

СКОРОСТИ ЗВУКОВЫХ ВОЛН, ИЗМЕРЕННЫЕ МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ В АЛМАЗНОЙ ЯЧЕЙКЕ С РЕЗИСТИВНЫМ НАГРЕВОМ

Э. Отани^{1,2}, К. Мибэ³, Т. Сакамаки¹, С. Камада¹, С. Такахаси¹,
Х. Фукуи⁴, С. Цуцуи⁵, А.К.Р. Барон⁶

¹ Department of Earth Science, Graduate school of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

³ Earthquake Research Institute, University of Tokyo, Tokyo 113-0032, Japan

⁴ Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Hyogo 678-1297, Japan

⁵ Research and Utilization Division, SPring-8/JASRI, Sayo, Hyogo, 679-5198, Japan

⁶ Materials Dynamics Laboratory, RIKEN SPring-8 Center, RIKEN, Sayo, Hyogo, 679-5148, Japan

Скорости прохождения звуковых волн в hcp-Fe определены методом неупругого рассеяния рентгеновских лучей с высоким разрешением одновременно с рентгенодифракционным анализом в алмазной ячейке с резистивным нагревом при давлениях до 174 ГПа и 298 К, а также при давлениях до 88 ГПа и 700 К и до 62.5 ГПа и 1000 К. Данные, полученные при 298 К и при высокой температуре, свидетельствуют о линейной зависимости плотности железа от температуры, расширяя диапазон действия закона Бёрча относительно предыдущих работ. Сравнение полученных данных с моделью PREM показывает, что состав ядра может отличаться от традиционной модели с легкими элементами, т.е. включать тяжелые элементы. В качестве альтернативной гипотезы можно предположить изменение линейной зависимости плотности от давления при температурах 1000 К, что требует дальнейшей экспериментальной проверки.

Скорость звука, железо, высокие давления и температуры, внутреннее ядро, неупругое рассеяние рентгеновских лучей, алмазная ячейка, резистивный нагрев.

SOUND VELOCITY MEASUREMENT BY INELASTIC X-RAY SCATTERING AT HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE BY RESISTIVE HEATING DIAMOND ANVIL CELL

E. Ohtani, K. Mibe, T. Sakamaki, S. Kamada, S. Takahashi, H. Fukui, S. Tsutsui, and A.Q.R. Baron

We determined the compressional velocity of hcp-Fe in a wide pressure and temperature range using high-resolution inelastic X-ray scattering (IXS) combined with *in situ* X-ray powder diffraction (XRD) on samples in resistively heated diamond anvil cells: Our measurements extend up to 174 GPa at room temperature, to 88 GPa at 700 K, and to 62.5 GPa at 1000 K. Our data obtained at room temperature and high temperature are well described by a linear relation to density, extending the range of verification of Birch's law beyond previous work and suggesting only a small temperature dependence up to 1000K. When we compare the present results with the preliminary reference Earth model (PREM), we can conclude that there is either a strong temperature effect on Birch's law at temperatures above 1000 K or the composition of the core is rather different from that commonly expected, i.e., containing heavy elements.

Sound velocity, hcp-iron, high pressure and temperature, inner core, inelastic X-ray scattering, diamond anvil cell, resistive heating

ВВЕДЕНИЕ

Полемика относительно температурной зависимости плотности железа и его соединений (закон Бёрча [Birch, 1952]) остается актуальной в связи с неопределенностью имеющихся экспериментальных и теоретических данных. В работе [Fiquet et al., 2001] были измерены скорости звуковых волн в hcp-Fe (с гексагональной плотноупакованной решеткой) до 112 ГПа при комнатной температуре с использованием метода неупругого рассеяния рентгеновских лучей (НРРЛ). Интервал изменения скоростей продольных сейсмических волн (v_p) от плотности железа перекрывался с данными ударных экспериментов вдоль адиабаты Гюгонио [Brown, McQueen, 1986]. Таким образом, был сделан вывод об отсутствии температурной зависимости в законе Бёрча. С другой стороны, в работе [Mao et al., 2001] скорости звуковых волн hcp-Fe были измерены методом ядерного резонансного НРРЛ при давлениях до 153 ГПа и

установили более высокие значения v_p по отношению к ударным скоростям, показав температурную зависимость в законе Бёрча. Если температура действительно влияет на закон Бёрча, данные о содержании легких элементов во внутреннем ядре, полученные предыдущими авторами [Badro et al., 2007; Antonangeli et al., 2010; Shibazaki et al., 2012], должны быть пересмотрены.

Чтобы уточнить соотношения плотности и v_p в hcp-Fe, были проведены их одновременные измерения в алмазной ячейке с резистивным нагревом при температурах до 1000 К и в широком диапазоне давлений методом НРРЛ. В данной работе основное внимание уделено техническим деталям этого нового метода измерения скорости звука с использованием НРРЛ спектроскопии в сочетании с нагревом в алмазной ячейке.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения методом НРРЛ. Скорости прохождения звуковых волн и плотность (объем элементарной ячейки) железа измерялись при одинаковых условиях методом НРРЛ и рентгеновской дифрактометрии. Спектры НРРЛ с ультравысоким разрешением были получены на станции BL35XU установки синхротронного излучения Spring-8 (Япония) [Baron et al., 2000]. Образец размещали в алмазной ячейке с гелиевой средой (передающей давление), на эйлеровском гониометре НРРЛ спектрометра. Фокусировка с помощью пары зеркал Киркпатрика-Бэеза позволяла уменьшить размер пучка до 15 мкм по вертикали и 17 мкм по горизонтали (полная ширина на половине максимума — FWHM). Энергетическое разрешение составляло 3.0 мэВ на FWHM при 17.795 кэВ, измеренное на линиях поглощения кремния (999). Набор (3 × 4) сферических кристаллов анализатора был установлен на конце 10-метрового горизонтального рычага, который позволял проанализировать рентгеновские лучи с 12 различными векторами рассеяния. Энергетическое сканирование при постоянном моменте передачи импульса проводилось путем изменения энергии падающего на образец рентгеновского излучения. Разрешение для этого сканирования регулировалось прорезями перед анализатором и составляло 0.38—0.41 нм⁻¹ (полная ширина). Для измерения каждого набора спектров требовалось 8—10 ч. Оптическая система на станции НРРЛ и алмазная ячейка, размещенная под пучком, показаны на рис. 1 и 2. Спектры рассеяния Стокса, предоставленные продольными акустическими фононами, были аппроксимированы функцией Лоренца, чтобы получить значения энергии при каждом значении момента передачи импульса Q . С помощью 12-кристалльных анализаторов, можно получить соотношение между моментом передачи импульса и энергией акустических фононов вдоль первой зоны Бриллюэна. Так как для измерений использовался поликристаллический образец, то измеренные значения v_p имеют усредненное значение.

Генерация высокого давления и температуры. Для исследований использовалась алмазная ячейка конфигурации Бассета, которая удобна для экспериментов с резистивным нагревом и измерений методом НРРЛ [Basset et al., 1993]. Фотографии ячейки представлены на рис. 3, *a* и *б*. Размер калетты алмазных наковален был 0.15 мм. Рениевая прокладка толщиной 0.3 мм была предварительно запрессована до толщины 0.05 мм, а затем в ней было просверлено отверстие, куда помещался образец. Стартовый материал был приготовлен из порошка чистого железа (99.99 %) и имел толщину 5—10 мкм. Для измерений при 300 К не использовалась никакой среды, передающей давление на образец, однако для измерений при высокой температуре в ячейку загружалась газовая смесь, содержащая 99 % He и 1 % H₂, чтобы избежать окисления молибденового нагревателя и снизить рассеяние рентгеновских лучей в воздухе. Давление в ячейке определяли на основе измеренных параметров решетки и уравнения состояния hcp-Fe [Dewaele et al., 2006], которое согласуется со шкалами в работе [Соколова, 2013]. Для всех экспериментов параметры решетки hcp-Fe были измерены с помощью метода рентгеновской дифрактометрии до и после измерений методом НРРЛ на станции BL35XU. Максимальное давление в экспериментах составило 88 ГПа при 700 К, а максимальная температура была 1000 К в эксперименте при 62.5 ГПа. В экспериментах не зафиксировано признаков реакции образца hcp-Fe с алмазом с образованием Fe₃C после измерений НРРЛ при температурах до 1000 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось, спектры НРРЛ, образованные продольными акустическими фононами, были аппроксимированы функцией Лоренца для получения значений энергии при каждом значении момента передачи импульса Q (табл. 1). Были получены дисперсионные кривые для поликристаллического hcp-Fe, показывающие соотношение между моментом передачи импульса и энергией акустических фононов вдоль первой зоны Бриллюэна. Все данные, полученные при одинаковых значениях T и P , были описаны синусоидальной зависимостью энергии продольных фононов от момента передачи импульса, используя два переменных параметра v_p и Q_{\max} : $E = 4.192 \cdot 10^{-4} v_p \cdot Q_{\max} \cdot \sin[(\pi/2)Q/Q_{\max}]$, где E и Q — энергия в мэВ и момент передачи импульса в нм⁻¹ соответственно, а v_p (м/с) макроскопическая ($Q \rightarrow 0$) скорость звука в железе. Дисперсионные кривые, полученные при высоком давлении и температуре,

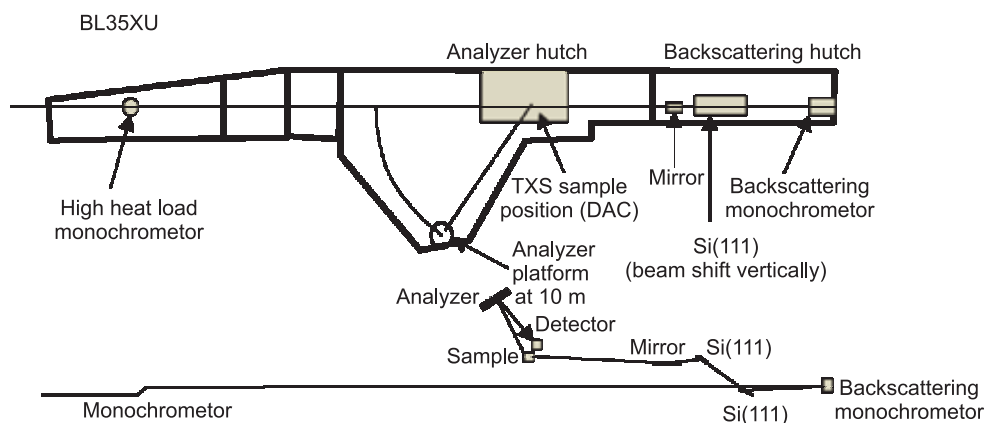


Рис. 1. Оптическая система на станции неупругого рассеяния рентгеновских лучей, BL35XU, Spring-8.

показаны на рис. 4, а также проанализированы в работе [Ohtani et al., 2013]. Значения v_p и Q_{\max} для различных экспериментальных условий приведены в табл. 2.

Полученные результаты по плотности и v_p при высоком давлении и температуре, приведены в табл. 1. Результаты показывают, что соотношение звуковых скоростей и плотности железа при высокой температуре до 1000 К остается одинаковым. Соответственно, нет никакого влияния температуры на закон Бёрча для hcp-Fe, по крайней мере, до 1000 К, как показано на рис. 5.

Предыдущие результаты о влиянии температуры на закон Бёрча для hcp-Fe [Antonangeli et al., 2012; Mao et al., 2012] противоречат друг другу. Скорости звука, измеренные в данной работе при высокой температуре, попадают на ту же линию, что и данные при 300 К. Соотношение скорости звука и плотности можно выразить линейной зависимостью:

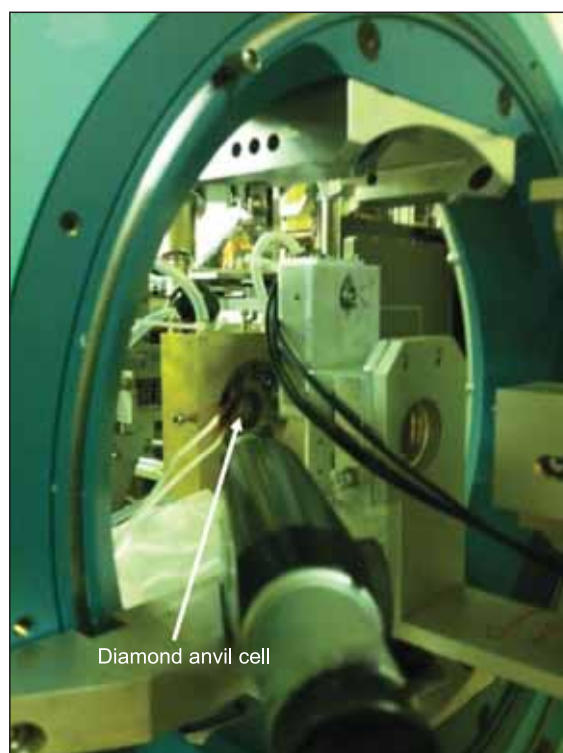


Рис. 2. Алмазная ячейка с резистивным нагревом, размещенная на станции, BL35XU, Spring-8.

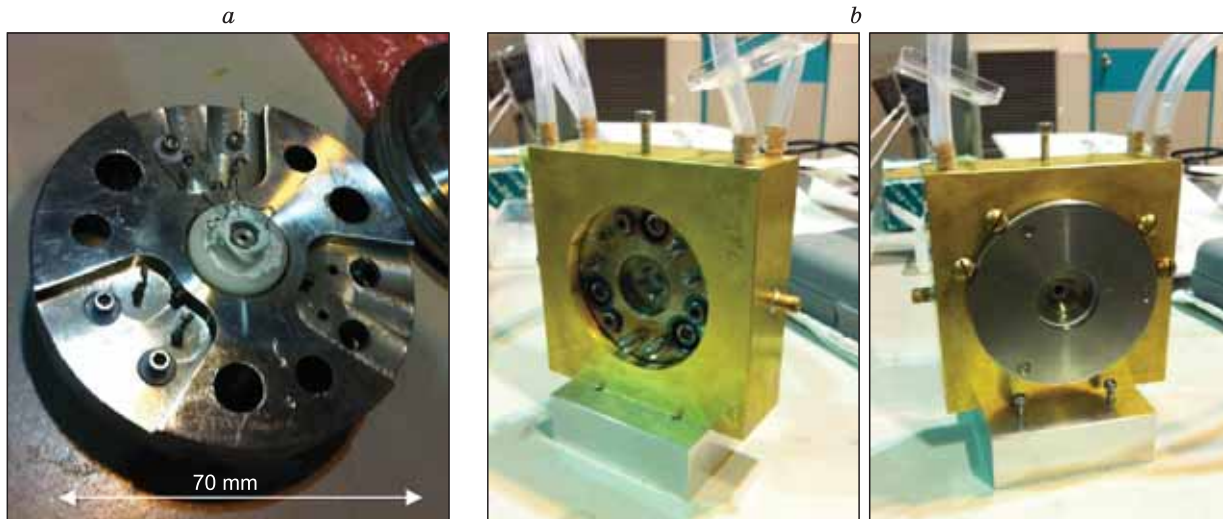


Рис. 3. Алмазная ячейка, использованная в экспериментах.

Внутреннее строение (а) и положение внутри охлаждающего контура (b).

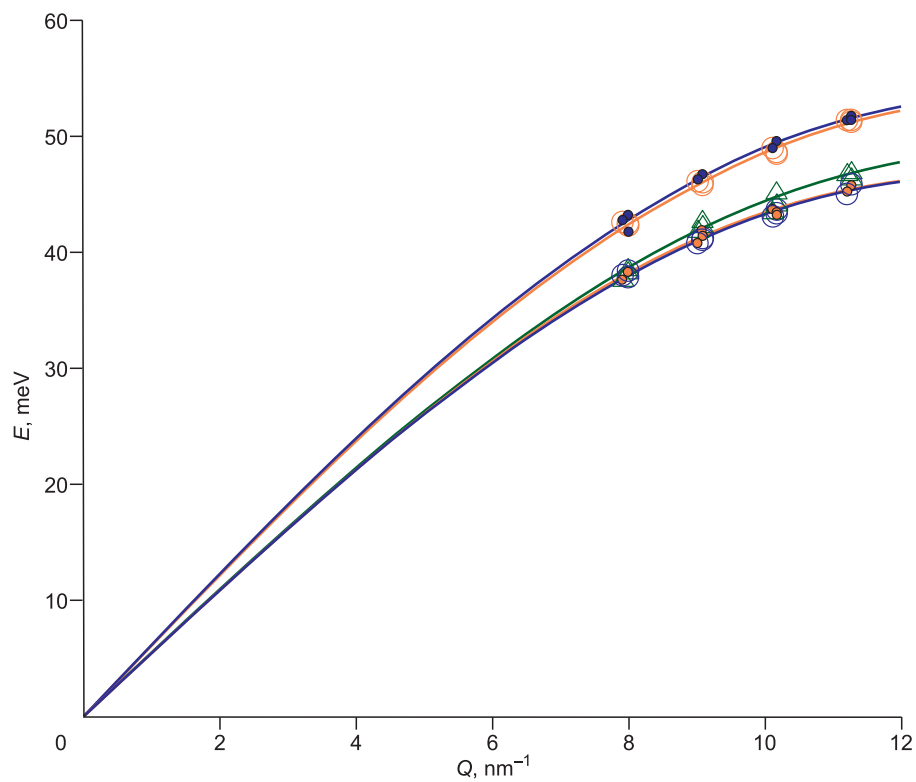


Рис. 4. Дисперсионные кривые, полученные при высоких давлениях и температурах.

Синие заливные кружки и большие незаливные голубые кружки показывают данные при 88 ГПа и 53 ГПа при 400 К (IXS49 и 53), красные заливные кружки и большие коричневые незаливные кружки показывают данные при 54 ГПа и 88 ГПа при 700 К (IXS52 и IXS48) соответственно. Зеленые треугольники показывают данные при 62.5 ГПа и 1000 К (IXS51).

Таблица 1. Энергетические моды звуковых фононов, E для hcp-Fe при заданных значениях момента передачи импульса Q

Мода	Q , нм ⁻¹	IXS48		IXS49		IXS51		IXS52		IXS53	
		88 ГПа 700 К		88 ГПа 400 К		62.5 ГПа 1000 К		54 ГПа 700 К		53 ГПа 400 К	
		E , мэВ	ΔE	E , мэВ	ΔE	E , мэВ	ΔE	E , мэВ	ΔE	E , мэВ	ΔE
a_1	7.92	42.544	0.818	42.68	0.2359	37.822	0.6223	37.6	0.1859	38.039	0.269
a_2	9.02	46.078	0.347	46.223	0.214	42.025	0.2801	40.793	0.191	40.745	0.257
a_3	10.1	48.926	0.344	49.006	0.2668	43.626	0.2562	43.693	0.2167	43.057	0.297
a_4	11.2	51.355	0.319	51.343	0.2552	46.909	0.2469	45.185	0.1514	44.962	0.26
a_5	8	42.225	0.61	41.756	0.383	38.454	0.4179	38.258	0.254	37.828	0.206
a_6	9.09	45.731	0.433	46.658	0.3593	42.356	0.252	41.335	0.3932	41.204	0.321
a_7	10.2	48.563	0.431	49.505	0.2961	44.261	0.2277	43.197	0.2782	43.303	0.232
a_8	11.3	51.317	0.416	51.648	0.2276	47.076	0.5427	45.754	0.2287	45.809	0.384
a_9	8	42.468	0.786	43.232	0.3965	38.676	0.587	38.312	0.3616	38.392	0.613
a_{10}	9.09	45.929	0.337	46.699	0.439	42.842	0.5155	41.739	0.2747	41.018	0.513
a_{11}	10.2	48.44	0.317	49.432	0.2696	45.339	0.2433	43.48	0.2826	43.629	0.248
a_{12}	11.3	51.212	0.459	51.495	0.2733	46.49	0.3347	45.626	0.2935	45.792	0.299

Таблица 2. Экспериментальные условия и результаты измерений скорости звука и плотности hcp-Fe

Образец*	P , ГПа	ΔP	T , К**	ρ , г/см ³	$\Delta \rho$	v_p , км/с	Δv_p
IXS48	88	4	700	10.82	0.07	9.26	0.08
IXS49	88	5	400	10.81	0.11	9.29	0.11
IXS51	62.5	1	1000	10.15	0.03	8.51	0.16
IXS52	54	1	700	9.99	0.01	8.45	0.06
IXS53	53	1	400	10.01	0.05	8.42	0.07

* См. также статью [Ohtani et al., 2013] и приложенную к ней информацию.

** Ошибка в определении температуры не превышает 30 К.

v_p (км/с) = 1.126 (± 0.042) ρ (г/см³) - 2.969 (± 0.466) ($R^2 = 0.988$). Эта линия согласуется с данными НРПЛ для hcp-Fe в работе [Antonangeli et al., 2012] и с данными НРПЛ для hcp-Fe₇₈Ni₂₂ [Kantor et al., 2007], а также с ультразвуковыми измерениями ϵ -Fe-Si сплава со структурой B20 [Whitaker et al., 2009]. С другой стороны, наши результаты не согласуются с сильной температурной зависимостью закона Бёрча для hcp-Fe в работе [Lin et al., 2005], где использовался метод ядерного резонансного НРПЛ, а также с недавними данными НРПЛ в работе [Mao et al., 2012].

На рис. 5 также показаны соотношения скорости звука и плотности по более ранним работам [Mao et al., 2001; Fiquet et al., 2001], а также адиабата Гюгонио [Brown, McQueen, 1986]. Наши данные при температурах до 1000 К согласуются с данными работы [Mao et al., 2001], полученными методом НРПЛ, а также с ударными данными.

Таким образом, если установленное отсутствие температурной зависимости закона Бёрча для hcp-Fe сохраняется при температурах выше 1000 К, то v_p hcp-Fe при параметрах ядра будут выше, чем в модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] для внутреннего ядра. Это свидетельствует о наличии тяжелых элементов, таких как Ni в составе внутреннего ядра [Lin et al., 2003] с очень высокой температурой ~9800 К для объяснения значений v_p и плотности внутреннего ядра в модели PREM. Несмотря на то что мы не наблюдали температурной зависимости закона Бёрча до 1000 К, такая зависимость может существовать при более высокой температуре, до 5000 К, как следует из недавних первопринципных расчетов в работах [Vočadlo et al., 2009; Sha, Cohen, 2010a, 2010b] (см. рис. 5). Наличие температурной зависимости в законе Бёрча также согласуется с данными ударного сжатия вдоль адиабаты Гюгонио [Brown, McQueen, 1986], как показано на том же рисунке. Выражение для закона Бёрча, полученное в настоящей работе при температурах до 1000 К, может рассматриваться как отправная точка для последующих исследований при более высоких температурах, в частности, с помощью стабильного во времени лазерного нагрева образца. Это позволит получить новые прецизионные данные по содержанию легких элементов в составе ядра Земли.

Мы благодарим сотрудников Spring-8 Н. Хирао и Й. Оиши за техническую поддержку исследований и полезные советы в ходе работы.

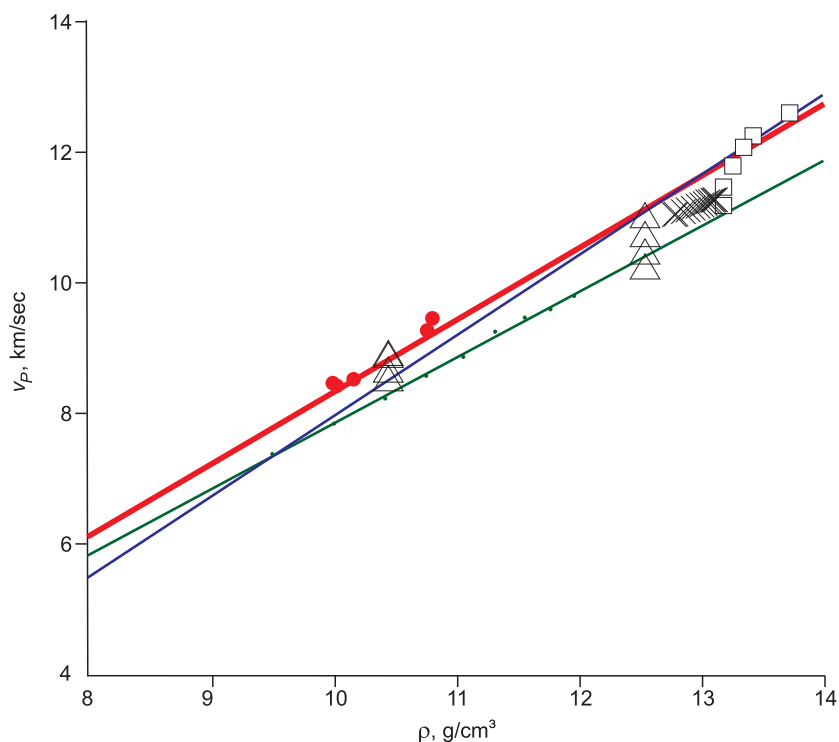


Рис. 5. Иллюстрация закона Бёрча на диаграмме соотношения v_p и плотности для hcp-Fe при высоком давлении и температуре.

Красные сплошные кружки показывают значения при высоком давлении и температуре, полученные в данной работе. Красная сплошная линия — показывает соотношения для hcp-Fe при 300 К. Линии при других температурах до 1000 К перекрываются с линией для 300 К. Это показывает, что закон Бёрча не имеет температурной зависимости до 1000 К. Результаты работы [Mao et al., 2001] при 300 К показаны тонкой синей линией и согласуются с данной работой. Слабая температурная зависимость v_p и плотности при температурах до 1000 К следует из первопринципных расчетов (показана незалитыми квадратами — [Vočadlo, 2009]; и незалитыми треугольниками — [Sha, Cohen, 2010a,b]). Ударная адиабата Гюгонио (зеленые точки и зеленая линия) показана по данным работы [Brown, McQueen, 1986] и также согласуется с результатами данной работы при высоком давлении и температуре. Большими крестами показаны параметры внутреннего ядра по модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981].

Работа поддержана грантом научных исследований Министерства образования, культуры, науки, спорта и технологии правительства Японии (№ 18104009 и 22000002) и Министерством образования и науки Российской Федерации (проект № 14.B25.31.0032). Работа была проведена в рамках программы Японского правительства «Global Education and Research Center for Earth and Planetary Dynamics» в Университете Тохоку. Эксперименты на станции BL35XU, Spring-8 проводились в рамках проектов № 2011A1256, 2011B1388, 2012A1255, 2012B1439). Измерения методом рентгеновской дифрактометрии проводились на станции BL10XU Spring-8 в рамках проектов № 2011A0028, 2011B0028, 2012A0028 и 2012B1062.

ЛИТЕРАТУРА

Соколова Т.С., Дорогокупец П.И., Литасов К.Д. Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза, MgO, B2-NaCl, а также Au, Pt и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (2), с. 237—261.

Antonangeli D., Siebert J., Badro J., Farber D.L., Fiquet G., Morard G., Ryerson F.J. Composition of the Earth's inner core from high pressure sound velocity measurements in Fe—Ni—Si alloys // Earth Planet. Sci. Lett., 2010, v. 295, p. 292—296.

Antonangeli D., Komabayashi T., Ocelli F., Borissenko E., Walters A.C., Fiquet G., Fei Y. Simultaneous sound velocity and density measurements of hcp iron up to 93 GPa and 1100 K: An experimental test of the Birch's law at high temperature // Earth Planet. Sci. Lett., 2012, v. 331, p. 210—214.

Badro J., Fiquet G., Guyot F., Gregoryanz E., Ocelli F., Antonangeli D., d'Astuto M. Effect of light elements on the sound velocities in solid iron: Implications for the composition of Earth's core // Earth Planet. Sci. Lett., 2007, v. 254, p. 233—238.

- Baron A.Q.R., Tanaka Y., Goto S., Takeshita K., Matsushita T., Ishikawa T.** An X-ray scattering beamline for studying dynamics // *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, v. 61, p. 461—465.
- Bassett W.A., Shen A.H., Bucknum M.J., Chou I-M.** A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from –190 to 1200 °C // *Rev. Sci. Instrum.*, 1993, v. 64, p. 2340—2345.
- Birch F.** Elasticity and constitution of the Earth's interior // *J. Geophys. Res.*, 1952, v. 57, p. 227—286, doi:10.1029/JZ057i002p00227.
- Brown J.M., McQueen R.G.** Phase transitions, Grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa // *J. Geophys. Res.*, 1986, v. 91, p. 7485—7494.
- Dewaele A., Loubeyre P., Ocelli F., Mezouar M., Dorogokupets P.I., Torrent M.** Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar // *Phys. Rev. Lett.*, 2006, v. 97, p. 215504—215508.
- Dziewonski A.M., Anderson D.L.** Preliminary reference Earth model // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1981, v. 25, 297—356.
- Fiquet G., Badro J., Guyot F., Requardt H., Krisch M.** Sound velocities in iron to 110 Gigapascals // *Science*, 2001, v. 291, p. 468—471, doi: 10.1126/science.291.5503.468.
- Kantor A.P., Kantor I.Y., Kurnosov A.V., Kuznetsov A.Y., Dubrovinskaia N.A., Krisch M., Bossak A.A., Dmitriev V.P., Urusov V.S., Dubrovinsky L.S.** Sound wave velocities of fcc Fe—Ni alloy at high pressure and temperature by mean of inelastic X-ray scattering // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2007, v. 164, p. 83—89.
- Lin J.F., Struzhkin V.V., Sturhahn W., Huang E., Zhao J., Hu M.Y., Alp E.E., Mao H.K., Bector N., Hemley R.J.** Sound velocities of iron-nickel and iron-silicon alloys at high pressures // *Geophys. Res. Lett.*, 2003, 30(21), 2112, doi:10.1029/2003GL018405.
- Lin J.F., Sturhahn W., Zhao J., Shen G., Mao H.K., Hemley R.J.** Sound velocities of hot dense iron: Birch's law revisited // *Science*, 2005, v. 308, p. 1892—1894.
- Mao H.K., Xu J., Struzhkin V., Shu J., Hemley R., Sturhahn W., Hu M., Alp E., Vocadlo L., Alfè D.** Phonon density of states of iron up to 153 Gigapascals // *Science*, 2001, v. 292, p. 914—916.
- Mao Z., Lin J.-F., Liu J., Alatas A., Gao L., Zhao J., Mao H.K.** Sound velocities of Fe and Fe-Si alloy in the Earth's core // *Proceeding of the National Academy of Science*, 2012, v. 109, p. 10239—10244.
- Ohtani E., Shibazaki Y., Sakai Y., Mibe K., Fukui H., Kamada S., Sakamaki T., Seto Y., Tsutsui S., Baron A.Q.R.** Sound velocity of hexagonal close-packed iron up to core pressures // *Geophys. Res. Lett.*, 2013, v. 40, p. 5089—5094, doi:10.1002/grl.50992.
- Sha X., Cohen R.E.** Elastic isotropy of ϵ -Fe under Earth's core conditions // *Geophys. Res. Lett.*, 2010a, v. 37, L10302, doi:10.1029/2009GL042224.
- Sha X., Cohen R.E.** First-principles thermal equation of state and thermoelasticity of hcp Fe at high pressures // *Phys. Rev.*, 2010b, B 81, p. 094105—094115.
- Shibazaki Y., Ohtani E., Fukui H., Sakai T., Kamada S., Ishikawa D., Tsutsui S., Baron A.O., Nishitani N., Hirao N.** Sound velocity measurements in dhcp-FeH up to 70 GPa with inelastic X-ray scattering: Implications for the composition of the Earth's core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 313, p. 79—85.
- Vočadlo L., Dobson D.P., Wood I.G.** Ab initio calculations of the elasticity of hcp-Fe as a function of temperature at inner-core pressure // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 288, p. 534—538.
- Whitaker M.L., Liu W., Liu Q., Wang L., Li B.** Thermoelasticity of ϵ -FeSi to 8 GPa and 1273 K // *Amer. Miner.*, 2009, v. 94, p. 1039—1044.

*Поступила в редакцию
11 июля 2014 г.*