

# Статистическая теория термодинамической устойчивости кристаллических фаз

© В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич

Научно-исследовательский институт физики  
Одесского национального университета им. И.И. Мечникова,  
Одесса, Украина  
E-mail: bondvic@mail.ru

(Поступила в Редакцию 13 августа 2009 г.)

В рамках статистической теории кристаллов на количественном уровне проанализировано уравнение состояния ГЦК-фазы. Показано, что для ксенона при комнатной температуре давление 1.5 GPa определяет точку неустойчивости, в которой нарушается условие положительности модуля всестороннего сжатия ГЦК-кристалла. Построена „универсальная“ линия, ограничивающая область термодинамической устойчивости ГЦК-фазы ван-дер-ваальсовых кристаллов. Анализ литературных данных позволяет заключить, что обнаруженный при давлении 1.5 GPa и температуре 300 K переход ГЦК-ксенона в мартенситную фазу может рассматриваться как проявление предсказываемой неустойчивости. Представляется важным проведение детальных экспериментов по полиморфным превращениям реального Хе (а также Kr). Другим аспектом предложенной теории является ее возможность количественно предсказать характеристики так называемого „холодного“ (при отрицательных давлениях) плавления, которое недавно стало доступным для экспериментального наблюдения.

## 1. Введение

Фазовые превращения в кристаллах представляют собой, с одной стороны, интересную физическую проблему, а с другой — могут иметь важное прикладное значение [1,2]. Надежные оценки термодинамических пределов существования различных полиморфных модификаций могут сыграть существенную роль при отборе материалов в качестве кандидатов для использования в реальных устройствах [3].

Явление полиморфизма достаточно широко исследуется на экспериментальном уровне (см., например, [3,4]). Так, для кристаллического висмута установлена последовательность структурных превращений в определенной области температур и давлений (см. работу [4], где приведены также фазовые диаграммы для кристаллов многих других элементов).

В последнее время приобрели актуальность экспериментальные исследования конденсированных фаз в экстремальных условиях — при воздействии на образцы ударных волн [2]. При этом представлявшаяся ранее чисто академической проблема получения отрицательных давлений [5] приобрела практическое значение [2]. В результате появилась возможность получить информацию о термических характеристиках вещества фактически вплоть до линии спинодали, задающей границу термодинамической устойчивости реальных фаз. В обзоре [2] были приведены примеры теоретического моделирования свойств вещества в области экстремальных термодинамических состояний, в том числе при „экзотических“ отрицательных давлениях.

Проблема построения последовательной теории кристаллов, пригодной для количественного описания их термодинамических характеристик в условиях, когда оказываются существенными нелинейные эффекты, яв-

ляется весьма актуальной. Среди реальных объектов кристаллы из атомов благородных газов, для которых эффекты электронных возбуждений, по-видимому, не играют существенной роли при изменениях структуры, являются наиболее удобными как для экспериментальных исследований, так и для теоретических построений.

Вопрос о возможных полиморфных (аллотропических) превращениях в таких кристаллах длительное время оставался открытым. Лишь сравнительно недавно появились экспериментальные свидетельства в пользу того, что ГЦК-структура ксенона, которой он обладает при нормальных условиях, претерпевает переход мартенситного типа при давлениях в области 3 GPa [6]. При этом было отмечено, что имеется обширная область давлений, в которой ксенон находится в некоторой „промежуточной“ фазе, предполагающей существование перемежающихся областей с ГЦК- и ГПУ-структурой, так что лишь при давлении больше 70 GPa ксенон переходит в ГПУ-фазу [6]. В дальнейшем была предпринята попытка [7] теоретически смоделировать кинетику процесса, приводящего к формированию подобных мартенситных структур.

Таким образом, современные экспериментальные исследования указывают на то, что материал Хе при давлениях, превышающих несколько GPa, заведомо не может существовать как равновесный макроскопический ГЦК-кристалл. Это фактически означает, что должны быть четкие ограничения на область термодинамических параметров, вне которой исходная (в данном случае ГЦК) модификация более не может реализоваться в виде равновесной, бесконечно протяженной системы. В этой связи принципиально важной представляется задача получения достоверных теоретических оценок границ этой области. Подчеркнем, что сам факт существования границ термодинамической устойчивости

заданной кристаллической модификации, анализ которых приводится далее, в определенном смысле является основополагающим, поскольку при отсутствии таких границ вопрос об упомянутой выше „промежуточной“ фазе [6] вряд ли бы вообще возник.

Заметим, что к настоящему времени для квантовых кристаллов гелия получены некоторые сведения о границах, разделяющих разные аллотропные модификации на фазовой диаграмме (см., например, экспериментальную работу [8]; модельные расчеты приведены в [9,10]). Что же касается „классических“ кристаллов благородных газов (Kr, Xe), то вопрос о межфазных границах на их  $p$ - $T$ -диаграммах до сих пор остается малоизученным как на экспериментальном уровне, так и в теории (см., например, работу [11]).

Учитывая указанные обстоятельства и основываясь на экспериментальных наблюдениях [6,12], интересно теоретически проанализировать поведение ГЦК-решетки классических ван-дер-ваальсовых кристаллов (Kr, Xe) в области давлений  $\sim$  GPa.

Далее исходя из уравнений статистической теории кристаллов, основы которой были заложены нами в [13], представлены результаты расчета равновесных термодинамических характеристик ГЦК-модификации классических кристаллов благородных газов. Показано, что наши уравнения допускают существование решений для функции атомной плотности ГЦК-типа лишь в определенной области давлений и температур. При этом границей области выступает линия абсолютной неустойчивости, или линия спинодали, на которой нарушается фундаментальное термодинамическое условие положительности изотермической сжимаемости обсуждаемой фазы. Существенно, что в рамках нашей теории оказывается возможным предсказать на количественном уровне и ход линии спинодали в „экзотической“ области отрицательных давлений.

Заметим также следующее. Обычно в качестве признака неустойчивости твердой фазы, в частности, относительно плавления принимается свойство смягчения модуля сдвига [14] при приближении к температуре фазового превращения (формально в известных моделях [14] требовалось обращение сдвигового модуля в нуль в точке плавления). Следует иметь в виду, что в реальных случаях фазовые превращения твердых тел не сопровождаются полным исчезновением сдвиговых модулей. Заключение же о возможности исчезновения сдвиговой упругости фактически основано на результатах применения модели гармонической решетки к описанию упругих свойств кристалла. Напротив, развиваемый нами подход уже в своей основе содержит нелинейные эффекты. Представляется поэтому, что получаемые с его помощью результаты могли бы рассматриваться как достаточно обоснованные не только для надежной интерпретации существующих экспериментальных данных, но и для прогнозирования поведения кристаллических фаз в окрестности границ их термодинамической устойчивости.

## 2. Основные уравнения и предельные случаи

Для анализа термодинамической устойчивости классических кристаллов благородных газов будем использовать полученные ранее [13] уравнения статистической теории кристаллов. В работе [13] эти уравнения были применены к количественному расчету универсальной кривой сублимации таких кристаллов. Затем с использованием общих соотношений статистической физики были получены квантовые поправки к этим уравнениям [15], что позволило на количественном уровне дать интерпретацию квантовых вкладов в явление сублимации, а также рассчитать величину изотопического эффекта в равновесных свойствах кристаллов типа аргона [16]. В работе [16] мы также привели теоретические зависимости влияния давления на размер элементарной ячейки различных изотопов Ar, Kr, Xe.

Как было упомянуто во Введении, в кристалле Xe, согласно экспериментальным данным [6], при повышении давления до  $\approx 3.7$  GPa в окрестности комнатной температуры наблюдаются признаки перехода из ГЦК-модификации в некоторую „промежуточную“ фазу, содержащую вкрапления ГПУ-модификации. Впоследствии в аналогичных экспериментах авторы [12] указали в качестве давления перехода Xe в „промежуточную“ фазу значение 1.5 GPa при комнатной температуре. Кроме того, в работе [12] были приведены экспериментальные свидетельства в пользу того, что и в Kr имеет место переход ГЦК-„промежуточная“ фаза при давлениях, лежащих фактически между 0.9 и 3.2 GPa.

Для получения уравнения состояния кристалла заданной модификации в пределах ее термодинамической устойчивости мы будем основываться на уравнениях [13], которые позволяют самосогласованным путем определить параметры Фурье-амплитуд функции плотности кристалла в зависимости от давления и температуры. Как и в работе [13], межатомное взаимодействие будем задавать в виде потенциала Леннарда-Джонса

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

где  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  — координаты двух произвольных атомов, а  $w_0$  и  $D$  — параметры потенциала.

Выражение для трансляционно-инвариантной одночастичной корреляционной функции, задающей атомную плотность в произвольной точке  $\mathbf{r}$  кристалла, имеет вид [13]

$$f(\mathbf{r}) = 2 \left( \frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} \sum_{\mathbf{h}} e^{-(\mathbf{r} - \mathbf{h}D/\sigma)^2 2\pi^2 \sigma^2 / (\beta D^2)}. \quad (2)$$

Здесь параметр  $\sigma$  определяет величину  $\sqrt{2}D/\sigma$  — длину ребра куба Бравэ в ГЦК-решетке; кроме того, введены безразмерные векторы  $\mathbf{h}$  ГЦК-решетки, а параметр  $\beta$ , как это следует из гауссова характера членов суммы

в (2), связан с величиной  $\beta D^2/(2\pi^2\sigma^2)$  — среднеквадратичным смещением атомов кристалла из их положений равновесия за счет тепловых колебаний.

Как было показано в [13], для последовательного самосогласованного анализа равновесных свойств кристалла достаточно задать трансляционно-инвариантную двухчастичную корреляционную функцию в виде

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(\mathbf{r})f(\mathbf{r}')B(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3)$$

и использовать следующее явное выражение для „огibaющей“ функции [13]:

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

где параметр  $Y$  (так же как и параметры  $\beta$  и  $\sigma$ ) является функцией давления  $p$  и температуры  $T$ .

Зная зависимости параметров  $\beta$ ,  $\sigma$  и  $Y$  от  $p$  и  $T$ , можно вычислить равновесные характеристики кристалла, такие как коэффициент теплового расширения и изотермическая сжимаемость, или изотермический модуль всестороннего сжатия кристалла

$$K_T = n \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_T. \quad (5)$$

Выражение фигурирующей в (5) атомной плотности ГЦК-кристалла через введенный выше параметр  $\sigma$  имеет вид

$$n = \frac{\sqrt{2}\sigma^3}{D^3}. \quad (6)$$

Теперь, следуя работе [13] и вводя безразмерные температуру  $T^* = T/W_0$ , плотность  $n^* = nD^3 = \sqrt{2}\sigma^3$  и давление  $p^* = pD^3/w_0$ , выпишем уравнения, которые позволяют численным путем найти интересующие нас параметры  $\beta$ ,  $\sigma$  и  $Y$  в зависимости от  $T^*$  и  $p^*$

$$\begin{aligned} T^* - \frac{8\pi^{5/2}\sigma^3}{3\beta^{3/2}} \int_0^\infty d\xi \xi^3 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} B(\xi) e^{-\pi^2\sigma^2\xi^2/\beta} \\ - \frac{\sqrt{\beta}}{3\pi^{3/2}} \sum_{\hat{h} \neq 0} \frac{1}{\hat{h}} \int_{-\infty}^\infty d\xi \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} B(\xi) \\ \times \left[ 1 - \frac{2\pi^2\sigma}{\beta} \xi(\hat{h} - \sigma\xi) \right] e^{-\pi^2(\hat{h} - \sigma\xi)^2/\beta} = 0, \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T^* \left( \frac{\partial n^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} - \frac{4\pi^{5/2}\sigma^3}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty d\xi \xi^2 B(\xi) e^{-\pi^2\sigma^2\xi^2/\beta} \\ - \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \sigma^2 \sum_{\hat{h} \neq 0} \frac{1}{\hat{h}} \int_{-\infty}^\infty d\xi \xi [B(\xi) - 1] e^{-\pi^2(\hat{h} - \sigma\xi)^2/\beta} = 0, \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p^* = \sqrt{2}\sigma^3 T^* - \frac{8\sqrt{2}\pi^{5/2}\sigma^6}{3\beta^{3/2}} \int_0^\infty d\xi \xi^3 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} B(\xi) e^{-\pi^2\sigma^2\xi^2/\beta} \\ - \frac{2\sqrt{2}\pi\sigma^5}{3\sqrt{\beta}} \sum_{\hat{h} \neq 0} \frac{1}{\hat{h}} \int_{-\infty}^\infty d\xi \xi^2 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} B(\xi) e^{-\pi^2(\hat{h} - \sigma\xi)^2/\beta}. \quad (9) \end{aligned}$$

В уравнениях (7)–(9) мы использовали безразмерный потенциал Леннарда–Джонса  $\hat{W}(\xi) = W(\xi)/(4w_0)$  и „огibaющую“ функцию  $B(\xi)$  в зависимости от безразмерной переменной  $\xi$ , а также формальную инвариантность  $\hat{W}(\xi)$  и  $B(\xi)$  относительно замены  $\xi \rightarrow -\xi$ .

Хотя уравнения (7)–(9) не содержат квантовых эффектов, полезно проанализировать их в пределе низких температур (следует заметить, что с помощью потенциала Леннарда–Джонса в этом пределе удастся получить достаточно надежные численные значения упругих характеристик кристалла [17]). В этом случае достаточно найти главные члены разложения правой части уравнения (9) по  $T^*$  и  $\beta$  (как мы увидим далее,  $\beta \sim T^*$  при  $T^* \rightarrow 0$ ; см. также [13]). В результате получим уравнение состояния кристалла [13]

$$p^* = n^* T^* - 2n^{*3} \left[ A_6 - n^{*2} A_{12} + \frac{3\beta}{2\pi^2} (5A_8 - 22n^{*2} A_{14}) \right], \quad (10)$$

где

$$\beta = \frac{T^* \pi^2}{n^{*2} (11n^{*2} A_{14} - 5A_8)}, \quad (11)$$

а  $A_m = \sum_{\hat{h} \neq 0} \hat{h}^{-m}$  — известные [17] решеточные суммы; для интересующего нас ГЦК-кристалла  $A_6 = 14.45$ ,  $A_{12} = 12.13$ ,  $A_8 = 12.80$  и  $A_{14} = 12.06$ .

Вводя для удобства безразмерный модуль всестороннего сжатия  $K_{T^*}^* = n^* (\partial p^* / \partial n^*)_{T^*}$  и полагая в уравнении (9)  $T^* = 0$  и  $\beta = 0$ , находим следующее выражение:

$$K_{T^*=0}^* = n^* \left( \frac{\partial p^*}{\partial n^*} \right)_{T^*=0} = 2n^{*3} (-3A_6 + 5n^{*2} A_{12}). \quad (12)$$

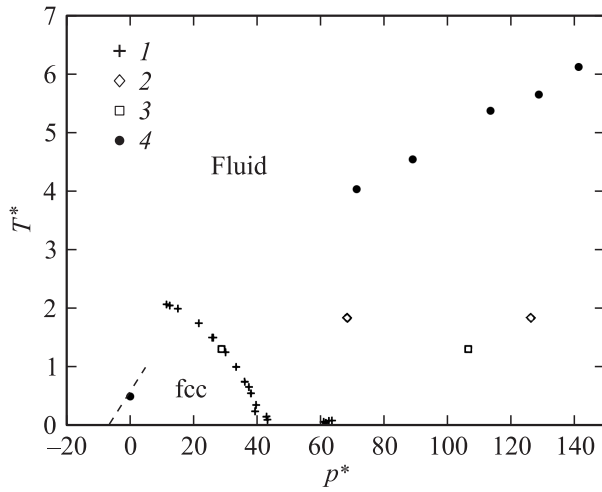
Прежде всего из этого уравнения с учетом (10) видно, что при  $p^* \rightarrow 0$  безразмерный упругий модуль

$$K_{T^*=0}^*(p^*) = K_{T^*=0}^*(0) + 8p^*, \quad (13)$$

где  $K_{T^*=0}^*(0) = 4A_6^{5/2}/A_{12}^{3/2} = 75.152$  — его значение для свободного ГЦК-кристалла при  $T^* = 0$ . С другой стороны, при  $p^* \rightarrow \infty$  из (9) и (10) следует зависимость

$$K_{T^*=0}^*(p^*) = 5p^*, \quad (14)$$

что отражает сугубо нелинейный характер уравнения состояния (10).



**Рис. 1.** Рассчитанная по уравнениям (7)–(9) граница области устойчивости ГЦК-фазы ван-дер-ваальсова кристалла (1). 2, 3 — результаты экспериментов [6,12] для Kr и Xe соответственно в пределах мартенситной фазы, 4 — экспериментальная [11] линия плавления Ar. Штриховой прямой показана рассчитанная линия „холодного“ плавления.

Наконец, уравнение (12) имеет своеобразную „точку окончания“:  $K_{T^*=0}(p_{\min}^*) = 0$  при

$$p_{\min}^* = -4 \left( \frac{3}{A_{12}} \right)^{3/2} \left( \frac{A_6}{5} \right)^{5/2} = -6.985,$$

$$n_{\min}^* = \sqrt{\frac{3A_6}{5A_{12}}} = 0.845, \quad (15)$$

где через  $p_{\min}^*$  и  $n_{\min}^*$  обозначены минимально допустимые безразмерные давление и плотность, при которых состояние ГЦК-кристалла формально еще согласуется с фундаментальным термодинамическим неравенством  $K_T \geq 0$  [18]. В окрестности „точки окончания“ упругий модуль ГЦК-кристалла возрастает по закону  $K_{T^*=0}(p^*) = 14.476 \sqrt{p^* - p_{\min}^*}$ . Как показывает элементарный анализ уравнения (12) (см. также (13)), при всех  $p^* > p_{\min}^*$  наш классический ГЦК-кристалл формально устойчив в пределе  $T^* = 0$  (полезно отметить, что равновесное значение безразмерной плотности свободного ГЦК-кристалла при  $T^* = 0$  составляет  $\approx 1.09$  [13]).

Вычисленное значение  $p_{\min}^*$ , по сути, соответствует тому отрицательному давлению, при котором осуществляется сценарий [19,20] так называемого „холодного“ плавления. В применении к кристаллическому аргону это минимально допустимое (отрицательное) давление составляет  $\approx -0.3$  GPa, что вполне коррелирует с соответствующей величиной  $\approx -0.21$  GPa [19,20].

Представляет интерес также вопрос о форме линии неустойчивости (или линии спинодали, на которой  $K_T = 0$ ) на плоскости  $p-T$ . Сразу заметим, что этот вопрос имеет принципиальное значение не только для области  $p > 0$  (см. далее), но и для метастабильной области отрицательных давлений, где в последнее время [2]

появились основания ожидать существенно новых экспериментальных результатов. Исследуем вначале форму линии спинодали при давлениях вблизи  $p_{\min}^*$ , причем теория [13] позволяет определить низкотемпературный участок этой линии в аналитическом виде. Для этого воспользуемся уравнением состояния (10). Представляя безразмерное давление на этом участке в виде

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

и учитывая в уравнении (10) члены не выше линейных по  $T^*$ , находим постоянную  $p'$ , определяющую наклон линии спинодали ГЦК-кристалла в окрестности  $p_{\min}^*$ ,

$$p' = \frac{(77n_{\min}^{*2}A_{14} - 20A_8)n_{\min}^*}{11n_{\min}^{*2}A_{14} - 5A_8} = 11.185. \quad (17)$$

Переходя к размерным единицам, получаем следующие значения этого наклона:  $3.9 \cdot 10^{-3}$  GPa/K (аргон),  $3.2 \cdot 10^{-3}$  GPa/K (криптон) и  $2.5 \cdot 10^{-3}$  GPa/K (ксенон). Заметим, что приведенное в работе [19] (см. также [20]) значение соответствующего наклона линии „холодного“ плавления аргона оказывается  $\approx 2 \cdot 10^{-3}$  GPa/K, что согласуется с нашими вычислениями.

На рис. 1 штриховой прямой изображена следующая из (16) с учетом (15) и (17) линия „холодного“ плавления. На этом же рисунке показаны экспериментальные точки, соответствующие (в безразмерных единицах) линии плавления аргона [11] (смысл остальных символов на рис. 1 обсудим в следующем разделе). Полезно обратить внимание на то, что указанная штриховая рассчитанная линия неустойчивости ГЦК-фазы (линия „холодного“ плавления по терминологии [19,20]) стыкуется с реальной линией плавления ГЦК-кристаллов благородных газов.

### 3. Численный анализ уравнений равновесия и пределы устойчивости ГЦК-фазы кристаллов благородных газов

Как отмечалось во Введении, к настоящему времени получены свидетельства существования Хе (а также Kr) в разных кристаллических модификациях [6,12]. С теоретической точки зрения предсказать тип структуры, в которую переходит при повышении давления ГЦК-кристалл Хе, достаточно сложно. Для этого фактически следовало бы сравнить свободные энергии ГЦК- и (предположительно [6,12]) ГПУ-структур. Однако, как отмечалось во Введении, возможен путь, позволяющий в принципе определить на фазовой диаграмме обсуждаемых кристаллов линию, ограничивающую область устойчивого существования этих кристаллов в виде ГЦК-модификации. При этом явление полиморфизма (или аллотропии применительно к кристаллам элементов) могло бы быть тесно связано с существованием подобной линии, а ввиду чрезвычайной численной

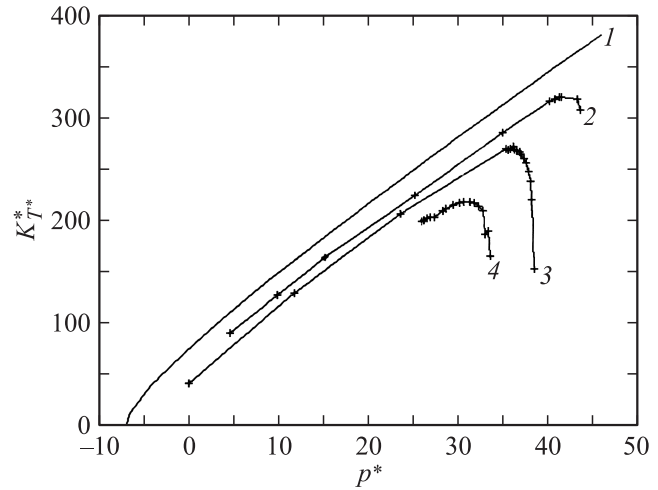
близости свободных энергий ГЦК- и ГПУ-модификаций кристаллов благородных газов [9] в экспериментах [6,12] и проявляется „промежуточная“ (с признаками ГЦК- и ГПУ-составляющих) мартенситная фаза.

Прежде чем приводить результаты численного анализа наших уравнений для кристаллов благородных газов при различных давлениях, заметим, что можно ожидать качественного сходства этих результатов с теми, что имеют место для кристаллов других элементов, например  $\text{Bi}$  и  $\text{Ga}$  [3,4]. Так, характерной особенностью фазовой диаграммы кристаллического висмута является то, что среди линий, разделяющих различные кристаллические модификации, имеются такие, которые соответствуют падающей зависимости температуры от давления [3,4].

В предыдущем разделе мы убедились в том, что в пределе  $T^* = 0$  классический ван-дер-ваальсов кристалл устойчив при любых давлениях  $p^* > p_{\min}^*$ . Подобная ситуация, однако, уже не имеет места при конечных температурах — достаточно сказать, что тепловые колебания теперь могут приводить к фазовым трансформациям кристалла. (Еще раз напомним, что в нашем рассмотрении мы везде используем уравнения классической статистической физики, поэтому обсуждаемый предел  $T^* = 0$  следует рассматривать лишь формально; см. далее).

С целью установления пределов существования решений уравнений (7)–(9), описывающих ГЦК-фазу ван-дер-ваальсовых кристаллов, численным путем (по схеме, изложенной в [13]) были найдены значения  $\beta$ ,  $\sigma$  и  $Y$  при температурах  $T^* = 0.05, 0.065, 0.075, 0.08, 0.1, 0.15, 0.25, 0.35, 0.55, 0.65, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.05, 2.06$  и различных давлениях. Так, к примеру, при  $T^* = 0.55$  рассчитанный изотермический модуль всестороннего сжатия  $K_{T^*}^*$  (см. (5)) вначале с ростом давления демонстрировал естественный рост (рис. 2). Однако при  $p^* \approx 36$  расчетное значение  $K_{T^*}^*$  достигало максимума, а при дальнейшем росте  $p^*$  расчет приводил к резкому падению  $K_{T^*}^*$ . Особенностью этого падающего участка  $K_{T^*}^*$  являлось то, что численная сходимость результатов для  $\beta, \sigma$  и  $Y$  резко ухудшилась, так что при  $p^* \approx 38.5$  применявшаяся итерационная процедура поиска решения вообще не срабатывала.

То значение давления, при котором указанная итерационная процедура при заданной температуре расходится, и можно было бы принять за „точку окончания“ ГЦК-фазы. Хотя даже на падающем участке зависимости  $K_{T^*}^*(p^*)$  фундаментальное термодинамическое неравенство  $K_{T^*}^* > 0$  все еще соблюдается, уже само наличие максимума  $K_{T^*}^*$  при определенном давлении ( $p^* \approx 36$  при  $T^* = 0.55$ , рис. 2) наводит на мысль о том, что подобный падающий участок  $K_{T^*}^*(p^*)$  является предвестником точки неустойчивости. По этой причине мы принимаем геометрическое место точек максимума  $K_{T^*}^*$  за линию, определяющую границу устойчивости данной кристаллической модификации на фазовой  $p$ – $T$ -диаграмме. Эти точки выражены символами  $I$  на рис. 1;



**Рис. 2.** Рассчитанные значения безразмерного модуля всестороннего сжатия ГЦК-кристалла при различных безразмерных температурах  $T^*$ .  $T^*$ : 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.55, 4 — 1.

на этом же рисунке показаны экспериментальные [11] температуры плавления кристаллического  $\text{Ag}$  при разных давлениях (символы 4).

Заметим, что рассчитанная нами линия, определяющая границу устойчивости ГЦК-фазы ван-дер-ваальсова кристалла, резко меняет свой характер вблизи температуры  $T^* \approx 0.25$ . В работе одного из авторов [13] при обсуждении области применимости классических уравнений статистической теории кристаллов было отмечено, что как раз значение  $T^* \approx 0.25$  соответствует той безразмерной температуре (в качестве последней принято считать  $\Theta_D/(4w_0)$  [18], где  $\Theta_D$  — дебаевская температура кристалла; для аргона  $\Theta_D = 85 \text{ K}$  [17]), при которой происходит переход от классического к квантовому описанию. Поэтому низкотемпературная (при  $T^* < 0.25$ ) часть границы устойчивости, рассчитанной в рамках классической теории, не должна использоваться для количественного сравнения с экспериментальными данными. Однако с формальной точки зрения рассчитанный ход этой линии при  $T^* \rightarrow 0$  согласуется с тем, что при  $T^* = 0$  состояние классического кристалла устойчиво при любых больших давлениях (см. выше).

## 4. Обсуждение результатов

В предыдущем разделе мы привели численные результаты, свидетельствующие о том, что в рамках статистической теории кристаллов [13] удастся рассчитать границы термодинамической устойчивости исходной (в рассматриваемом случае ГЦК) модификации ван-дер-ваальсова кристалла. Вывод о существовании линии абсолютной термодинамической неустойчивости этой модификации фактически означает, что еще в области ее устойчивости будет возможен равновесный переход в другую (предположительно ГПУ, согласно экспери-

ментам [6,12]) кристаллическую модификацию. Можно ожидать, что реальная линия равновесия, на которой становятся одинаковыми свободные энергии обеих фаз, будет проходить достаточно близко к рассчитанной линии неустойчивости. Действительно, нанесенные на рис. 1 экспериментальные точки [6,12] (символы 2 и 3 для Kг и Хе соответственно) получены в пределах упомянутой выше мартенситной фазы, причем эти (и другие, приведенные в [6,12]) точки лежат „правее“ рассчитанной нами линии неустойчивости.

Представляется поучительным сравнить вычисленный нами наклон линии неустойчивости ГЦК-фазы ван-дер-ваальсова кристалла с известными из экспериментов наклонами линий межфазного равновесия кристаллов реальных элементов. Так, согласно [3,4], эффективный наклон линии, разделяющей фазы Vi I и Vi III (или Vi II и Vi III), составляет  $\approx 400$  K/GPa. С другой стороны, оценка эффективного наклона рассчитанной нами линии абсолютной неустойчивости ГЦК-фазы ван-дер-ваальсова кристалла дает величину  $\approx 0.09$  в безразмерных единицах. Переходя к размерным единицам, получаем  $\approx 250$  K/GPa для Ag,  $\approx 300$  K/GPa для Kг и  $\approx 400$  K/GPa для Хе, что даже по числам весьма близко к наклону упомянутой линии полиморфного перехода в реальном висмуте [3,4].

В свете полученных результатов полезно упомянуть давнюю теоретическую работу [9], в которой с помощью ячеечной модели была предсказана форма линии, определяющей границу между ГПУ- и ГЦК-фазами на  $T-p$ -диаграмме состояния He<sup>4</sup> (в кристалле He<sup>4</sup> при низких давлениях реализуется ГПУ-фаза [8,9]). Существенно, что более поздние расчеты [10] подтвердили такую форму линии ГПУ–ГЦК-перехода в He<sup>4</sup> в области давлений вплоть до  $\approx 1.8$  GPa. Важно отметить, что ход этой линии качественно согласуется с рассчитанной нами линией абсолютной неустойчивости классических кристаллов благородных газов (рис. 1), причем значению  $p^* \approx 40$  на рис. 1 соответствуют размерные давления:  $\approx 1.69$  GPa для Ag,  $\approx 1.87$  GPa для Kг и  $\approx 2.06$  GPa для Хе.

Заметим, что рассчитанные нами граница области равновесия ГЦК-фазы (точки 1 на рис. 1) и линия „холодного“ плавления (штриховая линия на рис. 1) на самом деле, очевидно, представляют собой единую кривую спинодали, на которой формально нарушается условие положительности  $K_T$ .

## 5. Заключение

Сформулируем кратко полученные в настоящей работе результаты. В рамках подхода, основанного на предложенных в [13] уравнениях статической теории кристаллов, впервые дан последовательный количественный анализ границ термодинамической устойчивости исходной (реализующейся при низких давлениях) ГЦК-модификации ван-дер-ваальсовых кристаллов. Предсказанная линия абсолютной термодинамической неустой-

чивости этой фазы может иметь непосредственное отношение к явлению полиморфного превращения, признаки которого недавно зафиксированы в экспериментах [6,12] для кристаллов Kг и Хе (см. также работы [21,22] для кристаллов He). Анализ экспериментальных данных [6,12] показывает, что все точки, соответствующие наблюдавшейся в Kг и Хе мартенситной фазе, находятся за пределами предсказанной нами границы устойчивости ГЦК-модификации (рис. 1).

Предложенная теория позволяет также сделать вполне определенные количественные выводы, касающиеся проблемы так называемого „холодного“ (при отрицательных давлениях) плавления, которая в последнее время стала доступной для экспериментальной проверки [2,19,20]. При этом наши результаты не только коррелируют с приведенными в [2,19,20] оценками, но могут рассматриваться как основа для последовательной количественной интерпретации термодинамических характеристик метастабильных фаз.

Наконец, заметим, что современное состояние экспериментальных исследований явления полиморфизма (аллотропии) кристаллов благородных газов все еще характеризуется значительной неопределенностью. Представляется поэтому, что изложенные в настоящей работе теоретические результаты могут оказаться полезными для целенаправленных (в конкретной области давлений и температур) экспериментальных исследований фазовых превращений в твердых телах. Не исключено, что в тройной точке ГЦК–ГПУ–жидкость для сред из благородных газов будет наблюдаться особенность на линии плавления (как например в случае полиморфных переходов в Vi [4]).

Подчеркнем в заключение, что предсказанная нами граница устойчивости ГЦК-фазы (точки 1 на рис. 1) получена для сугубо равновесной ситуации. Поэтому для корректного сравнения с теорией в эксперименте должны быть в максимальной степени соблюдены условия равновесия (тогда как сам факт существования мартенситной фазы Хе [6], скорее всего, обусловлен неравновесными явлениями).

## Список литературы

- [1] Современная кристаллография. В 4 т. / Под ред. Б.К. Вайнштейна. Наука, М. (1980).
- [2] ГИ. Канель, В.Е. Фортон, С.В. Разоренов. УФН **177**, 809 (2007).
- [3] Физическая энциклопедия / Под ред. А.М. Прохорова. Сов. энциклопедия, М. (1988). Т. 1. С. 548.
- [4] В.В. Евдокимова. УФН **88**, 93 (1966).
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [6] H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. MacMahan, M. Nicol, S. Charlson. Phys. Rev. Lett. **86**, 4552 (2001).
- [7] H. Cynn, C.S. Yoo, E. Kim, M. Nicol. Phys. Rev. Lett. **96**, 035 504 (2006).
- [8] H.K. Mao, R.J. Hemley, Y. Wu, A.P. Jephcoat, L.W. Finger, C.S. Zha, W.A. Bassett. Phys. Rev. Lett. **60**, 2649 (1988).

- [9] B.L. Holian, W.D. Gwinn, A.C. Luntz, B.J. Alder. *J. Chem. Phys.* **59**, 5444 (1973).
- [10] P. Loubeyre. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1857 (1987).
- [11] R. Boehler, M. Ross, P. Söderlind, D.B. Boercker. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5731 (2001).
- [12] D. Errandonea, B. Schwager, R. Boehler, M. Ross. *Phys. Rev. B* **65**, 214 110 (2002).
- [13] V.N. Bondarev. *Phys. Rev. E* **71**, 051 102 (2005).
- [14] А. Уббеллоде. Плавление и кристаллическая структура. Мир, М. (1969). 420 с. [A.R. Ubbelohde. *Melting and crystal structure*. Clarendon Press, Oxford (1965)].
- [15] В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич. *ФТТ* **49**, 131 (2007).
- [16] В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич. *ФТТ* **50**, 1281 (2008).
- [17] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Пер. с англ. Мир, М. (1979). Т. 2. [N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, N.Y.–Chicago–San-Francisco (1976)].
- [18] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987). 248 с.
- [19] В.П. Скрипов. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения *10*, 23 (2002).
- [20] И.Л. Иосилевский, А.Ю. Чигвинцев. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Приложение к спецвыпуску *10*, 128 (2002).
- [21] W.L. Vos, M.G.E. van Hinsberg, J.A. Schouten. *Phys. Rev. B* **42**, 6106 (1990).
- [22] P. Loubeyre, R. LeToullec, J.P. Pinceaux, H.K. Mao, J. Hu, R.J. Hemley. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2272 (1993).