

**Теплоемкость кристаллов неона, аргона, криптона и ксенона при высоких температурах**

П.Н. Николаев\*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
 физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля  
 Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2  
 (Поступила в редакцию 14.07.2023; подписана в печать 09.08.2023)

В данной работе исследуется теплоемкость кристаллов инертных газов при высоких температурах. Для этого используется ячеечно-кластерное разложение для свободной энергии с учетом трехчастичных кластеров включительно. В качестве основного приближения используется приближение самосогласованного поля. Расчеты, проведенные для неона, аргона, криптона и ксенона показали хорошее совпадение теоретических результатов с экспериментальными данными. Это относится и к областям при нормальном давлении для криптона и ксенона, где теплоемкость при постоянном объеме уменьшается с ростом температуры.

PACS: 05.30.Ch, 05.70.Ce

УДК: 536

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

**ВВЕДЕНИЕ**

Теплоемкость представляет одно из важнейших свойств кристаллов, характеризующих их состояние [1–3]. В настоящей работе исследуется поведение теплоемкости кристаллов инертных газов при высоких температурах вплоть до области фазового перехода на основе использования корреляционного разложения по связным кластерам [3]. Из рассмотрения исключена лишь область низких температур, где теплоемкость пропорциональна кубу температуры. Для данной области используются методы теории возмущений другого типа [1, 3].

Проведенное рассмотрение позволило выделить и проанализировать в случае кристаллов те особенности, которые были обнаружены в последние годы в поведении теплоемкости жидкости [4, 5]. Среди них – монотонное убывание теплоемкости при постоянном объеме с ростом температуры. Основные сложности, которые не позволяли ранее выделить большинство областей с таким поведением теплоемкости, это то, что они появляются, как правило, вблизи фазового перехода или при высоких давлениях, где как экспериментальные исследования, так и теоретическое рассмотрение сталкиваются с большими сложностями.

Наиболее употребительными являются теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  и при постоянном объеме  $C_V$  [6]. При низких температурах для кристаллов эти теплоемкости равны с высокой степенью точности, а при высоких температурах отличие становится значительным. Теплоемкости  $C_p$  и  $C_V$  связаны соотношением [3]

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\gamma},$$

где  $\alpha$  — коэффициент объемного расширения,  $\gamma$  — изотермическая сжимаемость вещества,  $T$  — абсолютная температура.

Использование классической статистики для вычисления теплоемкости кристаллических твердых тел в гармоническом приближении приводит к эмпирически известному закону Дюлонга и Пти для одноатомных кристаллов, которое принято записывать для теплоемкости в расчете на один моль вещества

$$C_V = 3R,$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная. В гармонической теории  $C_p = C_V$  вне зависимости от температуры.

Количественные расчеты теплоемкости кристаллов в квантовой статистике стали возможны начиная с работ Эйнштейна, Дебая, Борна и Кармана [1]. Возможность использования в рамках данной теории гармонического классического приближения обусловлено выполнением двух условий:

1.  $T \gg T_D$ , где  $T_D$  — температура Дебая;
2. ангармонические вклады в теплоемкость малы.

Для кристаллов инертных газов оба эти условия не выполняются [3]. Эти кристаллы являются сильно ангармоническими. Классическая теория не применима для кристаллов неона и аргона и применима к кристаллам криптона и ксенона при  $T > T_D$ . Таким образом, возникает необходимость описания сильно ангармонических кристаллов. Теория ангармонических эффектов в кристаллах занимает важное место в физике твердого тела, а учет ангармонизмов важен как из принципиальных соображений, так и с точки зрения практических приложений [1–3]. Сильный ангармонизм обусловлен влиянием отталкивающей части потенциала взаимодействия, которое проявляется при высоких температурах.

Кристаллическое состояние вещества отличается от других состояний тем, что атомы в кристаллах расположены упорядоченно. При этом атомы совершают движения в ограниченной области, характерный размер которой  $b$  удовлетворяет условию  $\frac{b}{a} = \xi \ll 1$ .

\* nikolaev@phys.msu.ru

Здесь  $a$  — расстояние между ближайшими соседями,  $\xi$  — безразмерный параметр. В нашем приближении мы считаем, что вероятность нахождения частиц вне областей, определяемых параметром  $\xi$  равна нулю. При этом параметр  $b$  находим из решения вариационной задачи в приближении самосогласованного поля [3].

Такой способ учета короткодействующих корреляций позволяет учесть хорошо известный для упорядоченной классической системы твердых сфер факт — в отличие от гармонического твердого тела теплоемкость в этом случае равна

$$C_V = \frac{3}{2}R,$$

то есть имеет то же значение, что и для однородной фазы [3]. При повышении температуры в твердых телах все большую роль играют силы отталкивания, то есть их характеристики стремятся в основном приближении к поведению характеристик системы твердых сфер с эффективным диаметром. А это и приводит к уменьшению теплоемкости.

В большинстве случаев характер движения атомов представляет малые колебания около положений равновесия узлов кристаллической решетки. Но есть и более сложные движения, как, например, в случае твердого гелия, либо в случае модельной системы твердых сфер [3].

Разложение в ряд потенциальной энергии систем по степеням смещений атомов  $\mathbf{u}$  от положения равновесия позволяет сформулировать задачу в разных приближениях. Если ограничиваемся квадратичными по  $\mathbf{u}$  членами, то получаем гармоническое приближение. В случае учета более высоких порядков задача решается с учетом ангармонических членов. Предположение о малости параметра  $\xi$  не гарантирует возможность ограничиться лишь гармоническими членами. Целый ряд эффектов в кристаллах объясняется именно ангармоническими членами [1, 3]. К этим эффектам относится и поведение теплоемкости кристаллов инертных газов при высоких температурах.

В общем случае теплоемкость  $C_V$  зависит как от температуры, так и от давления [3, 6]. При нормальном давлении теплоемкость неона при постоянном давлении монотонно возрастает с ростом температуры вплоть до точки плавления, где достигает значения  $C_V \approx 2.2R$ . При тех же условиях теплоемкость аргона выходит на плато, где  $C_V \approx 2.7R$  [6–8].

Что касается теплоемкости криптона, то после выхода на плато, где теплоемкость имеет значение  $C_V \approx 2.8R$ , при дальнейшем росте температуры она несколько снижается вблизи точки плавления до значения  $C_V \approx 2.65R$ . Подобная тенденция еще более отчетливо проявляется у ксенона, где теплоемкость на плато имеет значения  $C_V \approx 2.8R$ , а в окрестности точки плавления значения теплоемкости равны  $C_V \approx 2.6R$  [8].

Таким образом, при нормальном давлении у криптона и ксенона в кристаллическом состоянии имеют-

ся области, где теплоемкость при постоянном объеме уменьшается с ростом температуры.

С увеличением давления область существования кристаллической фазы по шкале температур увеличивается. Кроме того, несколько изменяется и характер зависимости теплоемкости от температуры [6].

В случае неона для давления  $p = 1000$  бар теплоемкость выходит на плато и достигает значения  $C_V \approx 2.4R$ . При тех же условиях плато для теплоемкости аргона расширяется. При этом величина теплоемкости на плато несколько уменьшается по сравнению со случаем  $p = 1$  бар [6].

Для криптона и ксенона величина плато также расширяется по оси температур. Само же значение теплоемкости на плато с ростом давления несколько уменьшается. Что касается области уменьшения теплоемкости с ростом температуры, то здесь теплоемкость уменьшается до более низких значений: для криптона до  $C_V \approx 2.55R$ , а для ксенона — до  $C_V \approx 2.54R$  [6, 8].

Для всех рассмотренных кристаллов закон Дюлонга и Пти не реализуется при высоких температурах [7]. При этом наличие области, где теплоемкость уменьшается с ростом температуры, означает, что мы имеем дело с сильными ангармоническими эффектами, которые сложно учесть на основе стандартной схемы разложения по степеням смещений  $\mathbf{u}$  [9–22].

В данной работе осуществляется корреляционное разложение по связным кластерам для свободной энергии системы [3, 5]. В качестве потенциала взаимодействия используется потенциал Леннарда-Джонса. Базовой моделью является система в приближении самосогласованного поля. Найденное на этой основе выражение для свободной энергии позволяет полностью построить статистическую термодинамику кристаллического состояния.

Рассчитанные значения теплоемкости при постоянном объеме хорошо описывают экспериментальные данные для кристаллов неона, аргона, криптона и ксенона при высоких температурах. Это относится и к областям, где теплоемкость при постоянном объеме уменьшается с ростом температуры.

## 1. ЯЧЕЕЧНО-КЛАСТЕРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДЛЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛА

Рассмотрим простейший случай системы из Нодинаковых одноатомных молекул, заключенных в некотором макроскопическом объеме  $V$  [23]. Положение каждой молекулы будем считать полностью определенным заданием вектора  $q_i$ , декартовы координаты которого равны  $q_i^\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ). Пусть гамильтониан системы имеет вид

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

Здесь  $\Phi(r)$  — двухпараметрический потенциал Леннарда-Джонса с параметрами  $\varepsilon$  и  $\sigma$ ,  $m$  — масса молекулы. Несложно провести обобщение гамильтониана (1) на случай более сложных потенциалов.

Переходим теперь к безразмерным переменным. В задачах данного типа, как обычно, используем два параметра: длины  $\sigma_0$  и энергии, в качестве которой здесь выбираем  $\varepsilon_0 = \frac{h^2}{2\pi m \sigma_0^2} = \frac{2\pi \hbar^2}{m \sigma_0^2} = \frac{\Lambda^2}{2\pi} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 \varepsilon$ , где  $\Lambda = \frac{h}{\sigma \sqrt{m\varepsilon}}$  — параметр де Бюра [24]. Этот параметр характеризует роль квантовых эффектов для веществ. Среди рассматриваемых кристаллов он мал для ксенона ( $\Lambda = 0.06$ ) и криптона ( $\Lambda = 0.10$ ), больше для аргона ( $\Lambda = 0.18$ ) и неона ( $\Lambda = 0.6$ ).

В приведенных переменных гамильтониан системы запишется в форме

$$\bar{H}_N = \sum_{\substack{1 \leq i \leq N \\ \alpha=1,2,3}} -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2}{\partial x_i^{\alpha 2}} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \bar{\Phi}(|x_i - x_j|). \quad (2)$$

Здесь  $\bar{H}_N = H_N/\varepsilon_0$ ,  $x_i = q_i/\sigma_0$ ,

$$\bar{\Phi}(\bar{r}) = \frac{\Phi}{\varepsilon_0} = \frac{8\pi}{\Lambda^2} \left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^2 \left[ \left(\frac{\sigma}{\sigma_0 \bar{r}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0 \bar{r}}\right)^6 \right]. \quad (3)$$

При использовании гамильтониана системы в форме (2) с потенциалом взаимодействия (3) запишем выражение для свободной энергии

$$F = -\theta \ln Z, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} W_2(1, 2) &= W_1(1)W_1(2) + G_2(1, 2), \\ W_3(1, 2, 3) &= W_1(1)W_1(2)W_1(3) + W_1(1)G_2(2, 3) + W_1(2)G_2(3, 1) + \\ &\quad + W_1(3)G_2(1, 2) + G_3(1, 2, 3), \\ &\quad \dots \dots \dots \\ e^{-\frac{\bar{H}_N}{\theta}} &\equiv W_N(1, 2, \dots, N) = \prod_{1 \leq i \leq N} W_1(i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} G_2(i, j) \prod_{1 \leq k \leq N} W_1(k) + \dots \\ &\quad (k \neq i, j) \end{aligned} \quad (9)$$

Система соотношений (9) вводит новые операторы  $G_i$ , которые называются корреляционными. Их можно найти из (9), последовательно выразив через больцмановские факторы  $W_i$ . В результате получаем

$$\begin{aligned} G_2(1, 2) &= W_2(1, 2) - W_1(1)W_1(2), \\ G_3(1, 2, 3) &= W_3(1, 2, 3) - W_1(1)W_2(2, 3) - W_1(2)W_2(3, 1) - \\ &\quad - W_1(3)W_2(1, 2) + 2W_1(1)W_1(2)W_1(3), \\ &\quad \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Подставляя (10) в последнее из соотношений (9), находим разложение  $N$ -частичного больцмановского фактора по корреляционным операторам  $G_i$ , которые в свою очередь определяются через больцмановские факторы. Найденное разложение  $N$ -частичного больцмановского фактора по корреляционным операторам позволяет получить разложение для статистической

где

$$Z = \text{Tr} e^{-\frac{1}{\theta} H_N} \quad (5)$$

— статистическая сумма,  $\theta = kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура), также в приведенном виде

$$\bar{F} = \frac{F}{\varepsilon_0} = -\bar{\theta} \ln Z, \quad (6)$$

$$Z = \text{Tr} e^{-\frac{1}{\bar{\theta}} \bar{H}_N}. \quad (7)$$

При переходе от выражений (4) и (5) к (6) и (7) введена приведенная температура  $\bar{\theta} = \frac{\theta}{\varepsilon_0}$  и приведенная плотность  $\bar{\rho} = \rho \sigma_0^3 = \frac{N \sigma_0^3}{V}$ , от которых будет зависеть приведенная свободная энергия  $\bar{F}$ .

Для вычисления свободной энергии (6) будем использовать ячеечно-кластерное разложение для статистической суммы (7), основанное на методе Урселла [25]. Суть его заключается в разложении для больцмановских факторов специального типа [5, 23].

Введем  $i$ -частичные больцмановские факторы соотношениями

$$W_i = e^{-\frac{1}{\bar{\theta}} \bar{H}_i}, \quad (8)$$

$i = 1, 2, 3, \dots$ . Здесь  $\bar{H}_i$ ,  $i$  — частичный приведенный гамильтониан. Теперь представим больцмановские факторы (8) в виде

суммы (7), а, затем, и для свободной энергии (8) в виде

$$\begin{aligned} \bar{F} &= -\bar{\theta} \ln \frac{Z_1^N}{N!} - \\ &\quad - \frac{N(N-1)}{2Z_1^2} \bar{\theta} \text{Tr}_{1,2} (W_2(1, 2) - W_1(1)W_1(2)) + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь

$$Z_1 = Tr W_1(1). \quad (12)$$

Для сильно ангармонических кристаллов теория возмущений, полученная на основе разложения в ряд по отклонениям от положения равновесия, является неэффективной [3, 7]. Особенно это относится к высоким температурам при плотностях вблизи фазового перехода упорядоченная-однородная фазы [7]. Поэтому здесь мы используем урселловское разложение (11).

Что касается выбора  $W_1$ , определяющего основное приближение (12), то в данной работе используется приближение самосогласованного поля, то есть в этом приближении мы считаем, что двухчастичная матрица плотности равна произведению одночастичных матриц для рассматриваемой системы с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса [26]. Эта задача решается приближенно, путем сведения к вариационной задаче. Корреляционные члены в выражении (11) для высоких температур находим по теории возмущений [8].

В выражении (11) переходим к статистическому предельному переходу.

## 2. ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Обратимся теперь к вычислению теплоемкости кристаллов. Проще всего из выражения (11) найти теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = -\theta \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right)_V = -\bar{\theta} \left( \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \bar{\theta}^2} \right)_V. \quad (13)$$

Но для кристаллического состояния, как правило, в эксперименте проще найти теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ . При этом в той области температур, где мы будем исследовать поведение теплоемкости  $C_V$ , имеет место заметное отличие этих двух теплоемкостей.

Для вычисления теплоемкости  $C_V$  по известной теплоемкости  $C_p$  необходимо использовать также термическое уравнение состояния, в качестве которого используется выражение для давления

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_\theta = \rho^2 \left( \frac{\partial (F/N)}{\partial \rho} \right)_\theta. \quad (14)$$

Запишем (14) в приведенной форме

$$\bar{p} = \bar{\rho}^2 \left( \frac{\partial (\bar{F}/N)}{\partial \bar{\rho}} \right)_\theta. \quad (15)$$

В выражении (15)  $\bar{p} = p\sigma^3/\varepsilon_0$ .

Используя соотношение

$$C_p - C_V = \theta \frac{\left( \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V \right)^2}{-\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_\theta} = \bar{\theta} N \frac{\left( \left( \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{\theta}} \right)_V \right)^2}{\rho^2 \left( \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{\rho}} \right)_\theta}, \quad (16)$$

из экспериментальных данных для  $C_p$  и термического уравнения состояния  $p = p(\theta, \rho)$  можно вычислить теплоемкость  $C_V$  и сравнить с найденным теоретическим значением (13). При этом точность расчетов в (16) во многом определяется точностью определения термического уравнения состояния, которое необходимо численно дифференцировать как по температуре, так и по плотности. В области фазового перехода выполнение последнего требования особенно сложно.

В настоящее время экспериментальная точность определения теплоемкости  $C_p$  достаточно высока. Это относится и к термическому уравнению состояния. Поэтому значения теплоемкости  $C_V$  также известны с хорошей точностью в широкой области изменения температур и давлений.

Вычисления для теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  проводились по формуле (13) с использованием разложения для свободной энергии (11). На графиках результаты представлены в переменных  $(T, \frac{C_V}{R})$ , где  $C_V$ - молярная теплоемкость. Эти переменные чаще всего используются для представления теплоемкости кристаллов [1, 2]. Теоретические результаты представлены в виде непрерывных кривых, точность вычисления которых выше точности экспериментальных данных на порядок. Точность экспериментальных данных определяется размерами квадратов, которыми изображены на рисунках данные эксперимента.

Проведенные в данной работе расчеты  $C_V$  показали хорошее согласие теоретических результатов с экспериментальными данными. При этом теоретические результаты воспроизводят основные особенности поведения теплоемкости  $C_V$  для неона, аргона, криптона и ксенона при рассмотренных высоких температурах, а также при изменении давления от  $p = 1$  бар до  $p = 1000$  бар. Эти особенности сводятся, в основном, к следующему.

При нормальном давлении и изменении температуры вплоть до точки плавления только теплоемкость неона не выходит на плато. У остальных кристаллов имеется плато, которые лежат ниже того значения, которое соответствуют закону Дюлонга и Пти для одноатомных кристаллов. Для криптона и ксенона с ростом температуры плато переходит в область, где теплоемкость уменьшается с ростом температуры.

С увеличением давления кристаллическая фаза достигает точки плавления при более высоких температурах. При давлении  $p = 1000$  бар теплоемкость  $C_V$  всех кристаллов инертных газов имеет плато. Значение теплоемкости на плато для аргона, криптона и ксенона несколько уменьшается по сравнению со значением при давлении  $p = 1$  бар. При этом и у аргона появляется область, где теплоемкость, где плато переходит в область уменьшения теплоемкости с ростом температуры.

Что касается криптона и ксенона, то в области фазового перехода при  $p = 1000$  бар теплоемкость уменьшается до более низких значений, чем при давлении  $p = 1$  бар. На рис. 1 приведена зависимость  $\frac{C_V}{R}$  для

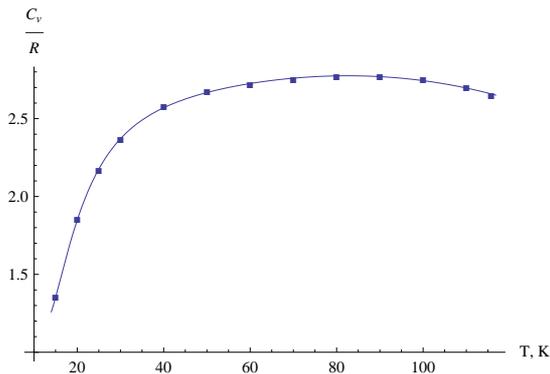


Рис. 1. Зависимость  $\frac{C_V}{R}$  для криптона в кристаллическом состоянии от температуры  $T$  при давлении 1 бар. Квадратами обозначены экспериментальные данные)

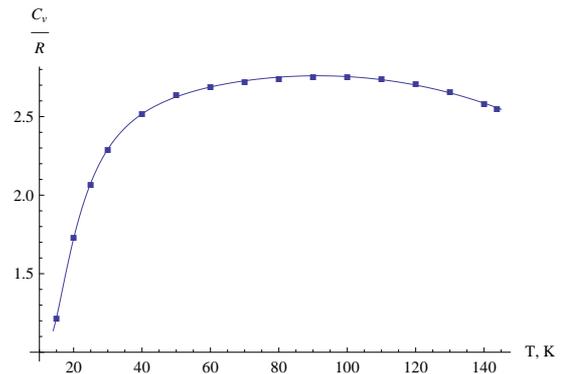


Рис. 2. Зависимость  $\frac{C_V}{R}$  для криптона в кристаллическом состоянии от температуры  $T$  при давлении 1000 бар. Квадратами обозначены экспериментальные данные

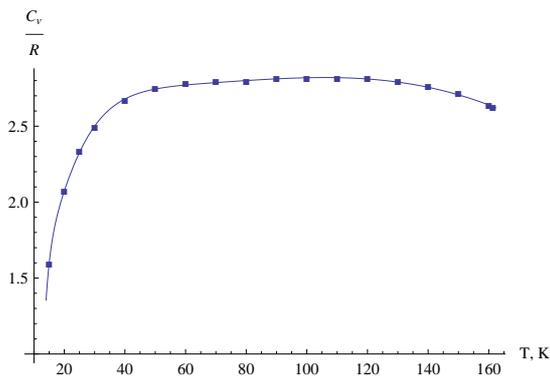


Рис. 3. Зависимость  $\frac{C_V}{R}$  для ксенона в кристаллическом состоянии от температуры  $T$  при давлении 1 бар. Квадратами обозначены экспериментальные данные)

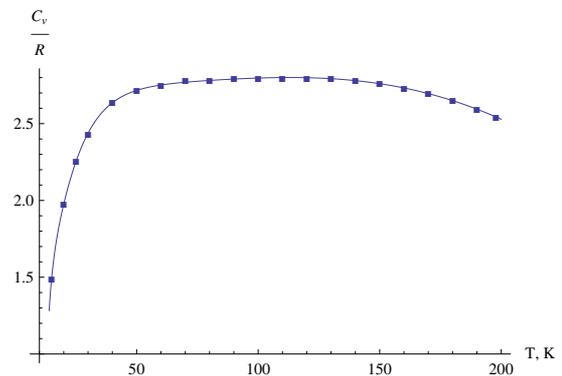


Рис. 4. Зависимость  $\frac{C_V}{R}$  для ксенона в кристаллическом состоянии от температуры  $T$  при давлении 1000 бар. Квадратами обозначены экспериментальные данные

криптона в кристаллическом состоянии от температуры  $T$  при давлении 1 бар. Квадратами обозначены экспериментальные данные [6, 8]. Непосредственно видно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных, а также наличие области, где теплоемкость уменьшается с ростом температуры вплоть до точки фазового перехода.

Зависимость  $\frac{C_V}{R}$  для криптона в кристаллическом состоянии от температуры  $T$  при давлении 1000 бар приведена на рис. 2. И здесь имеет место хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных во всей области рассмотренных температур. Та область, где теплоемкость уменьшается с ростом температуры, увеличивается примерно в два раза по сравнению с кривой для давления 1 бар.

На рис. 3 приведена зависимость  $\frac{C_V}{R}$  для ксенона в кристаллическом состоянии от температуры  $T$  при давлении 1 бар. Из всех рассмотренных кристаллов лучше всего видно наличие плато и области, где теплоемкость уменьшается с ростом температуры.

И, наконец, на рис. 4 изображена зависимость  $\frac{C_V}{R}$  для ксенона в кристаллическом состоянии от температуры  $T$  при давлении 1000 бар. Здесь также име-

ет место хорошее совпадение теоретических результатов с экспериментальными данными, а также наличие плато, которое переходит в область уменьшения теплоемкости с ростом температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное в данной работе корреляционное разложение по связным кластерам позволило найти выражение для свободной энергии кристаллического состояния с точностью до трехчастичных кластеров включительно и, таким образом, полностью построить статистическую термодинамику кристаллов.

Это позволило исследовать теплоемкость  $C_V$  кристаллов инертных газов при высоких температурах. Из рассмотрения была исключена низких температур, где теплоемкость пропорциональна кубу температуры.

Расчеты, проведенные для кристаллических неона, аргона, криптона и ксенона показали хорошее совпадение теоретических результатов с экспериментальными данными. И в случае кристаллов были найдены области монотонного убывания теплоемкости  $C_V$  с ростом температуры.

При этом если при малых давлениях такой области не было — как, например, у аргона, — то с ростом давления за счет увеличения области существования кристаллического состояния по шкале температур она появляется.

Таким образом, наличие области, где теплоемкость  $C_V$  уменьшается с ростом температуры, не является характерной особенностью только для жидкостей [2]. Для кристаллического состояния такие особенности также имеют место, особенно в области вблизи кривой плавления, а также при высоких давлениях. Кроме то-

го, как было обнаружено ранее [9, 26], такие особенности имеют место для кристаллов со сложной структурой, где характер движения частиц носит более сложный характер, чем у простых веществ.

В настоящей работе для исследования теплоемкости кристаллов инертных газов был использован двухчастичный потенциал Леннард-Джонса. Используемый здесь метод, основанный на разложении Урселла, в отличие от метода Майера [11, 12], допускает естественное обобщение на случай систем с более сложными потенциалами взаимодействия [27], включая многочастичные.

- 
- [1] Kittel C. Introduction to solid state physics. New York, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [2] Wiebe H., Underwood T.L., Ackland G.J. // J. Chem. Phys. 2020. **153**. 074502.
- [3] Bazarov I.P., Nikolaev P.N. Theory of many-particle systems. New York, AIP, 1989.
- [4] Baggioli M., Zaccane A. // Phys. Rev. E. 2021. **104**. 014103.
- [5] Николаев П.Н. // Ученые записки физического ф-та Московского ун-та. 2022. № 5. 2251101.
- [6] Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976.
- [7] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Части 1, 2. М.: Мир, 1979.
- [8] Rare gas solids. V. 1. London, Academic Press, 1976.
- [9] Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2002. № 1. 14.
- [10] Physics of cryocrystals. New York, AIP, 1997.
- [11] Westera K., Cowley E.R. // Phys. Rev. B 1975. **11**. 4008.
- [12] He Y., Hu H., Ouyang G., Yang G. // Results in Physics 2022. **34**. 105311.
- [13] Cowley E.R., Shukla R.C. // Phys. Rev. B 1974. **9**. 1261.
- [14] Oba Y., Tadano T., Akashi R., Tsuneyuki S. // Phys. Rev. Materials 2019. **3**. 033601.
- [15] Xiao E., Marianetti C.A. // Phys. Rev. B 2023. **107**. 094303.
- [16] Wang L., Chen Y., Ni J., Wang C. // Inorg. Chem. 2022. **61**. 17378.
- [17] Shukla R.C., Cowley E.R. // Phys. Rev. B 1998. **58**. 2596.
- [18] Tadano T., Tsuneyuki S. // J. Phys. Soc. Jpn. 2018. **87**. 041015.
- [19] Forsblom M., Sandberg N., Grimvall G. // Phys. Rev. B 2004. **69**. 165106.
- [20] Zhao Z.-G., Sun J.-S., Zhang X.-L., Yang H.-F. // Commun. Theor. Phys. 2017. **67**. 590.
- [21] Cowley E.R., Shukla R.C. // Phys. Rev. B 1999. **60**. 14500.
- [22] Wang Y., Ahuja R., Johansson B. // Int. J. Quant. Chem. 2004. **96**. 501.
- [23] Боголюбов Н.Н. Избранные труды по статистической физике. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979.
- [24] de Boer J. // Physica 1948. **14**. 139.
- [25] Ursell H.D. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1927. **23**. N 6. 685.
- [26] Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972.
- [27] Khanna V., Anwar J., Frenkel D., Doherty M.F., Peters B. // J. Chem. Phys. 2021. **154**. 164509.

## Heat capacity of neon, argon, krypton and xenon crystals at high temperatures

P.N. Nikolaev

Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

The heat capacity of rare gas crystals is studied in the paper. For this, the cell-cluster expansion for the free energy is used, taking into account three-particle clusters, inclusive. The self-consistent field approximation is used as the basic approximation. The calculations performed for neon, argon, krypton and xenon showed good agreement between the theoretical results and experimental data. This also applies to regions at normal pressure for krypton and xenon, where the heat capacity at constant volume decreases with increasing temperature.

PACS: 05.30.Ch, 05.70.Ce.

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

Received 14 July 2023.

### Сведения об авторе

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