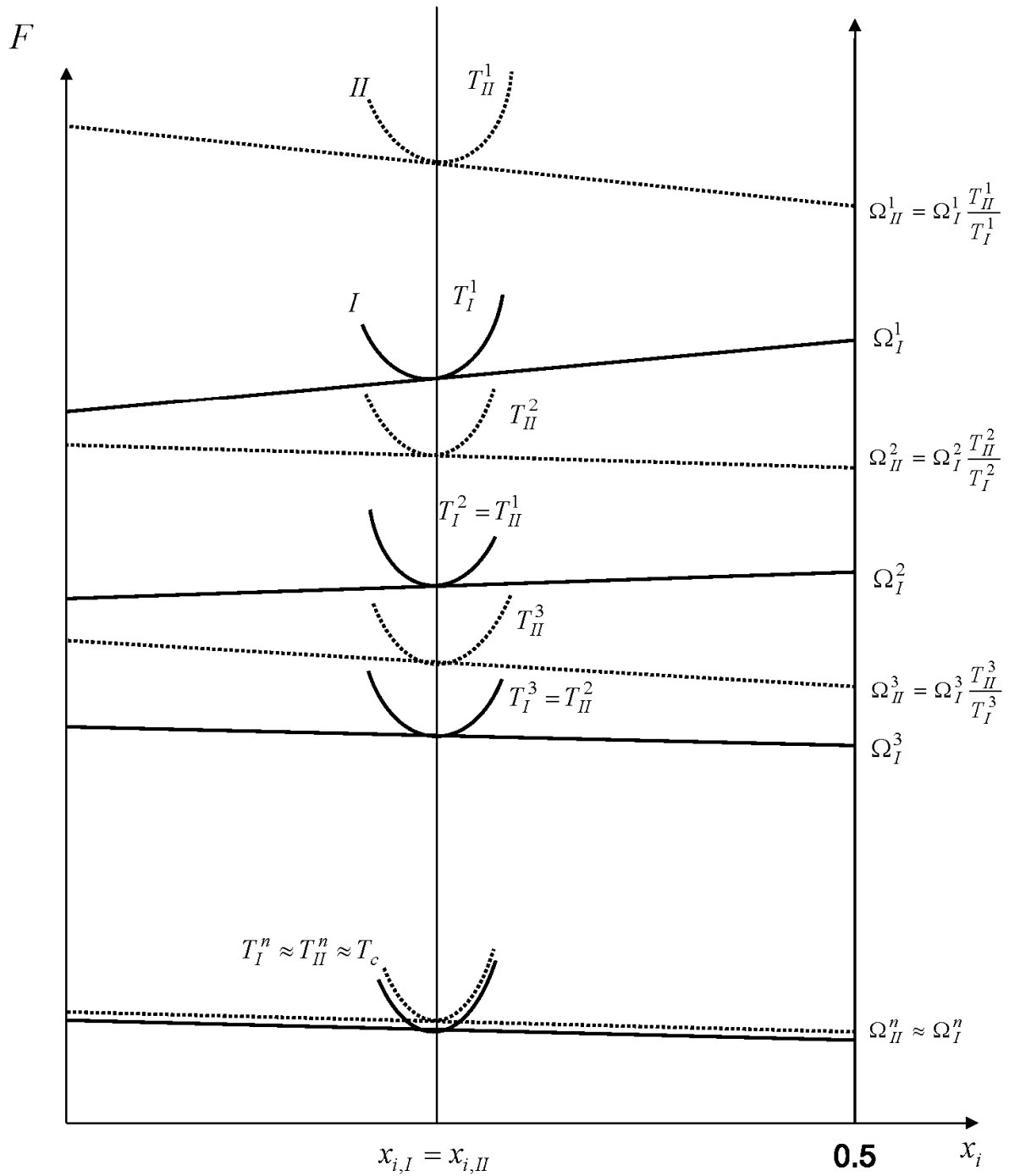
تعتبر درجة الحرارة الحرجة T_c من بين المقادير المهمة التي تصف الانتقالات الطورية، و في حالة الترتيب و عدم الترتيب تكون T_c بمثابة درجة حرارة الانتقال من الطور المرتب إلى الطور غير المرتب، كالانتقالات الطورية $L_1 \rightarrow A_1$ و $L_2 \rightarrow A_1$ التي تنتمي للانتقالات الطورية من الرتبة الأولى، و الانتقال الطوري $B_2 \rightarrow A_2$ الذي ينتمي للانتقالات الطورية من الرتبة الثانية.

إن حساب T_c يعني الوصول إلى شرط الاتزان للحالة الحرجة و هو ضرورة تساوي المقادير الترموديناميكية الأربعة من درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و الجهد الأكبر Ω و النسبة الذرية x_i لكلا الطورين، و وفق الطريقة المعتادة المتبعة في الطريقة التغيرية للتكتلات (CVM) فإن هذا يتم بعد تحديد نقاط كثيرة جدا بجوار هذه النقطة، حيث يتم في كل مرة إعطاء نفس القيم من درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* لكلا الطورين (الخاصية الوحيدة للطريقة التكرارية الطبيعية) حتى تتقارب قيم كل من الجهد الأكبر Ω و النسبة الذرية x_i للطورين، هذه العملية تكون مطولة جدا و غير دقيقة.

يمكن باستعمال الطريقة التكرارية المركبة (CIM) الوصول إلى دقة كبيرة جدا في زمن قصير جدا مقارنة مع الطريقة المتبعة في الـ CVM عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_c للانتقالات الطورية، و على خلاف الطريقة المعتادة المتبعة في الطريقة التغيرية للتكتلات (CVM) يمكن حساب T_c وفق الطريقة التكرارية المركبة (CIM) سواء بتحديد النسبة الذرية x_i الموافقة لهذا الانتقال أو بعدم تحديدها كما سنرى لاحقا.

1.4.IV. حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية بتحديد النسبة الذرية:

الشكل 7.IV عبارة عن رسم تخطيطي يبيّن كيفية حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية في حالة تحديد النسبة الذرية للعنصر i في الخليط x_i ، فالوصول إلى حالة الانتقال الحرج، أي حدوث



الشكل 7.IV. رسم تخطيطي يبيّن كيفية حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية في حالة تحديد النسبة الذرية.

المساواة بين المقادير الترموديناميكية الأربعة التي تصف الاتزان لكلا الطورين (المنحنيين السفليين المتطابقين تقريبا) يتم بحساب الاتزان للطور I عند النسبة الذرية $x_{i,I}$ و درجة الحرارة T_I^1 ، حيث أن المماس عند $x_{i,I}$ يكافئ الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,1}$ ، أما تقاطع هذا المماس مع المحور $x_i = 0.5$ فيمثل الجهد الأكبر Ω_I^1 ، يلي هذا حساب الاتزان للطور II عند $x_{i,II} (= x_{i,I})$ و $\Omega_{II}^1 (= \Omega_I^1 \frac{T_{II}^1}{T_I^1})$. نعيد العملية بحساب الاتزان للطور I عند $x_{i,I}$ و $T_I^2 (= T_{II}^1)$ ، ثم حساب الاتزان للطور II عند $x_{i,II} (= x_{i,I})$ و $\Omega_{II}^2 (= \Omega_I^2 \frac{T_{II}^2}{T_I^2})$ وهكذا حتى الوصول بجوار T_c . كل هذا بافتراض أن الطور I هو المستقر عندما $T < T_c$ ، حيث تكون قيمة الطاقة الحرة للطور I أقل من الطاقة الحرة للطور II عند $x_{i,I} (= x_{i,II})$ و عند نفس درجة الحرارة كما هو موضح في الشكل و تكون درجة الحرارة $T_{II}^n > T_I^n$.

لإتباع الخطوات السابقة نطبق الطريقة التكرارية المركبة (CIM) (الشكل 8.IV)، حيث نقوم بحساب الاتزان للطور I بتثبيت كل من النسبة الذرية x_i و درجة الحرارة T_I^n خلال كل عملية تكرارية n (الخوارزمية الأولى) للحصول على الجهد الأكبر Ω_I^n و الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,n}$. الخوارزمية الثاني يحسب من خلاله الاتزان للطور II عند النسبة الذرية x_i و الجهد الأكبر $\Omega_{II}^n (= \Omega_I^n \frac{T_{II}^n}{T_I^n})$ خلال كل عملية تكرارية n للحصول على درجة الحرارة T_{II}^n و الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,II}^{*,n}$.

العملية التكرارية $n + 1$ تحسب عند $T_I^{n+1} (= T_{II}^n)$ و تتوقف العملية التكرارية عند تحقق الشرط $T_{II}^n - T_I^n < \varepsilon_T$ للحصول على درجة الحرارة الحرجة $T_c (\approx T_{II}^n)$ ، حيث ε_T يعبر عن الدقة الحاصلة في المساواة $T_{II} = T_I$.

إن حساب الاتزان عند الجهد الأكبر $\Omega_{II}^n (= \Omega_I^n \frac{T_{II}^n}{T_I^n})$ يعني أنه يجب معرفة القيمة T_{II}^n ، لكن هذه

القيمة تكون غير معروفة إلا بعد حساب العملية التكرارية n حيث يجب الحصول على المساواة :

$$\Omega_{II}^n T_I^n = \Omega_I^n T_{II}^n \quad (IV - 1)$$

لحل هذه المسألة، أي حساب الاتزان عند النسبة الذرية x_i و الجهد الأكبر $\Omega_{II}^n (= \Omega_I^n \frac{T_{II}^n}{T_I^n})$ بالنسبة

للطور II من دون معرفة T_{II}^n في بداية العملية التكرارية n نستعمل الطريقة التكرارية الطبيعية

بالمطابقة (NIM-C) بحساب الاتزان عند x_i و Z و هي الخاصية المكافئة لحساب الاتزان عند النسبة

الذرية x_i و الجهد الأكبر Ω (الشكل 10.III)، فبدلاً من حساب الاتزان عند Ω نحسب الاتزان عند

Z كما هو موضح في الشكل 9.IV، حيث لحساب $T^n(Z)$ نستعمل المعادلة (III-32) بالنسبة

للشبكة FCC و المعادلة (III-33) بالنسبة للشبكة BCC، ولحساب $\mu_i^*, n(Z, T^n)$ نستعمل

المعادلة (III-28) بالنسبة للشبكة FCC و المعادلة (III-30) بالنسبة للشبكة BCC خلال كل

عملية تكرارية n ، أما المساواة (IV - 1) فهي مثلاً بالنسبة للشبكة FCC ناتجة من أن:

$$Z_I^n = \exp\left(\frac{\Omega_I^n}{2NK_B T_I^n}\right) \quad (IV - 2)$$

و

$$Z_{II}^n = \exp\left(\frac{\Omega_{II}^n}{2NK_B T_{II}^n}\right) \quad (IV - 3)$$

و

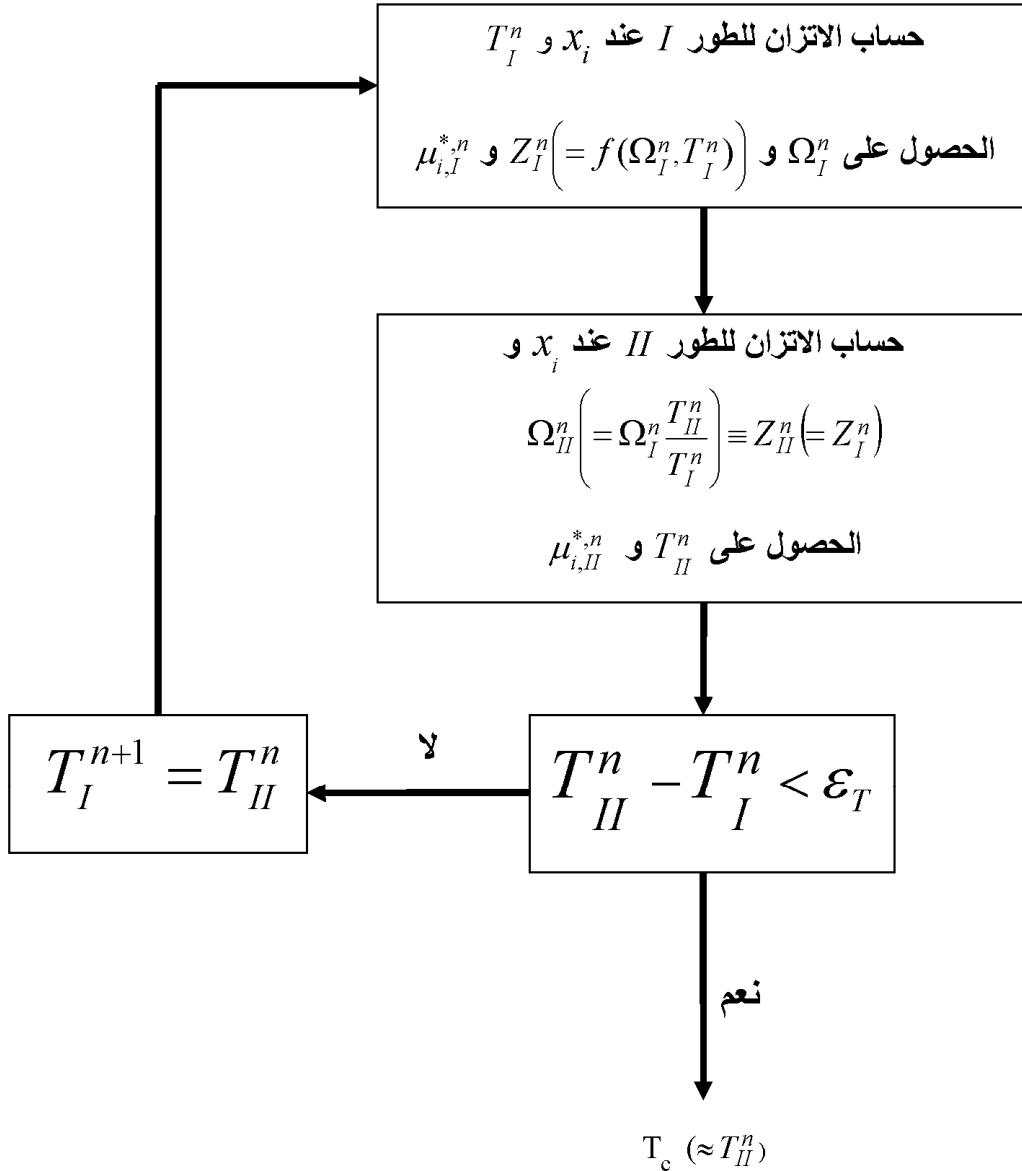
$$Z_{II}^n = Z_I^n \quad (IV - 4)$$

وكما هو موضح في الشكل 8.IV فإنه عند حساب الاتزان للطور I بتثبيت كل من النسبة الذرية x_i و

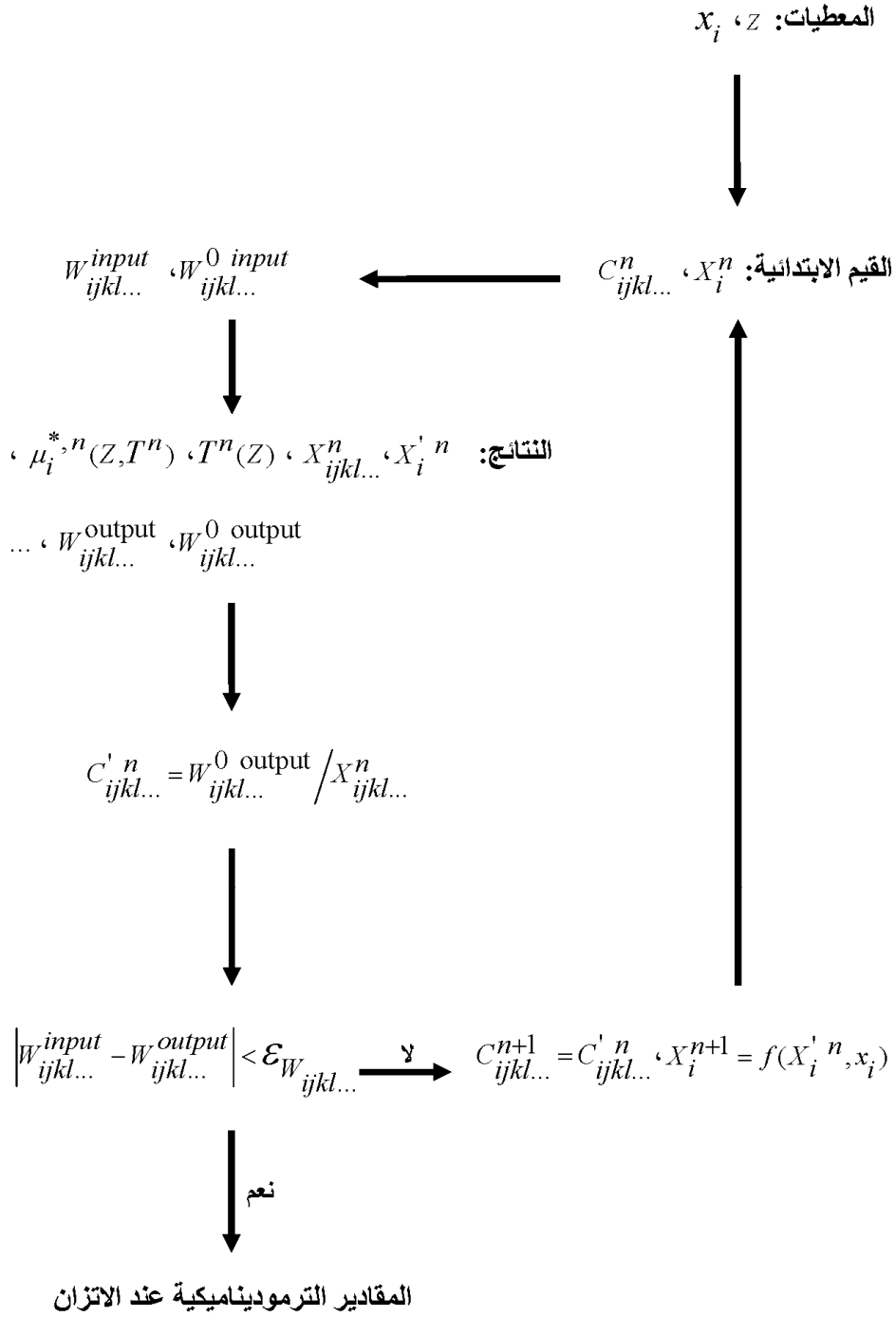
درجة الحرارة T_I^n خلال كل عملية تكرارية n نتحصل على الجهد الأكبر Ω_I^n و بالتالي

$Z_{II}^n (= Z_I^n)$ و x_i عند النسبة الذرية II للطور I نحسب الاتزان للطور I عند T_I^n و x_i و $Z_I^n (= f(\Omega_I^n, T_I^n))$

للحصول على درجة الحرارة T_{II}^n و بالتالي $\Omega_{II}^n (= \Omega_I^n \frac{T_{II}^n}{T_I^n})$.



الشكل 8.IV. رسم توضيحي يبين كيفية حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية بتحديد النسبة الذرية باستعمال الطريقة التكرارية المركبة (CIM).



الشكل 9.IV. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة تثبيت Z و النسبة الذرية.

لاختبار طريقة حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية بتحديد النسبة الذرية قمنا بحساب T_c

لانتقالين الطوريين $L1_0 \longrightarrow A1$ و $B2 \longrightarrow A2$ عند $x_i = 0.5$.

فالجداول 5.IV يبيّن تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة عند حساب

درجة الحرارة الحرجة T_c للانتقال الطوري $L1_0 \longrightarrow A1$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار

$$-T_{L1_0}^1 (K_B / \Delta \varepsilon_{ij}) = 0.6 \text{ ، حيث القيمة الابتدائية } x_i = 0.5 \text{ عند } A1/L1_0/L1_2$$

الجدول 5.IV. تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة عند حساب درجة

الحرارة الحرجة T_c للانتقال الطوري $L1_0 \longrightarrow A1$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار

$$\text{ عند } A1/L1_0/L1_2 \text{ } x_i = 0.5$$

عدد العمليات التكرارية، n	$-T_{L1_0}^n (K_B / \Delta \varepsilon_{ij})$	$-T_{A1}^n (K_B / \Delta \varepsilon_{ij})$
1	0.600000000000000	0.60385250306581
20	0.66975974967966	0.67319603352257
50	0.76031891169146	0.76287434540427
100	0.85515381573805	0.85646268520996
200	0.92446335696568	0.92476854276289
300	0.94097291111664	0.94104886552520
400	0.94516332900999	0.94518305100241
500	0.94625869734121	0.94626388923897
600	0.94654760451624	0.94654897657797
800	0.94664420373732	0.94664429978489
1100	0.94665134194818	0.94665134372830
1500	0.94665147608503	0.94665147609376
1900	0.94665147674297	0.94665147674301

حسب الجدول فإن درجة الحرارة الحرجة للانتقال الطوري $L1_0 \longrightarrow A1$ تقارب

$$\text{بعد } -\varepsilon_T^n (K_B / \Delta \varepsilon_{ij}) < 10^{-13} \text{ حيث } -T_c^{L1_0 \rightarrow A1} (K_B / \Delta \varepsilon_{ij}) \approx 0.94665147674301$$

1900 عملية تكرارية، أي بزيادة تفوق عن **0.00045** بالنسبة للقيمة المحسوبة وفق الطريقة المعتادة المتبعة في الـ CVM و التي تساوي **0.9462** (أنظر الفصل الثاني).

أما الجدول **6.IV** فهو يبيّن تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_c للانتقال الطوري $A2 \longrightarrow B2$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار A2/B2 عند $x_i = 0.5$ ، حيث القيمة الابتدائية $-T_{B2}^1(K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij}) = 0.6$.

و على عكس الانتقال الطوري $A1 \longrightarrow L1_0$ نلاحظ بالنسبة للانتقال الطوري $A2 \longrightarrow B2$ أن العملية التكرارية تتقارب بشكل بطيء جدا، فمثلا عندما $n = 6000$ يكون $-\varepsilon_T^n(K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij}) = 8.674509 \times 10^{-8}$ ، و بعد 4000 عملية تكرارية لا تتغير قيمة ε_T^n كثيرا حيث $-\varepsilon_T^n(K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij}) = 3.098030 \times 10^{-8}$ ، فالوصول إلى $-\varepsilon_T^n(K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij}) < 10^{-13}$ مثلا يحتاج إلى عدد كبير جدا من العمليات التكرارية.

لحل هذه الإشكالية اقترحنا طريقة فعالة لتسريع العملية التكرارية باستعمال معامل أسميناه معامل تسريع التقارب η ، هذا المعامل متعلق بعمليتين تكراريتين متتاليتين بالشكل:

$$\eta^n = \rho \frac{T_I^n - T_{II}^{n-1}}{\left| \varepsilon_T^{n-1} - \varepsilon_T^n \right|} \quad (IV - 5)$$

حيث ρ ثابت يختار على حسب درجة التباطؤ.

فبدلا من حساب العملية التكرارية $n+1$ عند $T_I^{n+1} (= T_{II}^n)$ ، فإنها تحسب عند

$T_I^{n+1} (= T_{II}^n + \eta^n \varepsilon_T^n)$ ، لذا يمكن كتابة معامل تسريع التقارب η أيضا بالشكل:

$$\eta^n = \rho \frac{\varepsilon_T^{n-1}}{\left| \varepsilon_T^{n-1} - \varepsilon_T^n \right|} \eta^{n-1} \quad (IV-6)$$

حسب المعادلتين (IV-5) و (IV-6) فإن المعامل η^n يكبر بصغر الفرق $\left| \varepsilon_T^{n-1} - \varepsilon_T^n \right|$ بين

عمليتين تكراريتين متتاليتين، كما يكبر بكون الفارق $T_I^n - T_{II}^{n-1} = \eta^{n-1} \varepsilon_T^{n-1}$ أثناء تسريع العملية

التكرارية، فإذا تباطأت العملية التكرارية بشكل كبير فهذا يعني أن ε_T^n لا يختلف كثيرا عن ε_T^{n-1} و أن

η^{n-1} يكون كبيرا لذا فإنه سيضاف إلى T_{II}^n عدد كبير جدا من ε_T^n للحصول على قيمة T_I^{n+1} عند كل

عملية تكرارية $n+1$ ، و بالتالي تسريع العملية التكرارية من دون تخطى قيمة T_c .

الجدول 6.IV. تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_c للانتقال الطوري $A2 \longrightarrow B2$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار A2/B2 عند $x_i = 0.5$.

عدد العمليات التكرارية، n	$-T_{B2}^n (K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij})$	$-T_{A2}^n (K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij})$
1	0.60000000000000	0.60251885377305
20	0.66996356023766	0.67329279278995
50	0.73680324973053	0.73811890272489
100	0.77375072714897	0.77414241897765
200	0.79349388142256	0.79359008171975
400	0.80288480718300	0.80290733303314
700	0.80666632492342	0.80667332763696
1200	0.80867555402672	0.80867785090768
2000	0.80976530832227	0.80976611441864
3000	0.81029904683723	0.81029939982716
4500	0.81065021925030	0.81065037440324
6000	0.81082427770917	0.81082436445426
8000	0.81095410127338	0.81095414983023
9000	0.81099723148926	0.81099726978992
10000	0.81103168180662	0.81103171278692

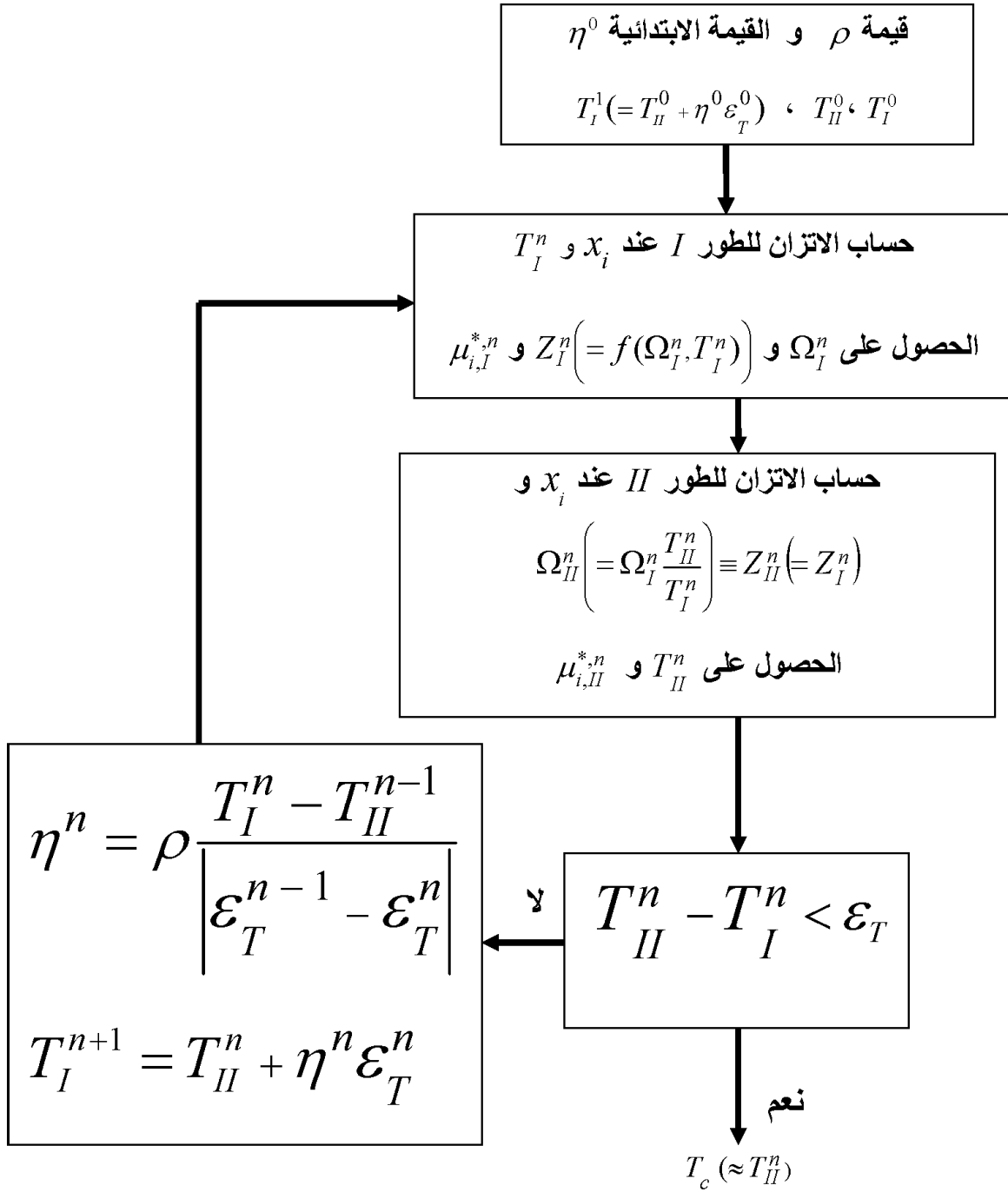
الشكل 10.IV عبارة عن رسم توضيحي يبيّن كيفية حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية بتحديد النسبة الذرية باستعمال الطريقة التكرارية المركبة (CIM) و بإدخال معامل تسريع التقارب η ، حيث نقوم في بداية الأمر بتحديد قيمة ρ و القيمة الابتدائية η^0 و القيم T_I^0 و T_{II}^0 للعملية التكرارية $n=0$ (عملية تكرارية وفق الشكل 8.IV)، و بالتالي تحديد القيمة الابتدائية $T_I^1 (= T_{II}^0 + \eta^0 \varepsilon_T^0)$ ، لنتبع بعد ذلك نفس الخطوات التي اتبعناها في حالة عدم إدخال معامل تسريع التقارب (الشكل 8.IV)، فقط عند العملية التكرارية $n+1$ نحسب معامل تسريع التقارب η^n وفق

$$T_I^{n+1} (= T_{II}^n + \eta^n \varepsilon_T^n) \text{ للمعادلة (IV - 5) لحساب}$$

الجدول 7.IV يبيّن تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_c للانتقال الطوري $A2 \longrightarrow B2$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار $A2/B2$ عند $x_i = 0.5$ باستعمال معامل تسريع القارب η ، حيث القيمة $\rho = 0.7$ و القيمة الابتدائية $\eta^0 = 1$ و $-T_{B2}^0 (K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij}) = 0.6$.

نلاحظ حسب الجدول 7.IV أن درجة الحرارة الحرجة للانتقال الطوري $A2 \longrightarrow B2$ تقارب $-T_c^{B2 \rightarrow A2} (K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij}) \approx 0.81133910785542$ ، حيث $-\varepsilon_T^n (K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij}) < 10^{-13}$ ، أي بزيادة تقارب **0.00034** عن القيمة المحسوبة وفق الطريقة المعتادة المتبعة في الـ CVM و التي تساوي **0.811** (أنظر الفصل الثاني).

و الملاحظ أيضا و بشكل لافت حسب الجدول 7.IV أن الحصول على $-\varepsilon_T^n (K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij}) < 10^{-13}$ يتم فقط بعد 37 عملية تكرارية، كما أن الحصول على القيمة $-T_{A2}^n (K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij}) = 0.81099682505931$ و التي تقارب القيمة **0.811** يتم في 16 عملية تكرارية فقط، و هي تقارب أيضا القيمة الموافقة لـ $n=9000$ حسب الجدول 6.IV، كل هذا يبيّن أهمية و فعالية إدخال المعامل η .



الشكل 10.IV. رسم توضيحي يبين كيفية حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية بتحديد النسبة الذرية باستخدام الطريقة التكرارية المركبة (CIM) و بإدخال معامل تسريع التقارب η .

الجدول 7.IV. تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_c للانتقال الطوري $A2 \longrightarrow B2$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار $A2/B2$ عند $x_i = 0.5$ باستعمال معامل تسريع التقارب η ، حيث $\rho = 0.7$ و $\eta^0 = 1$ و $-T_{B2}^0(K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij}) = 0.6$.

عدد العمليات التكرارية، n	$-T_{B2}^n(K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij})$	$-T_{A2}^n(K_B / 4\Delta\varepsilon_{ij})$
1	0.60503770754611	0.60766376451092
2	0.65085517859033	0.65430998311390
3	0.78034658354204	0.78062052679690
4	0.78821872475190	0.78837648917857
5	0.79559904215090	0.79567458985556
6	0.80032027627841	0.80035809583637
7	0.80361795553236	0.80363680727979
8	0.80590474622410	0.80591418406838
9	0.80750577875264	0.80751050996383
10	0.80863044417457	0.80863281900577
11	0.80942291156443	0.80942410458139
12	0.80998241201567	0.80998301169224
13	0.81037800034196	0.81037830189663
14	0.81065797765804	0.81065812934264
15	0.81085627266027	0.81085634897462
16	0.81099678665907	0.81099682505931
17	0.81109639196641	0.81109641129083
18	0.81116701645206	0.81116702617754
19	0.81121710126670	0.81121710616154
20	0.81125262447525	0.81125262693890
21	0.81127782196419	0.81127782320423
22	0.81129569637039	0.81129569699455
23	0.81130837649674	0.81130837681091
24	0.81131737218872	0.81131737234686
25	0.81132375413069	0.81132375421029
26	0.81132828181661	0.81132828185668
27	0.81133149431534	0.81133149433551
28	0.81133377364407	0.81133377365422
29	0.81133539081512	0.81133539082023
30	0.81133653831223	0.81133653831480
31	0.81133735291061	0.81133735291191
32	0.81133793180468	0.81133793180534
33	0.81133834438400	0.81133834438433
34	0.81133863466389	0.81133863466406
35	0.81133884614485	0.81133884614494
36	0.81133899536579	0.81133899536583
37	0.81133910785540	0.81133910785542

إن إدخال معامل تسريع التقارب η طريقة عامة و لا تخص فقط الحالات التي يكون فيها التقارب بطيء جدا كحالة الانتقال الطوري $A2 \longrightarrow B2$ ، فمثلا يمكن تطبيقها على الانتقال الطوري $A1 \longrightarrow L1_0$ رغم أن التقارب يحدث خلال 1900 عملية تكرارية للحصول على $- \varepsilon_T^n (K_B / \Delta \varepsilon_{ij}) < 10^{-13}$ ، أي أن هذا غير ضروري كحالة الانتقال الطوري $A2 \longrightarrow B2$.

فالجدول 8.IV يبيّن أنه بإدخال معامل تسريع التقارب η يمكن أن نخفض عدد العمليات التكرارية من 1900 إلى 46 عملية تكرارية فقط للحصول على نفس الدقة أي $- \varepsilon_T^n (K_B / \Delta \varepsilon_{ij}) < 10^{-13}$.

الجدول 8.IV. تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_c للانتقال الطوري $A1 \longrightarrow L1_0$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار عند $x_i = 0.5$ باستعمال معامل تسريع التقارب η ، حيث $\rho = 0.38$ و $\eta^0 = 1$ و $- T_{L1_0}^0 (K_B / \Delta \varepsilon_{ij}) = 0.6$.

عدد العمليات التكرارية، n	$- T_{L1_0}^n (K_B / \Delta \varepsilon_{ij})$	$- T_{A1}^n (K_B / \Delta \varepsilon_{ij})$
1	0.60770500613163	0.61152354605028
2	0.93926201534960	0.93936119847895
4	0.94420107697879	0.94423362343858
7	0.94608413293640	0.94609163543205
11	0.94657174574528	0.94657279886068
16	0.94664463893655	0.94664472923677
22	0.94665111811809	0.94665112285406
29	0.94665146523890	0.94665146539086
37	0.94665147652030	0.94665147652329
46	0.94665147674350	0.94665147674353

2.4.IV. حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية بعدم تحديد النسبة الذرية:

في الحالات التي لا يمكن التنبؤ بقيمة النسبة الذرية للعنصر i في الخليط x_i الموافقة للانتقال الحرج نتبع الخطوات الموضحة في الشكل 11.IV، حيث نحسب الاتزان للطور I عند النسبة الذرية $x_{i,I}^1$ و درجة الحرارة T_I^1 ، و وفق الشكل فإن المماس عند $x_{i,I}^1$ يكافئ الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,1}$ ، أما تقاطع هذا المماس مع المحور $x_i = 0.5$ فيمثل الجهد الأكبر Ω_I^1 ، ثم نحسب الاتزان للطور II عند

$$\Omega_{II}^1 (= \Omega_I^1 \frac{T_{II}^1}{T_I^1}) \text{ و } \mu_{i,II}^{*,1} (= \mu_{i,I}^{*,1})$$

المرحلة الموالية تتمثل في حساب الاتزان للطور I عند $x_{i,I}^2 = x_{i,I}^1 + dx_i^1$ و $T_I^2 (= T_{II}^1)$ ، حيث

$$\Omega_{II}^2 (= \Omega_I^2 \frac{T_{II}^2}{T_I^2}) \text{ و } \mu_{i,II}^{*,2} (= \mu_{i,I}^{*,2}) \text{ و } dx_i^1 = x_{i,I}^1 - x_{i,II}^1$$

هكذا حتى الوصول بجوار T_c للانتقال الطوري و بجوار x_i الموافقة لهذا الانتقال.

لإتباع الخطوات السابقة نطبق الطريقة التكرارية المركبة (CIM) (الشكل 12.IV)، حيث نقوم بحساب الاتزان للطور I بنسبة كل من النسبة الذرية $x_{i,I}^n$ و درجة الحرارة T_I^n خلال كل عملية تكرارية n للحصول على الجهد الأكبر Ω_I^n و الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,I}^{*,n}$ ، ثم نحسب الاتزان للطور II عند

$$\Omega_{II}^n (= \Omega_I^n \frac{T_{II}^n}{T_I^n}) \text{ و } \mu_{i,II}^{*,n} (= \mu_{i,I}^{*,n}) \text{ خلال كل عملية تكرارية}$$

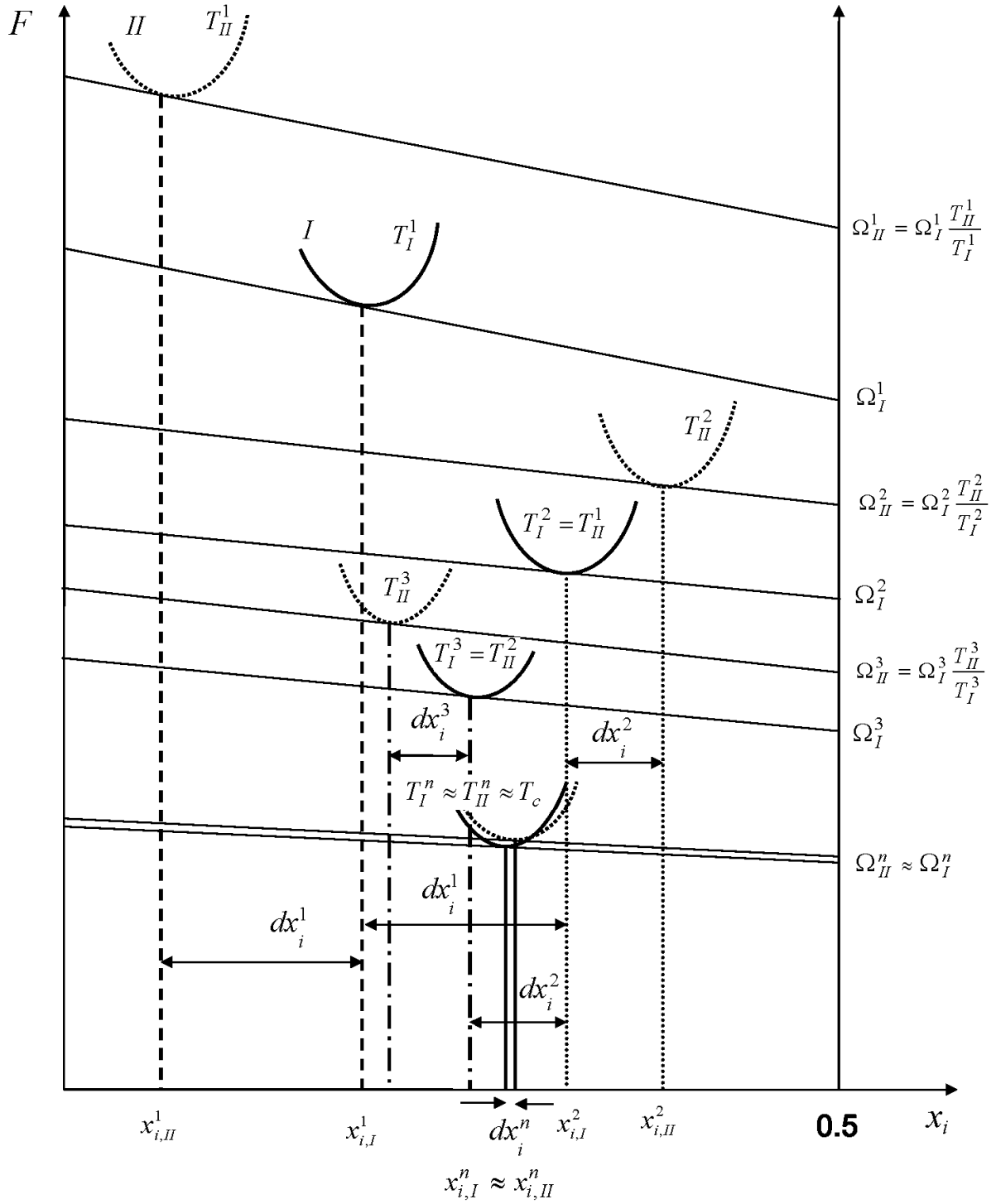
n للحصول على درجة الحرارة T_{II}^n و النسبة الذرية $x_{i,II}^n$.

العملية التكرارية $n+1$ تحسب عند $x_{i,I}^{n+1} = x_{i,I}^n + dx_i^n$ و $T_I^{n+1} (= T_{II}^n)$ و تتوقف العملية

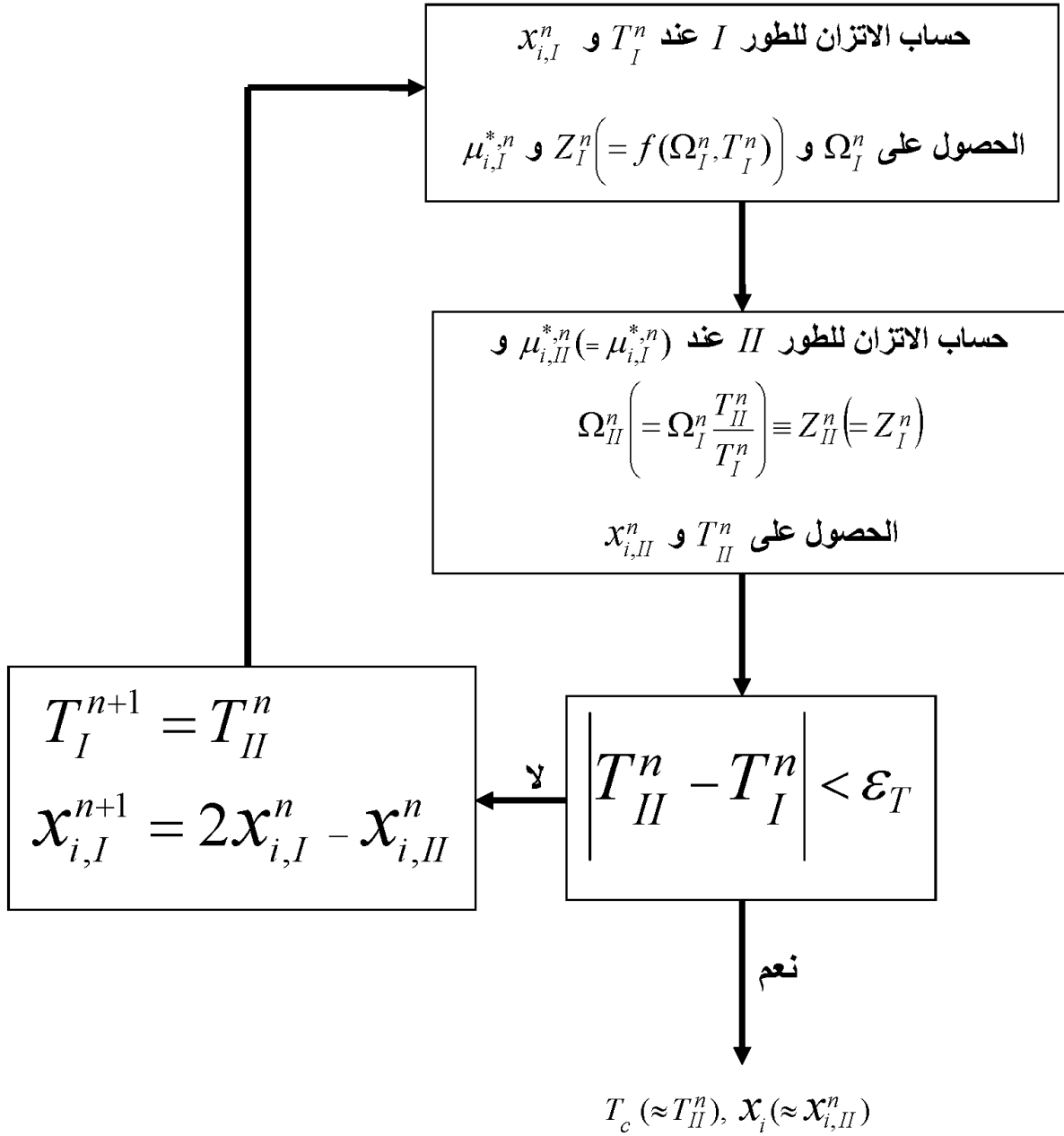
التكرارية عند تحقق الشرط $|T_{II}^n - T_I^n| < \varepsilon_T$ للحصول على كل من درجة الحرارة الحرجة

$T_c (\approx T_{II}^n)$ و النسبة الذرية للعنصر i في الخليط $x_i (\approx x_{i,II}^n)$ ، حيث ε_T يعبر عن الدقة الحاصلة

في المساواة $T_{II} = T_I$.



الشكل 11.IV. رسم تخطيطي يبين كيفية حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية في حالة عدم تحديد النسبة الذرية.



الشكل 12.IV. رسم توضيحي يبين كيفية حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية في حالة عدم تحديد النسبة الذرية باستعمال الطريقة التكرارية المركبة (CIM).

القيمة المطلقة $|T_{II}^n - T_I^n|$ تعني أن $T_{II}^n > T_I^n$ ليست صحيحة دوماً لأن التوازن لا يحسب عند نسبة ذرية ثابتة.

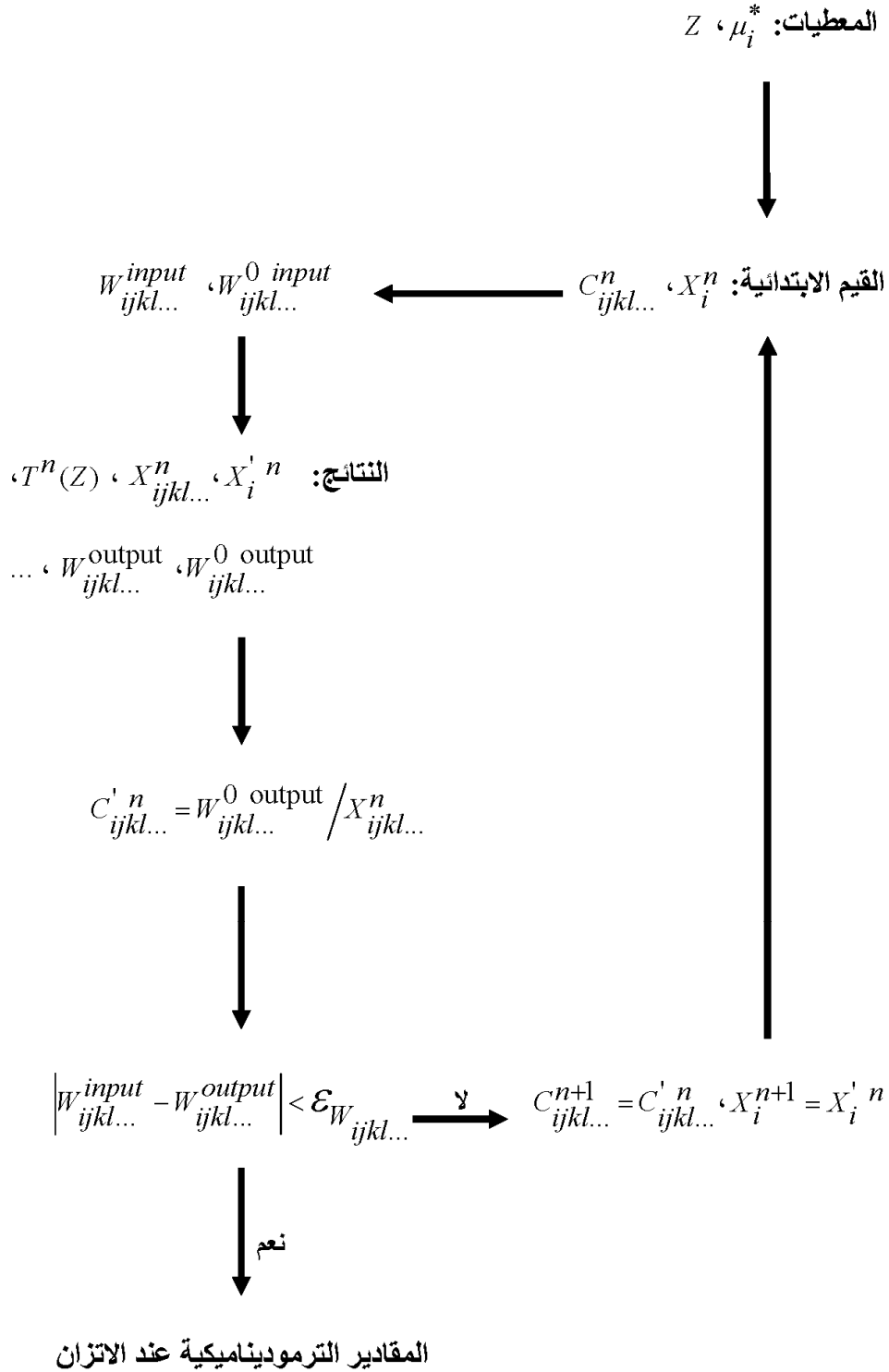
لحساب الاتزان عند الجهد الكيميائي الفعال $\mu_{i,II}^{*,n} (= \mu_{i,I}^{*,n})$ و الجهد الأكبر $\Omega_{II}^n (= \Omega_I^n \frac{T_{II}^n}{T_I^n})$

بالنسبة للطور II من دون معرفة T_{II}^n في بداية العملية التكرارية n نستعمل الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) بحساب الاتزان عند μ_i^* و Z ، أي الخاصية المكافئة لحساب الاتزان عند الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و الجهد الأكبر Ω (الشكل 11.III)، فبدلاً من حساب الاتزان عند Ω نحسب الاتزان عند Z كما هو موضح في الشكل 13.IV، حيث لحساب $T^n(Z)$ نستعمل المعادلة (III-32) بالنسبة للشبكة FCC و المعادلة (III-33) بالنسبة للشبكة BCC خلال كل عملية تكرارية n .

الجدول 9.IV يبيّن تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_c للانتقال الطوري $L1_2 \rightarrow A1$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار $A1/L1_0/L1_2$ ، حيث القيمة الابتدائية $-T_{L1_2}^1(K_B / \Delta \varepsilon_{ij}) = 0.7$ ، والقيمة الابتدائية $x_{i,L1_2}^1 = 0.35$.

و الملاحظ حسب الجدول 9.IV أن الحصول على الدقة 10^{-13} $-\varepsilon_T^n(K_B / \Delta \varepsilon_{ij}) < 10^{-13}$ و على الدقة $dx_i^n < 10^{-13}$ يتم بعد 2100 عملية تكرارية.

حسب الجدول فإن درجة الحرارة الحرجة للانتقال الطوري $L1_2 \rightarrow A1$ تقارب $-T_c^{L1_2 \rightarrow A1}(K_B / \Delta \varepsilon_{ij}) \approx 0.97148830684471$ ، أي بزيادة تفوق عن 0.009 بالنسبة للقيمة المحسوبة وفق الطريقة المعتادة المتبعة في ال-CVM و التي تساوي 0.9624 (أنظر الفصل الثاني)، أما النسبة الذرية الموافقة لهذا الانتقال الطوري فهي تقارب $x_i^{L1_2 \rightarrow A1} \approx 0.26540535373780$.

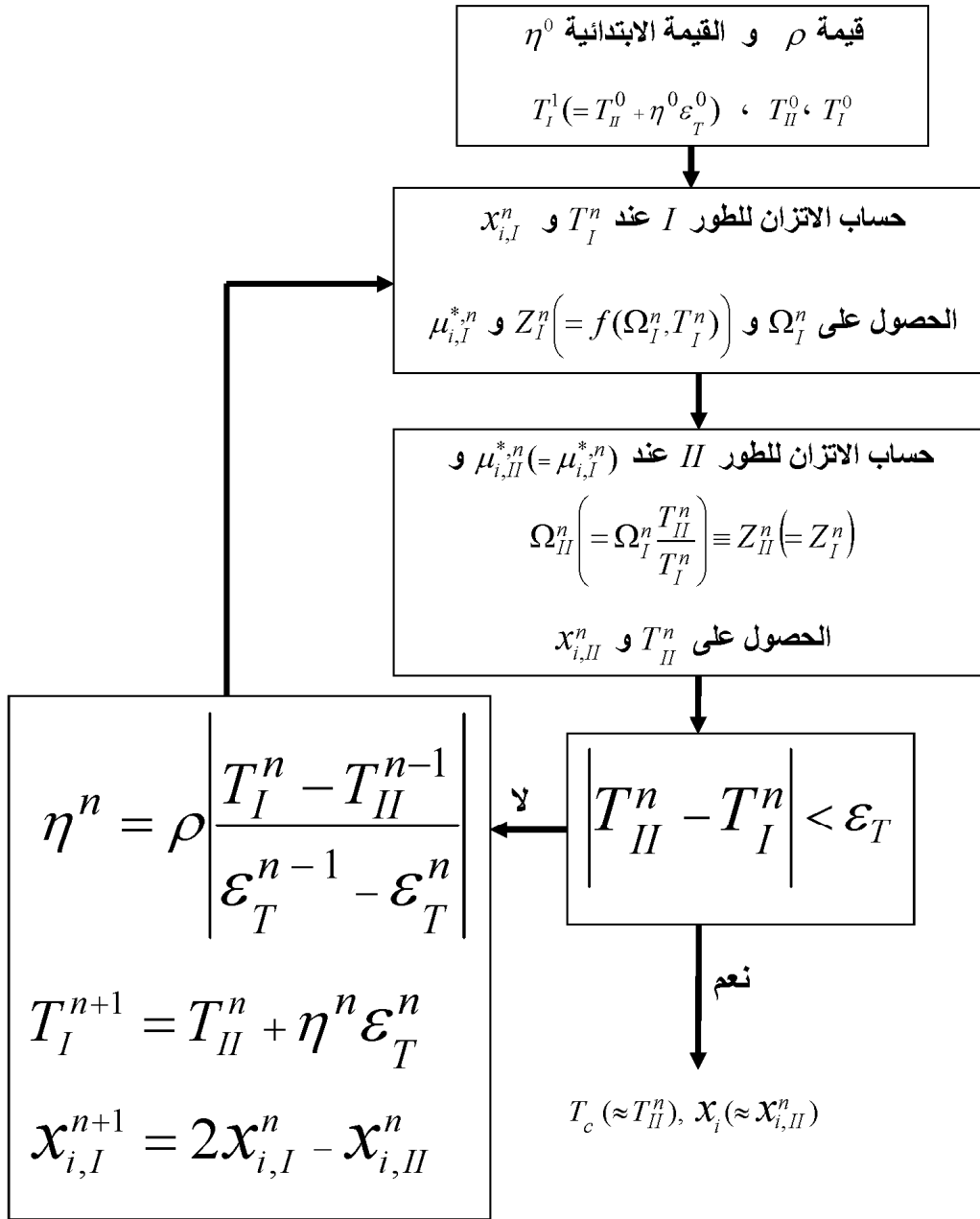


الشكل 13.IV. الأسلوب التكراري وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) في حالة تثبيت Z و الجهد الكيميائي الفعال.

ليبيان أن إدخال معامل تسريع التقارب η طريقة عامة و لا تخص فقط الحالات التي تكون فيها النسبة الذرية محددة، قمنا بتطبيقها على الانتقال الطوري $L1_2 \longrightarrow A1$ رغم أن التقارب يحدث خلال 2100 عملية تكرارية للحصول على $10^{-13} < -\varepsilon_T^n(K_B / \Delta\varepsilon_{ij})$ ، فباتباع الخطوات الموضحة في الشكل 14.IV تحصلنا على النتائج المدونة في الجدول 10.IV الذي يبيّن أنه بإدخال معامل تسريع التقارب η يمكن أن نخفض عدد العمليات التكرارية من 2100 إلى 83 عملية تكرارية فقط للحصول على نفس الدقة أي $10^{-13} < -\varepsilon_T^n(K_B / \Delta\varepsilon_{ij})$ و $dx_i^n < 10^{-13}$.

الجدول 9.IV. تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_c للانتقال الطوري $L1_2 \longrightarrow A1$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار . $A1/L1_0 / L1_2$

عدد العمليات التكرارية، n	$-T_{L1_2}^n(K_B / \Delta\varepsilon_{ij})$	$-T_{A1}^n(K_B / \Delta\varepsilon_{ij})$	$x_{i, L1_2}^n$	$x_{i, A1}^n$
1	0.7000000000000000	0.70047179835724	0.3500000000000000	0.36077898098314
20	0.73735001229697	0.73980606644283	0.26038186771232	0.27619316122701
50	0.80050774532469	0.80244176453834	0.26195871802936	0.27315259930898
100	0.87987228344264	0.88102605943700	0.25800157616857	0.25794170704809
200	0.94515994557701	0.94547967994008	0.26245543545190	0.26242587027207
300	0.96358567724815	0.96367910391112	0.26438547111304	0.26437425327455
400	0.96906498142973	0.96909333418631	0.26507605155550	0.26507229083539
500	0.97073955684685	0.97074828695817	0.26530185949575	0.26530066205868
600	0.97125639491420	0.97125909595117	0.26537312488899	0.26537275042882
800	0.97146601911496	0.97146627857996	0.26540224956461	0.26540221343544
1000	0.97148616402392	0.97148618896878	0.26540505522820	0.26540505175329
1300	0.97148824296568	0.97148824370936	0.26540534483883	0.26540534473523
1700	0.97148830625953	0.97148830626640	0.26540535365629	0.26540535365534
2100	0.97148830684464	0.97148830684471	0.26540535373781	0.26540535373780



الشكل 14.IV. رسم توضيحي يبين كيفية حساب درجة الحرارة الحرجة للانتقالات الطورية في حالة عدم تحديد النسبة الذرية باستعمال الطريقة التكرارية المركبة (CIM) و بإدخال معامل تسريع التقارب η .

الجدول 10.IV. تأثير عدد العمليات التكرارية على تقارب الطريقة التكرارية المركبة عند حساب درجة الحرارة الحرجة T_c للانتقال الطوري $L_1 \rightarrow A_1$ في الرسم البياني لاتزان الأطوار $A_1/L_1/L_2$ باستعمال معامل تسريع التقارب η ، حيث $\rho = 0.3$ و $\eta^0 = 1$ و $x_{i,L_1}^0 = 0.35$ و $-T_{L_1}^0 (K_B / \Delta \varepsilon_{ij}) = 0.7$

عدد العمليات التكرارية، n	$-T_{L_1}^n (K_B / \Delta \varepsilon_{ij})$	$-T_{A_1}^n (K_B / \Delta \varepsilon_{ij})$	x_{i,L_1}^n	x_{i,A_1}^n
1	0.70094359671448	0.70141297711087	0.35000000000000	0.36074580829337
2	0.72888896789003	0.72938914127303	0.33925419170662	0.35174122243733
4	0.87755864013924	0.87770160729049	0.31875999213857	0.32743800904844
7	0.92839967958536	0.92849735609248	0.29661386819231	0.30459575445336
11	0.92982638318920	0.93031327838612	0.26640867469213	0.26979118341798
16	0.95731817713446	0.95748681659389	0.26271521886726	0.26215439710667
22	0.96974828760111	0.96976856599351	0.26486715580227	0.26472524309579
29	0.97134452137087	0.97134619501107	0.26535004808897	0.26533399472699
37	0.97148001915140	0.97148011562787	0.26540196991701	0.26540096072390
47	0.97148807274808	0.97148807547327	0.26540525708187	0.26540522810241
58	0.97148830222114	0.97148830227503	0.26540535182514	0.26540535125114
70	0.97148830678604	0.97148830678678	0.26540535371208	0.26540535370413
83	0.97148830684947	0.97148830684948	0.26540535373831	0.26540535373823

الختامة

باقتراحنا للطريقة التكرارية المركبة (CIM) نكون قد أدخلنا طريقة جديدة لحساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار، و باستعمالنا للطريقة التغيرية للتكتلات (CVM) في الطريقة التكرارية المركبة كان لزاما علينا تطوير الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM) المستعملة لتصغير الجهد الأكبر Ω بالنسبة لاحتمالات التكتل الأعظمي $W_{ijkl...}^{\alpha\beta\gamma\delta...}$ ، و التي بواسطتها يحسب الاتزان فقط عند درجة الحرارة T و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* ، ليحسب الاتزان وفق الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C) و التي هي الطريقة المطورة لـ NIM، بتثبيت مقدار أو مقدارين من المقادير الترموديناميكية الأربعة من درجة الحرارة T و الجهد الأكبر Ω و الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* و النسبة الذرية للعنصر i في الخليط X_i و هو الشرط الذي يجب أن يتوفر لتطبيق الطريقة التكرارية المركبة.

باستعمالنا للطريقة التغيرية للتكتلات (CVM) في الطريقة التكرارية المركبة (CIM) أثبتنا أن الطريقة الجديدة لحساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار تتقارب بسرعة كبيرة مقارنة مع الطرق المعتادة باستعمال الـ CVM خصوصا أثناء دراسة الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية، فالطرق المعتادة تعتمد في غالب الأحيان على تغيير الجهد الكيميائي الفعال μ_i^* بالمقدار $\Delta\mu_i^*$ عند كل عملية تكرارية، حيث نحتاج إلى عدد كبير جدا من العمليات التكرارية للاقتراب من الاتزان.

إن الاختلاف الكبير في التقارب بين الطرق المعتادة و استعمال الطريقة التكرارية المركبة، خصوصا أثناء دراسة الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية، أظهر الاختلاف بين الرسمين البيانيين للنظامين A2/B2 و A1/L1₀/L1₂ المحسوبين وفق الطرق المعتادة، و بين هذين الرسمين في حالة حسابهما باستعمال الـ CIM، و لو أن الاختلاف طفيفا للنظام الأول، فإن الاختلاف واضحا للنظام الثاني و هذا عند درجات الحرارة المنخفضة.

إن سهولة حساب درجة الحرارة الحرجة T_C للانتقالات الطورية باستعمال الطريقة التكرارية المركبة، جعلنا ندخل تحسينا كبيرا في قيمة T_C للانتقالات الطورية $L1_0 \rightarrow A1$ و $L1_2 \rightarrow A1$ ، كما أمكننا حساب النسبة الذرية للعنصر i في الخليط X_i بدقة عالية أيضا بالنسبة للانتقال الطوري $L1_2 \rightarrow A1$ ، أضف إلى ذلك تحسيننا بشكل كبير أيضا لقيمة T_C للانتقال الطوري $B2 \rightarrow A2$ بإدخالنا لمعامل تسريع تقارب العملية التكرارية η .

لكون أن الطريقة التكرارية المركبة طريقة عامة، و لكون أن الطريقة التغيرية للتكتلات ذات نتائج جيدة في حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار، فإن أولوية الأولويات للبحوث المستقبلية تتمثل في إمكانية تطبيق الطريقة التكرارية المركبة باستعمال الطريقة التغيرية للتكتلات و الطريقة التكرارية **Newton - Raphson** (N - R) لتصغير الجهد الأكبر بدلالة دوال الارتباط كمتغيرات مستقلة.

المراجع

- [1] J. W. Gibbs, Trans. Connecticut Acad. III, (1876) 108.
- [2] M. Laue, Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München, 1912, 363-373.
- [3] W. H. Bragg and W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. (London), **A88** (1913) 428.
- [4] W. L. Bragg, Proc. Cambridge Phil. Soc., **17** (1913) 43.
- [5] W. L. Bragg and E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. (London), **A145** (1934) 699.
- [6] W. L. Bragg and E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. (London), **A151** (1935) 540.
- [7] E. J. Williams (1935), Proc. Roy. Soc. (London), **A152** (1935) 231.
- [8] R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. (London), **A174** (1940) 189.
- [9] E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. (London), **A148** (1935) 304.
- [10] R. Kikuchi, Phys. Rev., **81** (1951) 988.
- [11] R. Kikuchi, J. Chem. Phys., **60** (1974) 1071.
- [12] J. M. Sanchez and D. de Fontaine, Phys. Rev. B, **17** (1978) 2926.
- [13] R. Kikuchi and H. Sato, Acta Metall., **22** (1974) 1099.
- [14] R. Kikuchi, J. Chem. Phys., **65(11)** (1976) 4545.
- [15] R. Kikuchi, J. Chem. Phys., **53(7)** (1970) 2713.
- [16] R. Kikuchi and C. M. Van Baal, Scripta Metall., **8** (1974) 425.
- [17] B. Burton and R. Kikuchi, Am. Mineral., **69**(1984) 165.

- [18] C. Sigli and J. M. Sanchez, *Acta Metall.*, **34 (6)** (1986) 1021.
- [19] J. M. Bell, *Physica A*, **142** (1987) 22.
- [20] R. Kikuchi and B. Burton, *Physica B*, **150** (1988) 132.
- [21] D. H. Le, C. Colinet, P. Hicter and A. Pasturel, *J. Phys: Condens. Matter.*, **3** (1991) 7895.
- [22] A. G. Moulic, G. V. S. Sastry and S. Lele, *Bull. Mater. Sci.*, **17 (4)** (1994) 439.
- [23] D. E. Nanu, Y. Deng and A. J. Böttger, *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 014113.
- [24] P. Tiwary and S. K. Ghosh, *Computational Materials Science*, **39** (2007) 788.
- [25] G. Inden and C. G. Schön, *Calphad*, **32(4)** (2008) 661.
- [26] R. Kikuchi, *Acta Metall.*, **25** (1977) 195.
- [27] R. Kikuchi, D. de Fontaine, M. Murakami and T. Nakamura, *Acta Metall.*, **25** (1977) 207.
- [28] R. Kikuchi, J. M. Sanchez, D. de Fontaine and H. Yamauchi, *Acta Metall.*, **28** (1980) 651.
- [29] A. de Rooy, E. W. van Royen, P. M. Bronsveld and J. Th. M. de Hosson, *Acta Metallurgica*, **28** (1980) 1339.
- [30] V. Jacob, C. Colinet, P. Desre and F. Moret, *J. Phys. IV*, **6** (1996) C2-3.
- [31] V. Chaumat, C. Colinet and F. Moret, *J. Phase Equilib.*, **20(4)** (1999) 389.
- [32] S. Bein, C. Colinet and M. Durand-Charre, *J. Alloys Compounds*, **313** (2000) 133.

- [33] K. Udoh, M. Ohta, K. Oki, and K. Hisatsune, *J. Phase Equilib.*, **22**(3) (2001) 306.
- [34] L. T. F. Eleno and C. G. Schön, *Calphad*, **27** (2003) 335.
- [35] P. R. Alonso and G. H. Rubiolo, *J. Alloys Compounds*, **363** (2004) 90.
- [36] L. T. F. Eleno, J. Balun, G. Inden and C. G. Schön, *Intermetallics*, **15** (2007) 1248.
- [37] F. Lanzini, R. Romero and G.H. Rubiolo, *Calphad*, **35** (2011) 396.
- [38] F. Aguilera-Granja and R. Kikuchi, *Physica A*, **176** (1991) 514.
- [39] F. Aguilera-Granja and R. Kikuchi, *Physica A*, **182** (1992) 331.
- [40] S. Shinomoto and T. Morita, *Physica A*, **127** (1984) 141.
- [41] A. G. Schlijper and B. Smit, *Fluid Phase Equil.*, **76** (1992) 11.
- [42] R. Kikuchi and C. M. van Baal, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **8** (2000) 251.
- [43] R. Kikuchi, *J. Phys. (Paris)*, **38** (1977) C7-307.
- [44] C. Colinet, G. Inden and R. Kikuchi, *Acta Metall. Mater.*, **41**(4) (1993) 1109.
- [45] M. I. Pekelharing, *Application of the Cluster Variation Method to Interstitial Solid Solutions*, Doctorate Thesis, Utrecht University, Netherlands, 2008.
- [46] R. Kikuchi and D. de Fontaine, "Theoretical Calculation of Phase Diagrams Using the Cluster Variation Method" in *Applications of Phase Diagram in Metallurgy and Ceramics*, NBS Publication SP-496, 1978, 967.
- [47] R. Kikuchi and J. L. Murray, *Calphad*, **9**(4) (1985) 311.

- [48] R. Kikuchi, *Physica A*, **142** (1987) 321.
- [49] M. Anoune and Z. Aouachria, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **32(1)** (2011) 17.
- [50] W. Hume-Rothery, *Elements of Structural Metallurgy*, The Institute of Metals, London, Monograph and Report Series, No. 26, 1961.
- [51] W. Hume-Rothery, R. E. Smallman and C. W. Haworth, *Structure of Metals and Alloys*, 5th ed., The Institute of Metals, London, 1969.
- [52] H. Okamoto and T. B. Massalski, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **4(1)** (1983) 30.
- [53] Louis A. Girifalco, *Statistical Mechanics of Solids*, Oxford University Press, 2000.
- [54] R. Ferro and A. Saccone, "Structure of Intermetallic Compounds and Phases" in *Physical Metallurgy*, R. W. Cahn and P. Haasen Eds., North Holland, Amsterdam, vol. 1, 1996, 205.
- [55] T. Nishizawa, *Thermodynamics of Microstructures*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2008.
- [56] N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) A Comprehensive Guide*, Pergamon Materials Series: vol. 1, ed. R. W. Cahn, Elsevier, Oxford, 1998.
- [57] J. S. Faulkner, S. Pella, A. Rusanu, and Y. Puzyrev, "Short-Range Order Parameters in fcc Binary Alloys", in *Complex Inorganic Solids, Structural, Stability, and Magnetic properties of Alloys*, ed. P. E. A. Turchi, A. Gonis, K. Rajan, and A. Meike, Springer, New York, 2005, 145.
- [58] T. B. Massalski, "Structure and stability of alloys" in *Physical Metallurgy*, R. W. Cahn and P. Haasen Eds., North Holland, Amsterdam, vol. 1, 1996, 135.
- [59] C. Colinet, *Thermodynamique Statistique: Présentation Générale*, Technique de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales, **AF 4 060**, 1998.

- [60] P. Papon, J. Leblond and P. H. E. Meijer, The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
- [61] S. Stølen and T. Grande, Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2004.
- [62] B. S. Mitchell, An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Material Engineers, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 2004.
- [63] O. F. Devereux, Topics in Metallurgical Thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1983.
- [64] L. Cemič, Thermodynamics in Mineral Sciences: An Introduction, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
- [65] D. A. Porter, K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed., Chapman & Hall, London, 1992.
- [66] C. Colinet, Thermodynamique Statistique: Thermodynamique des Solutions, Technique de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales, **AF 4 061**, 1998.
- [67] J. Hertz, Thermodynamique de l'Equilibre Chimique dans la Matière, Troisième édition, Université Nancy I, Editions Laboratoire Thermodynamique Métallurgique, 1995.
- [68] J. M. Honig, Thermodynamics: Principles Characterizing Physical and Chemical Processes, Elsevier Science & Technology Books, 2007.
- [69] A. Onuki, Phase Transition Dynamics, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2002.

- [70] W. Shockley, J. Chem. Phys., **6** (1938) 130.
- [71] E. A. Guggenheim, Mixtures: the theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures, solutions and alloys, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- [72] J. W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Third Edition , Pergamon Press, Oxford, 2002.
- [73] C. H. P. Lupis, Chemical Thermodynamics of Materials , North-Holland, 1983.
- [74] Y. Y. Li, J. Chem. Phys., **17** (1949) 447.
- [75] D. de Fontaine and R. Kikuchi, " Fundamental Calculation of Phase Diagrams" in Applications of Phase Diagram in Metallurgy and Ceramics, NBS Publication SP-496,1978, 999.
- [76] M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958.
- [77] J. M. Sanchez, J. R. Barefoot, R. N. Jarrett and J. K. Tien, Acta Metall., **32** (9) (1984) 1519.
- [78] M. Enomoto, H. Harada and M. Yamazaki, Calphad, **15**(2) (1991) 143.
- [79] C.-S. Oh, T. Mohri and D. N. Lee , Mater. Trans., JIM **35**(1994) 445.
- [80] J. R. Soh and H. M. Lee , Acta Mater., **45**(11) (1997) 4743.
- [81] T. Mohri, T. Horiuchi, H. Uzawa, M. Ibaragi, M. Igarashi and F. Abe, J. Alloys Compounds, **317-318** (2001) 13.
- [82] T. Horiuchi, H. Uzawa, M. Igarashi, F. Abe and T. Mohri , Calphad, **26**(1) (2002) 3.
- [83] T. Horiuchi, M. Igarashi, F. Abe and T. Mohri , Calphad, **26**(4) (2002) 591.
- [84] N. Kiyokane and T. Mohri, Mater. Trans., JIM **51**(3) (2010) 463.

[85] W. A. Oates, J. Phase Equilib. Diffus., **28(1)** (2007) 79.

[86] H. Ackermann, G. Inden and R. Kikuchi, Acta Metall., **37 (1)** (1989) 1.

[87] C. M. van Baal, Physica, **64(3)** (1973) 571.

ملخص :

تستعمل الطريقة التغيرية للتكتلات (CVM) بشكل واسع في حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار انطلاقاً من حساب انتروبي التشكيلية، وهذا نظراً للنتائج الجيدة التي حققتها في هذا المجال. تعتمد الـ CVM أثناء الحسابات على الطريقة التكرارية الطبيعية (NIM) لحل المعادلات التصغيرية للجهد الأكبر Ω بالنسبة لاحتمالات التكتل الاعظمي $W_{ijkl} \dots$ ، كما تعتمد في بعض الأبحاث على معادلة Clapeyron-Clausius في حالة حساب الانتقالات الطورية من الرتبة الأولى و على مصفوفة Hessian في حالة حساب الانتقالات الطورية من الرتبة الثانية، و في كلتا الحالتين يجب تغيير الجهد الكيميائي الفعال بالمقدار $\Delta\mu_i^*$ عند الانتقال من عملية تكرارية إلى أخرى مما يجعل الطريقة مطولة وغير دقيقة نسبياً.

في عملنا هذا قمنا باقتراح الطريقة التكرارية المركبة (CIM) لحساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار في الحالة العامة، ثم طبقنا الـ CVM كحالة خاصة بعد تطوير الطريقة التكرارية الطبيعية التي أسميناها الطريقة التكرارية الطبيعية بالمطابقة (NIM-C)، حيث لا نحتاج أثناء الحسابات لا إلى معادلة Clapeyron-Clausius ولا إلى مصفوفة Hessian، كما لا نحتاج إلى فكرة تغيير الجهد الكيميائي الفعال بالمقدار $\Delta\mu_i^*$ عند الانتقال من عملية تكرارية إلى أخرى، وبهذا الاقتراح و هذا التطوير نكون قد أدخلنا تحسين كبير في حساب الرسوم البيانية لاتزان الأطوار باستعمال الـ CVM من حيث سهولة الطريقة وكذا من حيث دقة الحسابات.

Résumé :

La méthode variationnelle des amas (MVA) a été largement utilisée dans les calculs des diagrammes de phases sur la base de l'entropie de configuration, cela est dû aux bons résultats quelle a donné dans ce domaine. Cette méthode se base, durant les calculs, sur la méthode d'itération naturelle (MIN) pour résoudre les équations de minimisation du grand potentiel Ω par rapport aux probabilités des amas maximum $W_{ijkl} \dots$, comme elle s'appuie aussi, dans certaines recherches, sur l'équation de Clapeyron-Clausius dans le cas de calcul les transitions de phases du premier ordre et sur la matrice de Hessian dans le cas de calcul les transitions de phases du deuxième ordre. Dans les deux cas, il faut modifier le potentiel chimique actif avec une valeur $\Delta\mu_i^*$ à chaque étape d'itération, ce qui rend la méthode très longue et perd relativement de sa précision.

Dans notre travail, nous avons proposé la méthode d'itération complexe (MIC) pour le calcul des diagrammes de phases dans le cas général, puis nous avons appliqué la MVA comme cas particulier après le développement de la méthode d'itération naturelle que nous avons appelé la méthode d'itération naturelle par congruence (MIN-C). Dans cette proposition nous n'aurions pas besoin ni à l'équation de Clapeyron-Clausius ni à la matrice de Hessian et ni aussi à l'idée de modifier le potentiel chimique actif avec une valeur $\Delta\mu_i^*$; et avec cette proposition et ce développement, nous avons apporté une amélioration très significative dans les calculs des diagrammes de phases en utilisant la MVA qui est traduite par la facilité de l'application de cette méthode et de sa haute précision.

Abstract :

The cluster variation method (CVM) has been widely employed in phase diagram calculations which are based on the configurational entropy. Its reputation is due to the excellent results which it gave. This method is based, during calculations, on the natural iteration method (NIM) to solve the minimisation equations for the grand potential Ω with respect to the maximum cluster probabilities $W_{ijkl} \dots$, it is also based in some researches on the Clapeyron-Clausius equation in the case of first-order phase transition calculations and on the Hessian matrix in the case of second-order phase transition calculations. In both cases, it is necessary to change the effective chemical potential with a $\Delta\mu_i^*$ value for each iteration step, which makes this method very lengthy and relatively less accurate.

In this work we propose the complex iteration method (CIM) for phase diagram calculations in the general case, and apply the CVM as a special case after the development on the natural iteration method which we call the natural iteration method by congruence (NIM-C). It requires neither the Clapeyron-Clausius equation nor the Hessian matrix and nor the idea of changing the effective chemical potential with a $\Delta\mu_i^*$ value. With this proposal and development, we make a significant improvement in phase diagram calculations using the CVM, which is manifested in the easiness and accuracy of this method.