

РУБИНОВАЯ ШКАЛА ДАВЛЕНИЙ И АЛЬТЕРНАТИВЫ

*Дорогокупец П.И., **Oganov A.R.

*Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, dor@crust.irk.ru

**ETH Hoenggerberg, Zurich, Switzerland, a.ogonov@mat.ethz.ch

Рубиновая шкала давлений, в которой давление измеряется по сдвигу R_1 линии люминесценции рубина, является одним из наиболее распространенных стандартов давления в экспериментах с алмазными наковальнями на комнатной изотерме в мегабарном диапазоне давлений. Обзор методов калибровки этой шкалы можно найти в [1-3]. Наиболее известная и используемая шкала Мао и др. [4] имеет вид:

$$P = \frac{A}{B} [(1 + \Delta\lambda/\lambda_0)^B - 1], \quad (1)$$

где $A = \lambda(dP/d\lambda) = 1904$ GPa, $B = 7.665$, $\lambda_0 = 694.24$ nm.

Александров и др. [5] предложили калибровочную зависимость в виде:

$$P = A(\Delta\lambda/\lambda_0) \left(1 + \frac{B}{2} \Delta\lambda/\lambda_0\right), \quad (2)$$

где $A = 1892 \pm 13$ GPa и $B = 12.8$, которая значительно отличается от (1).

Трехпараметрическая шкала Хольцапфеля [2] имеет форму:

$$P = \frac{A}{B+C} \left[\exp\left(\frac{B+C}{C} \left(1 - (\lambda/\lambda_0)^{-C}\right)\right) - 1 \right], \quad (3)$$

где $A = 1820$ GPa, $B = 14$, $C = 7.3$, которая также отличается от (1).

Результаты исследований последних лет однозначно показывают, что рубиновая шкала [4] нуждается в серьезной корректировке. Однако остались противоречия между рубиновой шкалой, полученной по алмазу [5, 6], и по уравнениям состояния металлов [3, 7-9], а также по алмазу и танталу [2].

Революционным исследованием для калибровки рубиновой шкалы давлений является работа [7], в которой в гелиевой среде в алмазных наковальнях изучены PV соотношения на комнатной изотерме для Al, Au, Cu, Pt, Ta и W до 150 GPa. Для построения широкодиапазонных уравнений состояния этих металлов представим свободную энергию Гельмгольца в виде суммы разных вкладов, один из которых зависит только от объема, а остальные – от температуры и объема (см. [3]).

$$F = U_0 + E(V) + F_{th}(V, T) + F_{anh}(V, T) + F_{el}(V, T) + F_{def}(V, T), \quad (4)$$

где U_0 – уровень отсчета энергии, который вводим для получения справочных значений $\Delta H_{f,298}$ и $\Delta G_{f,298}$ при стандартных условиях, $E(V)$ – потенциальная (холодная) часть свободной энергии на отсчетной изотерме, которая зависит только от объема V , $F_{th}(V, T)$ – тепловая часть свободной энергии Гельмгольца, которая зависит от объема и температуры, $F_{anh}(V, T)$, $F_{el}(V, T)$, $F_{def}(V, T)$, – вклады внутренней ангармоничности, электронной составляющей и тепловых дефектов в свободную энергию, которые зависят от V и T .

Холодную энергию и давление определим из уравнения [10]:

$$P(V) = -\partial E / \partial V = 3K_0 y^{-2} (1 - y) \exp[(1 - y)\eta], \quad (5)$$

где $y = x^{1/3}$ and $\eta = 1.5(K' - 1)$.

Тепловая часть свободной энергии Гельмгольца представлена в виде:

$$F_{th} = \sum_i m_{Bi} R \left[\frac{(d_i - 1)}{2d_i} \Theta_{Bi} - T \ln(1 + b_i) \right] + \sum_j m_{Ej} R \left[\frac{\Theta_{Ej}}{2} + T \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{Ej}}{T}\right)\right) \right], \quad (6)$$

где Θ_{Bi} – характеристическая температура Бозе-Эйнштейна, Θ_{Ej} – температура Эйнштейна, d – степенной параметр, регулирующий поведение теплоемкости вблизи 0 К, $b = 1/[\exp(g) - 1]$, $g = d \ln[1 + \Theta_{Bi}/(Td)]$, m_{Bi} и m_{Ej} – степени свободы, причем их сумма должна быть равной $3n$, где n равно числу атомов в ячейке.

Объемная зависимость характеристических температур от объема принята в виде [11]:

$$\Theta = \Theta_0 x^{-\gamma_\infty} \exp[(\gamma_0 - \gamma_\infty)(1 - x^\beta) / \beta], \quad (7)$$

где γ_∞ и β – произвольные параметры. Параметр γ_∞ имеет смысл параметра Грюнайзена при бесконечном сжатии, т.е. при $x=V/V_0=0$.

Для учета ангармоничности будем использовать формулировку [12]:

$$F_{anh} = 3nR \frac{ax^m}{6} \left[\left(\frac{1}{2} \Theta + \frac{\Theta}{e^{\Theta/T} - 1} \right)^2 + 2 \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} \times T^2 \right]. \quad (8)$$

Электронная составляющая свободной энергии Гельмгольца принята в виде:

$$F_{el}(V, T) = -\frac{3}{2} nR e x^g T^2. \quad (9)$$

где $g=2/3$.

Вклад тепловых дефектов при высоких температурах принят в виде:

$$F_{def}(V, T) = -\frac{3}{2} nR T \exp(Sx^f - Hx^h / T), \quad (10)$$

где S, H, f, h подгоночные параметры.

Дифференцируя (4) с учетом (5–10) по температуре при постоянном объеме и по объему при постоянной температуре находим все необходимые термодинамические функции. Полученное уравнение состояния позволяет проводить как одновременную обработку всех доступных измерений теплоемкости, коэффициента термического расширения, объема и адиабатического модуля сжатия при нулевом давлении, статических измерений объема на комнатной изотерме и повышенных температурах, а также ударных данных, так и рассчитать любые термодинамические функции в зависимости от T и P или от T и V .

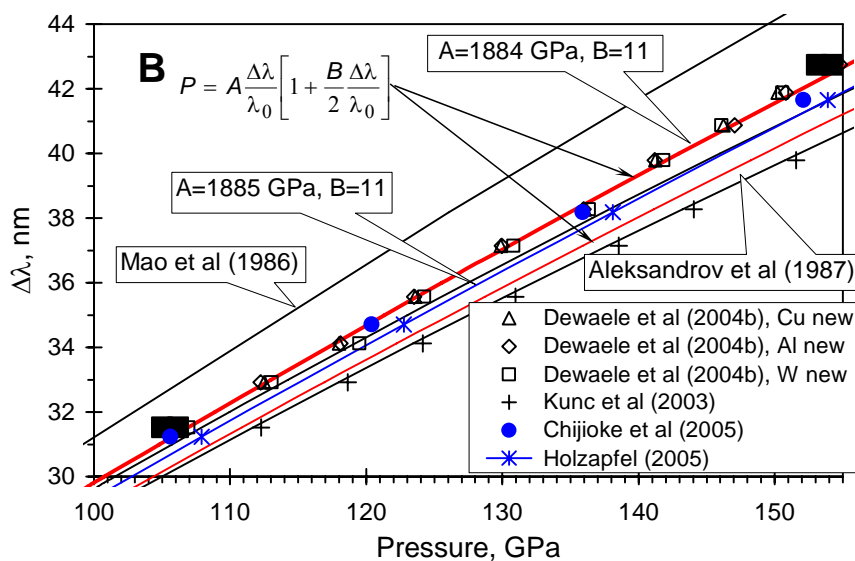


Рис. 1. Сравнение различных шкал давления для области 100–160 GPa. Черные линии рассчитаны с использованием функциональной формы (1), красные – (2). Черные прямоугольники показывают разброс шкал [2, 3, 7].

Для перекалибровки рубиновой шкалы давлений были использованы данные из работы [7]. Мы построили полуэмпирические уравнения состояния Al, Au, Cu, Pt, Ta, and W для интервала температур 10–15 К до температуры плавления и до сжатия $x=V/V_0$ 0.5–0.6 по экспериментальным измерениям теплоемкости, коэффициента термического расширения, адиабатического модуля сжатия при нулевом давлении, а также по ударным данным из [13] (подгоночные параметры приведены в Табл. 1). Сравнив рассчитанные комнатные изотермы

этих металлов с данными [7], где давление определялось по шкале (1), мы получили различие до 12 GPa при давлении 150 GPa. Далее, изменяя рубиновую шкалу (1) и вновь проверяя уравнения состояния металлов, мы получили рубиновую шкалу в виде

$$P = 1884 \times (\Delta\lambda / \lambda_0) \times \left(1 + \frac{11}{2} \Delta\lambda / \lambda_0 \right). \quad (11)$$

Таблица 1. Подгоночные параметры уравнений состояния металлов.

Параметр	Al	Au	Cu	Pt	Ta	W
V_0, cm^3	9.999	10.215	7.113	9.091	10.851	9.545
K_0, GPa	72.91	166.70	133.41	277.50	191.26	306.00
dK/dP	4.63	6.15	5.37	5.25	3.82	4.17
Θ_{B1}, K	237.58	95.73	123.75	70.44	68.69	179.25
d_{B1}	5.675	8.290	3.776	14.110	8.326	13.240
m_{B1}	0.387	0.681	0.115	0.133	0.125	0.473
Θ_{B2}, K	260.77	106.42	175.40	93.73	100.28	170.45
d_{B2}	4.921	3.239	10.372	6.052	11.141	3.280
m_{B2}	0.548	0.417	0.711	0.245	0.204	0.166
Θ_{E1}, K	232.91	170.58	187.41	237.03	129.09	288.91
m_{E1}	1.001	1.063	0.756	1.142	1.001	1.199
Θ_{E2}, K	354.75	105.18	286.92	141.16	206.82	211.57
m_{E2}	1.064	0.839	1.418	1.480	1.670	1.161
γ_0	2.202	2.960	1.974	2.932	1.678	1.539
γ_∞	0.756	0.978	1.554	0.968	1.236	0.695
β	2.599	2.590	4.647	4.800	6.247	3.705
$a, \text{K}^{-1} \cdot \text{E}6$	4.98	22.34	3.50	97.85	23.72	-39.7
m	3.132	3.450	3.465	3.848	3.351	2.675
$e, \text{K}^{-1} \cdot \text{E}6$	54.1	15.20	27.698	208.6	123.9	40.4
H, K	6879	11691	11687	16321	38296	14714
S	0.730	1.067	1.407	0.661	4.090	0.672

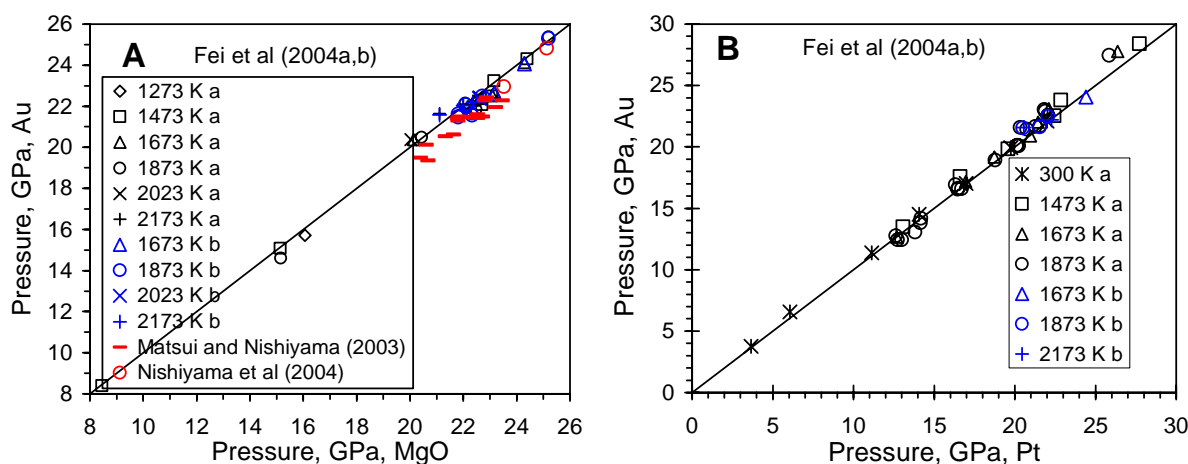


Рис. 2. Сравнение давлений, рассчитанных по предложенным уравнениям состояния. А. Сравнение шкал давлений по MgO и Au используя измерения [16, 17] при разных температурах, и измерения [14, 15] при 1873 К. В. Сравнение шкал давлений по Pt и Au используя измерения [16, 17] при разных температурах.

Сравнение опубликованных рубиновых шкал давления показано на Рис. 1. Полученные уравнения состояния Al, Au, Cu, Pt, Ta and W согласуются между собой и новой рубиновой шкалой не только на комнатной изотерме. Они вполне корректно описывают экспериментальные измерения теплоемкости, коэффициента термического расширения и адиабатического модуля при нулевом давлении в широком диапазоне температур. Следовательно, можно ожидать, что полученные уравнения состояния будут корректны при повышенных температурах и давлениях. Взаимную согласованность предлагаемых уравнений состояния можно проверить не только на комнатной изотерме, но и при повышенных температурах на примере *PVT* измерений параметров ячейки MgO, Pt, Au в работах [14–17]. Используя измеренные параметры ячейки мы рассчитали давление для этих веществ при разных температурах. На Рис. 2 проведено сопоставление шкал давлений по MgO и Au (A), Pt и Au (B). Значения температур с символом “a” соответствуют работе [16], с символом “b” [17].

Итак, мы получили внутренне согласованные полуэмпирические уравнения состояния Al, Au, Cu, Pt, Ta and W в широкой области температур и давлений на основании одновременного анализа термохимических, ультразвуковых и ударных данных. Сравнение рассчитанных комнатных изотерм этих металлов со статическими *VP* измерениями [7] дало основание пересмотреть калибровку рубиновой шкалы давлений [4]. Предложенная рубиновая шкала давлений имеет простую функциональную форму, предложенную в работе [5], которая аппроксимирует полученную зависимость $P(\lambda)$ одним уравнением в отличие от функциональной формы [4]. Перекрестный анализ по независимым данным [14–17] подтверждает полученные уравнения состояния Al, Au, Cu, Pt, Ta, W.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, 05-05-64091.

Литература

- [1] Jayaraman, A., 1986. *Rev. Sci. Instrum.*, 57, 1013.
- [2] Holzapfel, W.B. 2003. *J. Appl. Phys.*, 93, 1813. Holzapfel, W.B., 2005. *High Pressure Research*, 25(2).
- [3] Dorogokupets, P.I., Oganov, A.R., 2003. *Doklady Earth Sciences*, 391A, 854–857.
- [4] Mao, H.-K., Xu, J. P., Bell, P., 1986. *J. Geophys. Res.*, 91, 4673.
- [5] Aleksandrov, I. V. , Goncharov, A. F. , Zisman, A. N., Stishov, S. M., 1987. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 93, 680–691. (*Sov. Phys. JETP*, 66, 384–390).
- [6] Kunc, K., Loa, I., Syassen, K., 2003. *Phys. Rev. B*, 68, 094107.
- [7] Dewaele, A., Loubeyre, P., Mezouar, M., 2004b. *Phys. Rev. B*, 70, 094112.
- [8] Chijioke, A.D., Nellis, W.J., Soldatov, A., Silvera, I.F., 2005. Third Meeting of the Study of Matter at Extreme Conditions (SMEC) 17-21 April of 2005. Available from: www.cesmec.fiu.edu/SMEC2005
- [9] Greeff, X.W., Boettger, J.C., Graf, M.J., Johnson, J.D., 2005. Third Meeting of the Study of Matter at Extreme Conditions (SMEC) 17-21 April of 2005. Available from: www.cesmec.fiu.edu/SMEC2005
- [10] Vinet, P., Ferrante, J., Rose, J., Smith, J., 1987. *J. Geophys. Res.*, 92, 9319.
- [11] Al'tshuler, L.V., Brusnikin, S.E., Kuz'menkov, E.A., 1987. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, 28, 129–141.
- [12] Oganov, A.R., Dorogokupets, P.I., 2004. *J. Phys: Condens. Matter*, 16, 1351.
- [13] Khishchenko, K.V., Levashov, P.R., Lomonosov, I.V., 2001. *Shock Wave Database*. Available from: <http://teos.ficp.ac.ru/rusbank>.
- [14] Matsui, M., Nishiyama, N., 2002. *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1029/2001GL014161.
- [15] Nishiyama, N., Irifune, T., Inoue, T., Ando, J., Funakoshi, K., 2004. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 143, 185.
- [16] Fei, Y., Li, J., Hirose, K., Minarik, W., Van Orman, J., Sanloup, C., Van Westrenen, W., Komabayashi, T., Funakoshi, K., 2004a. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 143–144, 515.
- [17] Fei, Y., Van Orman, J., Li, J., Van Westrenen, W., Sanloup, C., Minarik, W., Hirose, K., Komabayashi, T., Walter, M., Funakoshi, K., 2004b. *J. Geophys. Res.*, 109, B02305, doi:10.1029/2003JB002562.

