

К ВОПРОСУ О ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И ПЛОТНЫХ ГАЗОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

С.М.Стишов

Показано, что поведение теплоемкости C_v He^4 при температурах, превышающих температуру квантового вырождения, может быть описано на основе классической модели частиц с парным взаимодействием при простых предположениях о виде бинарной корреляционной функции.

Как показывают экспериментальные данные, теплоемкость C_v He^3 и He^4 , находящихся в жидком или газовой-плотном состоянии, начинает быстро уменьшаться при температурах порядка 15 – 20 К, существенно превышающих соответствующие температуры квантового вырождения [1, 2].

Для объяснения этого явления привлекались квазикристаллические или ячеечные модели жидкого состояния, последовательный анализ которых приводит к дискретному энергетическому спектру и, следовательно, к падению теплоемкости при низкой температуре [2, 3].

Недавно Андреев [4] предпринял попытку описания термодинамических свойств жидкого гелия и водорода с помощью модели туннельных состояний, предложенной в [5, 6] для объяснения низкотемпературных свойств стекол и аморфных веществ.

Ниже будет показано, что наблюдаемое на опыте поведение теплоемкости жидкого гелия при температурах, превышающих температуру квантового вырождения, может быть получено в рамках общей модели классической системы взаимодействующих частиц без привлечения каких-либо дополнительных представлений.

Запишем энергию классической системы частиц в виде:

$$E = \frac{3}{2} RT + \frac{N^2}{2V} \int_0^{\infty} \Phi(r) g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (1)$$

где $\Phi(r)$ – парный межчастичный потенциал, $g(r)$ – радиальная функция распределения, V – молярный объем, N – число Авогадро, R – газовая постоянная.

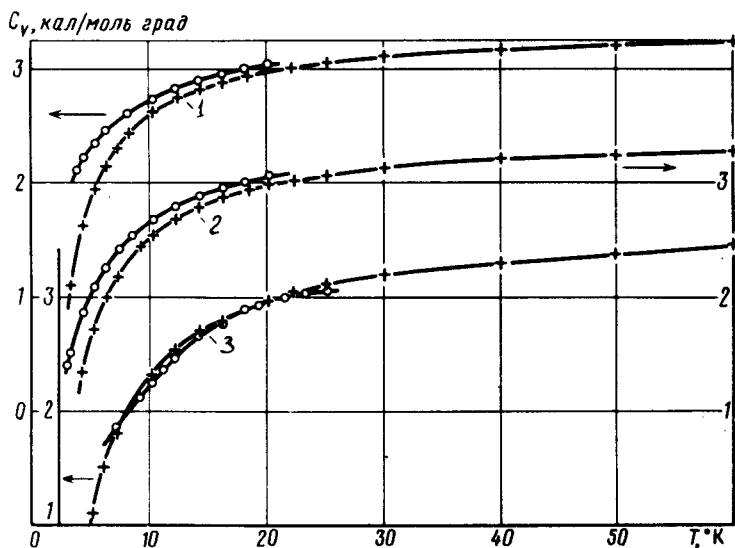
Будем считать, что при умеренной плотности системы функция $g(r)$ может быть приближенно описана ступенчатой функцией вида:

$$\begin{aligned} g(r) &= 0, \text{ при } r < \sigma, \\ g(r) &= 1, \text{ при } r > \sigma. \end{aligned} \quad (2)$$

Тогда выражение (1) приобретает вид:

$$E = \frac{3}{2} RT + \frac{N^2}{2V} \int_{\sigma}^{\infty} \Phi(r) 4\pi r^2 dr, \quad (3)$$

Подчеркнем, что в случае потенциала $\Phi(r)$ общего вида необходимо считать нижний предел интегрирования σ в (3) убывающей функцией температуры. Следовательно, при температурах порядка глубины потенциальной ямы ϵ и ниже, абсолютное значение, интеграла в (3) увеличивается с температурой, будучи отрицательным по знаку. Последнее, как очевидно, дает отрицательный вклад в теплоемкость и должно вызывать быстрое ее уменьшение при низких температурах.



Зависимость теплоемкости C_v He^4 от температуры при постоянной плотности: \circ — экспериментальные данные [1, 2], $+$ — расчет по формуле (7), 1 — $V = 29,07 \text{ см}^3/\text{моль}$, 2 — $V = 24,22 \text{ см}^3/\text{моль}$, 3 — $V = 16,25 \text{ см}^3/\text{моль}$

При высоких температурах абсолютное значение потенциальной энергии, определяемое интегралом в (3), начинает уменьшаться, благодаря увеличивающемуся вкладу отталкивательного взаимодействия. При температурах $T \gg \epsilon$ потенциальная энергия меняет знак и далее медленно растет с уменьшающейся скоростью, определяя тем самым асимптотический предел для теплоемкости $C_v \rightarrow \frac{3}{2} R$, при $T \rightarrow \infty$. Проиллюстрируем сказанное численными оценками. Будем описывать межчастичное взаимодействие в жидком гелии потенциалом Леннарда—Джонса (6 — 12).

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (4)$$

В случае гелия принимаем: $\epsilon = 10,22$ К и $r_0 = 2,556 \text{ \AA}$ [7]. После подстановки (4) в (3) и интегрирования получаем

$$E = \frac{3}{2} RT + \frac{8 \pi \epsilon N^2}{V} \left(\frac{1}{9} \frac{r_0^{12}}{\sigma^9} - \frac{1}{3} \frac{r_0^6}{\sigma^3} \right). \quad (5)$$

Определим σ из условия:

$$\epsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} = \frac{1}{2} k T, \quad \text{где } r = \sigma. \quad (6)$$

Здесь для простоты пользуемся только отталкивательной ветвью потенциала.

В итоге для теплоемкости получим:

$$C_v = \frac{3}{2} R + \frac{8 \pi r_0^3 \epsilon N^2}{12 V} \left[\frac{1}{(2\epsilon)^{3/4} T^{1/4}} - \frac{1}{(2\epsilon)^{1/4} T^{3/4}} \right]. \quad (7)$$

На рисунке приведены результаты расчетов по формуле (7) в сравнении с экспериментальными данными для He^4 для трех значений плотности. Как видно, согласие расчетов и эксперимента носит количественный характер, хотя частично это может быть результатом взаимной компенсации неучтенных эффектов.

Однако не вызывает сомнений, что отрицательная компонента теплоемкости, вызывающая быстрое уменьшение общей теплоемкости при низких температурах и возникающая в результате зависимости эффективного диаметра частиц от температуры, появится также и в результате более точных расчетов, учитывающих квантовые эффекты.

Следует подчеркнуть, что формула (7) имеет смысл только в том случае, если радиус действия сил притяжения не превышает среднее межчастичное расстояние в системе. В другом случае, когда радиус сил притяжения существенно больше среднего расстояния между частицами, энергия притяжения может быть описана в приближении среднего поля, что приведет к исчезновению правого члена в квадратных скобках формулы (7). Теплоемкость C_v такой системы будет монотонно убывать по закону $\sim 1/T^{3/4}$ при всех температурах.

Как показывает сравнение расчетов и экспериментальных данных подобная ситуация, по-видимому, реализуется в случае неона, аргона и других конденсированных благородных газов.

Литература

- [1] R.W.Hill, O.V.Lounasmaa. Phil. Trans. Roy. Soc., 252, 357, 1960.
 - [2] J.S.Dugdale, J.P.Franck. Phil. Trans. Roy. Soc., 257, 1, 1964.
 - [3] Y.M.Levelt, R.P.Hurst. J.Chem. Phys., 32, 96, 1960.
 - [4] А.Ф.Андреев. Письма в ЖЭТФ, 28, 603, 1978.
 - [5] P.W.Anderson, В.Л.Halperin, С.М.Varma. Phil. Mag., 25, 1, 1972.
 - [6] W.A.Phillips. J. Low Temp. Phys., 7, 351, 1972.
 - [7] J. De Boer, A.Michels. Physica, 5, 945, 1939.
-