

Теплоемкость при постоянном давлении на линии кристаллизации и плавления аргона

П. Н. Николаев^{1,*}

¹Московский 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 02.07.2025; после доработки 18.07.2025; подписана в печать 18.07.2025)

В работе рассчитаны основные характеристики фазового перехода кристалл — однородная фаза в аргоне на основе корреляционного ячеечно-кластерного разложения. На линии кристаллизации и плавления вычислена теплоемкость при постоянном давлении для кристаллической фазы и для однородной фазы. Имеет место монотонное убывание теплоемкости при постоянном давлении с ростом температуры. Проведено сравнение теоретических данных с данными экспериментов и получено хорошее совпадение.

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Fh. УДК: 536

Ключевые слова: термодинамические функции и уравнения состояния, фазовые переходы.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.80.2550101

ВВЕДЕНИЕ

Теплоемкость представляет одно из важнейших свойств веществ, характеризующих их состояние [1–9]. Она определяет калорические свойства вещества [7, 8]. Особый интерес представляет ее поведение на линии фазового перехода [2, 7]. В настоящей работе исследуется теплоемкость при постоянном давлении на линии кристаллизации и плавления аргона, то есть при фазовом переходе первого рода [10–22].

Мы рассмотрим поведение теплоемкости при постоянном давлении в двухфазной области сосуществования кристаллического состояния и однородной фазы. В проекции на плоскость давление–температура (p – T) данная область представляет собой кривую плавления и кристаллизации $p = p(T)$ для давлений выше давления в тройной точке.

В проекции на (p – V) и (V – T) плоскости (здесь V — объем системы) состояния, в которых имеются одновременно две фазы, будут заполнять целую область, а не изображаться в виде одной кривой. Для каждой точки этой области система имеет свое значение теплоемкости. Это значение теплоемкости кристаллической фазы и однородной фазы на линии кристаллизации и плавления [7, 8, 11, 16, 23–32].

Наиболее употребительными являются теплоемкости при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_V . В последние годы для поведения теплоемкостей как жидкостей, так и кристаллов найдены общие закономерности [1, 2, 28, 29]. Что касается жидкостей — это монотонное убывание теплоемкости C_V с ростом температуры [33].

Данный тип зависимости теплоемкости от температуры в ряде случаев встречался и у твердых тел [34]. Например, теплоемкость NaCl при высоких температурах падает ниже значений, соответствующих закону Дюлонга и Пти [35]. Можно привести и другие более сложные исключения. Что касается простых веществ, то такие случаи встречаются редко [15].

Проводимое в работе рассмотрение относится к области температур выше температуры тройной точки. Для аргона температура тройной точки $T_T = 83.81$ K [15], а температура Дебая $T_D = 93$ K [15, 35]. То есть мы исследуем состояния при температурах порядка дебаевской и выше. Для таких температур возможно использование корреляционного разложения [3, 10]. В этом случае решаемая задача проще по сравнению с задачей для низких температур, где необходимо учитывать спектр коллективных колебаний [36], что приводит также к усложнению методов учета ангармонических членов [34].

В настоящей работе мы используем корреляционное разложение по связным кластерам вплоть до третьего порядка включительно для свободной энергии аргона [10]. Это позволяет нам найти линию фазового перехода кристалл — однородная фаза, то есть зависимость давления от температуры с хорошей степенью точности, находящейся в согласии с экспериментальными данными [14, 15]. Эта линия называется также линией кристаллизации и плавления [17, 18].

В работе также вычислена зависимость объема, приходящегося на моль, для кристаллической фазы и однородной фазы аргона на линии фазового перехода. И в этом случае согласие теоретических и экспериментальных данных в рассматриваемом приближении хорошее.

* E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

Найденные характеристики фазового перехода кристалл — однородная фаза аргона позволяют вычислить на этой линии теплоемкость при постоянном давлении для кристалла и для однородной фазы, а также проанализировать полученные зависимости.

В результате вычислений найдено, что для аргона имеет место понижение теплоемкости при постоянном давлении с ростом температуры при фазовом переходе кристалл — однородная фаза как для кристаллической фазы, так и для однородной фазы.

1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИНИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ АРГОНА

В настоящей работе для вычисления свободной энергии и определения на этой основе линии фазового перехода кристалл — однородная фаза мы будем следовать в основном работе [10].

Рассмотрим систему из N одинаковых молекул аргона, заключенных в некотором макроскопическом объеме V при температуре T [10]. Положение молекулы полностью определено заданием вектора q_i ($i = 1, 2, \dots, N$), декартовы координаты которого равны q_i^α ($\alpha = 1, 2, 3$). Тогда для атомов аргона гамильтониан можно представить в виде

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

В выражении (1) $\Phi(r)$ — двухпараметрический потенциал Леннарда-Джонса [15, 36] с параметрами ε и σ , m — масса молекулы. Для аргона двухпараметрический потенциал Леннарда-Джонса позволяет описать все основные его свойства с хорошей степенью точности [14, 15]. При необходимости его можно обобщить на случай учета многочастичных взаимодействий, поскольку используемый в работе подход допускает такое обобщение.

В работе рассматривается фазовый переход при температурах выше тройной точки, в которой находятся в равновесии кристалл, имеющий гранецентрированную кристаллическую структуру, а также две однородные фазы — жидкость и газ. Для рассматриваемых температур, как показывают оценки, мы можем использовать больцмановскую статистику [15, 36].

Будем использовать корреляционное ячеечно-кластерное разложение [10]. Оно основано на методе Урселла, предполагающем разложение для больцмановских факторов специального типа [10, 18, 34]. По сравнению с методом Майера [7, 8] метод Урселла обладает большей общностью, так как не содержит предположения об аддитивности парного потенциала, а также естественным образом распространяется и на квантово-механические системы [18].

Разобьем объем рассматриваемой системы на N одинаковых ячеек [10, 34]. Отметим, что, вводя ячеечную структуру в системе, мы не накладываем никаких ограничений на поведение системы. Такое разбиение вводится для построения теории возмущений [10].

Вводимое ячеечное разбиение позволяет получить теорию возмущений, обладающую, во-первых, большой общностью. То есть ее можно использовать практически для всех состояний термодинамической системы, включая область фазовых переходов. Во-вторых, данная теория возмущений имеет высокую скорость сходимости. Это является важным при ограниченном числе доступных расчету членов ряда теории возмущений.

Для аргона в качестве ячеечной структуры естественно осуществить разбиение с помощью ячеек Вигнера-Зейтца для гранецентрированной кристаллической решетки [3, 10, 15, 34, 36].

Введем теперь i -частичные больцмановские факторы W_i стандартными соотношениями [10, 18, 34]:

$$W_i = e^{-\frac{1}{\theta} H_i}. \quad (2)$$

Здесь $\theta = kT$, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, а H_i — i -частичный гамильтониан, определенный на ячеечной системе [10]. Следуя Урселлу [10, 18, 37], осуществим групповое разложение для больцмановских факторов (2). Оно представляет переход к корреляционным операторам G_i ($i = 2, \dots, N$) согласно соотношениям:

$$\begin{aligned} W_2(1, 2) &= W_1(1)W_1(2) + G_2(1, 2), \\ W_3(1, 2, 3) &= W_1(1)W_1(2)W_1(3) + W_1(1)G_2(2, 3) + \\ &+ W_1(2)G_2(3, 1) + W_1(3)G_2(1, 2) + \\ &+ G_3(1, 2, 3), \\ &\dots \\ e^{-\frac{1}{\theta} H_N} &\equiv W_N(1, 2, \dots, N) = \prod_{1 \leq i \leq N} W_1(i) + \\ &+ \sum_{1 \leq i < j \leq N} G_2(i, j) \prod_{\substack{1 \leq k \leq N \\ (k \neq i, j)}} W_1(k) + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Данное разложение, по сравнению с майеровским, обладает большей общностью и применимо, как отмечено выше, к квантово-механическим системам.

Новые операторы G_i однозначно определяются больцмановскими факторами W_i из соотношений (3):

$$\begin{aligned} G_2(1, 2) &= W_2(1, 2) - W_1(1)W_1(2), \\ G_3(1, 2, 3) &= W_3(1, 2, 3) - W_1(1)W_2(2, 3) - \\ &- W_1(2)W_2(3, 1) - W_1(3)W_2(1, 2) + \\ &+ 2W_1(1)W_1(2)W_1(3), \\ &\dots \end{aligned} \quad (4)$$

Наряду с этим, операторы G_i ($i = 2, \dots, N$), выраженные через W_i , однозначно определяют больцмановские факторы согласно (4).

Таким образом, N -частичный больцмановский фактор, определяющий статистическую сумму, может быть выражен в виде ряда по комбинациям больцмановских факторов W_i ($1 \leq i \leq N$) [10]. В результате преобразований находим ряд теории возмущений для свободной энергии:

$$F = -\theta \ln \frac{\text{Tr } W_N(1, \dots, N)}{N!} = -\theta \ln \frac{\bar{W}_1^N}{N!} - \frac{N(N-1)}{2! \bar{W}_1^2} \theta \text{Tr}_{1,2} (W_2(1, 2) - W_1(1)W_1(2)) + \dots \quad (5)$$

Здесь

$$\bar{W}_1 = \text{Tr}_1 W_1(1). \quad (6)$$

Полученное выражение для свободной энергии (5) с $\bar{W}_1$, определяемым выражением (6), позволяет построить термодинамику рассматриваемой системы, в том числе и описать фазовый переход. В качестве основного приближения используем приближение самосогласованного поля [10, 35, 36]. Данное приближение позволяет естественным образом учитывать как ангармонические члены [3], так и локализацию частиц [34, 36], что в нашем случае, как будет показано ниже, является необходимым для описания характерной особенностью поведения теплоемкости при постоянном давлении с ростом температуры.

Для вычисления свободной энергии с точностью, достаточной для описания фазового перехода гранецентрированный кубический кристалл — однородная фаза в гелии [10], как показали расчеты, в выражении (5) достаточно учитывать корреляции до трехчастичных включительно. Этой точностью мы ограничимся и в случае аргона.

При исследовании фазового перехода необходимо получить выражение для химического потенциала μ , связанного со свободной энергией системы (5) соотношением

$$\mu = \frac{F}{N} + pv, \quad (7)$$

где $v = V/N$ — объем в расчете на одну частицу, p — давление, определяемое на основе выражения для свободной энергии

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\theta = - \left(\frac{\partial F/N}{\partial v} \right)_\theta. \quad (8)$$

Непосредственно видно, что найденное из (7) выражение для химического потенциала при использовании соотношений (5) и (8) есть функция переменных v и θ . При исследовании фазового перехода необходимы переменные p и θ , так как именно в этих переменных потенциал Гиббса является термодинамическим потенциалом [7]. Для перехода к данным переменным соотношение (8) необходимо разрешить относительно $v = v(p, \theta)$ и найденное выражение для удельного объема v подставить в (7).

Во многих случаях в явном виде найти v как функцию p и θ не удастся. Тогда можно использовать соотношения (7) и (8) для параметрического задания функции $\mu(p, \theta)$, считая v параметром.

На рис. 1 приведена зависимость давления от температуры на линии кристаллизации и плавления аргона. Сплошная линия — результаты теоретических расчетов при учете трехчастичных корреляций включительно. Точками обозначены экспериментальные данные [14–18, 35], размер которых соответствует точности эксперимента. Имеет место хорошее совпадение в этой области рассмотрения теоретических и экспериментальных данных.

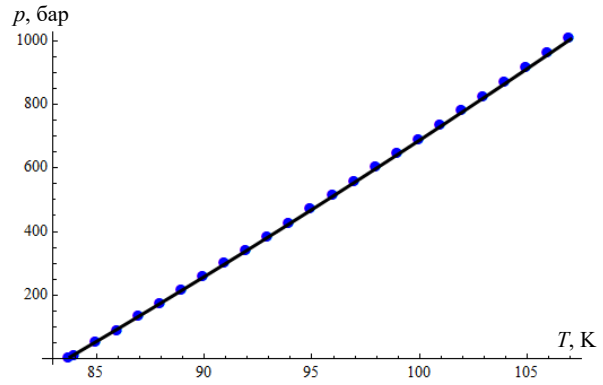


Рис. 1. Зависимость давления от температуры на линии кристаллизации и плавления аргона. Сплошная линия — результаты теоретических расчетов при учете трехчастичных корреляций включительно. Точками обозначены экспериментальные данные

Следуя работе [10], находим также зависимость объема, приходящегося на моль, для кристаллической и однородной фаз аргона. Зависимость объема от температуры на линии кристаллизации и плавления аргона приведена на рис. 2. Точками обозначены экспериментальные данные для кристаллического состояния, квадратами — для однородной фазы [14–18, 35], размер которых соответствует точности эксперимента. Сплошные линии — результаты теоретических расчетов. Имеет место уменьшение объема, приходящегося на моль, с ростом температуры. Скорость этого уменьшения для кристалла меньше, чем для однородной фазы. И в данном случае имеет место хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных.

Таким образом, для аргона мы полностью описали линию кристаллизации и плавления, найдя основные ее характеристики. Для этого нам потребовалось вычислить термодинамический потенциал — свободную энергию (5) и ее первую производную — давление (8).

Основные характеристики фазового перехода, как мы видели выше, определяются значениями свободной энергии и ее первыми производными по объему и температуре. Перейдем теперь к вычислению теплоемкости при постоянном давлении, определяемой вторыми производными от свободной энергии.

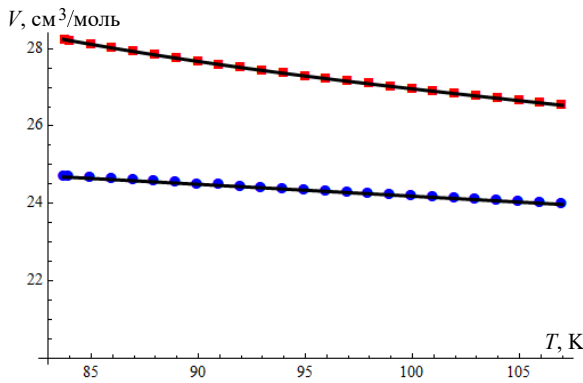


Рис. 2. Зависимость объема на линии кристаллизации и плавления аргона от температуры. Точками обозначены экспериментальные данные для кристаллического состояния, квадратами — для однородной фазы. Сплошные линии — результаты теоретических расчетов

2. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Теплоемкость при постоянном давлении можно вычислить на основе соотношения [7, 8]

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = -k\theta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2} \right)_p, \quad (9)$$

где G — потенциал Гиббса. В нашем случае (9) удобнее представить в форме [12]

$$C_p = -k\theta \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right)_V + k\theta \frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \theta} \right)^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_\theta}, \quad (10)$$

где свободная энергия F дается соотношением (5). Таким образом, согласно (10), вторые производные от свободной энергии полностью определяют теплоемкость при постоянном давлении.

На рис. 3 приведена зависимость теплоемкости при постоянном давлении от температуры. Точками обозначены экспериментальные данные для кристаллического состояния, квадратами — для однородной фазы [14–18, 35], размер которых соответствует точности эксперимента. Сплошные линии — результаты теоретических расчетов.

Непосредственно видно хорошее совпадение теоретических результатов в рассматриваемом приближении, то есть при учете трехчастичных кластеров включительно, и экспериментальных данных.

Как видно из рисунка, имеет место уменьшение теплоемкости с ростом температуры, причем для однородной фазы оно более выражено. Таким образом, уменьшение теплоемкости с ростом температуры имеет место как для теплоемкости при постоянном объеме [33–35], так и при постоянном давлении, причем для кристаллической фазы, как следует из полученных в работе результатов, это уменьшение более слабо выражено.

Данная зависимость для теплоемкостей с ростом температуры говорит о том, что тот рост теплоем-

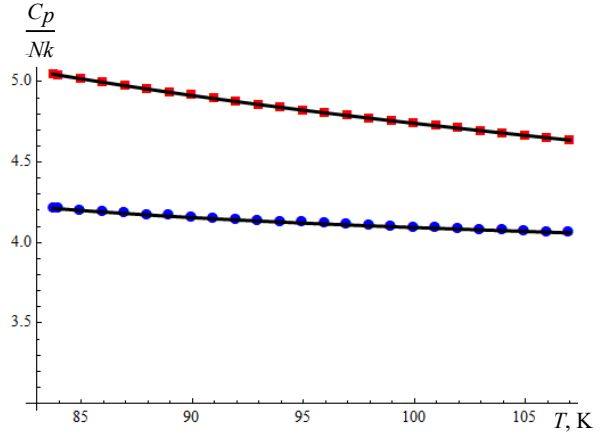


Рис. 3. Зависимость теплоемкости при постоянном давлении от температуры на линии кристаллизации и плавления аргона. Точками обозначены экспериментальные данные для кристаллического состояния, квадратами — для однородной фазы. Сплошные линии — результаты теоретических расчетов

кости, который с ростом температуры дают ангармонические члены [3, 8, 34], компенсируется учетом локализации атомов при больших плотностях.

Таким образом, использование в качестве основного приближения решения уравнения самосогласованного поля, что реализовано в настоящей работе, является в данном случае необходимым для получения результатов в согласии с экспериментальными данными.

Найденные закономерности позволяют сделать вывод, что корреляционное ячеечно-кластерное разложение для свободной энергии с учетом членов до трехчастичных включительно дает возможность построить термодинамику с точностью, достаточной для описания характеристик, определяемых вычислением как первых, так и вторых производных от свободной энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассчитана теплоемкость при постоянном давлении на линии кристаллизации и плавления аргона. Для этого вначале построена фазовая диаграмма фазового перехода кристалл — однородная фаза с вычислением основных характеристик данной области диаграммы.

В основе используемого метода вычислений лежит метод корреляционного ячеечно-кластерного разложения, который позволяет при учете кластеров до трехчастичных включительно получить выражение для свободной энергии, как показали результаты вычислений, с высокой степенью точности. Эта точность оказалась достаточной для вычисления термодинамических характеристик, определяемых не только первыми производными от свободной энергии, но и вторыми.

Что касается основных характеристик фазового

перехода, то они определяются значениями свободной энергии и ее первых производных по объему и температуре. Для вычисления теплоемкости при постоянном давлении необходимы и вторые производные от свободной энергии.

Рассчитанная теоретически линия кристаллизации и плавления аргона находится в хорошем согласии с экспериментальными данными во всей области рассмотрения. Что касается молярного объема для кристаллической и однородной фаз, то и здесь имеет место хорошее совпадение с экспериментальными данными. Как для кристаллической, так и для однородной фаз на линии кристаллизации и плавления наблюдается уменьшение молярного объема с ростом температуры. Степень этого уменьшения у однородной фазы значительно больше, чем у кристаллической фазы.

Зависимость теплоемкости при постоянном давлении, найденная теоретически, также хорошо соответствует экспериментальным данным как для кри-

сталлической фазы, так и однородной.

С ростом температуры найденные теплоемкости для обеих фаз на линии кристаллизации и плавления уменьшаются. Непосредственно видно, что для кристаллической фазы это уменьшение выражено более слабо.

Такое поведение теплоемкости говорит о том, что влияние локализации атомов с ростом температуры становится более значительным, чем учет ангармонических членов.

В этой связи следует подчеркнуть важность использования в качестве основного приближения решения уравнения самосогласованного поля, которое позволяет уже в основном приближении учесть данный эффект. Само же корреляционное ячеечно-кластерное приближение при учете трехчастичных корреляций обеспечивает хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М. В. Ломоносова.

- [1] *Deiters U.K., Sadus R.J.* // J. Chem. Phys. **162**. 124502. (2025) <https://doi.org/10.1063/5.0257977>
- [2] *Maltby T.W., Hammer M., Wilhelmsen O.* // J. Chem. Phys. **53**. 043102 (2023).
- [3] *Kittel C.* Introduction to solid state physics. New York, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [4] *Wiebe H., Underwood T.L., Ackland G.J.* // J. Chem. Phys. **153**. 074502. (2020).
- [5] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics bulletin. **70**, N 2. 107 (2015)
- [6] *Baggioli M., Zaccane A.* // Phys. Rev. E. **104**. 014103 (2021).
- [7] *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Термодинамика и статистическая физика. М.: изд-во Моск. ун-та, 1986.
- [8] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.
- [9] *Westen T., Hammer M., Hafskjold B. et al.* // J. Chem. Phys. **156**. 104504. (2022).
- [10] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics bulletin. **79**, N 2. 149 (2024).
- [11] *Lim J., Lee J.-I., Wang Y. et al.* // Nature **633**. 83 (2024).
- [12] *Базаров И.П.* Термодинамика. Санкт-Петербург–Москва–Краснодар: Лань, 2010.
- [13] *Chew P.Y., Reinhardt A.* // J. Chem. Phys. **158**. 0300902 (2023).
- [14] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics bulletin. **80**, N 1. 60 (2025).
- [15] Rare gas solids. V. 2. London, Acad. Press, 1978.
- [16] *Datchi F., Loubeyre P., LeToulles R.* // Phys. Rev. B **61**. 6535 (2000).
- [17] *Rabinovich V.A., Vasserman A.A., Nedostup V.I.* Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton and Xenon. New York, 1988.
- [18] *Croxtan C.A.* Liquid State Physics: A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge, 2009.
- [19] *Wallace D.C.* // Phys. Rev. E **57**. 1717 (1998).
- [20] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin **74**. N 2. 124 (2019).
- [21] *Leming C.W., Polack G.L.* // Phys. Rev. B **2**. 3323 (1970).
- [22] *Hardy W.H.II, Crawford R.K., Daniels W.B.* // J. Chem. Phys. **54**. 1005 (1971).
- [23] *Landau L.* // Nature **138**. 840 (1936).
- [24] *Kadanoff L.P., Gotze W., Hamblen D. et al.* // Rev. Mod. Phys. **39**. 395 (1967).
- [25] Rare gas solids. V. 1. London, Acad. Press, 1976.
- [26] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics bulletin. **73**, N 3. 263 (2018).
- [27] *Смушов С.М.* // УФН **189**. 659 (2019).
- [28] *Trachenko K.* // Phys. Rev. **109**. 034122 (2024).
- [29] *Wyczalkowska A.K., Sengers J.V., Anisimov M.A.* // Physica A. **334**. 482 (2004).
- [30] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin **71**. 75 (2016).
- [31] *Bouchiat M.A., Meunier J.* // Phys. Rev. Lett. **23**. 752 (1969).
- [32] *Sengers J.M.H. L.* // Physica **73**. 73 (1974).
- [33] *Baggioli M., Zaccane A.* // Phys. Rev. E **104**. 014103 (2021).
- [34] *Базаров И.П.* Статистическая теория кристаллического состояния. М.: изд-во Моск. ун-та, 1972.
- [35] Физические величины. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- [36] Квантовые кристаллы. М.: Мир, 1975.
- [37] *Ursell H.D.* // Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, N 6. 685 (1927).

Heat Capacity at Constant Pressure along the Crystallization and Melting Line of Argon

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

In this work, the main characteristics of the crystal–homogeneous phase transition in argon are calculated on the basis of the correlation cell-cluster expansion. Along the crystallisation and melting line, the heat capacity at constant pressure is calculated for the crystalline phase and for the homogeneous phase. A monotonic decrease of the heat capacity at constant pressure with increasing temperature is observed. A comparison between theoretical data and experimental results is carried out, showing good agreement.

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Fh

Keywords: thermodynamic functions, equations of state, phase transitions.

Received 02 July 2025.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2025. **80**, No. . Pp. .

Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-12-90,

e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.