

Research Paper

Study of Temperature and Pressure Effect on Thermodynamic Properties of Thorium Phosphide Compound¹

Mohammad Hossein Sahafi² and Omid Akhavan^{3*}

Received: 2023.01.21

Revised: 2023.03.11

Accepted: 2023.04.04

Abstract

In this paper, we use density functional theory and first-principles calculations to evaluate the structural, dynamic, and thermophysical properties of thorium phosphide. The structural properties including lattice constant (a_0), bulk modulus (B_0), and first-order derivative of bulk modulus (B_0') are calculated by fitting the Birch-Murnaghan third-order equation of state and compared with other experimental data. This comparison shows a satisfactory agreement between the calculated and experimental lattice constants. The phonon dispersion diagram is calculated by the linear response approach along the high symmetry points. The results indicate the absence of negative modes in the phonon spectrum, which shows that the structure is dynamically stable. We observe a good agreement with the comparison of the obtained optical frequency with the experimental data from the inelastic neutron measurement. The analysis of the phonon density of the states diagram shows a phonon gap in the distance from 115 to 262 cm^{-1} for this material. Thermodynamic properties including Debye temperature, vibrational entropy, isothermal bulk modulus, isochoric heat capacity, thermal expansion, and Grüneisen parameter are evaluated by the quasi-harmonic Debye method at high pressures and temperatures. It is observed that the Debye temperature of thorium phosphide decreases with increasing temperature at a constant pressure and increases with increasing pressure at a constant temperature. The reduction of the Grüneisen parameter due to the application of pressure shows the changes in the phonon frequencies with the changes in the volume of the unit cell. Also, the increase of the Grüneisen parameter due to the increase in temperature can be the result of changing the dynamics of the network.

Keywords: *Phonon Dispersion, Thermodynamic Properties, Density Functional Theory, Quantum ESPRESSO, Ceramic.*

¹ DOI:10.22051/ijap.2023.42680.1312

² Postdoctoral Researcher, Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.
Email: Moha.sahafi91@sharif.edu

³ Associate Professor, Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.
(Corresponding Author). Email: oakhavan@sharif.edu



مطالعه اثر دما و فشار بر روی ویژگی‌های ترمودینامیکی

ترکیب فسفید توریم^۱

محمد حسین صحافی^۲ و امید اخوان^{۳*}

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۰۱

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۲/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۱۵

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهرا

سال سیزدهم، پیاپی ۳۴، پاییز ۱۴۰۲

صص ۷-۲۴

چکیده:

در این مقاله، از نظریه‌ی تابعی چگالی و محاسبات اصول اولیه جهت ارزیابی ویژگی‌های ساختاری، دینامیکی و ترموفیزیکی فسفید توریم استفاده شده است. ویژگی‌های ساختاری شامل ثابت شبکه (a_0)، مدول حجمی (B_0) و مشتق مرتبه‌ی اول مدول حجمی (B_0') می‌باشد که با استفاده از برازش معادله حالت درجه سوم بریچ - مورناگون محاسبه و با سایر داده‌های تجربی مقایسه می‌شوند. این مقایسه نشان دهنده همخوانی رضایت‌بخش بین ثابت شبکه محاسبه شده و تجربی است. دیاگرام پاشندگی فونونی با استفاده از رهیافت پاسخ خطی در امتداد نقاط پرتقارن محاسبه شده است. نتایج نشان دهنده نبود مدهای منفی در طیف فونونی و در نتیجه در تعادل بودن ساختار به صورت دینامیکی است. با مقایسه‌ی بسامد نوری به دست آمده با داده تجربی ناشی از اندازه‌گیری غیرکشسان نوترون، همخوانی مناسبی ملاحظه شد. تحلیل نمودار چگالی حالت‌های فونونی این ماده نشان دهنده وجود یک شکاف فونونی در فاصله 115 cm^{-1} تا 262 cm^{-1} است. ویژگی‌های ترمودینامیکی شامل دمای دبای، آنتروپی ارتعاشی، مدول حجمی هم‌دما، ظرفیت گرمایی هم‌حجم، انبساط حرارتی و پارامتر گرونایزون با کمک روش شبه‌هماهنگ دبای در فشار و دماهای بالا ارزیابی شده‌اند. مشاهده شده است که دمای دبای این ماده با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش یافته و با افزایش فشار در یک دمای ثابت افزایش می‌یابد. کاهش پارامتر گرونایزون بر اثر اعمال فشار، تغییرات بسامدهای فونونی را با تغییرات حجم سلول واحد نشان می‌دهد. همچنین، افزایش پارامتر گرونایزون در اثر افزایش دما، می‌تواند نتیجه تغییر دینامیک شبکه باشد.

واژگان کلیدی: پاشندگی فونونی، ویژگی‌های ترمودینامیکی، نظریه تابعی چگالی، کوانتوم اسپر سو، سرامیک.

¹ DOI: 10.22051/ijap.2023.42680.1312

^۲ پژوهشگر پسا دکتری، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران. Email: Moha.sahafi91@sharif.edu

^۳ دانشیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران. (نویسنده مسئول). Email: oakhavan@sharif.edu



۱. مقدمه

به تازگی، توریم و ترکیباتش چون، اکتیدها، لانتانیدها و پنکتیدها^۱ به دلیل اهمیت از جنبه کاربرد در فناوری مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. سرامیک‌ها بر پایه‌ی توریم پنکتیدها به دلیل چگالی بالا، رسانندگی گرمایی بالا و نقطه ذوب بالا می‌توانند گزینه‌های خوبی به عنوان مواد هسته‌ای جایگزین در راکتورهای زاینده^۲ نسل جدید باشند [۲]. از دیدگاه فنی، فسفید توریم با داشتن ویژگی‌های نوترونی مناسب و تولید مواد پرتوزای کمتر نسبت به سایر اکسیدهای اکتید، می‌تواند به عنوان سوخت هسته‌ای بارور در صنعت هسته‌ای به کار برده شود [۳]. از آن‌جا که توریم هسته بارور^۳ است و نه یک هسته شکافت‌پذیر^۴، با جذب یک نوترون حرارتی، ایزوتوپ پایدار $^{232}_{90}\text{Th}$ به ایزوتوپ ناپایدار $^{233}_{90}\text{Th}$ تبدیل می‌شود، که با واپاشی بتای منفی $^{233}_{90}\text{Th}$ به $^{233}_{91}\text{Pa}$ و $^{233}_{91}\text{Pa}$ تحت واپاشی بتای منفی در پایان به ایزوتوپ شکافت‌پذیر $^{233}_{92}\text{U}$ تبدیل می‌شود. پیش‌یابی ویژگی‌های ترموفیزیکی، مکانیکی و کشسانی مواد هسته‌ای یکی از مهم‌ترین مسائل در علوم مواد و مهندسی هسته‌ای به منظور ارزیابی عملکرد سوخت‌های هسته‌ای به شمار می‌رود [۴]. در سال‌های کنونی، توریم و ترکیبات آن موضوع کارهای نظری [۷-۵] و تجربی [۱۰-۸] بوده است. محمد صدیق و همکاران، با استفاده از نظریه تابعی چگالی ویژگی‌های ساختاری، ترموالکتریک و مغناطیسی توریم پنکتیدها را با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW+LO) محاسبه کردند [۳]. چندین مطالعه نظری روی ضرایب کشسان، اثر فشار در انتقال فاز ساختاری، پیوند شیمیایی و ساختار الکترونی توریم پنکتیدها انجام شده است [۱۱ و ۱۲]. ودورد و همکاران، بسامد نوری و طول موج‌های فرودی کلکوژنیدهای اکتید با استفاده از پراکندگی غیر کشسان نوترون را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۱۳]. هوانگ و همکاران، ویژگی‌های ساختاری، مکانیکی و گرمایی اکسیدهای اکتید را با استفاده از روش ابتدا به ساکن در چارچوب تقریب شیب تعمیم یافته بررسی کردند [۱۴]. در کارهای پیشین، پاشندگی فونونی و ویژگی‌های ترمودینامیکی فسفید توریم تحت دما و فشار بالا مورد بررسی قرار نگرفته است. کمبود داده‌های تجربی و نظری ویژگی‌های ترموفیزیکی و ارتعاشی فسفید توریم به عنوان سوخت محتمل نیروگاه هسته‌ای، ما را علاقه‌مند به انجام این پژوهش کرد.

¹ Pnictides

² Fast Breeder Reactors

³ Fertile

⁴ Fissile



هدف از کار پیش‌رو، بررسی ویژگی‌های دینامیکی و ترمودینامیکی ThP با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی و نظریه‌ی اختلالی تابعی چگالی در چارچوب شبه‌پتانسیل‌های موج بهبود یافته تصویر شده^۱ می‌باشد. چگالی حالت‌های ارتعاشی و ساختار نواری فونونی در امتداد مسیرهای پرتقارن در منطقه اول بریلون با استفاده از روش پاسخ خطی محاسبه شده است. ویژگی‌های ترموفیزیکی ThP با استفاده از مدل شبه‌هماهنگ دبابی در شرایط فشار هیدرواستاتیکی مطالعه شده است. به همین منظور، جزئیات محاسبات شامل کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و شبه‌پتانسیل‌ها در بخش دوم توضیح داده شده‌اند. بخش سوم الگوهای نظری جهت محاسبه ویژگی‌های ترمودینامیکی و ساختاری را بیان می‌کند. بررسی و نتایج به دست آمده در بخش‌های چهارم و پنجم گنجانده شده است.

۲. جزئیات محاسبات

محاسبات در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو، که یک بسته محاسباتی متن باز است، و روش امواج تخت انجام شده است. برای در نظر گرفتن برهمکنش‌های الکترون-یون از شبه‌پتانسیل‌های موج بهبود یافته تصویر شده در فرمول‌بندی پردو-بورک-ارنزرهف^۲ برای پتانسیل تبادل-همبستگی استفاده شد [۱۵، ۱۶]. به منظور حل معادلات تک‌ذره کان-شم نمونه‌برداری از ناحیه‌ی اول بریلون به صورت یک شبکه $21 \times 21 \times 18$ از فضای نقاط k با استفاده از روش مش‌بندی مونخورست-پک^۳ صورت گرفته است [۱۷]. انتگرال‌گیری روی منطقه اول بریلون با روش مارزاری-واندریلت^۴ [۱۸] انجام و ماتریس‌های هامیلتونی به روش دیویدسون^۵ قطری‌سازی شده‌اند. توابع موج الکترونی با یک انرژی قطع Ry 250 بهینه شده‌اند و خطای مجاز در انرژی کل بین دو چرخه‌ی خود-سازگار در حدود 10^{-5} eV بر اتم است. محاسبات دینامیک شبکه بر پایه‌ی نظریه‌ی اختلالی تابعی چگالی بدست آمده‌اند. به همین منظور یک شبکه $4 \times 4 \times 4$ از فضای نقاط کاهش‌ناپذیر q در ناحیه اول بریلون جهت محاسبه‌ی ماتریس‌های دینامیکی انتخاب شد. همچنین، ویژگی‌های ترمودینامیکی با استفاده از کد محاسباتی ترمو^۶ بدست آمده و نمودارها با نرم افزار سیگما پلات^۷ رسم شدند.

¹ Projected Augmented Wave

² Perdew-Burke-Ernzerhof

³ Monkhorst Pack

⁴ Marzari-Vanderbilt

⁵ Davidson

⁶ Thermo_Pw

⁷ Sigmaplot



۳. توابع ترمودینامیکی

به منظور شرح ویژگی های گرمایی در شرایط هیدرواستاتیک از مدل شبه-همانگ دمای استفاده شد [۱۹]. انرژی گیس غیرتعادلی به صورت تابعی از حجم، فشار و دما در این مدل به صورت زیر بیان می شود:

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

که در آن، $E(V)$ انرژی استاتیک است، PV جمله هیدرواستاتیک و $A_{vib}(\theta(V), T)$ سهم ارتعاشی انرژی آزاد هلمهولتز است و به صورت زیر محاسبه می شود [۲۰]:

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

که در آن، θ دمای دمای، $D \left(\frac{\theta}{T} \right)$ انتگرال دمای و n تعداد اتم ها در سلول واحد اولیه است. انرژی آزاد گیس غیرتعادلی را می توان به صورت زیر کمینه کرد:

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (3)$$

در مدل شبه-همانگ دمای، دمای دمای به صورت زیر بیان می شود:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (4)$$

که در آن، \hbar ثابت پلانک کاهش یافته، V حجم سلول واحد، B_S مدول حجمی آدیاباتیک و M جرم سلول اولیه می باشد. $f(\sigma)$ به صورت زیر تعریف می شود:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2 + \sigma}{3 - 2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1 + \sigma}{3 - \sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

که در آن، σ نسبت پواسون است که برابر ۰/۲۵ برای جامدات کوشی^۱ است.

¹ Cauchy solids



با کمینه کردن انرژی گیبس غیرتعادلی، ویژگی‌های ترموفیزیکی مطلوب شامل ضریب انبساط گرمایی حجمی (α_V)، آنتروپی ارتعاشی (S_{vib})، گرمای ویژه درهم حجم ثابت (C_V)، مدول‌های حجمی آدیاباتیک و هم‌دما به صورت زیر محاسبه می‌شوند [۲۱، ۲۲]:

$$\alpha = \frac{\gamma C_{v,vib}}{B_T V} \quad (6)$$

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

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

$$B_{sta} \cong V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (9)$$

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad (10)$$

که در آن، γ پارامتر گرونایزون گرمایی است که به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V} \quad (11)$$

۴. نتایج و بحث

۱.۴ معادله حالت و ویژگی ساختاری

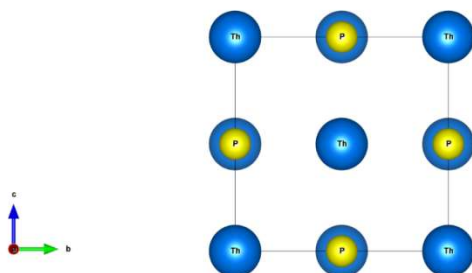
فسفید توریم دارای تقارن $Fm\bar{3}m$ و گروه فضایی ۲۲۵، با دو اتم در سلول اولیه است. ساختار بلوری فسفید توریم از نوع مکعبی مرکز وجوه پر^۱ است که آرایش یونی مربوط به ساختار فلورایت است. اتم‌های توریم و فسفر به ترتیب در جایگاه‌های اتمی (۰, ۰, ۰) و (۰/۵, ۰/۵, ۰/۵) قرار دارند. یون‌های توریم مکان‌های مرکز وجوه پر و یون‌های فسفر مکان‌های چهار گوشه^۲ را اشغال می‌کنند. سلول واحد قرار دادی ThP با فاز مکعبی و ساختار نمک طعام در شکل ۱ نشان داده شده است. پس از بدست آوردن اطلاعات انرژی-حجم، می‌توان با برازش معادله حالت درجه سوم بریچ-مورناگون بر اطلاعات انرژی-حجم ویژگی‌های ساختاری شامل ثابت شبکه (a_0)، مدول حجمی (B) و مشتق مرتبه اول مدول حجمی ($B'_0 = \frac{dB_0}{dP}$) را در دمای صفر مطلق محاسبه کرد. شکل ۲،

¹ Face Centered Cubic

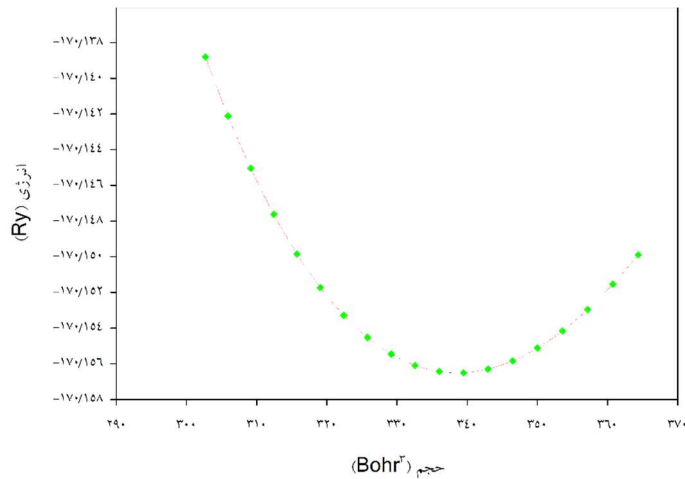
² Tetrahedral



نمودار انرژی کل بلور را برحسب تغییرات حجم نشان می‌دهد که کمینه این نمودار معرف حجم تعادلی (V_0) است. ویژگی‌های ساختاری بدست آمده در جدول ۱ فهرست و با سایر کارهای نظری [۵] و تجربی [۸-۱۰] مقایسه شده است. مشاهده می‌شود که اختلاف بین پارامتر شبکه تعادلی محاسبه شده با مقدار تجربی کمتر از ۰/۴٪ است. از طرف دیگر، مدول حجمی و مشتق مرتبه‌ی اول مدول حجمی محاسبه شده در توافق خوبی با مقادیر تجربی است که دقت و اعتبار محاسبات را نشان می‌دهد.



شکل ۱ سلول واحد قراردادی برای فسفید توریم.



شکل ۲ انرژی کل بلور برحسب تغییرات حجم.



جدول ۱ ویژگی‌های ساختاری محاسبه شده برای ترکیب فسفید توریم و مقایسه با سایر داده‌های نظری و تجربی.

منبع	B'_0	B_0 (GPa)	a_0 (Å)
کار حاضر	۴,۲۸	۱۱۲,۶	۵,۸۵
کار نظری [۵]	۳,۸۸	۱۱۶,۴	۵,۸۶
کار تجربی	[۱۰] ۵/۰۰	[۹] ۱۲۵	[۸] ۵/۸۲

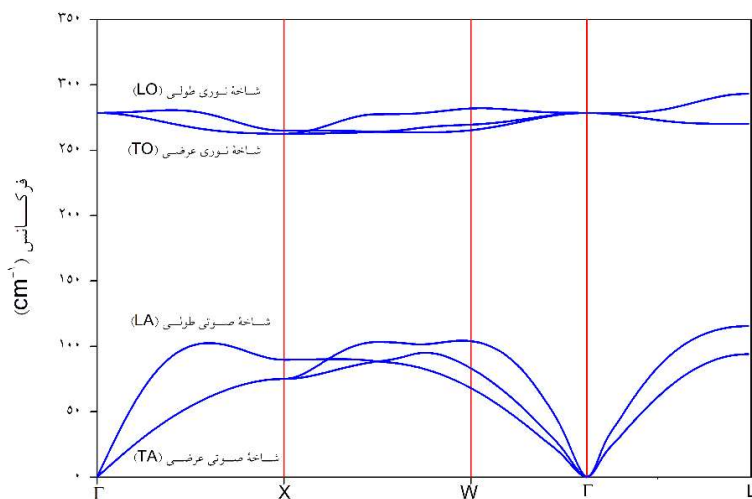
۲.۴ ویژگی‌های ارتعاشی

به منظور مطالعه‌ی دینامیک شبکه، ابتدا ساختار نواری فونونی در امتداد مسیرهای پرتقارن $\Gamma \rightarrow L \rightarrow W \rightarrow X$ در منطقه‌ی اول بریلوئن محاسبه می‌شود. طیف فونونی فسفید توریم در فاز سنگ نمکی تحت شرایط تعادل در شکل ۳، نشان داده شده است. در سلول واحد اولیه‌ی این ماده دو اتم وجود دارد، از این رو، شش شاخه‌ی فونونی در نمودار پاشندگی فونونی دیده می‌شود. سه شاخه صوتی شامل یک شاخه صوتی طولی (LA) و دو شاخه صوتی عرضی (TA)، در ناحیه بسامدهای پایین وجود دارند. مدهای صوتی طولی نسبت به مدهای صوتی عرضی بسامد بالاتری دارند. روشن است که یک تبهگنی دوگانه برای مدهای صوتی عرضی (TA) در مسیر $\Gamma \rightarrow X$ وجود دارد. از طرف دیگر، سه شاخه نوری شامل یک مد نوری طولی (LO) و دو مد نوری عرضی (TO)، در ناحیه بسامدهای بالا دیده می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، مدهای (TO) بسامد پایین‌تری را نسبت به مدهای (LO) دارند. همچنین، مدهای TO در مسیر $\Gamma \rightarrow X$ تبهگن هستند و تبهگنی در مسیر $\Gamma \rightarrow L$ ناپدید شده است. تمام بسامدهای محاسبه شده در سراسر منطقه اول بریلوئن مثبت هستند و هیچ بسامد موهومی مشاهده نشده است، از این رو، بلور در تعادل دینامیکی قرار دارد. چگالی حالت‌های فونونی در شکل ۴ نمایش داده شده است. به دلیل جرم بیشتر اتم توریم نسبت به اتم فسفر، چگالی حالت‌های فونونی به دو ناحیه تقسیم می‌شود. در بازه صفر تا 115 cm^{-1} ارتعاشات صوتی کمابیش ناشی از اتم توریم هستند و در فاصله ۲۶۲ تا 292 cm^{-1} ارتعاشات نوری مربوط به اتم فسفر، غالب هستند. بسامد نوری محاسبه شده در حدود 7.94 THz است که با مقدار تجربی بدست آمده توسط پراکندگی غیرکشسان نوترون ($8/2 \text{ THz}$) هماهنگی خوبی دارد [۱۳].

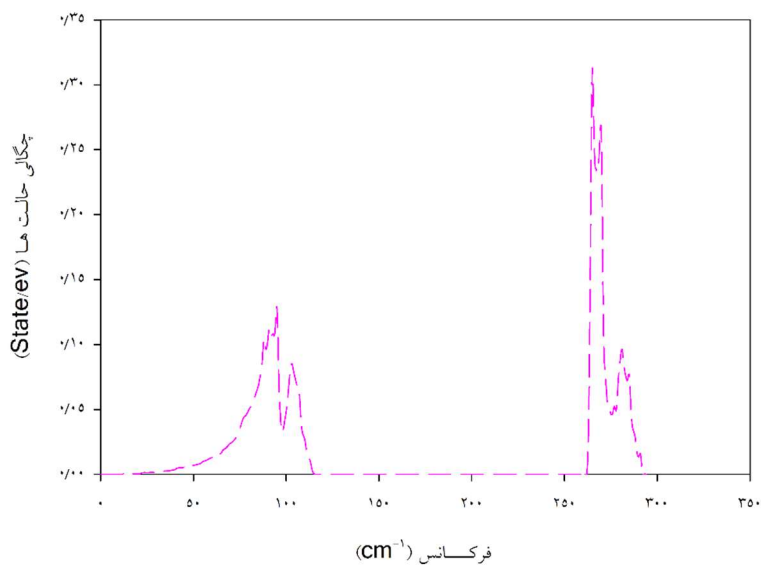
یکی از کمیت‌های مهم فیزیکی، محاسبه شکاف فونونی برای مواد است که بیانگر نبود ترازهای انرژی مجاز فونونی می‌باشد. شکاف فونونی محاسبه شده برای این ترکیب در محدوده‌ی بسامد ۱۱۵



تا 262 cm^{-1} قرار دارد. در این بازه، امواج الکترومغناطیسی به شدت تضعیف می‌شوند و نمی‌توانند از محیط عبور کنند، از این رو، به صورت کامل بازتاب می‌شوند.



شکل ۳ ساختار نواری فونونی در شرایط تعادل.



شکل ۴ چگالی حالت‌های کل برای فسفید توریم.

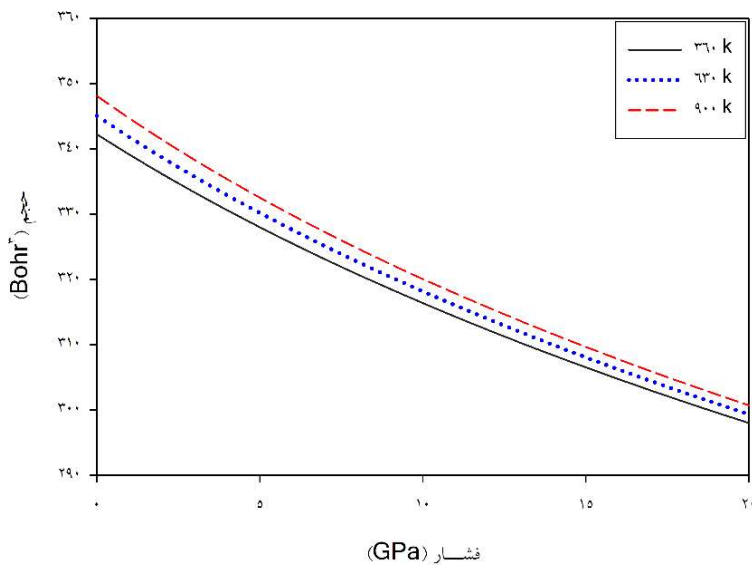


۳.۴. ویژگی‌های ترمودینامیکی

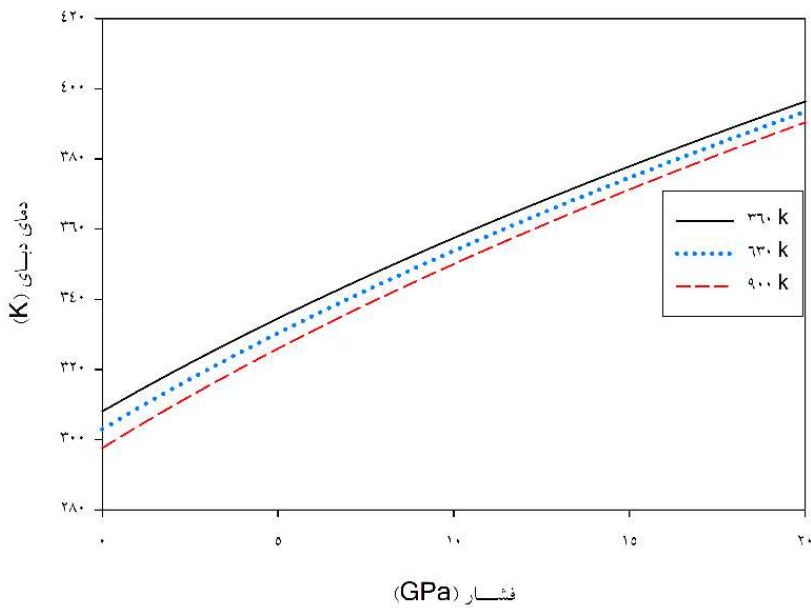
ویژگی‌های ترمودینامیکی برحسب فشار در سه بازه‌ی دمایی مختلف برای ترکیب فسفید توریم محاسبه شده است. تغییرات حجم برحسب دما و فشار در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش دما، حجم در تمام فشارهای مورد نظر به آرامی افزایش یافته، که نشان می‌دهد افزایش دما موجب افزایش فاصله بین اتمی شده است. از طرف دیگر، مشاهده می‌شود که حجم با افزایش فشار در هر دما به سرعت کاهش یافته که نشان دهنده کاهش طول پیوند بین اتمی با افزایش فشار است. از این رو، اثر فشار روی تغییرات حجم نسبت به اثر دما بیشتر است. دمای دبای نقش بنیادین در تعیین ویژگی‌های ترمودینامیکی دارد. با افزایش دمای بلور از صفر مطلق، اتم‌ها به آرامی در داخل شبکه شروع به ارتعاش می‌کنند. در حقیقت، در دمای دبای، ارتعاشات اتم‌ها به مقدار بیشینه خود می‌رسند. دمای دبای برحسب تغییرات دما در سه بازه‌ی فشار مختلف با استفاده از الگوی شبه-هماهنگ دبای محاسبه و در شکل ۶ نشان داده شده است. Θ_D با افزایش دما در یک فشار ثابت، کاهش یافته است. دمای دبای متناسب با سرعت صوت در داخل بلور است. افزایش دما سبب افزایش حجم و دور شدن اتم‌ها از یکدیگر شده، از این رو، سرعت صوت متوسط کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، دمای دبای با افزایش فشار در یک دمای ثابت افزایش یافته است. افزایش فشار سبب نزدیک شدن اتم‌ها در سلول واحد اولیه شده و سرعت صوت متوسط افزایش می‌یابد. دمای دبای معیاری از قدرت پیوندهای یونی است. با افزایش فشار، دمای دبای بزرگتر شده است که بیان‌کننده قوی‌تر شدن پیوند یونی میان اتم توریم و فسفر است.

انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی (F^*_{Vib}) یکی از کمیت‌های مهم ترمودینامیکی برای بررسی پایداری سامانه‌های بلوری است. انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی تحت الگوی شبه هماهنگ دبای برحسب تغییرات دما و فشار در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که F^*_{Vib} در یک فشار ثابت با افزایش دما به شدت کاهش یافته، 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 سهم ارتعاشی انرژی آزاد هلمهولتز به سمت مقادیر منفی میل کند، ساختار بلوری پایداری بیشتری دارد. افزایش فشار سبب افزایش دمای دبای و کاهش سهم $-TS$ می‌شود، از این رو، F^*_{Vib} افزایش می‌یابد. حساسیت F^*_{Vib} به فشار در دماهای بالاتر بیشتر است چرا که الگوی شبه هماهنگ دبای اتم‌ها را به صورت نوسانگرهایی که حول نقطه‌ی 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 شده و افزایش

فشار آثار برجسته‌ای را روی F^*_{Vib} می‌گذارد، چرا که در دماهای بالا آثار هماهنگ به آثار ناهماهنگ تبدیل می‌شوند.

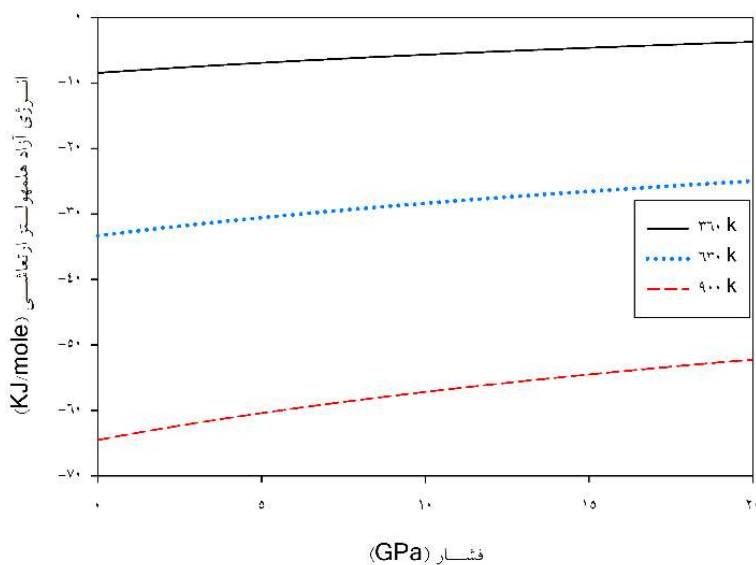


شکل ۵ وابستگی دمایی حجم در فشار و دماهای مختلف.



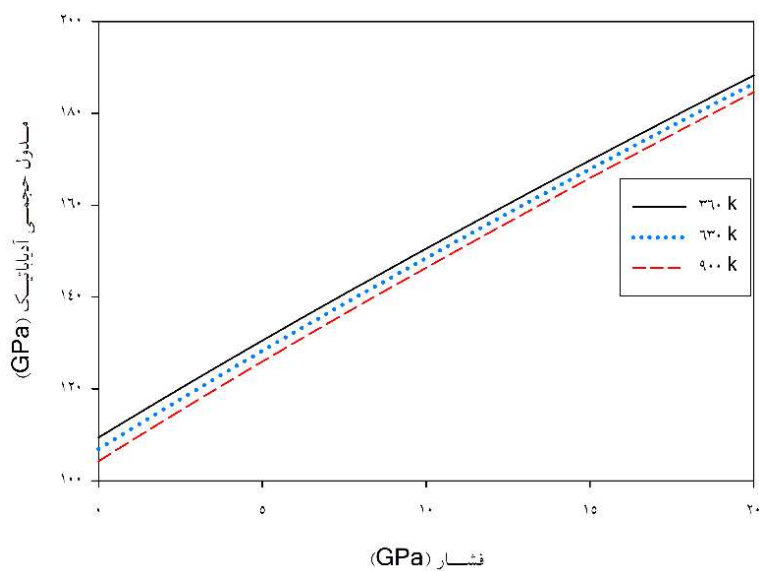
شکل ۶ دمای دمای محاسبه شده برای ترکیب فسفید توریم.



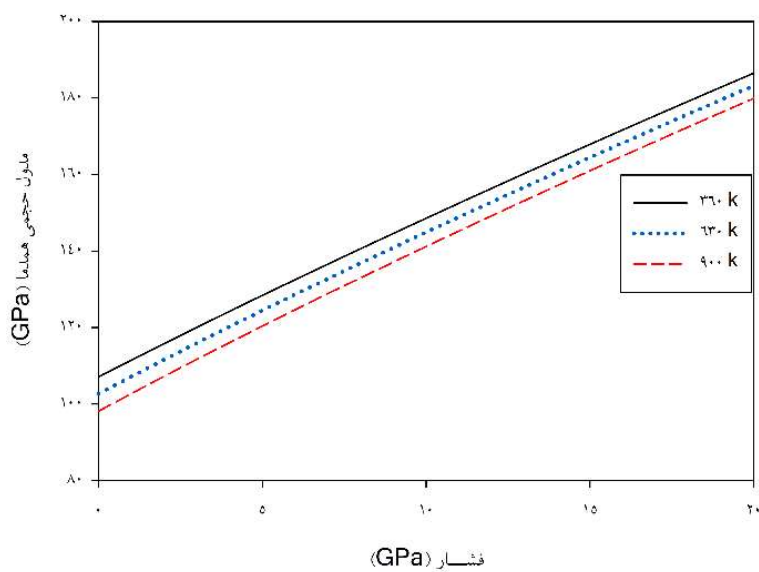


شکل ۷ سهم ارتعاشی انرژی آزاد هلمهولتز به صورت تابعی از فشار در بازه‌های دمایی مختلف.

مدول حجمی آدیاباتیک (B_s) برحسب تغییرات دما و فشار در شکل ۸ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که B_s با افزایش فشار در تمام دماهای مورد نظر، به صورت یکنواخت و به سرعت افزایش یافته است. همچنین، مدول حجمی آدیاباتیک با افزایش دما در یک فشار ثابت، کاهش یافته است. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که مدول حجمی آدیاباتیک با افزایش فشار یا کاهش دما، افزایش یافته و سختی ماده بیشتر می‌گردد. شکل ۹، مدول حجمی همدمما (B_T) برحسب تغییرات فشار در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. مدول حجمی همدمما با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش یافته است. افزایش دما سبب دور شدن اتم‌ها از یکدیگر شده و حجم سلول واحد اولیه افزایش یافته و سختی ماده کاهش می‌یابد. از دیدگاهی دیگر، مدول حجمی همدمما با افزایش فشار در همه دماهای مورد نظر، افزایش یافته است. افزایش فشار سبب کاهش حجم سلول واحد شده و سختی ماده در برابر فشردگی افزایش می‌یابد.



شکل ۸ مدول حجمی آدیباتیک بر حسب تغییرات فشار در چند بازه دمایی متفاوت.

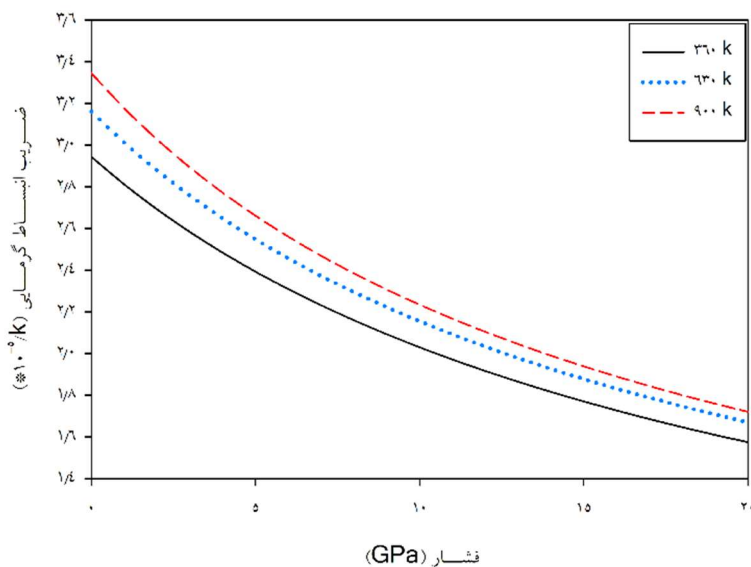


شکل ۹ مدول حجمی همدمای بر حسب تابعی از دما و فشار.

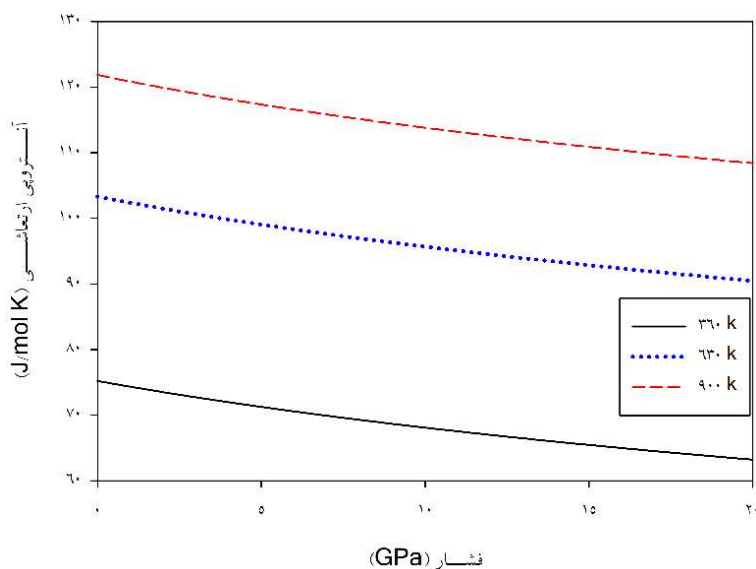
ضریب انبساط گرمایی حجمی (a_v) به دلیل داشتن کاربردهای صنعتی و فناوریانه، از مهم‌ترین کمیت‌های ترمودینامیکی محسوب می‌شود. a_v تغییر اندازه و شکل یک جسم را با تغییرات دمایی نشان می‌دهد. انبساط گرمایی حجمی فسفید توریم در فاز سنگ نمکی به عنوان تابعی از دما در



فشارهای مختلف در شکل ۱۰ نشان داده شده است. بدیهی است که a_v در یک دمای ثابت، با افزایش فشار به صورت نمایی کاهش می‌یابد. کاهش a_v بیانگر افزایش انرژی پیوندی است. همچنین، a_v با افزایش دما در یک فشار ثابت افزایش یافته که بیانگر افزایش انتقال حرارت در شبکه بلوری است. آثار دما روی a_v در فشارهای پایین نسبت به فشارهای بالا بیشتر است. از طرف دیگر، آثار فشار روی a_v در دماهای پایین، کوچک و با افزایش دما، افزایش یافته است. اثر اعمال فشار روی آنتروپی ارتعاشی (S_{vib}) بر حسب تغییرات دما در شکل ۱۱ به تصویر کشیده شده است. آنتروپی یک معیار برای اندازه‌گیری میزان آشفتگی مواد است. S_{vib} با افزایش دما در یک فشار ثابت به شدت افزایش یافته است. افزایش آنتروپی سبب افزایش ارتعاش در صفحات بلوری شده است. S_{vib} با افزایش فشار در تمام دماهای مورد نظر به آرامی کاهش یافته است. کاهش S_{vib} بیانگر کاهش بی‌نظمی و پهن‌شدگی انرژی است. می‌توان مشاهده کرد که فشار آثار ضعیف‌تری نسبت به دما روی آنتروپی ارتعاشی دارد.



شکل ۱۰ وابستگی فشاری ضریب انبساط حجمی بر حسب دما.



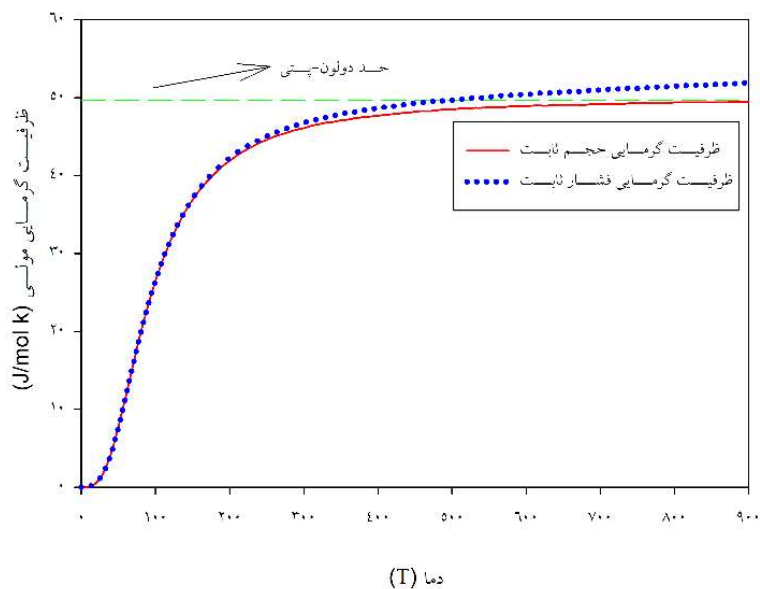
شکل ۱۱ تغییرات آنتروپی ارتعاشی بر حسب فشار در دماهای متفاوت.

شکل ۱۲، ظرفیت‌های گرمای ویژه (C_p , C_v) بر حسب تغییرات دما را نشان می‌دهد. روشن است که C_v در دماهای پایین‌تر از 300 K با افزایش دما به صورت نمایی افزایش پیدا کرده و در دماهای بالاتر از 300 K به یک مقدار ثابت که حد کلاسیکی دولون-پتی است، میل کرده است. C_v در دمای 900 K برابر با 49 J/molK است. در دماهای پایین C_v به صورت تابعی از T^3 رفتار می‌کند که قانون دبای است. مشاهده می‌شود که در بازه دمایی صفر تا 300 K روند افزایش C_p و C_v مشابه هم است، در حالی که، در دماهای بالای 300 K ، انحراف بین C_p و C_v قابل مشاهده است. C_p در دمای اتاق و 900 K به ترتیب دارای مقادیر 48 J/molK و 51 J/molK می‌باشد.

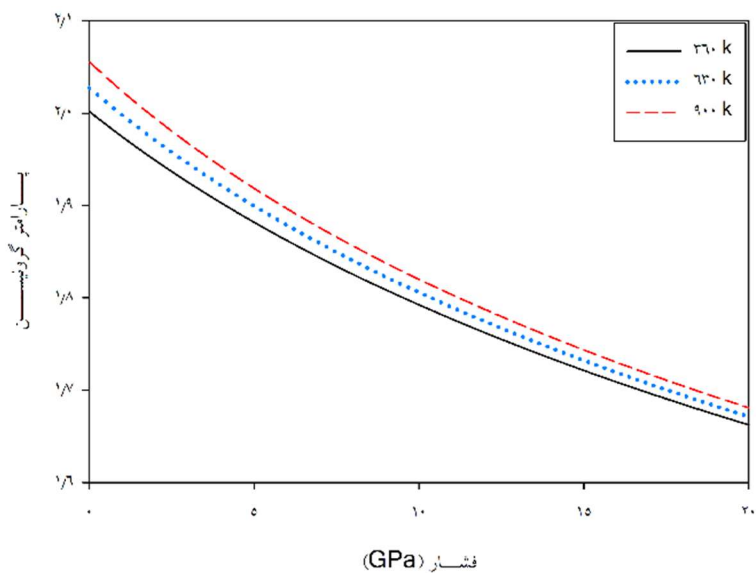
پارامتر گرونایزون (γ) یکی از ویژگی‌های ناهماهنگ شبکه بلوری است. این کمیت جابه جایی مدهای ارتعاشی ناشی از تغییرات حجم را بیان می‌کند. شکل ۱۳، وابستگی پارامتر گرونایزون به فشار در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. برای محاسبه پارامتر گرونایزون، حجم سلول اولیه در حدود ۱٪ کاهش و افزایش داده شده است. γ با افزایش دما در یک فشار ثابت، افزایش یافته، در حالی که γ با افزایش فشار برای تمام دماها کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد نیروی بازگرداننده روی اتمی که از جایگاه تعادلی خود جابجا شده است، به صورت غیرخطی رفتار می‌کند. کاهش پارامتر گرونایزون بر اثر اعمال فشار، تغییرات بسامدهای فونونی را با تغییرات حجم سلول واحد نشان می‌دهد. همچنین، افزایش پارامتر گرونایزون در اثر افزایش دما، می‌تواند نتیجه تغییر دینامیک شبکه



باشد. پارامتر گرونایزون یک عدد مثبت و کوچک است که نشان دهنده قوی بودن پیوند یونی بین فسفر و توریم می‌باشد.



شکل ۱۲ وابستگی گرمای ویژه مولی به دما.



شکل ۱۳ پارامتر گرونایزون محاسبه شده برای فسفید توریم بر حسب تغییرات فشار در بازه‌های دمایی مختلف.

۵. نتیجه گیری

در این پژوهش، ویژگی های ارتعاشی، ترموفیزیکی و ساختاری ترکیب ThP با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی و شبه پتانسیل های موج بهبود یافته ی تصویر شده در چارچوب محاسبات اصول اولیه مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی های ساختاری شامل ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مرتبه اول مدول حجمی محاسبه و با داده های تجربی موجود مقایسه شدند که همخوانی رضایت بخشی مشاهده شد. طیف فونونی و چگالی حالات ارتعاشی در امتداد مسیرهای پر تقارن در منطقه ی اول بریلوئن با استفاده از نظریه ی اختلالی تابعی چگالی محاسبه شدند. در نمودار پاشندگی فونونی، هیچ بسامد موهومی یافت نشد که نشان دهنده پایداری دینامیکی ساختار بلوری است. در فاصله ۱۱۵ تا cm^{-1} ۲۶۲ برای این ترکیب یک شکاف فونونی مشاهده شد. ویژگی های ترمودینامیکی شامل ظرفیت گرمایی مولی ارتعاشی، دمای دمای، ضریب انبساط گرمایی، آنتروپی ارتعاشی و مدول حجمی همدمما با کمک مدل شبه هماهنگ دمای در دما و فشار بالا ارزیابی شدند. دریافتیم که حجم سامانه در یک دمای ثابت با افزایش فشار کاهش می یابد، در حالی که، برای تمام فشارها هنگامی که دما افزایش پیدا می کرد، افزایش می یابد.

۶. تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از "معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف" برای حمایت از این کار تحقیقاتی قدردانی می نمایند.

منابع

- [1] Siddique M., Iqbal A., Rahman A.U., Azam S., Zada Z. and Talat N., Mechanical and thermodynamic stability, structural, electronics and magnetic properties of new ternary thorium-phosphide silicides ThSixP1-x: First-principles investigation and prospects for clean nuclear energy applications, *Nuclear Engineering and Technology*, 53, 592-602, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.07.019>
- [2] Wang H., Lan J.-Q., Hu C.-E., Chen X.-R. and Geng H.-Y., Electronic structure, elastic and thermal transport properties of thorium monocarbide based on first-principles study, *Journal of Nuclear Materials*, 524, 141-148, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.032>
- [3] Siddique M., Rahman A.U., Iqbal A., Haq B.U., Azam S., Nadeem A. and Qayyum A., A Systematic First-Principles Investigation of Structural, Electronic, Magnetic, and Thermoelectric Properties of Thorium Monopnictides Th Pn (Pn= N, P, As): A Comparative Analysis of Theoretical Predictions of LDA, PBEsol, PBE-GGA, WC-GGA,



- and LDA+ U Methods, *International Journal of Thermophysics*, 40, 1-21, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10765-019-2572-7>
- [4] Malakkal L., Prasad A., Jossou E., Ranasinghe J., Szpunar B., Bichler L. and Szpunar J., Thermal conductivity of bulk and porous ThO₂: Atomistic and experimental study, *Journal of Alloys and Compounds*, 798, 507-516, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.274>
- [5] Aid A., Khenata R., Bouhemadou A., Seddik T. and Reshak A.H., High pressure structural (B1-B2) phase transition and elastic properties of thorium chalcogenides and pnictides, *Adv. Condens. Matter Phys.*, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.commat.2007.05.009>
- [6] Kanchana V., Vaitheeswaran G., Svane A., Heathman S., Gerward L. and Staun Olsen J., High-pressure study of binary thorium compounds from first principles theory and comparisons with experiment, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70, 459-468, 2014. <https://doi.org/10.1107/S2052520614010063>
- [7] Kapoor S., Yaduvanshi N. and Singh S., Study of phase transformation and elastic properties of ThX (X= N, P, As and Sb) under high-pressure, *Molecular Physics*, 114, 3589-3597, 2016. <https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1250964>
- [8] Han C., Sun Q., Li Z. and Dou S.X., Thermoelectric enhancement of different kinds of metal chalcogenides, *Advanced Energy Materials*, 6, 1600498 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201600498>
- [9] Gerward L., Staun Olsen J., Benedict U., Itié J.-P. and Spirlet J., The crystal structure and the equation of state of thorium nitride for pressures up to 47 GPa, *Journal of applied crystallography*, 18, 339-341, 1985. <https://doi.org/10.1107/S0021889885010421>
- [10] Jamieson J.C., Lawson A. and Nachtrieb N., New Device for Obtaining X-Ray Diffraction Patterns from Substances Exposed to High Pressure, *Review of Scientific Instruments*, 30, 1016-1019 (1959). <https://doi.org/10.1063/1.1716408>
- [11] Kholiya K. and Gupta B., Structural phase transition and elastic properties of thorium pnictides at high pressure, *Pramana*, 68, 649-654, 2007. <https://doi.org/10.1007/s12043-007-0066-9>
- [12] Shein I. and Ivanovskii A., Thorium compounds with non-metals: Electronic structure, chemical bond, and physicochemical properties, *Journal of Structural Chemistry*, 49, 348-370, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10947-008-0134-0>
- [13] Wedgwood F., Actinide chalcogenides and pnictides. III. Optical-phonon frequency determination in UX and ThX compounds by neutron scattering, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 7, 3203, 1974. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/18/006>
- [14] Huang W. and Chen H., Investigation of the elastic, hardness, and thermodynamic properties of actinide oxides, *Physica B: Condensed Matter*, 449, 133-137, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.05.024>
- [15] Perdew J.P., Burke K. and Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77, 3865, 1996. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [16] Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M. and Dabo I., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of physics: Condensed matter*, 21, 395502, 2009. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- [17] Pack J.D. and Monkhorst H.J., "Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply, *Physical Review B*, 16, 1748 (1977). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>
- [18] Kulik H.J., Cococcioni M., Scherlis D.A. and Marzari N., Density functional theory in transition-metal chemistry: A self-consistent Hubbard U approach, *Physical Review Letters*, 97, 103001, 2006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.103001>



- [19] Otero-de-la-Roza A., Abbasi-Pérez D. and Luaña V., Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, *Computer Physics Communications*, 182, 2232-2248, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.05.009>
- [20] Sahafi M. and Mahdavi M., First principles study on phonon dispersion, mechanical and thermodynamic properties of ThP, *Materials Today Communications*, 26, 101951, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101951>
- [21] Sahafi M. and Mahdavi M., Ab initio investigations on lattice dynamics and thermal characteristics of ThO₂ using Debye-Einstein model, *Bulletin of Materials Science*, 4, 9-4,1, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02370-0>
- [22] Bhat T.M., Nabi M. and Gupta D.C., Structural, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of Fe₂TiSn Heusler alloy: high pressure study, *Results in Physics*, 12, 15-20, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.041>



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

