

Границы термодинамической устойчивости классических кристаллов благородных газов и проблема полиморфизма

В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич

*НИИ физики Одесского национального университета им. И.И. Мечникова,
ул. Пастера, 27, г. Одесса, 65082, Украина
E-mail: bondvic@mail.ru*

Статья поступила в редакцию 8 декабря 2010 г., после переработки 25 января 2011 г.

Уравнения статистической теории кристаллов с парным межатомным взаимодействием по Леннарду-Джонсу применены к расчету области термодинамической устойчивости обсуждавшейся в литературе гипотетической ОЦК фазы кристаллов типа Ag. Показано, что эта область целиком расположена внутри рассчитанной авторами ранее аналогичной области для реальной ГЦК фазы таких кристаллов. Этот результат делает маловероятной возможность реализации ОЦК модификации, предсказанную группой авторов в компьютерных «экспериментах» на ксеноне при высоких температурах и давлениях и вызвавшую критическую дискуссию в литературе. Проведен также учет квантовых поправок к термодинамическим функциям «классических» кристаллов благородных газов и рассчитано отклонение линии спинодали неона от «универсальной». Обнаружено хорошее количественное согласие полученных результатов с данными численных «экспериментов» на модельных (с взаимодействием по Леннарду-Джонсу) «кристаллах» Ag, Kr, Xe, а также Ne в «экзотической» области отрицательных давлений. Хотя в настоящее время экспериментально не зафиксированы признаки полиморфного превращения неона в модификацию, отличную от ГЦК, обнаружение этого явления в предсказываемой области температур $T < 70$ К и давлений $p > 0,3$ ГПа представляло бы принципиальный интерес.

Рівняння статистичної теорії кристалів з парною міжатомною взаємодією по Леннарду-Джонсу застосовані до розрахунку області термодинамічної стійкості гіпотетичної ОЦК фази кристалів типу Ag, що обговорювалася в літературі. Показано, що ця область цілком розташована усередині розрахованої авторами раніше аналогічної області для реальної ГЦК фази таких кристалів. Цей результат робить малоймовірною можливість реалізації ОЦК модифікації, передбачену групою авторів у комп'ютерних «експериментах» на ксеноні при високих температурах і тисках, що й викликало критичну дискусію у літературі. Проведено також облік квантових поправок до термодинамічних функцій «класичних» кристалів інертних газів і розраховано відхилення лінії спінодали неону від «універсальної». Виявлено гарне кількісне узгодження отриманих результатів з даними чисельних «експериментів» на модельних (із взаємодією по Леннарду-Джонсу) «кристалах» Ag, Kr, Xe, а також Ne в «екзотичній» області негативних тисків. Хоча на сьогодні експериментально не зафіксовані ознаки поліморфного перетворення неону в модифікацію, відмінну від ГЦК, виявлення цього явища в області температур $T < 70$ К і тисків $p > 0,3$ ГПа представляло б принциповий інтерес.

PACS: **64.10.+h** Общая теория уравнений состояния и фазового равновесия;
64.60.Vd Общая теория фазовых переходов.

Ключевые слова: кристаллы благородных газов, квантовые эффекты, спинодаль.

1. Введение

Построение фазовых диаграмм реальных сред имеет, с одной стороны, важное прикладное значение, а с другой — способствует углублению представлений о структуре и фундаментальных характеристиках вещества. К настоящему времени фазовые диаграммы мно-

гих веществ хорошо установлены экспериментально [1,2], однако их теоретическая интерпретация большей частью основывается на анализе весьма трудоемких моделей (см., например, [3], где представлены численные расчеты энергий различных фаз железа). С теоретической точки зрения «классические» (с относительно

малой долей квантовых эффектов) кристаллы благородных газов представляют собой наиболее удобные объекты ввиду сравнительно простого — ван-дер-ваальсова — характера межатомного взаимодействия, слабость которого обуславливает низкие температуры их затвердевания (от ≈ 24 К для Ne до ≈ 161 К для Xe в тройной точке [4,5]). В литературе неоднократно поднимался вопрос о возможных аллотропных состояниях кристаллов Kr, Xe, Ar [6–10]. Однако лишь сравнительно недавно появились экспериментальные свидетельства в пользу того, что эти кристаллы при давлениях ~ 1 ГПа испытывают переход из ГЦК в некую промежуточную (заведомо неравновесную, названную в [7] «мартенситной») фазу, содержащую области ГПУ симметрии. Относительная доля последних растет с ростом давления [7,8], так что, например, в Xe лишь при ≈ 70 ГПа завершается переход в ГПУ модификацию. К настоящему времени особенности такого перехода в кристаллах типа Ar достаточно подробно изучены (см., например, работы [11–14]). В этой связи полезно заметить, что обсуждавшаяся ранее на уровне компьютерных «экспериментов» возможность появления ОЦК области на фазовой диаграмме Xe при высоких давлениях (≈ 25 ГПа) и температурах (≈ 2700 К) [15] в дальнейшем была отвергнута [16].*

В недавней работе авторов [18] поднят вопрос о связи явления полиморфизма (или аллотропии, в применении к кристаллам элементов) с существованием границ термодинамической устойчивости реализующейся в природе ГЦК фазы «классических» кристаллов благородных газов. Анализ этого вопроса в рамках статистической теории классических кристаллов, предложенной в [19], позволил впервые рассчитать линию спинодали, определяющую потерю устойчивости ГЦК фазы. Исходя из парного (по Леннард-Джонсу) межатомного потенциала мы показали [18], что рассчитанное положение границы термодинамической устойчивости ГЦК модификации на фазовой диаграмме ван-дер-ваальсовых кристаллов хорошо коррелирует с численными значениями давления, при которых в криптоне и ксеноне экспериментально наблюдалось [7,8] зарождение ГПУ включений на фоне исходной ГЦК фазы при комнатной температуре.

В этой связи вопрос о принципиальной возможности реализации ОЦК модификации кристаллов типа Ar при высоких давлениях и температурах мог бы быть решен, если бы предсказанная в компьютерных «экспериментах» [15] область существования этой модификации по крайней мере попадала в границы ее термодинамической устойчивости. В настоящей работе

представим конкретный расчет этих границ по аналогии с проведенным в [18] для реальной ГЦК фазы таких кристаллов. Задавая вид межатомного взаимодействия в форме потенциала Леннард-Джонса, покажем, что линия спинодали ОЦК модификации должна целиком располагаться внутри области термодинамической устойчивости ГЦК модификации на фазовой диаграмме кристаллов типа Ar. По сути, это означает, что возможность для проявления ОЦК модификации как устойчивой в «классических» кристаллах благородных газов едва ли может быть реализована. При этом необходимо сделать следующую оговорку. Как известно (см., например, [20]), уравнения состояния, полученные на основе потенциала Леннард-Джонса, достаточно адекватно описывают экспериментальные данные для кристаллов благородных газов при не слишком высоких давлениях (в области меньше 20 ГПа для Ar). Однако использование любого парного потенциала (включая и потенциал Леннард-Джонса как простейший из двухпараметрических) не приводит к уравнению состояния, применимому к количественной интерпретации экспериментальных данных для таких кристаллов в широкой области давлений и температур. Показано [20,21], что для хорошего количественного описания подобных экспериментов требуется, во-первых, использовать многопараметрические парные потенциалы, во-вторых, вводить поправки на многочастичные силы. Вклад последних в энергию основного состояния кристаллического Ar, согласно оценкам [21], оказывается менее 10% в области давлений ниже 20 ГПа. Таким образом, можно ожидать, что в области относительно низких давлений (как будет видно из результатов следующих разделов, рассчитанная верхняя граница термодинамической устойчивости ГЦК Ar фактически проходит в области давлений ~ 1 ГПа) использование потенциала Леннард-Джонса позволит дать вполне адекватное, даже на количественном уровне, описание спинопальных характеристик кристаллов благородных газов. Кроме того, следует заметить, что потенциал Леннард-Джонса до сих пор сохраняет свое значение в качестве важного элемента теоретических расчетов, включая компьютерные «эксперименты» [22] на кристаллах Ne, Ar, Kr, Xe (относительно сравнения с их результатами см. ниже).

Важно заметить, что исходные классические расчеты [18], в принципе, допускают обобщение на случай учета квантовых поправок к форме линии спинодали реальных кристаллов типа Ar (расчет подобных поправок к другим термодинамическим характеристикам таких кристаллов см. в [23,24]). При этом речь факти-

* Для сугубо квантовых кристаллов ^3He , ^4He давно установлено [17] существование ОЦК областей на фазовых диаграммах при давлениях порядка десятков бар (нескольких МПа) и «гелиевых» температурах. Однако мы не будем касаться проблемы квантовых кристаллов гелия.

чески идет об отклонении от закона соответственных состояний для границы термодинамической устойчивости обсуждаемых кристаллов. Среди них квантовые эффекты оказываются наиболее существенными именно для неона, обладающего наибольшим параметром де Бура $\Lambda^* = 2\pi\hbar / (D\sqrt{mw_0})$ (см., например, [4,5]), где m — масса атома, а D и w_0 — характеристические постоянные межатомного потенциала Леннарда-Джонса:

$$W(r) = 4w_0 \left[\left(\frac{D}{r} \right)^{12} - \left(\frac{D}{r} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

Ниже убедимся в том, что учет квантовых поправок позволяет на хорошем количественном уровне описать результаты численных экспериментов [22] по моделированию линии спинодали Ne и других ГЦК кристаллов благородных газов в области отрицательных давлений.

Более того, представим количественные результаты, демонстрирующие заметное отклонение линии спинодали ГЦК Ne от «универсальной» в той области фазовой диаграммы, где можно было бы ожидать появления признаков зарождения новой («мартенситной», см. выше) фазы. К сожалению, опубликованные к настоящему времени экспериментальные результаты по неону не указывают на то, что ГЦК модификация, существующая при комнатной температуре, может претерпевать фазовое превращение вплоть до давлений ≈ 200 ГПа [25,26] (обсуждение связанных с этим обстоятельств см. в заключительном разделе работы).

Заметим, кстати, что численное моделирование линии спинодали, в том числе и при отрицательных давлениях, выполнено в свое время для кристаллов льда [27], где обнаружен «падающий» участок линии неустойчивости льда, качественно сходный с полученным в наших расчетах для ван-дер-ваальсовых кристаллов [18]. Существенно, однако, что, в отличие от численных «экспериментов» [22,27], в основе нашей теории лежат фундаментальные уравнения статистической теории кристаллов [18,19]. При этом наши расчеты линии спинодали [18] при отрицательных давлениях согласуются (по крайней мере, качественно) с экспериментальными данными [28] по исследованию явления «холодного» плавления металлов.

Наконец, еще раз упомянем о том, что сам факт существования границ термодинамической устойчивости той или иной кристаллической модификации тесно связан с явлением полиморфизма. При этом переход между реальными кристаллическими фазами будет, разумеется, осуществляться при выполнении известных термодинамических условий на давления и химические потенциалы конкурирующих фаз [29]. К сожалению, подход, основы которого заложены в работе одного из авторов [19], применим лишь для кристаллов с простыми решетками Бравэ, поэтому анализ границ

термодинамической устойчивости возможной ГПУ структуры выходит за рамки этого подхода. Существенно, однако, что уже четкий расчет линии спинодали для ГЦК кристаллов типа Ag позволяет на количественном уровне предсказать возможное положение линии полиморфного превращения из ГЦК в иную (ГПУ [7–9]) кристаллическую модификацию. Результаты, полученные в настоящей работе, не только дают последовательную количественную интерпретацию уже существующих реальных экспериментов и их компьютерных аналогов для «классических» кристаллов благородных газов, но и могут рассматриваться в качестве теоретической основы для будущих экспериментальных исследований явления полиморфизма в кристаллах (прежде всего Ne) с заметной долей квантовых эффектов.

2. Спинодальные характеристики классического ОЦК кристалла: аналитические результаты

В этом разделе представим результаты расчета линии абсолютной неустойчивости гипотетической ОЦК модификации «классических» кристаллов благородных газов по схеме, примененной в нашей работе [18] к расчету аналогичной линии для реальной ГЦК модификации таких кристаллов. Как известно (см., например, [29]), кривая спинодали определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T = 0, \quad (2)$$

где p — давление, n — плотность, T — температура статистической системы. Эта кривая ограничивает область термодинамической устойчивости системы, т.е. положительной определенности ее изотермической сжимаемости, или, в применении к кристаллу, неотрицательности его изотермического модуля всестороннего сжатия [30]:

$$K_T = n \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \geq 0. \quad (3)$$

В интересующем нас ОЦК случае, так же как и при расчете линии спинодали ГЦК модификации ван-дер-ваальсовых кристаллов [18], будем основываться на уравнениях статистической теории классических кристаллов [19]. В качестве исходного пункта в теории [19] используются два первых уравнения из иерархии БГГКИ (Bogolyubov–Born–Green–Kirkwood–Yvon): для одночастичной $f(\mathbf{r})$ и двухчастичной $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ корреляционных функций, обладающих свойством трансляционной инвариантности в соответствии с симметрией кристалла. Замыкание этой пары уравнений осуществляется с помощью суперпозиционного приближения Кирквуда для трехчастичной корреляционной функции (см., например, [31,32]). Функция $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ задается в виде [19]

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') B(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4)$$

где $B(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ — «огibaющая» функция, и в качестве необходимых дополнительных соотношений используются формально точные выражения для изотермической сжимаемости и давления [31,32], распространенные на случай кристалла.

Вводя безразмерные температуру $T^* = T/w_0$, атомную плотность $n^* = nD^3$ и давление $p^* = pD^3/w_0$, приходим к следующей системе уравнений:

$$T^* - \frac{2\sqrt{6}\pi^{5/2}\sigma^3}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty d\xi \xi^3 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} B(\xi) \exp[-3\pi^2\sigma^2\xi^2/(2\beta)] - \frac{\sqrt{2\beta}}{3\sqrt{3}\pi^{3/2}} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \frac{1}{\hat{h}} \int_{-\infty}^\infty d\xi \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} B(\xi) \left[1 - \frac{3\pi^2\sigma}{\beta} \xi(\hat{h} - \sigma\xi) \right] \exp[-3\pi^2(\hat{h} - \sigma\xi)^2/(2\beta)] = 0, \quad (5)$$

$$T^* \left(\frac{\partial n^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} - \frac{3\sqrt{6}\pi^{5/2}\sigma^3}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty d\xi \xi^2 B(\xi) \exp[-3\pi^2\sigma^2\xi^2/(2\beta)] - \sqrt{\frac{3\pi}{2\beta}} \sigma^2 \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \frac{1}{\hat{h}} \int_{-\infty}^\infty d\xi \xi [B(\xi) - 1] \exp[-3\pi^2(\hat{h} - \sigma\xi)^2/(2\beta)] = 0, \quad (6)$$

$$p^* = \frac{3\sqrt{3}}{4} \sigma^3 T^* - \frac{9\sqrt{2}\pi^{5/2}\sigma^6}{2\beta^{3/2}} \int_0^\infty d\xi \xi^3 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} B(\xi) \exp[-3\pi^2\sigma^2\xi^2/(2\beta)] - \frac{3\sqrt{\pi}\sigma^5}{2\sqrt{2}\beta} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \frac{1}{\hat{h}} \int_{-\infty}^\infty d\xi \xi^2 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} B(\xi) \exp[-3\pi^2(\hat{h} - \sigma\xi)^2/(2\beta)]. \quad (7)$$

При этом уравнение (5) — прямое следствие первого уравнения из иерархии БГГКИ для трансляционно-инвариантной функции $f(\mathbf{r})$ — атомной плотности в произвольной точке \mathbf{r} кристалла:

$$f(\mathbf{r}) = 4 \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} \sum_{\mathbf{h}} \exp[-(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{h}}D/\sigma)^2 3\pi^2\sigma^2 / (\beta D^2)], \quad (8)$$

где суммирование ведется по безразмерным векторам $\hat{\mathbf{h}}$ ОЦК решетки. Эти векторы связаны с размерными векторами \mathbf{a} ОЦК решетки по формуле $\hat{\mathbf{h}} = \mathbf{a}\sigma/D$. Безразмерный параметр σ определяет величину $2D/(\sqrt{3}\sigma)$ — длину ребра куба Бравэ ОЦК кристалла. Безразмерная плотность n^* связана с параметром σ формулой

$$n^* = \frac{3\sqrt{3}}{4} \sigma^3. \quad (9)$$

Уравнение (6) выражает известную связь между упомянутой выше изотермической сжимаемостью кристалла и интегралом от парной корреляционной функции. Последняя интегральным образом входит и в уравнение (7) для давления, представляющее собой, по сути, уравнение состояния кристалла (подробнее см. [19]). Наконец, фигурирующая в уравнениях (5)–(7) «огibaющая» функция, в соответствии с ее определением (4), должна находиться из второго уравнения

БГГКИ. В [19] показано, что в главном приближении функция $B(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ является сферически-симметричной, как и межатомный потенциал (1), и для нее получено явное выражение

$$B(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{Y + (1-Y) \exp[4\hat{W}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)/T^*]}, \quad (10)$$

где Y — параметр, подлежащий определению. Вводя безразмерный потенциал Леннард-Джонса $\hat{W}(\xi) = W(\xi)/(4w_0)$, зависящий от безразмерного расстояния $\xi = R/D$, с помощью (10) приходим к функции $B(\xi)$, фигурирующей в уравнениях (5)–(7). Кроме того, в уравнения (5)–(7) самосогласованным образом входит параметр β , который, как это следует из выражения (8), связан со средним квадратом смещений атомов кристалла из положений равновесия за счет тепловых колебаний.

Уравнения (5)–(7), с учетом (8)–(10), позволяют определить искомые параметры Y , β и σ как функции давления и температуры. Отметим, что в уравнениях (5)–(7) использована формальная инвариантность $\hat{W}(\xi)$ и $B(\xi)$ относительно замены $\xi \rightarrow -\xi$.

Обратим внимание на различие в численных коэффициентах уравнений для ОЦК и ГЦК случаев (ср. приведенные выше уравнения (5)–(9) с соответствующими уравнениями для ГЦК кристалла [18]), что является ес-

тественным следствием отличия в числе атомов, приходящихся на куб Бравэ в ОЦК и ГЦК решетках [29].

Так же, как в ГЦК случае [18], полезно привести предельные (при $T^* \rightarrow 0$) зависимости параметра β при различных давлениях и найти форму линии спинодали в окрестности «порогового» (минимально возможного отрицательного) давления для ОЦК кристалла. Поступая по схеме [19] (см. также [18]), в интересующем нас пределе $T^* \rightarrow 0$ из уравнения состояния (7) находим зависимость

$$p^* = n^* T^* - \frac{64}{27} n^{*3} \times \left[A_6 - \frac{32}{27} n^{*2} A_{12} + \frac{\beta}{\pi^2} \left(5A_8 - \frac{11 \cdot 64}{27} n^{*2} A_{14} \right) \right], \quad (11)$$

а из уравнения (5) получаем

$$\beta = \frac{81 \cdot 27 \pi^2}{64 n^{*2} (32 \cdot 11 n^{*2} A_{14} - 5 \cdot 27 A_8)} T^*. \quad (12)$$

В выражениях (11), (12) фигурируют известные [33] суммы $A_m = \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \hat{h}^{-m}$ по векторам ОЦК решетки:

$$A_6 = 12,25, \quad A_{12} = 9,11, \quad A_8 = 10,36 \quad \text{и} \quad A_{14} = 8,82.$$

Пользуясь определением (3) и вводя безразмерный модуль всестороннего сжатия $K_{T^*}^* = K_T D^3 / w_0$, из уравнений (11), (12) находим следующее выражение для ОЦК кристалла при $T^* = 0$:

$$K_{T^*=0}^* = n^* \left(\frac{\partial p^*}{\partial n^*} \right)_{T^*=0} = \frac{64}{27} n^{*3} \left(-3A_6 + \frac{160}{27} n^{*2} A_{12} \right). \quad (13)$$

Полагая $T^* = 0$ в (11) и используя выражение (13), находим предельные минимальные значения плотности и давления классического ОЦК кристалла, при которых его состояние еще удовлетворяет фундаментальному термодинамическому условию $K_{T^*}^* \geq 0$:

$$n_{\min}^* = \sqrt{\frac{81 A_6}{160 A_{12}}} = 0,8251, \quad p_{\min}^* = -\frac{27}{25 \sqrt{10}} \frac{A_6^{5/2}}{A_{12}^{3/2}} = -6,524. \quad (14)$$

Для сравнения укажем, что при $p^* = 0$ и $T^* = 0$ безразмерная плотность такого кристалла $n_0^* = \sqrt{27 A_6 / (32 A_{12})} = 1,065$.

Нетрудно убедиться, что в окрестности «точки окончания» (14) поведение модуля всестороннего сжатия ОЦК кристалла при $T^* = 0$ следует закону

$$K_{T^*=0}^*(p^*) = \frac{9 \cdot 2^{1/4}}{5^{3/4}} \frac{A_6^{5/4}}{A_{12}^{3/4}} \sqrt{p^* - p_{\min}^*} = 13,99 \sqrt{p^* - p_{\min}^*}, \quad (15)$$

который вообще характерен для поведения термодинамических величин вблизи кривой спинодали статистической фазы (см., например, [34,35]).

Заметим, что термодинамические свойства твердых фаз из атомов, взаимодействующих по закону (1), вблизи линии спинодали исследовались методом компьютерного моделирования в работах [22,27], где зависимость вида (15) установлена на численном уровне. Что же касается формулы (15) (см. также аналогичную формулу для ГЦК кристалла в [18]), фигурирующий в ней численный коэффициент естественным путем выражается через характеристические решеточные суммы кристалла Леннард-Джонса.

Несмотря на то, что для «классических» кристаллов благородных газов ОЦК фаза должна рассматриваться как гипотетическая, она, в принципе, могла бы проявиться как метастабильная в экспериментах по ударному сжатию таких кристаллов [28]. При этом явление так называемого «холодного» плавления как раз и могло бы реализоваться на линии спинодали, предельная точка которой и соответствует минимально допустимому (отрицательному) давлению p_{\min}^* из (14).

Как и в случае ГЦК фазы [18], уравнения (5)–(7) позволяют в аналитическом виде найти предельную (при $T^* \rightarrow 0$) температурную зависимость формы линии спинодали вблизи p_{\min}^* :

$$p^* = p_{\min}^* + p' T^*, \quad (16)$$

$$p' = \frac{4(8 \cdot 77 n_{\min}^{*2} A_{14} - 5 \cdot 27 A_8) n_{\min}^*}{32 \cdot 11 n_{\min}^{*2} A_{14} - 5 A_8} = 10,618. \quad (17)$$

Анализ формул (13) и (11) позволяет найти зависимости $K_{T^*}^*$ для ОЦК кристалла. При $p^* \rightarrow 0$ получаем

$$K_{T^*=0}^*(p^*) = K_{T^*=0}^*(0) + 8p^*, \quad (18)$$

где $K_{T^*=0}^*(0) = 3\sqrt{3} A_6^{5/2} / (\sqrt{2} A_{12}^{3/2}) = 70,183$, а при $p^* \rightarrow \infty$ имеем

$$K_{T^*=0}^*(p^*) = 5p^*. \quad (19)$$

Отметим близость коэффициентов, фигурирующих в формулах (14)–(19) для ОЦК случая, к аналогичным коэффициентам для случая ГЦК [14].

Разумеется, аналитические расчеты формы линии спинодали в окрестности «точки окончания» ОЦК фазы не могут быть распространены на произвольные давления. Поэтому ниже приведем результаты численного анализа проблемы термодинамической устойчивости ОЦК фазы по схеме, примененной в [18] к ГЦК кристаллу.

3. Численный анализ границ устойчивости ОЦК фазы и сравнение с результатами для ГЦК фазы

В работе [18], посвященной расчету границ термодинамической устойчивости ГЦК фазы ван-дер-ваальсовых кристаллов, основное внимание уделено анализу линии неустойчивости в области высоких давлений. В рассматриваемом теперь случае ОЦК кристаллов остановимся сначала на численном решении уравнений (5)–(7) при приближении к границе устойчивости в области «растягивающих» давлений, т.е. в окрестности восходящей ветви линии спинодали (рис. 1). Расчет этой ветви проводился фактически по схеме, изложенной в [18], с использованием потенциала Леннард-Джонса. При заданной температуре находим решение уравнений (5)–(7), добиваясь последовательного понижения давления p^* и роста изотермической сжимаемости, т.е. понижения $K_{T^*}^*$. При этом точка спинодали (при заданной T^*) определяется как то значение давления, при котором процедура численного решения уравнений (5)–(7) перестает давать сходящиеся значения $(\partial n^* / \partial p^*)_{T^*}$.

Что же касается нисходящей ветви линии неустойчивости ОЦК фазы, то и ее расчет проведен по аналогии с расчетом такой ветви для ГЦК фазы [18]. Заметим, что при заданной температуре точка спинодали на этой ветви расположена при давлении, численно близком к значению, при котором $K_{T^*}^*$ имеет максимум. К примеру, при $T^* = 1$ безразмерное давление в точке спинодали составляет 10,095, тогда как максимуму $K_{T^*}^*$ соответствует давление 9,159, и именно в этой относительно небольшой области давлений происхо-

дит резкое падение упругого модуля от его максимального (составляющего 76,58) значения формально до нуля в точке спинодали (аналогичная ситуация имеет место и для ГЦК случая [18]). Поэтому, в принципе, можно было бы принять в качестве «нисходящей» границы термодинамической устойчивости ОЦК фазы линию, определяемую точками максимума $K_{T^*}^*$ при каждой температуре (ср. с ГЦК случаем [18]).

На рис. 1, а, б и в символами 1 показаны проведенные нами расчеты кривых спинодали, ограничивающих области термодинамической устойчивости гипотетической ОЦК фазы кристаллов Ag, Kr и Xe соответственно, символами 2 — аналогичные расчеты для реальной ГЦК фазы (см. также [18]). При этом на рис. 1 явно прослеживается близость рассчитанных линий спинодали ГЦК и ОЦК фаз на восходящих участках границ термодинамической устойчивости этих фаз. Кроме того, на вставке рис. 1, а сплошной прямой показан предельный ход линии спинодали ОЦК кристалла (расчет по уравнениям (16)–(17)), а пунктиром — аналогичное предельное поведение линии спинодали в ГЦК случае [18]. На рис. 1, б и в символами 3 изображены результаты экспериментов [8] в пределах «мартенситных» фаз Kr и Xe соответственно. Следует отметить (см. также [18]), что в случае Xe экспериментальная точка [8] попадает прямо на предсказанную нами линию неустойчивости ГЦК модификации, тогда как в случае Kr экспериментальная точка [8] заведомо находится вне границ термодинамической устойчивости ГЦК фазы. Наконец, символы 3 на рис. 1, а соответствуют экспериментальным [36] точкам на линии плавления кристалла Ag.

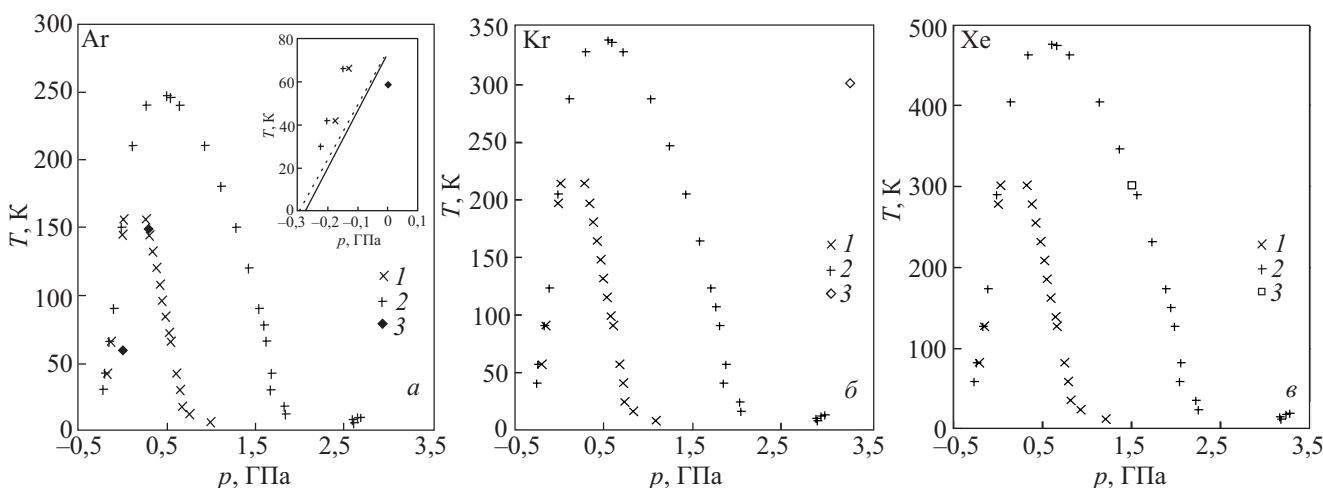


Рис. 1. (а) Рассчитанные линии спинодали гипотетической ОЦК (1) и реальной ГЦК (2) фаз кристалла Ag; 3 — экспериментальные [36] точки на линии плавления Ag. На вставке сплошной прямой показана рассчитанная линия «холодного» плавления гипотетической ОЦК фазы, пунктирная прямая — то же для реальной ГЦК фазы. (б) Рассчитанные линии спинодали гипотетической ОЦК (1) и реальной ГЦК (2) фаз кристалла Kr; 3 — результаты экспериментов [8] для Kr в пределах промежуточной («мартенситной») фазы. (в) Рассчитанные линии спинодали гипотетической ОЦК (1) и реальной ГЦК (2) фаз кристалла Xe; 3 — результаты экспериментов [8] для Xe в пределах промежуточной («мартенситной») фазы.

Полученные теоретические результаты было бы интересно сравнить с экспериментальными данными. К сожалению, сообщения о поведении реальных кристаллов благородных газов при отрицательных давлениях авторам неизвестны. Из имеющихся в литературе экспериментальных данных о неустойчивости твердых фаз в области отрицательных давлений упомянем работу [28]. В этой работе сообщалось о достижении отрицательных давлений в условиях, когда образец Ar предварительно подвергался ударному сжатию.

С другой стороны, к настоящему времени в литературе опубликованы результаты компьютерных «экспериментов» [22] по исследованию линии спинодали модельных ГЦК «кристаллов» аргона, криптона, ксенона, а также неона с межатомным взаимодействием (1). На рис. 2 символами 1, 2 и 3 показаны проведенные нами расчеты линий спинодали для ГЦК кристаллов Ar, Kr и Xe соответственно (отметим достаточно хорошее согласие наших расчетов с результатами компьютерных «экспериментов» [22] для таких кристаллов). На этом же рисунке символами 4, 5, 6 и 7 изображены «экспериментальные» результаты [22] для модельных ГЦК «кристаллов» Ar, Kr, Xe и Ne. Приведенные к безразмерной форме с использованием характеристических постоянных потенциала Леннард-Джонса из [5,33] результаты для ГЦК Ar, Kr, Xe хорошо укладываются на «универсальную» кривую, в отличие от аналогичных компьютерных результатов [22] для ГЦК Ne, явно демонстрирующих заметную роль квантовых эффектов.

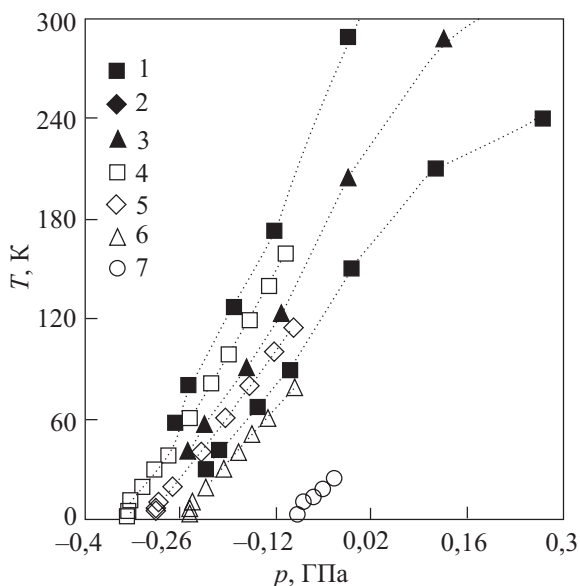


Рис. 2. Символами 1, 2 и 3 показаны результаты проведенного нами расчета линий спинодали ГЦК кристаллов Ar, Kr и Xe соответственно; 4, 5, 6 и 7 — данные компьютерных «экспериментов» [22] для модельных «кристаллов» Ar, Kr, Xe и Ne. Пунктирные линии проведены для большей наглядности изображения.

Возвращаясь к рис. 1, можно видеть, что восходящие ветви линии спинодали реальной ГЦК и гипотетической ОЦК фаз классических кристаллов благородных газов оказываются очень близкими практически во всей области отрицательных давлений. Однако при положительных давлениях наблюдается все более заметное расхождение между рассчитанными нами линиями неустойчивости ГЦК и ОЦК фаз. Область существования гипотетической ОЦК фазы целиком расположена внутри области термодинамической устойчивости реальной ГЦК фазы классических (типа Ar) кристаллов благородных газов.

Все известные из литературы расчеты энергетических характеристик «классических» кристаллов благородных газов (см., например, [36,37]) показывают, что наблюдаемая в реальных условиях ГЦК фаза оказывается заведомо более выгодной, чем возможная ОЦК модификация этих кристаллов. Однако, вообще говоря, это не означает абсолютного запрета на возможность экспериментальной реализации ОЦК фазы. При определенных условиях ее можно было бы наблюдать как метастабильную в показанных на рис. 1 границах (особенно в области «холодного» плавления, где линии спинодали ОЦК и ГЦК фаз чрезвычайно близки).

В этой связи представляется принципиально важным сравнить проведенные нами расчеты возможной области существования ОЦК фазы с результатами [15] компьютерного моделирования такой фазы в ксеноне. Предсказанная в [15] область ОЦК Xe располагалась при $p > 25$ ГПа и $T > 2700$ К. Поскольку эта область заведомо не попадает в рассчитанные нами границы возможного существования ОЦК фазы Xe (см. рис. 1, в), представляется весьма маловероятным (по крайней мере в рамках ограничений на межатомный потенциал, указанных во Введении), что ОЦК фаза в действительности могла наблюдаться в компьютерных экспериментах [15]. К тому же, как отмечалось во Введении, результаты компьютерных расчетов [15] относительно ОЦК Xe уже подвергались критике в работе [16].

В работе [27], посвященной компьютерному моделированию границ устойчивости кристаллов, в частности льда, как при положительных, так и при отрицательных давлениях, полученная в результате молекулярно-динамических расчетов форма границы устойчивости льда I_h (рис. 1(с) в [27]) находится в полном качественном соответствии с полученной нами для кристаллов благородных газов (рис. 1; см. также [18]).

4. Расчет линии спинодали кристаллов благородных газов с учетом квантовых эффектов

Основываясь на изложенных в предыдущих разделах теоретических результатах, можно утверждать, что ОЦК фаза кристаллов типа Ar фактически не может

быть получена как равновесная.* Это означает, что лишь реализующаяся экспериментально ГЦК модификация таких кристаллов [5] должна рассматриваться как устойчивая в областях, ограниченных соответствующими линиями спинодали на рис. 1–3. При этом, естественно, наши расчеты в рамках классической статистической теории будут наиболее точны для кристаллов из «тяжелых» элементов (Кг, Хе). Между тем существует возможность (см. [23]) из достаточно общих соображений вычислить квантовую поправку к свободной энергии «классических» кристаллов благородных газов, среди которых именно неон характеризуется наибольшим параметром де Бура $\Lambda^* \approx 0,577$ [4] (для сравнения, значения Λ^* для Кг и Хе составляют $\approx 0,102$ и $\approx 0,0635$ соответственно [4]). Это подтверждается тем, что показанные на рис. 2 данные компьютерных «экспериментов» [22] для ГЦК Аг, Кг, Хе при переходе к безразмерным единицам с хорошей точностью укладываются на «универсальную» кривую, тогда как данные [22] для ГЦК Не заметно отстоят от нее.

Покажем, что «экспериментальным» результатам [22] для Не при не слишком малых T^* может быть дана последовательная количественная интерпретация путем учета квантовой поправки к классическому давлению ГЦК кристалла (ср. с [23], где анализировалось явление сублимации ГЦК Не). Эта поправка к давлению на линии спинодали будет определяться термоди-

намической производной по плотности от квантовой поправки к свободной энергии. В главном, квадратичном по постоянной Планка, приближении квантовая поправка к свободной энергии тела из N одинаковых атомов массы m может быть записана в общем виде [29]:

$$\Delta F = \frac{\hbar^2}{24mT} \sum_{1 \leq k \leq N} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}^{(k)} \partial \mathbf{r}^{(k)}} \right\rangle. \quad (20)$$

Здесь $\mathbf{r}^{(k)}$ — радиус-вектор k -го атома,

$$U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} W(|\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{r}^{(j)}|) \quad (21)$$

— суммарная энергия парного взаимодействия (см. (1)) N атомов, угловыми скобками в (20) обозначено статистическое усреднение по классическому распределению частиц в координатном пространстве. Относя выражения (20), (21) к ГЦК случаю и выполняя усреднение с помощью двухчастичной корреляционной функции (4), в которой в качестве $f(\mathbf{r})$ следует взять одночастичную функцию для ГЦК кристалла [18], приходим к следующему явному выражению для указанной квантовой поправки, приходящейся на один атом (см. [20]):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{N} = \frac{\Lambda^{*2} w_0}{\pi^2 T^*} & \left\{ \frac{\pi^{5/2} \sigma^3}{6\beta^{3/2}} \int_0^\infty d\xi \frac{d}{d\xi} \left[\xi^2 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} \right] B(\xi) e^{-\pi^2 \sigma^2 \xi^2 / \beta} + \right. \\ & \left. + \frac{\sigma^2}{24} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \sum_{\hat{h} \neq 0} \frac{1}{\hat{h}} \int_0^\infty \frac{d\xi}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left[\xi^2 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} \right] B(\xi) \left[e^{-\pi^2 (\hat{h} - \sigma\xi)^2 / \beta} - e^{-\pi^2 (\hat{h} + \sigma\xi)^2 / \beta} \right] \right\}^{(fcc)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Верхним индексом в этой формуле специально отметим случай ГЦК кристалла, для которого $n^* = \sqrt{2}\sigma^3$ [18]. Из формулы (22) нетрудно получить выражение для соответствующей квантовой поправки к давлению ГЦК кристалла

$$\Delta p = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{T,N} = n^2 \left[\frac{\partial (\Delta F / N)}{\partial n} \right]_{T,N}, \quad (23)$$

где V — объем кристалла и учтено, что изменение V при фиксированном N вызывает изменение n . В результате безразмерную квантовую поправку к давлению запишем в виде

$$\begin{aligned} \Delta p^* = \frac{1}{9} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} \frac{\hbar^2}{D^2 m w_0} \frac{\sigma^5}{T^*} & \left\{ \frac{2\pi^2 \sigma}{\beta} \int_0^\infty d\xi \frac{d}{d\xi} \left[\xi^2 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} \right] B(\xi) e^{-\pi^2 \sigma^2 \xi^2 / \beta} \left(3 - \frac{2\pi^2 \sigma^2 \xi^2}{\beta} \right) + \right. \\ & \left. + \sum_{\hat{h} \neq 0} \frac{1}{\hat{h}} \int_0^\infty \frac{d\xi}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left[\xi^2 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} \right] B(\xi) \left(\left[1 + \frac{\pi^2 \sigma \xi (\hat{h} - \sigma\xi)}{\beta} \right] e^{-\pi^2 (\hat{h} - \sigma\xi)^2 / \beta} - \left[1 - \frac{\pi^2 \sigma \xi (\hat{h} + \sigma\xi)}{\beta} \right] e^{-\pi^2 (\hat{h} + \sigma\xi)^2 / \beta} \right) \right\}^{(fcc)}. \end{aligned} \quad (24)$$

* Естественно, мы не имеем в виду кристаллы ^3He и ^4He , для которых теория с самого начала должна строиться на квантовой основе. В таких кристаллах ОЦК фаза надежно зафиксирована экспериментально (см., например, [17,38]).

Появление квантовой поправки (24) повлечет за собой соответствующее изменение формы линии абсолютной неустойчивости, представленной на рис. 1 для случая классического ГЦК кристалла. Сразу же заметим, что по самому смыслу этой поправки она должна рассматриваться как малая величина по сравнению с основным (классическим) вкладом в термодинамические величины. Это означает, что ее корректный учет возможен лишь в области не слишком низких температур.

Покажем, как эта поправка может быть использована для получения конкретной формы линии спинодали «классических» кристаллов благородных газов, прежде всего неона. При этом, вообще говоря, следует учесть, что само значение плотности n_s^* такого кристалла на линии спинодали будет отличаться от того значения $n_{s(\text{cl})}^*$, которое определялось бы из чисто классических уравнений (5)–(7) при условии (2):

$$\left. \left(\frac{\partial p_{(\text{cl})}^*}{\partial n^*} \right) \right|_{T^*, n_{s(\text{cl})}^*} = 0. \quad (25)$$

Представим давление «классического» кристалла при температуре T^* с учетом квантовой поправки в виде

$$p^*(n^*, T^*) = p_{(\text{cl})}^*(n^*, T^*) + \Delta p^*(n^*, T^*) \quad (26)$$

и введем квантовую поправку Δn_s^* к плотности кристалла при той же температуре посредством выражения

$$n_s^* = n_{s(\text{cl})}^* + \Delta n_s^*. \quad (27)$$

Относя теперь уравнение (26) к линии спинодали, подставляя n_s^* в виде (27) в классическое (с индексом (cl)) слагаемое (26), разлагая последнее по малой величине $\Delta n_s^* \ll n_{s(\text{cl})}^*$ и учитывая условие (25), приходим, с точностью до главных слагаемых, к выражению

$$p^*(n_s^*, T^*) = p_{(\text{cl})}^*(n_{s(\text{cl})}^*, T^*) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p_{(\text{cl})}^*}{\partial n^{*2}} \right) \Big|_{T^*, n_{s(\text{cl})}^*} (\Delta n_s^*)^2 + \Delta p^*(n_s^*, T^*). \quad (28)$$

Подставляя выражение (28) в условие (2), т.е. приравнявая нулю производную по n_s^* (или, что то же самое, по Δn_s^*) от давления (28), приходим к следующему выражению для квантовой поправки к плотности «классического» кристалла на линии спинодали:

$$\Delta n_s^* = - \left[\left(\frac{\partial^2 p_{(\text{cl})}^*}{\partial n^{*2}} \right) \Big|_{T^*}^{-1} \left(\frac{\partial \Delta p^*}{\partial n^*} \right) \Big|_{T^*} \right]_{n_{s(\text{cl})}^*}. \quad (29)$$

Возвращаясь к выражению (28), легко видеть, что в принятом приближении членом $\sim (\Delta n_s^*)^2$ можно пренебречь как малой величиной $\sim \hbar^4$. Отсюда следует, что изменение формы линии спинодали «классического» кристалла заданной модификации за счет квантовых эффектов будет определяться выражением

$$p^*(n_s^*, T^*) - p_{(\text{cl})}^*(n_{s(\text{cl})}^*, T^*) = \Delta p^*(n_{s(\text{cl})}^*, T^*), \quad (30)$$

где в качестве аргумента квантовой поправки положено классическое значение $n_{s(\text{cl})}^*$.

На рис. 3 символами 1 показаны результаты проведенного нами расчета линии абсолютной неустойчивости ГЦК фазы по уравнению (30) с учетом квантовой поправки (24) для кристалла ^{22}Ne . На этом рисунке видно, что при температурах $T > 13 \text{ K}$ ($T^* > 0,35$) наши расчеты в области «холодного» плавления хорошо согласуются с результатами компьютерных экспериментов [18] (символы 3), выполненных для модельного ГЦК «кристалла» из 1372 атомов неона. На рис. 3 также видно, что наш расчет квантовой поправки к форме линии «холодного» плавления ^{22}Ne при $T \approx 9 \text{ K}$ ($T^* \approx 0,25$) дает слишком завышенное значение (что, впрочем, и отражает формальную расходимость поправки (24) при $T^* \rightarrow 0$). Это фактически означает, что корректный количественный смысл найденной квантовой поправки (24) к форме линии «холодного» плавления можно придавать в области температур $T^* > 0,35$.

Заметим, что компьютерные «эксперименты» [22] для Ne были проведены лишь в области температур $T < 26 \text{ K}$ ($T^* < 0,7$). Между тем в нашем подходе удастся на четком количественном уровне проследить за

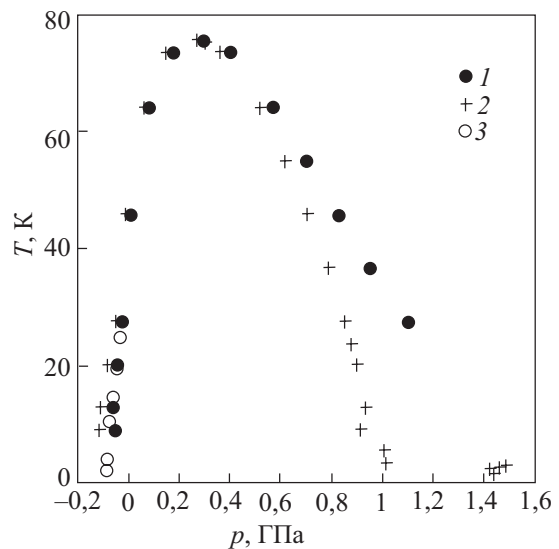


Рис. 3. Рассчитанная линия спинодали ГЦК Ne (1) с учетом квантового вклада (24) (для сравнения символами 2 показана «универсальная» линия спинодали [18] для кристаллов типа Ag). 3 — данные компьютерных «экспериментов» для Ne [22].

изменением формы линии спинодали ГЦК кристалла неона как раз в области «высоких температур», причем степень корректности поправки (24) заведомо возрастает с ростом T^* .

Результаты наших расчетов, представленные на рис. 3, показывают, что линия спинодали для ГЦК неона стоит особняком от «универсальной» линии спинодали (описывающей ГЦК кристаллы инертных газов, и в частности Ne, без учета квантовых эффектов, символы 2 на рис. 3). Это означает, что квантовые эффекты для реального ГЦК неона должны заметно проявиться в эксперименте, причем не только в «экзотической» области «холодного» плавления, но еще более явно в области возможного полиморфного перехода (нисходящая ветвь линии спинодали). Заметим, что на этой ветви мы не переходили в область температур $T^* < 0,75$, где относительный вклад соответствующей квантовой поправки к форме линии спинодали уже не может рассматриваться как достаточно малая величина.

К сожалению, пока не удалось экспериментально зафиксировать Ne в виде кристаллической модификации, отличной от ГЦК. Следует, однако, заметить, что опубликованные к настоящему времени экспериментальные результаты, в частности [26], получены на поликристаллических образцах Ne. Так, в работе [26] сообщается о наличии значительных одноосных напряжений, на фоне которых признаки возможной некубической фазы Ne при высоких давлениях (и комнатных температурах) могли бы оказаться замаскированными. Поэтому постановка экспериментов по обнаружению возможной границы термодинамической устойчивости реальной ГЦК фазы Ne в монокристаллических образцах может иметь принципиальное значение. В таких экспериментах наиболее интересной могла бы оказаться область достаточно низких (≈ 70 К) температур и относительно невысоких ($\geq 0,3$ ГПа) давлений (см. рис. 3). Заметим попутно, что в экспериментах, проводившихся при комнатной температуре [7,8], признаки перехода из ГЦК фазы в промежуточную (ГЦК с включениями ГПУ) фазу фиксировались в ксеноне при давлении $\approx 1,5$ ГПа, тогда как для криптона давление подобного перехода превышало 0,9 ГПа.

Заключение

В настоящей работе уравнения статистической теории кристаллов [19] (см. также [18,23,24]) впервые применены для расчета линии спинодали гипотетической ОЦК фазы кристаллов благородных газов. Показано, что по крайней мере при использовании парного межатомного потенциала Леннард-Джонса область возможной термодинамической устойчивости этой фазы как метастабильной на фоне реальной ГЦК фазы таких кристаллов заведомо не попадает в область давлений (около 25 ГПа) и температур (около 2700 К), в которой

численные эксперименты [15] предсказывали возможность существования ксенона в виде ОЦК модификации (критика результатов [15] дана в работе [16]).

Что касается реальной ГЦК фазы «классических» кристаллов благородных газов, то наши расчеты области ее термодинамической устойчивости удалось сопоставить с численными «экспериментами» [22], также проведенными с использованием потенциала Леннард-Джонса. При этом оказалось, что результаты [22] для Ag, Kr, Xe с хорошей точностью согласуются с полученным в рамках нашей теории ходом «универсальной» линии спинодали при отрицательных давлениях (т.е. в области так называемого «холодного» плавления). Более того, найденное в «экспериментах» [22] поведение линии спинодали ГЦК Ne при отрицательных давлениях также количественно согласуется с нашей теорией, если включить в нее соответствующее квантовое слагаемое.

Учет квантового слагаемого позволил модифицировать «универсальную» (найденную в рамках уравнений классической статистики) линию спинодали на случай ГЦК неона, обладающего наибольшим параметром де Бюра среди «классических» благородных газов. Как показывают расчеты, границу устойчивости ГЦК Ne следовало бы искать при температурах < 70 К, так что для экспериментального наблюдения возможного полиморфного превращения неона потребовалась бы техника высоких давлений при низких температурах. Между тем опубликованные к настоящему времени экспериментальные результаты по неону не указывают на то, что ГЦК модификация, существующая при комнатной температуре, может претерпевать фазовое превращение вплоть до давлений ≈ 200 ГПа [25,26]. Следует, впрочем, заметить, что из экспериментальных данных, полученных на поликристаллических (вообще говоря, неравновесных) образцах при комнатных температурах (см., например, [26]), едва ли может быть сделан вывод о том, что и монокристаллический (равновесный) образец Ne, в принципе, не может существовать в виде модификации, отличной от ГЦК. Можно выразить надежду на то, что будущие низкотемпературные эксперименты внесут ясность в вопрос о границе термодинамической устойчивости ГЦК Ne, в том числе позволят выявить предсказанное в настоящей работе заметное отклонение линии спинодали ГЦК Ne от «универсальной».

Рассчитанная нами форма линии спинодали для «классических» кристаллов благородных газов качественно согласуется с формой, найденной в компьютерных «экспериментах» [27] для кристаллов льда, где также была обнаружена область отрицательных давлений.

Авторы выражают признательность Ю.А. Фрейману за полезные замечания по работе, а также за информацию о новейших публикациях, вошедших в список литературы.

1. D.A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*, University of California Press, Berkeley–Los Angeles, California (1991).
2. *Физическая энциклопедия, в 5 томах*, А.М. Прохоров (ред.), Советская Энциклопедия, Москва (1988).
3. P. Söderlind, J.A. Moriarty, and J.M. Wills, *Phys. Rev.* **B53**, 14063 (1996).
4. *Rare Gas Solids*, M.L. Klein and J.A. Venables (eds.) vol. 1, Academic Press, New York (1976); *Rare Gas Solids*, M.L. Klein and J.A. Venables (eds.), vol. 2, Academic Press, New York (1977).
5. *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), AIP Press, New York (1996).
6. A.P. Jephcoat, H.-K. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox, R.J. Hemley, and C.-S. Zha, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2670 (1987).
7. H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol, and S. Charlson, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4552 (2001).
8. D. Errandonea, B. Schwager, R. Boehler, and M. Ross, *Phys. Rev.* **B65**, 214110 (2002).
9. D. Errandonea, R. Boehler, S. Japel, M. Mezouar, and L.R. Benedetti, *Phys. Rev.* **B73**, 092106 (2006).
10. E. Kim, M. Nicol, H. Cynn, and C.S. Yoo, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 035504 (2006).
11. Yu.A. Freiman, A.F. Goncharov, S.M. Tretyak, A. Grechnev, J.S. Tse, D. Errandonea, H.-K. Mao, and R.J. Hemley, *Phys. Rev.* **B78**, 014301 (2008).
12. Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak, A. Grechnev, A.F. Goncharov, J.S. Tse, D. Errandonea, H.-K. Mao, and R.J. Hemley, *Phys. Rev.* **B80**, 094112 (2009).
13. H. Shimizu, M. Kawajiri, T. Kume, S. Sasaki, Yu.A. Freiman, and S.M. Tretyak, *Phys. Rev.* **B79**, 132101 (2009).
14. A. Grechnev, S.M. Tretyak, and Yu.A. Freiman, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 423 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 333 (2010)].
15. A.B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 165505 (2001).
16. V.V. Kechin, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 119601 (2002).
17. B.L. Holian, W.D. Gwinn, A.C. Luntz, and B.J. Alder, *J. Chem. Phys.* **59**, 5444 (1973).
18. В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич, *ФТТ* **52**, 1156 (2010).
19. V.N. Bondarev, *Phys. Rev.* **E71**, 051102 (2005).
20. E. Pechenik, I. Kelson, and G. Makov, *Phys. Rev.* **B78**, 134109 (2008).
21. Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 719 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 545 (2007)].
22. C.P. Herrero, *Phys. Rev.* **B68**, 172104 (2003).
23. В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич, *ФТТ* **49**, 131 (2007).
24. В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич, *ФТТ* **50**, 1281 (2008).
25. A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev.* **B77**, 094106 (2008).
26. K. Takemura, T. Watanuki, K. Ohwada, A. Ohmura, and K. Aoki, *J. Phys.: Conference Series* **215**, 012017 (2010).
27. F. Sciortino, U. Essmann, H.E. Stanley, M. Hemmati, J. Shao, G.H. Wolf, and C.A. Angell, *Phys. Rev.* **E52**, 6484 (1995).
28. Г.И. Канель, В.Е. Фортов, С.В. Разоренов, *УФН* **177**, 809 (2007).
29. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика, часть 1*, Наука, Москва (1976).
30. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
31. И.З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей*, Физматгиз, Москва (1961) [I.Z. Fisher, *Statistical Theory of Liquids*, Chicago University Press, Chicago (1964)].
32. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 1, Мир, Москва (1978) [R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons, New York–London–Sydney–Toronto (1975)].
33. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела, в 2 томах*, т. 2, пер. с англ., Мир, Москва (1979) [Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York–Chicago–San Francisco–Atlanta–Dallas–Montreal–Toronto–London–Sydney (1976)].
34. V.P. Skripov, in *Water and Steam*, J. Straub and K. Scheffler (eds.), Pergamon Press, Elmsford, NY (1980).
35. R.J. Speedy, *J. Phys. Chem.* **86**, 3002 (1982).
36. R. Boehler, M. Ross, P. Söderlind, and D.B. Boercker, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5731 (2001).
37. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978) [C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, Inc., New York–London–Sydney–Toronto (1967)].
38. Е.О. Вехов, В.Н. Григорьев, В.Н. Майданов, Н.П. Михин, В.Ю. Рубанский, С.П. Рубец, Э.Я. Рудаевский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, В.А. Тихий, *ФНТ* **33**, 835 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 635 (2007)].

The boundaries of thermodynamic stability of "classical" noble gas crystals and the problem of polymorphism

V.N. Bondarev and D.V. Tarasevych

The equations of the statistical theory of crystals with the pair interaction by Lennard-Jones are used to calculate the thermodynamic stability domain of hypothetical bcc phase discussed in the literature for the Ar type crystals. It is shown that this domain is wholly arranged inside an analogous domain previously calculated by the authors for a real fcc phase of such crystals. This result renders improbable the realization of the bcc phase predicted by a group of authors in the computer simulations on Xe at high temperatures and pressures, and was provoked a critical discussion in the literature. In addition, the quantum corrections to the thermodynamic functions of "classical" noble gas crystals are considered and the deviation of the spinodal line of Ne from the "universal" one is calcu-

lated. The obtained results are in good quantitative agreement with the computer simulation data for the model (with the Lennard-Jones interaction) “crystals” of Ar, Kr, Xe as well as of Ne in the “exotic” domain of negative pressures. Although there are no current experimental indications of the polymorphic transfor-

mation of Ne into a modification other than fcc the discovery of this phenomenon in the predicted range of temperatures $T < 70$ K and pressures $p > 0.3$ GPa should be of principle interest.

PACS: **64.10.+h** General theory of equations of state and phase equilibria;

64.60.Bd General theory of phase transitions.

Keywords: noble gas crystals, quantum effects, spinodal.