

Теплоемкость и число мгновенно-нормальных мод простой жидкости

© Э.В. Усов

Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Новосибирский филиал,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: usovev@ibrae.ac.ru

Поступило в Редакцию 27 августа 2024 г.
В окончательной редакции 30 октября 2024 г.
Принято к публикации 20 ноября 2024 г.

В гармоническом приближении показана эквивалентность двух подходов к расчету тепловых свойств жидкостей — во-первых, подхода, основанного на „фононной“ теории, в которой предполагается, что в жидкости кроме продольных акустических волн широкого диапазона частот могут распространяться поперечные высокочастотные акустические волны, и для нахождения теплоемкости жидкости используется подход Дебая, модифицированный через учет в спектре возбуждений только высокочастотных поперечных волн, во-вторых — подход, опирающийся на нахождение распределения частот нормальных колебаний (мгновенно-нормальных мод) в жидкости и построение с использованием найденных частот тепловых и транспортных свойств жидкости. Предложена простая однопараметрическая аппроксимационная формула для расчета изохорной теплоемкости простых жидкостей.

Ключевые слова: свойства, теплоемкость, мгновенно-нормальные моды, поперечные волны, „фононная“ теория жидкости.

DOI: 10.61011/JTF.2025.01.59457.260-24

Введение

Для простых твердых тел поведение молярной изохорной теплоемкости хорошо описывается моделью Дебая, которая предсказывает кубический рост теплоемкости при малых температурах $C_V \sim T^3$ и выход на постоянное значение, соответствующего закону Дюлонга–Пти $C_V = 3R$ — при высоких. В отличие от твердого тела для простой жидкости, например, для жидких металлов, экспериментально наблюдается монотонное уменьшение теплоемкости с ростом температуры (см., например, [1] и рис. 1 и 2). Одной из актуальных задач на сегодня является объяснение подобного характера поведения изохорной теплоемкости жидкости и получение аналитических соотношений для предсказания зависимости теплоемкости от температуры.

1. Современное состояние исследований

В последнее время наметился существенный прогресс в теоретическом изучении тепловых свойств жидкостей, который по большей части был вызван серией работ Траченко, Бражкина и Болматова с соавторами [2–5]. В своих работах авторы предложили модифицировать подход Дебая гипотезой, что в жидкости, кроме продольных акустических волн, могут распространяться и поперечные волны, но с частотами, большими некоторой граничной частоты ω_f , названной частотой Френкеля:

$$\omega_f(T) = 2\pi/\tau_f.$$

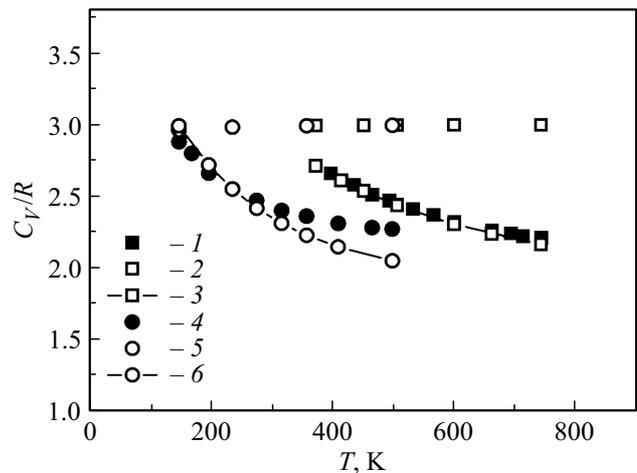


Рис. 1. Теплоемкость Xe: 1 — экспериментальные данные из работы [15], 2 — расчет по формулам, предложенным в [15] (формулы (7)–(10)), 3 — расчет по формуле (23) с $U = 226.1$ K из [15] и $\alpha = 0.17$. Теплоемкость Ar: 4 — экспериментальные данные из работы [15], 5 — расчет по формулам, предложенным в [15] (формулы (7)–(10)), 6 — расчет по формуле (23) с $U = 116.7$ K из [15] и $\alpha = 0.18$.

Здесь τ_f — время релаксации [6], равное характерному времени оседлой жизни атома в жидкости:

$$\tau_f = \mu(T)/G_\infty, \tag{1}$$

где μ — динамическая вязкость жидкости, G_∞ — модуль сдвига для волн с частой, стремящейся к бесконечности.

При выводе формулы для теплоемкости авторы [2] представили полную энергию жидкости в виде суммы

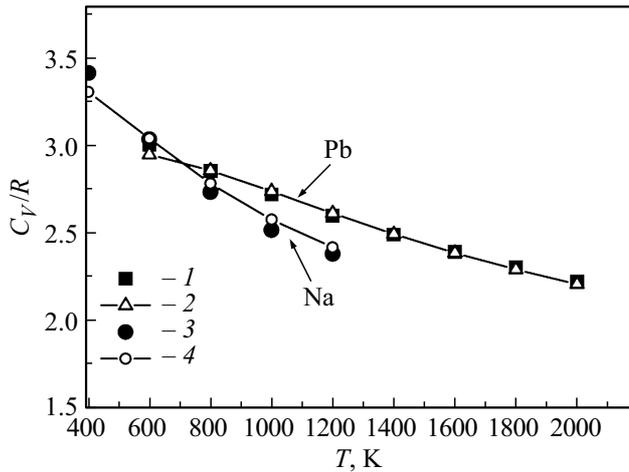


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных по теплоемкости с аппроксимационной формулой для натрия и свинца от точки плавления до точки кипения при $P = 1.01 \cdot 10^5$ Па. 1 — экспериментальные данные для свинца [26,27]; 2 — расчет по (23) для свинца, $U = 1069$ К из [27], $\alpha = 0$; 3 — экспериментальные данные для натрия [28]; 4 — расчет по (23) для натрия, $U = 557$ К из [28], $\alpha = 0.15$.

энергии продольных акустических волн E_l , энергии E_t поперечных волн с частотами, большими ω_f , и энергии, связанной с диффузионным движением атомов E_d :

$$E = E_l + E_t(\omega > \omega_f) + E_d.$$

При этом было показано, что энергия диффузионного движения атомов равна половине полной энергии фононов, отвечающим поперечным волнам с частотами $\omega \leq \omega_f$:

$$E_d = (E_t(\omega \leq \omega_f))/2.$$

Необходимо отметить, что представление полной энергии в виде суммы энергий продольных и поперечных волн и энергии, связанной с диффузионным движением атомов, является спорным, поскольку первые два члена относятся к процессам, происходящим в импульсном пространстве (ω, \mathbf{k}) , а последний член — к процессам в координатном пространстве (t, \mathbf{r}) . Такое разделение требует дополнительного обоснования.

Авторами [2] было получено следующее итоговое выражение для внутренней энергии:

$$E = Nk_B T (1 + 0.5\alpha_T T) (3D(\hbar\omega_D/k_B/T) - (\omega_f/\omega_D)^3 D(\omega_f/\omega_D)), \quad (2)$$

где α_T — коэффициент, по порядку равный коэффициенту объемного термического расширения и учитывающий ангармонический вклад, ω_D — частота Дебая, $D(x)$ — функция Дебая, близкая к единице при малом значении параметра $x = \hbar\omega_D/k_B T$ (при высоких температурах). Одним из недостатков формулы является наличие трех настроечных параметров α_T , ω_D , G_∞ . (входит в выражение для ω_f), которые должны подбираться, исходя

из условий наилучшего совпадения расчетной формулы и результатов эксперимента.

Из (2) в гармоническом приближении (без учета ангармонической поправки $\alpha_T T/2$) можно получить выражение для внутренней энергии

$$E = Nk_B T (3 - (\omega_f/\omega_D)^3). \quad (3)$$

Авторы [2–5] объясняют монотонное уменьшение теплоемкости с ростом температуры уменьшением числа поперечных волн из-за роста граничной частоты $\omega_f = 2\pi/\tau_f$, ниже которой поперечные волны существовать не могут (наличие щели в энергетическом спектре для поперечных волн). При максимальном значении $\omega_f = \omega_D$ теплоемкость стремится к своему минимальному значению

$$C_V = 2Nk_B. \quad (4)$$

Линия, на которой $\omega_f = \omega_D$, была названа линией Френкеля [7]. Вопрос о реальности существования данной линии и минимальное значение теплоемкости (4) является дискуссионным [8,9].

Для обычных температур и давлений было показано наличие граничного волнового числа k_g для поперечных волн [8,10] и, как следствие, щели в пространстве волновых чисел. Граничной частоты обнаружено не было.

В более поздних работах [11–13] на основе вязкоупругой теории было приведено обоснование наличия щели и представлен вывод формулы (3) [14] с использованием дисперсионного соотношения для поперечных волн

$$\omega^2 + \omega\tau_f^{-1} - c_t^2 k^2 = 0, \quad (5)$$

откуда для поперечных волн с волновыми векторами за пределами щели ($k > k_g$) $\omega = \sqrt{c_t^2 k^2 - \tau_f^{-2}}$, а для волн внутри щели ($k \leq k_g$) $\omega = -(2\tau_f)^{-1} \pm \sqrt{(4\tau_f)^{-2} - c_t^2 k^2}$.

Здесь

$$k_g = (c_t \tau_f)^{-1}, \quad (6)$$

где c_t — скорость звука для поперечных волн.

Другим направлением анализа тепловых свойств жидкости является анализ с использованием представлений о мгновенно-нормальных модах, развитых в работах [15–22]. В [15,16] предложено соотношение для расчета теплоемкости жидкости на основе выведенного соотношения для нормированной плотности мгновенно-нормальных мод:

$$g_{INM}(\omega) = C(\omega^2 + \Gamma^2(T))^{-1} \omega \cdot \exp(-\omega^2/\omega_D^2), \quad (7)$$

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \exp(-U/T), \quad (8)$$

$$C_V = k_B \int_0^\infty (\hbar\omega/2k_B T)^2 \text{sh}^{-2}(\hbar\omega/2k_B T) g_{INM}(\omega) d\omega. \quad (9)$$

Как было показано в [15], результаты расчета теплоемкости по предложенным формулам согласуются с экспериментальными данными. Однако авторы в своей

статье для нахождения множителя C [15] предлагают использовать для $g_{INM}(\omega)$ нормировку

$$\int_0^{\infty} g_{INM}(\omega) d\omega = 3N. \quad (10)$$

Такая нормировка при высоких температурах приводит к закону Дюлонга–Пти:

$$C_V = 3Nk_B, \quad (11)$$

на что было обращено внимание в статье [23] и что не согласуется с результатами расчета теплоемкости, приведенными самими авторами в [15]. Действительно, на рис. 1 приведено сравнение данных по теплоемкости для сжиженных газов из [15] с результатами расчетов по формулам (7)–(10), по которым, как утверждается в [15], и были проведены расчеты. Как видно из рисунков, использование нормировки (10) не позволяет получить необходимое поведение теплоемкости. Фактически предсказываемое значение молярной теплоемкости равно $C_V = 3R$. Изменение нормировки на $3/2$, как рекомендуется в [17], не исправляет ситуацию, а приводит только к смещению результатов с уровня 3 на уровень $3/2$.

По всей видимости, авторы для нахождения параметра C проводили не нормировку, а настройку коэффициента C на результаты экспериментальных исследований.

Несмотря на это, авторы в данной работе попытались применить иной по сравнению с работами [2–5] подход к проблеме теплоемкости — использование представлений о мгновенно-нормальных модах.

2. Связь между внутренней энергией и числом стабильных мгновенно-нормальных мод

Остановимся более подробно на понятии мгновенно-нормальных мод. Для этого разложим в ряд по смещениям атомов потенциальную энергию системы N взаимодействующих частиц до второго члена включительно:

$$U = \left[\sum_i U(R_{i0}) + \partial U / \partial R_i \cdot (R_i - R_{i0}) + 0.5 \cdot \partial^2 U / \partial R_i \partial R_j (R_i - R_{i0})(R_j - R_{j0}) \right].$$

Здесь R_i — координаты частиц системы, R_{i0} — координаты частиц в положении равновесия. Введем обозначения $\partial^2 U / \partial R_i \partial R_j = D_{ij}$, $\sum_i U(R_{i0}) = U_0$ и учтем, что $\partial U / \partial R_i = 0$.

Внутренняя энергия системы складывается из суммы кинетической и потенциальной энергий:

$$E = U_0 + \sum_i \frac{m\dot{R}_i^2}{2} + \sum_{i,j} \frac{1}{2} D_{ij} (R_i - R_{i0})(R_j - R_{j0}) = U_0 + \sum_i \frac{m\dot{r}_i^2}{2} + \sum_{i,j} \frac{1}{2} D_{ij} r_i r_j, \quad r_i = R_i - R_{i0}. \quad (12)$$

Так как матрица вторых производных \mathbf{D} — это симметричная матрица, существует такое ортогональное преобразование \mathbf{O} , которое приводит матрицу \mathbf{D} к диагональному виду $\mathbf{\Lambda}$ с собственными числами λ :

$$\mathbf{O}^T \mathbf{D} \mathbf{O} = \mathbf{\Lambda}.$$

Собственные вектора \mathbf{a} матрицы \mathbf{D} при этом равны

$$\mathbf{O}^T \mathbf{r} = \mathbf{a}.$$

Тогда (12) может быть приведено к виду

$$E = \sum_i \frac{m\dot{\alpha}_i^2}{2} + \sum_i \frac{1}{2} \lambda_i \alpha_i^2 + U_0. \quad (13)$$

В представленном выражении учтено, что внутренняя энергия определяется с точностью до константы, поэтому U_0 опущена. Положительные собственные числа матрицы \mathbf{D} $\lambda \geq 0$ обозначим $m\omega_i^2$. Отрицательные собственные числа матрицы \mathbf{D} ($\lambda < 0$) обозначим $-m\Omega_i^2$. Собственные вектора, отвечающие заданным собственным числам (моды), называются мгновенно-нормальными (далее — просто нормальными) модами. Моды с положительными собственными числами называются стабильными. Они соответствуют гармоническим колебаниям с частотами ω_i^2 . Моды с отрицательными собственными числами называются нестабильными. Они соответствуют решениям, экспоненциально растущим/затухающим от времени. Полное число мод равно полному числу степеней свободы системы — $3N$. Для твердых тел в спектре мгновенно-нормальных мод присутствуют только вещественные частоты, для жидкости появляется область мнимых частот, число которых растет с ростом температуры, для газа распределение симметрично, т.е. число стабильных и нестабильных одинаково [24].

Используя представления о мгновенно-нормальных модах, выведем формулу, связывающую число стабильных мгновенно-нормальных мод и внутренней энергии.

Из (13) полная энергия системы может быть записана, как

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^k \left\langle \frac{m\dot{\alpha}_i^2}{2} + \frac{1}{2} m\omega_i^2 \alpha_i^2 \right\rangle + \sum_{i=k+1}^{3N} \left\langle \frac{m\dot{\alpha}_i^2}{2} - \frac{1}{2} m\Omega_i^2 \alpha_i^2 \right\rangle.$$

Здесь скобки обозначают усреднение по всем возможным конфигурациям системы.

Рассмотрим вклад каждого типа моды, для чего запишем уравнения:

$$\begin{cases} m d^2 \alpha_j / dt^2 = -m\omega_j^2 \alpha_j, & j = 1 \dots k, \\ m d^2 \alpha_j / dt^2 = m\Omega_j^2 \alpha_j, & j = k + 1 \dots 3 \cdot N. \end{cases}$$

Решение уравнений имеет вид

$$\begin{cases} \alpha_j = \alpha_{j1} \cos \omega_j t + \alpha_{j2} \sin \omega_j t, & j = 1 \dots k, \\ \alpha_j = \alpha_{j3} \operatorname{ch} \Omega_j t + \alpha_{j4} \operatorname{sh} \Omega_j t, & j = k + 1 \dots 3 \cdot N. \end{cases}$$

Отсюда после преобразований получим среднюю энергию:

$$\langle E \rangle = \sum_{j=1}^k \frac{m}{2} \omega_j^2 \langle \alpha_{j1}^2 + \alpha_{j2}^2 \rangle + \sum_{j=k+1}^{3N} \frac{m}{2} \Omega_j^2 \langle (-\alpha_{j3}^2 + \alpha_{j4}^2) \rangle. \quad (14)$$

Первое слагаемое отвечает за вклад стабильных мод и имеет вид, принятый для обычного гармонического осциллятора. Для его вычисления могут быть использованы методы, развитые для твердого тела. При высоких температурах можно усреднить с использованием распределения Гиббса и получить закон равнораспределения по степеням свободы.

С последним слагаемым ситуация более сложная, так как первый член содержит знак минус, что приводит к трудностям с усреднением при использовании распределения Гиббса. По всей видимости, интегрирование должно проводиться в конечных пределах, величина которых не известна.

Покажем, что последнее слагаемое тождественно равно нулю (по крайней мере, в рассматриваемом гармоническом случае).

Для этого воспользуемся важным в теории жидкостей понятием автокорреляционной функции скорости и перейдем к нормальным модам

$$S(t_1, t_2) = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^{3N} \langle v_i(t_1) v_i(t_2) \rangle = \frac{1}{3N} \sum_{j=1}^{3N} \langle \dot{\alpha}_j(t_1) \dot{\alpha}_j(t_2) \rangle,$$

и воспользуемся тем, что она зависит только от разности времен

$$S(t_1, t_2) = S(|t_2 - t_1|).$$

Найдем сумму для стабильных мод

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^k \langle \dot{\alpha}_j(t_1) \dot{\alpha}_j(t_2) \rangle &= \left\langle \sum_{j=1}^k \alpha_{j1}(0) \alpha'_{j1}(0) \omega_j^2 \sin \omega_j t_1 \sin \omega_j t_2 \right\rangle \\ &- \left\langle \sum_{j=1}^k \alpha_{j1}(0) \alpha'_{j2}(0) \omega_j^2 [\sin \omega_j t_1 \cos \omega_j t_2 + \sin \omega_j t_2 \cos \omega_j t_1] \right\rangle \\ &+ \left\langle \sum_{i=1}^k \alpha_{j2}(0) \alpha'_{j2}(0) \omega_j^2 \cos \omega_j t_1 \cos \omega_j t_2 \right\rangle. \end{aligned}$$

И для нестабильных мод

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{3N-k} \langle \dot{\alpha}_j(t_1) \dot{\alpha}_j(t_2) \rangle &= \left\langle \sum_{j=1}^{3N-k} \alpha_{j1}(0) \alpha'_{j1}(0) \Omega_j^2 \operatorname{sh} \Omega_j t_1 \operatorname{sh} \Omega_j t_2 \right\rangle \\ &+ \left\langle \sum_{j=1}^{3N-k} \alpha_{j3}(0) \alpha'_{j4}(0) \Omega_j^2 [\operatorname{sh} \Omega_j t_1 \operatorname{ch} \Omega_j t_2 + \operatorname{sh} \Omega_j t_2 \operatorname{ch} \Omega_j t_1] \right\rangle \\ &+ \left\langle \sum_{j=1}^{3N-k} \alpha_{j4}(0) \alpha'_{j4}(0) \Omega_j^2 \operatorname{ch} \Omega_j t_1 \operatorname{ch} \Omega_j t_2 \right\rangle. \end{aligned}$$

Здесь учтено, что начальные условия для одних и тех же мод, но относящихся к разным временам, могут быть различными. В приведенных выше выражениях начальные условия без штриха относятся ко времени t_1 , со штрихом к t_2 .

Учтем независимость $\alpha_{j1}, \alpha_{j2}, \alpha_{j3}, \alpha_{j4}$, а также то, что для каждого из них среднее по ансамблю значение равно нулю (все начальные условия . и положительные, и отрицательные — равновероятны). Тогда

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^k \langle \dot{\alpha}_j(t_1) \dot{\alpha}_j(t_2) \rangle &= \\ &= \sum_{j=1}^k \langle \alpha_{j1}(0) \alpha'_{j1}(0) \rangle \omega_j^2 \frac{1}{2} (\cos \omega_j(t_1 - t_2) - \cos \omega_j(t_1 + t_2)) \\ &+ \sum_{j=1}^k \langle \alpha_{j2}(0) \alpha'_{j2}(0) \rangle \omega_j^2 \frac{1}{2} (\cos \omega_j(t_1 - t_2) + \cos \omega_j(t_1 + t_2)), \\ \sum_{ij=1}^{3N-k} \langle \dot{\alpha}_j(t_1) \dot{\alpha}_j(t_2) \rangle &= \\ &= \sum_{j=1}^{3N-k} \langle \alpha_{j3}(0) \alpha'_{j3}(0) \rangle \Omega_j^2 \frac{1}{2} (\operatorname{ch} \Omega_j(t_1 - t_2) - \operatorname{ch} \Omega_j(t_1 + t_2)) \\ &+ \sum_{j=1}^{3N-k} \langle \alpha_{j4}(0) \alpha'_{j4}(0) \rangle \Omega_j^2 \frac{1}{2} (\operatorname{ch} \Omega_j(t_1 - t_2) + \operatorname{ch} \Omega_j(t_1 + t_2)). \end{aligned}$$

Так как автокорреляционная функция должна зависеть только от разности времен $(t_2 - t_1)$, значит $\langle \alpha_{j3}(0) \alpha'_{j3}(0) \rangle = \langle \alpha_{j4}(0) \alpha'_{j4}(0) \rangle$. Если $t_1 = t_2$, то $\langle \alpha_{j3}^2 \rangle = \langle \alpha_{j3}'^2 \rangle$, $\langle \alpha_{j1}^2 \rangle = \langle \alpha_{j2}'^2 \rangle$, откуда и следует доказательство того, что последнее слагаемое в выражении (14) равно нулю.

Таким образом, ненулевой вклад во внутреннюю энергию вносят только стабильные колебательные моды, т.е. средняя энергия системы равна

$$\langle E \rangle = \sum_{j=1}^k \frac{m}{2} \langle \omega_j^2 \alpha_{j1}^2 + \omega_j^2 \alpha_{j2}^2 \rangle. \quad (15)$$

В отличие от подхода [15] число стабильных мгновенно-нормальных мод в соотношении (15) не фиксировано, а уменьшается с температурой, что и приводит к уменьшению теплоемкости жидкости.

При высоких температурах, для которых справедлив закон равнораспределения энергии по степеням свободы $\frac{m}{2} \langle \omega_j^2 \alpha_{j1}^2 + \omega_j^2 \alpha_{j2}^2 \rangle = k_B T$, можно записать

$$\langle E \rangle = k_B T N_s, \quad N_s + N_u = 3N. \quad (16)$$

Здесь N_s, N_u — число стабильных и нестабильных мод соответственно.

Вид зависимости внутренней энергии от числа стабильных мод хорошо согласуется с известным поведением теплоемкости при переходе от твердого тела, для

которого $N_s = 3N$ и $\langle E \rangle = 3Nk_B T$, к газу, для которого $N_s = (3/2)N$ и $\langle E \rangle = (3/2)Nk_B T$.

Введем в соответствии с [24] долю нестабильных мгновенно-нормальных мод $x = 2N_u/(N_s + N_u)$, и перепишем (16) в виде $\langle E \rangle = (1-x)3Nk_B T + x(3/2)Nk_B T$, совпадающим с видом выражения из [24] и обоснованным результатами молекулярно-динамического моделирования.

Таким образом, уменьшение теплоемкости для жидкостей при высоких температурах может быть связано с появлением в спектре нестабильных мод $N_u(T)$ и, как следствие, с уменьшением числа стабильных мод.

3. Связь с „фононной“ теорией теплоемкости жидкости

Стабильные моды отвечают вещественным частотам, нестабильные — мнимым. В соответствии с дисперсионным соотношением (5) мнимые частоты соответствуют волновым векторам поперечных волн из промежутка от 0 до k_g . Поэтому число нестабильных мод может быть оценено, как

$$N_u(T) = 2(2\pi)^{-3}V \int_0^{k_g} 4\pi k^2 dk = V(3\pi^2)^{-1}k_g^3, \quad (17)$$

а число стабильных — как

$$N_s(T) = 2(2\pi)^{-3}V \int_{k_g}^{k_D} 4\pi k^2 dk + V(2\pi)^{-3} \int_0^{k_D} 4\pi k^2 dk. \quad (18)$$

Здесь учтено два возможных состояния поляризации поперечных волн, V — объем системы.

Из (16) и (18) получаем, что полная энергия равна сумме энергий поперечных мод, лежащих выше k_g , и продольных мод.

Члена, связанного с диффузией атомов, как предполагается в [2], нет.

Из (17) получаем

$$\langle E \rangle = 3Nk_B T [1 - V(N9\pi^2)^{-1}k_g^3]. \quad (19)$$

Вводя максимальное волновое число $k_D = (6\pi^2 NV^{-1})^{1/3}$, имеем

$$\langle E \rangle = 3Nk_B T [1 - (2/3) \cdot (k_g/k_D)^3]. \quad (20)$$

Если ввести обозначения $\omega_D = ck_D$, $\omega_f = 2^{1/3}ck_g \sim \tau_f^{-1}$, то получим аналог формулы (3).

Формулы (20) и (3) подобны с точностью до сомножителя 2. Отличие обусловлено учетом в (3) диффузионного движения частиц. В соответствии с рассуждениями предыдущего раздела при переходе от картины движения отдельных частиц к картине распространения коллективных возбуждений вклад диффузионного члена отсутствует, по крайней мере, в гармоническом приближении.

Таким образом, использование представления о мгновенно-нормальных модах позволяет получить формулу, развитую в рамках „фононной“ теории теплоемкости. По результатам анализа также можно сделать вывод

о том, что полная энергия, а значит и теплоемкость, в соответствии с (20) зависят от размера щели k_g , что было продемонстрировано, например, по результатам молекулярно-динамического моделирования в [25].

4. Простая аппроксимационная формула для расчета изохорной теплоемкости

Может показаться, что в соответствии (20) минимальная теплоемкость $C_V \min = Nk_B$ при $k_{g \max} = k_D$. Это не совсем так. Минимальное значение теплоемкости соответствует случаю, когда число стабильных и нестабильных мод равны: $N_u = N_s = 3N/2$. Для того чтобы обеспечить данное условие, должно выполняться соотношение $N_u = V(3\pi^2)^{-1}k_{g \max}^3 = 3N/2$.

Используя формулу для k_D , получим $(k_{g \max}/k_D)^3 = 3/4$, т.е. в соответствии с (20):

$$\langle E \rangle = 3/2Nk_B T, \quad (21)$$

как и должно быть. Пользуясь формулами (1), (6), (19), запишем

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= 3Nk_B T [1 - 2/3(G_\infty/(c_t k_D \mu(T)))^3] \\ &= 3Nk_B T [1 - 2/3(G_\infty/(c_t k_D \mu_0)^3 \exp(-3U/T))]. \end{aligned}$$

Для вывода аппроксимационной формулы обратим внимание на то, что в пределе высоких температур внутренняя энергия должна стремиться к выражению (21). Поэтому, поскольку $\exp(-3U/T) \rightarrow 1$, для упрощения произведения $2/3(G_\infty/c_t k_D \mu_0)^3$ можно заменить на $(1/2)$, а формулу переписать в более простом виде:

$$\langle E \rangle = 3Nk_B T [1 - 0.5 \exp(-3U/T)].$$

Тогда теплоемкость есть

$$C_V = 3Nk_B [1 - d(Te^{-3U/T})/dT]. \quad (22)$$

Для настройки на экспериментальные данные в точке плавления введем добавочный коэффициент α :

$$C_V = 3(1 + \alpha)R [1 - d(Te^{-3U/T})/dT]. \quad (23)$$

На рис. 1 приведено сравнение теплоемкости, рассчитанной по формуле (23), с экспериментальными данными для Ag и Xe, а на рис. 2 представлено сравнение расчетов по формуле (23) с данными для жидкого свинца и натрия. Для определения экспериментальных значений теплоемкости свинца использовались данные по изобарной теплоемкости из [26]. Для пересчета изобарной теплоемкости в изохорную использовались данные по плотности, коэффициенту термического расширения и скорости звука из [27]. Для натрия использовались данные из [28]. Как можно увидеть, представленная простая формула хорошо аппроксимирует результаты расчетов.

Заключение

С использованием представлений о мгновенно-нормальных модах развиты подходы для расчета внутренней энергии и теплоемкости жидкости. Показано, что внутренняя энергия в гармоническом приближении определяется вкладом только стабильных мод. Наличие щели в спектре волновых чисел поперечных волн интерпретируется как область, занятая нестабильными модами. Подсчет числа нормальных мод в щели с точностью до множителя 2 приводит к формуле расчета внутренней энергии, предложенной в рамках „фононной“ теории. Отличие связано с учетом в рамках „фононной“ теории вклада диффузионного движения частиц, не обнаруживаемого при анализе внутренней энергии, по крайней мере, в гармоническом приближении. Предложена простая формула для оценки теплоемкости, содержащая один настроечный параметр.

Стоит отметить, что все результаты были получены без учета вклада ангармонических добавок во внутреннюю энергию жидкости. Как было показано в [2], учет ангармонических поправок ΔE_{anh} дает вклад во внутреннюю энергию $\langle E \rangle$, по порядку величины равный $\Delta E_{anh}/E \sim \alpha_T T$, где α_T — коэффициент объемного термического расширения жидкости. Для жидкого свинца, например, из [27], этот коэффициент по порядку есть 10^{-4} К, т.е. ангармоническая поправка становится существенной после температуры $T \sim 10^4$ К, что существенно выше температур, представляющих какой-либо практический интерес. При интересующих нас температурах $T \sim 10^3$ К неучет ангармонических добавок может приводить к ошибке около 10%.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Grimvall. *Phys. Scripta*, **11**, 381 (1975). DOI: 10.1088/0031-8949/11/6/009
- [2] D. Bolmatov, V.V. Brazhkin, K. Trachenko. *Scientific Reports*, **2**, 421 (2012). DOI: 10.1038/srep00421
- [3] D. Bolmatov, V.V. Brazhkin, K. Trachenko. *Nature Commun.*, **4** (1), 233 (2013). DOI: 10.1038/ncomms3331
- [4] V.V. Brazhkin, K. Trachenko. *J. Phys. Chem. B*, **118**, 11417 (2014). DOI: 10.1021/jp503647s
- [5] K. Trachenko, V.V. Brazhkin. *Phys. Rev. B*, **83**, 014201 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.014201
- [6] Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкости* (Наука, Л., 1975)
- [7] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, В.Н. Рыжов, К. Траченко, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок. *УФН*, **182** (11), 1137 (2012). DOI: 10.3367/UFNr.0182.201211a.1137 [V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, V.N. Ryzhov, K. Trachenko, Yu.D. Fomin, E.N. Tsiok. *Phys. Usp.*, **55** (11), 1061 (2012).]
- [8] T. Bryk, F.A. Gorelli, I. Mryglod, G. Ruocco, M. Santoro, T. Scopigno. *J. Phys. Chem. Lett.*, **8** (20), 4995 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b02176
- [9] V.V. Brazhkin, C. Prescher, Yu.D. Fomin, E.N. Tsiok, A.G. Lyapin, V.N. Ryzhov, V.B. Prakapenka, J. Stefanski, K. Trachenko, A. Sapelkin. *J. Phys. Chem. B*, **122** (22), 6124 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11359
- [10] A.B. Мокшин, Р.М. Хуснутдинов, А.Г. Новиков, Н.М. Благовещенский, А.В. Пучков. *ЖЭТФ*, **148** (5(11)), 947 (2015). DOI: 10.7868/S0044451015110115 [A.V. Mokshin, R.M. Khusnutdinoff, A.G. Novikov, N.M. Blagoveshchenskii, A.V. Puchkov. *J. Experimental Theor. Phys.*, **121** (5), 828 (2015).]
- [11] K. Trachenko. *Phys. Rev. E*, **96**, 062134 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevE.96.062134
- [12] C. Yang, M.T. Dove, V.V. Brazhkin, K. Trachenko. *Phys. Rev. Lett.*, **118**, 215502 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.215502
- [13] M. Baggioli, M. Vasin, V.V. Brazhkin, K. Trachenko. *Phys. Rev. D*, **102**, 025012 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevD.102.025012
- [14] Yu.D. Fomin, V.N. Ryzhov, E.N. Tsiok, J.E. Proctor, C. Prescher, V.B. Prakapenka, K. Trachenko, V.V. Brazhkin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **30**, 134003 (2018). DOI: 10.1088/1361-648X/aaaf39
- [15] M. Baggioli, A. Zaccone. *Phys. Rev. E*, **104**, 014103 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevE.104.014103
- [16] A. Zaccone, M. Baggioli. *PNAS*, **118** (5), e2022303118 (2021). DOI: 10.1073/pnas.2022303118
- [17] M. Baggioli, A. Zaccone. *Phys. Rev. E*, **107**, 04610 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevE.107.046101
- [18] B.-Ch. Xu, R.M. Stratf. *J. Chem. Phys.*, **92** (3), 1923 (1990). DOI: 10.1063/1.458023
- [19] T. Keyes. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2921 (1997). DOI: 10.1021/jp963706h
- [20] G. Seeley, T. Keyes. *J. Chem. Phys.*, **91**, 5581 (1989). DOI: 10.1063/1.457664
- [21] B. Madan, T. Keyes. *J. Chem. Phys.*, **98**, 3342 (1993). DOI: 10.1063/1.464106
- [22] G.V. Vijayadamodar, A. Nitzan. *J. Chem. Phys.*, **103**, 2169 (1995). DOI: 10.1063/1.469693
- [23] W. Schirmacher, T. Bryk, G. Ruocco. *Phys. Rev. E*, **106**, 066101 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevE.106.066101
- [24] J. Moon, S. Thébaud, L. Lindsay, T. Egami. *Phys. Rev. Res.*, **6**, 013206 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.6.013206
- [25] N.P. Kryuchkov, L.A. Mistryukova, A.V. Sapelkin, V.V. Brazhkin, S.O. Yurchenko. *Phys. Rev. Lett.*, **125**, 125501 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevLett.125.125501
- [26] С.В. Станкус, А.Р. Хайрулин, О.С. Яцук. *Атомная энергия*, **134** (3–4), 124 (2023). [S.V. Stankus, A.R. Khairulin, O.S. Yatsuk. *Atomic Energy*, **134** (3–4), 150 (2023). DOI: 10.1007/s10512-024-01038-2]
- [27] *Handbook on Lead-Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-Hydraulics and Technologies* (OECD-NEA, 2015)
- [28] J.K. Fink, L. Leibowitz. *Thermodynamic and transport properties of sodium liquid and vapor* (Argonne National Laboratory, 1995. ANL/RE-95)