ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

# Термические и калорические свойства кристаллического аргона на линии сублимации

П. Н. Николаев[1, *]

[1] *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 22.10.2025; подписана в печать 11.11.2025)

В работе рассчитаны термические и калорические свойства кристаллического аргона на линии сублимации. Для этого используется корреляционное ячеечно-кластерное разложение. На линии сублимации имеет место монотонное возрастание объема, приходящегося на моль, а также давления с ростом температуры. При этом для температур ниже 60 K давление становится меньше давления в тройной точке в 100 раз, а затем быстро убывает. Что касается объема в расчете на моль, то при температурах ниже 10 K он практически постоянен. Теплоемкость при постоянном давлении для кристаллической фазы монотонно возрастает с ростом температуры. Проведено сравнение теоретических данных с данными экспериментов и получено хорошее совпадение для всех рассмотренных областей, кроме случая теплоемкости для температур ниже 3 K, где необходимо учитывать коллективные взаимодействия.

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Fh УДК: 536
Ключевые слова: термодинамические функции и уравнения состояния, фазовые переходы.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.80.2560103

## ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические свойства аргона на линии сублимации интенсивно исследуются до настоящего времени [1–15], хотя процесс этот начался достаточно давно [16–27]. На этой основе можно описать поведение основных характеристик — давления, объема в расчете на моль и теплоемкости при постоянном давлении как функций температуры — с хорошей степенью точности [28–34]. Но раньше данные, в основном, относились к температурам выше 65 K [28, 29]. Для более низких температур результаты с высокой степенью точности были получены относительно недавно [1, 2].

Для количественного описания поведения термодинамических свойств аргона на линии сублимации предложен целый ряд полуэмпирических формул [2, 29]. Но это не решает всех проблем, так как для понимания основных свойств необходимо и описание термодинамики аргона исходя из первых принципов, то есть на основе статистической механики [32, 33]. Эта проблема представляет не только теоретический, но и практический интерес. В современных технологических процессах получения веществ при экстремально низких температурах аргон часто встречается как примесь в кристаллическом состоянии [1, 2]. Для исключения этой примеси необходимо знать термодинамические свойства аргона на линии фазового перехода [2].

При рассмотрении сублимации мы исследуем состояния при температурах ниже температуры тройной точки. Для аргона температура тройной точки $T_T = 83.81$ K [28]. Температура Дебая для аргона $T_D = 93$ K [8, 28]. Таким образом, мы исследуем состояния при температурах ниже дебаевской. Для таких температур, как будет показано в работе, возможно использование корреляционного разложения [30, 35–37]. Исключение составляет описание поведения теплоемкости при очень низких температурах, где для количественного описания требуется учет коллективных колебаний [28, 38–42].

В данной работе мы используем корреляционное разложение по связным кластерам вплоть до третьего порядка включительно для свободной энергии аргона [30, 35]. В результате находим линию сублимации. Ее положение, как показывают расчеты, с хорошей степенью точности находится в согласии с экспериментальными данными. Вдоль этой линии исследуем термические и калорические свойства кристаллической фазы аргона.

При этом для температур ниже 60 K давление сублимации становится меньше давления в тройной точке в 100 раз, а затем быстро убывает. По этой причине часто давление для таких низких температур полагают равным нулю [28, 29], что использовалось раньше в квазигармонической теории кристалла [39].

В работе вычислена зависимость объема, приходящегося на моль, для кристаллической фазы аргона на линии сублимации. С ростом температуры молярный объем увеличивается. При этом скорость увеличения при низких температурах (примерно, ниже 10 K ) гораздо меньше, чем при высоких. Согласие теоретических и экспериментальных данных в рассматриваемом приближении хорошее. Найден-

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

ная характеристика для линии сублимации принципиально отличается от той же характеристики для линии плавления выше тройной точки, где с ростом температуры молярный объем уменьшается.

Что касается калорических свойств, то на линии сублимации исследовано поведение теплоемкости при постоянном давлении $C_p$. Теплоемкость при постоянном давлении для кристаллической фазы монотонно возрастает с ростом температуры. Проведенное сравнение теоретических данных с данными экспериментов показало хорошее совпадение для всех рассмотренных областей, кроме случая теплоемкости для температур ниже 3 K, где необходимо учитывать коллективные взаимодействия [28].

Найденные характеристики для линии сублимации аргона позволяют найти характерные особенности в поведении термического и калорического уравнений состояния аргона в данной области, а также проанализировать полученные зависимости.

## 1. ЛИНИЯ СУБЛИМАЦИИ АРГОНА

Для определения линии сублимации в настоящей работе мы будем исходить из канонического распределения Гиббса [32, 33]. При данном подходе статистическая термодинамика строится на основе выражения для свободной энергии, позволяющего найти все термодинамические свойства системы [31]. При построении теории возмущений будем следовать, в основном, работам [30, 35].

Рассмотрим систему из $N$ одинаковых молекул аргона, заключенных в некотором макроскопическом объеме $V$ при температуре $T$ и взаимодействующих посредством центральных сил, характеризуемых потенциалом двухчастичного взаимодействия $\Phi(r)$ . Предлагаемый в работе подход допускает обобщение и на случай учета многочастичных взаимодействий [40].

Положение $i$-ой молекулы аргона полностью определенно заданием вектора $q_i$ $(i = 1, 2, ..., N)$, декартовы координаты которого равны $q_i^\alpha$ $(\alpha = 1, 2, 3$ ).

Пусть $H_N$ — гамильтониан рассматриваемой системы. Тогда свободная энергия определяется соотношением

$$F = -\theta \ln Tr e^{-\frac{H_N}{\theta}}, \qquad (1)$$

где $\theta = kT$, $k$ — постоянная Больцмана.

При сделанных выше предположениях гамильтониан в (1) имеет вид

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

В выражении (2) $\Phi(r)$ выбираем в виде двухпараметрического потенциала Леннард–Джонса [39] с параметрами $\varepsilon$ и $\sigma$, $m$ — масса молекулы. Как показано в целом ряде работ, для аргона двухпараметрический потенциал Леннард–Джонса позволяет описать все основные его свойства с хорошей степенью точности [28]. При необходимости можно перейти к многопараметрическому потенциалу [39]. Как будет отмечено ниже, потенциальную энергию системы можно взять и с учетом многочастичных взаимодействий.

В данной работе рассматривается фазовый переход при температурах ниже тройной точки, в которой находятся в равновесии кристалл, имеющий гранецентрированную кристаллическую структуру, а также две однородные фазы – жидкость и газ [31]. Для кристаллического состояния при рассматриваемых температурах, как показывают оценки, мы можем использовать больцмановскую статистику [42]. Что касается однородной фазы, то при стремлении температуры к нулю объем в расчете на моль стремится к бесконечности. То есть на линии сублимации однородную фазу также можно рассматривать в больцмановском приближении [34].

При построении теории возмущений будем использовать корреляционное ячеечно-кластерное разложение [30, 35], которое основано на методе Урселла, предполагающем корреляционное разложение для больцмановских факторов специального типа [37]. Метод Урселла по сравнению с методом Майера [36] обладает большей общностью, так как не содержит требования аддитивности парного потенциала, а также естественным образом распространяется и на квантово-механические системы [42].

В рассматриваемом подходе используется разбиение объема системы на $N$ одинаковых ячеек [30]. Введение ячеечной структуры в системе не накладывает никаких ограничений на ее поведение. Данное разбиение используется для построения теории возмущений [35].

Вводимое ячеечное разбиение позволяет построить теорию возмущений, обладающую целым рядом преимуществ. Во-первых, она обладает большой общностью. То есть ее можно использовать практически для всех состояний термодинамической системы, включая область фазовых переходов [5, 31]. Во-вторых, получаемая теория возмущений, как правило, имеет высокую скорость сходимости [30].

Здесь в качестве ячеечной структуры осуществляется разбиение с помощью ячеек Вигнера-Зейтца для гранецентрированной кристаллической решетки [39], которые удобны для данной структуры [28].

В результате урселловского разложения $N$-частичный больцмановский фактор, определяющий статистическую сумму, может быть выражен в виде ряда, члены которого образованы комбинациями больцмановских факторов $W_i$ $(1 \le i \le N$ ) [35], а выражение для свободной

энергии (1) принимает вид [30]

$$F = -\theta \ln \frac{\underset{1,\ldots,N}{Tr} W_N(1,\ldots,N)}{N!} == -\theta \ln \frac{\bar{W}_1^N}{N!} - \\ - \frac{N(N-1)}{2!\bar{W}_1^2}\theta \underset{1,2}{Tr}\,(W_2(1,2) - W_1(1)W_1(2)) + \cdots. \tag{3}$$

В (3) $i$-частичные больцмановские факторы даются стандартными соотношениями [36]

$$W_i = e^{-\frac{1}{\theta}H_i}, \tag{4}$$

где $H_i$ — $i$-частичный гамильтониан, а

$$\bar{W}_1 = \underset{1}{Tr}\, W_1(1). \tag{5}$$

Таким образом, полученное выражение для свободной энергии (3) с больцмановскими факторами, определяемыми выражением (4) и $\bar{W}_1$, вычисляемым на основе (5), позволяет построить термодинамику рассматриваемой системы. Это относится и к описанию фазового перехода сублимации.

В качестве основного приближения, от которого во многом зависит скорость сходимости рядов теории возмущений [36], используем приближение самосогласованного поля [41]. Оно позволяет естественным образом учитывать как ангармонические члены [28], так и локализацию частиц [41].

В нашем случае, как будет показано ниже, приближение самосогласованного поля, используемое в качестве основного приближения, является необходимым для описания характерных особенностей поведения термического и калорического уравнений состояния кристаллического аргона на линии сублимации. При этом вклады в термодинамические свойства за счет эффекта локализации здесь меньше, чем на линии плавления.

Для вычисления свободной энергии с точностью, достаточной для описания фазового перехода гранецентрированный кубический кристалл – однородная фаза на линии сублимации [30], как показали расчеты, в выражении (3) достаточно учитывать корреляции до трехчастичных включительно.

При исследовании фазового перехода будем исходить из выражения для химического потенциала $\mu$, связанного со свободной энергией системы (3) соотношением

$$\mu = \frac{F}{N} + pv, \tag{6}$$

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

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial F/N}{\partial v}\right)_\theta. \tag{7}$$

Химический потенциал нам необходим в переменных $p$ и $\theta$, так как именно в этих переменных потенциал Гиббса является термодинамическим потенциалом [33]. Мы будем использовать соотношения (6) и (7) для параметрического задания функции $\mu(p,\theta)$, считая $v$ параметром.

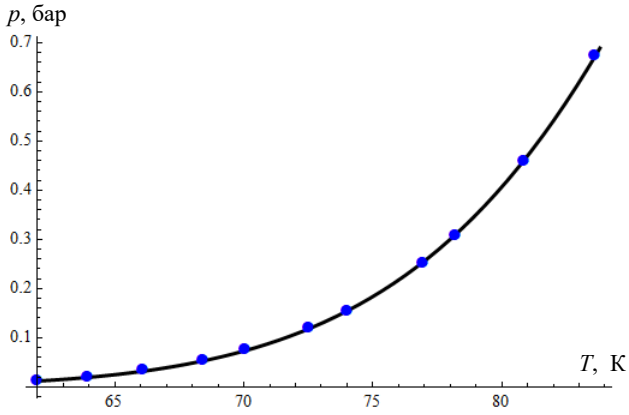


Рис. 1. Зависимость давления от температуры на линии сублимации аргона. Сплошная линия — результаты теоретических расчетов при учете трехчастичных корреляций включительно. Точками обозначены экспериментальные данные

На рис. 1 приведена зависимость давления от температуры на линии сублимации аргона. Сплошная линия — результаты теоретических расчетов при учете трехчастичных корреляций включительно. Точками обозначены экспериментальные данные [2, 28]. Имеет место хорошее совпадение в этой области рассмотрения теоретических и экспериментальных данных. При этом для температур ниже 60 K давление становится меньше давления в тройной точке в 100 раз, а затем быстро убывает.

## 2. ТЕРМИЧЕСКИЕ И КАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НА ЛИНИИ СУБЛИМАЦИИ

Перейдем теперь к исследованию термических и калорических свойств аргона на линии сублимации. Отметим, что сама линия сублимации, определяющая зависимость давления от температуры для двухфазной системы кристалл–газ, является термическим уравнением [2, 31].

Обратимся теперь к расчету другого термического свойства на линии сублимации — зависимости объема от температуры. Используя найденный результат для линии сублимации, найдем объем из уравнения (7).

Зависимость объема на линии сублимации для кристаллического аргона от температуры приведена на рис. 2. Сплошная линия — результаты теоретических расчетов при учете трехчастичных корреляций включительно. Точками обозначены экспериментальные данные [2, 26, 28]. Имеет место увеличение объема, приходящегося на моль, с ростом температуры. Скорость увеличения при низких температурах (примерно, ниже 10 K ) существенно меньше, чем при высоких. Согласие теоретических и экспериментальных данных в рассматриваемом приближении хорошее.

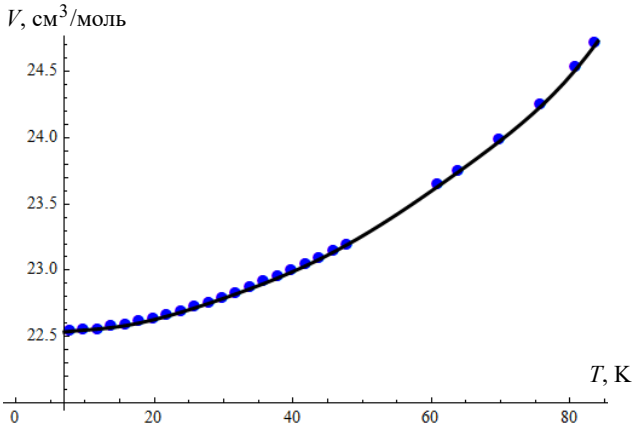


Рис. 2. Зависимость объема на линии сублимации для кристаллического аргона от температуры Точками обозначены экспериментальные данные, сплошная линия — результаты теоретических расчетов

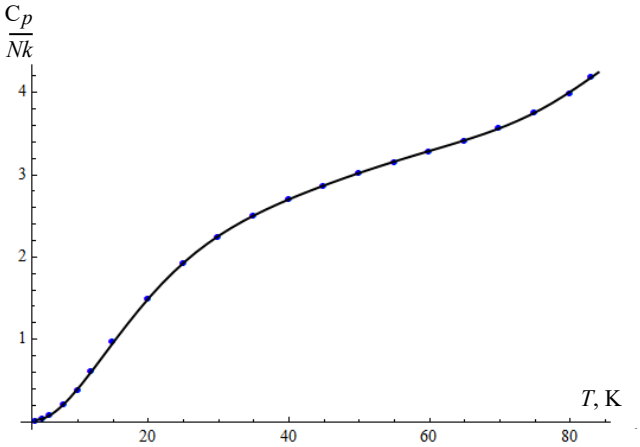


Рис. 3. Зависимость теплоемкости при постоянном давлении от температуры на линии сублимации для кристаллического аргона. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошная линия — результаты теоретических расчетов

Найденное поведение объема кристаллического аргона в расчете на моль на линии сублимации принципиально отличается от его поведения на линии плавления выше тройной точки, где с ростом температуры молярный объем уменьшается [28].

Вычислим теперь теплоемкость при постоянном давлении для кристаллического аргона на линии сублимации. Выражение для теплоемкости при постоянном давлении можно вычислить на основе соотношения [31]

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -k\theta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2}\right)_p \qquad (8)$$

где $G$ — потенциал Гиббса. В предложенном выше подходе (8) удобнее представить в форме [33]

$$C_p = -k\theta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2}\right)_V + k\theta\frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial\theta}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_\theta}, \qquad (9)$$

где свободная энергия $F$ дается соотношением (3). В отличие от термических свойств, определяемых на основе выражений, содержащих первые производные от свободной энергии, калорические свойства требуют вычисления вторых производных. Согласно (9) вторые производные от свободной энергии полностью определяют теплоемкость при постоянном давлении.

На рис. 3 приведена зависимость теплоемкости при постоянном давлении от температуры на линии сублимации для кристаллического аргона. Точками обозначены экспериментальные данные [2, 23, 28], сплошная линия — результаты теоретических расчетов.

Непосредственно видно хорошее совпадение теоретических результатов в рассматриваемом приближении для температур выше 3 K, то есть при учете трехчастичных кластеров включительно, и экспериментальных данных. Что касается температур ниже 3 K, то здесь необходимо учитывать коллективные взаимодействия [38], обеспечивающие более плавное стремление теплоемкости к нулю.

Из рисунка видно, что с ростом температуры теплоемкость при постоянном давлении для кристаллического аргона на линии сублимации увеличивается. И здесь мы имеем принципиальное отличие в поведении теплоемкости от ее поведение на линии плавления выше тройной точки, где с ростом температуры теплоемкость при постоянном объеме уменьшается [28].

Данная зависимость для теплоемкостей с ростом температуры говорит о том, что влияние локализации атомов на поведение теплоемкости для температур ниже тройной точки существенно меньше, чем для случая температур выше тройной точки [39]. Поведение теплоемкости при низких температурах в основном определяется квантовыми эффектами, а также ангармоническими членами. Это видно и из рис. 3, где вначале теплоемкость приближается в области порядка 40 K к величине $3Nk$, а затем скорость роста теплоемкости увеличивается с ростом температуры.

Таким образом, на основе найденных закономерностей можно сделать вывод, что корреляционное ячеечно-кластерное разложение для свободной энергии с учетом членов до трехчастичных включительно дает возможность построить термодинамику линии сублимации с точностью, достаточной для описания характеристик, которые определяются вычислением как первых, так и вторых производных от свободной энергии. При этом поведение кристалла на линии сублимации в значительной мере отличается от поведения на линии плавления. То есть тройная точка является точкой, в которой меняется характер поведения термических и калорических свойств кристаллического состояния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассчитаны термические и калорические свойства кристаллического аргона на линии сублимации. Для этого используется корреляционное ячеечно-кластерное разложение по связным кластерам вплоть до третьего порядка включительно, на основе которого вначале построена линия сублимации. Ее положение с хорошей степенью точности совпадает с экспериментальными данными.

Точность предложенного рассмотрения оказалась достаточной для вычисления термодинамических характеристик, определяемых не только первыми производными от свободной энергии, которые используются для вычисления термических свойств, но и вторыми, используемыми для вычисления калорических свойств.

Основные характеристики линии сублимации определяются значениями свободной энергии и ее первыми производными по объему и температуре. Это относится и к другим термическим свойствам. Что касается калорических свойств, которые непосредственно измеряются экспериментально и к которым относится теплоемкость при постоянном давлении, то для их расчетов необходимы и вторые производные от свободной энергии.

Рассчитанная теоретически линия сублимации аргона находится в хорошем согласии с экспериментальными данными во всей обрасти рассмотрения. Она обладает характерной особенностью — для температур ниже 60 K давление становится меньше давления в тройной точке в 100 раз, а затем быстро убывает. По этой причине часто давление для таких низких температур полагают равным нулю, что использовалось раньше в квазигармонической теории кристалла [39].

Что касается молярного объема для кристаллической фазы, то здесь также имеет место хорошее совпадение с экспериментальными данными. С ростом температуры молярный объем увеличивается. При этом скорость увеличения при низких температурах (примерно, ниже 10 K ) гораздо меньше, чем при высоких. Найденная характеристика для линии сублимации принципиально отличается от той же характеристики для линии плавления выше тройной точки, где с ростом температуры молярный объем уменьшается.

На линии сублимации исследовано поведение теплоемкости при постоянном давлении $C_p$, представляющей одно из наиболее важных калорических свойств системы. Здесь теплоемкость при постоянном давлении для кристаллической фазы монотонно возрастает с ростом температуры. Проведенное сравнение теоретических данных с данными экспериментов показало хорошее совпадение для всех рассмотренных областей, кроме случая теплоемкости для температур ниже 3 K, где необходимо учитывать коллективные взаимодействия, обеспечивающие более плавное стремление теплоемкости к нулю.

Здесь мы также имеем принципиальное отличие в поведении теплоемкости от ее поведение на линии плавления выше тройной точки, где с ростом температуры теплоемкость при постоянном объеме уменьшается.

На основе полученной зависимости для теплоемкости с ростом температуры можно заключить, что влияние локализации атомов на поведение теплоемкости для температур ниже тройной точки существенно меньше, чем для случая температур выше тройной точки.

Можно сделать вывод, что корреляционное ячеечно-кластерное разложение для свободной энергии с учетом членов до трехчастичных включительно дает возможность построить термодинамику линии сублимации с точностью, достаточной для описания характеристик, которые определяются вычислением как первых, так и вторых производных от свободной энергии, то есть рассчитать не только термические, но и калорические свойства системы.

Поведение кристалла на линии сублимации в значительной мере отличается от поведения на линии плавления. Таким образом, тройная точка является точкой, в которой меняется характер поведения термических и калорических свойств кристаллического состояния.

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

[1] *Maltby T.W., Hammer M., Wilhelmsen O.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. **53**. 043102. (2024).
[2] *Xiao X., Sriskandaruban S., Maynard-Casely H.E., Thol M., Falloon P., Span P., May E.F.* // International Journal of Thermophysics. **46**. 14. (2025).
[3] *Schwalbe L., Wilkins R.* // J. Chem. Phys. 72. **72**. 3130. (1980).
[4] *Bodryakov V.Y.* // Phys. Solid State. **56**. 2359. (2014).
[5] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin. **80**. 60. (2025).
[6] *Della Valle R.G., Venuti E.* // Phys. Rev. B. **58**. 206. (1998).
[7] *Chen H.H., Lim C.C., Aziz R.A.* // J. Chem. Thermodyn. **10**. 649. (1978).
[8] Физические величины. Справочник. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мелихова. М., Энергоатомиздат, 1991.
[9] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin. **71**. 75. (2016).
[10] *Manzhelii V.G., Kosobutskaya E.A., Sumarokov V.V., Aleksandrovskii A.N., Freiman Yu.A., Popov V.A., Konstantinov V.A.* // Sov. J. Low Temp. Phys. **12** 86. (1986).
[11] *Bondarenko A.I., Gavrilko V.G., Popov V.A.* // Sov.

J. Low Temp. Phys. **10**. 622. (1984).
[12] *Metcalf T.H., Pohl R.O.* // J. Low Temp. Phys. **122**. 545. (2001).
[13] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin. **69**. 134. (2014).
[14] *Shakeel H., Wei H., Pomeroy J.M.* // J. Chem. Thermodyn. **118**. 127. (2018).
[15] *White B.E., Hessinger J., Pohl R.O.* // J. Low Temp. Phys. **111**. 233. (1998).
[16] *Born F.* // Ann. Phys. **69**. 473. (1922).
[17] *Simon F., Simson C.* // Z. Phys. **25**. 160. (1924).
[18] *Nikolaev P.N.* // Soviet Physics Journal. **20**. 400. (1977).
[19] *Clusius K.* // Z. Phys. Chem. **31**. 459. (1936).
[20] *Clark A.M., Din F., Robb J.* // Physika. **17**. 876. (1951).
[21] *Freeman M., Halsey G.* // J. Phys. Chem. **60**. 1119. (1956).
[22] *Heastie R., Lefebvre C.* // Proc. Phys. Soc. **76**. 180. (1960).
[23] *Flubacher P., Leadbetter A.J., Morrison J.A.* // Proc. Phys. Soc. **78**. 1449. (1961).
[24] *Nikolaev P.N.* // Soviet Physics Journal. **23**. 608. (1980).
[25] *Boato G., Scoles G., Vallaury M.* // Nuovo Cimento. **23**. 1041. (1962).
[26] *Barrett C.S., Meyer L.* // J. Chem. Phys. 72. **41**. 1078. (1964).
[27] *Leming C.W., Pollack G.L.* // Phys. Rev. B. **2**. 3323. (1970).
[28] Rare gas solids. V. 2. London, Acad. Press, 1978.
[29] *Rabinovich V.A., Vasserman A.A., Nedostup V.I.* Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton and Xenon. New York, 1988.
[30] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin. **79**. 149. (2024).
[31] *Базаров И.П.* Термодинамика. Санкт-Петербург–Москва–Краснодар, Лань, 2010.
[32] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. М., Наука, 1976.
[33] *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Термодинамика и статистическая физика. М., изд-во Моск. ун-та, 1986.
[34] Уравнения состояния газов и жидкостей. М., Наука, 1975.
[35] *Bazarov I.P., Nikolaev P.N.* // Theoretical and Mathematical Physics. **94**. 109. (1993).
[36] *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. **48**. 587. (1976).
[37] *Ursell H.D.* // Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**. N 6. 685. (1927).
[38] *Kittel C.* Introduction to solid state physics. New York, 2005.
[39] Rare gas solids. V. 1. London, Acad. Press, 1976.
[40] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin. **63**. 238. (2008).
[41] *Базаров И.П.* Статистическая теория кристаллического состояния. М., изд-во Моск. ун-та, 1972.
[42] Квантовые кристаллы. М., Мир, 1975.

## Thermal and Caloric Properties of Crystalline Argon along the Sublimation Line

**P. N. Nikolaev**

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

The thermal and caloric properties of crystalline argon along the sublimation line are calculated in the present work. For this purpose, a correlation cell-cluster expansion is used. Along the sublimation line, there is a monotonic increase in the molar volume, as well as in the pressure with increasing temperature. At the same time, for temperatures below 60 K, the pressure becomes 100 times lower than the triple point pressure, and then rapidly decreases. As for the molar volume, it remains virtually constant at temperatures below 10 K. The heat capacity at constant pressure for the crystalline phase increases monotonically with increasing temperature. A comparison of the theoretical data with the experimental data is performed, and good agreement is obtained for all considered regions, except in the case of the heat capacity at temperatures below 3 K, where collective interactions must be taken into account.

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Fh
*Keywords*: thermodynamic functions, equations of state, phase transitions.
*Received 22 October 2025.*
English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2025. **80**, No. 6. Pp. 975–981.

**Сведения об авторе**
Николаев Павел Николаевич — доктор физико-математических наук, профессор;
тел.: (495) 939-12-90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.