

## بررسی خواص فونونی و رفتار حرارتی بلور $UO_2$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی و نظریه اختلال تابعی چگالی

سمیرا شیخی و محمود پیامی شبستر

پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران

پست الکترونیکی: mpayami@aeoi.org.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۶/۱۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۰۹/۲۶)

### چکیده

درک رفتار حرارتی و فرایندهای مرتبط با انتقال حرارت در سوخت هسته‌ای  $UO_2$  در راکتور هسته‌ای اهمیت بسیاری در پیش‌بینی کارایی سوخت دارد. اگر انتقال حرارت، که یک پارامتر مهم در توزیع دما در سوخت هسته‌ای است، به خوبی صورت نگیرد، باعث بالا رفتن دما در سوخت شده و منجر به ذوب آن می‌شود که حوادث زیست محیطی را در پی خواهد داشت. در این پژوهش، با توصیف ساده حالت پارامغناطیس توسط محاسبات غیر-اسپین-قطبیده، و صرف‌نظر کردن از اعمال تصحیح هابارد، خواص حرارتی و فونونی بلور  $UO_2$  محاسبه شده است. این محاسبات مبتنی بر روش‌های نظریه تابعی چگالی (DFT) و نظریه اختلال تابعی چگالی (DFPT) است. در تعیین خواص ارتعاشات شبکه با استفاده از روش جابه‌جایی محدود، ثابت‌های نیروی مرتبه دوم و مرتبه سوم را به دست آورده و با استفاده از آنها کمیت‌هایی مانند گرمای ویژه در حجم ثابت، پارامتر گرونایزن، نرخ پراکندگی سه فونونی، نرخ پراکندگی ناشی از درصدهای ایزوتوپی مختلف و در نهایت رسانش حرارتی انباشته را برای درصدهای ایزوتوپی مختلف محاسبه کرده‌ایم. نتایج نشان داد که گرمای ویژه محاسبه شده در تقریب هارمونیک تطابق خوبی با تجربه، به ویژه در دماهای زیر ۴۰۰ کلوین، دارد. نتایج مربوط به نرخ پراکندگی سه فونونی به ازای دماهای مختلف نشان داد که افزایش دما باعث افزایش نرخ پراکندگی و در نتیجه کاهش رسانش حرارتی می‌شود. نتایج همچنین نشان داد که وجود ناخالصی ناشی از درصدهای ایزوتوپی مختلف تأثیر محسوسی در نرخ پراکندگی ندارد.

واژه‌های کلیدی: دی اکسید اورانیوم، فونون، نرخ پراکندگی فونونی، پوشش آزاد میانگین فونونی، معادله تراسبرد بولتزمن

### ۱. مقدمه

سوخت دی‌اکسید اورانیوم استفاده می‌کنند و این سوخت متداول‌ترین سوخت در راکتورهای قدرت است. این سوخت باید قادر باشد تا سال‌ها تحت شرایط سخت با آسیب‌های تابشی متنوع کار کند. وظیفه اصلی میله‌های سوخت در

کار اصلی راکتورهای هسته‌ای تولید انرژی گرمایی از شکافت هسته‌ای است. راکتورها تقریباً ۱۵ درصد از برق جهان را تأمین می‌کنند. تقریباً تمامی نیروگاه‌های هسته‌ای کنونی از

برای بررسی ساختار الکترونی  $UO_2$  باید از روش‌هایی استفاده کنیم که بتوانند همبستگی قوی بین الکترون‌های  $f$  را به حساب آورند. از آنجایی که محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) متداول [۱۶ و ۱۷]، حالت پایه دی اکسید اورانیوم را به غلط ترکیب فلزی فرومغناطیس پیش‌بینی می‌کند، باید روش‌هایی مبتنی بر تصحیحات هابارد مانند DFT+U [۱۸ و ۱۹] و یا تابعی‌های هیبریدی [۲۰] را به کار برد. در روش DFT+U به دلیل وجود حالت‌های نیمه پایدار، یافتن حالت پایه صحیح از اهمیت بالایی برخوردار است، همچنین استفاده از تابعی‌های هیبریدی علیرغم این که به خوبی رفتار جایگزیده الکترون‌های  $f$  را به حساب می‌آورند هزینه محاسباتی بسیار بالایی دارند. چون در ساختار  $UO_2$  کپه‌ای، به دلیل عایق بودن، هیچ الکترون آزادی وجود ندارد، لذا خواص حرارتی فقط به ارتعاشات شبکه بستگی دارد. با بررسی منحنی‌های پاشندگی فونونی، چگالی حالات فونونی، و اثرات غیرهارمونیک می‌توان به خواص دینامیک شبکه پی برد.

برای مطالعه دینامیک فونون‌ها می‌توان از معادله ترابرد فونون بولتزمن (BTE)، استفاده کرد. در سال ۱۹۲۹ پایرلز رسانش حرارتی ذاتی شبکه نیم‌رساناها و عایق‌ها را با استفاده از معادله ترابرد فونون بولتزمن به صورت میکروسکوپی توصیف کرد [۲۱]. از آنجا که شبیه‌سازی حالت پارامغناطیس  $UO_2$  با ممان‌های مغناطیسی کاتوره‌ای نیازمند استفاده از یک ابرسلول بسیار بزرگ است، لذا هزینه محاسباتی بسیار سنگینی در بر دارد. یک راه برای حل این مشکل آن است که از مدل پادفرومغناطیس (AFM) با نظم  $k$  استفاده شود و این بین محققین مرسوم است. اما در اینجا ما برای توصیف حالت پارامغناطیس از محاسبات غیر- اسپین- قطبیده استفاده می‌کنیم و در تقریب صفر، جهت بررسی دینامیک شبکه، از تصحیح هابارد نیز صرف‌نظر می‌کنیم. در ابتدا با محاسبه پاشندگی فونونی در تقریب هارمونیک، و مطمئن شدن از اعتبار تقریب‌های لحاظ شده، با احتساب جمله غیر هارمونیک در انرژی پتانسیل سیستم، معادله BTE را با روش خود- سازگار حل کردیم [۲۲]. پس از حل خود سازگار معادله

راکتور، تولید انرژی حرارتی و انتقال آن به خنک کننده راکتور است. بنابراین دانستن رفتار ظرفیت حرارتی و فرایندهای مربوط به انتقال حرارت در یک راکتور هسته‌ای برای پیش‌بینی کارایی سوخت در طول پرتودهی لازم است. رسانش حرارتی پارامتر کلیدی برای تعیین توزیع دما و بنابراین تغییرات ابعادی ناشی از انبساط حرارتی، نرخ رهایی گازهای حاصل از شکافت و ذوب سوخت در حوادث است. بنابراین درک رفتار حرارتی  $UO_2$  امری حیاتی است. در نیم‌رساناها و عایق‌ها گرما به وسیله ارتعاشات شبکه منتقل می‌شود، به عبارت دیگر در انتقال حرارت در یک شبکه نیم‌رسانا، فونون‌ها نقش اصلی را بازی می‌کنند. در نتیجه برای درک خواص حرارتی، فهم صحیح خواص فونونی ماده اهمیت به سزایی دارد. مفاهیم فونونی کمیتی مفید برای محاسبه خواص متنوع و رفتار مواد کریستالی از قبیل خواص حرارتی، خواص مکانیکی، گذار فاز و ابررسانایی است. به دلیل اهمیت دی‌اکسید اورانیوم در صنعت هسته‌ای، دینامیک شبکه و رسانش حرارتی  $UO_2$  به طور مکرر تحت مطالعات نظری و آزمایشگاهی بوده است و سال‌هاست که محققان زیادی بر روی این موضوع کار کرده‌اند [۱-۱۲]. اما تا جایی که ما اطلاع داریم، تا کنون هیچ گونه مطالعه‌ای در زمینه خواص غیرهارمونیک فونونی این سیستم صورت نگرفته است و در این پژوهش ما به بررسی این خواص نیز پرداخته‌ایم.

طبق بررسی‌های آزمایشگاهی، بلور دی‌اکسید اورانیوم یک عایق مات<sup>۱</sup> است که در دمای زیر  $30^\circ$  کلوین خاصیت پادفرومغناطیسی غیرهم خط دارد و در دماهای بالاتر یک پارامغناطیس است. ساختار کپه‌ای این بلور خالص متعلق به گروه فضایی  $225$  با ساختار فلوئوریت و ثابت شبکه  $a=b=c=5/47$  آنگستروم است [۱۳ و ۱۴]. اتم‌های اورانیوم در مکان‌های یک ساختار FCC نشسته‌اند در حالی که اتم‌های اکسیژن در مکان‌هایی با تقارن  $Pa\bar{3}$  جای گرفته‌اند [۱۵]. چون در اتم U اوربیتال‌های جایگزیده  $5f$  نیمه پر هستند، دی‌اکسید اورانیوم یک سیستم همبسته قوی است. بنابراین

۱. Mott insulator

ارتعاشات اتمی با در نظر گرفتن فقط جملات مرتبه دوم در بسط، که به آن تقریب هارمونیک گفته می‌شود، حل می‌شوند. هدف ما در محاسبات دینامیک شبکه در تقریب هارمونیک، تعیین مجموعه بسامدهای فونونی  $\omega$  و ویژه بردارهای  $e$  مرتبط با بردار موج  $q$  است. در این تقریب، بسامدها و ویژه مقادیر برای بردار موج  $q$  را از حل معادله ویژه مقادیری:

$$\omega^2(q, \nu) e(q, \nu) = D(q) e(q, \nu), \quad (5)$$

به دست می‌آوریم که در آن ماتریس دینامیکی  $D(q)$  بعد  $3N_{unitcell} \times 3N_{unitcell}$  دارد. عنصر ماتریسی  $D(q)$  مرتبط با برهم‌کنش اتم‌های  $b$  و  $b'$  برای حالتی که اگر  $b$  در جهت  $\alpha$  حرکت کند و  $b'$  در جهت  $\beta$ ، به وسیله زیر داده می‌شود:

$$D_{\alpha(b-1)+\alpha, \beta(b'-1)+\beta}(bb', q) = \frac{1}{(m_b m_{b'})^{1/2}} \sum_l \Phi_{b', b}^{\alpha\beta} \exp\{iq \cdot [r(l) - r(0)]\}, \quad (6)$$

شاخص‌های  $\alpha$  و  $\beta$  در  $D(q)$ ، به ازای جهت  $x$  برابر ۱ قرار داده می‌شوند، و برای  $y$  و  $z$  به ترتیب برابر ۲ و ۳ قرار داده می‌شوند.  $m$  جرم اتم‌ها،  $r(l)$  مشخص‌کننده مکان مرکز جرم سلول واحد  $l$  ام بوده و جمع روی  $l$  تمامی سلول‌های واحد را در بر می‌گیرد. با در دست داشتن بسامدها و ویژه بردارها به ازای تمام بردارهای موج غیرتبه‌گن در منطقه بریلوئن، می‌توان خواص فونونی در تقریب هارمونیک را محاسبه کرد. با استفاده از آنسامبل کانونی، انرژی تعادلی سیستم فونونی در دمای  $T$  به شکل زیر داده می‌شود:

$$E = \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar \omega_{qj} / k_B T) - 1} \right], \quad (7)$$

که در آن  $T$ ،  $k_B$  و  $\hbar$  به ترتیب دما، ثابت بولتزمن و ثابت کاهش یافته پلانک هستند و جمله دوم در کروشه مشخص‌کننده متوسط عدد اشغال فونونی در دمای  $T$  است. با به کار بردن روابط ترمودینامیکی می‌توان خواص حرارتی از قبیل ظرفیت گرمایی در واحد حجم (گرمای ویژه)، انرژی آزاد هلمهولتز و آنترپی را استخراج کرد:

$$C_V = \sum_{qj} c_{qj} = \sum_{qj} k_B \left( \frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_{qj} / k_B T)}{\left[ \exp(\hbar \omega_{qj} / k_B T) - 1 \right]^2}, \quad (8)$$

BTE جهت بررسی خواص غیرهارمونیک فونونی، نرخ پراکندگی فونونی بر حسب بسامد و رسانش حرارتی انباشته را بر حسب بیشینه پویش آزاد میانگین محاسبه و برای دماهای متفاوت رسم کردیم. از آنجا که در طبیعت، سنگ‌های اورانیوم با درصد بالایی از  $^{238}\text{U}$  (۹۹٫۲۷۳۹ درصد) و مقدار کمی  $^{235}\text{U}$  (۰٫۷۱۹۸ درصد) و مقدار بسیار جزئی  $^{234}\text{U}$  یافت می‌شوند و چون سوخت‌های هسته‌ای درصد‌های متفاوتی از  $^{235}\text{U}$  را دارند، لذا ما برای بررسی نقش ایزوتوپ بر خواص فونونی، محاسبات را برای درصد‌های ایزوتوپی متفاوت ۳ درصد، ۵ درصد، ۷ درصد و ۲۰ درصد از  $^{235}\text{U}$  محاسبات را تکرار کردیم. در بخش ۲ این مقاله مبانی نظری کار ارائه شده؛ در بخش ۳ نتایج محاسبات مورد بحث قرار گرفته شده و در بخش ۴ نتیجه‌گیری و جمع‌بندی آمده است.

## ۲. مبانی نظری

### ۱.۲. تقریب هارمونیک

در دماهای پایین‌تر از نقطه ذوب، اتم‌های بلور حول مکان تعادلی شان ارتعاش می‌کنند. با بسط انرژی پتانسیل سیستم حول مکان‌های تعادلی اتم‌ها خواهیم داشت [۲۳]:

$$U = U_0 + \sum_i \sum_{\alpha} \Pi_i^{\alpha} u_i^{\alpha} + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^{\alpha} u_j^{\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^{\alpha} u_j^{\beta} u_k^{\gamma} + \dots, \quad (1)$$

که در آن

$$\Pi_i^{\alpha} = \frac{\partial U}{\partial u_i^{\alpha}} = -F_i^{\alpha}, \quad (2)$$

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_i^{\alpha} \partial u_j^{\beta}}, \quad (3)$$

$$\Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial^3 U}{\partial u_i^{\alpha} \partial u_j^{\beta} \partial u_k^{\gamma}}, \quad (4)$$

هستند. در روابط فوق،  $i$  و  $j$  و  $k$  جمع روی اتم‌ها و  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  جمع روی مختصات کارتیزین هستند.  $U$  انرژی مرجع است که صفر در نظر گرفته می‌شود و  $u_i^{\alpha}$  جابه‌جایی کوچک اتم  $i$  در جهت  $\alpha$  است و  $\Pi_i^{\alpha}$  نیروی خالص وارد بر اتم  $i$  (با علامت منفی) در جهت  $\alpha$  است که در نقطه تعادل صفر است. هنگامی که ارتعاشات اتم‌ها کم دامنه باشند، مسئله

نوشت [۲۲ و ۲۴-۲۷]:

$$\tau_{\lambda}^{\alpha} = \tau_{\lambda}^{\alpha} (1 + \Delta_{\lambda}^{\alpha}), \quad (15)$$

که در آن  $\tau_{\lambda}^{\alpha}$  طول عمر فونون در تقریب زمان واهلش تک مد است و به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{1}{\tau_{\lambda}^{\alpha}} = \frac{1}{N} \left( \sum_{\lambda' \lambda''}^{+} \Gamma_{\lambda \lambda' \lambda''}^{+} + \sum_{\lambda' \lambda''}^{-} \Gamma_{\lambda \lambda' \lambda''}^{-} + \sum_{\lambda'} \Gamma_{\lambda \lambda'} \right), \quad (16)$$

که در آن  $N$  تعداد سلول‌های واحد است و  $\tau_{\lambda}^{\alpha}$  زمان واهلش متناظر با مد فونونی  $\lambda \equiv (q, s)$  منتشر شده در جهت  $\alpha$  با سرعت  $v_{\lambda}^{\alpha}$  است. نشانه‌های "+", "-", و "+" بر جمع انواع متفاوت (به ترتیب فرایندهای "ترکیب" و "تجزیه") فرایندهای سه فونونی تعریف شده در بالا شامل فرایندهای نرمال ( $Q=0$ ) و اومکلیپ ( $Q \neq 0$ ) دلالت دارد. کمیات  $\Gamma_{\lambda \lambda'}$  و  $\Gamma_{\lambda \lambda' \lambda''}^{\pm}$  به ترتیب نرخ پراکندگی سه فونونی و ناشی از ناخالصی هستند. کمیت  $\Delta_{\lambda}^{\alpha}$  در رابطه بالا به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta_{\lambda}^{\alpha} = \frac{1}{N} \left( \sum_{\lambda' \lambda''}^{+} \Gamma_{\lambda \lambda' \lambda''}^{+} (\xi_{\lambda \lambda'}^{\alpha} \tau_{\lambda''}^{\alpha} - \xi_{\lambda \lambda''}^{\alpha} \tau_{\lambda'}^{\alpha}) + \sum_{\lambda' \lambda''}^{-} \Gamma_{\lambda \lambda' \lambda''}^{-} (\xi_{\lambda \lambda'}^{\alpha} \tau_{\lambda''}^{\alpha} + \xi_{\lambda \lambda''}^{\alpha} \tau_{\lambda'}^{\alpha}) + \sum_{\lambda'} \Gamma_{\lambda \lambda'} \xi_{\lambda \lambda'}^{\alpha} \tau_{\lambda'}^{\alpha} \right), \quad (17)$$

که در آن  $\xi_{\lambda \lambda'}^{\alpha} = v_{\lambda}^{\alpha} \omega_{\lambda'} / v_{\lambda'}^{\alpha} \omega_{\lambda}$  است. در اینجا  $v_{\lambda}^{\alpha}$  سرعت گروه است. هنگامی که  $\tau_{\lambda}^{\alpha}$  به طور خود-سازگار تعیین می‌شود، رسانش حرارتی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$k^{\alpha\beta} = \frac{1}{V k_B T^2} \sum_{\lambda} (\hbar \omega)^2 n_{\lambda} (n_{\lambda} + 1) v_{\lambda}^{\alpha} v_{\lambda}^{\beta} \tau_{\lambda}^{\beta}, \quad (18)$$

که در آن  $n_{\lambda} = 1 / (e^{\beta \hbar \omega_{\lambda}} - 1)$  تابع توزیع تعادلی فونونی است. با در دست داشتن ثابت نیروی مرتبه دوم و سوم می‌توان نرخ‌های پراکندگی و بنابراین  $\tau_{\lambda}^{\alpha}$  را از رابطه (۱۶) و سپس  $\Delta_{\lambda}^{\alpha}$  را از رابطه (۱۷) به دست آورد و در نهایت رابطه (۱۵) با تکرار حل می‌شود.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳. تقریب هارمونیک

ما برای محاسبات ساختار الکترونی از روش ابتدا به ساکن DFT و از بسته نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو [۲۸] استفاده

$$F = \frac{1}{V} \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} + k_B T \sum_{qj} \ln [1 - \exp(-\hbar \omega_{qj} / k_B T)], \quad (9)$$

$$S = \frac{1}{T} \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} \coth [\hbar \omega_{qj} / 2 k_B T] - k_B \sum_{qj} \ln [2 \sinh(\hbar \omega_{qj} / 2 k_B T)]. \quad (10)$$

ضریب انبساط حرارتی به صورت زیر بر حسب پارامتر گرونایزن کل تعریف می‌شود:

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{\beta B}, \quad (11)$$

که در آن  $\alpha$  ضریب انبساط حرارتی و  $c_v$  گرمای ویژه در حجم ثابت است. پارامتر گرونایزن کل، که معیاری از اثرات غیر هارمونیک است، به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\gamma = \frac{\sum_{q,s} \gamma_{qs} c_{vs}(q)}{\sum_{q,s} c_{vs}(q)}, \quad (12)$$

که در آن

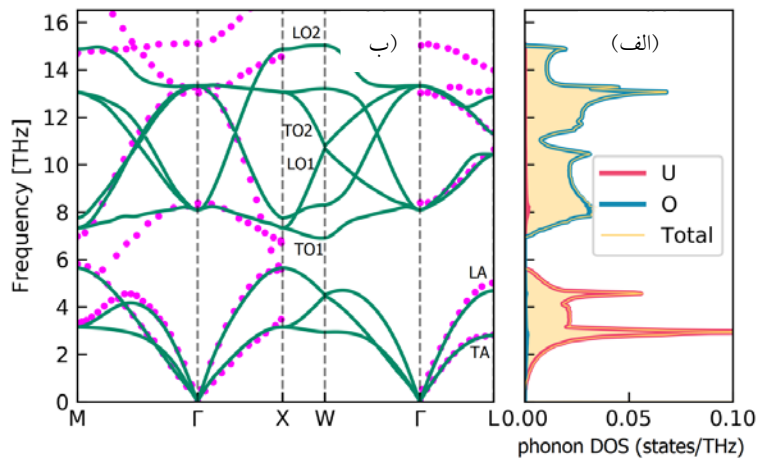
$$\gamma_{qs} = - \frac{V}{\omega_{qs}} \frac{\partial \omega_{qs}}{\partial V}, \quad (13)$$

$$c_{vs}(q) = \frac{\hbar \omega_s(q)}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(q). \quad (14)$$

و متوسط عدد اشغال فونونی در حالت تعادلی،  $n_s(q) = 1 / (e^{\beta \hbar \omega_{qs}} - 1)$  تابع توزیع بوز-انشتین است. پارامتر گرونایزن کل، همان طور که از رابطه (۱۱) پیداست، در مباحث انبساط حرارتی نقش دارد.

### ۲.۲. رسانش حرارتی

رسانش حرارتی یک تانسور مرتبه دوم است. در یک جامد کریستالی، حامل‌های انتقال حرارت الکترون‌ها و فونون‌ها هستند که در این کار به دلیل عایق بودن  $UO_2$  تمرکز ما بر روی فونون‌هاست. دینامیک حاکم بر فونون‌ها از معادله ترابرد فونون بولتزمن پیروی می‌کند [۲۲]. در این محاسبات ما سهم‌های پراکندگی ناشی از ایزوتوپ‌ها و تمام فرایندهای سه فونونی را، که پایستگی انرژی و شبه تکانه را ارضا می‌کنند، در نظر گرفته‌ایم. معادله خطی شده BTE را می‌توان بر حسب مجموعه‌ای از معادلات جفت شده برای طول عمر فونونی  $\tau_{\lambda}$



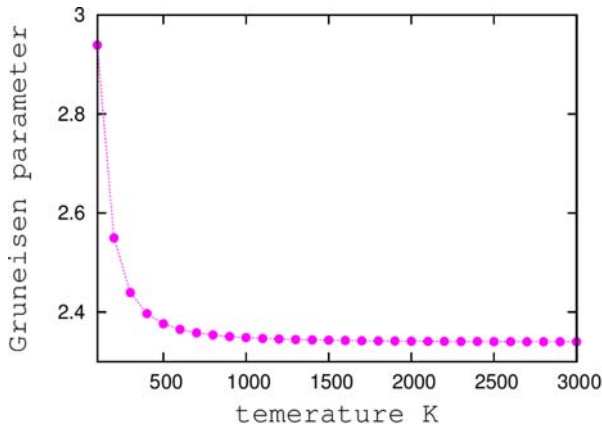
شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) چگالی حالات فونونی و (ب) پاشندگی فونونی در راستاهای با تقارن بالا در منطقه بریلوئن [۲۲]. نقاط بنفش رنگ مقادیر تجربی [۲] را نشان می‌دهند.

آکوستیک نیز به کار رفته است. افزون بر این، ما بسامدهای فونونی را با در نظر گرفتن درصدهای مختلف غنای  $^{235}U$  نیز محاسبه کرده و ملاحظه کرده‌ایم که تأثیر محسوسی بر روی بسامد فونونی حاصل نمی‌شود. لذا تمامی محاسبات بسامد فونونی فقط با جرم ایزوتوپ  $^{238}U$  انجام شده است. با به دست آمدن بسامدهای ارتعاشات شبکه، ثابت‌های نیروی مرتبه دوم در فضای مستقیم و نمودار پاشندگی فونونی را به دست آوریم. نمودار پاشندگی فونونی آزمایشگاهی و محاسبه شده در راستاهای با تقارن بالا و همچنین چگالی حالات فونونی در شکل ۱ نشان داده شده است.

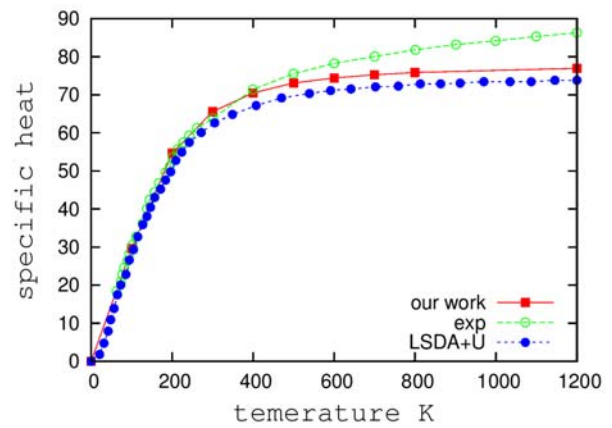
در شکل ۱. الف سه شاخه با پایین‌ترین بسامدها، شاخه‌های آکوستیکی هستند و مربوط به ارتعاش اتم‌های U هستند. شش شاخه با بسامدهای بالاتر، که شاخه‌های اپتیکی نامیده می‌شوند، ناشی از ارتعاش اتم‌های سبک‌تر O هستند. همان گونه که از شکل پیداست، شاخه‌های آکوستیکی تطابق خوبی با نتایج تجربی دارند. این موضوع که شاخه‌های آکوستیکی ناشی از ارتعاشات اتم‌های U و شاخه‌های اپتیکی ناشی از ارتعاشات اتم‌های O هستند، به وضوح در شکل ۱. ب دیده می‌شود. همان گونه که در بالا نیز ذکر شد، در نظر گرفتن درصدهای مختلف (۳ درصد، ۵ درصد، ۷ درصد، ۲۰ درصد) برای ایزوتوپ  $^{235}U$  تأثیر محسوسی بر بسامدها نداشت و لذا نمودارهای حاصل از در نظر گرفتن تقریب هارمونیک برای درجات مختلف غنای  $^{235}U$  مشابه است.

کرده‌ایم. همچنین شبه پتانسیل‌های به کار رفته با استفاده از تابعی تبدلی - همبستگی rev-PBE [۲۹] ساخته شده و فوق نرم است. در مورد اورانیوم آرایش  $6s^2, 6p^6, 5s^2, 5p^0, 6d^{1/5}$  و در مورد اکسیژن آرایش  $2s^2, 2p^4$  برای آرایش الکترون‌های والانس در نظر گرفته شده‌اند و معادلات کوهن-شم برای اتم‌ها در تقریب نسبیته ندره‌ای حل شده‌اند. برای شروع محاسبات، ابتدا باید ثابت شبکه تعادلی سیستم را در دما و فشار صفر به دست آوریم. بدین منظور لازم است از چگالی نقاط  $k$  مناسب در فضای وارون و همچنین انرژی جنبشی قطع بهینه استفاده کنیم. برای یافتن مقادیر بهینه این پارامترها ثابت شبکه تعادلی را به ازای مقادیر مختلف پارامترها حساب کرده [۲۲] و با در نظر گرفتن مقدار نیروی باقیمانده بر روی اتم‌ها به اندازه کمتر از  $10^{-5}$  eV، مقادیر بهینه به ازای مش‌بندی  $8 \times 8 \times 8$  در فضای وارون و انرژی‌های قطع برای بسط تابع موج و چگالی به ترتیب برابر  $600$  و  $60$  ری‌دبرگ حاصل شد. به ازای این مقادیر بهینه پارامترها، ثابت تعادلی شبکه بلور برابر  $5.3968$  آنگستروم به دست آمد.

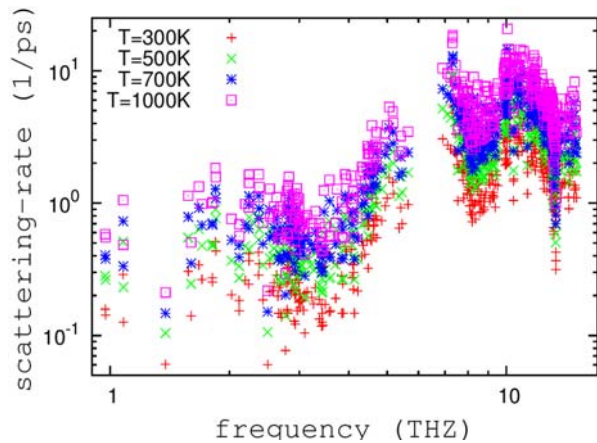
ما بسامدهای ارتعاشات شبکه را با استفاده از نظریه اختلال تابعی چگالی (DFPT) [۳۰] محاسبه کرده [۲۲] و در شکل ۱ با مقادیر تجربی مقایسه کرده‌ایم. محاسبات فونونی را با آستانه همگرایی برابر  $10^{-14}$  ری‌دبرگ برای پتانسیل و با مش‌بندی  $12 \times 12 \times 12$  در فضای وارون انجام داده‌ایم. برای اطمینان از ناوردایی انتقالی ماتریس دینامیکی، قانون جمع



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات پارامتر  $\gamma$  بر حسب دما.



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار گرمای ویژه بر حسب دما. نقاط آبی رنگ نماینده محاسبه LSDA+U [۳۱] و دایره‌های سبز رنگ مقادیر تجربی [۳۲ و ۳۳] را نشان می‌دهند.



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نرخ پراکندگی سه فونونی در دماهای مختلف بر حسب بسامد (THz).

پراکندگی سه فونونی افزایش می‌یابد و از این رو خواص تراپردی وابسته به فونون کاهش خواهد یافت. ما محاسبات را برای به دست آوردن نرخ‌های پراکندگی ناشی از درصدهای ایزوتوپی متفاوت تکرار کرده و ملاحظه کردیم که نرخ پراکندگی فونونی با افزایش درصد ایزوتوپ‌ها افزایش می‌یابد [۲۲].

در خاتمه، برای بررسی رفتار پویش آزاد میانگین فونونی، رسانش حرارتی انباشته را محاسبه کردیم. نمودار رسانش حرارتی انباشته بر حسب بیشینه پویش آزاد میانگین به ازای دماهای ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ کلوین در شکل ۵ رسم شده است. چنان که ملاحظه می‌شود، بیشینه پویش آزاد میانگین فونونی با افزایش دما کاهش یافته و از مقدار ۷۵

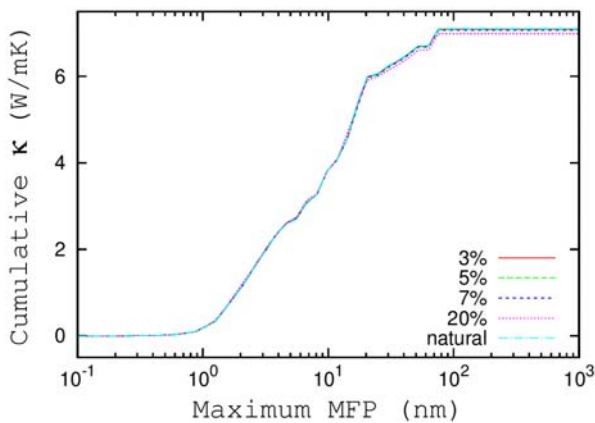
حال می‌توان گرمای ویژه ناشی از مدهای ارتعاشی را با داشتن چگالی حالات فونونی و از رابطه (۸) محاسبه کرد. نمودار گرمای ویژه بر حسب دما در شکل ۲ نشان داده شده است.

همان گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود تقریب هارمونیک در دماهای پایین (تا حد ۴۰۰ کلوین) تطابق خوبی را با تجربه نشان می‌دهد اما در دماهای بالاتر مقداری انحراف از مقادیر تجربی وجود دارد. به عبارت دیگر برای محاسبه گرمای ویژه  $UO_2$  در دماهای بالا باید علاوه بر جملات هارمونیک، اثرات غیرهارمونیک را نیز به حساب آوریم.

پارامتر گرونایزن کل از رابطه (۱۲) محاسبه و در شکل ۳ رسم شده است. همان طور که در شکل دیده می‌شود مقدار  $\gamma$  با افزایش دما کاهش یافته و در دمای حدود ۲۲۰۰ کلوین به اشباع می‌رسد.

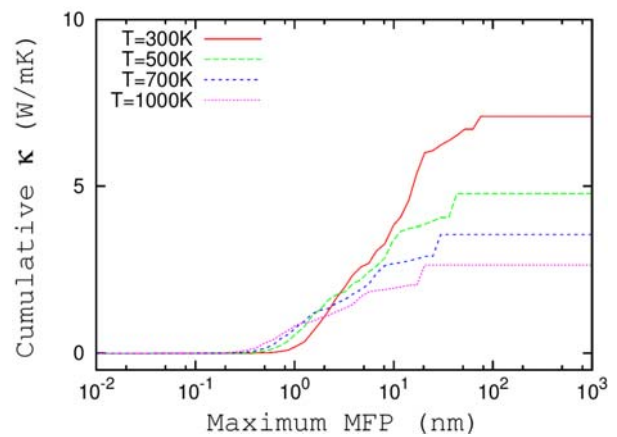
### ۲.۳. تقریب غیرهارمونیک

ثابت‌های نیروی مرتبه سوم با لحاظ کردن آزمون‌های همگرایی [۲۲] و در نظر گرفتن ابر سلول ۸۱ اتمی، به ازای مقدار جابه‌جایی اتمی ۰٫۰۳ و شعاع قطع ۴ آنگستروم با استفاده از کد ShengBTE [۳۴] محاسبه شده و نرخ‌های پراکندگی سه فونونی و همچنین نرخ پراکندگی ناشی از سهم ایزوتوپ‌ها به دست آمده‌اند. در شکل ۴، نرخ پراکندگی سه فونونی را بر حسب بسامد و در دماهای مختلف رسم کرده‌ایم. همان طور که دیده می‌شود با افزایش دما، نرخ



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) رسانش گرمایی انباشته بر حسب بیشینه پوشش آزاد میانگین (nm) به ازای درصدهای مختلف ایزوتوپی.

بر حسب بسامد، رسانش حرارتی انباشته بر حسب بیشینه پوشش آزاد میانگین در دماهای متفاوت و در نهایت رسانش حرارتی انباشته بر حسب بیشینه پوشش آزاد میانگین برای درصدهای ایزوتوپی را محاسبه کرده‌ایم. نتایج نشان داد که گرمای ویژه (که در تقریب هارمونیک محاسبه شده) تطابق خوبی با تجربه، به ویژه در دماهای زیر ۴۰۰ کلوین، دارد. همچنین، نتیجه حاصل برای پارامتر گرونایزن کل،  $\gamma$ ، نشان داد که با افزایش دما مقدار آن کاهش می‌یابد و در دماهای بالاتر به سمت مقدار ثابتی میل می‌کند. بررسی نرخ پراکندگی سه فونونی بر حسب بسامد به ازای دماهای مختلف نشان داد که افزایش دما باعث افزایش نرخ پراکندگی می‌شود. نتایج مربوط به نرخ پراکندگی ناشی از درصدهای ایزوتوپی مختلف نیز نشان داد که بیشترین نرخ پراکندگی به بیشترین درصد ایزوتوپی  $^{235}U$  (۲۰ درصد) تعلق دارد. با رسم رسانش حرارتی انباشته بر حسب بیشینه پوشش آزاد میانگین فونونی به ازای دماهای مختلف و همچنین درصدهای ایزوتوپی مختلف، ملاحظه شد که با افزایش دما و یا درصد ایزوتوپی، مقدار بیشینه پوشش آزاد میانگین فونونی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، با داشتن رفتار رسانش حرارتی انباشته بر حسب بیشینه پوشش آزاد میانگین فونونی می‌توان نانو ساختارهای با رسانش حرارتی دلخواه را طراحی کرد.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) رسانش گرمایی انباشته بر حسب بیشینه پوشش آزاد میانگین (nm) در دماهای مختلف.

نانومتر در دمای ۳۰۰ کلوین به ۲۰ نانومتر در دمای ۱۰۰۰ کلوین کاهش یافته است. از این اطلاعات می‌توان در طراحی نانو ساختارها برای کاهش رسانش حرارتی بهره برد.

افزون بر این، برای بررسی اثر ایزوتوپ‌ها بر پوشش آزاد میانگین، رسانش حرارتی انباشته را برای درصدهای مختلف ایزوتوپی محاسبه کرده‌ایم. نتیجه محاسبات در شکل ۶ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود، با افزایش درصد ایزوتوپ، نرخ پراکندگی اندکی افزایش یافته و باعث کاهش جزئی در بیشینه پوشش آزاد میانگین فونونی می‌شود.

#### ۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، با توصیف ساده حالت پارامغناطیس توسط محاسبات غیر-اسپین-قطبیده، و صرف نظر کردن از اعمال تصحیح هابارد، خواص حرارتی و فونونی سیستم  $UO_2$  را محاسبه کردیم. همچنین، با استفاده از روش نظریه اختلال تابعی چگالی و جابه‌جایی محدود، ثابت‌های نیروی مرتبه دوم و مرتبه سوم را به دست آورده و با استفاده از آنها گرمای ویژه در حجم ثابت، پارامتر گرونایزن کل در دماهای مختلف، نرخ پراکندگی سه فونونی بر حسب بسامد در دماهای متفاوت، نرخ پراکندگی ناشی از درصدهای ایزوتوپی مختلف

## مراجع

19. M Freyss, B Dorado, M Bertolus, G Jomard, E Vathonne, P Garcia, and B Amadon, **113** in  $\Psi_k$  Scientific Highlight Of The Month, (2012). URL: <https://psi-k.net/highlights/>.
20. S Sheykhi and M Payami, *Physica C: Superconductivity and its Applications* **549** (2018) 93.
21. R Peierls, in: Selected Scientific Papers of Sir Rudolf Peierls: (With Commentary), World Scientific (1997) 15.
22. S Sheykhi and M Payami, <https://arxiv.org/pdf/1907.04174.pdf>
23. W Neil Ashcroft, "Solid State Physics", Cambridge University Press (1990).
24. M Omini, A Sparavigna, *Physica B: Condensed Matter* **212**, 2 (1995) 101.
25. L Lindsay, D A Broido, and N Mingo, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 161402.
26. W Li, L Lindsay, D A Broido, D A Stewart, and N Mingo, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 174307.
27. N Mingo, D Stewart, D Broido, L Lindsay, and W Li, In: S. Shinde, G. Srivastava (eds) Length-Scale Dependent Phonon Interactions, Topics in Applied Physics, vol 128, Springer (2014) 137.
28. P Giannozzi, S Baroni, N Bonini, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, G L Chiarotti, M Cococcioni, and I Dabo, *et al.*, *J. of physics: Cond. Matter* **21**, 39 (2009) 395502.
29. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
30. S Baroni, S de Gironcoli, A Dal Corso, and P Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001) 515.
31. M Sanati, R C Albers, T Lookman, and A Saxena, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 014116.
32. W M Jones, J Gordon, and E A Long, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 695.
33. G E Moore and K K Kelley, *J. Amer. Chem. Soc.* **69** (1947) 2105.
34. W Li, J Carrete, N A Katcho, and N Mingo, *Comp. Phys. Communications* **185**, 6 (2014) 1747.
1. T Godfrey, W Fulkerson, T Kollie, J Moore, and D McElroy, *J. of the American Ceramic Society* **48**, 6 (1965) 297.
2. G Dolling, R Cowley, and A Woods, *Canadian Journal of Physics* **43**, 8 (1965) 1397.
3. L Goldsmith and J Douglas, *J. of Nucl. Mater.* **47**, 1 (1973) 31.
4. J Fink, M Chasanov, and L Leibowitz, *J. of Nucl. Mater.* **102**, 1 (1981) 17.
5. J Fink, *J. of Nucl. Mater.* **279**, 1 (2000) 1.
6. S Motoyama, Y Ichikawa, Y Hiwatari, A Oe, *Phys. Rev. B* **60**, 1 (1999) 292.
7. K Yamada, K Kurosaki, M Uno, and S Yamanaka, *J. of Alloys and Compounds* **307** (2000) 10.
8. T Arima, S Yamasaki, Y Inagaki, K Idemitsu, *J. of Alloys and Compounds* **400** (2005) 43.
9. G Kaur, P Panigrahi, M C Valsakumar, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **21** (2013) 065014.
10. J W L Pang, W J L Buyers, A Chernatynskiy, M D Lumsden, B C Larson, S R Phillpot, *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 157401.
11. A Resnick, K Mitchell, J Park, E B Farfn, and T Yee, *Nuclear Engineering and Technology* (2019). doi:<https://doi.org/10.1016/j.net.2019.03.011>.
12. E Torres, T Kaloni, *J. of Nucl. Matter.* **521** (2019) 137.
13. G Amoretti, A Blaise, R Caci\_u, J M Fournier, M T Hutchings, R Osborn, A D Taylor, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 1856.
14. J Faber, G H Lander, B R Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 1770.
15. M Idiri, T Le Bihan, S Heathman, J Rebizant, *Physical Review B* **70**, 1 (2004) 014113.
16. P Hohenberg and W Kohn, *Phys. Rev.* **136** (3B) (1964) B 864.
17. W Kohn, L J Sham, *Phys. Rev.* **140**, 4A (1965) A1133.
18. B Dorado, B Amadon, M Freyss, M Bertolus, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 235125.