



مطالعه خواص ساختاری، دینامیکی و حرارتی سوخت هسته‌ای مونونیتريد توریم با استفاده از محاسبات اصول اولیه

محمد حسین صحافی، امید اخوان*

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی: ۹۱۶۱-۱۱۱۵۵، تهران - ایران

*Email: oakhavan@sharif.edu

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۷/۳۰ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۱/۱۴

چکیده

در این مقاله، خواص ارتعاشی، ترموفیزیکی و ساختاری ترکیب نیتريد توریم با استفاده از نظریه تابعی چگالی در چارچوب محاسبات اصول اولیه مورد بررسی قرار گرفتند. خواص ساختاری شامل ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مرتبه اول مدول حجمی محاسبه و با داده‌های تجربی موجود مقایسه می‌شوند که همخوانی رضایت‌بخشی مشاهده می‌گردد. نمودارهای طیف فونونی و چگالی حالت‌های ارتعاشی در امتداد مسیرهای پرتقارن به وسیله نظریه اختلالی تابعی چگالی محاسبه می‌شوند. تحلیل منحنی پاشندگی فونونی نشان می‌دهد که هیچ بسامد موهومی یافت نمی‌شود که بیان می‌کند ساختار بلوری در تعادل دینامیکی است. هم‌چنین، مشاهده می‌شود که یک گپ فونونی در فاصله $154-300 \text{ cm}^{-1}$ برای این ترکیب وجود دارد. خواص ترمودینامیکی شامل دمای دمای، ضریب انبساط گرمایی، آنتروپی، مدول حجمی هم‌دما و ظرفیت گرمایی ویژه ارتعاشی توسط مدل شبه هماهنگ دمای تحت دما و فشار بالا ارزیابی می‌شوند. نتایج نشان می‌دهند که حجم سامانه در یک دمای ثابت با افزایش فشار کاهش می‌یابد در حالی که برای تمام فشارها، هنگامی که دما افزایش پیدا می‌کند، افزایش می‌یابد. ضریب انبساط گرمایی، با افزایش دما در یک فشار ثابت، افزایش پیدا می‌کند که بیانگر افزایش انتقال حرارت در شبکه بلوری است.

کلیدواژه‌ها: رآکتور هسته‌ای، سوخت توریمی، نظریه تابعی چگالی، خواص ترمودینامیکی، پاشندگی فونونی

Study on Structural, Dynamical, and Thermal Properties of Nuclear Fuel Thorium Mononitride Using First-Principles Calculations

M.H. Sahafi, O. Akhavan*

Department of Physics, Sharif University of Technology, P.O.Box: 11155-9161, Tehran - Iran

Research Article

Received 22.10.2022, Accepted 3.4.2023

Abstract

This paper explores the vibrational, thermophysical, and structural properties of thorium nitride using density functional theory. An agreement is observed between the calculated and experimental properties of the lattice constant and bulk modulus. In the density functional perturbation theory, diagrams of phonon spectrums and vibrational densities of states along high symmetry paths are calculated. Based on the phonon dispersion diagram, no imaginary frequencies are found, indicating that the crystalline structure is dynamically stable. The compound also exhibits a phonon gap in the range $154-300 \text{ cm}^{-1}$. Under high temperature and pressure, quasi-harmonic Debye models are used to evaluate thermodynamic properties such as Debye temperature, thermal expansion coefficient, entropy isothermal bulk modulus, and vibrational specific heat capacity. As the temperature increases, the volume of the system at a constant pressure decreases, while it increases for all pressures at a constant temperature. As temperature increases at a constant pressure, the coefficient of thermal expansion increases, indicating that the crystalline lattice is transferring more heat.

Keywords: Nuclear reactor, Thorium based-fuel, Density functional theory, Thermodynamic properties, Phonon dispersion



۱. مقدمه

نیتريدیهای اکتینید^۱ در ارتباط با کاربردهای بالقوه‌شان در رآکتورهای نسل چهارم، به طور گسترده در آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱]. این رآکتورها نگرانی‌هایی را در مورد موضوع برق هسته‌ای ایجاد می‌کنند. استفاده مؤثر از برق هسته‌ای مستلزم پیشرفت مداوم در فن‌آوری هسته‌ای، به ویژه در رابطه با ایمنی و کارایی می‌باشد [۲]. امروزه، به جز سوخت‌های مبتنی بر اکسید، سوخت‌های نیتريدی به دلیل داشتن خواص ترموفیزیکی برتر از قبیل نقطه ذوب بالا، رسانندگی گرمایی بالا، چگالی بالا و هم‌چنین سازگاری مناسب با خنک‌کننده^۲ (سدیم مایع) به عنوان مواد جایگزین، با سایر سوخت‌های اکسیدی رقابت می‌کنند [۳، ۴]. از آنجایی که چگالی سوخت‌های نیتريدی بالا است، نوترون کم‌تری را جذب می‌کنند، از این‌رو، پسماندهای آن‌ها پرتوزایی کم‌تری دارند و می‌توان آن‌ها را در دراز مدت نگهداری کرد. در مورد امکان باز فرآوری آن‌ها، به نظر می‌رسد، نیتريدیهای اکتینید گزینه مناسبی نسبت به سوخت‌های فلزی و اکسیدی باشند. به منظور درک بهتر رفتار این مواد تحت تابش، توصیف دقیق ساختار الکترونی، خواص گرمایی و ارتعاشی آن‌ها توسط محاسبات اصول اولیه^۳ ضروری است [۵]. با توجه به استفاده صنعتی از مونونیتريدیهای اکتینید به عنوان مواد سوختی پیشرفته، دانستن خواص حرارتی آن‌ها برای مدل‌سازی رفتار سوخت در دماهای بالا بسیار مهم است.

اخیراً، مطالعاتی بر روی توریم و ترکیباتش انجام شده است. برای مثال: ودود و همکاران [۶] با استفاده از طیف‌سنج زمان پرواز نوترونی، خواص نوری، ساختاری و دینامیکی را برای ترکیبات توریمی و اورانیمی مورد مطالعه قرار دادند. خواص ساختاری، الکترونی، نوری و ترمودینامیکی دی سولفید توریم با استفاده از کد محاسباتی کستپ^۴ و نظریه تابعی چگالی^۵ توسط خلیل و همکاران [۷] بررسی شدند. شین و همکاران [۸] با به کارگیری روش موج تخت بهبود یافته خطی تمام پتانسیلی خواص مکانیکی، الکترونی و کشسانی پنکتیدهای توریمی با ساختار مکعبی را تحت شرایط تعادل محاسبه کردند. با استفاده از محاسبات اصول اولیه و رهیافت شبه پتانسیل‌های موج تخت با تابعیت تقریب شیب تعمیم یافته و تقریب چگالی موضعی به همراه پتانسیل هابارد، خواص ساختاری، مغناطیسی و ترموالکتریک شامل ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی و فاکتور

قدرت برای مونو پنکتیدهای توریمی توسط صدیق و همکاران [۹] مورد بررسی قرار گرفته‌اند. یان و همکاران [۱۰] تغییرات ضرایب کشسان، سطح فرمی، چگالی حالت‌های الکترونی و پاشندگی فونونی را تحت فشارهای مختلف برای مونو کاربید توریم ارزیابی کردند. آن‌ها دریافتند که با افزایش فشار ضرایب کشسان و بسامدهای ارتعاشی افزایش پیدا می‌کنند. اثر آلابیدگی اورانیم بر ترکیب دی اکسید توریم با استفاده از روش ابتدا به ساکن^۶ و نظریه تابعی چگالی توسط شیلدرز و همکاران [۱۱] گزارش شده است. آن‌ها به افزایش ماهیت کوالانسی پیوندها در بلور ThO_2 به دلیل افزایش ناخالصی (اتم‌های اورانیم) پی بردند. رفتار ترمودینامیکی شبکه شامل ظرفیت گرمایی ویژه، رسانندگی گرمایی و پارامتر گرونیسن^۷ ThO_2 به وسیله ترکیب نظریه تابعی چگالی با معادله ترابرد بولترمن توسط لیو و همکاران [۱۲] ارزیابی شدند. به هر حال، خواص دینامیکی و گرمایی نیتريدی توریم تحت فشار و دمای بالا به عنوان یک سوخت بالقوه در رآکتورهای پیشرفته نه به صورت تجربی و نه نظری در جزئیات مورد بررسی قرار نگرفته است. از این‌رو، کمبود این داده‌ها موجب ترغیب ما به انجام این پژوهش شده است.

هدف این کار محاسبه خواص ترموفیزیکی، کشسانی و ارتعاشی نیتريدی توریم با استفاده از محاسبات اصول اولیه و نظریه اختلالی تابعی چگالی به صورت سیستماتیک است. هم‌چنین اثر دما و فشار روی کمیت‌های ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. برای این منظور، جزئیات محاسبات مانند کد محاسباتی و شبه پتانسیل‌ها در بخش ۲ توضیح داده می‌شوند. روش‌های نظری جهت محاسبه خواص گرمایی در بخش ۳ ارائه می‌گردند. بخش ۴، به تحلیل نتایج و بحث در مورد آن‌ها می‌پردازد و در نهایت، نتیجه‌گیری در بخش ۵ بیان می‌شود.

۲. جزئیات محاسبات

محاسبات ابتدا به ساکن با استفاده از نظریه تابعی چگالی، که در بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو [۱۳] پیاده‌سازی شده است، انجام می‌شود. از شبه پتانسیل‌های اندازه-پایسته با تابعیت تبدلی-همبستگی تقریب شیب تعمیم یافته در چارچوب پردو-بورک-ارنزهوف [۱۴] برای توریم و نیتروژن استفاده می‌گردد. آرایش $6d^1 5f^1 6p^6 7s^2$ و $2p^2$ به ترتیب برای توریم و نیتروژن به عنوان الکترون‌های ظرفیت رفتار می‌کنند. انرژی قطع توابع موج و پهنای گاوسی به ترتیب 250 Ry و 0.105 Ry

1. Actinide Nitrides
2. Coolant
3. First-Principles Calculations
4. CASTEP Code
5. Density Functional Theory

6. Ab Initio Approach
7. Gruneisen Parameter



که در آن \hbar ثابت پلانک کاهش یافته، M جرم مولکولی سلول واحد، B_s مدول حجمی آدیباتیک است. همچنین، تابع $f(\sigma)$ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2+1+\sigma}{3-1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1+1+\sigma}{3-1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (4)$$

که در آن σ نسبت پواسون است و برای جامدات کوشی برابر ۰/۲۵ در نظر گرفته می‌شود.

انرژی گیبس غیرتعادلی را که تابعی از دما، فشار و حجم است می‌توان کمینه کرد:

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (5)$$

حل معادله بالا می‌تواند کلیدی برای به دست آوردن کمیت‌های ترمودینامیکی شامل مدول حجمی هم‌دما (B_T)، آنتروپی ارتعاشی (S_{vib})، ظرفیت گرمایی ارتعاشی (C_{vib}) ضریب انبساط گرمایی حجمی (α_v) و پارامتر گرونیسن (γ)، که به صورت زیر به دست می‌آیند باشد:

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad (6)$$

$$S_{vib} = nk [\epsilon D(\Theta/T) - 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T})]. \quad (7)$$

$$C_{v, vib} = 3nk \left[\epsilon D(\Theta/T) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right] \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_{v, vib}}{B_T V} \quad (9)$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V} \quad (10)$$

۳.۲ ضرایب کشسان

برای مواد پلی‌کریستال با ساختار مکعبی، سه ضریب کشسان مستقل C_{11} ، C_{12} و C_{44} وجود دارد. ضرایب کشسان با استفاده از روش تنش - کرنش [۲۰] محاسبه می‌شوند. در این روش، با اعمال یک کرنش کوچک بر ساختار کریستالی که موجب اختلال در آن می‌شود، تنش که تمایل به بازگشت آن به تعادل دارد به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\sigma_i = \sum_{il} C_{i,l} \epsilon_l, \quad (11)$$

به منظور رسیدن به همگرایی مطلوب انتخاب می‌شوند. معیار آستانه برای نیروها و انرژی جهت دست‌یابی به همگرایی مطلوب به ترتیب 10^{-4} Ry/bohr و 10^{-5} Ry تنظیم می‌گردند. با انتخاب این پارامترها، تِلرانس همگرایی انرژی بین حلقه‌های خودسازگار در حدود 10^{-6} eV/atom می‌شود. منطقه اول بریلونن به صورت یک مش‌بندی (k-Points) $20 \times 20 \times 20$ با استفاده از روش مونخورست - پک [۱۵] نمونه‌برداری می‌شود. از طرح مارزاری - واندریبلت [۱۶] جهت انتگرال‌گیری کل منطقه بریلونن استفاده می‌شود. بهینه‌سازی ساختاری هندسی برای کمینه کردن نیروهای هلمان - فیمن به وسیله دینامیک شبکه در چارچوب برویدن - فلچر - گولدفرب - شانو [۱۷] انجام می‌شود. واهلش اتم‌ها تا زمانی که نیرو و تنش وارد بر یون‌ها به ترتیب کم‌تر از 0.1 eV/Å و 0.02 GPa شوند ادامه پیدا می‌کند. محاسبات فونونی با استفاده از نظریه اختلالی تابعی چگالی [۱۸] انجام می‌شود و ثابت‌های نیروی بین اتمی و ماتریس‌های دینامیکی در یک شبکه $4 \times 4 \times 4$ از نقاط کاهش ناپذیر (q-points) در فضای وارون^۱ به دست می‌آیند.

۳. روش‌های نظری

۱.۳ خواص گرمایی

از مدل شبه هماهنگ دمای^۲ جهت ارزیابی خواص گرمایی در فشار و دمای بالا استفاده می‌شود. در این روش، انرژی گیبس غیرتعادلی به صورت زیر بیان می‌شود [۱۹]:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (1)$$

که در آن $E(V)$ معرف انرژی استاتیک، P فشار هیدرواستاتیک، V حجم سلول واحد و A_{vib} انرژی آزاد هلمهولتز است که به صورت تابعی از دمای دمای (θ_D) تعریف می‌شود:

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta_D}{T} + 3 \ln \left[1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right] - D \left[\frac{\theta_D}{T} \right] \right] \quad (2)$$

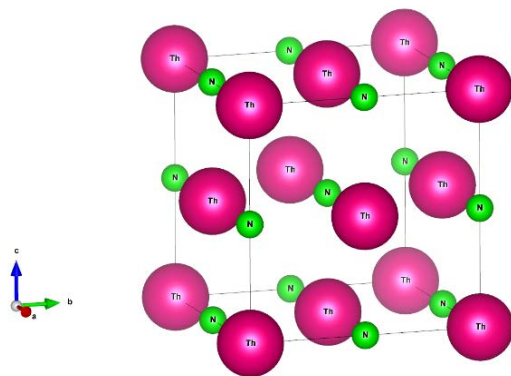
که در آن n تعداد اتم‌ها در سلول واحد اولیه، K_B ثابت بولتزمن و $D(\theta_D/T)$ انتگرال دمای است. دمای دمای برای مواد همسانگرد به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/3} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (3)$$

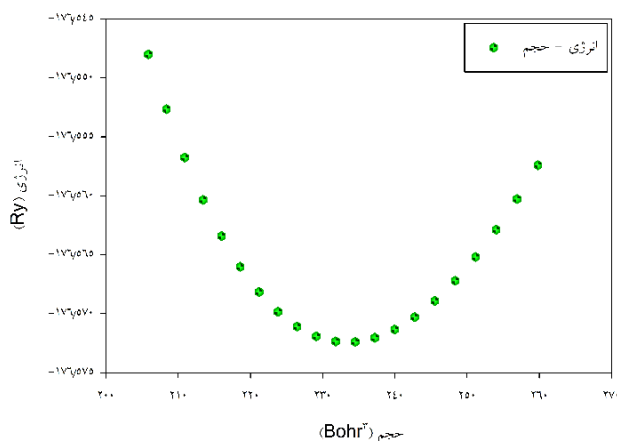
1. Reciprocal Space
2. Quasiharmonic Debye Model



آمده در حدود ۰/۱۹٪ بیشتر از مقدار تجربی است، که نشان‌دهنده قابل اطمینان بودن محاسبات این مقاله است. ضرایب کشسان پارامترهای حیاتی هستند که میزان مقاومت بلور را در برابر فشار خارجی اعمال شده بیان می‌کنند. بنابراین، اگر بعد از ناپدید شدن اثر نیروهای مختل‌کننده، شکل بلور به حالت ابتدایی برگشت، ماده خاصیت ارتجاعی دارد در غیر این صورت غیرکشسان است. از طرف دیگر، ویژگی‌های پیوندی، انتشار امواج صوتی، پایداری مکانیکی و چکش خواری به وسیله ضرایب کشسان مورد بررسی قرار می‌گیرند. در جدول ۱، ضرایب کشسان مرتبه دوم محاسبه شده تحت شرایط تعادل لیست می‌شوند. تمام ضرایب کشسان مثبت هستند و مجموعه روابط مکانیکی در تعادل قرار دارد.



شکل ۱. سلول واحد قراردادی برای مونونیتريد توریوم در فاز مکعبی.



شکل ۲. روند تغییرات انرژی کل بر حسب حجم سلول واحد.

که ϵ و σ به ترتیب مؤلفه کرنش و تنش هستند. این معادله همان قانون هوک است که نیروهای لازم را برای کوچک یا بزرگ کردن اندازه ماده توصیف می‌کند. به منظور مختل کردن شبکه بلوری در امتداد صفحات XZ ، YZ و XY از یک مجموعه 3×3 تانسور کرنش با مؤلفه‌های ± 0.0025 و ± 0.0075 استفاده می‌شود. با برازش خطی تنش برحسب کرنش، مؤلفه‌های تانسور تنش به دست می‌آیند. برای مواد کشسان با ساختار مکعبی نه مؤلفه غیرصفر $C_{11}=C_{22}=C_{33}$ ، $C_{12}=C_{13}=C_{23}$ ، $C_{44}=C_{55}=C_{66}$ وجود دارد. بررسی پایداری مکانیکی مواد مکعبی با جاگذاری سه ضریب کشسان در معیار بورن-هوانگ [۲۰] به صورت زیر انجام می‌شود:

$$C_{44} > 0, \quad (12)$$

$$\frac{C_{11} - C_{12}}{2} > 0, \quad (13)$$

$$C_{11} > 0, \quad (14)$$

۴. نتایج و بحث

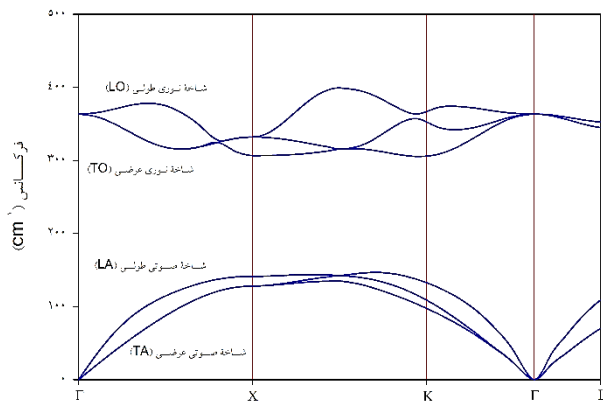
۱.۴ خواص ساختاری و ضرایب کشسان

مونونیتريد توریوم ساختار مکعبی مرکز وجوه پر با گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ (۲۲۵) دارد و در شرایط محیطی با ساختار $NaCl-B_1$ متبلور می‌شود. سلول واحد آن ۲ اتم غیرمعادل شامل Th و N دارد که به ترتیب در جایگاه‌های وایکوف ۴a و ۴b با مختصات فضایی $(0,0,0)$ و $(0.5, 0.5, 0.5)$ قرار می‌گیرند. سلول واحد قراردادی مونونیتريد توریوم در فاز مکعبی در شکل ۱ نمایش داده می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم، ساختار هندسی از طریق کمینه کردن انرژی کل برحسب حجم بهینه می‌شود. شکل ۲ روند تغییرات انرژی کل برحسب تغییر حجم سلول واحد را نشان می‌دهد و کمینه این نمودار معرف حجم (V_0) در نقطه تعادل است. مشخص است که با برازش معادله حالت درجه سوم بریچ-مورناگون [۲۱] بر اطلاعات انرژی-حجم می‌توان خواص ساختاری مانند پارامتر تعادلی شبکه (α_0) ، مدول حجمی (B_0) و مشتق مرتبه اول مدول حجمی (B'_0) را در دمای صفر مطلق به دست آورد. به منظور تست نتایج مان، آن‌ها را با تعدادی از داده‌های تجربی [۴، ۶] موجود مقایسه می‌کنیم. خواص ساختاری محاسبه شده در جدول ۱ لیست و مقایسه می‌شوند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ثابت شبکه به دست

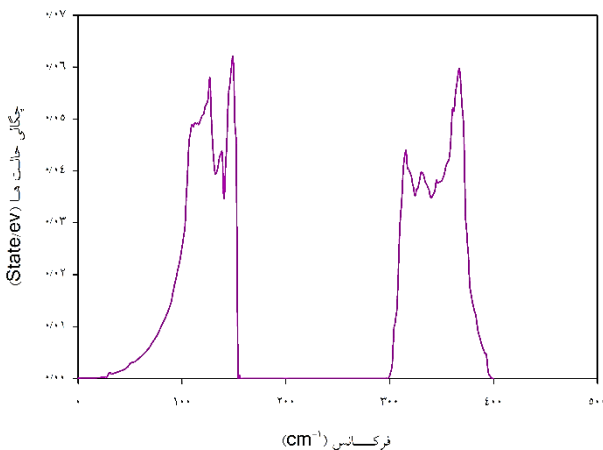
جدول ۱. ضرایب الاستیک و خواص ساختاری محاسبه شده و مقایسه با نتایج تجربی

منبع	$a_0(\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$
کار حاضر	۵٫۱۷	۱۷۸٫۵	۴٫۲	۳۳۴	۱۰۲	۷۷
کار تجربی	۵٫۱۶ [۶]	۱۷۵٫۰ [۴]	۴٫۰ [۴]	-	-	-





شکل ۳. طیف فونونی برای مونو نیتريد توريم تحت فشار و دمای صفر.



شکل ۴. چگالی حالت‌های ارتعاشی مونو نیتريد توريم با ساختار نمک طعام.

۴.۳ خواص گرمایی

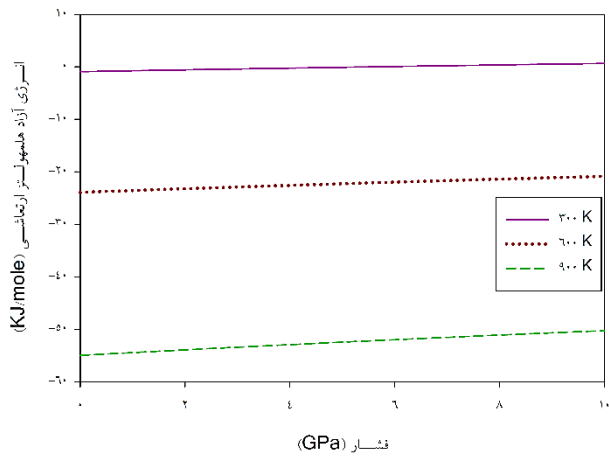
شکل ۵ تغییرات حجم سلول واحد مونو نیتريد توريم را برحسب فشار در سه بازه دمایی مختلف نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که حجم با افزایش دما در یک فشار ثابت افزایش می‌یابد در حالی که حجم با افزایش فشار در تمام دماهای مورد نظر کاهش پیدا می‌کند. با افزایش فشار، اتم‌ها در داخل سلول واحد به یک‌دیگر نزدیک می‌شوند و ثابت شبکه کاهش می‌یابد که منجر به کاهش حجم سلول واحد اولیه می‌شود. انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی (F^*_{Vib}) یکی از کمیت‌های مهم ترمودینامیکی برای بررسی پایداری سامانه‌های بلوری است. انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی تحت مدل شبه هماهنگ دبای برحسب تغییرات دما و فشار در شکل ۶ نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که F^*_{Vib} در یک فشار ثابت با افزایش دما به شدت کاهش پیدا می‌کند در حالی که در یک دمای ثابت با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. کاهش انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی ($F^*_{Vib} = U_{Vib} - TS$) ناشی از بزرگ‌تر شدن سهم $-TS$ با افزایش دما است. هرچه قدر سهم ارتعاشی انرژی آزاد

۴.۲ طیف فونونی

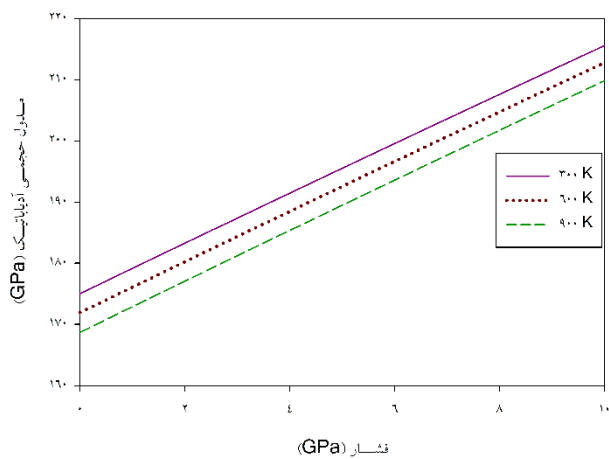
نمودار پاشندگی فونونی برای مونو نیتريد توريم با ساختار مکعبی محاسبه و در شکل ۳ رسم شده است. مسیرهای پر تقارن $\Gamma \rightarrow X \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow L$ در منطقه اول بریلوئن جهت رسم طیف فونونی انتخاب می‌شوند. حضور شش شاخه فونونی در روابط پاشندگی، سه شاخه صوتی و سه شاخه نوری، به خاطر داشتن دو اتم منحصر به فرد در سلول واحد اولیه نیتريد توريم است. به علاوه، ارتعاشات صوتی که در محدوده بسامدهای پایین قرار دارند، دارای دو مد عرضی^۱ و یک مد طولی^۲ می‌باشند. همچنین شاخه‌های نوری در ناحیه بسامدهای بالا، یک مد طولی^۳ و دو مد عرضی^۴ دارند. در این دیاگرام، می‌توان مشاهده کرد که شاخه‌های صوتی عرضی یک تبهگنی دوگانه در مسیر $\Gamma \rightarrow X$ دارند. از طرف دیگر، یک تبهگنی برای شاخه نوری عرضی در مسیر $\Gamma \rightarrow L$ مشاهده می‌شود. معیار پایداری دینامیکی عدم وجود بسامدهای مجازی در طیف فونونی است. همان‌طور که از این شکل پیدا است بسامدهای فونونی غیرمنفی یافت می‌شوند که پایداری دینامیکی بلور را تأیید می‌کند. برای بررسی بهتر نمودار پاشندگی فونونی به صورت جزئی، چگالی حالت‌های ارتعاشی در شکل ۴ ترسیم می‌شود. به دلیل متفاوت بودن جرم اتم‌های Th و N چگالی حالت‌های فونونی دو ناحیه مجزا تفکیک می‌شود: سبک‌تر بودن اتم N دامنه جابه‌جایی بزرگ‌تری را سبب می‌شود، در نتیجه بسامدهای نوری در محدوده $300-400 \text{ cm}^{-1}$ عمدتاً توسط زیر شبکه N کنترل می‌شوند، در حالی که مدهای صوتی در منطقه بسامدهای پایین $0-154 \text{ cm}^{-1}$ که ناشی از ارتعاشات اتم Th می‌باشند، غالب هستند. در فیزیک حالت جامد فرکانس اینشتین (ν_E) مجموعه‌ای از نوسانگرهای مستقل را نشان می‌دهد که دارای مدهای نوری یکسان می‌باشند. به طور واضح در شکل ۴، پیک نمودار چگالی حالت‌های ارتعاشی، ν_E در نقطه Γ تقریباً $10/9 \text{ THz}$ (366 cm^{-1}) محاسبه می‌شود که با فرکانس نوری تجربی، $10/3 \text{ THz}$ ، به دست آمده از پراکندگی غیرکشسان نوترون [۶] سازگاری خوبی دارد. همچنین، یک گپ نواری در رنج $154-300 \text{ cm}^{-1}$ برای ترکیب نیتريد توريم وجود دارد. در این گاف ممنوعه، امواج الکترومغناطیسی شدیداً تضعیف و نمی‌توانند در محیط منتشر شوند، بنابراین، کاملاً از سطح بازتاب می‌گردند.

1. Transverse Acoustic
2. Longitudinal Acoustic
3. Longitudinal Optical
4. Transverse Optical

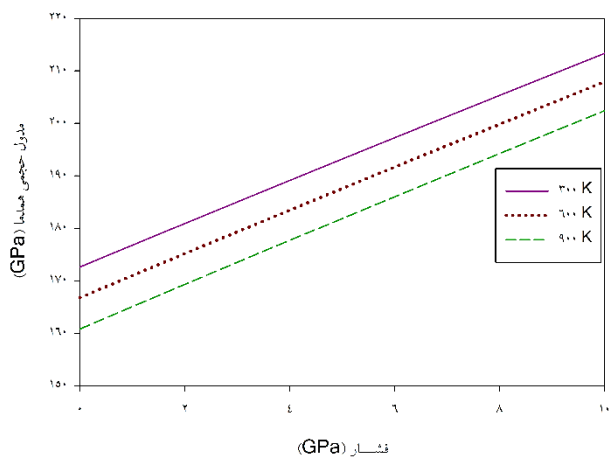




شکل ۶. سهم ارتعاشی انرژی آزاد هلمهولتز به صورت تابعی از فشار در بازه‌های دمایی مختلف.



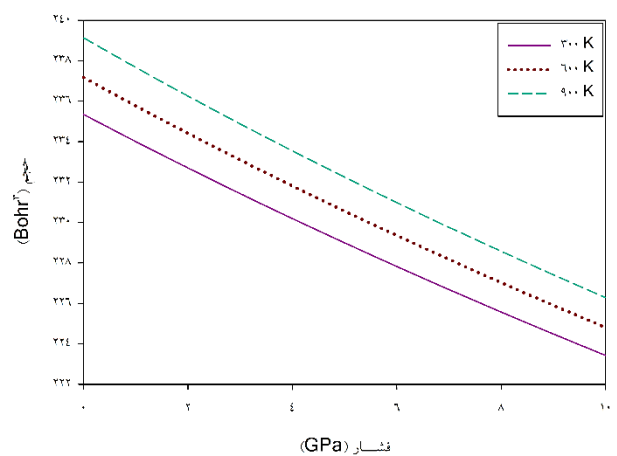
شکل ۷. مدول حجمی آدیباتیک برحسب تغییرات فشار در بازه‌های دمایی مختلف.



شکل ۸. تغییرات مدول حجمی هم‌دمای برحسب فشار در سطوح دمایی مختلف.

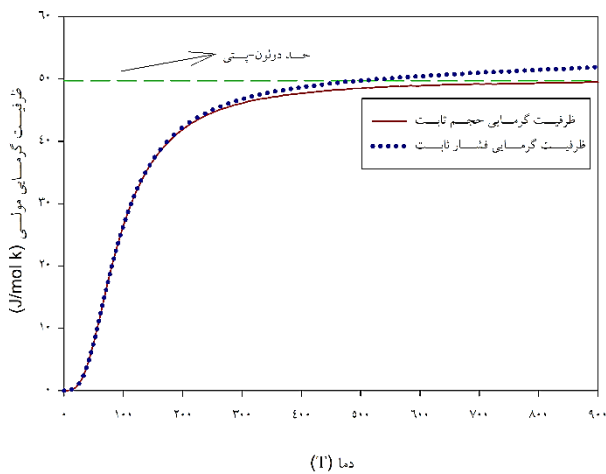
هلمهولتز به سمت مقادیر منفی میل کند ساختار بلوری پایداری بیش‌تری دارد. افزایش فشار باعث افزایش دمای دمای و کاهش سهم $-TS$ می‌شود، بنابراین F^{*Vib} افزایش می‌یابد. حساسیت F^{*Vib} به فشار در دماهای بالاتر بیش‌تر است زیرا مدل شبه هماهنگ دمای اتم‌ها را به صورت نوسانگرهایی که حول نقطه تعادل نوسان می‌کنند در نظر می‌گیرد. 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 می‌شود و افزایش فشار آثار برجسته‌ای را روی F^{*Vib} می‌گذارد، زیرا در دماهای بالا آثار هماهنگ به آثار ناهماهنگ تبدیل می‌شوند.

مدول حجمی آدیباتیک (B_s) برحسب تغییرات دما و فشار در شکل ۷ نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که B_s با افزایش فشار در تمام دماهای مورد نظر، به طور یکنواخت و به سرعت افزایش پیدا می‌کند. هم‌چنین مدول حجمی آدیباتیک با افزایش دما در یک فشار ثابت، کاهش می‌یابد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مدول حجمی آدیباتیک با افزایش فشار یا کاهش دما، افزایش پیدا می‌کند و سختی ماده بیش‌تر می‌شود. تغییرات مدول حجمی هم‌دمای (B_T) برحسب تغییرات فشار در چند بازه دمایی دما تحت مدل شبه هماهنگ دمای در شکل ۸ نشان داده شده است. مدول حجمی هم‌دما با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش می‌یابد. افزایش دما سبب دور شدن اتم‌ها از یک‌دیگر می‌شود و حجم سلول واحد اولیه افزایش می‌یابد و سختی ماده کاهش پیدا می‌کند. از طرف دیگر مدول حجمی هم‌دما با افزایش فشار در همه دماهای مورد نظر، افزایش می‌یابد. افزایش فشار سبب کاهش حجم سلول واحد می‌شود و سختی ماده در برابر فشردگی افزایش می‌یابد.



شکل ۹. تغییرات حجم برحسب تغییرات فشار در چند بازه دمایی مختلف.



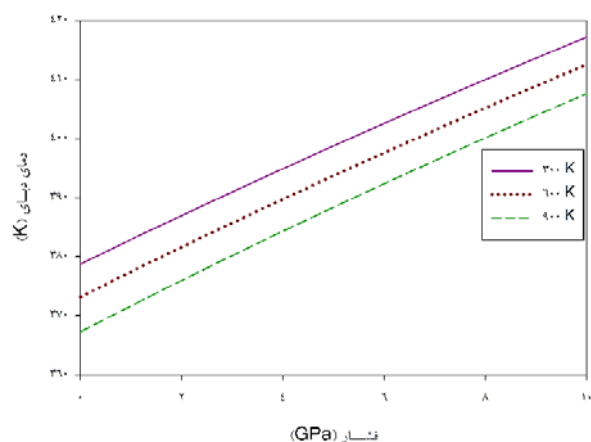


شکل ۱۰. ظرفیت‌های گرمایی ویژه مولی در حجم و فشار ثابت برحسب تغییرات دما.

اثر اعمال فشار روی آنتروپی ارتعاشی (S_{vib}) برحسب تغییر دما در شکل ۱۱ به تصویر کشیده می‌شود. آنتروپی یک معیار برای اندازه‌گیری میزان آشفتگی مواد است. S_{vib} با افزایش دما در یک فشار ثابت به شدت افزایش می‌یابد. افزایش آنتروپی سبب افزایش ارتعاش در صفحات بلوری می‌گردد. S_{vib} با افزایش فشار در تمام دماهای مورد نظر آهسته کاهش می‌یابد. کاهش S_{vib} بیانگر کاهش بی‌نظمی و پهن شدگی انرژی است. می‌توان مشاهده کرد که فشار آثار ضعیف‌تری نسبت به دما روی آنتروپی ارتعاشی دارد. کمیت فیزیکی مهم بعدی ضریب انبساط حرارتی (α_v) می‌باشد که با ناهماهنگی ناشی از عدم تقارن شبکه مرتبط است. با در نظر گرفتن نقش این پارامتر در پیش‌بینی معادله حالت ترمودینامیکی، محاسبه آن به صورت نظری و تجربی برای مواد ضروری است. در دما و فشارهای بالا اندازه‌گیری ضریب انبساط حجمی به صورت تجربی همراه با دشواری‌های خاصی است که می‌تواند نتایج به دست آمده را غیر قابل اطمینان سازد، از این‌رو، روند تغییرات ضریب انبساط گرمایی را به صورت نظری برحسب دما در فشارهای مختلف ارزیابی و در شکل ۱۲ نمایش می‌دهیم. α_v تغییرات شکل ساختار بلوری را با تغییرات دما نشان می‌دهد. واضح است که α_v در یک دمای ثابت، با افزایش فشار به صورت نمایی کاهش پیدا می‌کند. کاهش α_v بیانگر افزایش انرژی پیوندی است. همچنین α_v با افزایش دما در یک فشار ثابت افزایش می‌یابد که بیانگر افزایش انتقال حرارت در شبکه بلوری است. آثار دما روی α_v در فشارهای پایین نسبت به فشارهای بالا بیش‌تر است. از طرف دیگر آثار فشار روی α_v در دماهای پایین، کوچک و با افزایش دما، افزایش پیدا می‌کند. عمدتاً به دست آوردن داده‌ها در آزمایشگاه تحت شرایط دما و

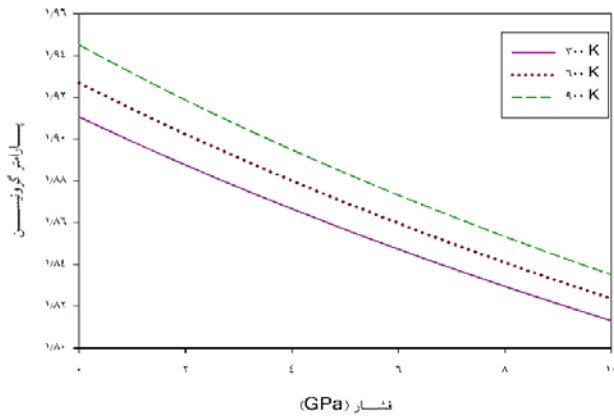
یکی دیگر از پارامترهای مهم دمای دمای (Θ_D) است که دانستن آن می‌تواند به رابطه میان خواص ترموفیزیکی با ضرایب کشسان کمک کند. به محض افزایش دما از صفر کلین در یک بلور، اتم‌ها در داخل شبکه به تدریج شروع به ارتعاش می‌کنند. به عبارت دیگر، دمای دمای حدی است که مدهای ارتعاشی می‌توانند بیشینه مقدار خود را اتخاذ کنند. وابستگی فشاری دمای دمای به صورت تابعی از دما در شکل ۹ نمایش داده می‌شود. Θ_D با افزایش دما در یک فشار ثابت، کاهش می‌یابد. Θ_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. Θ_D معیاری از قدرت پیوندهای یونی می‌باشد. با افزایش فشار دمای دمای بزرگ‌تر می‌شود که بیان می‌کند پیوند یونی میان اتم توریم و نیتروژن قوی‌تر می‌گردد.

شکل ۱۰ ظرفیت‌های گرمایی ویژه (C_v , C_p) را برحسب تغییرات دما نشان می‌دهد. واضح است که C_v در دماهای پایین‌تر از ۳۰۰ K با افزایش دما به صورت نمایی افزایش پیدا می‌کند و در دماهای بالاتر از ۳۰۰ K به یک مقدار ثابت که حد کلاسیکی دولون-پتی است، میل می‌کند. C_v در دمای ۹۰۰ K برابر با ۴۹ J/mol.K است. در دماهای پایین C_v به صورت تابعی از T^3 رفتار می‌کند که قانون دمای است. مشاهده می‌شود که در بازه دمایی ۰-۳۰۰ K روند افزایش C_p و C_v شبیه یک‌دیگر است، اما در دماهای بالای ۳۰۰ K، انحراف بین C_p و C_v قابل مشاهده است. C_p در دمای اتاق و ۹۰۰ K به ترتیب دارای مقادیر ۴۷ J/mol.K و ۵۲ J/mol.K می‌باشد.



شکل ۹. روند تغییرات دمای دمای به صورت تابعی از فشار در سه بازه دمایی مختلف.



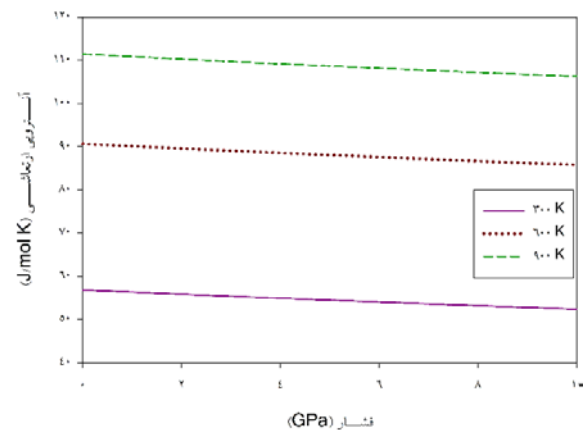


شکل ۱۳. پارامتر گرونیسن محاسبه شده برای مونو نیتريد توريم بر حسب تغييرات فشار در بازه‌های دمایی مختلف.

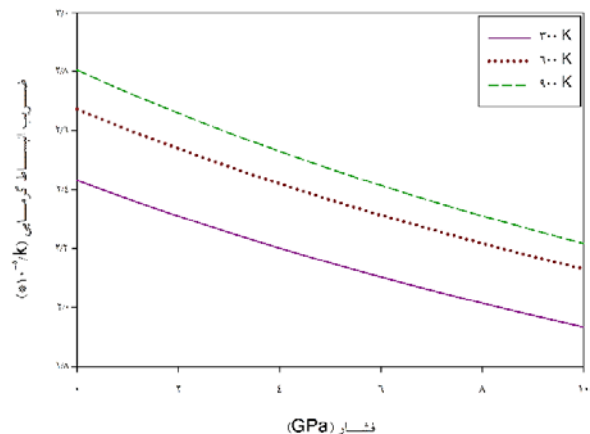
۵. نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، از نظریه تابعی چگالی و محاسبات اصول اولیه جهت ارزیابی خواص ساختاری، دینامیکی و ترموفیزیکی ThN استفاده کردیم. خواص ساختاری تحت فشار و دمای صفر در فاز مکعبی محاسبه و یک سازگاری خوبی میان پارامتر تعادلی شبکه و مقدار تجربی مشاهده شد. خواص ساختاری مونو نیتريد توريم شامل ثابت شبکه (a_0)، مدول حجمی (B_0) و مشتق مرتبه اول مدول حجمی (B_0') توسط برازش معادله حالت درجه سوم بریچ-مورناگون محاسبه و با سایر داده‌های تجربی مقایسه شدند که با یکدیگر سازگاری خوبی داشتند. دیاگرام پاشندگی فونونی توسط رهیافت پاسخ خطی در امتداد نقاط پرتقارن محاسبه شد. نتایج حاکی از عدم حضور مدهای منفی در طیف فونونی بود که بیان می‌کند ساختار به صورت دینامیکی در تعادل قرار دارد. با مقایسه فرکانس اپتیکی خودمان با داده تجربی حاصل از اندازه‌گیری غیرکشسان نوترون هم‌خوانی مناسبی را ملاحظه کردیم. خواص ترمودینامیکی شامل دمای دبای، آنتروپی، مدول حجمی هم‌دما، ظرفیت گرمایی هم‌حجم، انبساط حرارتی و پارامتر گرونیسن توسط روش شبه هماهنگ دبای در فشارها و دماهای بالا ارزیابی شدند. مشاهده شد که دمای دبای مونو نیتريد توريم با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش می‌یافت و با افزایش فشار در یک دمای ثابت افزایش پیدا می‌کرد. C_V در دماهای پایین به صورت تابعی از T^3 رفتار می‌کرد و در دماهای بالا به یک مقدار ثابت که حد دولون-پتی است میل می‌کرد. آنتروپی ارتعاشی با افزایش دما در یک فشار ثابت به شدت افزایش می‌یافت در حالی که با افزایش فشار در تمام دماها به صورت آهسته کاهش پیدا می‌کرد. 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.

فشار بالا امر دشواری است، از این‌رو، می‌توان از پارامتر گرونیسن (γ) که کمیتی اساسی در فیزیک فشار بالا است جهت توصیف آثار ناهماهنگ استفاده نمود. این پارامتر بی‌بعد وابستگی دمای دبای را به حجم توصیف و نشان می‌دهد که دمای متغیر چگونه مدهای ارتعاشی را تغییر می‌دهد. تحول پارامتر گرونیسن بر حسب تغییرات فشار و دما در شکل ۱۳ به تصویر کشیده می‌شود. برای محاسبه‌ی پارامتر گرونیسن، حجم سلول اولیه در حدود ۱٪ کاهش و افزایش داده شده است. γ با افزایش دما در یک فشار ثابت، افزایش می‌یابد در حالی که γ 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 غیرخطی رفتار می‌کند. کاهش پارامتر گرونیسن به اثر اعمال فشار، تغییرات فرکانس‌های فونونی را با تغییرات حجم سلول واحد نشان می‌دهد. هم‌چنین افزایش پارامتر گرونیسن در اثر افزایش دما، می‌تواند نتیجه تغییر دینامیک شبکه باشد. پارامتر گرونیسن یک عدد مثبت و کوچک است که نشان‌دهنده قوی بودن پیوند یونی بین نیتروژن و توریم است.



شکل ۱۱. وابستگی آنتروپی ارتعاشی به دما به صورت تابعی از فشار.



شکل ۱۲. تغییرات ضریب انبساط گرمایی حجمی به صورت تابعی از دما و فشار.

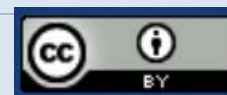


مراجع

1. Wang H, Lan J-Q, Hu C-E, Chen X-R, Geng H-Y. Electronic structure, elastic and thermal transport properties of thorium monocarbide based on first-principles study. *J. Nucl. Mater.* 2019;524:141-148.
2. Daroca D.P, Jaroszewicz S, Llois A.M, Mosca H.O. Phonon spectrum, mechanical and thermophysical properties of thorium carbide. *J. Nucl. Mater.* 2013;437:135-138.
3. Zhang Y, Guo Y, Liao Z, Liu C, Huai P, Zhu Z, Ke X. Ab initio investigation of pressure-induced structural transitions and electronic evolution of Th₃N₄. *High Pressure Res.* 2020;40: 267-282.
4. Gerward L, Staun Olsen J, Benedict U, Itié J-P, Spirlet J. The crystal structure and the equation of state of thorium nitride for pressures up to 47 GPa. *J. Appl. Crystallogr.* 1985;18:339-341.
5. Malakkal L, Prasad A, Jossou E, Ranasinghe J, Szpunar B, Bichler L, Szpunar J. Thermal conductivity of bulk and porous ThO₂: atomistic and experimental study. *J. Alloys Compd.* 2019;798;507-516.
6. Wedgwood F. Actinide chalcogenides and pnictides. III. Optical-phonon frequency determination in UX and ThX compounds by neutron scattering. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1974;7:3203.
7. Arif Khalil R, Hussain M.I, Saeed N, Rana A.M, Hussain F. The prediction of structural, electronic, optical and vibrational behavior of ThS₂ for nuclear fuel applications: a DFT study, *Opt. Quantum Electron.* 2021;53:1-15.
8. Shein I, Ivanovskii A. Ab initio study of elastic and electronic properties of cubic thorium pnictides ThPn and Th₃Pn₄ (Pn= P, As, and Sb). *Solid State Sci.* 2010;12:2106-2112.
9. Siddique M, Rahman A.U, Iqbal A, Haq B.U, Azam S, Nadeem A, Qayyum A. A Systematic First-Principles Investigation of Structural, Electronic, Magnetic, and Thermoelectric Properties of Thorium Monopnictides ThPn (Pn= N, P, As): A Comparative Analysis of Theoretical Predictions of LDA, PBEsol, PBE-GGA, WC-GGA, and LDA+U Methods. *Int. J. Thermophys.* 2019;40:1-21.
10. Yan Y, Wang F, Wang L, Chen R, Lv J. Mechanical stability and superconductivity of PbO-type phase of thorium monocarbide at high pressure. *Comput. Mater. Sci.* 2017;136:238-242.
11. Shields A.E, Santos-Carballal D, De Leeuw N.H. A density functional theory study of uranium-doped thoria and uranium adatoms on the major surfaces of thorium dioxide. *J. Nucl. Mater.* 2016;473:99-111.
12. Liu J, Dai Z, Yang X, Zhao Y, Meng S. Lattice thermodynamic behavior in nuclear fuel ThO₂ from first principles. *J. Nucl. Mater.* 2018;511:11-17.
13. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter.* 2009;21:395502.
14. Perdew J.P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996;77:3865.
15. Pack J.D, Monkhorst H.J. "Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1977;16:1748.
16. Kulik H.J, Cococcioni M, Scherlis D.A, Marzari N. Density functional theory in transition-metal chemistry: A self-consistent Hubbard U approach. *Phys. Rev. Lett.* 2006;97:103001.
17. Pfrommer B.G, Côté M, Louie S.G, Cohen M.L. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *J. Comput. Phys.* 1997;131:233-240.
18. Baroni S, Giannozzi P, Isaev E. Density-functional perturbation theory for quasi-harmonic calculations. *Rev. Mineral. Geochem.* 2010;71:39-57.
19. Otero-de-la-Roza A, Abbasi-Pérez D, Luaña V. Gibbs2: a new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Comput. Phys. Commun.* 2011;182:2232-2248.
20. Sahafi M, Mahdavi M. First principles study on phonon dispersion, mechanical and thermodynamic properties of ThP. *Mater. Today Commun.* 2021;26:101951.
21. Sahafi M, Mahdavi M. Ab initio investigations on lattice dynamics and thermal characteristics of ThO₂ using Debye-Einstein model. *Bull. Mater. Sci.* 2021;44:1-9.

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

صحافی، محمدحسین، اخوان، امید. (۱۴۰۳)، مطالعه خواص ساختاری، دینامیکی و حرارتی سوخت هسته‌ای مونو نیتريد توریم با استفاده از محاسبات اصول اولیه.

مجله علوم و فنون هسته‌ای، ۱۰۷ (۱)، ۲۰-۱۲. DOI: 10.24200/nst.2023.1242.1808

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1556.html

