Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 4, с. 227 – 230

Теплоемкость плотных жидкостей: связь между двухфазной моделью и скейлингом по температуре плавления

С. А. Храпак[1)], *А. Г. Храпак*

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 мая 2025 г.
После переработки 8 июля 2025 г.
Принята к публикации 11 июля 2025 г.

Обобщенный скейлинг Розенфельда–Тарахоны предсказывает степенную зависимость избыточной теплоемкости простых жидкостей от температуры. Двухфазная модель рассматривает жидкость как суперпозицию газоподобной и твердоподобной составляющих, относительное содержание которых характеризуется параметром жесткости жидкости. В данной работе показано, что обобщенный скейлинг Розенфельда–Тарахоны естественным образом возникает в рамках двухфазной модели как следствие масштабной инвариантности параметра жесткости.

DOI: 10.31857/S0370274X25080186, EDN: WHBGCA

Теплоемкость – это важная характеристика вещества, которая значительно лучше изучена для твердых тел и газов, чем для жидкостей [1]. Согласно статистической физике [2], изохорная (при постоянном объеме) теплоемкость одноатомного идеального газа определяется $3N$ поступательными степенями свободы и равна $C_V = \frac{3}{2}Nk_{\rm B}$, где N – число частиц, а $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана. В идеальном гармоническом классическом кристалле теплоемкость определяется $3N$ поступательными и $3N$ колебательными степенями свободы, и, соответственно, $C_V = 3Nk_{\rm B}$. Этот результат известен как закон Дюлонга и Пти. Примечательным исключением является система твердых сфер, где из-за отсутствия потенциальной энергии взаимодействия теплоемкость всегда равна теплоемкости идеального газа.

Как именно происходит переход между твердотельным и газоподобным пределами в жидкостной фазе – остается важным открытым вопросом, даже для простых одноатомных жидкостей, находящихся далеко от критической точки [1]. В литературе обсуждаются различные теоретические подходы. Один из них – скейлинг избыточной тепловой энергии по температуре плавления, также известный как скейлинг Розенфельда–Тарахоны (РТ, в англ. Rosenfeld–Tarazona) [3, 4], согласно которому предсказывается спад избыточной изохорной теплоемкости $C_V^{\rm ex} \propto T^{-2/5}$. Это приближение хорошо работает, особенно для жидкостей с сильной корреляцией между флуктуациями вириала и потенциальной энергии [5], известных как "жидкости Роскелде" [6, 7]. Однако физические механизмы, лежащие в основе такого степенного спада, до сих пор не ясны. Более того, эмпирические данные показывают, что иногда лучше использовать другие показатели степени, и что обобщенный РТ-скэйлинг $C_V^{\rm ex} \propto T^{-\alpha}$ дает более точные результаты [8, 9].

Другой популярный подход – фононная теория термодинамики жидкостей [10–15]. Теория основывается на идеях, предложенных Френкелем [16], о том, что плотные жидкости можно рассматривать с точки зрения твердого состояния (см. также [17] для обзора вибрационного подхода к динамике жидкостей). Сходство высокочастотных упругих свойств жидкостей и твердых тел в сочетании с функцией плотности вибрационных состояний Дебая (или ее модификациями, более подходящими для жидкостей) позволяет рассчитывать теплоемкости различных жидкостей, которые в ряде случаев хорошо согласуются с экспериментальными данными [10–15].

Следует отметить, что в этом подходе важно тщательное исследование спектров коллективных возбуждений. О некоторых последних результатах см. [18–23]. Свойства дисперсии коллективных возбуждений в жидкостях, особенно поперечных мод, существенно влияют на теплоемкость [24]. Поперечные возбуждения и связанные с ними ограничения фононной теории недавно обсуждались в работе [25].

Двухфазная модель рассматривает жидкость как суперпозицию газоподобных и твердоподобных со-

1)e-mail: Sergey.Khrapak@gmx.de

стояний [26–28]. Для определенности примем, что относительное содержание твердой компоненты обозначается x. Тогда газоподобная компонента будет иметь долю $1-x$. Согласно простой модели из [28], тепловая энергия жидкости может быть записана как

$$E = x(3Nk_{\rm B}T) + (1-x)\left(\frac{3}{2}Nk_{\rm B}T\right), \qquad (1)$$

где T – температура. Изохорная теплоемкость тогда определяется как

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2}Nk_{\rm B} + \frac{3}{2}xNk_{\rm B} + \frac{3}{2}Nk_{\rm B}T\frac{dx}{dT}. \qquad (2)$$

В безразмерных (относительных) единицах получаем

$$c_v = \frac{C_V}{Nk_{\rm B}} = \frac{3}{2}\left(1 + x + \frac{dx}{d\ln T}\right). \qquad (3)$$

Остается определить параметр x. В литературе предложены различные подходы. Например, Лин и соавторы [26] предложили разложение плотности состояний вибраций (VDoS – *vibrational density of states*), полученной из автокорреляционной функции скорости в численных симуляциях, на твердоподобную (недиффузионную) и газоподобную (диффузионную) составляющие. Их параметр текучести $f = 1-x$ можно получить как отношение интеграла по диффузионным модам к полному интегралу по VDoS. В недавней работе Мун и соавторы [28] использовали анализ мгновенных нормальных мод для характеристики различных фаз. Нормальные моды жидкостей восстанавливаются из мгновенных конфигураций, включая как мнимые моды (с $\omega^2 < 0$), так и действительные (с $\omega^2 > 0$). Сумма мнимых N_i и действительных N_r мод составляет общее число нормальных мод $N_i + N_r = N_{\rm total} = 3N$. Для описания перехода от твердого состояния к газу они предложили феноменологический параметр “фактор нестабильности” (*instability factor*, IF), определяемый как $\mathrm{IF} = N_i/N_r = 1-x$ (на самом деле предложено две схожие формулировки, дающие близкие результаты; детали несущественны в данном контексте).

Два подхода, описанных выше, являются относительно ресурсоемкими и в некоторой степени произвольными. Здесь мы предлагаем чрезвычайно простой и практичный метод, основанный на общих соображениях. Важно отметить, что наш общий подход приводит к обобщенному PT-скейлингу, раскрывая его происхождение.

Относительное содержание твердой компоненты x, которое мы считаем уместным называть параметром жесткости жидкости, должно удовлетворять следующим двум предельным условиям: (i) в пределе высоких температур реализуется поведение идеального газа (мы пренебрегаем ионизацией, которая может препятствовать достижению идеального газового предела в реальных жидкостях [29]), и тогда $x \simeq 0$, т.е. твердая компонента отсутствует; (ii) при достаточно низких температурах, когда система находится в твердом состоянии, $x = 1$ и отсутствует газовая компонента. Температура плавления T_m является важной точкой, поскольку при $T < T_m$ должно выполняться $x = 1$, а при $T > T_m$ должно выполняться $x < 1$. Удобно рассматривать параметр жесткости как функцию относительной температуры T/T_m. При температурах выше температуры плавления отсутствуют характерные температурные масштабы. Параметр жесткости жидкости должен монотонно стремиться к нулю [26, 28] и демонстрировать *масштабную инвариантность*. Наиболее общая функция, удовлетворяющая этим требованиям, – степенная функция температуры выше точки плавления. Мы приходим к следующей модели параметра жесткости жидкости:

$$x = \begin{cases} 1 & \text{if } T < T_m \\ (T_m/T)^\alpha & \text{if } T \geq T_m. \end{cases} \qquad (4)$$

Предложенное поведение параметра жесткости полностью согласуется с анализом, основанным на мгновенных нормальных модах, и фактором нестабильности IF, представленным в работе [28]. В этом исследовании проводились молекулярно-динамические симуляции в каноническом ансамбле NVT с целью проследить переход от твердого состояния к газу для аргона, кремния и железа. Начальная конфигурация соответствовала твердому состоянию при температуре 1 K (решетки FCC – для аргона и кремния, BCC – для железа). Параметры решетки составляли 5.269 Å для аргона, 5.431 Å для кремния и 2.867 Å для железа. Симуляции проводились при температурах до 10^8 K (аргон), 10^7 K (кремний) и 10^6 K (железо). Эти чрезвычайно высокие температуры необходимы для достижения предела идеального газа. Межатомное взаимодействие моделировалось с использованием потенциала Леннарда–Джонса для аргона, потенциала Стиллингера–Вебера – для кремния и модифицированного потенциала Джонсона для железа. Подробности симуляций можно найти в работе [28]. Плотности мгновенных нормальных мод, полученные в симуляциях, использовались для вычисления факторов IF. На рисунке 1 показано сравнение между численными результатами и нашей моделью (4), что подтверждает состоятельность нашего подхода.

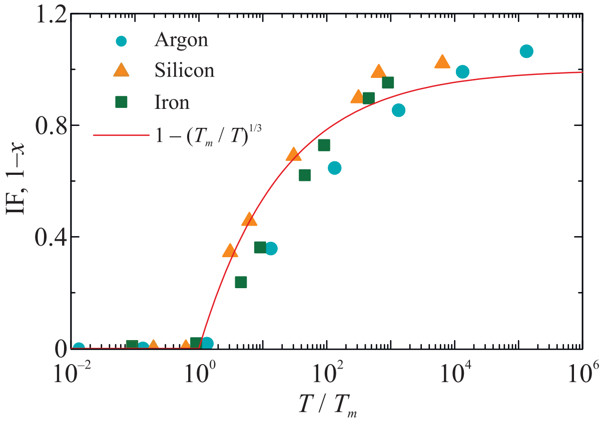

Рис. 1. (Цветной онлайн) Относительное содержание газоподобной компоненты в зависимости от приведенной температуры T/T_m. Символы соответствуют фактору нестабильности IF, рассчитанному в работе [28] для аргона, кремния и железа (данные приведены на рис. 8a, температуры плавления – на рис. 4 из [28]). Сплошная линия соответствует параметру жесткости жидкости, предложенному здесь, см. уравнение (4) при $\alpha = 1/3$

Подставляя выражение (4) в (3), мы сразу получаем:

$$c_v = \frac{3}{2} + \frac{3}{2}(1-\alpha)\left(\frac{T_m}{T}\right)^{\alpha}. \qquad (5)$$

Это уравнение совпадает с обобщенным скейлингом РТ теплоемкости плотных простых жидкостей, предложенным в работе [9], за исключением того, что в указанной работе нормировка производилась по температуре кристаллизации. Поскольку здесь мы сосредотачиваемся на свойствах чисто жидкой фазы, под температурой плавления понимается температура на границе жидкости в области фазового равновесия жидкость–твердое тело (т.е. фактически температура замерзания). Показатель степени α обычно близок к $1/3$, но может слабо зависеть от вещества и плотности [9]. Заметим, что если принять (5) при $\alpha = 1/3$, то условие $c_v = 2$, соответствующее появлению жесткой жидкости (также известной как линия Френкеля на фазовой диаграмме) [1, 30, 31], выполняется при температуре $T \sim 10T_m$. Согласно рис. 1, это примерно соответствует $x \simeq 1 - x \simeq 0.5$, как и должно быть.

Применимость обобщенного РТ-скейлинга к ряду модельных и реальных жидкостей обсуждалась в работе [9], и здесь мы не будем повторяться. В качестве иллюстрации рассмотрим его применение к классической жидкости Леннарда–Джонса (ЛД). Поскольку скейлинг осуществляется по температуре замерзания, мы ограничимся плотностями выше тройной точки жидкость–газ–твердое тело. Последняя располагается при $\rho^* \simeq 0.846$ и $T^* \simeq 0.694$, где $\rho^* = \rho\sigma^3$, а $T^* = T/\epsilon$ – стандартные приведенные единицы плотности и температуры для ЛД-системы [32]. Таким образом, под плотной жидкостью в данном контексте понимаются состояния при плотностях выше плотности тройной точки.

Теплоемкость жидкости ЛД вычислялась с использованием уравнения состояния, предложенного Тол и соавторами [33]. Сначала для проверки достоверности этого подхода мы сравнили результаты с табличными данными из диссертации Мейер [34] для изохоры $\rho^* = 0.9$, как показано на рис. 2. Совпадение оказалось отличным.

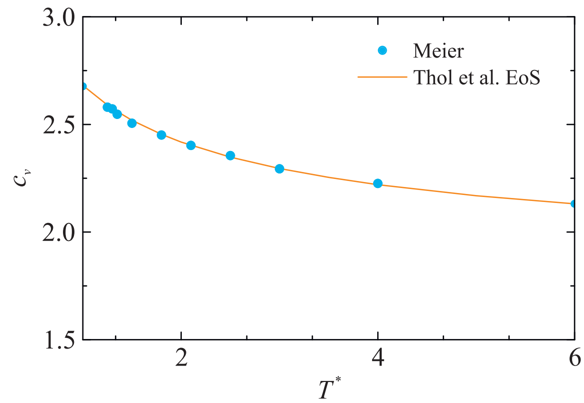

Рис. 2. (Цветной онлайн) Относительная теплоемкость жидкости ЛД вдоль изохоры $\rho^* = 0.9$. Сплошная линия рассчитана по уравнению состояния из [33]. Символы соответствуют данным, представленным в работе [34]

На рисунке 3 представлены рассчитанные значения теплоемкости ЛД-жидкости вдоль трех изохор: $\rho^* = 0.8626, 0.9201$ и 1.0646, соответствующих плотностям кристаллизации при температурах $T^* = 0.75, 1$ и 2 соответственно [32]. Кривые построены на основе (5) с показателями степени $\alpha = 0.29$, 0.28 и 0.26 (снизу вверх). Согласование достаточно хорошее, за исключением окрестности фазового перехода жидкость-твердое тело, где наблюдаются отклонения. Последние, вероятно, связаны с пренебрежением ангармоническими эффектами, что требует дополнительного анализа. Совпадение при высоких температурах не удивительно, так как предел идеального газа – тривиальный случай. Простота модели, вероятно, оправдывает некоторые отклонения в области низких температур. Обратите внимание, что для лучшей читаемости все кривые и символы смещены по вертикали на 0.5.

Таким образом, обобщенный РТ-скейлинг $C_V^{\rm ex} \propto T^{-\alpha}$ может быть легко выведен из двухфазной модели тепловой энергии жидкости с учетом

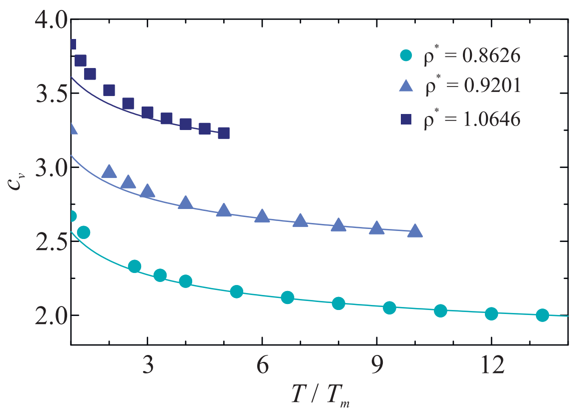

Рис. 3. (Цветной онлайн) Относительная теплоемкость жидкости ЛД вдоль трех изохор: $\rho^* = 0.8626, 0.9201$ и 1.0646, соответствующих плотностям кристаллизации при температурах $T^* = 0.75, 1$ и 2 (снизу вверх). Символы – значения, рассчитанные по уравнению состояния из работы [33]. Кривые построены по формуле (5) с показателями степени $\alpha = 0.29, 0.28$ и 0.26 (снизу вверх). Для наглядности символы и кривые для различных изохор смещены по вертикали на 0.5

того, что количества газоподобной и твердоподобной составляющих должны описываться масштабно-инвариантной функцией приведенной температуры. Показатель степени α часто близок к $1/3$, однако его точное значение не может быть определено в рамках данной модели и должно основываться на эмпирических данных.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Объединенного института высоких температур Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

---

1. K. Trachenko, *Theory of liquids: From excitations to Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, England (2023).
2. L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, *Statistical Physics*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1980).
3. Y. Rosenfeld and P. Tarazona, Mol. Phys. **95**(2), 141 (1998).
4. Y. Rosenfeld, Phys. Rev. E **62**(5), 7524 (2000).
5. T. S. Ingebrigtsen, A. A. Veldhorst, T. B. Schrøder, and J. C. Dyre, J. Chem. Phys. **139**(17), 171101 (2013).
6. T. S. Ingebrigtsen, T. B. Schrøder, and J. C. Dyre, Phys. Rev. X **2**(1), 011011 (2012).
7. J. C. Dyre, J. Phys. Chem. B **118**(34), 10007 (2014).
8. S. A. Khrapak, Phys. Rev. E **110**(3), 034602 (2024).
9. S. A. Khrapak and A. G. Khrapak, Phys. Fluids **36**(11), 117119 (2024).
10. K. Trachenko, Phys. Rev. B **78**(10), 104201 (2008).
11. D. Bolmatov, V. V. Brazhkin, and K. Trachenko, Sci. Rep. **2**(1), 421 (2012).
12. D. Bolmatov, D. Zav'yalov, M. Zhernenkov, E. T. Musaev, and Y. Q. Cai, Ann. Phys. **363**, 221 (2015).
13. K. Trachenko and V. V. Brazhkin, Rep. Prog. Phys. **79**(1), 016502 (2015).
14. D. Bolmatov, J. Phys. Chem. Lett. **13**(31), 7121 (2022).
15. Y. Liu and M. Baggioli, Phys. Rev. B **111**(14), 144201 (2025).
16. Y. Frenkel, *Kinetic theory of liquids*, Dover, New York, NY (1955).
17. S. A. Khrapak, Phys. Rep. **1050**, 1 (2024).
18. S. A. Khrapak, A. G. Khrapak, N. P. Kryuchkov, and S. O. Yurchenko, J. Chem. Phys. **150**(10), 104503 (2019).
19. N. P. Kryuchkov, L. A. Mistryukova, V. V. Brazhkin, and S. O. Yurchenko, Sci. Rep. **9**(1), 10483 (2019).
20. N. P. Kryuchkov, V. V. Brazhkin, and S. O. Yurchenko, J. Phys. Chem. Lett. **10**(15), 4470 (2019).
21. E. V. Yakovlev, N. P. Kryuchkov, P. V. Ovcharov, A. V. Sapelkin, V. V. Brazhkin, and S. O. Yurchenko, J. Phys. Chem. Lett. **11**(4), 1370 (2020).
22. S. Khrapak and L. Couedel, Phys. Rev. E **102**(3), 033207 (2020).
23. M. Baggioli and A. Zaccone, Phys. Rev. E **104**, 014103 (2021).
24. N. P. Kryuchkov, L. A. Mistryukova, A. V. Sapelkin, V. V. Brazhkin, and S. O. Yurchenko, Phys. Rev. Lett. **125**(12), 125501 (2020).
25. T. Bryk and G. Ruocco, Phys. Rev. E **111**(6), 064102 (2025).
26. S.-T. Lin, M. Blanco, and W. A. Goddard, J. Chem. Phys. **119**(22), 11792 (2003).
27. T. A. Pascal, S.-T. Lin, and W. A. Goddard III, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**(1), 169 (2011).
28. J. Moon, S. Thébaud, L. Lindsay, and T. Egami, Phys. Rev. Research **6**(1), 013206 (2024).
29. T. White, H. Poole, E. McBride et al. (Collaboration), Phys. Rev. Research **6**(2), L022029 (2024).
30. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, and K. Trachenko, Phys. Rev. E **85**(3), 031203 (2012).
31. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, and K. Trachenko, Phys. Rev. Lett. **111**(14), 145901 (2013).
32. J. M. G. Sousa, A. L. Ferreira, and M. A. Barroso, J. Chem. Phys. **136**(17), 174502 (2012).
33. M. Thol, G. Rutkai, A. Köoster, R. Lustig, R. Span, and J. Vrabec, J. Phys. Chem. Ref. Data **45**(2), 023101 (2016).
34. K. Meier, *Computer Simulation and Interpretation of the Transport Coefficients of the Lennard–Jones Model Fluid (PhD Thesis)*, Shaker, Aachen (2002).