

УДК 536.71

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ Al, Au, Cu, Pt, Ta И W И ПЕРЕСМОТРЕННАЯ РУБИНОВАЯ ШКАЛА ДАВЛЕНИЙ

© 2006 г. П. И. Дорогокупец, А. Р. Оганов

Представлено академиком Ф.А. Летниковым 07.10.2005 г.

Поступило 24.11.2005 г.

Недавно [1–4] была пересмотрена рубиновая шкала давлений, в которой давление в алмазных наковальнях измеряется по сдвигу R_1 -линии люминесценции рубина. Хорошо известная рубиновая шкала [5], откалиброванная по комнатным изотермам Cu и Ag, которые были получены из ударных данных [6], была существенно сдвинута в сторону рубиновой шкалы И.В. Александрова и др. [7], базирующейся на а priori уравнении состояния алмаза. Были предложены различные функциональные зависимости давления от сдвига R_1 -линии люминесценции рубина. Наиболее известная и используемая шкала [5] имеет вид

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

где $A = \lambda(dP/d\lambda) = 1904$ ГПа, $B = 7.665$, $\lambda_0 = 694.24$ нм (см. рис. 1).

И.В. Александров и др. [7] предложили калибровочную зависимость в виде

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

где $A = 1892 \pm 13$ ГПа и $m = 6.4$, которая значительно отличается от (1).

Трехпараметрическая шкала У.Б. Хольцапфеля [1] имеет форму

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

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

К. Кунс и др. [3, 4] настаивают на том, что шкала (2) должна быть записана в форме

$$P = A \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right) \left(1 + \frac{\mu\Delta\lambda}{\lambda} \right), \quad (4)$$

где $A = 1860$ ГПа и $\mu = 7.75$. К. Кунс и др. [3, 4] отмечают, что шкала (4) с параметрами $A = 1820$ ГПа и $\mu = 7.9$ практически совпадает со шкалой (3) до давления 200 ГПа.

Несмотря на то, что в ходе ревизии рубиновой шкалы в [1–4] были использованы разные методические подходы, их результаты очень хорошо согласуются (рис. 1). Нами [2] построены уравнения состояния Cu и Ag для широкой области температур и давлений, согласованные с имеющимися термодимическими, рентгеновскими, ультразвуковыми и современной аппроксимацией ударных данных Н.Н. Калиткина и Л.В. Кузьминой для Cu ($U_S = 3.923 + 1.511U_p$, см. ссылку в [2]). Сопоставление рассчитанных в [2] комнатных изотерм Cu и Ag с комнатными изотермами из [6] показало их различие до 2 ГПа при давлении 70 ГПа, что и вызвало корректировку рубиновой шкалы [5]. В работах [1, 3, 4] показано, что современные рентге-

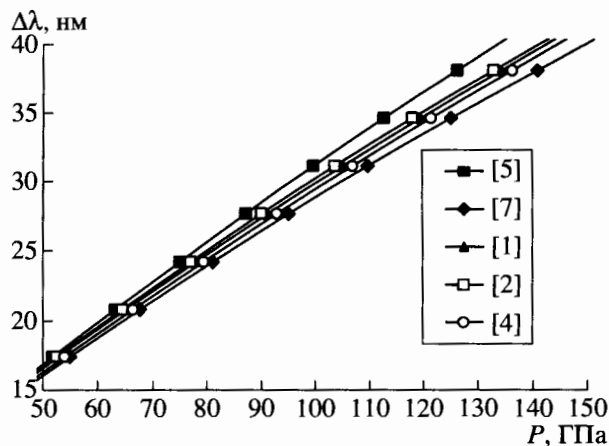


Рис. 1. Различные калибровки рубиновой шкалы давлений. Шкала [2] приведена в форме (1) с параметрами $A = 1871$ ГПа и $B = 10.06$.

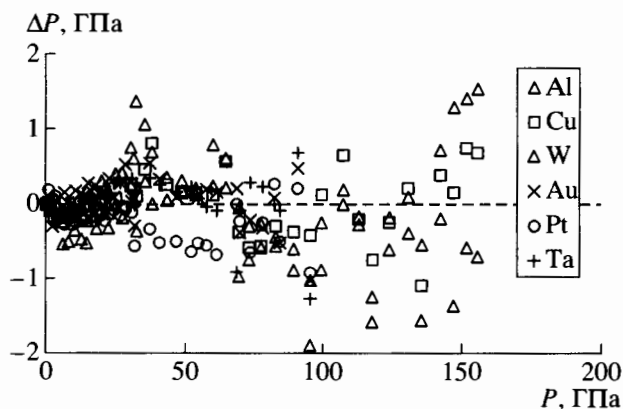


Рис. 2. Сопоставление данных А. Деваль и др. [8], пересчитанных по нашей рубиновой шкале (12), с рассчитанными комнатными изотермами Al, Au, Cu, Pt, Ta и W по данным табл. 1. ΔP обозначает разницу между давлениями по рубиновой шкале и комнатными изотермами металлов.

новские, фононные и теоретические данные для алмаза на комнатной изотерме не согласуются со шкалой [5], что также привело к новым рубиновым шкалам в виде уравнений (3) и (4).

Революционным исследованием для калибровки рубиновой шкалы давлений является работа А. Деваль и др. [8], в которой в гелиевой среде в алмазных наковальнях изучены PV -соотношения на комнатной изотерме для Al, Au, Cu, Pt, Ta и W до 150 ГПа, а давление определялось по рубиновой шкале [5]. Когда А. Деваль и др. [8] сравнили давление по шкале (1) с современными комнатными изотермами этих металлов, редуцированными из ударных данных, то обнаружили расхождение до 9–10 ГПа, что дало им основание предложить рубиновую шкалу в форме уравнения (1) с параметрами $A = 1904$ ГПа и $B = 9.5$, которая очень близка к нашей калибровке [2] (см. рис. 3). Гелиевая среда считается очень близкой к гидростатической, что позволяет избежать стрессовых напряжений в алмазных наковальнях, поэтому можно считать данные [8] близкими к гидростатическому равновесию. Эти определения в сочетании с термохимическими, ультразвуковыми и ударными данными дают возможность построения уравнений состояния этих металлов и еще раз уточнить рубиновую шкалу давлений для квазигидростатических условий.

Представим свободную энергию Гельмгольца в виде суммы разных вкладов, один из которых зависит только от объема, а остальные – от температуры и объема (см. [2, 9]):

$$F = U_0 + E(V) + F_{\text{qh}}(V, T) + F_{\text{anh}}(V, T) + F_{\text{el}}(V, T) + F_{\text{def}}(V, T), \quad (5)$$

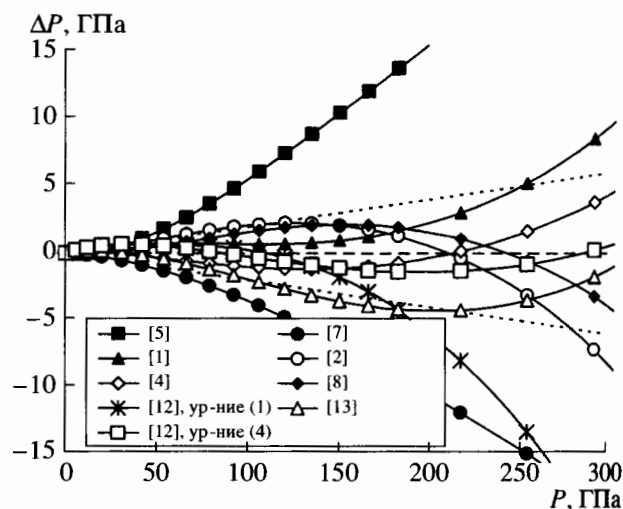


Рис. 3. Различия между опубликованными рубиновыми шкалами давлений, экстраполированными до давления 300 ГПа при заданном значении сдвига линии R_1 рубина. ΔP обозначает разницу между шкалой (12) и остальными. Шкала [12] показана в двух вариантах (см. текст). Пунктирные линии соответствуют расхождению 2%.

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

Холодную энергию и давление определим из хорошо известного уравнения П. Вине и др.:

$$P(V) = -\frac{\partial E}{\partial V} = 3K_0 y^{-2}(1-y) \exp[(1-y)\eta], \quad (6)$$

где $y = x^{1/3}$, $x = V/V_0$, $\eta = 1.5(K' - 1)$, V_0 – объем при отсчетных условиях.

Тепловая часть свободной энергии Гельмгольца представлена в виде

$$F_{\text{qh}} = \sum_1^i m_{Bi} R \left[\frac{d_i - 1}{2d_i} \theta_{Bi} - T \ln(1 + b_i) \right] + \sum_1^j m_{Ej} R \left[\frac{\theta_{Ej}}{2} + T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta_{Ej}}{T} \right) \right) \right], \quad (7)$$

где θ_{Bi} и θ_{Ej} – характеристические температуры, которые зависят от объема, записываемого обычно в безразмерном виде $x = V/V_0$, d – степенной параметр, регулирующий поведение теплоемкости

вблизи 0 К, $b = [\exp(g) - 1]^{-1}$, $g = d \ln[1 + \theta_B/(Td)]$, m_{Ej} и m_{Ej} – степени свободы, причем их сумма должна быть равной $3n$, где n равно числу атомов в химической формуле.

Объемная зависимость характеристических температур от объема принята в виде, предложенном Л.В. Альтшулером и др. (см. ссылку в [9]):

$$\theta = \theta_0 x^{-\gamma_\infty} \exp[(\gamma_0 - \gamma_\infty)(1 - x^\beta)/\beta], \quad (8)$$

где γ_0 – параметр Грюнайзена при стандартных условиях, 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 используем формулировку [10]:

$$F_{\text{anh}} = 3nR \frac{\alpha x^m}{6} \left[\left(\frac{1}{2} \theta + \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1} \right)^2 + 2 \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} T^2 \right]. \quad (9)$$

Электронная составляющая свободной энергии Гельмгольца принята в виде

$$F_{\text{el}} = -\frac{3}{2} n R e x^g T^2, \quad (10)$$

где $g = 2/3$ для Au и Cu (остальные металлы в табл. 1).

Вклад тепловых дефектов при высоких температурах принят в виде

$$F_{\text{def}} = -\frac{3}{2} n R T \exp\left(Sx^f - \frac{Hx^h}{T}\right), \quad (11)$$

где S, H, f, h – подгоночные параметры. Принято, что $f = -1$, $h = -2$ для всех металлов.

Давление на ударной адиабате рассчитано по уравнению

$$P_H = \frac{P(V) - \frac{\gamma}{V}[E(V) - E_0]}{1 - \frac{\gamma(1-x)}{2x}}.$$

Дифференцируя (5) с учетом (6)–(11) 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 . Следует заметить, что при практической реализации уравнений состояния металлов свободная энергия Гельмгольца записана в виде

$$F = U_0 + E(V) + F(V, T) - F(V, T_0),$$

поэтому полученные подгоночные параметры уравнений состояния металлов соответствуют отсчетным условиям $T_0 = 298.15$ К и $P_0 = 1$ бар. Кроме того, не следует забывать, что уравнения (5)–(11) записаны как функции температуры и объема, поэтому для расчета термодинамических функций при заданных T и P необходимо предварительно найти соответствующий объем с учетом этих уравнений.

Далее мы построили полуэмпирические уравнения состояния Al, Au, Cu, Pt, Ta и W для интервала температур 10–15 К до температуры плавления и до сжатия $x = V/V_0$ 0.5–0.6 по опубликованным экспериментальным измерениям теплоемкости, коэффициента термического расширения, адиабатического модуля сжатия при нулевом давлении, а также по ударным данным из [11] (подгоночные параметры приведены в табл. 1). Сравнив рассчитанные комнатные изотермы этих металлов с данными А. Деваль и др. [8] и определив давление по рубиновой шкале (1), мы получили различие до 12 ГПа при давлении 150 ГПа. Для устранения этого расхождения мы перекалибровали рубиновую шкалу (1) и получили следующие подгоночные параметры: $A = 1885$ ГПа и $B = 11$. Однако оказалось, что рубиновая шкала с этими параметрами справедлива только до давления 100 ГПа (см. [9]). Поэтому мы использовали форму (2), предложенную И.В. Александровым и др. [7], и получили новую рубиновую шкалу давлений

$$P = 1884 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \left(1 + \frac{5.5\Delta\lambda}{\lambda_0} \right). \quad (12)$$

Теперь, используя шкалу (12) вместо шкалы (1) для калибровки давления в измерениях А. Деваль и др. [8], получаем прекрасное согласие с комнатными изотермами Al, Au, Cu, Pt, Ta и W, которые можно рассчитать по данным из табл. 1 (рис. 2). Максимальное различие не превышает 2 ГПа во всем диапазоне давлений до 160 ГПа.

Полученные уравнения состояния Al, Au, Cu, Pt, Ta и 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. Взаимная согласованность предлагаемых уравнений состояния проверена при повышенных

Таблица 1. Подгоночные параметры уравнений состояния металлов

Параметр	Al	Au	Cu	Pt	Ta	W
V_0 , см ³	9.999	10.215	7.113	9.091	10.851	9.545
K_0 , ГПа	72.67	166.70	133.41	276.07	191.39	306.00
dK/dP	4.62	6.15	5.37	5.30	3.81	4.17
θ_{B1} , К	245.8	95.7	123.7	95.2	72.6	182.8
d_{B1}	5.575	8.290	3.776	8.199	5.536	13.270
m_{B1}	0.987	0.681	0.115	0.329	0.117	0.513
θ_{B2} , К	–	106.4	175.4	148.4	101.8	172.5
d_{B2}	–	3.239	10.372	4.005	24.513	3.305
m_{B2}	–	0.417	0.711	0.383	0.396	0.174
θ_{E1} , К	240.2	170.6	187.4	214.6	144.0	287.6
m_{E1}	1.000	1.063	0.756	1.211	1.118	1.166
θ_{E2} , К	356.2	105.2	286.9	140.8	214.9	213.8
m_{E2}	1.013	0.839	1.418	1.077	1.369	1.145
γ_0	2.144	2.960	1.974	2.802	1.714	1.553
γ_∞	1.017	0.978	1.554	1.538	1.241	0.694
β	3.942	2.590	4.647	5.550	6.825	3.698
a , К ⁻¹ · 10 ⁶	5.14	22.34	3.50	160.9	61.9	-39.3
m	3.439	3.450	3.465	4.060	4.000	2.671
e , К ⁻¹ · 10 ⁶	54.1	15.20	27.698	260.0	167.0	40.4
g^*	1.8	0.66	0.66	2.4	1.3	0.2
H , К	8679	11690	11690	32572	36278	14714
S	0.998	1.067	1.407	0.631	4.910	0.672

* В.Н. Жиров и В.А. Калинин (см. ссылку в [2]).

температурах путем сравнения перекрестных PVT -измерений параметров ячейки MgO, Pt, Au, Ag (см. [9]). Все это позволяет рекомендовать полученные уравнения состояния металлов для оценки давления и при повышенных температурах. Таблицы с расчетом PVT -соотношений для этих металлов, а также для Ag и MgO, могут быть получены у авторов.

В заключение приведем сравнение современных рубиновых шкал давления (рис. 3). В работе [2] при корректировке рубиновой шкалы давления использовали измерения линий люминесценции рубина и параметров ячейки меди и серебра в аргоновой среде Мао и др. [5]. Термохимические, рентгеновские, ультразвуковые и ударные данные Cu и Ag, аппроксимированные Н.Н. Калиткиным и Л.В. Кузьминой, описаны единым уравнением состояния. В результате была рекомендована шкала в форме (1) с параметрами $A = 1871$ ГПа и $B = 10.06$, которая проходит между шкалами [5] и [7].

А. Деваль и др. [8] провели одновременные измерения параметров ячейки шести металлов в гелиевой среде и измерения сдвига линий люминесценции рубина, которые наиболее достоверны из всех доступных в настоящее время. Их калибров-

ка рубиновой шкалы основывалась на комнатных изотермах металлов, редуцированных из ударных данных в работах Wang et al. (2002 г.), Hixson, Fritz (1992 г.), Nellis et al. (1988 г.) (ссылки см. в [8]), и привела к результату, практически идентичному нашей калибровке 2003 г. [2].

В работе [12] также были использованы ударные данные для расчета комнатных изотерм Al, Au, Cu, Pt, Ta и W. При этом были использованы ультразвуковые определения модулей сжатия при низких давлениях и учтено влияние стрессовых напряжений в ударных данных. Для калибровки рубиновой шкалы авторы [12] использовали данные [8] и собственные измерения параметров ячейки золота в зависимости от давления. Полученная в [12] рубиновая шкала давлений аппроксимирована уравнениями (1) и (4) с параметрами $A = 1873 \pm 6.7$, $B = 10.82 \pm 0.14$ и $A = 1794 \pm \pm 8.4$, $\mu = 8.68 \pm 0.15$ соответственно. Рубиновая шкала [12] в форме (1) близка к нашей только до давления 150 ГПа, тогда как шкала [12] в форме (4) почти совпадает с нашими рекомендациями до 300 ГПа.

В работе [13] пересмотрена рубиновая шкала [1] в форме (3): $A = 1845$ ГПа, $B = 14.7$, $C = 7.5$. В

области давлений 100–200 ГПа она довольно значительно отклоняется от нашей (в пределах 2%). Следует еще отметить рубиновую шкалу [14], однако эти авторы не приводят аналитической формы и только отмечают, что их шкала близка к данным [8].

Из сравнения предложенной рубиновой шкалы в виде уравнения (12) и шкалы [12] в форме (4) можно сделать заключение о наиболее достоверной функциональной зависимости давления от сдвига линии R_1 -рубина. Если принять эти шкалы как истинные, тогда несомненное преимущество имеет шкала (12) в форме уравнения (2) из-за того, что параметр $A = 1884$ ГПа этой шкалы близок к прямым [15] измерениям наклона $A = 1875 \pm 30$ ГПа. Шкала [12] в форме (4) имеет значительно меньшее значение параметра $A = 1794 \pm 8.4$ ГПа, которое существенно отличается от прямых измерений при низких давлениях [15].

Итак в настоящей работе мы обосновали новую рубиновую шкалу на высокоточных измерениях А. Деваль и др. [8], осуществляя калибровку абсолютных давлений по усовершенствованным комнатным изотермам, рассчитанным из уравнений состояния Al, Au, Cu, Pt, Ta и W. Эти уравнения состояния согласованы как с современными ударными данными для металлов, так и с многочисленными термохимическими, рентгеновскими и ультразвуковыми измерениями теплоемкости, объема, адиабатического модуля сжатия и т.д. Полученная рубиновая шкала в пределах 2% согласуется с современными рубиновыми шкалами [1–4, 8, 12–14], но имеет ряд преимуществ. Во-первых, она согласуется с комнатными изотермами Al, Au, Cu, Pt, Ta и W, рассчитанными из уравнений состояния, построенных на едином формализме, во-вторых, уравнения состояния Au и Pt согласуются с уравнениями состояния Ag и MgO, построенными по независимым измерениям (см. [9]), в-третьих, не противоречит современным уравнениям состояния алмаза (см. [9]). В-четвертых, и это самое главное, нами получены полные PVT-уравнения состояния Al, Au, Cu, Pt, Ta и W – поэтому возможно согласованное измерение давления при любых температурах из соответствующих изотерм любого из этих металлов, а не только при 298 К, как по рубиновой шкале давлений.

Авторы выражают благодарность акад. Ф.А. Летникову за постоянную поддержку исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05–05–64491) и научных школ (НШ–4496.2006.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Holzappel W.B.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 1813–1818.
2. *Дорогокупец П.И., Оганов А.Р.* // ДАН. 2003. Т. 391. № 4. С. 515–518.
3. *Kunc K., Loa I., Syassen K.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 094107.
4. *Kunc K., Loa I., Syassen K.* // High Pressure Res. 2004. V. 24. P. 101–110.
5. *Mao H.K., Xu J., Bell P.M.* // J. Geophys. Res. 1986. V. 91B. P. 4673–4676.
6. *Carter W.J., Marsh S.P., Fritz J.N., McQueen R.G.* // Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 1971. V. 326. P. 147–158.
7. *Александров И.В., Гончаров А.Ф., Зисман А.Н., Стиншов С.М.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. С. 680–691.
8. *Dewaele A., Loubeyre P., Mezouar M.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 094112.
9. *Dorogokupets P.I., Oganov A.R.* In: Proceedings Joint XX AIRAPT & XLIII EHPRG Intern. Conf. on High Pressure Science and Technology. June 27 to July 1, 2005, Karlsruhe, Germany. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe, 2005.
10. *Oganov A.R., Dorogokupets P.I.* // J. Phys: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 1351–1360.
11. *Khishchenko K.V., Levashov P.R., Lomonosov I.V.* Shock Wave Database. 2001. <http://teos.fichp.ac.ru/rusbank>.
12. *Chijioke A.D., Nellis W.J., Soldatov A., Silvera I.F.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 114905.
13. *Holzappel W.B.* // High Pressure Res. 2005. V. 25. P. 87–99.
14. *Greeff C.W., Boettger J.C., Graf M.J., Johnson J.D.* // In: III Meeting of the Study of Matter at Extreme Conditions (SMEC) 17–21 April of 2005. www.ces-mec.fiu.edu/SMEC2005.
15. *Grasset O.* // High Pressure Res. 2001. V. 21. P. 139–157.