

Investigation of Vibrational and Thermodynamic Characteristics of ThC Under High Pressure and Temperature

Mohammad Hossein Sahafi, Mohammad Mahdavi*

Department of Physics, Faculty of Science, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

Received: 13.03.2020 Revised: 09.02.2022 Accepted: 23.05.2022

Doi: [10.22055/jrmbms.2022.17627](https://doi.org/10.22055/jrmbms.2022.17627)

Abstract

In this paper, the structural, thermodynamic properties and phonon dispersion of thorium carbide are investigated through the density functional theory and the density-functional perturbation theory by using ab initio calculations within the framework of the plane-wave method. Ultrasoft pseudopotentials with GGA-PBE functional are utilized for the exchange and correlation potential. Thermodynamic properties of ThC are studied for the first time under the quasi-harmonic Debye-Gruneisen model as was implemented in the GIBBS2 code. Structural properties including lattice constant (a_0), bulk modulus (B_0) and the first derivative of the bulk modulus (B_0') are calculated by fitting the third-order Birch-Murnaghan equation of state, and comparing it to other theoretical and experimental works revealed a good agreement. The phonon band structure is calculated from the density-functional perturbation theory for the lattice constant and investigated experimentally. The obtained phonon gap was about 185 cm^{-1} . It was observed that the Debye temperature decreases by increasing the temperature at a constant pressure while it increases by increasing the pressure for all temperatures. The Vibrational Helmholtz free energy, the Gibbs free energy, the adiabatic bulk modulus, and the isothermal bulk modulus decreased by increasing the temperature at a given pressure.

Keywords: Debye-Gruneisen Quasi-Harmonic Model, Thermodynamic Properties, Gruneisen Parameter, Phonon Dispersion

* Corresponding Author: m.mahdavi@umz.ac.ir



بررسی خواص ترمودینامیکی و ارتعاشی ThC تحت فشار و دمای بالا

محمد حسین صحافی، محمد مهدوی*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۳ ویرایش نهائی: ۱۴۰۰/۱۱/۲۰ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۰۲

Doi: [10.22055/jrmb.2022.17627](https://doi.org/10.22055/jrmb.2022.17627)

چکیده

در این تحقیق، خواص ساختاری، ترمودینامیکی و پاشندگی فونونی کاربرد توریم توسط نظریه تابعی چگالی و نظریه اختلالی تابعی چگالی با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن در چارچوب روش امواج تخت مورد بررسی قرار گرفته است. از شبه پتانسیل‌های فوق نرم با تابعیت تقریب شیب تعمیم یافته برای پتانسیل تبدیلی و همبستگی استفاده شده است. خواص ترمودینامیکی کاربرد توریم تحت مدل شبه هماهنگ دبی-گرونیسن همان‌طور که در کد گیس ۲ پیاده‌سازی شده برای اولین بار مورد بررسی قرار گرفته است. خواص ساختاری شامل ثابت شبکه (a_0)، مدول حجمی (B_0) و مشتق مرتبه اول مدول حجمی (B_0') با برازش معادله حالت درجه سوم بریچ-مورناگون محاسبه و با سایر کارهای نظری و تجربی مقایسه شدند که سازگاری خوبی با یکدیگر داشتند. ساختار نوار فونونی توسط نظریه اختلالی تابعی چگالی برای ثابت شبکه محاسبه شده مورد بررسی قرار گرفت و گپ فونونی به دست آمده در حدود 185cm^{-1} بود. مشاهده شد که دمای دبی با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش می‌یافت در حالی که با افزایش فشار برای تمام دماها افزایش می‌یافت. انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی، انرژی آزاد گیس، مدول حجمی آدیاباتیک، مدول حجمی همدم با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش پیدا می‌کردند.

کلیدواژگان: کاربرد توریم، مدل شبه هماهنگ دبی-گرونیسن، خواص ترمودینامیکی، پاشندگی فونونی

مقدمه

گرمایی بزرگتر، نقطه ذوب بالاتر و همچنین ثابت شبکه کوچکتری را دارد [۳]. محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی خواص گرمایی و ساختاری مواد بر پایه توریم را در داخل قلب راکتورهای زاینده، مشخص می‌کند. با توجه به نیاز دنیا به انرژی، راکتورهای هسته‌ای سریع می‌توانند به‌عنوان یکی از منابع تأمین کننده انرژی باشند. این راکتورها عموماً از سوخت‌های مخلوط اکسیدی از جمله PuO_2 , NpO_2 برای تولید برق استفاده می‌کنند [۴]. درصد فراوانی توریم در طبیعت نسبت به سایر اکتیندها بیشتر است و از طرف دیگر دی‌اکسید اورانیوم پسماندهای رادیواکتیو زیادی

راکتورهای هسته‌ای نسل جدید که به راکتورهای نسل چهارم معروف هستند از سوخت‌های هسته‌ای پیشرفته احتمالی از جمله کاربردهای اکتیند و نیتريد‌های اکتیند به‌عنوان سوخت‌های جایگزین بر پایه اورانیوم می‌توانند استفاده کنند. به‌همین دلیل اکتیندها و لانتانیدها و ترکیباتشان مورد توجه محققان و مهندسين هسته‌ای قرار گرفته است [۱،۲]. ترکیبات توریمی غالباً مواد سرامیکی شناخته می‌شوند که از جمله آن‌ها کاربرد توریم است که نسبت به سایر سوخت‌های هسته‌ای انبساط گرمایی کمتر، رسانندگی

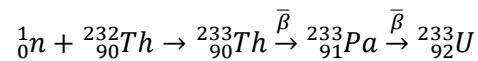
* نویسنده مسئول: m.mahdavi@umz.ac.ir



ساختاری در فشار نزدیک به ۳۹ گیگا پاسکال رخ می‌دهد. با استفاده از محاسبات اصول اولیه اثر جایگزینی اورانیوم در ترکیب دی‌اکسید توریم توسط شیلدز^۵ و همکاران [۱۰] بررسی شد و آنها دریافتند که افزایش جایگزینی اورانیوم موجب افزایش در طبیعت کووالانس پیوندها در ThO_2 می‌شود. رسانندگی گرمایی دی‌اکسید توریم را با استفاده از معادله انتقال بولتزمن فونونی و تقریب زمان واهلس فونونی در بازه دمایی K ۲۰۰۰-۳۰۰۰ توسط جیان لیو^۶ و همکاران [۱] محاسبه شد و نشان دادند که رسانندگی گرمایی با افزایش دما، کاهش پیدا می‌کند. لو^۷ و همکاران [۱۱] با استفاده از نظریه تابعی چگالی و محاسبات اصول اولیه، طیف فونونی، خواص ترمودینامیکی و انرژی تشکیل را برای ThN توسط شبه پتانسیل‌های موج بهبود یافته بدست آوردند. کمبود داده‌های تجربی و نظری خواص ترمودینامیکی کاربرد توریم باعث ترغیب ما به بررسی بیشتر خواص گرمایی و ارتعاشی سوخت هسته‌ای کاربرد توریم شد.

در این مقاله، خواص ساختاری، ترمودینامیکی و ارتعاشی کاربرد توریم با استفاده از نظریه تابعی چگالی^۸ و نظریه اختلالی تابعی چگالی^۹ در چارچوب محاسبات ابتدا به ساکن^{۱۰} و روش امواج تخت بررسی خواهند شد. خواص ساختاری شامل پارامتر تعادل شبکه (a_0)، مدول حجمی (B_0) و مشتق مرتبه اول مدول حجمی (B_0') با برازش معادله حالت درجه سوم بریچ-مورناگون بر نمودار انرژی-حجم محاسبه خواهند شد. چگالی حالت‌های فونونی و طیف فونونی کاربرد توریم در امتداد مسیرهای پر تقارن برای ثابت شبکه محاسبه

را نسبت به سوخت‌های توریمی تولید می‌کند که مهار و کنترل کردن این پسماندهای خطرناک در مدت زمان طولانی بسیار دشوار است. به علاوه، استفاده از توریم در تولید برق می‌تواند عمر مفید انرژی هسته‌ای تمیز را افزایش دهد. اگرچه استفاده از سرامیک‌های توریمی به دلیل خطرات تابش، در محصولات تجاری و صنعتی متوقف شده است، اما مواد بر پایه توریم کاربردهای صنعتی مختلفی دارد و به دلیل نقطه ذوب بالایی که دارد در صنایع دمای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجا که توریم یک هسته بارور^۱ نه هسته شکافت پذیر^۲ است، با جذب یک نوترون 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 نهایتاً به ایزوتوپ شکافت پذیر $^{233}_{92}\text{U}$ تبدیل می‌شود [۵-۷] که در طرح ۱ نشان داده شده است



طرح ۱. تبدیل ایزوتوپ $^{232}_{90}\text{Th}$ به ایزوتوپ $^{233}_{92}\text{U}$ تحت واپاشی بتای منفی.

پژوهشگران نظری و تجربی، تحقیقات گسترده‌ای را روی ترکیبات توریم انجام دادند. برای مثال: بوتگر^۳ و همکاران [۸] با استفاده از نظریه تابعی چگالی پایداری فاز ساختاری و معادله حالت ایستا ThO_2 را با ترکیبات خطی نسبتی اربیتال‌های گاوسی گونه در فشار نزدیک به ۵۰۰ کیلو بار مطالعه کردند. بندیکت^۴ و همکاران [۹] انتقال فاز ساختاری از فشار القایی دی‌اکسید توریم و دی‌اکسید پلوتونیم را توسط روش پراش اشعه ایکس بررسی کردند و نشان دادند که برای PuO_2 انتقال

⁷ Lu

⁸ Density Functional Theory

⁹ Density Functional Perturbation Theory

¹⁰ Ab Initio Calculations

¹ Fertile

² Fissile

³ Boettger

⁴ Benedict

⁵ Shields

⁶ Jianye Liu

دبای $D(\Theta; T)$ به صورت زیر معرفی می‌شود

$$D(\theta_D/T) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad ۴$$

که در آن $x = \theta_D/T$ می‌باشد.

یکی از راه‌های بررسی ارتعاشات اتمی در شبکه کریستالی، استفاده از تئوری دبای است. در این مدل، دمای دبای متناسب با یک فرکانس قطع است که به فرکانس قطع دبای ω_D مشهور است و می‌توان فرکانس دبای را به صورت زیر معرفی نمود

$$\frac{h}{2\pi} \omega_D = \kappa_B \Theta_D \quad ۵$$

κ_B و h به ترتیب بیانگر ثابت بولتزمن و ثابت پلانک می‌باشد. یکی از روش‌های محاسبه دمای دبای $\Theta_D(V)$ ، محاسبه سرعت صوت متوسط در داخل بلور می‌باشد که در این روش ضرایب الاستیک باید محاسبه شوند. سرعت متوسط امواج صوتی در جامدهای پلی کریستال به صورت زیر تعریف می‌شود

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{1/3} \quad ۶$$

$V_l = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$ بیانگر سرعت صوتی عرضی، $V_t = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}$ بیانگر سرعت صوتی طولی، ρ چگالی و $G = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5}$ مدول برشی است که C_{ij} ها معرف ضرایب الاستیک در نمونه‌های مکعبی می‌باشند.

دمای دبای برای جامدات همسانگرد به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۳]:

$$\Theta_D = \frac{1}{k_B} (6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{sta}}{M}} \quad ۷$$

B_{sta} بیانگر مدول حجمی استاتیک، σ نسبت پوانسون در

شده و تجربی به دست خواهد آمد و با یکدیگر مقایسه خواهند شد.

با محاسبه انرژی آزاد گیبس غیر تعادلی در شرایط هیدرواستاتیک خواص ترمودینامیکی کاربرد توریم برای اولین بار تحت مدل شبه‌هماهنگ دبای-گرونیسن^{۱۱} در دما و فشار مختلف بررسی و ارائه خواهند گردید. به همین منظور در بخش ۲ روش محاسباتی و مدل‌های اصلی معرفی خواهند شد. بخش ۳ شامل اطلاعاتی در مورد جزئیات محاسبات، بسته نرم افزاری استفاده شده، شبه‌پتانسیل‌ها خواهد بود سپس در بخش ۴ نتایج و بحث در مورد خواص ترمودینامیکی و پاشندگی فونونی کاربرد توریم ارائه خواهد شد و در نهایت بخش ۵ نتیجه‌گیری مقاله را ارائه خواهد کرد.

روش محاسباتی

مدل شبه‌هماهنگ دبای-گرونیسن

برای محاسبه خواص ترمودینامیکی کاربرد توریم از مدل شبه‌هماهنگ دبای-گرونیسن که در کد گیبس ۲ [۱۲] پیاده‌سازی شده، استفاده شده است. ابتدا با معرفی انرژی آزاد گیبس غیر تعادلی مطابق رابطه زیر، شرایط بهینه سازی انرژی به صورت زیر به دست خواهد آمد

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + F_{Vib}^*(\Theta(V); T) \quad ۱$$

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad ۲$$

سهام ارتعاشی انرژی آزاد هلمهولتز $F_{Vib}^*(\Theta; T)$ را می‌توان به صورت زیر بیان کرد

$$F_{Vib}^*(\Theta; T) = nKT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta; T) \right] \quad ۳$$

n بیانگر تعداد اتم‌ها در سلول واحد می‌باشد و انتگرال

¹¹ Quasiharmonic Debye-Gruneisen Model

هندسه تعادلی، M جرم مولکولی است. تابع $f(\sigma)$ به صورت زیر بیان می شود:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad ۸$$

در شرایط تعادل، مدول حجمی استاتیک (B_{sta}) سامانه بلوری را می توان به صورت زیر نوشت

$$B_{sta} \cong B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad ۹$$

انرژی استاتیک را می توان با استفاده از معادله حالت درجه سوم بریچ - مورناگون به صورت زیر محاسبه نمود

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0 + \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \right\} \quad ۱۰$$

به منظور محاسبه فشار در شرایط هیدرواستاتیک ابتدا باید مدول حجمی و مشتق مرتبه اول مدول حجمی در حجم تعادلی را به دست آورد. در همین راستا، رابطه بین حجم سیستم و فشار به صورت زیر بیان می شود

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad ۱۱$$

ظرفیت گرمایی در حجم ثابت (C_V) را می توان از طریق دمای دبای به صورت زیر محاسبه نمود

$$C_V = 3nk \left[4D(\Theta/T) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right] \quad ۱۲$$

ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به صورت زیر بیان می شود

$$C_P = C_V (1 + \alpha_V \gamma T) \quad ۱۳$$

α_V ضریب انبساط گرمایی حجمی و γ پارامتر

گرونیسن است. اختلاف نسبی بین C_P و C_V در جامدات کوچک است که به صورت زیر بیان می شود

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 BV \quad ۱۴$$

ضریب انبساط گرمایی حجمی (α_V) و مدول حجمی همدم (B_T) به صورت زیر بیان می شوند

$$\alpha = \gamma C_V / (B_T V) \quad ۱۵$$

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad ۱۶$$

در این مقاله از مدل دبای-گرونیسن در فرمول بندی داگلید-مگدونالد^{۱۲} [۱۲] استفاده شده است، بنابراین سیر تکاملی حجم توسط یک گاما تقریبی کنترل می شود. پارامتر γ در این فرمول بندی به صورت زیر معرفی می شود

$$\gamma = a + b \frac{dB_{sta}}{dP} = a - b \frac{d \ln B_{sta}}{d \ln V} \quad ۱۷$$

که در آن $a=0.5$ و $b=0.5$ هستند. انرژی درونی از مهم ترین کمیت های ترمودینامیکی در یک سیستم کوآتومی است و کمیتی فزونور می باشد و به صورت زیر محاسبه می شود

$$U = E_{sta} + \frac{9}{8} n k_B \Theta_D + 3n k_B T D(\Theta_D/T) \quad ۱۸$$

ضرایب الاستیک

ضرایب الاستیک ارتباط میان رفتار دینامیکی و مکانیکی مواد را مشخص می کند و اطلاعات مهمی را درباره طبیعت نیروهای اثرگذار در اختیار قرار می دهد. ضرایب الاستیک معیاری از پایداری و سختی بلورها می باشند. در مواد با ساختار مکعبی فقط ۳ ثابت الاستیک C_{11} ، C_{12} ، C_{44} وجود دارد. در این کار،

انرژی و چگالی الکترونی دارند استفاده شده است. شبه‌پتانسیل‌های فوق نرم در چارچوب تقریب شیب تعمیم یافته در پارامترسازی پردو-بروک-ارزنهوف^{۱۶} برای پتانسیل تبادل و همبستگی قرار دارد. یک نمونه برداری از نقاط منطقه اول بریلونن به صورت $12 \times 12 \times 12$ با روش مش‌بندی مונخورست پک^{۱۷} برای محاسبات خود سازگار و الکترونی انجام شده است. منطقه اول بریلونن با الگوریتم مارزاری-واندربیلت^{۱۸} [۱۵] برای اسمرینگ^{۱۹} انتگرال‌گیری شد. از پهن‌شدگی گاوسی^{۲۰} 0.1 Ry و انرژی قطع 250 Ry جهت رسیدن به همگرایی مطلوب استفاده شده است و ماتریس هامیلتونی به روش دیویدسون^{۲۱} قطری شده است. محاسبات ارتعاشات اتمی برای سلول واحد اولیه توسط نظریه اختلالی تابعی چگالی در چارچوب روش پاسخ خطی^{۲۲} [۱۶] انجام شده است. محاسبات ساختار نواری فونونی و ماتریس‌های دینامیکی توسط نمونه‌برداری از نقاط کاهش ناپذیر در منطقه بریلونن به صورت $4 \times 4 \times 4$ انجام گرفته است.

نتایج و بحث

خواص ساختاری و مکانیکی

شکل ۲ تغییرات انرژی کل بلور را برحسب حجم نشان می‌دهد که مینیمم این نمودار بیانگر حجم تعادلی (V_0) است. خواص ساختاری محاسبه شده با نتایج تجربی [۱۷، ۱۸] دیگر جهت مقایسه در جدول ۱ لیست شدند. ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مرتبه اول مدول حجمی محاسبه شده با مقادیر تجربی گزارش شده به ترتیب دارای خطای 0.3% ، 8% و 6% می‌باشد که

ضرایب الاستیک با استفاده از شیب شاخه‌های صوتی فونونی که معرف سرعت صوت متوسط در داخل بلور است محاسبه شده‌اند. خواص مکانیکی شامل مدول برشی (G)، مدول ینگ (E)، نسبت پواسون (ν) و پارامتر ناهمسانگردی (A) به صورت زیر تعریف می‌شوند

$$B_0 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad 19$$

$$G = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad 20$$

$$E = \frac{9B_0G}{3B_0+G} \quad 21$$

$$\nu = \frac{3B_0-E}{6B_0} \quad 22$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad 23$$

جزئیات محاسبات

کاربرد توریم با تقارن $Fm - \bar{3}m$ با گروه فضایی ۲۲۵ در شرایط محیطی متبلور می‌شود و در سلول واحد اولیه خود، دو اتم (کربن و توریم) دارد. ThC یک ساختار مکعبی مرکز وجوه پر دارد که ساختار یونی آن rock salt است. توریم در جایگاه اتمی $(0, 0, 0)$ و کربن در جایگاه اتمی $(0.5, 0.5, 0.5)$ قرار دارد. در بلور یونی ThC ، کربن جایگاه‌های شش گوشه^{۱۳} و توریم موقعیت‌های مرکز وجوه پر^{۱۴} را اشغال می‌کنند ساختاری بلوری کاربرد توریم در شکل ۱ نشان داده شده است. محاسبات الکترونی برای محاسبه انرژی کل بلور در چارچوب نظریه تابعی چگالی توسط کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو^{۱۵} [۱۴] بر پایه محاسبات اصول اولیه انجام شده است. از روش امواج تخت و رهیافت شبه پتانسیل‌ها که دقت خوبی را در محاسبه

¹⁸ Mazrari-Vanderbilt

¹⁹ Smearing

²⁰ Degauss

²¹ Davidson

²² Linear Response Method

¹³ Octahedral

¹⁴ Face-Centered

¹⁵ Quantum Espresso

¹⁶ Perdew-Burke-Ernzerhof

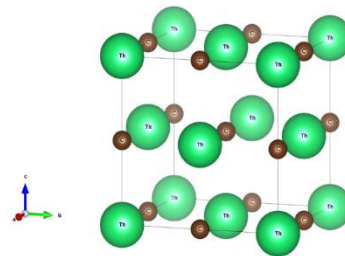
¹⁷ Monkhorst Pack

جدول ۱. خواص ساختاری محاسبه شده با استفاده از برازش معادله حالت درجه سوم بریج-مورناگون.

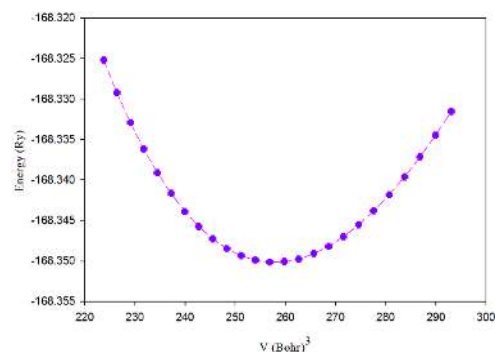
	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
کار حاضر	۵,۳۴۶	۱۳۶	۳,۱۲
کار تجربی	۵,۳۴۴ [۱۷]	۱۲۵ [۱۸]	۳,۱۰ [۱۸]

ضرایب الاستیک و خواص مکانیکی کاربرد توریم در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. ضرایب الاستیک C_{11} ، C_{44} ، C_{12} در فشار صفر گیگاپاسکال به ترتیب دارای مقادیر ۱۹۲/۶، ۹۲/۱ گیگاپاسکال و ۱۰۰/۷ گیگاپاسکال می‌باشند. معیار پایداری مکانیکی به صورت $C_{11} - C_{12} > 0$ ، $C_{44} > 0$ ، $C_{11} + 2C_{12} > 0$ تعریف می‌شود که ضرایب الاستیک محاسبه شده در بازه فشار ۰-۴۰ گیگاپاسکال در آن صدق می‌کنند و می‌توان گفت که کاربرد توریم با ساختار B_1 در تعادل مکانیکی قرار دارد. مشاهده می‌شود که C_{11} و C_{12} با افزایش فشار افزایش می‌یابند، در حالی که C_{44} با افزایش فشار کاهش می‌یابد. به علاوه خواص مکانیکی بعد از فشار ۴۰ GPa به طور چشمگیری کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از انتقال فاز احتمالی باشد. فاکتور ناهمسانگردی A بیانگر میزان ناهمسانگردی الاستیک در جامدات است. مقدار A برای مواد همسانگرد کامل برابر ۱ است. اگر A از این مقدار بزرگتر یا کوچکتر باشد، میزان ناهمسانگردی الاستیک مشخص می‌شود. می‌توان مشاهده کرد که A با افزایش فشار در حدود ۵۰ GPa کاهش می‌یابد بنابراین، ناهمسانگردی کاربرد توریم افزایش پیدا می‌کند. نسبت پواسون (ν) یکی از پارامترهای مهم ترموفیزیکی است، زیرا اطلاعات مهمی را در مورد ویژگی‌های نیروی پیوندی در اختیار قرار می‌دهد. حد پایین و بالایی نسبت پواسون به ترتیب ۰/۲۵ و ۰/۵ برای جامدات با نیروهای مرکزی می‌باشد. از طرف دیگر

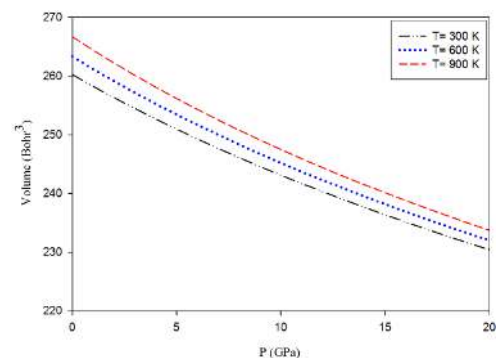
نشان دهنده دقت و صحت محاسبات است. شکل ۳ تغییرات حجم تعادلی کاربرد توریم را برحسب فشار در ۳ بازه دمایی مختلف نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که حجم تعادلی با افزایش دما در یک فشار ثابت افزایش می‌یابد در حالی که حجم با افزایش فشار در تمام دماهای مورد نظر کاهش پیدا می‌کند. با افزایش فشار، اتم‌ها در داخل سلول واحد به یکدیگر نزدیک می‌شوند و ثابت شبکه کاهش می‌یابد که منجر به کاهش حجم سلول واحد اولیه می‌شود.



شکل ۱. سلول واحد قراردادی کاربرد توریم با گروه فضایی ۲۲۵.



شکل ۲. انرژی کل بلور به صورت تابعی از تغییرات حجم در دما و فشار صفر.



شکل ۳. تغییرات حجم برحسب تغییرات فشار در چند بازه دمایی مختلف.

$P(GPa)$	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	$v_t(\frac{m}{s})$	$v_l(\frac{m}{s})$	$v_m(\frac{m}{s})$	$\theta_D(k)$
		۲	۷		
۳۰	۱۲,۶۷۱	۲۹۲,۳	۵۶۷,۵	۳۲۷۵,۳	۵۵۸,۲
		۵	۰		
۴۰	۱۳,۱۴۹	۲۸۱,۰	۵۷۳,۴	۳۲۳۳,۱	۵۵۷,۹
		۳	۴		
۵۰	۱۳,۶۵۳	۲۰۳,۱	۴۸۵,۰	۲۲۹۲,۴	۴۰۰,۵
		۱	۹		

طیف فونونی کاربرد توریم

طیف فونونی کاربرد توریم در چارچوب نظریه اختلالی تابعی چگالی [۱۹] در امتداد مسیرهای پر تقارن در دما و فشار صفر برای ثابت شبکه محاسبه شده در شکل ۴ نشان داده شده است. یک بازه بین مدهای اپتیکی و آکوستیکی وجود دارد که به گپ نواری (فاصله) فونونی معروف است. گپ فونونی کاربرد توریم برای پاشندگی فونونی حاصل از ثابت شبکه محاسبه شده، مقداری در حدود 185 cm^{-1} دارد. از طرف دیگر یک رفتار خطی حول نقطه گاما که در مرکز منطقه‌ای اول بریلوئن قرار دارد برای شاخه‌های صوتی طولی^{۲۳} (LA) و صوتی عرضی^{۲۴} (TA) مشاهده می‌شود. همچنین در مسیر $\Gamma \rightarrow X$ می‌توان تبهگنی دوگانه را در شاخه‌های صوتی عرضی TA_1 و TA_2 مشاهده کرد. ماکزیمم فرکانس اپتیکی به دست آمده محاسبه شده در مسیر $\Gamma \rightarrow L$ رخ داده است که مقداری در حدود 483 cm^{-1} دارد. چگالی حالت‌های فونونی محاسبه شده کاربرد توریم در شکل ۵ نشان داده شده است. از روش مارزاری-واندربیلت برای انتگرال‌گیری منطقه اول بریلوئن استفاده شده است. چگالی حالت‌های فونونی ThC به دو ناحیه ارتعاشی تقسیم می‌شوند. آنالیز طیف ارتعاشی بلور نشان می‌دهد که در بازه فرکانسی $0-185 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاشات اتم توریم

نسبت پواسون با افزایش فشار افزایش پیدا می‌کند و طبیعت مرکزی بودن نیروها با اعمال فشار از بین می‌رود. چگالی (ρ)، دمای دبای (θ_D) و سرعت‌های طولی و عرضی امواج کشسان در جدول ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که این پارامترها از فشار 40 GPa به بعد کاهش پیدا می‌کنند. همچنین سرعت صوتی طولی (v_l) و سرعت صوتی عرضی (v_t) و سرعت صوت متوسط (v_m) در داخل بلور با افزایش فشار افزایش می‌یابند که ناشی از نزدیک شدن اتم‌ها به یکدیگر می‌باشد.

جدول ۲. ضرایب الاستیک (C_{ij})، مدول یانگ (E)، فاکتور ناهمسانگردی (A)، نسبت پواسون (ν)، مدول حجمی (B) بر حسب تغییرات فشار. (یکای ضرایب الاستیک، مدول حجمی، مدول برشی و مدول یانگ گیگاپاسکال می‌باشد و نسبت پواسون و پارامتر ناهمسانگردی بی‌بعد هستند.)

$P(GPa)$	C_{11}	C_{44}	C_{12}	B	G	E	ν	A
۰	۱۹۲,۶	۹۲,۱	۱۰۰,۷	۱۳۱,۳	۶۹,۷	۱۷۷,۷	۰,۲۷	۲,۰۰
۱۰	۳۰۰,۴	۸۲,۹	۱۱۶,۵	۱۷۷,۸	۸۶,۴	۲۲۳,۲	۰,۲۹	۰,۹
۲۰	۴۱۴,۰	۱۱۱,۳	۱۷۱,۸	۲۵۲,۶	۱۱۵,۱	۲۹۹,۷	۰,۳۰	۰,۸۹
۳۰	۴۱۹,۶	۱۰۲,۸	۱۸۴,۵	۲۶۲,۹	۱۰۸,۴	۲۸۶,۰	۰,۳۲	۰,۸۷
۴۰	۴۹۰,۵	۸۷,۱	۱۸۴,۷	۲۸۶,۷	۱۰۹,۳	۲۹۰,۹	۰,۳۳	۰,۵۷
۵۰	۳۴۶,۷	۳۷,۴	۱۴۵,۳	۲۱۲,۴	۵۶,۳	۱۵۵,۲	۰,۳۸	۰,۳۷

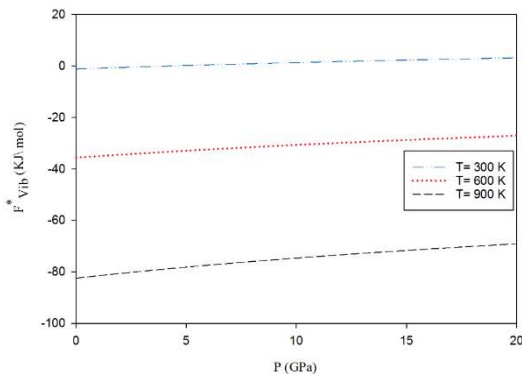
جدول ۳. چگالی (ρ)، سرعت صوتی طولی (v_l)، سرعت صوتی عرضی (v_t)، سرعت صوت متوسط (v_m) و دمای دبای (θ_D) کاربرد توریم به صورت تابعی از فشار.

$P(GPa)$	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	$v_t(\frac{m}{s})$	$v_l(\frac{m}{s})$	$v_m(\frac{m}{s})$	$\theta_D(k)$
۰	۱۰,۶۳۸	۲۵۵,۸	۴۵۹,۶	۲۸۵,۲	۴۵۸,۳
		۹	۱		
۱۰	۱۱,۴۷۰	۲۷۴,۲	۵۰۵,۸	۳۰۶۲,۸	۵۰۵,۰
		۵	۴		
۲۰	۱۲,۰۳۸	۳۰۹,۰	۵۸۰,۵	۳۴۵۴,۷	۵۱۸,۸

²⁴ Transversal Acoustic

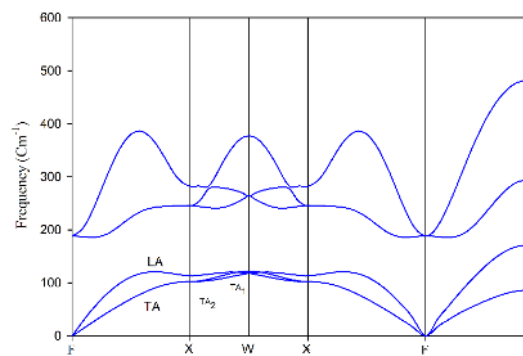
²³ Longitudinal Acoustic

هلمهولتز ارتعاشی (F_{vib}^*) یکی از کمیت‌های مهم ترمودینامیکی برای بررسی پایداری سامانه‌های کوآتومی است. انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی تحت مدل شبه هماهنگ دبای-گرونیسن 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 هلمهولتز به سمت مقادیر منفی میل کند ساختار بلوری پایداری بیشتری دارد. افزایش فشار باعث افزایش دمای دبای و کاهش سهم $-TS$ می‌شود، بنابراین F_{vib}^* افزایش می‌یابد. حساسیت F_{vib}^* به فشار در دماهای بالاتر بیشتر است زیرا مدل شبه هماهنگ دبای-گرونیسن 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 اثرات برجسته‌ای را روی F_{vib}^* می‌گذارد، زیرا در دماهای بالا اثرات هماهنگ به اثرات ناهماهنگ تبدیل می‌شوند.

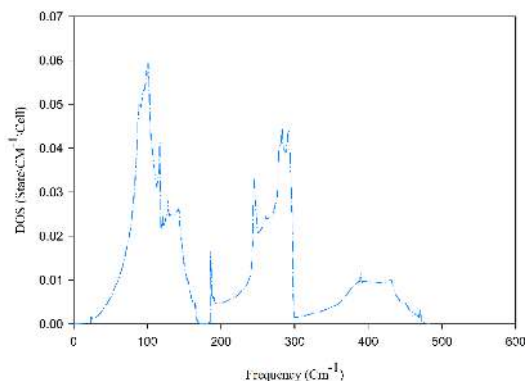


شکل ۶. سهم ارتعاشی انرژی آزاد هلمهولتز به صورت تابعی از فشار در بازه‌های دمایی مختلف.

غالب هستند و در بازه فرکانس در حدود $185 - \text{cm}^{-1}$ تا $480 - \text{cm}^{-1}$ ارتعاشات اتمی عمدتاً ناشی از اتم کربن است. شاخه‌های آکوستیکی متعلق به ارتعاشات اتم توریم و شاخه‌های اپتیکی متعلق به ارتعاشات اتم کربن می‌باشند، زیرا اتم توریم از اتم کربن سنگین‌تر است بنابراین فرکانس ارتعاشی کمتری دارد.



شکل ۴. ساختار نواری فونونی محاسبه شده برای کاربرد توریم.

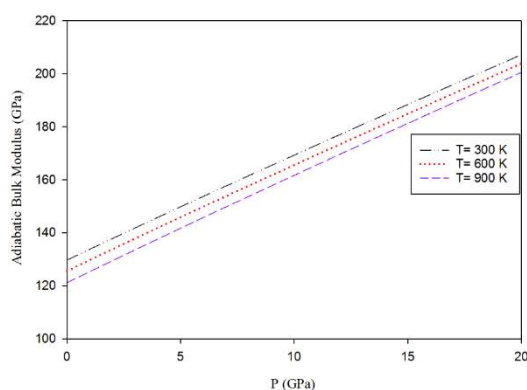


شکل ۵. چگالی حالت‌های فونونی در دما و فشار صفر.

خواص ترمودینامیکی کاربرد توریم

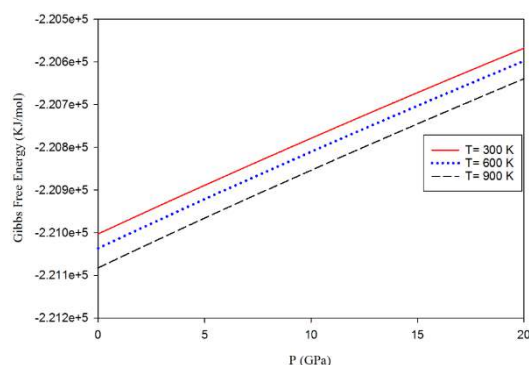
ارزیابی عملکرد سوخت‌های هسته‌ای در داخل قلب راکتور مستلزم محاسبه خواص ترمودینامیکی در دما و فشار مختلف است. با محاسبه خواص ترمودینامیکی می‌توان تحلیلی از پاسخ مواد به گرما را ارائه کرد. برای به دست آوردن خواص ترمودینامیکی، ابتدا باید کمینه انرژی کل بلور را روی مجموعه‌ای از حجم‌های تعادلی به دست آورد سپس با برآزش یک چند جمله‌ای بر E-V انرژی آزاد گیبس را محاسبه کرد. انرژی آزاد

مدول حجمی آدیاباتیک (B_s) برحسب تغییرات دما و فشار در شکل ۹ نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که B_s با افزایش فشار در تمام دماهای مورد نظر، به‌طور یکنواخت و به‌سرعت افزایش پیدا می‌کند. همچنین مدول حجمی آدیاباتیک با افزایش دما در یک فشار ثابت، کاهش می‌یابد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مدول حجمی آدیاباتیک 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-گرونیسن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مدول حجمی همدمای 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 همدمای 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.

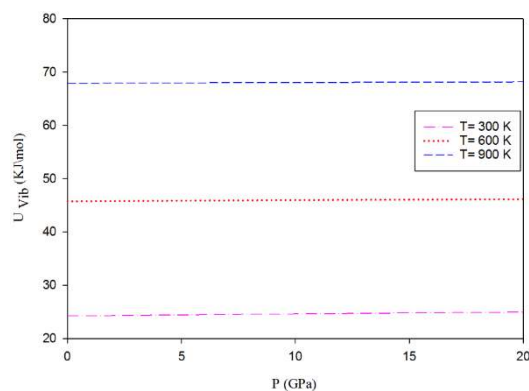


شکل ۹. مدول حجمی آدیاباتیک برحسب تغییرات فشار در چند بازه دمایی مختلف.

وابستگی دمایی و فشار انرژی آزاد گیس تحت مدل شبه هماهنگ دمای-گرونیسن در شکل ۷ 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 به‌ترتیب کاهش و افزایش پیدا می‌کند. شکل ۸ انرژی درونی ارتعاشی کاربرد توریم را برحسب تغییرات فشار و دما نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که U_{vib} با افزایش فشار در یک دمای ثابت به‌صورت ناچیز افزایش می‌یابد در حالی که با افزایش دما در یک فشار معین به‌شدت افزایش پیدا می‌کند.

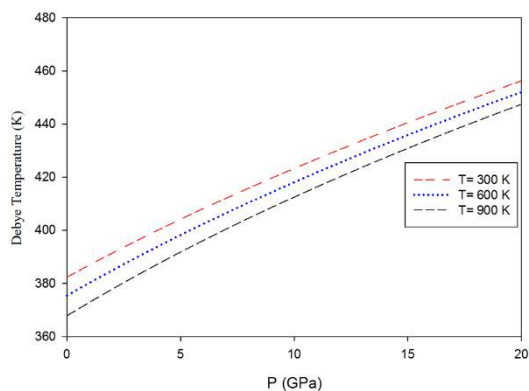


شکل ۷. وابستگی دمایی و فشار انرژی آزاد گیس.

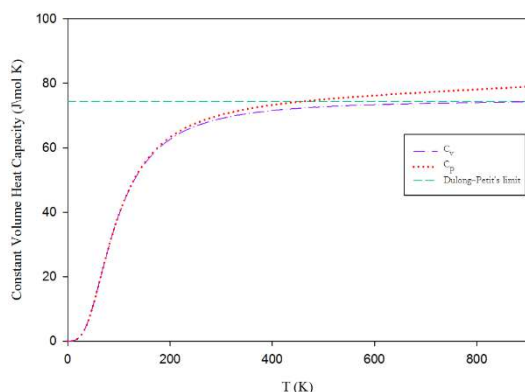


شکل ۸. انرژی درونی ارتعاشی برحسب تغییرات فشار و دما.

ظرفیت‌های گرمای ویژه (C_V , C_P) را تحت مدل شبه‌همهانگ دمای-گرونیسن برحسب تغییرات دما نشان می‌دهد. واضح است که C_V در دماهای پایین‌تر از ۲۰۰ کلوین با افزایش دما به صورت نمایی افزایش پیدا می‌کند و در دماهای بالاتر از ۲۰۰ کلوین به یک مقدار ثابت که حد کلاسیکی دولون - پتی است، میل می‌کند. در C_V در دمای 900K برابر با 74 J/molK است. در دماهای پایین C_V به صورت تابعی از T^3 رفتار می‌کند که قانون دمای است. مشاهده می‌شود که در بازه دمایی $0-200\text{K}$ روند افزایش C_P و C_V شبیه یکدیگر است، اما در دماهای بالای 200K ، انحراف بین C_P و C_V قابل مشاهده است. C_P در دمای اتاق و 900K به ترتیب دارای مقادیر 70 J/molK و 79 J/molK می‌باشد.



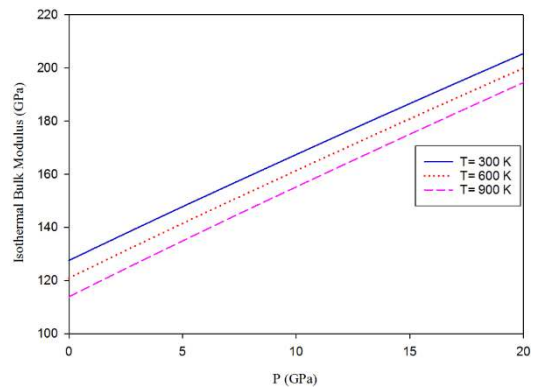
شکل ۱۰. مدول حجمی همدمای برای کاربرد توریم تحت مدل شبه همهانگ دمای-گرونیسن.



شکل ۱۱. دمای دمای محاسبه شده به صورت تابعی از فشار.



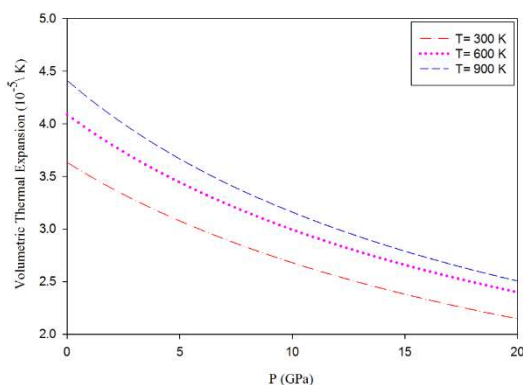
شکل ۱۲. ظرفیت گرمای ویژه مولی در حجم و فشار ثابت برحسب تغییرات دما.



شکل ۱۰. مدول حجمی همدمای برای کاربرد توریم تحت مدل شبه همهانگ دمای-گرونیسن.

یکی از مهم‌ترین پارامترهای ترمودینامیکی دمای دمای است. دمای دمای پل ارتباطی میان کوآنتوم و فیزیک کلاسیک است. با استفاده از دمای دمای می‌توان برخی از خواص ترموفیزیکی مواد از جمله دمای ذوب، ضرایب الاستیک و ظرفیت گرمای ویژه مولی را محاسبه کرد. ابتدا کد گیس ۲ با برازش یک چند جمله‌ای به انرژی-حجم، مدول حجمی آدیباتیک را محاسبه می‌کند سپس با استفاده از مقادیر به دست آمده مدول حجمی آدیباتیک، دمای دمای را محاسبه می‌کند. شکل ۱۱ دمای دمای (θ_D) را تحت مدل شبه‌همهانگ دمای-گرونیسن در دماهای مختلف برحسب فشار نشان می‌دهد. 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. دمای دمای بزرگتر نشان دهنده قوی‌تر بودن پیوند یونی میان اتم توریم و کربن است. شکل ۱۲

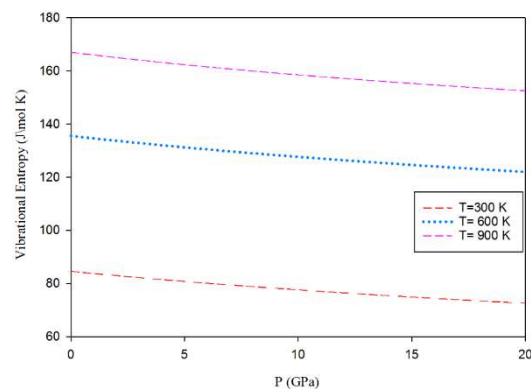
روی a_v در فشارهای پایین نسبت به فشارهای بالا بیشتر است. از طرف دیگر اثرات فشار روی a_v در دماهای پایین، کوچک و با افزایش دما، افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۱۴. تغییرات ضریب انبساط گرمایی حجمی به صورت تابعی از دما و فشار.

برای توصیف اثرات ناهماهنگ جامدات در دما و فشار بالا می‌توان از پارامتر گرونیسن^{۲۵} استفاده نمود. 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. برای محاسبه پارامتر گرونیسن، حجم سلول اولیه در حدود ۱٪ کاهش و افزایش داده شده است. تغییرات پارامتر گرونیسن به صورت تابعی از فشار در دماهای مختلف در شکل ۱۵ نشان 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

آنتروپی ارتعاشی تحت مدل شبه‌همانگ دمای-گرونیسن برحسب تغییرات فشار در دماهای مختلف در شکل ۱۳ 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 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 اثرات ضعیف‌تری نسبت به دما روی آنتروپی ارتعاشی دارد.



شکل ۱۳. سهم ارتعاشی آنتروپی برحسب تغییرات فشار و دما.

با استفاده از ضریب انبساط گرمایی حجمی می‌توان اثرات دما را روی حجم سلول واحد بررسی نمود. شکل ۱۴ وابستگی فشار ضریب انبساط گرمایی حجمی را تحت مدل دبی-گرونیسن در چند بازه دمایی نشان می‌دهد. واضح است که a_v در یک دمای ثابت، با افزایش فشار به صورت نمایی کاهش پیدا می‌کند. کاهش a_v بیانگر افزایش انرژی پیوندی است. کاهش a_v در فشارهای بالاتر از ۱۰ گیگا پاسکال برای تمام دماهای مورد نظر، آهسته‌تر می‌شود. همچنین a_v با افزایش دما در یک فشار ثابت افزایش می‌یابد که بیانگر افزایش انتقال حرارت در شبکه بلوری است. اثرات دما

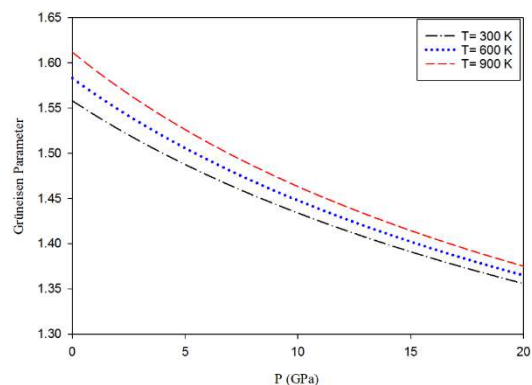
²⁵Gruneisen Parameter

فونونی در حدود 185cm^{-1} به دست آمد. شاخه‌های صوتی طولی (LA) و صوتی عرضی (TA) حول نقطه Γ به صورت خطی رفتار کردند. هیچ فرکانس موهومی در طیف فونونی مشاهده نشد و سامانه بلوری در تعادل دینامیکی قرار گرفته است. دمای دبای تحت مدل شبه هماهنگ دبای-گرونیسن محاسبه و مشاهده شد که دمای دبای کاربرد توریم 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. α_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.

مرجع‌ها

- [1] J. Liu, Z. Dai, X. Yang, Y. Zhao, S. Meng, Lattice thermodynamic behavior in nuclear fuel ThO₂ from first principles, *Journal of Nuclear Materials* **511** (2018) 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.054>
- [2] Y. Lu, Y. Yang, P. Zhang, Thermodynamic properties and structural stability of thorium dioxide, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** (2012) 2258-2263. <https://doi.org/10.1088/0953-9884/24/22/225801>
- [3] M. Sahafi, M. Mahdavi, First principles study on phonon dispersion, mechanical and thermodynamic properties of ThP, *Materials*

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



شکل ۱۰. پارامتر گرونیسن محاسبه شده برای کاربرد توریم بر حسب تغییرات فشار در بازه‌های دمایی مختلف.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص ارتعاشی، ترمودینامیکی و ساختاری کاربرد توریم توسط نظریه تابعی چگالی و نظریه اختلالی تابعی چگالی در چارچوب محاسبات اصول اولیه مورد بررسی قرار گرفت. خواص ترمودینامیکی کاربرد توریم تحت مدل شبه‌هماهنگ دبای-گرونیسن برای اولین بار مورد مطالعه قرار گرفته است. خواص ساختاری کاربرد توریم شامل ثابت شبکه که (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 کارهای نظری و تجربی مقایسه شدند که با یکدیگر سازگاری خوبی داشتند. خواص مکانیکی و ضرایب الاستیک کاربرد توریم در بازه فشار ۰-۵۰ گیگاپاسکال مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که ضرایب الاستیک و خواص مکانیکی بعد از فشار ۴۰ گیگاپاسکال کاهش می‌یافتند که ناشی از انتقال فاز احتمالی بود. ساختار نواری فونونی کاربرد توریم در امتداد چندین مسیر پر تقارن توسط نظریه اختلالی تابعی چگالی محاسبه شد و گپ

- state thermodynamics, features and implementation, *Computer Physics Communications* **182** (2011) 2232-2248. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.05.009>
- [13] I. Peyvasyeh, g. Alahyarizadeh, A. Minuchehr, Mechanical and thermodynamic properties of 3C structure of silicon carbide using molecular dynamics and density functional theory methods, *Journal of Research on Many-body Systems* **8** (2019) 22-38. <https://doi.org/10.22055/JRMBS.2018.13975>
- [14] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of physics: Condensed matter* **21** (2009) 3955-3972. <https://doi.org/10.1088/0953-8983/21/23/2314>
- [15] H.J. Kulik, M. Cococcioni, D.A. Scherlis, N. Marzari, Density functional theory in transition-metal chemistry: A self-consistent Hubbard U approach, *Physical Review Letters* **97** (2006) 1030-1041. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.103001>
- [16] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Reviews of modern Physics* **73** (2001) 515. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>
- [17] H. Kleykamp, D. Fischer, E. Fluck, L. Gmelin, R.J. Meyer, E. Pietsch, *Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry: Uranium: Syst.-Nr. 55. Alloys of uranium with transition metals of group VIII*, Verlag Chemie, (1997) 1025-1152.
- [18] R. Benz, A. Naoumidis, D. Brown, *Th Thorium: Supplement Volume C 3 Compounds with Nitrogen*, Springer Science & Business Media, (2013) 2255-2325.
- [19] A. Fazeli Kisomi, S.J. Mousavi, Ab initio calculations of structural, phonon and thermal properties of Co₂MnGe and Co₂MnSi, *Journal of Research on Many-body Systems* **8** (2018) 95-102. <https://doi.org/10.22055/JRMBS.2018.13889>
- Today Communications* **26** (2021) 1019-1026. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101951>
- [4] D.P. Daroca, A.M. Llois, H.O. Mosca, Point defects in thorium nitride: A first-principles study, *Journal of Nuclear Materials* **480** (2016) 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.057>
- [5] Z. Lovasic, International Atomic Energy Agency (IAEA) Update on Spent Fuel Management Activities with Focus on Reprocessing-8042 ,
- [6] B. Ioffe, B. Kochurov, Preliminary results of calculations for heavy-water nuclear-power-plant reactors employing ²³⁵U, ²³³U, and ²³²Th as a fuel and meeting requirements of a nonproliferation of nuclear weapons, *Physics of Atomic Nuclei* **75** (2012) 160-162. <https://doi.org/10.1134/S1063778812020081>
- [7] R. Schram, F. Klaassen, Plutonium management with thorium-based fuels and inert matrix fuels in thermal reactor systems, *Progress in nuclear energy* **49** (2007) 617-622. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2007.09.003>
- [8] J.C. Boettger, Theoretical zero-temperature isotherm and structural phase stability of thorium dioxide, *International Journal of Quantum Chemistry* **109** (2009) 3564-3569. <https://doi.org/10.1002/qua.22376>
- [9] U. Benedict, Comparative aspects of the high-pressure behaviour of lanthanide and actinide compounds, *Journal of alloys and compounds* **223** (1995) 216-225. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)80020-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)80020-4)
- [10] A.E. Shields, D. Santos-Carballal, N.H. de Leeuw, A density functional theory study of uranium-doped thoria and uranium adatoms on the major surfaces of thorium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* **473** (2016) 99-111. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.02.009>
- [11] Y. Lu, D.-F. Li, B.-T. Wang, R.-W. Li, P. Zhang, Electronic structures, mechanical and thermodynamic properties of ThN from first-principles calculations, *Journal of nuclear materials* **408** (2011) 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.007>
- [12] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-