

## Теплоемкость жидкости

П.Н. Николаев\*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2  
(Поступила в редакцию 14.07.2022; подписана в печать 19.08.2022)*

В работе исследуется теплоемкость жидкости. Для этого используется ячеечно-кластерное разложение для свободной энергии с учетом трехчастичных кластеров включительно. В качестве базовой выбрана система, потенциал взаимодействия между частицами которой является обобщением потенциала Вика-Чандлера-Андерсена на случай эффективного учета не только влияния ближайших соседей, но и частиц на других координационных сферах. Расчеты, проведенные для жидкого аргона, показали хорошее совпадение теоретических результатов с экспериментальными данными.

PACS: 05.30.Ch, 05.70.Ce.

УДК: 536

Ключевые слова: теория квантовых ансамблей, термодинамические функции и уравнения состояния.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач статистической теории является получение выражения для теплоемкости на основе атомных и молекулярных структур [1]. Теплоемкость относится к калорическим уравнениям состояния, она непосредственно измеряется экспериментально. Поэтому сопоставление для нее в данном случае экспериментальных и теоретических значений является важным фактором подтверждения теории [2].

В отличие от теплоемкости газов и твердых тел, где количественные расчеты стали возможны уже давно [3, 4], в микроскопической теории жидкого состояния до работ Кирквуда наибольший прогресс был достигнут лишь в работах Френкеля [5].

Френкелем был предложен механизм диффузии в жидкостях, рассмотрена статистическая термодинамика фазового перехода твердое тело-жидкость, исследована зависимость поверхностного натяжения жидкостей от температуры и рассмотрен целый ряд других вопросов. В его работах сформулированы основные представления о характере теплового движения.

Рассмотрение кинетической теории жидкостей Френкелем проводится на основе сближения их с твердыми телами, а не с газами, как это было принято в то время. Для построения своей теории Френкель вводит такие изменения в теорию классических идеальных кристаллических решеток, которые позволили описывать не только твердое, но и жидкое состояния.

В результате возникает представление о характере теплового движения частиц в жидкостях как колебательно-диффузионном. При этом в отличие от твердого тела диффузионная компонента более резко выражена. Френкель пишет, что «эта концепция образует молекулярно-кинетическую основу для то-

го феноменологического объединения твердого и жидкого состояния материальных тел с точки зрения их механических («вязко-упругих») свойств, которое было предложено еще Максвеллом в отношении аморфных тел» [5].

В дальнейшем подход, предложенный Френкелем, получил развитие и успешно применялся. Вместе с тем открытым остался вопрос о границе той области, которая отделяет конденсированную фазу от однородной фазы газообразного типа [6].

Что касается жидкой фазы, то есть целый ряд особенностей, которые отличают ее от твердой и газообразной. Среди них — монотонное убывание теплоемкости с ростом температуры для простых жидкостей [7–11]. Эта особенность требует специального исследования, так как не укладывается в стандартные рамки, справедливые как для твердого тела, так и для газа.

Нельзя сказать, что такой тип зависимости теплоемкости от температуры не встречается у твердых тел. Так теплоемкость NaCl при высоких температурах линейно падает ниже значений, соответствующих закону Дюлонга и Пти [12]. Есть и другие более сложные исключения. Но для простых веществ такие случаи встречаются редко.

При рассмотрении жидкого состояния используются два совершенно различных подхода. Один из них состоит в том, что поскольку жидкость по плотности близка к твердой фазе и, кроме того, обладает выраженным ближним порядком, то ее исследуют по аналогии с твердым телом. При этом приходится вводить дополнительные предположения для исключения дальнего порядка, которым жидкость не обладает.

Этот подход позволяет достичь значительного успеха как при описании жидкости в целом, так и при расчете ее теплоемкости [1]. При этом приходится учитывать в рамках квантово-статистического рассмотрения ангармонизмы высших порядков, которые играют значительную роль.

Если говорить о проблеме в целом, то жидкость рассматривается здесь в рамках теории конденсиро-

\* nikolaev@phys.msu.ru

ванного состояния [5]. Но такой подход имеет целый ряд недостатков. Главный из них — приходится переносить в область жидкого состояния те методы, которые создавались специально для описания твердого тела. Если для некоторых областей фазовой диаграммы, которая примыкает к области твердой фазы, это не критично, то для других возникают внутренние противоречия.

Особенно это становится ясно в областях, близких к окрестности критической точки. Здесь имеются особенности, которые трудно описать, основываясь на модели твердого тела даже в основном приближении.

Но есть и недостаток принципиальный. Жидкость относится к однородной фазе, где возможен непрерывный переход в газообразное состояние. Это требует проведения некоторой, хотя бы гипотетической линии, разделяющей эти два состояния, чтобы можно было иметь представление о границах применимости используемых методов.

По указанным выше причинам, а также ряду других, в 70-х годах XX века сформировалась теория Вика–Чандлера–Андерсена [6]. Она позволяет описывать жидкость как частный случай однородной фазы. Построение данной теории стало возможным после обнаружения фазового перехода в системе твердых сфер, а затем и в системах с неотрицательно определенными потенциалами взаимодействия.

В дальнейшем для однородной фазы были найдены весьма точные уравнения, на основе которых можно получить выражение для свободной энергии. В результате удалось найти выражение для свободной энергии целого класса систем с неотрицательно определенными потенциалами взаимодействия между частицами [13], которые служат базовыми в статистической термодинамике жидкости.

Такой подход позволил построить хорошее приближение для свободной энергии в достаточно простой форме. По простоте оно сопоставимо с ван-дер-ваальсовским приближением. Вместе с тем, это выражение можно получить лишь на основе использования целого ряда физических и математических результатов, которые сформировались в физике за последние сто пятьдесят лет.

Так эмпирические уравнения состояния, среди которых наиболее удачным в окрестности критической точки оказалось уравнение Ван Лаара, сразу налагают серьезные ограничения на вид функции, эффективно учитывающей притяжение между частицами [8]. Здесь приходится использовать методы ускоренной сходимости рядов [14–16].

Для вычисления эффективного диаметра твердых сфер, используемых как основное приближение в теории жидкости, широко применяются вариационные принципы [8]. Для вычисления функций распределения, которые входят в ряды теории возмущений, используются различные интегральные уравнения, где для нахождения решений эффективно применение мостовых функций [6].

На первом этапе своего развития современная теория жидкостей была разработана в основном в применении к системам с двухпараметрическими потенциалами взаимодействия. В первую очередь здесь следует назвать потенциал Леннард–Джонса. При построении теории возмущений для системы даже с таким потенциалом ключевым вопросом является выбор потенциала базовой системы. Используя здесь для этих целей системы твердых сфер, а в дальнейшем и системы мягких сфер не давали необходимых результатов [8].

Первый по настоящему хороший результат для жидкости был получен при использовании базовой системы с потенциалом взаимодействия между частицами Баркера и Хендерсона [17].

Викс, Чандлер и Андерсен [18] сделали следующий шаг, предложив использовать потенциал базовой системы в виде, который позволяет уже на уровне базовой системы учитывать основные особенности жидкости — и как однородной системы, и, в то же время, системы, обладающей ближним порядком. Это, как показали многочисленные расчеты, обеспечивает хорошую сходимость рядов теории возмущений и дает количественное описание термодинамических свойств жидкости.

Дальнейшее развитие теории Вика–Чандлера–Андерсена происходило по целому ряду направлений. главным из которых стало уточнение выражения для потенциала взаимодействия базовой системы [19].

В настоящей работе мы используем корреляционное разложение по связным кластерам для статистической суммы, основываясь на результатах, полученных в работах [13, 20]. В итоге получаем соответствующее разложение для свободной энергии, которое следует дополнить выбором базовой системы. При этом следуем методу, предложенному Виксом, Чандлером и Андерсеном для описания жидкости. В отличие от базовой системы Вика, Чандлера, Андерсена в нашем подходе базовая система эффективно учитывает не только влияние ближайших соседей, но и частиц на других координационных сферах. Это позволяет существенно увеличить скорость сходимости рядов теории возмущений и получить лучшее согласие теоретических и экспериментальных результатов для теплоемкости.

Найденное выражение для теплоемкости хорошо описывает экспериментальные данные для жидкого аргона.

## 1. ЯЧЕЕЧНО–КЛАСТЕРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДЛЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Рассмотрим случай системы из Нодинаковых одноатомных молекул, заключенных в некотором макроскопическом объеме  $V$ . Точку пространства, соответствующую центру  $i$ -ой молекулы, обозначим  $q_i$ , ее декартовы координаты соответственно  $q_i^\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ). Гамиль-

тониан системы запишем в виде

$$H_N = \sum_{\substack{1 \leq i \leq N \\ \alpha = 1, 2, 3}} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha 2}} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|). \quad (1)$$

Здесь

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (2)$$

— двухпараметрический потенциал Леннард–Джонса с параметрами  $\varepsilon$  и  $\sigma$ ,  $m$  — масса молекулы. Очевидно обобщение гамильтониана (1) на случай более сложных потенциалов, в том числе многочастичных, а также используемых при описании многокомпонентных систем.

Гамильтониан системы (1) с потенциалом взаимодействия (2) позволяет вычислить свободную энергию системы

$$F = -\theta \ln Z, \quad (3)$$

где

$$Z = \text{Tr} e^{-\frac{1}{\theta} H_N} \quad (4)$$

— статистическая сумма. Здесь  $\theta = kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура).

Будем использовать ячеечно–кластерное разложение, в основе которого лежит метод Урселла, предполагающий разложение для больцмановских факторов специального типа [21]. Суть его заключается в следующем. Введем  $i$ -частичные больцмановские факторы соотношениями

$$W_i = e^{-\frac{1}{\theta} H_i}, \quad (5)$$

$i = 1, 2, 3, \dots$ . Здесь  $H_i$  — частичный гамильтониан. Осуществим представление урселловского типа для больцмановских факторов (5), являющееся, по существу, переходом к корреляционным операторам

$$\begin{aligned} W_2(1, 2) &= W_1(1)W_1(2) + G_2(1, 2), \\ W_3(1, 2, 3) &= W_1(1)W_1(2)W_1(3) + W_1(1)G_2(2, 3) + \\ &+ W_1(2)G_2(3, 1) + W_1(3)G_2(1, 2) + G_3(1, 2, 3), \\ &\dots \end{aligned} \quad (6)$$

Соотношения (6) вводят новые операторы  $G_i$ , которые однозначно определяются больцмановскими факторами  $W_i$  из (6)

$$\begin{aligned} G_2(1, 2) &= W_2(1, 2) - W_1(1)W_1(2), \\ G_3(1, 2, 3) &= W_3(1, 2, 3) - W_1(1)W_2(2, 3) - \\ &- W_1(2)W_2(3, 1) - W_1(3)W_2(1, 2) + 2W_1(1)W_1(2)W_1(3), \\ &\dots \end{aligned} \quad (7)$$

В свою очередь операторы  $G_i$ , согласно (7), однозначно определяют больцмановские факторы  $W_i$ , если

положить  $W_1 \equiv G_1$ . Из (4) видим, что  $N$ -частичный больцмановский фактор определяет статистическую сумму. Осуществим для него разложение урселловского типа по операторам  $G_i$ . В результате преобразований находим ряд теории возмущений для свободной энергии (3)

$$F = -\theta \ln \frac{(\bar{W}_1)^N}{N!} - \frac{N(N-1)}{2(\bar{W}_1)^2} \theta \times \\ \times \text{Tr}_{1,2} (W_2(1, 2) - W_1(1)W_1(2)) + \dots \quad (8)$$

Здесь

$$\bar{W}_1 = \text{Tr}_1 W_1(1). \quad (9)$$

Для жидкости трудно выделить малый параметр, который позволял бы построить ряды теории возмущений для термодинамических функций и при малых значениях которого в нулевом порядке можно было бы получить основное приближение, качественно правильно описывающее важнейшие свойства жидкости [3, 6]. Поэтому здесь используется урселловское разложение, то есть разложение по корреляциям [8]. В качестве одночастичного приближения, определяющего фактор  $W_1$  в (8) и (9), используем приближение самосогласованного поля [12]. Построение остальных факторов  $W_i$  осуществляется таким образом, что самосогласованное поле учитывается лишь на границе связанных кластеров [21].

Решение уравнения самосогласованного поля ищем для системы с потенциалом базовой системы, то есть основного приближения [22].

Разложение урселловского типа, впервые введенное в работе [23], обладает большей общностью, чем разложение Майера [24], так как не содержит предположения о парности потенциала взаимодействия. Поэтому его можно использовать также при учете многочастичных взаимодействий [25]. Данное разложение, как видно из предыдущего рассмотрения, в отличие от разложения Майера, можно использовать и для квантовых систем.

В качестве потенциала базовой системы здесь мы используем обобщение потенциала Вика–Чандлера–Андерсона, записав его в виде

$$\Phi_0(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{a}\right)^6 \right] + \\ + 24\varepsilon \left[ \frac{r}{a} - 1 \right] \left[ 2 \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{a}\right)^6 \right], & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (10)$$

При  $a = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$  выражение (10) переходит в потенциал Вика–Чандлера–Андерсона [18]. Потенциал (10) является неотрицательно определенным потенциалом. Для потенциалов данного типа ряд теории возмущений строить проще. Но и для системы такого типа требуется построить свой ряд теории возмущений, так как система с потенциалом взаимодействия (10) не допускает точного решения.

Обычно для решения задачи с потенциалом (10) в качестве основного приближения, или базовой системы, выбирают систему твердых сфер. Что касается определения эффективного диаметра твердых сфер, то его берут в приближении Вика–Чандлера–Андерсена [18].

Параметр  $a$  в модели Вика–Чандлера–Андерсена выбирается из условия, чтобы в данной точке сила взаимодействия двух частиц равнялась нулю. Это соответствует положению равновесия для кристаллической структуры в приближении ближайших соседей [4]. Поскольку у жидкости есть ближний порядок [5], то такой выбор параметра  $a$  соответствует учету ближнего порядка. Этим во многом и был обеспечен успех теории Вика–Чандлера–Андерсена. Но для жидкости, где плотность велика, следует уже в основном приближении учитывать влияние не только ближайших соседей.

Для решения данной задачи здесь предложено выражение (10), содержащее параметр  $a$  и удовлетворяющее в этой точке двум условиям. Во-первых, в этой точке  $\Phi_0$  должно обращаться в нуль. Во-вторых, в этой же точке должна обращаться в нуль и производная от этой функции, даже если эта точка не совпадает с минимумом потенциала взаимодействия. Саму же  $a$  определяем как точку равновесия с учетом всех координационных сфер. То есть уже в основном приближении учитываются коллективные эффекты. Но поскольку в жидкости нет дальнего порядка, то для вычисления  $a$  используем результат для кристаллической структуры, соответствующий рассматриваемой жидкости [4].

Для оценки различий потенциалов базовой системы Вика–Чандлера–Андерсона и представленного в работе будем находить из данных для кристаллической структуры, в которую переходит рассматриваемая жидкость при кристаллизации. В этом случае  $a$  имеет смысл расстояния между ближайшими соседями. То есть используем аналогию между жидкостью и твердым телом в рамках теории конденсированного состояния [5]. Но в данном подходе аналогия используется лишь для вычисления параметра  $a$ . На рис. 1 приведена зависимость потенциала взаимодействия частиц базовой системы  $\Phi_0(x)$  при  $a = 1.09\sigma$  (сплошная линия), соответствующая расстоянию между ближайшими соседями при плотности твердых инертных газов [4], и при  $a = 2^{\frac{1}{6}}\sigma \approx 1.12\sigma$  (пунктирная линия), соответствующая приближению Вика–Чандлера–Андерсена, от приведенного расстояния  $x = r/\sigma$ . Мы видим, что эффективный учет многих частиц приводит к тому, что потенциал расположен ниже базового потенциала, полученного при учете лишь двухчастичных взаимодействий.

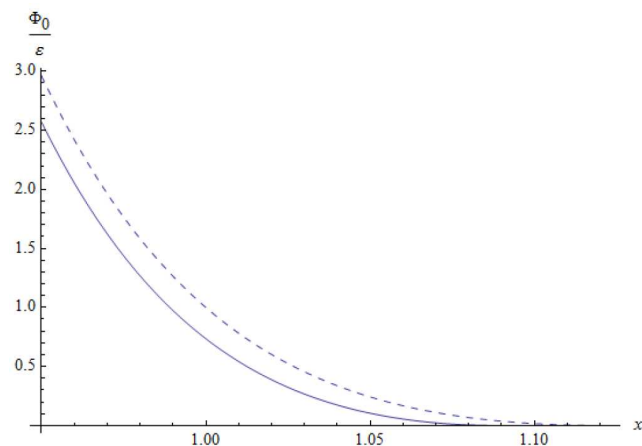


Рис. 1. Зависимость потенциала взаимодействия частиц базовой системы  $\Phi_0(x)$  при  $a = 1.09\sigma$  (сплошная линия), соответствующая расстоянию между ближайшими соседями при плотности твердых инертных газов, и при  $a = 2^{\frac{1}{6}}\sigma \approx 1.12\sigma$  (пунктирная линия), соответствующая приближению Вика–Чандлера–Андерсена, от приведенного расстояния  $x = r/\sigma$

## 2. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Рассмотрим теперь теплоемкость жидкости. Теплоемкость относится к калорическим уравнениям состояния. Так как она непосредственно измеряется экспериментально, то сопоставление для нее экспериментальных и теоретических значений является важным фактором подтверждения теории [2].

Изначально в рамках теории Вика–Чандлера–Андерсена [18] в качестве калорического уравнения состояния чаще рассматривалось выражение для внутренней энергии, которое находим из соотношения

$$E = -\theta^2 \left( \frac{\partial F/\theta}{\partial \theta} \right)_V. \quad (11)$$

Такая же ситуация имела место и при использовании других теорий возмущений [8]. Дело в том, что при использовании теории возмущений, например (8), нахождение первой производной в (11) приводит к относительно небольшим дополнительным погрешностям.

Что касается теплоемкости при постоянном объеме, то она находится из выражения

$$C_V = - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right)_V. \quad (12)$$

Таким образом, в (12) мы должны находить вторую производную от свободной энергии, найденной приближенно. Это требует вычисления свободной энергии со значительной большей степенью точности для получения приемлемого согласия теории и эксперимента. По-видимому, в этом состоит основная причина отсутствия рассчитанных значений для теплоемкости на начальном этапе развития современной теории жидкости.

В отличие от методов, используемых в теории конденсированного состояния, в нашем подходе, основанном на методе Вика-Чандлера-Андерсена, классический предел для внутренней энергии получается естественным образом. Внутренняя энергия при малых плотностях и достаточно высоких температурах, то есть при  $\frac{N\sigma^3}{V} \ll 1$  и  $\frac{\theta}{\varepsilon} \gg 1$ , в случае рассматриваемой системы с гамильтонианом (1) совпадает с выражением для внутренней энергии идеального газа

$$E = \frac{3}{2}N\theta, \quad (13)$$

то есть внутренняя энергия, согласно (13) не зависит от объема системы — для нее выполняется закон Джоуля.

В этом же приближении теплоемкость системы при постоянном объеме будет равна

$$C_V = \frac{3}{2}N. \quad (14)$$

Следует отметить, что область выполнения соотношений (13) и (14) для потенциала взаимодействия Леннард-Джонса при квантово-статистическом рассмотрении в общем случае больше, чем для системы с базовым неотрицательно определенным потенциалом. Это обусловлено тем, что квантовые эффекты в случае потенциала Леннард-Джонса частично компенсируются силами притяжения. Достаточно часто в качестве теплоемкости для газа используется (14), даже если отличие этого значения от экспериментальных данных становится значительным [6]. Как правило, это обусловлено трудностями расчетов. Например, в квазиклассической теории возмущений уже учет первого поправочного члена требует вычисления трехчастичной функции распределения [8].

Вычислим теплоемкость жидкого аргона как функцию температуры. Выбор именно аргона обусловлен тем, что из инертных газов для него лучше всего исследованы калорические свойства для жидкого состояния [10, 11]. Для этого используем ячеечно-кластерное разложение с учетом трехчастичных кластеров включительно для свободной энергии (8). В качестве базовой берется система, потенциал взаимодействия между частицами которой (10) является обобщением потенциала Вика-Чандлера-Андерсена на случай эффективного учета не только влияния ближайших соседей, но и частиц на других координационных сферах.

Решение уравнения самосогласованного поля для базовой системы находим с помощью вариационного принципа Боголюбова [12].

При вычислениях переходим к безразмерным переменным. Для этого используем два параметра: длины  $\sigma$  и энергии  $\varepsilon_0 = \frac{h^2}{2\pi m \sigma^2} = \frac{2\pi \hbar^2}{m \sigma^2} = \frac{\Lambda^2}{2\pi} \varepsilon$ . Здесь  $\Lambda$  — параметр де Буря [26]. В результате имеем приведенную температуру  $\theta = \frac{\theta}{\varepsilon_0}$  и приведенную плотность

$\bar{\rho} = \rho \sigma^3 = \frac{N\sigma^3}{V}$ , от которых будет зависеть приведенная свободная энергия  $\bar{F} = \frac{F}{\varepsilon_0}$ .

Вычисления, проведенные для жидкого аргона по формулам (8)–(12), представлены на рис. 2. Здесь приведена зависимость теплоемкости жидкого аргона в расчете на одну частицу  $c_v = \frac{C_V}{N}$  от приведенной температуры  $\bar{\theta}$ . Квадратами обозначены экспериментальные данные [10, 11].

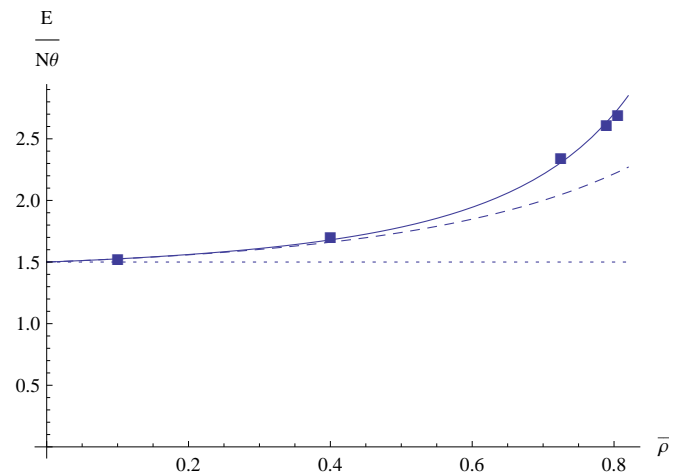


Рис. 2. Зависимость теплоемкости жидкого аргона в расчете на одну частицу  $c_v$  от приведенной температуры  $\bar{\theta}$ . Квадратами обозначены экспериментальные данные

Непосредственно видно хорошее совпадение теоретических результатов с экспериментальными данными. Аналогичные результаты получаются и для жидких неона, криптона и ксенона. То есть имеет место убывание теплоемкости жидкости с ростом температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе использования корреляционного разложения по связным кластерам для статистической суммы в работе получено соответствующее разложение для свободной энергии. Расчеты проведены с учетом трехчастичных кластеров включительно. В качестве базовой использовалась система, потенциал взаимодействия между частицами которой является обобщением потенциала Вика-Чандлера-Андерсена на случай эффективного учета не только влияния ближайших соседей, но и частиц на других координационных сферах.

Это позволило существенно увеличить скорость сходимости рядов теории возмущений и получить лучшее согласие теоретических и экспериментальных результатов для теплоемкости.

Расчеты, проведенные для жидкого аргона, показали хорошее совпадение теоретических результатов с экспериментальными данными. Таким образом, подтверждена характерная особенность поведения теплоемкости жидкости при постоянном объеме — она убывает

с ростом температуры. Что касается зависимости теплоемкости от плотности, то она имеет более сложный характер [6]. В рамках подхода, основанного на методах теории конденсированного состояния, расчеты для теплоемкости приведены в [1]. Согласие с экспериментом хорошее. Но здесь остаются проблемы определе-

ния области применимости данного подхода.

Метод, используемый в работе для исследования теплоемкости жидкости, может быть обобщен на случай систем с более сложными потенциалами взаимодействия, в том числе многочастичными, а также на случай многокомпонентных систем.

- 
- [1] *Baggioli M., Zaccane A.* // Phys. Rev. E. 2021. **104**. 114103.
- [2] *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Термодинамика и статистическая физика. М., изд-во Моск. ун-а, 1986.
- [3] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. М., Наука, 1976.
- [4] *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. Части 1,2. М., Мир, 1979.
- [5] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М., Наука, 1975.
- [6] *Croxton C.A.* Liquid state physics — a statistical mechanical introduction. Cambridge, 1974.
- [7] *Gao H., Menzel T.P.W., Mueser M.H., Mukherji D.* // Phys. Rev. Mater. 2021. **5**. 065605.
- [8] *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**. P. 587.
- [9] Физика простых жидкостей. Статистическая теория. Под ред. Г. Темперли и др. М., Мир, 1976.
- [10] *Eyring H., Ree T.* // Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.) 1961. **47**. P. 526.
- [11] *Granato A.* // J. Non-Cryst. Solids 2002. **307-310**. P. 376.
- [12] *Базаров И.П.* Статистическая теория кристаллического состояния. М., изд-во Моск. ун-та, 1972.
- [13] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin. 2018. **73**. P. 263.
- [14] *Hamming R.W.* Numerical methods for scientists and engineers. New York, 1987.
- [15] *Боголюбов Н.Н., Митропольский Ю.А., Самойленко А.М.* Метод ускоренной сходимости в нелинейной механике. Киев, 1969.
- [16] *Ефимов А.В.* Математический анализ (специальные разделы). Ч. 1. М., Высшая школа, 1980.
- [17] *Barker J.A., Henderson D.* // J. Chem. Phys. 1967. **47**. P. 4714.
- [18] *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1971. **54**. P. 5237.
- [19] *Westen T., Hammer M., Hafskjold B., Aasen A., Gross J., Wilhelmsen O.* // J. Chem. Phys. 2022. **156**. 104504.
- [20] *Николаев П.Н.* // Ученые записки физического ф-та Московского ун-та. 2021. № 4. 2141501.
- [21] *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 4. С. 12. (Nikolaev P.N. // Moscow University Physics Bulletin 2008. **63**. P. 238.)
- [22] *Зеленер Б.В., Норман Г.В., Филинов В.С.* Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. М., 1981.
- [23] *Ursell H.D.* // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. **23**. Part 6. P. 685.
- [24] *Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1937. **5**. P. 67.
- [25] *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Котенок В.В.* Статистическая теория полиморфных превращений. М.: изд-во Моск. ун-а, 1978.
- [26] Квантовые кристаллы. М.: Мир, 1975.

---

## Heat capacity of liquid

P.N. Nikolaev

Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,  
Moscow 119991, Russia  
E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

The heat capacity of a liquid is investigated in the paper. For this, the cell-cluster expansion for the free energy is used, taking into account three-particle clusters, inclusive. A system was chosen as the reference one, the potential of interaction between particles of which is a generalization of the Weeks-Chandler-Andersen potential for the case of effective consideration of not only the influence of nearest neighbors, but also of particles on other coordination spheres. The calculations performed for liquid argon showed good agreement between the theoretical results and experimental data.

PACS: 05.30.Ch, 05.70.Ce.

Keywords: quantum ensemble theory, thermodynamic functions and equations of state.

Received 14 July 2022.

### Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-12-90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.