

ویژگی‌های ترمودینامیکی ترکیب‌های CsI و RbI : روش ابتدا به ساکن

کاظمی نورالدین‌وند، انوش؛ واعظ، امین‌اله

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان

چکیده

در این مقاله با استفاده از محاسبه‌های ابتدا به ساکن بر مبنای نظریه‌ی تابعی چگالی، تغییر انرژی بر حسب حجم دو هالید قلیایی روییدیم دیدیم و سزیم دیدیم به دست آمده‌اند. سپس با استفاده از این نمودارها و تقریب شبه‌هارمونیک، ویژگی‌های ترمودینامیکی دو ترکیب محاسبه شده‌اند. از جمله این ویژگی‌های ترمودینامیکی، ظرفیت‌های گرمایی ویژه در حجم و فشار ثابت، پارامتر گرونایزن و مدول انبوهه است که همگی در گستره‌ی دمایی ۰ تا 300 K محاسبه شده و با داده‌های تجربی موجود مقایسه شده‌اند. دیده شد که سازگاری بسیار خوبی بین نتیجه‌های محاسباتی و داده‌های تجربی وجود دارد.

Thermodynamic Properties of CsI and RbI Compounds: *ab-initio* method

Kazemi Noorodinvand, Anush; Vaez, Aminollah

Department of Physics, University of Isfahan, Isfahan

Abstract

In this article, energy changes versus volume were obtained via ab-initio calculations, based on density functional theory, for two alkali halides, RbI and CsI. Using energy-volumes diagrams and quasi harmonic approximation, thermodynamics properties of the two compounds were calculated. Thermodynamics properties such as constant-pressure/volume specific heats, Grüneisen parameter and bulk modulus were calculated in the temperature range of 0-300K and compared with experimental data, it is seen that, there is a good agreement between calculated results and experimental data.

PACS No.65.40

محاسبه‌های فونونی در سریع‌ترین زمان ممکن و با دقتی قابل قبول، محاسبه می‌شوند [۷]. در هر دو ترکیب، ظرفیت‌های گرمایی ویژه، مدول انبوهه و پارامتر گرونایزن در گستره‌ی دمایی ۰ تا 300 K محاسبه شده‌اند و برخی از آن‌ها با داده‌های تجربی موجود، مقایسه شده‌اند.

تقریب شبه‌هماهنگ دبای

در ترمودینامیک، حالت تعادل یک سامانه، در فشار و دمای ثابت، انرژی آزاد گیبس را کمینه می‌کند [۶، ۷]:

$$G(\bar{x}; p, T) = E(\bar{x}) + pV(\bar{x}) + A_{vib}(\bar{x}; T), \quad (1)$$

\bar{x} بردار پیکربندی است و کلیه‌ی اطلاعات هندسی سامانه را در بر دارد. $E(\bar{x})$ انرژی کل بلور است که از محاسبه‌های ابتدا به ساکن به دست می‌آید. $A_{vib}(\bar{x}; T)$ انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی، P فشار

مقدمه

فلزهای قلیایی از جمله سزیم و روییدیم بسیار فرار هستند. این فلزها در راکتورهای سوخت هسته‌ای به عنوان محصول‌های شکافت، سهم زیادی را به خود اختصاص می‌دهند [۱]. هم‌چنین به دلیل واکنش‌پذیری و تمایل به ایجاد ساختارهای پایدارتر، این عنصرها با هالوژن‌ها ترکیب می‌شوند [۲]. ظرفیت گرمایی ویژه ترکیب سزیم دیدیم با روش‌هایی از جمله گرماسنجی بی‌دررو [۳]، اندازه‌گیری‌های تداخل‌سنجی [۴]، پالس‌دهی گرمایی [۵] و سرمایش پیوسته [۵] در گستره‌های دمایی بزرگی اندازه‌گیری شده است.

مطالعه‌ی رفتار ترمودینامیکی نمک‌های جامد CsI و RbI با استفاده از محاسبه‌های ابتدا به ساکن، موضوع بحث این مقاله است. در این جا از تقریب شبه‌هماهنگ دبای استفاده شده است [۶]. کمیت‌های ترمودینامیکی تعادلی، بدون استفاده از خروجی‌های سنگین

تغییر حجم یاخته‌ی یکه، انرژی‌های متناظر محاسبه شده‌اند. با برآزش یک معادله‌ی چندجمله‌ای به داده‌های $E-V$ به‌دست آمده، مدول انبوهی دمای صفر بر حسب حجم‌های متفاوت به‌دست می‌آید (رابطه‌ی ۵). با استفاده از رابطه‌ی (۴)، دمای دبای متناظر با هر حجم در فشار صفر، محاسبه می‌شود. در نتیجه می‌توان انرژی آزاد هلمهولتز ارتعاشی را با رابطه‌ی (۳) در هر دمایی به‌دست آورد. حجم تعادلی در هر (p, T) ، با کمینه ساختن انرژی گیبس تغییر یافته، به‌دست می‌آید. از حجم بهینه نیز در یافتن دمای دبای و مدول انبوه در هر دما و فشاری (رابطه‌های ۴ و ۵) استفاده می‌شود. دیگر کمیت‌های ترمودینامیکی نیز از دو کمیت گفته شده، به‌دست می‌آیند.

محاسبه‌ی ابتدا به ساکن بر اساس نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) جهت به‌دست آوردن نمودارهای تغییر انرژی بر حسب حجم با کد محاسباتی وین انجام شد. از تقریب شیب تعمیم یافته PBE [۸] در بخش پتانسیل و انرژی تبدیلی-همبستگی استفاده شد. در ترکیب‌های RbI و CsI ، در ۸۱ حجم یاخته‌ای مختلف، انرژی بلورها محاسبه شد. مشاهده شد که هر دو ترکیب غیر مغناطیسی‌اند و برهم‌کنش اسپین-مدار قابل چشم‌پوشی نیست. با برآزش معادله‌ی حالت بیرج-مورناگان روی داده‌های دو ترکیب، ثابت بهینه‌ی شبکه‌ها محاسبه و در جدول (۱) آورده شدند.

جدول ۱: ثابت‌های شبکه‌ی تجربی و بهینه (بیرج-مورناگان) در حضور برهم-

کنش اسپین-مدار

ترکیب	ثابت شبکه تجربی (\AA)	ثابت شبکه بهینه (\AA)
RbI	[۹]۷/۳۴	۷/۴۹
CsI	[۱۰]۴/۵۶	۴/۶۷

در جدول (۲)، مقدارهای مربوط به بردار موج بیشینه در بسط فوریه-ی تابع چگالی و پتانسیل، G_{MAX} ، حاصل ضرب کوچک‌ترین شعاع کره‌ی اتمی درون یاخته‌ی یکه در بزرگ‌ترین بردار موج در بسط تابع موج، $R_{MTK_{MAX}}$ ، و تعداد نقطه‌های منطقه‌ی اول بریلوئن داده شده است.

جدول ۲- مقدارهای ورودی بهینه شده‌ی میدان خودسازگار جهت تعیین انرژی

حالت زمینی سامانه

K_{Point}	$R_{MTK_{MAX}}$	$G_{MAX} (Ry^{-1})$	پارامترها ترکیب
۸۰۰۰	۹	۱۴	CsI
۷۰۰۰	۹/۵	۱۴/۵	RbI

و $V(\vec{x})$ حجم یاخته‌ی یکه است. در تقریب شبه‌همهانگ، انرژی هلمهولتز ارتعاشی با رابطه‌ی زیر توصیف می‌شود [۶]:

$$A_{vib}(\vec{x}; T) = \int_0^{\infty} \left[\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] \times g(\vec{x}, \omega) d\omega, \quad (2)$$

که در آن $g(\vec{x}, \omega)$ چگالی حالت‌های فونونی است. محاسبه‌ی این کمیت بسیار زمان‌بر است و می‌توان به جای آن از تقریب شبه‌همهانگ مدل دبای بر حسب دمای دبای، θ_D ، استفاده کرد:

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

که در آن $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ انتگرال دبای $[V]$ و n تعداد اتم‌های درون یاخته است. رابطه‌ی مربوط به دمای دبای، θ_D ، در این مدل به صورت زیر تعریف می‌شود [۷]:

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

که در آن B_s مدول انبوهی بی‌دررو، M جرم درون یاخته و $f(\sigma)$ نیز در [۷] تعریف شده است. σ نرخ پواسون است که در مدل شبه-همهانگ، مقدار آن برابر با ۰/۲۵ در نظر گرفته می‌شود. می‌توان مدول انبوه را با مقدار دمای صفر آن به صورت زیر تقریب زد:

$$B_s \approx B_{static}(\vec{x}) \approx B_{static}(V) = V \left(\frac{\partial^2 E(V)}{\partial V^2} \right), \quad (5)$$

در این رابطه حجم است. در نتیجه می‌توان انرژی آزاد گیبس را به‌صورت تابعی از حجم یاخته‌ی یکه در نظر گرفت. در تقریب دبای، کمیت‌های مهم ترمودینامیکی از جمله ظرفیت‌های گرمایی ویژه در حجم و فشار ثابت به صورت زیر به دست می‌آیند [۶]:

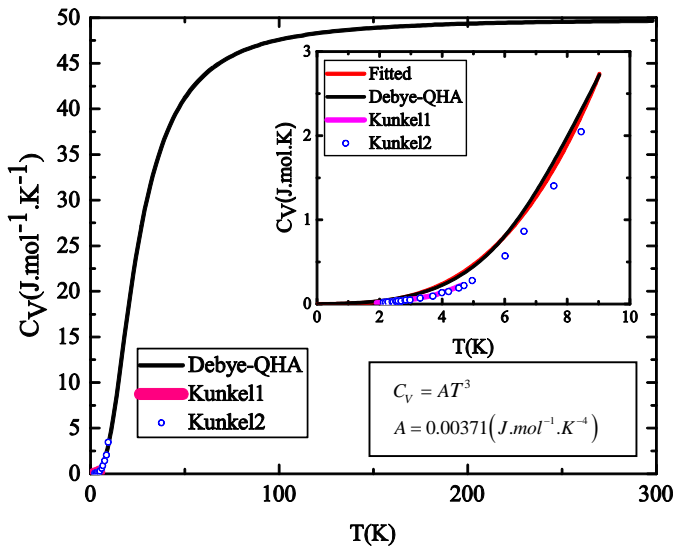
$$C_V = 3nk_B \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right], \quad (6)$$

$$C_p = C_V (1 + \alpha\gamma T), \quad (7)$$

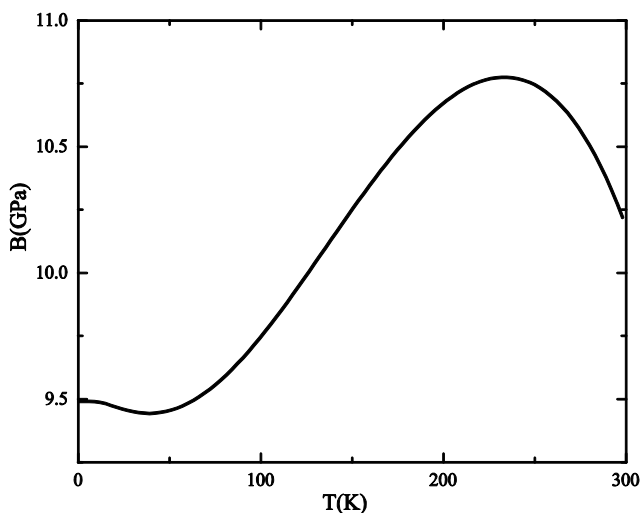
که α ضریب انبساط گرمایی و γ پارامتر گرونایزن است.

جزئیات محاسبه‌ها

محاسبه‌های ترمودینامیکی با کد گیبس [۶] انجام شده‌اند. جهت محاسبه‌ی ویژگی‌های ترمودینامیکی دو ترکیب RbI و CsI ، ابتدا چندین محاسبه‌ی ابتدا به ساکن انجام شده است. در این فرآیند، با



شکل ۲: ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت برای ترکیب CsI . مقایسه‌ی بین نتیجه‌های تقریب شبه هماهنگ دبی با داده‌های تجربی کانکل [۵]: ۱- سرمایش پیوسته ۲- پالس دهی گرمایی.



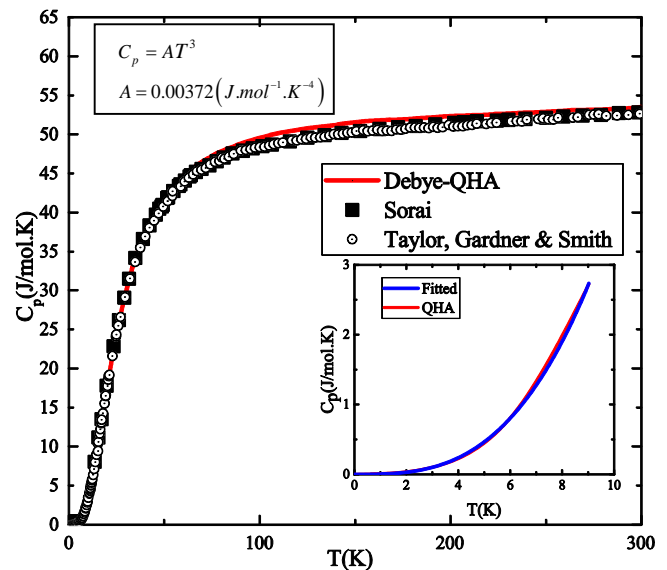
شکل ۳- مدول انبوهه برای ترکیب CsI در تقریب شبه‌هماهنگ مدل دبی

مدول انبوهه در نمک‌های جامد CsI و RbI دارای مقدارهایی از مرتبه‌ی چند گیگا پاسکال هستند. در نتیجه ساختاری نرم از نظر میکروسکوپی دارند [۱۲]. در شکل (۳) یک رفتار افزایشی در بازه‌ی دمایی $230\text{ K} - 40\text{ K}$ و در شکل (۶) یک رفتار کاهشی در بازه‌ی $278\text{ K} - 0$ مشاهده می‌شود که با این رفتار افزایشی یا کاهشی با رفتار داده‌های تجربی سازگاری دارند [۱۲].

هم‌چنین نمودارهای تغییر ظرفیت گرمایی ویژه در فشار و حجم ثابت ترکیب RbI به ترتیب در شکل‌های (۴) و (۵) ترسیم شده‌اند. ظرفیت گرمایی ویژه‌ی ترکیب RbI در حجم ثابت رفتاری کاملاً

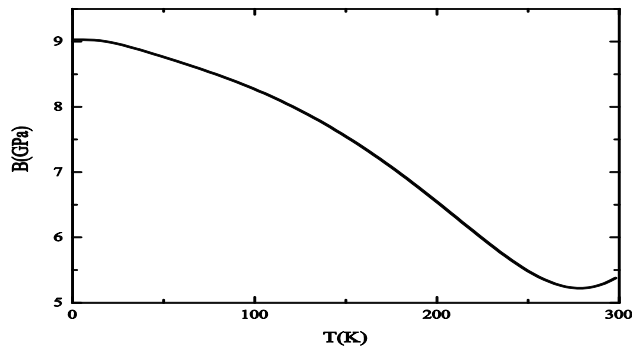
محاسبه‌ی ویژگی‌های ترمودینامیکی

ظرفیت گرمایی ویژه‌ی ترکیب CsI در فشار ثابت در نمودار شکل (۱) با کارهای تجربی موجود [۳، ۱۱] مقایسه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، سازگاری بسیار خوبی بین داده‌های تجربی و محاسبه‌های حاضر وجود دارد.



شکل ۱: ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت برای ترکیب CsI . مقایسه بین نتیجه‌های محاسباتی در این مقاله با داده‌های تجربی سورای و تیلور [۳، ۱۱].

ظرفیت گرمایی ویژه‌ی ترکیب CsI در حجم ثابت، در نمودار شکل (۲) رسم شده است. مدل دبی، ارتعاش‌های اتمی را به‌عنوان فونون‌ها در نظر می‌گیرد. سهم فونون‌ها در ظرفیت گرمایی ویژه در دماهای پایین، $T < 10\text{ K}$ ، دارای وابستگی مکعبی به دما است. این وابستگی در شکل‌های (۱) و (۲) برای ترکیب CsI و در شکل‌های (۴) و (۵) در ترکیب RbI آشکار است. حد دمای بالای دولون-پتی، یعنی 50 mol/J.K ، نیز در نمودارهای (۲) و (۵) مشهود است. وجود جمله‌هایی در رابطه‌ی (۳) که وابستگی غیر هماهنگ ارتعاشی اتمی و الکترونی را وارد می‌کنند، باعث بهبود نتیجه‌های مدل دبی می‌شوند. ضرب T^3 ، در هر دو ظرفیت گرمایی ویژه در فشار و حجم ثابت در دماهای پایین ($T < 10\text{ K}$) مشابه هستند (شکل‌های (۱) و (۲) و (۴) و (۵)). چون فقط در دماهایی حدود دو برابر دمای دبی، وابستگی‌های حجمی ناشی از انبساط گرمایی باعث انحراف این نمودارها می‌شود.



شکل ۶: مدول انبوهه برای ترکیب *RbI* در رهیافت شبه‌همهانگ

نتیجه‌گیری

در این مقاله ویژگی‌های ترمودینامیکی دو ترکیب *RbI* و *CsI* با رهیافت شبه‌همهانگ مدل دمای مورد محاسبه قرار گرفته‌اند. ظرفیت گرمایی ویژه در فشار و حجم ثابت ترکیب *CsI* با مقادیر تجربی مقایسه و سازگاری بسیار خوبی مشاهده شد. ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت در هر دو ترکیب در دماهای پایین، وابستگی مکعبی به دما دارد و در دماهای بالا به یک مقدار ثابت به نام حد کلاسیکی دولون-پتی می‌رسد. مدول انبوهه برای هر دو ترکیب، با تقریب شبه همهانگ محاسبه شد و نتیجه‌های آن با تجربه هم‌خوانی داشت [۱۲]. همچنین پارامتر گرونایزن در دمای اتاق برای هر دو ترکیب محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه شده است.

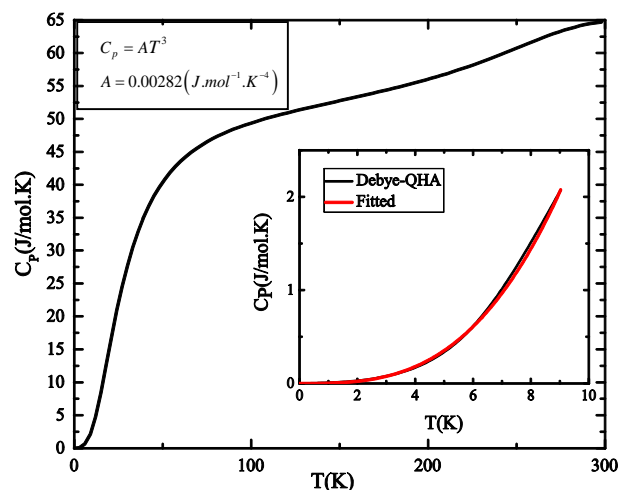
مرجع‌ها

- [1] Z., Roki.F., Ohnet M. N., Fillet S., Chatillon C., Natu I., The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014. **70**: p. 46-72.
- [2] Kohli, R., Thermochemica acta, 1994. **237**(2): p. 247-252.
- [3] Taylor Jr, A., T.E. Gardner, and D. Smith. 1962, Bureau of Mines. Tuscaloosa Metallurgy Research Center, Ala.
- [4] James, B. and B. Yates, Cryogenics, 1965. **5**(2): p. 68-72.
- [5] J. R., Kunkel, Diss. Texas Tech University, 1970.
- [6] Otelode-la-Roza, Alberto, David A. P., V. L., Computer Physics Communications, 2011. **182**(10): p. 2232-2248.
- [7] Toher, C., Plata J. J., Levy ohead, D. J., Maarten, Asta, Mark, N., Marco B., Cortarolo, Stefano, Physical Review B, 2014. **90**(17): p. 174107.
- [8] P., P.J., K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
- [9] Ashcroft, N. and N. Mermin, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [10] Satpathy, S., Phys. Rev. B, 1986. **33**(12).
- [11] Sorai, M., Journal of the Physical Society of Japan, 1968. **25**(2): p. 421-430.
- [12] Ghafelehbashi, M., D.P. Dandekar, and A.L. Rouff, Journal of Applied Physics, 1970. **41**(2): p. 652-666.
- [13] White, G. 1965. The Royal Society.
- [14] Pathak, P.D., Pandiya, and N. M., Gujarat University, Department of Physics, 2015: p. 130-160.

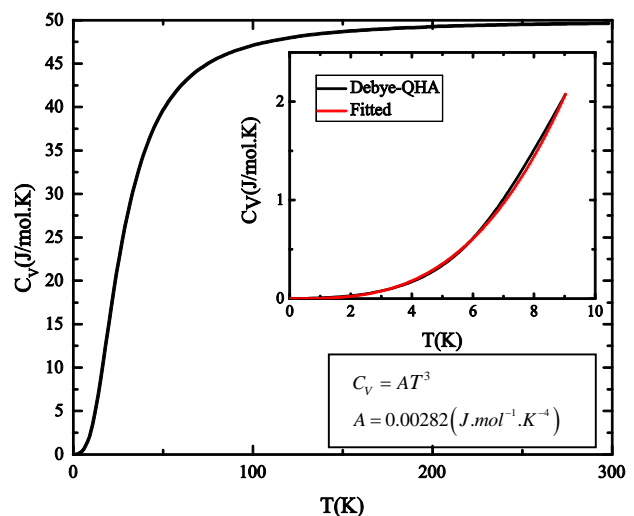
مشابه با ترکیب *CsI* دارد. اما ظرفیت گرمایی ویژه ترکیب *RbI* در فشار ثابت در دماهای بالا افزایش بیشتری نسبت به *CsI* نشان می‌دهد. دلیل این افزایش، بیشتر شدن ضریب انبساط گرمایی روبیدیم دیدید نسبت به سزیم دیدید در دماهای بالاتر است. مقادیرهای تجربی و محاسباتی پارامتر گرونایزن در دمای 300 K هر دو ترکیب *CsI* و *RbI* در جدول (۳) آمده است.

جدول ۳- پارامتر گرونایزن در دمای 300 K در ترکیب‌های *RbI* و *CsI*

RbI	CsI	ترکیب
		ویژگی
[۱۳]/۵	[۱۴]۲/۰۱	تجربی γ
۲/۷۵	۱/۸۷	محاسباتی γ



شکل ۴: ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت برای ترکیب *RbI* در رهیافت شبه همهانگ



شکل ۵: ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت برای ترکیب *RbI* در رهیافت شبه همهانگ