

## مطالعه نظری $\text{ThO}_2$ توسط محاسبات اصول اولیه

محمد حسین صحافی و محمد مهدوی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

پست الکترونیکی: m.mahdavi@umz.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۱/۲۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۹/۱۶)

### چکیده

در این مقاله، با استفاده از نظریه اختلالی تابعی چگالی و نظریه تابعی چگالی در چارچوب محاسبات اصول اولیه خواص ترمودینامیکی، ساختاری و طیف ارتعاشی دی اکسید توریم مورد مطالعه قرار گرفته است. به منظور محاسبه معادلات کوهن-شم جهت به دست آوردن کمینه انرژی کل بلور از نرم افزار کوانتوم اسپرسو، که یک کد محاسباتی متن باز است، استفاده شده است. طیف ارتعاشی دی اکسید توریم در امتداد مسیرهای پر تقارن مختلف بررسی شد که نتایج به دست آمده حاکی از پایداری دینامیکی سامانه بلوری بود. از مدل شبه هماهنگ دبابی-اینشتین که در کد گیس ۲ پیاده سازی شده است، به منظور محاسبه خواص ترمودینامیکی دی اکسید توریم تحت دما و فشار بالا استفاده شده است. نتایج شبیه سازی نشان دادند که دمای دبابی دی اکسید توریم با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش می یافت و با افزایش فشار در یک دمای ثابت افزایش پیدا می کرد. افزایش دمای دبابی بیانگر افزایش سختی بلور و سرعت صوت متوسط بود. مشاهده شد که ضریب انبساط گرمایی حجمی و پارامتر گرونیسن با افزایش فشار در یک دمای ثابت به صورت نمایی کاهش می یافتند، در حالی که با افزایش دما در یک فشار ثابت، افزایش می یافتند که بیانگر افزایش انتقال حرارت در شبکه بلوری بود.

**واژه های کلیدی:** سوخت هسته ای، مدل گرمایی دبابی-اینشتین، آنتروپی ارتعاشی، ضریب انبساط حجمی

### ۱. مقدمه

است [۱ و ۲]؛ با این وجود ترکیباتی که پایه توریم دارند، در تجارت مورد استقبال نیستند. صنعت هسته ای از دی اکسید توریم بهره فراوان می برد و این ماده در دمای  $3573.15^\circ\text{C}$  ذوب می شود که یک عایق قوی به شمار می آید. بدین سبب این ماده قابلیت دارد در قالب ساچمه های سوختی در میله های سوخت هسته ای پوشش داده شده با آلیاژ زیرکونیم، در قلب راکتورهای هسته ای به کار رود [۳-۶]. علاوه بر این در موارد دیگری چون سلول های فوتوالکتریک و الکترودهای تنگستن

در سال های اخیر، راکتورهای هسته ای پیشرفته به استفاده از توریم و ترکیبات آن روی آورده اند. دی اکسید توریم در دسته مواد سرامیکی طبقه بندی می شود و خواص فیزیکی ویژه آن مانند بالا بودن دمای ذوب، رسانش گرمایی<sup>۱</sup> بالا و کم بودن ضریب انبساط گرمایی، این ماده را بسیار مورد توجه قرار داده است. مقدار عنصر توریم در طبیعت، ۳ تا ۴ برابر مقدار اورانیم

۱. Thermal conductivity

با استفاده از بسته نرم‌افزاری وین توک<sup>۴</sup> مطالعه کرده‌اند. لیم و همکاران [۱۶] ساختار نواری، مدول حجمی، چگالی حالت‌های کاربید توریم را به وسیله نظریه تابعی چگالی با در نظر گرفتن شرایط مرزی دوره‌ای گزارش کرده‌اند. خواص مکانیکی و الاستیک سرامیک‌های توریمی با استفاده از رهیافت امواج تخت و روش تمام پتانسیل توسط شین و همکاران [۱۷] مورد بررسی قرار گرفته است. خواص ترمودینامیکی دی اکسید توریم باید ارزیابی شود تا بتوان آن را به عنوان سوخت، در راکتورهای هسته‌ای به کار برد. هرچه داده بیشتری در این زمینه در دسترس باشد سوخت هسته‌ای حاصل، با راندمان و کیفیت بالاتری عرضه خواهد شد. تا کنون از مدل شبه هماهنگ دبای-انیشتین، برای پیش‌بینی ویژگی‌های ترمودینامیکی دی اکسید توریم استفاده نشده است. در آغاز باید کمیت انرژی آزاد گیس غیر تعادلی را محاسبه کرد تا بتوان به ویژگی‌های ترمودینامیکی دست پیدا کرد.

در این تحقیق، با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن و روش امواج تخت بر پایه نظریه تابعی چگالی و نظریه اختلالی تابعی چگالی خواص ترمودینامیکی، ساختاری و پاشندگی فونونی دی اکسید توریم مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. برای توصیف برهمکنش‌های بین الکترون-الکترون و مغزه-الکترون در منطقه اول بریلوئن از شبه پتانسیل‌های فوق نرم با تابعیت تقریب شیب تعمیم یافته استفاده شده است. در ابتدا، به منظور به دست آوردن پارامتر تعادلی شبکه، محاسبات خودسازگار به ازای ثابت‌های شبکه مختلف حول پارامتر تعادلی تجربی انجام شده است که اطلاعات انرژی-حجم از این محاسبات استخراج شده است. سپس با برآزش معادله حالت درجه سوم بریچ-مورناگون ثابت شبکه بهینه، مدول حجمی و مشتق مرتبه اول مدول حجمی به دست آمدند. طیف فونونی در چارچوب رهیافت پاسخ خطی در فضای نقاط کاهش‌ناپذیر توسط انتقال فوریه ثابت‌های نیروی بین اتمی<sup>۵</sup> محاسبه و رسم شد. همچنین خواص ترمودینامیکی توسط مدل

مورد استفاده در جوشکاری، می‌تواند یک تثبیت کننده مطلوب باشد. امروزه راکتورهای هسته‌ای که با سوخت دی اکسید اورانیوم کار می‌کنند، نقش عمده‌ای در تولید انرژی دارند. از این رو با افزایش روز افزون مصرف انرژی در جهان، استفاده از آنها رو به گسترش است [۷ و ۸].

پرتوزایی بیش از حد ترکیبات اورانیوم موجود در پسماندهای هسته‌ای<sup>۱</sup>، ذخیره آنها را در مدت زمان زیاد، با مشکل مواجه می‌سازد. به همین منظور پژوهشگران مدت هاست به دنبال گزینه دیگری به جای دی اکسید اورانیوم هستند و در این راه به عنصر توریم رسیدند که در طبیعت هم فراوان یافت می‌شود. اکتینید و اکسیژن موجود در سوخت‌های اکسیدی، شکاف هسته‌ای ایجاد می‌کنند که این پدیده در ترکیبات توریم نسبت به اورانیوم کمتر است. [۹]. با کاهش سریع ذخیره معادن اورانیوم در جهان، اکسیدهایی که حاوی اکتینیدها هستند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از مناسب‌ترین و ایمن‌ترین سوخت‌های مخلوط اکسیدی<sup>۲</sup> که می‌تواند در نسل چهارم راکتورهای هسته‌ای به کار گرفته شود، دی اکسید توریم است. در میان منابع تأمین برق که از این ماده برای سوخت خود استفاده می‌کند، می‌توان از راکتورهای آبی تحت فشار<sup>۳</sup> نام برد [۱۰-۱۳]. قابل ذکر است که خواص حرارتی و ترمودینامیکی سوخت‌های اکسیدی باید به صورت دقیق مورد بررسی قرار گیرند تا بتوان فناوری هسته‌ای را بر اساس این اکسیدها گسترش داد.

در سال‌های اخیر، مهندسان هسته‌ای تحقیقات نظری و تجربی را بر روی سوخت‌های پایه توریمی انجام داده‌اند. برای مثال ریچارد و همکاران [۱۴] ساختارهای کریستالی اکتینیدهای سبک (Th-Np) را با استفاده از روش امواج تخت در دمای صفر مطلق مطالعه کرده‌اند. آتا و همکاران [۱۵] خواص مغناطیسی، ساختاری و الکترونی نیتريد‌های اکتینید را به وسیله روش موج تخت بهبود یافته خطی تمام الکترونی تمام پتانسیل

۱. Nuclear wastes

۲. Mixed Oxide Fuels

۳. Pressurized Water Reactors

۴. Wien2k

۵. Interatomic force constants

$$F_{op} = \sum_{j=1}^{3n-1} \frac{\omega_j}{\gamma} + K_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{\omega_j}{K_B T}} \right), \quad (5)$$

$$F_{ac} = \frac{9}{8} K_B \theta_{DE} + 3n K_B T \ln(1 - e^{-\theta_{DE}/T}) - n K_B T D(\Theta_{DE}/T), \quad (6)$$

که در آن  $k_B$  ثابت بولترمن،  $\Theta_{DE}$  دمای اینشتین،  $\omega_j$  بسامد فونونی در مد  $j$  ام در نقطه گاما و  $D(\Theta_{DE}/T)$  بیانگر انتگرال دمای می باشد که به صورت زیر تعریف می شود:

$$D(\Theta_{DE}/T) = 3 \left( \frac{T}{\Theta_{DE}} \right)^3 \int_0^{\Theta_{DE}/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (7)$$

که در آن  $x = \Theta_{DE}/T$  است.

دمای دمای سامانه بلوری به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} v, \quad (8)$$

که در آن  $v$  و  $\omega_D$  به ترتیب سرعت صوت متوسط و بیشینه بسامد فونونی در داخل بلور است. دمای دمای تحت مدل شبه هماهنگ دمای-اینشتین به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Theta_D = \frac{1}{k_B} = \left( \frac{6\pi^2 V^{1/3} n}{3} \right)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{sta}}{M}}, \quad (9)$$

که در آن  $B_{sta}$ ،  $n$  و  $V$  به ترتیب مدول حجمی بی دررو، تعداد اتم ها در داخل سلول اولیه و حجم سلول واحد می باشند.

تابع  $f(\sigma)$  به صورت زیر بیان می شود:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ \left( \frac{2(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} + \left( \frac{1(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}, \quad (10)$$

که در آن  $\sigma$  نسبت پوانسون است.

در مدل دمای-اینشتین نیاز به محاسبه بسامد های اپتیکی در نقطه  $\Gamma$  است. تعداد شاخه های اپتیکی به صورت  $3n-3$  است که  $n$  تعداد اتم ها را در سلول واحد اولیه نشان می دهد. در مورد دی اکسید توریم ۶ بسامد اپتیکی در مرکز منطقه اول بریلوئن وجود دارد. از طرف دیگر چگالی حالت های فونونی تحت مدل دمای-اینشتین،  $g_{DE}(\omega)$  و بسامد های فونونی اپتیکی در نقطه گاما،  $\omega_j(\Gamma)$ ، به ترتیب به صورت زیر بیان می شوند:

شبه هماهنگ دمای- اینشتین که در کد گیس ۱۲ پیاده سازی شده با در نظر گرفتن اثرات ناهمانگ شبکه مورد مطالعه گرفت. به همین منظور ابتدا در بخش ۲ روش کار و کمیت های فیزیکی معرفی خواهند شد و در بخش ۳ جزئیات محاسبات شامل روش قطری سازی ماتریس های دینامیکی و انتگرال گیری از ناحیه اول بریلوئن ارائه خواهد شد. در بخش ۴ نتایج حاصل از شبیه سازی ارائه و بحث خواهد شد و در نهایت در بخش ۵ نتیجه گیری بیان خواهد شد.

## ۲. روش کار

### ۲.۱. مدل شبه هماهنگ دمای- اینشتین

در مدل هماهنگ، اثرات ناهمانگ از جمله ضریب انبساط گرمایی و پارامتر گرونیسن در نظر گرفته نمی شوند و ارتعاشات اتمی به صورت یک گاز از فونون های  $3nN$  غیر برهمکنشی در نظر گرفته می شود که  $n$  تعداد اتم ها در هر سلول اولیه و  $N$  تعداد سلول ها در جامد است. برای افزودن اثرات ناهمانگ می توان از مدل شبه هماهنگ دمای- اینشتین [۱۸] استفاده کرد. به منظور توصیف رفتار ترمودینامیکی جامدات، ابتدا باید انرژی آزاد گیس غیر تعادلی  $G^*(V; P, T)$  را محاسبه کرد

$$G^*(V; P, T) = E_{sta}(V) + PV + F^*_{vib}(\Theta(V); T), \quad (1)$$

که می توان آن را به صورت زیر کمینه کرد:

$$\left( \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0, \quad (2)$$

در روابط فوق  $V$  بیانگر حجم سلول،  $E_{sta}(V)$  بیانگر انرژی استاتیک در حالت پایه و  $F^*_{vib}(\Theta(V); T)$  بیانگر انرژی مربوط به ارتعاشات اتمی در یک سلول واحد در دمای  $T$  است و شامل جملات آکوستیکی و اپتیکی است. همچنین انرژی آزاد هلمهولتز غیر تعادلی  $F(V, T)$  به عنوان یک کمیت مهم دیگر را می توان به صورت زیر معرفی کرد:

$$F(V, T) = E_{sta}(V) + F^*_{vib}(\Theta(V), T), \quad (3)$$

$$F^*_{vib}(\Theta(V), T) = F_{op} + F_{ac}, \quad (4)$$

$$\gamma_{op} = \frac{9B_{sta}(dB_{sta}/dp - 1) + 2P_{sta}}{6(3B_{sta} - 2P_{sta})}, \quad (18)$$

که در آن  $\gamma_S$  نسبت گرونیسن استاتیک است و به صورت زیر محاسبه می شود

$$\gamma_S = -\frac{1}{6} + \frac{1}{2} \frac{dB_{sta}}{dp}, \quad (19)$$

### ۲.۲. دینامیک شبکه و رهیافت ثابت‌های نیروی بین اتمی

ثابت‌های نیروی بین اتمی برهمکنش‌های اتمی را در جامدات بلوری در فضای واقعی توصیف می کنند [۱۹]

$$C_{ka,k'\beta}(a,b) = \frac{\partial^2 F^{el}}{\partial \tau_{ka}^a \partial \tau_{k'\beta}^b}, \quad (20)$$

که در آن  $\tau_{ka}^a$  بردار جابه‌جایی اتم  $k$  ام در سلول واحد اولیه (با بردار انتقال  $\mathbf{R}_a$ )  $a$  ام در امتداد محور  $\alpha$  است.  $F^{el}$  انرژی آزاد الکترونی سامانه است. تبدیل فوریه ثابت‌های نیروی بین اتمی به صورت زیر است:

$$C_{ka,k'\beta}(q) = \frac{1}{N} \sum_{a,b} C_{ka,k'\beta}(a,b) \exp[-iq \cdot (R_a - R_b)] = \sum_b C_{ka,k'\beta}(a,b) \exp(iq \cdot R_b), \quad (21)$$

بسامد های ارتعاشی  $(\omega_{qj})$  و بردارهای قطبش  $(e_{\mathbf{k}}(q|j))$  مدهای فونونی همراه با بردار موج  $q$  با حل معادله ماتریسی ویژه مقداری، به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$\sum_{k'\beta} D_{ka,k'\beta}(q) e_{k'\beta}(q|j) = \omega_{qj}^2 e_{ka}(q|j), \quad (22)$$

که در آن  $D_{ka,k'\beta}(q)$  ماتریس دینامیکی است که از تبدیل فوریه ثابت‌های نیروی بین اتمی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$D_{ka,k'\beta}(q) = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} C_{ka,k'\beta}(q), \quad (23)$$

که در آن  $m_k$  جرم اتم  $k$  ام است. در عمل می‌توان ماتریس‌های دینامیکی را در یک شبکه درشت<sup>۱</sup> در ناحیه اول بریلوئن محاسبه کرد و با تبدیل معکوس فوریه، ثابت‌های نیروی بین اتمی را در فضای واقعی به دست آورد. در نهایت

$$g_{DE}(\omega) = \begin{cases} \frac{9N\omega^2}{\omega_{DE}^2} & \text{if } \omega < \omega_{DE}' \\ \sum_{j=1}^{3n-3} \delta(\omega - \omega_j) & \text{if } \omega \geq \omega_{DE}' \end{cases}, \quad (11)$$

$$i\omega_j(\Gamma) = \omega_j^0(\Gamma) \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/6} \left(\frac{B_{sta}}{B_0}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{P_{sta}}{B_{sta}}\right)^{1/2}, \quad (12)$$

که در آن  $\omega_{DE}$  بسامد دمای-اینشتین،  $\omega_j^0(\Gamma)$  بسامدهای اپتیکی در نقطه گاما در هندسه تعادلی،  $B_{sta}$  مدول حجمی بی دررو و فشار استاتیک می باشند. حل معادله (۵) می تواند منجر به محاسبه خواص ترمودینامیکی مطلوب با استفاده از انرژی استاتیک  $E_{sta}(V)$  و چگالی حالت های فونونی  $g_{DE}(\omega)$  شود. با محاسبه  $F_{vib}^*$  می توان خواص ترمودینامیکی از قبیل، انرژی آزاد هلمهولتز، انرژی درونی، ظرفیت گرمای ویژه در حجم ثابت و آنتروپی ارتعاشی را به دست آورد.

ضریب انبساط گرمایی حجمی به عنوان پارامتری که وابستگی ماده به تغییر شکل، مساحت و حجم را در برابر پاسخ به تغییرات دمایی نشان می دهد و مدول حجمی بی دررو، بیانگر اندازه گیری میزان مقاومت در برابر فشردن آن ماده است به صورت زیر تعریف می شوند:

$$a(T) \equiv \frac{1}{a} \frac{da}{dT} = \frac{1}{3V} \frac{dV}{dT}, \quad (13)$$

$$B_s = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_s, \quad (14)$$

انرژی درونی و آنتروپی ارتعاشی به عنوان کمیت های فزونور به صورت بیان می شوند:

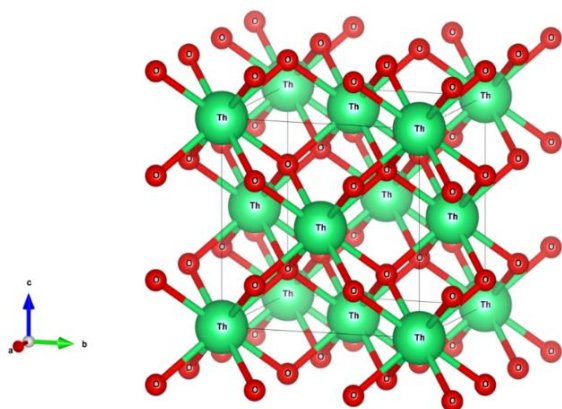
$$U = E_{sta} + K_{BT} \left[ \frac{9}{8} x_{DE} + D(x_{DE}) \right] + K_{BT} \sum_{j=1}^{3n-3} \left[ \frac{x_j}{2} + \frac{x_j}{1 - e^{-x_j}} \right], \quad (15)$$

$$S_{vib} = - \left( \frac{\partial F_{vib}^*}{\partial T} \right)_V = -3nK_B T \ln(1 - e^{-\theta_{DE}/T}) + 3nK_B T D(\theta_{DE}/T) + \sum_{j=1}^{3n-3} -K_B \ln(1 - e^{-X_j}) \frac{\omega_j}{2} \frac{1}{e^{(X_j)} - 1}, \quad (16)$$

برای توصیف اثرات ناهماهنگ بلور می توان از پارامتر گرونیسن استفاده کرد. نسبت گرونیسن گرمایی و اپتیکی به صورت زیر بیان می شوند:

$$\gamma_{th} = \frac{\gamma_S C_{v,ac} + \gamma_{op} C_{v,op}}{C_v}, \quad (17)$$

۱. Caorse



شکل ۱. سلول واحد قرار دادی با گروه فضایی ۲۲۵.

با روش مارزاری-واندربیلت<sup>۴</sup> انجام می‌شود و ماتریس‌های هامیلتونی به روش دیویدسون قطری‌سازی می‌شوند. توابع موج الکترونی با یک انرژی قطع  $180 \text{ Ry}$  بهینه شده‌اند و خطای مجاز در انرژی کل بین دو چرخه خودسازگار در حدود  $10^{-4} \text{ eV}$  بر اتم است. محاسبات دینامیک شبکه بر پایه نظریه اختلالی تابعی چگالی و رهیافت ثابت‌های نیروی بین اتمی به دست می‌آیند. به همین منظور یک شبکه  $3 \times 3 \times 3$  از فضای نقاط کاهش‌ناپذیر  $q$  در ناحیه اول بریلوئن جهت محاسبه ماتریس‌های دینامیکی انتخاب می‌شود.

#### ۴. نتایج و بحث

##### ۴.۱. خواص ساختاری دی‌اکسید توریم

ساختار یونی دی‌اکسید توریم مکعبی مرکز وجوه پر است. ساختار دی‌اکسید توریم در قالب سلول واحد قراردادی، در شکل ۱ قابل مشاهده است. همان‌طور که از شکل برمی‌آید، این مولکول از ترکیب چهار واحد فرمولی دی‌اکسید توریم ساخته شده که مجموعاً چهار اتم توریم و هشت اتم اکسیژن را تشکیل می‌دهد به گونه‌ای که هر اتم توریم با هشت اتم اکسیژن احاطه و هر اتم اکسیژن با چهار اتم توریم متصل شده‌اند و در

بسامدهای فونونی و ماتریس دینامیکی در هر نقطه  $q$  با درون‌یابی فوریه از فضای واقعی ثابت‌های نیروی بین اتمی محاسبه می‌شوند. چون دی‌اکسید توریم عایق است، ناحیه وسیعی از برهمکنش‌های کولنی (متناظر با میدان میکروسکوپی ناشی از جابه‌جایی‌های یونی) منجر به شکافت مدهای فعال فرو قرمز در نقطه  $\Gamma$  می‌شود. این اثر با محاسبه قسمت غیر تحلیلی ماتریس دینامیکی به دست می‌آید. در ناحیه طول موج‌های بلند ( $q \rightarrow 0$ ) ماتریس دینامیکی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$D_{ka,k'}^{na} = \frac{4\pi e^2}{V_0 \sqrt{m_k m_{k'}}} \frac{(Z_k^* \hat{q}) a(\hat{q}, Z_{k'}^*) \beta}{\hat{q}, \varepsilon \infty, \hat{q}}, \quad (24)$$

که در آن  $V_0$  حجم سلول واحد در حالت تعادل است،  $\varepsilon \infty$  و  $Z_k^*$  به ترتیب تانسور دی‌الکتریک بسامد بالا و تانسور بار موثر بورن اتم  $k$  است.

#### ۳. جزئیات محاسبات

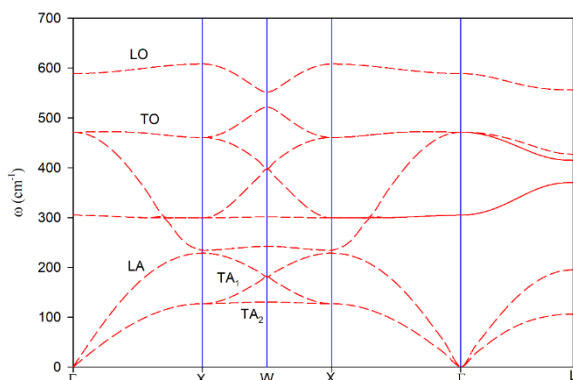
دی‌اکسید توریم دارای تقارن  $Fm \bar{3}m$  و گروه فضایی ۲۲۵، با سه اتم در سلول اولیه است. ساختار بلوری دی‌اکسید توریم از نوع مکعبی مرکز وجوه پر<sup>۱</sup> است که آرایش یونی به ساختار فلورایت تعلق دارد. اتم‌های توریم و اکسیژن به ترتیب در جایگاه‌های اتمی  $(0,0,0)$ ،  $(0,0,0)$ ،  $(0,0,0)$  و  $(0,0,0)$  قرار دارند. یون‌های توریم موقعیت‌های مرکز وجوه پر و یون‌های اکسیژن موقعیت‌های چهار گوشه<sup>۲</sup> را اشغال می‌کنند. محاسبات نظریه تابعی چگالی با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو [۲۰] و روش امواج تخت انجام می‌شود. برای در نظر گرفتن برهمکنش‌های الکترون-یون از شبه پتانسیل‌های فوق نرم با تابعیت تقریب شیب تعمیم یافته در فرمول بندی پردو-بورک-ارزنهف [۲۱] برای پتانسیل تبادل-همبستگی استفاده می‌شود. به منظور حل معادلات تک ذره کوهن-شم نمونه‌برداری از ناحیه اول بریلوئن به صورت یک شبکه  $12 \times 12 \times 12$  از فضای نقاط  $k$  با استفاده از روش مش‌بندی مونخورست پک<sup>۳</sup> [۲۲] و انتگرال‌گیری روی منطقه اول بریلوئن

۱. Face Centered Cubic

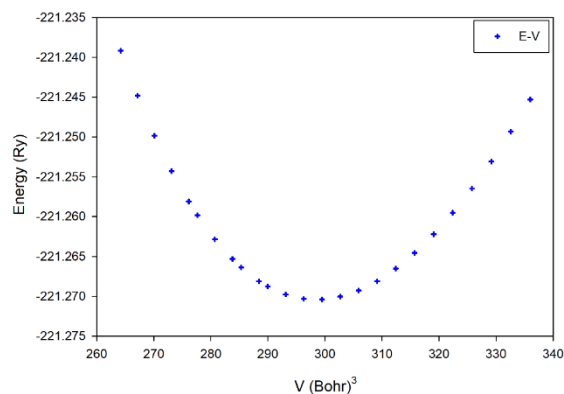
۲. Tetrahedral

۳. Monkhorst Pack

۴. Marzari-Vanderbilt



شکل ۳. پاشندگی فونونی دی اکسید توریم در دما و فشار صفر.



شکل ۴. نمودار انرژی کل بلور بر حسب حجم دی اکسید توریم.

جدول ۱. خواص ساختاری محاسبه شده شامل ثابت شبکه ( $ao$ )، مدول حجمی ( $B$ )، مشتق مرتبه اول مدول حجمی ( $B'$ ) با استفاده از برازش معادله حالت درجه سوم بریچ-مورناگون و مقایسه با کارهای نظری و تجربی دیگر.

$B'$	$B(\text{GPa})$	$ao(\text{Å})$	کارهای انجام شده
۳٫۹۶	۱۸۹٫۷	۵٫۶۱	کار حاضر
۵٫۴	۱۹۵	۵٫۵۹	کار تجربی
۴٫۵	۱۹۸	۵٫۶۱	کار نظری

مطلق محاسبه شده است. در این شکل تعداد ۶ شاخه نوری (اپتیکی) و ۳ شاخه صوتی (آکوستیکی) و در مجموع، ۹ شاخه فونونی نمایان است. آنچه نمودار نشان می‌دهد، مطابق سلول واحد اولیه است که ۳ اتم دارد. از ۶ شاخه اپتیکی قابل مشاهده، دو مد نوری طولی<sup>۱</sup> (LO) و چهار مد نوری عرضی<sup>۲</sup> (TO) هستند. بررسی منطقه اول بریلوئن نشان می‌دهد که بسامد فونونی موهومی در این ناحیه وجود ندارد. نتیجه آن که دی اکسید توریم در ساختار بلوری خود، از پایداری دینامیکی برخوردار است. نکته دیگر، عدم وجود شکاف بین شاخه‌های اپتیکی و شاخه‌های آکوستیکی است که نشان می‌دهد شرایط شبکه بلوری برای انتقال حرارت، مساعد و مطلوب است. رفتار شاخه‌های صوتی عرضی<sup>۳</sup> (TA) و صوتی طولی<sup>۴</sup> (LA) حول نقطه  $\Gamma$  به صورت خطی است و شاخه TA در مسیر  $\Gamma \rightarrow X$  تبهگنی دوگانه دارد. نظر به این که دی اکسید توریم از ترکیبات

نهایت یک چهار وجهی می‌سازند. منحنی معادله درجه سوم بریچ-مورناگون بر نمودار انرژی-حجم برازش شده و به کمک آن، ثابت شبکه بهینه شده  $ao(\text{Å})$ ، مدول حجمی ( $B$ ) و مشتق مدول حجمی نسبت به فشار ( $B'$ ) پیش بینی شده‌اند. نمودار انرژی-حجم بلور در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده و قیاس کمیت‌های حاصل با مطالعات نظری و تجربی دیگر [۲۳ و ۲۴]، در جدول ۱ گردآوری شده است. کمیت‌های درج شده، نمایانگر آن است که مقدار ارائه شده توسط روش شبه پتانسیل‌های فوق نرم، برای پارامتر تعادلی شبکه دی اکسید توریم، تقریباً ۰/۲۷ درصد بیشتر از مقدار تجربی است. علاوه بر این، مدول حجمی محاسبه شده با روش شبه پتانسیل‌های فوق نرم تقریباً ۲/۷۱ درصد و مشتق مرتبه اول مدول حدوداً ۲۶ درصد، کمتر از مقدار تجربی تخمین زده شده‌اند.

#### ۲.۴. پاشندگی فونونی دی اکسید توریم

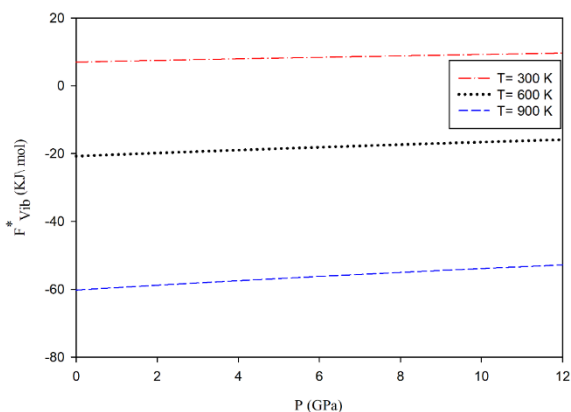
شکل ۳ پراکندگی فونونی دی اکسید توریم را در مسیرهای پرتقارن مختلف نشان می‌دهد که در فشار صفر و دمای صفر

۱. Longitudinal Optical

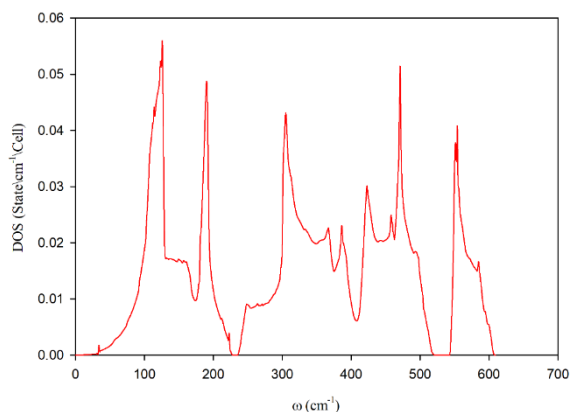
۲. Transversal Optical

۳. Transversal Acoustic

۴. Longitudinal Acoustic



شکل ۵. سهم ارتعاشی انرژی آزاد هلمهولتز بر حسب تغییرات فشار در بازه های دمایی مختلف.



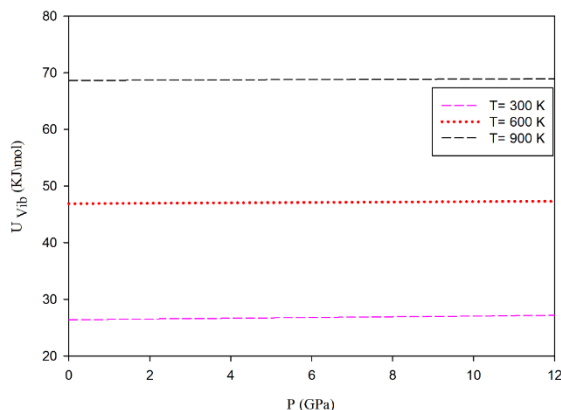
شکل ۴. چگالی حالت های فونونی دی اکسید توریم در فشار صفر گیگاپاسکال.

### ۳.۴. خواص ترمودینامیکی دی اکسید توریم

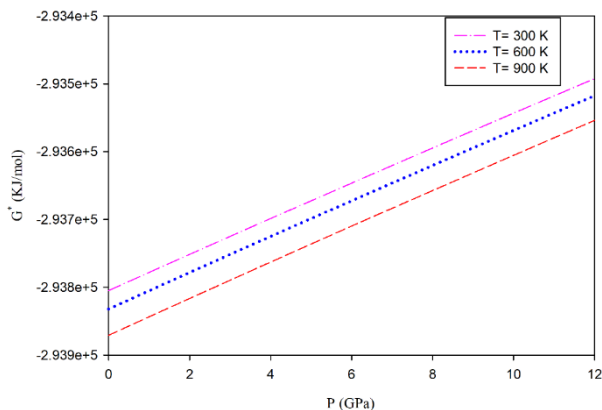
محاسبه بسامدهای اپتیکی در نقطه  $\Gamma$  و کمینه انرژی کل بلور برای پارامتر تعادلی شبکه، می تواند نقطه شروعی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی دی اکسید توریم تحت مدل شبه هماهنگ دبی-اینشتین باشد. تغییرات سهم ارتعاشی انرژی آزاد هلمهولتز ( $F_{vib}^* = F - E_{sta}$ ) بر حسب دما و فشار در شکل ۵ نشان داده شده است. می توان مشاهده کرد که  $F_{vib}^*$  در یک فشار ثابت با افزایش دما به شدت کاهش پیدا می کند در حالی که در یک دمای ثابت با افزایش فشار، افزایش می یابد. کاهش انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی ( $F_{vib}^* = U_{vib} - TS$ ) ناشی از بزرگ تر شدن سهم  $-TS$  با افزایش دما است. هرچه قدر سهم ارتعاشی انرژی آزاد هلمهولتز به سمت مقادیر منفی میل کند ساختار بلوری پایداری بیشتری دارد. افزایش فشار باعث افزایش دمای دبی و کاهش سهم  $-TS$  می شود، بنابراین  $F_{vib}^*$  افزایش می یابد. حساسیت  $F_{vib}^*$  به فشار در دماهای بالاتر بیشتر است؛ زیرا مدل شبه هماهنگ دبی-اینشتین اتم ها را به صورت نوسانگرهایی که حول نقطه تعادل نوسان می کنند در نظر می گیرد. دامنه نوسان در دماهای پایین کوچک است و افزایش فشار تأثیر چندانی روی انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی ندارد، در حالی که در دماهای بالا دامنه نوسان بیشتر می شود و افزایش فشار اثرات برجسته ای را روی  $F_{vib}^*$  می گذارد، زیرا در دماهای بالا اثرات هماهنگ به اثرات ناهماهنگ تبدیل می شوند.

یونی تشکیل شده، از شکل ۲ می توان نتیجه گرفت که در واقع، بار مؤثر بورن ( $Z^*$ ) عامل شکاف شاخه های نوری طولی-عرضی (LO-TO) در مرکز منطقه بریلئون (نقطه  $\Gamma$ ) است.

بار مؤثر بورن از طریق ارزیابی تغییر مکان های اتمی محاسبه می شود، بنابراین قطبش الکترونی هم به سبب همین جابه جایی اتمی به وجود می آید. شکل  $Z^*$  با تعیین نوع تقارن جایگاه اتمی مشخص می شود. بررسی ساختار فلورایت دی اکسید توریم نشان می دهد، تانسورهای بار مؤثر برای  $\text{O}$  و  $\text{Th}$  همسانگرد هستند که به ترتیب در موقعیت های وایکوف  $4a$  و  $8c$  قرار دارند. مقدار بار مؤثر بورن برای توریم،  $Z_{Th}^* = 5.43$  و برای اکسیژن  $Z_O^* = -2.715$  تخمین زده شده و تانسور دی الکتریک ( $\epsilon$ ) برابر  $4.83$  به دست آمده است. ارزیابی ها حاکی از آن است که یک فاصله بسامدی برابر با  $118 \text{ cm}^{-1}$  بین LO-TO وجود دارد. شکل ۴ چگالی حالت های فونونی حاصل را نمایش می دهد. بررسی شکل نشان می دهد که دو ناحیه برای چگالی حالت های ارتعاشی دی اکسید توریم قابل شناسایی است که عبارتند از: مدهای اپتیکی و مدهای آکوستیکی. تحلیل مدهای ارتعاشی، وزن بیشتری را برای اتم توریم نسبت به اتم اکسیژن نشان می دهد. در نتیجه ارتعاشات اتم های توریم بیشتر در ناحیه  $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (عمدتاً ارتعاشات آکوستیکی) و ارتعاشات اتم های اکسیژن بیشتر در ناحیه  $600 - 200 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات اپتیکی) دیده می شوند. از طرف دیگر بین شاخه های آکوستیکی و اپتیکی فاصله بسامدی وجود ندارد.



شکل ۷. انرژی درونی ارتعاشی بر حسب تغییرات فشار در ۳ بازه دمایی مختلف.



شکل ۶. تغییرات انرژی آزاد گیبس به صورت تابعی از فشار و دما.

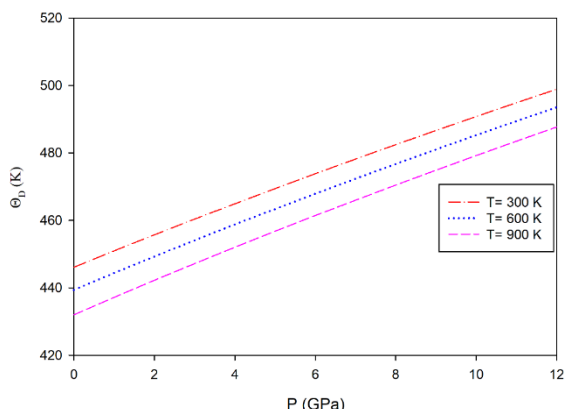
حجم سلول واحد اولیه افزایش می‌یابد و سختی ماده کاهش پیدا می‌کند. از طرف دیگر مدول حجمی بی دررو با افزایش فشار در همه دماهای مورد نظر، افزایش می‌یابد. افزایش فشار سبب کاهش حجم سلول واحد می‌شود و سختی ماده در برابر فشرده‌سازی افزایش می‌یابد.

به منظور محاسبه برخی از کمیت‌های ترمودینامیکی از جمله ظرفیت گرمایی ویژه مولی در حجم ثابت و آنتروپی تحت مدل شبه هماهنگ دمای-اینشتین، ابتدا باید دمای دمای را به دست آورد. در واقع دمای دمای در ایجاد یک پل ارتباطی میان مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتوم نقش مهمی را بازی می‌کند. دمای دمای، بیشینه دمایی است که یک ماده می‌تواند بیشینه بسامد ارتعاشی داشته باشد و همچنین رابطه نزدیکی با قدرت طول پیوندهای یونی و سرعت صوت در داخل بلور دارد (روابط (۸ و ۹) را نگاه کنید). با توجه به رابطه (۹)، دمای دمای با ریشه مربعی مدول حجمی آدیباتیک ( $B_s$ ) متناسب است.  $B_s$  معرف سختی ماده است. بنابراین دمای دمای را می‌توان معیاری از سختی در نظر گرفت که معروف به سختی دمای است. سختی دمای را می‌توان به عنوان مقاومت ماده در برابر برانگیختگی‌های فونونی شامل شاخه‌های اپتیکی تعریف کرد. همچنین در دماهای پایین‌تر از  $\theta_D$ ، اثرات کوانتومی و هماهنگ نقش مهمی را در بررسی خواص ترمودینامیکی دارند، در حالی که در دماهای بالاتر از  $\theta_D$ ، اثرات ناهماهنگ ظاهر

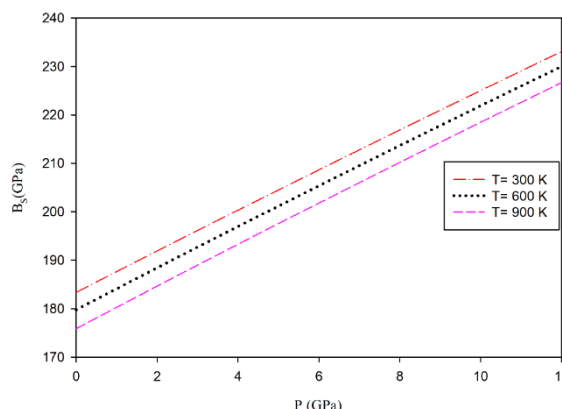
وابستگی دمایی و فشار انرژی آزاد گیبس تحت مدل شبه هماهنگ دمای - اینشتین در شکل ۶ نمایش داده شده است. واضح است که  $G^*$  با افزایش دما در یک فشار ثابت، کاهش می‌یابد در حالی که در یک دمای ثابت با افزایش فشار، افزایش پیدا می‌کند. دلیل کاهش و افزایش  $G^*$  با افزایش دما و فشار این است که انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی با افزایش دما و فشار به ترتیب کاهش و افزایش پیدا می‌کند. شکل ۷ انرژی درونی ارتعاشی دی اکسید توریم را بر حسب تغییرات فشار و دما نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که  $U_{vib}$  با افزایش فشار در یک دمای ثابت به صورت ناچیز افزایش می‌یابد در حالی که با افزایش دما در یک فشار معین به شدت افزایش پیدا می‌کند.

خواص ترموفیزیکی جامدات به ساختار میکروسکوپی که وابسته به دما و فشار است، بستگی دارد. از طرف دیگر می‌توان با محاسبه ثابت‌های الاستیک پاسخ ماده را به اعمال فشار و نیروی خارجی بررسی کرد. بنابراین محاسبه ضرایب الاستیک منجر به محاسبه فشار کوشی، ضریب ناهمسانگردی می‌شود. همچنین می‌توان اطلاعات مهمی را در مورد خواص مکانیکی به دست آورد. یکی از کمیت‌های مهم خواص مکانیکی، مدول حجمی بی دررو ( $B_s$ ) است که بر حسب تغییرات دما و فشار در شکل ۸ نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که مدول حجمی بی دررو ( $B_s$ ) با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش می‌یابد. افزایش دما سبب دور شدن اتم‌ها از یکدیگر می‌شود و





شکل ۹. دمای دمای محاسبه شده بر حسب تغییرات فشار و دما.



شکل ۸. مدول حجمی بی دررو بر حسب تغییرات دما و فشار.

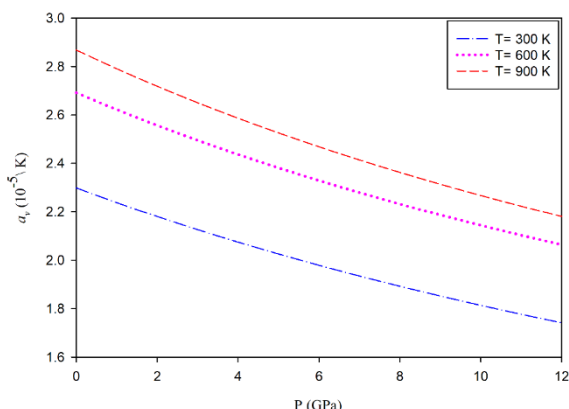
تمام دماهای مورد نظر آهسته کاهش می‌یابد. کاهش  $S_{vib}$  بیانگر کاهش بی‌نظمی و پهن شدگی انرژی است. می‌توان مشاهده کرد که فشار اثرات ضعیف‌تری نسبت به دما روی آنتروپی ارتعاشی دارد. انبساط گرمایی را می‌توان یکی از پارامترهای مهم برای ارزیابی تنش گرمایی سوخت‌های هسته‌ای در نظر گرفت. ضریب انبساط گرمایی حجمی  $\alpha_V$  چگونگی تغییر اندازه یک جسم با توجه به دما را نشان می‌دهد. شکل ۱۱ وابستگی فشار ضریب انبساط گرمایی حجمی را در چند بازه دمایی نشان می‌دهد. واضح است که  $\alpha_V$  در یک دمای ثابت، با افزایش فشار به صورت نمایی کاهش پیدا می‌کند. کاهش  $\alpha_V$  بیانگر افزایش انرژی پیوندی است. کاهش  $\alpha_V$  در فشارهای بالا ( $P \geq 8 \text{ GPa}$ ) برای تمام دماهای مورد نظر، آهسته‌تر می‌شود. همچنین  $\alpha_V$  با افزایش دما در یک فشار ثابت افزایش می‌یابد که بیانگر افزایش انتقال حرارت در شبکه بلوری است. اثرات دما روی  $\alpha_V$  در فشارهای پایین نسبت به فشارهای بالا بیشتر است. از طرف دیگر اثرات فشار روی  $\alpha_V$  در دماهای پایین، کوچک و با افزایش دما، افزایش پیدا می‌کند.

برای توصیف اثرات ناهماهنگ جامدات در دما و فشار بالا، می‌توان از پارامتر گرونیسن<sup>۱</sup> استفاده کرد. در حقیقت پارامتر گرونیسن، خواص ارتعاشی شبکه به دلیل تغییر در حجم آن را توضیح می‌دهد. همچنین اثرات تغییرات دمایی را روی دینامیک شبکه می‌تواند توصیف کند. تغییرات دمایی را می‌توان با محاسبه پارامتر گرونیسن در یک فرایند بی‌دررو برگشت‌پذیر

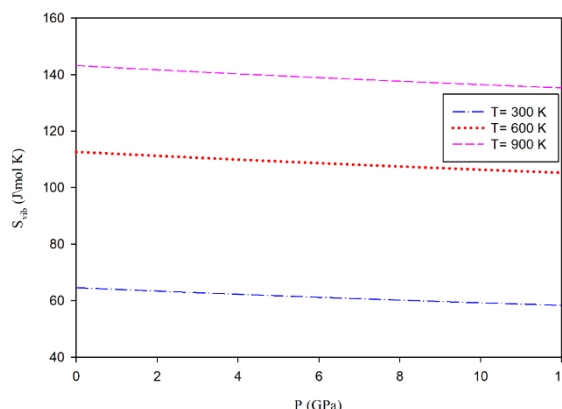
می‌شوند و اثرات کوانتومی نادیده گرفته می‌شوند. محاسبات فونونی از تقریب هماهنگ استفاده می‌کند (که در آن اثرات ناهماهنگ در نظر گرفته نمی‌شوند)، اما مدل شبه هماهنگ دمای اینشتین اثرات هماهنگ و ناهماهنگ را در نظر می‌گیرد. شکل ۹ دمای دمای  $(\theta_D)$  را تحت مدل شبه هماهنگ دمای- اینشتین در دماهای مختلف بر حسب فشار نشان می‌دهد. شکل ۹ نشان می‌دهد که  $\theta_D$  با افزایش دما در یک فشار ثابت، کاهش می‌یابد.  $\theta_D$  متناسب با سرعت صوت در داخل بلور است. افزایش دما سبب افزایش حجم و دور شدن اتم‌ها از یکدیگر می‌شود بنابراین سرعت صوت متوسط کاهش پیدا می‌کند. از طرف دیگر مشاهده می‌شود که دمای دمای با افزایش فشار در یک دمای ثابت افزایش می‌یابد. افزایش فشار سبب نزدیک شدن اتم‌ها در سلول واحد اولیه می‌شود، بنابراین سرعت صوت متوسط افزایش می‌یابد.  $\theta_D$  معیاری از قدرت پیوندهای یونی می‌باشد. دمای دمای بزرگ تر نشان دهنده قوی‌تر بودن پیوند یونی میان اتم توریم و اکسیژن است.

آنتروپی یکی از کمیت‌های مهم در فیزیک آماری است. آنتروپی به مقدار ماده بستگی دارد و بی‌نظمی سامانه را اندازه‌گیری می‌کند. همچنین می‌توان آنتروپی را معیاری برای اندازه‌گیری فرایند رسیدن به تعادل ترمودینامیکی در نظر گرفت. آنتروپی ارتعاشی بر حسب تغییرات فشار در دماهای مختلف در شکل ۱۰ نشان داده شده است.  $S_{vib}$  با افزایش دما در یک فشار ثابت به شدت افزایش می‌یابد. افزایش آنتروپی سبب افزایش ارتعاش در صفحات بلوری می‌شود.  $S_{vib}$  با افزایش فشار در

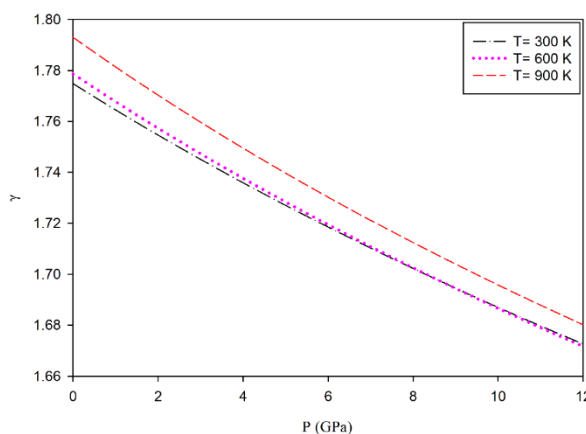
۱. Gruneisen Parameter



شکل ۱۱. تغییرات ضریب انبساط گرمایی حجمی به صورت تابعی از فشار در ۳ بازه دمایی مختلف.



شکل ۱۰. تغییرات آنتروپی ارتعاشی بر حسب تغییرات فشار در دماهای مختلف.



شکل ۱۲. پارامتر گرونیسن محاسبه شده برای دی اکسید توریم بر حسب تغییرات دما و فشار.

دینامیک شبکه باشد. پارامتر گرونیسن یک عدد مثبت و کوچک است که نشان دهنده قوی بودن پیوند یونی بین اکسیژن و توریم است.

### ۵. نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی، طیف ارتعاشی و خواص ترمودینامیکی دی اکسید توریم توسط کد شبیه‌ساز کوانتوم مورد مطالعه قرار گرفت. از مدل شبه هماهنگ دبای- اینشتین به منظور محاسبه خواص ترمودینامیکی استفاده شده است. مقایسه پارامتر تعادلی شبکه، مدول حجمی و مشتق اول مدول حجمی محاسبه شده با کارهای نظری و تجربی دیگر، بیانگر صحت و دقت محاسبات ارائه شده است. محاسبات فونونی نشان دادند

بررسی کرد. تا کنون پارامتر گرونیسن تحت دما و فشار بالا برای دی اکسید توریم محاسبه نشده است. در این کار، برای اولین بار پارامتر گرونیسن تحت مدل شبه هماهنگ دبای- اینشتین در دماها و فشارهای مختلف محاسبه و ارائه شده است. تغییرات پارامتر گرونیسن به صورت تابعی از فشار در دماهای مختلف در شکل ۱۲ نشان داده شده است.  $\gamma$  با افزایش دما در یک فشار ثابت، افزایش می‌یابد در حالی که  $\gamma$  با افزایش فشار برای تمام دماها کاهش پیدا می‌کند که نشان می‌دهد نیروی بازگرداننده روی اتمی که از جایگاه تعادلی خود جابه‌جا شده است، به صورت غیر خطی رفتار می‌کند. کاهش پارامتر گرونیسن به اثر اعمال فشار، تغییرات بسامدهای فونونی را با تغییرات حجم سلول واحد نشان می‌دهد. همچنین افزایش پارامتر گرونیسن در اثر افزایش دما، می‌تواند نتیجه تغییر

دمای دبای بیانگر افزایش سختی بلور و سرعت صوت متوسط بود. ضریب انبساط گرمایی حجمی با افزایش فشار در یک دمای ثابت به صورت نمایی کاهش می‌یافت.  $a_v$  با افزایش دما در یک فشار ثابت، افزایش می‌یافت که بیانگر افزایش انتقال حرارت در شبکه بلوری بود. پارامتر گرونیسن با افزایش فشار برای تمام دماهای مورد نظر کاهش پیدا می‌کرد و با افزایش دما در یک فشار ثابت افزایش می‌یافت.

که ۳ شاخه آکوستیکی صوتی در نزدیکی نقطه  $\Gamma$  رفتار خطی دارند و عدم مشاهده بسامد منفی حاکی از پایداری دینامیکی ساختار بلوری است. بار مؤثر بورن برای  $\text{Th}$  و  $\text{O}$  به ترتیب برابر  $Z_{\text{O}}^* = -2.715$ ،  $Z_{\text{Th}}^* = 5.43$  به دست آمد. مشاهده شد که دمای دبای دی الکتریک ( $\epsilon$ ) به  $4.83$  افزایش یافت و با افزایش فشار در یک دمای ثابت افزایش پیدا می‌کرد.

## مراجع

1. A Resnick, K Mitchell, J Park, E B Farfán and T Yee, *Nuclear Engineering and Technology* **5** (2019) 1398.
2. M Saoudi, D Staicu, J Mouris, A Bergeron, H Hamilton, M Naji, D Freis, and M Cologna, *J. Nucl. Mater.* (2018) 381.
3. J S Herring, P E MacDonald, K D Weaver and C Kullberg, *Nucl. Eng. Des.* **1** (2001) 65.
4. H Nakamura and M Machida, *J. Nucl. Mater.* (2019) 45.
5. J Park, E B Farfán and C Enriquez, *Nuclear Engineering and Technology* **5** (2018) 731.
6. S Parker, J White, P Hosemann and A Nelson, *J. Nucl. Mater.* (2019) 151760.
7. B Dorado, B Amadon, M Freyss and M Bertolus, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **23** (2009) 235125.
8. L Petit, A Svane, Z Szotek, W M Temmerman and G M Stocks, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **4** (2010) 045108.
9. J Fink, *J. Nucl. Mater.* **1** (2000) 1.
10. J J Carbajo, G L Yoder, SG Popov and V K Ivanov, *J. Nucl. Mater.* **3** (2001) 181.
11. M Lung and O Gremm, *Nucl. Eng. Des.* **2** (1998) 133.
12. D Olander, *J. Nucl. Mater.* **1** (2009) 1.
13. M Todosow, A Galperin, S Herring, M Kazimi, T Downar, and A Morozov, *Nucl. Technol.* **2** (2005) 168.
14. N Richard, S Bernard, Jollet and M Torrent, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **23** (2002) 235112.
15. R Atta-Fynn and A K Ray, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **11** (2007) 115101.
16. I S Lim and GE Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **460** (2008) 137.
17. I Shein, K Shein and A Ivanovskii, *Tech. Phys. Lett.* **2** (2007) 128.
18. A Otero-de-la-Roza, D Abbasi-Pérez and V Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **10** (2011) 2232.
19. X Gonze and C Lee, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **16** (1997) 10355.
20. S Baroni, S De Gironcoli, A Dal Corso and P Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **2** (2001) 515.
21. J P Perdew, K Burke and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1997) 1396.
22. H J Monkhorst and J D Pack, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **12** (1976) 5188.
23. J S Olsen, L Gerward, V Kanchana and G Vaitheeswaran, *J. Alloys Compd.* **1-2** (2004) 37.
24. V Kanchana, G Vaitheeswaran, A Svane and A Delin, *J. Phys.: Condens. Matter.* **42** (2006) 9615.