

ThO₂ 的比热

彭石安

(苏州铁道师范学院物理系, 苏州 215009)

(1995 年 7 月 20 日收到; 1995 年 11 月 2 日收到修改稿)

ThO₂ 的比热 C_p 是其它用作核反应堆燃料的锕系二氧化物例如 UO₂PuO₂ 等的 C_p 中的声子部分. 它的精确确定有助于弄清其它因素对锕系二氧化物 C_p 的贡献. 通过对 ThO₂ 的 C_p 的研究发展了一个可用于研究其它固体 C_p 的普遍方法. 在这种方法里, 对一种固体的三种不同性质的实验测量——比热、热膨胀和 Debye-Waller 因子可以带到一块进行比较以相互佐证. 这一方法应用于 ThO₂ 的研究可以对 ThO₂ 的 C_p 提出一个比现在普遍接受的公式更好的描述.

PACC: 6540; 6590

1 引 言

UO₂, PuO₂ 等锕系二氧化物是核反应堆的主要燃料. 尽可能精确地知道它们的等压比热 C_p 对核反应堆的安全设计是必需的. 然而精确确定这些锕系二氧化物的 C_p 又是非常困难的. 在过去四五十年里, 虽然人们在这方面作了大量工作, 但至今问题仍未得到满意解决^[1]. 困难来自于多种因素(如声子、5f 电子、各种激发的存在等)混杂在一起对它们的比热作出贡献. 此外, 各种因素随温度的变化又是不同的, 这就使得确定它们比热的温度依赖问题进一步复杂化. 为了弄清到底都有哪些因素对锕系二氧化物的 C_p 作出贡献以及各因素贡献的大小, 应该首先精确确定其中声子的贡献(这正是本文的目的), 因为晶格振动毕竟仍然是所有固体的 C_p 中最基本的部分.

ThO₂ 的 C_p 完全来自晶格的振动, 这里没有其它因素特别是没有 5f 电子的贡献. 因此以前的工作比如文献[2, 3]中, 一直是把 ThO₂ 的 C_p 作为其它锕系二氧化物 C_p 中的声子部分来处理的. 但是即使 ThO₂ 的 C_p 也没最终完全确定. 现在普遍接受的 ThO₂ 的比热公式是由美国阿贡国立实验室给出的^[4].

晶格振动对 C_p 的贡献可分为谐振和非谐振两部分, 其中谐振部分在高温下可以同样好地用 Einstein 和 Debye 模型来描述, 困难在于确定非谐振部分. 我们注意到对 ThO₂ 的热物理性质已有大量的实验测量. 除了直接的比热测量(热化学法), 也作了热膨胀和 Debye-Waller 因子的测量. 因为热膨胀是最主要的非谐效应, 因此通过一个适当的理论, 其测量结果应该可以与比热测量中得到的非谐效应相比较. 而通过测量不同温度下的 Debye-Waller 因子, 可以得到(以某种方式平均的)原子间力随温度 T 的变化, 而这也是非谐性的一种反映. 因此通过建立一个适当的理论, Debye-Waller 因子的测量结果也应该可

以与比热中的非谐振部分相比较. 本文将介绍由上述三种不同类型测量所得到的非谐效应, 如何通过引入熵德拜温度 (entropy Debye temperature) 这一重要概念和某些有关理论, 被带到一起相互比较的. 这个比较表明, 不仅我们所引用的实验数据相当可靠, 而且为进行这种比较所使用的理论也是足够好的. 这样, 我们便通过 ThO_2 的例子, 发展了一种方法, 当对一个固体作了上述三种实验测量时, 可用来检验这些测量结果的基本正确性.

对 ThO_2 的上述三种独立实验所作的比较, 除了显示出它们之间有很好的符合外, 也揭示出了所采用的比热数据中存在有问题. 从而使我们从 ThO_2 的 C_p 提出了一个比现在普遍接受的公式更好的描述. 一个有趣的发现进一步证明了我们的描述的正确性.

2 熵德拜温度 θ_S 和比热测量中的非谐性引起的

熵德拜温度的改变 $\Delta\theta_S, C_p$

熵德拜温度 θ_S 由下式定义:

$$S_{\text{vib}}(T) = S_D(T/\theta_S), \quad (1)$$

式中 $S_{\text{vib}}(T)$ 是温度 T 下由实验得到的振动熵, S_D 是同一 T 下的 Debye 模型中的熵. 注意, 在用方程(1)计算 θ_S 值之前, 必须从总实验熵中扣除所有非振动熵(比如来自电子的或磁的). 在 ThO_2 的 θ_S 的计算中, 无需作此工作.

一固体若具有德拜振动谱, 则显然其 θ_S 是一个常数. 真实固体并不具德拜谱, 这就使得它们的 θ_S 成为温度依赖的. 将 ThO_2 的 $S_{\text{vib}}(T)$ 带入方程(1)所得到的 θ_S, C_p 用实线绘于图 1. 下标 C_p 是进一步指出该 θ_S 来自比热测量. ThO_2 在 298.15 K 以上和以下的实验熵数据分别取自文献[3]和[4].

图 1 上所显示的曲线 θ_S, C_p 的形状对许多固体是典型的^[5,6].

数学上, 室温以上 θ_S 随 T 的减小可以用 $S_{\text{vib}}(T)$ 的高温展开(保留到第二项)来解释^[7],

$$S_{\text{vib}}(T) \approx 3nR[4/3 + \ln(T/\theta_S)], \quad (2)$$

式中 n 是该固体的摩尔数, R 是气体常数.

方程(1)中的实验振动熵实际上是由公式 $S = \int (C_p/T) dT$ 从 C_p 的实验值计算求得的. 因为 C_p 含有谐振和非谐振两部分, 所以 $S_{\text{vib}}(T)$ 因 θ_S 也含有这两部分. 为了从 θ_S, C_p 中分离出其非谐振部分 $\Delta\theta_S, C_p$, 以便与从其它两类实验——热膨胀和 Debye-Waller 因子中所得到的非谐效应相比较, 需要知道与谐振动相对应的熵德拜温度 $\theta_S^{\text{har}}(T)$, 它由方程(3)给出^[7,8],

$$\theta_S^{\text{har}}(T) = \theta(0)[1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_{2n} T^{-2n}], \quad (3)$$

式中

$$a_2 = (1/40)[\theta^2(0) - \theta^2(2)]. \quad (4)$$

实际上, (3)式截至第二项, 即 $a_2 T^{-2}$ 项, 所得结果已足够精确. 故此处仅给出第二项的系数.

方程(3)和(4)中出现的 $\theta(n)$ 是与一个固体振动谱的 n 阶矩相对应的德拜温度^[7].

现在确定 $\theta(0)$ 和 $\theta(2)$ 的数值. 根据方程(3), $\theta(0)$ 可用下法得到: 先将 $\theta_S^{\text{har}}(T)$ 对 T^{-2} 作图, 然后将其外延到 $T^{-2} \rightarrow 0$.

在室温以下, 非谐效应对 C_p 的贡献可忽略不计, 因此作 $\theta_S^{\text{har}}(T) - T^{-2}$ 图时所需要的 $\theta_S^{\text{har}}(T)$ 可以使用室温以下的比热数据由方程(1)计算得到. 使用文献[3]的数据, 得到 $\theta(0) = 524 \text{ K}$.

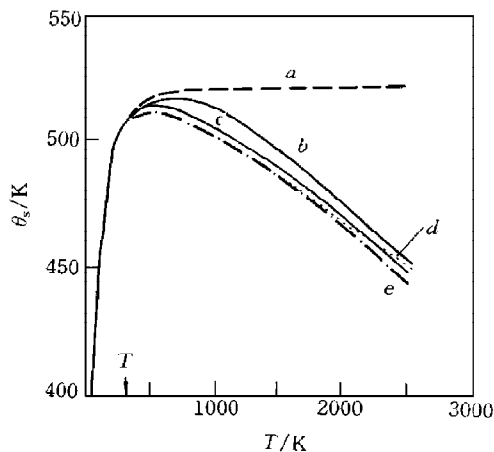


图1 由三种不同类型实验得到的熵德拜温度 θ_S 与基于本工作提出的比热公式上的熵德拜温度 $\theta_{S, \text{our}}$ 之间的比较. a, b, c, d, e 分别对应为 θ_S^{har} , θ_{S, C_p} , $\theta_{S, \text{our}}$, $\theta_S^{\text{har}} + \Delta\theta_{S, \text{DW}}$, $\theta_S^{\text{har}} + \Delta\theta_{S, \text{D}}$.

类似地, $\theta(2)$ 可以通过作图 $\theta_C^2(T) - T^{-2}$ 并将其外延到 $T^{-2} \rightarrow 0$ 而得到, 因为也存在着一个级数展开^[8,9]

$$\theta_C^2(T) = \theta^2(2) \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_{2n} T^{-2n} \right], \quad (5)$$

式中 θ_C 称作比热德拜温度, 它由下式确定:

$$C_{\text{vib}}(T) = C_D(T/\theta_C). \quad (6)$$

这里 $C_{\text{vib}}(T)$ 是温度 T 下测得的振动比热, C_D 是德拜模型下的比热. 本工作中作 $\theta_C^2(T) - T^{-2}$ 图所需要的 $\theta_C(T)$ 值也是从文献[3]的低温比热数据计算得到的. 外延到 $T^{-2} \rightarrow 0$ 给出 $\theta(2) = 620 \text{ K}$.

由方程(1)计算 $\theta_S(T)$ 和由方程(6)计算 $\theta_C(T)$ 的工作是借助于这两个物理量分别作为 T/θ_S 和 T/θ_C 的函数而制成的数值表进行的^[10].

将上面求得的 $\theta(0)$ 和 $\theta(2)$ 的值带入方程(3)所得到的 $\theta_S^{\text{har}}(T)$ 用虚线示于图1中. $\theta_S^{\text{har}}(T)$ 与 $\theta_{S, C_p}(T)$ 两条曲线之间的距离 $\Delta\theta_{S, C_p}$ 就是比热测量中的非谐振部分在 θ_S 中引起的改变.

3 热膨胀引起的熵德拜温度的改变 $\Delta\theta_{S, \text{D}}$

通常使用下面的公式计算非谐效应对比热的贡献:

$$C_p - C_v = \beta^2 k_T V T, \quad (7)$$

式中 C_v 是等容比热, β 是体热膨胀系数, k_T 是等温下的体模量. 这种处理实际上是认为所有的非谐效应全都包含在 $C_p - C_v$ 之中, 即认为晶格常数保持不变时便无非谐效应. 这是一个流传很广但不正确的概念. 事实上, 即使在等容条件下, 温度足够高时, 原子势能展开式中与原子位移的三次和四次方成比例的项不再可忽略. 这些高阶位移项将影响到作用在原子振子上的力从而改变其谐振频率. 此外, 方程(7)中的物理量实验上的不确定性在某些高温情况下变得很大. 鉴于此, 我们将不用公式(7)来计算热膨胀的非谐振贡献.

我们从热力学 Grüneisen 函数 γ_G 开始来计算热膨胀在德拜温度中引起的改变 $\Delta\theta_{S,D}$,

$$\gamma_G = \beta k_T V / C_V. \quad (8)$$

将 β 和 k_T 的定义式代入方程(8)并使用 Maxwell 等式 $(\partial V / \partial T)_P = (\partial S / \partial P)_T$, 得到

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial \ln V} \right)_T. \quad (9)$$

将(2)式给出的熵代入(9)式, 给出

$$\gamma_G \approx \frac{3nR}{C_V} \left[\frac{\partial \ln(T/\theta_S)}{\partial \ln V} \right]_T \approx \frac{\partial \ln \theta_S}{\partial \ln V} = - \frac{V}{\theta_S} \frac{d\theta_S}{dV}. \quad (10)$$

此处第一个近似等式是因为对振动熵取了高温近似, 第二个近似是因为取了 $C_V \approx 3nR$. 实际上, 当 $T > \theta_S/2$ 时, γ_G 随 T 变化很小, 因此在一个相当宽的温度范围内可将其视为常数^[8,11]. 这样, 若在 γ_G 可视作常数的温度范围内的一个温度上由(8)式确定了 γ_G 的数值, 则可以使用方程(10)来计算 θ_S 随体积的变化.

在本工作中, β 值取自文献[12], C_p 值取自文献[4], 并取 $C_V \approx C_p$, 忽略 k_T 与等熵体模量 k_S 之间的差别, 则有 $k_T = (c_{11} + 2c_{12})/3$, 其中弹性常数 c_{11} 和 c_{12} 取自文献[13]. 所有上面的实验数据都是在 298.15 K 下获得的. 将以上数据代入(8)式得到 $\gamma_G = 2.04$.

为方便计算 $\Delta\theta_{S,D}$, 方程(10)可进一步改写成下面的形式:

$$\frac{\theta_S(T) - \theta_S(T')}{\theta_S(T')} \approx \gamma_G \frac{V(T) - V(T')}{V(T')} = -\gamma_G \{ [a(T)/a(T')]^3 - 1 \}, \quad (11)$$

式中 $a(T)$ 是 ThO_2 的立方晶胞在温度 T 下的晶格常数. 为要用方程(11)计算 $\Delta\theta_{S,D} = [\theta_S(T) - \theta_S(T')]$, 须选一个参考温度 T' . 此处选取 $T' = 298 \text{ K}$.

为与 $\theta_{S,C}$ 相比较, $\Delta\theta_{S,D}$ 应加到谐振部分 $\theta_S^{\text{har}}(T)$ 上. 曲线 $\theta_S^{\text{har}}(T) + \Delta\theta_{S,D}$ 用点划线绘于图 1.

4 Debye-Waller 因子引起的熵德拜温度的改变 $\Delta\theta_{S,DW}$

测量 Debye-Waller 因子可得到原子振子的方均位移 $\langle u^2 \rangle$. 当给出一组 $\langle u^2 \rangle$ 在各温度下的实验数据时, 可得到原子振子力常数随 T 的变化. 而这正是非谐性的一种表现, 因为一个理想谐振子的力常数应永不改变. 为计算由此引起的熵德拜温度改变 $\Delta\theta_{S,DW}$, 必须建立一个原子间力与熵德拜温度之间的关系式.

固体中的原子有一个声子谱 $F(\omega)$, 该谱中的各单个频率 $\omega(\mathbf{q}, \lambda)$ ($\mathbf{q}$ 是波矢, λ 是模指数) 以非常复杂的方式依赖于原子间的力和它们的质量. 这就使得由频率测量提取原子间力的信息变得十分困难. 但已证明^[14], 在频率的对数平均 $\omega(0)$ 中, 原子间力和原子质量可以分开. 这就意味着我们可以以适当的方式定义两个量 k_S 和 M_{eff} 来分别描述原子间的力和原子质量, 并使它们与 $\omega(0)$ 有着与在单个谐振子情况下相同的联系.

此外, 高温熵可以很好地用频率的对数平均来近似^[7,14], 而后者又直接与德拜温度 $\theta(0)$ (或 θ_S) 由方程(2)相联系 (θ_S 实际即与零阶频率矩对应的德拜温度 $\theta(0)$ ^[7]). 因此可以写为^[14]

$$k_B \theta_S = \hbar \sqrt{k_S / M_{\text{eff}}}. \quad (12)$$

式中 M_{eff} 是固体化合物的一个分子中所有原子质量的对数平均; k_s 称为有效力常数, 它以一定方式度量了原子间的键强度.

在我们根据方程(12)由 k_s 随 T 的变化来计算 θ_s 随 T 的变化之前, 需要将(12)式中的 k_s 用一个分子中所有原子的力常数的对数平均来表示, 因为 Debye-Waller 因子或力常数的实验测量是对分子中每类原子作出的. 将这样得到的 k_s 代入(12)式, 给出

$$\theta_s = (\hbar/k_B) \sqrt{1/M_{\text{eff}}} e^{1/3} (k_{\text{Th}} k_{\text{O}}^2)^{1/6},$$

式中 k_{Th} 和 k_{O} 分别是与钍原子和氧原子相联系的力常数. 这个关系式使我们能够用 $(k_{\text{Th}} k_{\text{O}}^2)^{1/6}$ 来标度 θ_s , 从而得到

$$\frac{\theta_s(T) - \theta_s(T')}{\theta_s(T')} = \left[\frac{k_{\text{Th}}(T) k_{\text{O}}^2(T)}{k_{\text{Th}}(T') k_{\text{O}}^2(T')} \right]^{1/6} - 1. \quad (13)$$

Hutchings^[15]在 293–2930 K 的温度范围用中子散射实验测量了 ThO₂ 中钍和氧原子的 Debye-Waller 因子. 由此得到了温度依赖的力常数 k_{Th} 和 k_{O} (文献[15]用 α 表示力常数). 接着用方程(13)计算了 $\Delta\theta_{s,\text{DW}} = \theta(T) - \theta(T')$. 300 K 选作参考温度 T' . 为与前两类实验相比较, $\Delta\theta_{s,\text{DW}}$ 须加到 $\theta_s^{\text{har}}(T)$ 上. 曲线 $\theta_s^{\text{har}}(T) + \Delta\theta_{s,\text{DW}}$ 用点线绘于图 1 上.

图 1 清楚地显示出由三种独立实验所得到的曲线 θ_s 十分接近. 这一事实给我们所援引的高温实验数据的精确性以强有力的支持, 同时也表明为把三种独立实验带到一起作比较所使用的理论也是相当好的. 如果我们想到科学研究的目的一正是要把表面上似乎无关的事物联系起来, 这个结果是非常令人高兴的.

5 一个改进了的描述

在图 1 中对上面得到的三条 θ_s 曲线稍加比较就可看出, $\theta_{s,D}$ 与 $\theta_{s,\text{DW}}$ 之间的符合程度要比它们与 θ_{s,C_p} 之间的符合程度好得多. θ_{s,C_p} 在 900 K 附近随 T 的变化趋势表明其相应的比热数据是值得怀疑的.

与 $\theta_{s,D}$ 和 $\theta_{s,\text{DW}}$ 在 900 K 附近的斜率相比较, θ_{s,C_p} 显示出一个清楚的上凸. 这说明用来计算该温度范围内的 θ_{s,C_p} 的熵或比热比实际值要小. 这引导我们来再看一下文献[4]的工作. 文献[4]在分析了 ThO₂ 在 323–3400 K 温度范围内的一些独立的焓数据后, 推导出了一个能在那么宽的温度范围内很好地拟合实验的比热表式

$$C_{[4]}(T) = C_1 (\theta_E/T)^2 \exp(\theta_E/T) [\exp(\theta_E/T) - 1]^{-2} + 2 C_2 T, \quad (14)$$

式中 $C_1 = 68.654 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta_E = 408.14 \text{ K}$, $C_2 = 5.6348 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

与热化学中通常使用 T 的多项式来拟合固体的比热数据相比, 方程(14)似乎有一个很好的物理解释. 它有两项, 第一项描述谐振对 C_p 的贡献, 这里采用 Einstein 模型. 第二项描述非谐振贡献, 对它的处理也是像通常在低阶微扰论中所作的那样, 用一个 T 的线性项来描述. 由于(14)式具有这样两个优点——很好地拟合了实验数据和具有一个有着物理解释的数学形式, 不难理解它会很容易地被普遍接受.

但是, 再仔细地分析一下(14)式就会发现, (14)式中的谐振项并非 Einstein 模型. 因为在真正的 Einstein 模型里, C_1 有一个确定的值 $3nR$, 即 Dulong-Petit 值, 而不应该是

(像文献[4]所作的那样)通过拟合实验数据来确定的参数. 对于 ThO_2 , C_1 应该是 $74.832 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 而不是文献[4]的 $68.654 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. 由于多使用了一个自由参数, (14) 式在那么大的温度范围内能如此好地拟合实验数据也就不奇怪了. 根据(14)式, 文献[4]计算了熵, 由此我们得到了图 1 的曲线 θ_{S, C_p} . 在文献[4]的 Einstein 温度 θ_E 附近, (14) 式给出的 C_p 要比真正的比热值稍小些, 因为使用了较小的 C_1 值. 但是 $C_{[4]}$ 值的这个减小由于使用了一个较小的 θ_E 而得到补偿, 这又是因为小的 θ_E 使相应的谐振贡献较早地达到它的 Dulong-Pertit 值. 随后, 在文献[4]的 θ_E 以上, 比如在 800 K 附近, 谐振动对 $C_{[4]}$ 的贡献由于采用较小的 θ_E 已达到饱和而不再对 $C_{[4]}$ 的进一步增加作出贡献. 但是, 在那个温度范围内, 非谐效应仍然不很重要. 这就使得由(14)式计算出的总比热 $C_{[4]}$, 熵要比真值小些. 这就是为什么 θ_{S, C_p} 曲线在 900 K 附近变得上凸的根源.

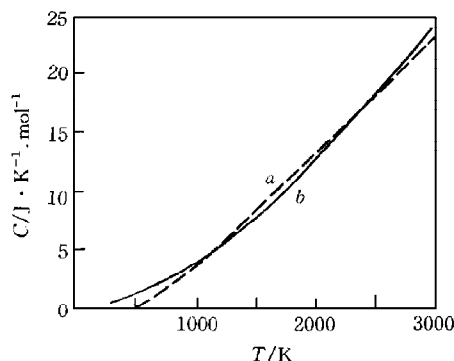


图 2 对于 $T > 300 \text{ K}$, 将 $\Delta C(T) = C_{[4]}(T) - C_{\text{har}}(T)$ (虚线)拟合到一个 T 的二次多项式 $cT + dT^2$ (实线)以描述非谐振动对比热的贡献 a 为 $\Delta C(T)$; b 为 $cT + dT^2$

现在重新来计算文献[4]的比热数据. 假定那些数据基本上是正确的, 但是(14)式没能正确地分离谐振和非谐振两部分. 图 2 绘出曲线 $\Delta C(T) = C_{[4]}(T) - C_{\text{har}}(T)$, 式中 $C_{[4]}$ 由(14)式得到, C_{har} 由文献[10]求得, 取 θ_D 或 $\theta(2) = 620 \text{ K}$ (即描述比热的德拜温度 θ_D 实际上是与二阶频率矩对应的德拜温度 $\theta(2)^{[7]}$). 这样得到的 $\Delta C(T)$ 就是总的非谐振动对比热 $C_{[4]}$ 的贡献. 由图 2 清楚可见, ΔC 含有超过 T 的线性项的贡献. 将 ΔC 拟合到一个 T 的二阶多项式 $cT + dT^2$ 给出 $c = 2.45 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$, $d = 1.9 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这样就

对 ThO_2 的比热得到了一个改进了的描述,

$$C_{p, \text{our}} = C_D(T/\theta_D) + cT + dT^2, \quad (15)$$

其中等号右端第一项是用德拜模型描述谐振贡献, 后两项描述非谐振贡献, 它是 T 的二次函数.

与(15)式相对应的 $\theta_{S, \text{our}}$ 仍以实线绘于图 1 中, 显然它与 $\theta_{S, D}$ 和 $\theta_{S, DW}$ 的符合程度要比文献[4]的数据好得多.

下面一个事实给(15)式的正确性一个很好的支持. 我们注意到, 图 2 中在 300—1000 K 的温度范围内, $C_{p, \text{our}}$ 稍大于 $C_{[4]}$. 这个多出的比热不是别的, 正是 Amoretti 等^[2]在对 UO_2 的研究中所出现的那个丢失了的比热. 原来, 在那个温度范围内, 已确知有两种因素对 UO_2 的比热作出贡献: 声子和 5f 电子的能级系统. 其中后者以 Amoretti 等最近得到的结果最令人信服. Amoretti 等据此能级结构计算了它对 UO_2 比热的贡献 C_{5f} . 作为声子的贡献, 他们采用(14)式的 $C_{[4]}$. 但是, $C_{[4]}$ 与 C_{5f} 两项之和在 300—1000 K

范围内稍小于实验值(见文献[2]中图 11). 丢失的那部分比热到哪里去了? Amoretti 等对此作了一些猜测. 现在, $C_{p, \text{our}} - C_{[4]}$ 之差正好填补了 C_{p, UO_2} 的实验值与 $C_{[4]} + C_{\text{sf}}$ 之间的那个间隙. 这很难认为是偶然的巧合.

6 一点说明

低阶微扰论认为固体中原子振动的非谐效应将它的谐振频率 $\omega_0(\mathbf{q}, \lambda)$ 移到 $\omega(\mathbf{q}, \lambda)$,

$$\omega(\mathbf{q}, \lambda) = \omega_0(\mathbf{q}, \lambda) + \Delta_2(\mathbf{q}, \lambda) + \Delta_3(\mathbf{q}, \lambda) + \Delta_4(\mathbf{q}, \lambda), \quad (16)$$

式中 Δ_2 是热膨胀引起的声子频率的非谐振移动, Δ_3 和 Δ_4 是与位移的三次方和四次方项有关非谐振频移. $\omega_0 + \Delta_2$ 常称作准谐近似, $\Delta_3 + \Delta_4$ 称作显非谐性. 位移的三次方和四次方项在引起声子频率 $\omega(\mathbf{q}, \lambda)$ 的移动中其重要性几乎相同. 此外还可证明, Δ_3 总是负的, 而 Δ_4 可正可负, 与模 $(\mathbf{q}, \lambda)$ 有关. 这就使得对于某些固体, $|\Delta_2| \gg |\Delta_3 + \Delta_4|$. 而对于其它一些固体, 此不等式则不成立. 目前我们还不能对一个具体固体的显非谐性作出预言, 只能在它们被实验测量后才能得知.

图 1 中 $\theta_{\text{S,D}}$ 和 $\theta_{\text{S,DW}}$ 两条曲线间非常接近的事实表明, 对于 ThO₂, 不等式 $|\Delta_2| \gg |\Delta_3 + \Delta_4|$ 成立, 因为 $\theta_{\text{S,D}}$ 仅含有准谐频移 Δ_2 , 但从原子位移得到的 $\theta_{\text{S,DW}}$ 还含有显非谐移动 $\Delta_3 + \Delta_4$.

对 G. Grimvall 教授在工作中所给予的帮助表示感谢.

- [1] Shian Peng and G. Grimvall, *J. Nucl. Mater.*, **210**(1994), 115.
- [2] G. Amoretti, A. Blaise, R. Caciuffo, J. M. Fournier, M. T. Huynh, R. Osborn and A. D. Taylor, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 1856.
- [3] D. W. Osborne and E. F. Westrum, *J. Chem. Phys.*, **21**(1953), 1884.
- [4] J. K. Fink, *Int. J. Thermophys.*, **3**(1982), 165.
- [5] S. Peng and G. Grimvall, *Int. J. Thermophys.*, **15**(1994), 973.
- [6] Shian Peng and G. Grimvall, *J. Phys. Chem. Solids*, **55**(1994), 707.
- [7] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*(North-Holland, Amsterdam, 1986).
- [8] A. Fernandez Guillermet and G. Grimvall, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 4332.
- [9] T. H. K. Barron, W. T. Berg and J. A. Morrison, *Proc. Roy. Soc.*, **A242**(1957), 478.
- [10] American Institute of Physics Handbook(1972), edited by D. E. Gray (McGraw-Hill, New York), p.4—114.
- [11] G. K. White, *Int. J. Thermophys.*, **9**(1988), 839.
- [12] A. C. Momin, E. B. Mirza and M. D. Mathews, *J. Nucl. Mater.*, **185**(1991), 308.
- [13] P. Macedo, W. Capps and J. Wachtman Jr., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47**(1964), 651.
- [14] G. Grimvall and J. Rosen, *Int. J. Thermophys.*, **4**(1983), 139.
- [15] M. T. Hutchings, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83**(1987), 1083.

HEAT CAPACITY OF ThO_2

PENG SHI-AN

(*Department of Physics, Suzhou Railway Teachers College, Suzhou 215009*)

(Received 20 July 1995; revised manuscript received 2 November 1995)

ABSTRACT

The heat capacity C_p of ThO_2 can be calculated as the phonon part of C_p for other actinide dioxides used as fuel in nuclear reactors. Precise determination of the phonon part of C_p of actinide dioxides is helpful to find out the contributions of other factors to C_p . In this paper we have, through studying the heat capacity of ThO_2 , developed a general method applicable to the study of C_p of other solids. In the developed method the three type-different experimental measurements made on a solid—heat capacity, thermal expansion and Debye-Waller factor—can be brought together for comparison. The application of this method to the study of C_p of ThO_2 has enabled us to propose a better description of C_p of ThO_2 than the generally accepted expression.

PACC: 6540; 6590