

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

Т.С. Соколова¹, П.И. Дорогокупец¹, К.Д. Литасов^{2,3}

¹ Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

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

На основе одновременной оптимизации данных ударных экспериментов, ультразвуковых, рентгеновских, dilatометрических и термохимических измерений в диапазоне температур от ~ 100 К до температуры плавления и до давлений в несколько мегабар с использованием модифицированного формализма построены уравнения состояния алмаза, MgO, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W. Полученные изотермы при 300 К сопоставлены со сдвигом линии люминесценции R1 рубина, одновременные измерения которого и параметров ячейки металлов проведены в гелиевой и аргонной средах. Уточненная калибровка рубиновой шкалы имеет вид $P(\text{ГПа}) = 1870 \cdot \Delta\lambda/\lambda_0(1 + 6 \cdot \Delta\lambda/\lambda_0)$ и использована для корректировки изотерм металлов, алмаза и периклаза при 300 К. Новые одновременные измерения объема Au, Pt, MgO и B2-NaCl были использованы для перекрестной проверки полученных уравнений состояния и расчета изотермы B2-NaCl при 300 К. Построенные нами уравнения состояния девяти металлов, алмаза, периклаза, B2-NaCl являются взаимосогласованными между собой и с рубиновой шкалой давлений. Рассчитанные по ним P - V - T соотношения могут быть использованы в качестве взаимосогласованных шкал давления в алмазных наковальнях при изучении P - V - T свойств твердых веществ и минералов в широкой области температур и давлений.

Уравнения состояния, шкалы давлений, рубиновая шкала давлений, алмаз, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W, MgO, B2-NaCl.

SELF-CONSISTENT PRESSURE SCALES BASED ON THE EQUATIONS OF STATE FOR RUBY, DIAMOND, MgO, B2-NaCl AS WELL AS Au, Pt, AND OTHER METALS TO 4 Mbar AND 3000 K

T.S. Sokolova, P.I. Dorogokupets, and K.D. Litasov

Based on the modified formalism, we calculated the equation of state for diamond, MgO, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W by simultaneous optimization of the data of shock-wave experiments and ultrasonic, X-ray diffraction, dilatometric, and thermochemical measurements in the temperature range from ~100 K to the melting points and pressures of up to several megabars, depending on the material. The obtained room-temperature isotherms were adjusted with a shift of the R1 luminescence line of ruby, which was measured simultaneously with the unit cell parameters of metals in the helium and argon pressure media. The new ruby pressure scale is expressed as $P(\text{GPa}) = 1870 \cdot \Delta\lambda/\lambda_0(1 + 6 \cdot \Delta\lambda/\lambda_0)$. It can be used for correction of room-pressure isotherms of metals, diamond, and periclase. New simultaneous measurements of the volumes of Au, Pt, MgO, and B2-NaCl were used for an interrelated test of the obtained equations of state and calculation of the room-pressure isotherm of B2-NaCl. The constructed equations of state for nine metals, diamond, periclase, and B2-NaCl can be considered self-consistent and consistent with the ruby scale and are close to a thermodynamic equilibrium. The calculated PVT relations can be used as self-consistent pressure scales in the study of the PVT properties of minerals using diamond anvil cell in a wide range of temperatures and pressures.

Equations of state, pressure scales, ruby pressure scale, diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W, MgO, B2-NaCl

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достигнуты большие успехи в изучении P - V - T свойств минералов и веществ в приложении к изучению мантии и ядра Земли [Bassett, 2009; Hemley, 2010]. Например, при изучении перехода перовскита в постперовскит и структуры железа в ядре Земли в алмазных наковальнях с лазерным нагревом измеренные температуры превысили 3000—5000 К при давлениях 150—350 ГПа [Hirose et al., 2008; Komabayashi et al., 2008; Tateno et al., 2009, 2010; и др.]. На изотерме при 300 К измеренные давления превысили 560 ГПа [Ruoff et al., 1992; Dubrovinsky et al., 2012]. В работе [Sakai et

al., 2011b] приведены результаты десятков измерений сжимаемости Fe, Ni, Mo, NaCl при давлениях свыше 300 ГПа. В таких исследованиях одной из важнейших проблем является корректное измерение давления. К сожалению, в области таких давлений не существует прямых барометров. Поэтому давление в алмазных наковальнях измеряется с помощью специальных шкал, которые представляют собой уравнения состояния (УС) веществ с известной зависимостью давления от объема и температуры. Наиболее популярными являются УС Au, Pt, MgO, NaCl и рубиновая шкала давлений.

Большинство УС Au, Pt, MgO, NaCl, которые используются как шкалы давления, были разработаны на основе ударных данных [Carter et al., 1971; Decker, 1971; Jamieson et al., 1982; Альтшулер и др., 1987; Holmes et al., 1989; Anderson et al., 1989; Nixson, Fritz, 1992] с использованием формализма Ми-Грюнейзена-Дебая. Однако различия в давлениях по разным шкалам достигают 10 ГПа в области давлений свыше 100 ГПа при температурах порядка 2000 К [Shim et al., 2002; Dorogokupets, Oganov, 2007; Fei et al., 2007; Hirose et al., 2008]. Их выбор в качестве шкал давления зависит от технических условий эксперимента и определяется не какими-то строгими термодинамическими подходами, а индивидуальными предпочтениями разных исследовательских групп.

Например, Т. Сакаи с коллегами [2011a] при изучении УС В2-NaCl при давлениях до 304 ГПа выбрали УС платины в качестве шкалы давления. Они сравнили давление, рассчитанное по четырем УС платины из работ [Holmes et al., 1989; Fei et al., 2007; Dorogokupets, Oganov, 2007; Matsui et al., 2009], и пришли к выводу, что наилучшей шкалой давления является УС [Matsui et al., 2009] с изотермой при 300 К, заданной уравнением Берча-Мурнахана. В свою очередь, авторы [Matsui et al., 2009] получили это УС из анализа ударных данных и собственных измерений параметров ячейки платины до 1600 К и до 42 ГПа с использованием шкалы давлений на основе УС MgO [Matsui et al., 2000]. УС MgO [Matsui et al., 2000] было получено методами молекулярной динамики и представлено только в виде таблицы значений $x = V/V_0$ как функции давления и температуры до 100 ГПа и 3000 К. Его параметризация не опубликована, что препятствует его использованию в качестве шкалы давлений, хотя при необходимости давление может быть рассчитано и по табличным данным. Несмотря на это, можно согласиться с тем, что в данном конкретном случае УС Pt и MgO согласованы между собой. Но из этого следует также вопрос, насколько достоверно теоретически полученное УС MgO из работы [Matsui et al., 2000].

Известно множество УС MgO, которые построены разными способами. Часть из них базируется только на ударных данных [Jamieson et al., 1982; Molodets et al., 2006; Jin et al., 2010, 2011], в других были использованы ударные, термохимические, рентгеновские и ультразвуковые измерения [Паньков, Калинин, 1974; Кусков и др., 1982; Поляков, Кусков, 1994; Геря и др., 1998; Nama, Suito, 1999; Jacobs, Oonk, 2000; Speziale et al., 2001; Jacobs, de Jong, 2003; Gerya et al., 2004; Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2005; Dorogokupets, Oganov, 2007; Dorogokupets, Dewaele, 2007; Brosh et al., 2008; Kennett, Jackson, 2009; Tange et al., 2009; Garai et al., 2009; Stamenkovic et al., 2012; и др.], в третьих теоретические расчеты корректируются с использованием эксперимента [Anderson, Zou, 1989; Isaak et al., 1990; Zhang, Bukowinski, 1991; Inbar, Cohen, 1995; Wu et al., 2008; Otero-de-la-Rosa, Luana, 2011a,b]. Известно также УС MgO [Spetzler, 1970], которое построено только по ультразвуковым измерениям. Ряд УС MgO был построен по рентгеновским измерениям объема [Utsumi et al., 1998; Fei, 1999; Dewaele et al., 2000; Martinez-Garcia et al., 2000]. Наконец, совсем недавно [Kono et al., 2010] получили независимое УС MgO, т.е. без использования других шкал, путем одновременного измерения скоростей звука и рентгеновских измерений параметров ячейки при температурах до 1650 К и давлениях до 23.6 ГПа.

Почти любое из перечисленных УС MgO может быть использовано в качестве шкалы давлений в измерениях в алмазных наковальнях или в многопуансонных аппаратах. Однако к ним относится такой же вопрос, как и к УС М. Мацуи [Matsui et al., 2000]: какое из них определяет наиболее достоверное давление? Кроме того, несмотря на то, что периклаз в структуре В1 стабилен до мультимегабарных давлений и до температур в несколько тысяч градусов [Oganov, Dorogokupets, 2003; Belonoshko et al., 2010], его экспериментально измеренные свойства различаются для монокристаллов и для поликристаллических образцов. Об этом свидетельствуют ударные данные [Carter et al., 1971; Duffy, Ahrens, 1995; Zhang et al., 2008], ультразвуковые измерения [Chung, Simmons, 1969; Spetzler, 1970; Fukui et al., 2008], рентгеновские измерения в алмазных наковальнях в гелиевой среде, которая подразумевает квазигидростатические условия [Speziale et al., 2001; Jacobsen et al., 2008] (см. рис. 5 в работе [Dorogokupets, 2010]). По этим признакам УС MgO не могут быть выбраны в качестве первичной шкалы давления.

Возникает вопрос, что может быть основой для получения шкал давления? В мегабарной области давлений — это ударные адиабаты металлов, из которых с помощью тех или иных приближений можно рассчитать изотермы этих металлов при 0 или 300 К, которые нужно согласовать между собой; при более низких значениях давление можно рассчитать из одновременного измерения скоростей звука и рентгеновских измерений объема. Такие измерения проведены для MgO на изотерме при 300 К [Li et al., 2006] и при повышенных температурах [Kono et al., 2010]. К сожалению, для металлов, которые обычно используются в качестве шкал давления, такие измерения пока отсутствуют.

Поэтому наиболее логичный путь получения согласованных между собой шкал давления состоит в расчете изотерм металлов при 300 К из ударно-волновых измерений и сравнение их с независимыми измерениями в алмазных наковальнях в такой же области давлений, хотя существует противоположная точка зрения [Holzapfel, 2010], которая состоит в том, что УС металлов следует строить на основе ультразвуковых измерений при низких давлениях. В последнее время снова вырос интерес к УС веществ, которые строятся на термодинамических, ультразвуковых и рентгеновских измерениях при нулевом давлении и ударных данных при высоких давлениях [Tange et al., 2009; Yokoo et al., 2009; и др.], т.е. без использования вторичных шкал давления. Утверждается [Tange et al., 2009], что такие УС решают проблему измерения абсолютного давления в алмазных наковальнях при высоких температурах и давлениях.

Такие изотермы, взятые отдельно, не решают проблемы согласованных шкал давления. Прежде всего, их надо сопоставить друг с другом хотя бы на изотерме 300 К, как это было сделано ранее [Dewaele et al., 2004b, 2008; Chijioke et al., 2005b; Дорогокупец, Оганов, 2006; Dorogokupets, Oganov, 2007], и набрать достаточную статистику. Кроме того, мы показали [Соколова, Дорогокупец, 2011], что по одним и тем же ударным данным [Yokoo et al., 2008, 2009] можно получить несколько УС золота, которые почти не различаются по формальным признакам, но дают разные давления на изотермах.

Мы предлагаем следующую схему получения близких к абсолютным (в данной работе мы используем термин «оптимизированных») шкал давления для квазигидростатических условий (квазигидростатическими можно считать условия в алмазных наковальнях с благородными газами в качестве среды, передающей давления, а также условия при высоких температурах с лазерным отжигом, снимающим стрессовые напряжения): 1) по термодинамическим, ультразвуковым и рентгеновским измерениям при нулевом давлении и ударным данным при высоких давлениях строим УС алмаза, периклаза, Al, Cu, Nb, Mo, Ag, Ta, W, Pt и Au по формализму [Соколова, Дорогокупец, 2011] с минимальным набором подгонных параметров; 2) используя полученные изотермы при 300 К по измерениям [Speziale et al., 2001; Occelli et al., 2003; Dewaele et al., 2004a,b, 2008; Takemura, Singh, 2006; Jacobsen et al., 2008; Takemura, Dewaele, 2008; Tang et al., 2010] получаем зависимость сдвига R1 линии люминесценции рубина от давления; 3) используя полученную рубиновую калибровку, исправляем изотермы веществ при 300 К; 4) по исправленным изотермам 300 К снова строим УС; 5) проверяем полученные УС на независимых определениях.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Свободную энергию Гельмгольца металлов запишем в классическом виде [Жарков, Калинин, 1968]:

$$F = U_r + E_r(V) + F_{th}(V, T) - F_{th}(V, T_r) + F_e(V, T) - F_e(V, T_r) + F_{anh}(V, T) - F_{anh}(V, T_r), \quad (1)$$

U_r — отсчетная энергия, $E_r(V)$ — потенциальная (холодная) часть свободной энергии на отсчетной изотерме T_r , которая зависит только от объема V , $F_{th}(V, T)$ — тепловая часть свободной энергии Гельмгольца, которая зависит от объема и температуры, $F_e(V, T)$ и $F_{anh}(V, T)$ — вклады свободных электронов и внутренней ангармоничности в свободную энергию, которые зависят от V и T .

Давление на изотерме 300 К определим из уравнения, приведенного в работах [Holzapfel, 2001, 2010]:

$$P_r(V) = 3K_0 X^{-5} (1 - X) \exp[c_0(1 - X)] \cdot [1 + c_2 \cdot X(1 - X)], \quad (2)$$

где $X = (V/V_0)^{1/3}$, $c_0 = -\ln(3K_0/P_{FG_0})$, $P_{FG_0} = 1003.6(nZ/V_0)^{5/3}$, $K' = 3 + 2(c_0 + c_2)/3$, V — объем (в см³/мол), V_0 — объем при стандартных условиях ($T = 298.15$ К, $P = 1$ бар), n — число атомов в химической формуле, $K_0 = -V(\partial P/\partial V)_T$ — изотермический модуль сжатия в ГПа при стандартных условиях, $K' = dK_0/dP$, Z — атомный номер.

Атомный номер для соединений будем определять из следующего соотношения [Knoroff, 1965]:

$$Z^{2/3} = \frac{\sum n_i Z_i^{5/3}}{\sum n_i Z_i}, \quad (3)$$

где n_i — количество атомов i с атомным номером Z_i в соответствии с химической формулой.

Уравнение (2) используется из тех соображений, что оно является интерполяционным между низким давлением ($x \geq 1$) и давлением при бесконечном сжатии ($x = 0$), соответствующим модели Томаса—Ферми. Поэтому можно сказать, что оно является аналогом моделей Дебая или Эйнштейна, которые интерполируют термодинамические функции от 0 К до высоких температур. Диффе-

ренцируя (2) по объему, получаем изотермический модуль сжатия $K_T = -V(\partial P/\partial V)_T$. Интегрирование (2) по объему (численными методами) дает нам энергию $E_r(V)$ в уравнении (1).

В физике металлов большое распространение получило уравнение [Vinet et al., 1987], которое определяет $E_r(V)$, $P_r(V)$, $K_T(V)$ и K' в виде

$$E(V) = 9K_0V_0\eta^{-2} \{1 - [1 - \eta(1 - y)] \exp[(1 - y)\eta]\}, \quad (4.1)$$

$$P(V) = 3K_0y^{-2}(1 - y) \exp[(1 - y)\eta], \quad (4.2)$$

$$K_T(V) = K_0y^{-2}[1 + (\eta y + 1)(1 - y)] \exp[(1 - y)\eta], \quad (4.3)$$

$$K' = \frac{1}{3} \left[2 + y\eta + \frac{y(1 - \eta) + 2y^2\eta}{1 + (1 - y)(1 + y)\eta} \right], \quad (4.4)$$

где $y = x^{1/3}$ и $\eta = 1.5(K' - 1)$. Соображения, по которым используется эта форма уравнения на изотерме 300 К, будут рассмотрены ниже.

Как показано ранее [Dorogokupets, Dewaele, 2007; Dorogokupets, 2010], для расчета термодинамических функций при температурах выше 300 К могут быть использованы модели Дебая или Эйнштейна. В целях более точного расчета энтропии мы воспользуемся моделью Эйнштейна с двумя характеристическими температурами и запишем тепловую часть свободной энергии Гельмгольца в виде

$$F_{th}(V, T) = m_1RT \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_1}{T} \right) + m_2RT \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_2}{T} \right) - \frac{3}{2} nR e_0 x^g T^2, \quad (5)$$

где Θ_1 и Θ_2 — характеристические температуры, которые зависят от объема и температуры, что позволяет учесть внутреннюю ангармоничность, $x = V/V_0$, n равно числу атомов в химической формуле соединения, $m_1 + m_2 = 3n$, e_0 определяет вклад электронов в свободную энергию, g — электронный аналог параметра Грюнейзена, R — газовая постоянная.

Зависимость характеристических температур от объема и температуры запишем в виде [Дорогокупец, Оганов, 2004; Dorogokupets, Oganov, 2007]

$$\Theta = \Theta(V, T) = \Theta(V) \exp \left(\frac{1}{2} aT \right) = \Theta(V) \exp \left(\frac{1}{2} a_0 x^m T \right), \quad (6)$$

где $a = \left(\frac{\partial \ln \Theta(V, T)}{\partial T} \right)_V$, $m = \frac{d \ln a}{d \ln V}$.

Далее для простоты изложения ограничимся одной характеристической температурой, тогда, дифференцируя (5) по температуре при постоянном объеме, получаем энтропию и тепловую часть свободной энергии

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 3nR \left[- \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta}{T} \right) + \frac{\Theta/T}{\exp(\Theta/T) - 1} \times \left(1 - \frac{1}{2} a_0 x^m T \right) \right] + 3nR e_0 x^g T, \quad (7)$$

$$E_{th} = F_{th} + TS = 3nR \left[\frac{\Theta}{\exp(\Theta/T) - 1} \times \left(1 - \frac{1}{2} a_0 x^m T \right) \right] + \frac{3}{2} nR e_0 x^g T^2. \quad (8)$$

Дифференцируя (5) по объему при постоянной температуре, получаем тепловое давление

$$P_{th} = - \left(\frac{\partial F_{th}}{\partial V} \right)_T = 3nR \frac{\left(\gamma - \frac{m}{2} a_0 x^m T \right)}{V} \left[\frac{\Theta}{\exp(\Theta/T) - 1} \right] + \frac{3}{2} nR e_0 x^g T^2 \frac{g}{V}. \quad (9)$$

Таким образом, используя только первые производные, мы получили давление и энтропию. Дифференцируя (8) по температуре при постоянном объеме и (9) по объему при постоянной температуре, получаем изохорную теплоемкость и изотермический модуль сжатия

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3nR \left[\left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta/T)}{[\exp(\Theta/T) - 1]^2} \times \left(1 - \frac{1}{2} a_0 x^m T \right)^2 - \frac{\frac{1}{4} (a_0 x^m)^2 T \Theta}{\exp(\Theta/T) - 1} \right] + 3nR e_0 x^g T, \quad (10)$$

$$K_{Th} = -V \left(\frac{\partial P_{th}}{\partial V} \right)_T = -3nR \left[\begin{aligned} & \frac{\Theta}{\exp(\Theta/T)-1} \times \frac{q\gamma - \gamma}{V} - \\ & - \frac{\gamma\Theta}{V(\exp(\Theta/T)-1)} \left(\gamma - \frac{m}{2} a_0 x^m T \right) + \\ & + \frac{\gamma\Theta^2 \exp(\Theta/T)}{VT(\exp(\Theta/T)-1)^2} \left(\gamma - \frac{m}{2} a_0 x^m T \right) + \\ & + \frac{m}{2} a_0 x^m T \frac{\Theta}{V(\exp(\Theta/T)-1)} \left(\gamma - \frac{m}{2} a_0 x^m T \right) - \\ & - \frac{m}{2} a_0 x^m \frac{\Theta^2 \exp(\Theta/T)}{V(\exp(\Theta/T)-1)^2} \left(\gamma - \frac{m}{2} a_0 x^m T \right) - \\ & - \frac{m}{2} a_0 x^m T \frac{\Theta(m-1)}{V(\exp(\Theta/T)-1)} - \\ & - \frac{1}{2} e_0 x^g T^2 (1-g) \frac{g}{V} \end{aligned} \right]. \quad (11)$$

Дифференцируя (11) по температуре при постоянном объеме, получаем

$$(\partial P / \partial T)_V = 3nR \left[\begin{aligned} & \frac{\frac{1}{2} a_0 x^m \Theta (\gamma - m - \frac{1}{2} a_0 x^m m T)}{V(\exp(\Theta/T)-1)} + \\ & + \frac{\Theta^2 (\gamma - \frac{1}{2} a_0 x^m m T) (1 - \frac{1}{2} a_0 x^m T) \exp(\Theta/T)}{T^2 V (\exp(\Theta/T)-1)^2} + e_0 x^g T \frac{g}{V} \end{aligned} \right]. \quad (12)$$

Теперь легко рассчитывается коэффициент термического расширения $\alpha = (\partial P / \partial T)_V / K_T$, теплоемкость при постоянном давлении $C_p = C_v + \alpha^2 TV K_T$ и адиабатический модуль сжатия $K_S = K_T + VT(\alpha K_T)^2 / C_p$, которые могут быть получены прямыми экспериментальными методами. Энтальпия и энергия Гиббса находятся из соотношений $H = E + PV$ и $G = F + PV$.

Давление на ударной адиабате определяется по уравнению из работы [Жарков, Калинин, 1968]:

$$P_H = \frac{P(V) - \frac{\gamma}{V} [E(V) - E(V_0)]}{1 - \gamma(1-x)/(2x)}. \quad (13)$$

Как мы видим, в уравнениях (9), (11), (12) и (13) появились две функции: $\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T$ и $q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T$, объемная зависимость которых еще не определена. Ранее [Dorogokupets, 2002, 2010; Дорогокупец, Оганов, 2003, 2006; Dorogokupets, Oganov, 2007; Дорогокупец, 2007; Dorogokupets, Dewaele, 2007] мы использовали зависимость $\gamma = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty) x^\beta$ [Альтшулер и др., 1987], где γ_0 — параметр Грюнейзена при стандартных условиях, γ_∞ — параметр Грюнейзена при бесконечном сжатии ($x = 0$), β — подгоночный параметр.

Однако это уравнение слишком гибкое, между тем известны прямые соотношения, связывающие объем и параметр Грюнейзена на изотермах при 0 или 300 К. Согласно [Жарков, Калинин, 1968; Vugakovsky, Preston, 2004; и др.], зависимость параметра Грюнейзена от объема на нулевой изотерме можно записать в виде

$$\gamma = \frac{\frac{K'}{2} - \frac{1}{6} - \frac{t}{3} \left(1 - \frac{P}{2K} \right)}{1 - \frac{2tP}{3K}} + \delta, \quad (14)$$

где параметр t может принимать три значения 0, 1 и 2, что соответствует моделям Слейтера, Дугдала—Мак-Дональда и Зубарева—Ващенко, δ — аддитивная нормировочная постоянная.

Жарков В.Н. и Калинин В.А. [1968] получили три варианта УС металлов и веществ с тремя фиксированными значениями параметра t , однако мы будем использовать его в качестве подгоночного. Если параметр t не зависит от объема и $\delta = 0$, тогда характеристическая температура в зависимости от объема может быть рассчитана по простому уравнению

$$\Theta = \Theta_0 x^{1/6} K_0^{-1/2} (K - 2tP/3)^{1/2}, \quad (15)$$

или численным интегрированием уравнения (14), если параметр δ не равен нулю. Таким образом, мы определили все термодинамические функции, необходимые для построения УС веществ. Процедура определения подгоночных параметров описана в наших предыдущих работах [Dorogokupets, Oganov, 2007].

Далее нам необходимо более подробно рассмотреть связь полученных соотношений с ударными данными. Классические методы расчета изотерм при 0 или 300 К и нормальных адиабат (изоэнтроп) из ударно-волновых данных хорошо известны [Ruoff, 1967; Жарков, Калинин, 1968; Альтшулер и др., 1987; Fortov, Lomonosov, 2010; и др.]. Скорость ударной волны U_S (км/с) и массовая скорость вещества за ударным фронтом U_P (км/с) связаны линейными или квадратичными соотношениями:

$$U_S = a_0 + a_1 U_P \text{ или } U_S = a_0 + a_1 U_P + a_2 U_P^2. \quad (16)$$

Давление (ГПа) и объем на ударной адиабате определяется из соотношений (размерность ρ_0 в г/см³):

$$P_H = B_0 U_P U_S, \quad x = \rho_0 / \rho = V / V_0 = (U_S - U_P) / U_S. \quad (17)$$

Известна связь коэффициентов a_0 и a_1 в (13) с адиабатическим модулем сжатия K_{S_0} и его производной по давлению [Ruoff, 1967; Жарков, Калинин, 1968; Альтшулер и др., 1987]:

$$K_S = \rho_0 a_0^2, \quad (\partial K_S / \partial P)_S = 4a_1 - 1. \quad (18)$$

Теперь возникает задача: как из параметров ударной адиабаты, которые известны при стандартных условиях (16), найти параметры K_0 и K' , которые определяют изотерму 300 К? Параметры K_0 и K_{S_0} связаны соотношением $K_S = K_T + VT(\alpha K_T)^2 / C_V$, которое может быть записано в виде $\frac{1}{K_S} = \frac{1}{K_T} - \frac{\alpha^2 VT}{C_P}$. Коэффициент термического расширения, объем и теплоемкость при постоянном давлении при стандартных условиях измерены для большинства веществ, поэтому нет никаких сложностей рассчитать K_0 из K_S , которое может быть получено из ультразвуковых измерений.

Для того чтобы получить K' , согласованное с $(\partial K_S / \partial P)_S$ из ударных данных, воспользуемся соотношением [Ruoff, 1967]

$$(\partial K_S / \partial P)_S = (\partial K_S / \partial P)_T + \gamma (\partial \ln K_S / \partial \ln T)_P. \quad (19)$$

Все эти соотношения могут быть рассчитаны в нашем УС. Ранее [Дорогокупец, Соколова, 2011; Соколова, Дорогокупец, 2011] мы оптимизировали рассмотренную выше систему уравнений таким образом, чтобы ударное давление и расчетная величина $(\partial K_S / \partial P)_S$ были согласованы с ударной адиабатой (13) и уравнениями (16)—(18). Однако это приближение является слишком строгим вследствие того, что ударная адиабата может быть записана и через квадратичную форму (16). Поэтому в настоящей работе мы от него отказались, и в процессе оптимизации использовали гладкую адиабату, рассчитанную из соотношений (16), (17), и ударное давление из уравнения (13).

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ, УЛЬТРАЗВУКОВЫХ, РЕНТГЕНОВСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И УДАРНЫХ ДАННЫХ

Параметр a_0 в уравнении (16) был рассчитан на основе наиболее надежных или общепринятых значениях K_{S_0} , полученных в результате ультразвуковых измерений (табл. 1), что позволило согласовать эти измерения с ударными данными при стандартных условиях. Далее, используя базу данных по ударным измерениям [Levashov et al., 2004] и более поздние измерения [Yokoo et al., 2008, 2009; Zhang et al., 2008], мы заново рассчитали параметр a_1 в уравнении (16). По этим параметрам были рассчитаны гладкие адиабаты, которые использовались в процедуре оптимизации. Принятые параметры ударной адиабаты (a_0 и a_1), адиабатического модуля сжатия и его производной по давлению, а также справочные значения объема, плотности и атомного номера даны в табл. 1.

Параметры УС веществ, которые оптимизируют термодинамические, ультразвуковые, рентгеновские измерения и ударные данные приведены в табл. 2 и 3. Оптимизация проведена по двум моделям. В

Таблица 1.

Входные параметры ударных адиабат веществ

Параметр	C	MgO	Al	Cu	Nb	Mo	Ag	Ta	W	Pt	Au
V_0 , см ³ /моль	3.414	11.248	9.98	7.112	10.828	9.369	10.25	10.861	9.552	9.091	10.215
ρ_0 , г/см ³	3.518	3.583	2.704	8.935	8.58	10.240	10.524	16.66	19.25	21.46	19.282
a_0 , км/с	11.21	6.733	5.295	3.923	4.48	5.05	3.14	3.40	4.01	3.62	2.995
a_1	1.20	1.30	1.361	1.506	1.18	1.27	1.645	1.25	1.262	1.543	1.653
a_2 , (км/с) ⁻¹	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.013
K_{S0} , ГПа	442.0	162.5	75.9	137.4	172.1	261.7	103.9	193.0	309.7	281.2	173.0
$(\partial K_S/\partial P)_S$	3.80	4.20	4.44	5.02	3.74	4.08	5.58	4.0	4.05	5.17	5.61
Z	6	10.34	13	29	41	42	47	73	74	78	79

Таблица 2. Подгоночные параметры уравнений состояния веществ, оптимизирующие термохимические, ультразвуковые, рентгеновские измерения и ударные данные

Параметр	C	MgO	Al	Cu	Nb	Mo	Ag	Ta	W	Pt	Au
K_0 , ГПа	441.5	160.3	72.8	133.5	170.5	260.0	100.0	191.0	308.0	275.3	167.0
K'	3.98	4.23	4.56	5.27	3.63	4.17	6.16	3.91	4.10	5.21	5.79
$(\partial K_S/\partial P)_T$	3.977	4.20	4.40	5.24	3.61	4.15	6.12	3.89	4.08	5.15	5.67
$(\partial K_S/\partial P)_S$	3.973	4.16	4.26	5.14	3.58	4.12	5.97	3.86	4.06	5.07	5.54
Θ_{10} , К	1560	749	381	298	296	369	197	235	310	163	176
m_1	2.437	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Θ_{20} , К	684	401	202	168	136	213	115	109	172	153	84.5
m_2	0.563	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
t	1.140	0.555	-0.861	1.417	-0.829	-0.655	2.253	-0.279	-0.564	-0.890	-0.512
δ	-0.537	-0.226	-0.247	0	-0.354	-0.686	0.175	-0.205	-0.642	0	0
a_0 (10 ⁻⁶ К ⁻¹)	—	14.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
m	—	5.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
e_0 (10 ⁻⁶ К ⁻¹)	0	—	64.1	27.7	114.6	143.1	17.6	80.7	100.3	75.5	0
g	—	—	0.66	0.66	0.98	2.65	0.62	0.2	2.70	0.32	—

Примечание. Изотерма при 300 К задана уравнением (2) [Holzapfel, 2001, 2010].

Таблица 3. Подгоночные параметры уравнений состояния веществ, оптимизирующие термохимические, ультразвуковые, рентгеновские измерения и ударные данные

Параметр	C	MgO	Al	Cu	Nb	Mo	Ag	Ta	W	Pt	Au
K_0 , ГПа	441.5	160.3	72.8	133.5	170.5	260.0	100.0	191.0	308.0	275.3	167.0
K'	4.00	4.38	4.70	5.44	3.77	4.32	6.02	4.08	4.25	5.28	5.81
$(\partial K_S/\partial P)_T$	3.99	4.35	4.55	5.41	3.75	4.29	5.99	4.06	4.23	5.23	5.71
$(\partial K_S/\partial P)_S$	3.99	4.31	4.40	5.31	3.72	4.26	5.86	4.03	4.21	5.16	5.58
Θ_{10} , К	1549	747	380	297	305	419	201	247	313	169	179
m_1	2.468	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Θ_{20} , К	669	401	202	168	132	190	116	104	169	150	83.5
m_2	0.532	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
t	1.367	1.064	-0.451	2.172	-0.171	-0.342	2.722	0.330	-0.259	-0.102	0.164
δ	-0.470	-0.165	-0.182	0.136	-0.183	-0.512	0.442	-0.073	-0.557	0.278	0.254
a_0 (10 ⁻⁶ К ⁻¹)	—	16.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
m	—	4.96	—	—	—	—	—	—	—	—	—
e_0 (10 ⁻⁶ К ⁻¹)	0	—	64.1	27.7	116.5	150.4	19.2	82.1	104.3	78.5	0
g	—	—	0.61	2.27	0.89	1.94	0.56	0.100	2.29	0.26	—

Примечание. Изотерма при 300 К задана уравнением (4.2) [Vinet et al., 1987].

первой модели изотерма при 300 К была задана уравнением (2) [Holzapfel, 2001, 2010] (см. табл. 2), во второй модели использовалось уравнение (4.2) [Vinet et al., 1987] (см. табл. 3). Принципиальных расхождений между этими моделями нет, но во второй модели получены более высокие значения параметра K' . Обе модели хорошо сглаживают измеренную изобарную теплоемкость при температурах примерно от 100 К, в результате рассчитанная стандартная энтропия оказалась близкой к справочным величинам. Интересно, что одна из характеристических температур близка к значениям температуры Дебая, тогда как вторая обычно в два раза меньше ее. Здесь же приведены значения параметров $(\partial K_S/\partial P)_T$ и $(\partial K_S/\partial P)_S$, рассчитанные из наших УС. Как видно из табл. 2 и 3, рассчитанные $(\partial K_S/\partial P)_S$ не всегда близки к значениям, полученным из ударных данных (см. табл. 1). Это свидетельствует только о том, что связи между скоростями в большинстве случаев должны быть описаны квадратичными соотношениями вместо линейных. Уровень согласованности рассчитанных термодинамических функций и экспериментальных данных для исследованных веществ по первой модели с использованием уравнения (2) [Holzapfel, 2001, 2010] представлен в работе [Дорогокупец и др., 2012]. На рис. 1 показаны рассчитанные термодинамические функции периклаза по сравнению с прямыми экспериментальными измерениями. Вторая модель с использованием уравнения (4.2) [Vinet et al., 1987] дает практически такой же уровень согласованности.

Как видно на примере периклаза (см. рис. 1), нам удалось с разумной точностью описать все основные термодинамические функции в рамках простого УС с минимальным набором подгоночных параметров. Теперь нужно привести к единому знаменателю УС металлов и соединений, иначе любое из них можно объявить абсолютным. Сначала сделаем это на изотерме при 300 К путем калибровки рубиновой шкалы давлений по изотермам при 300 К из табл. 2 и 3.

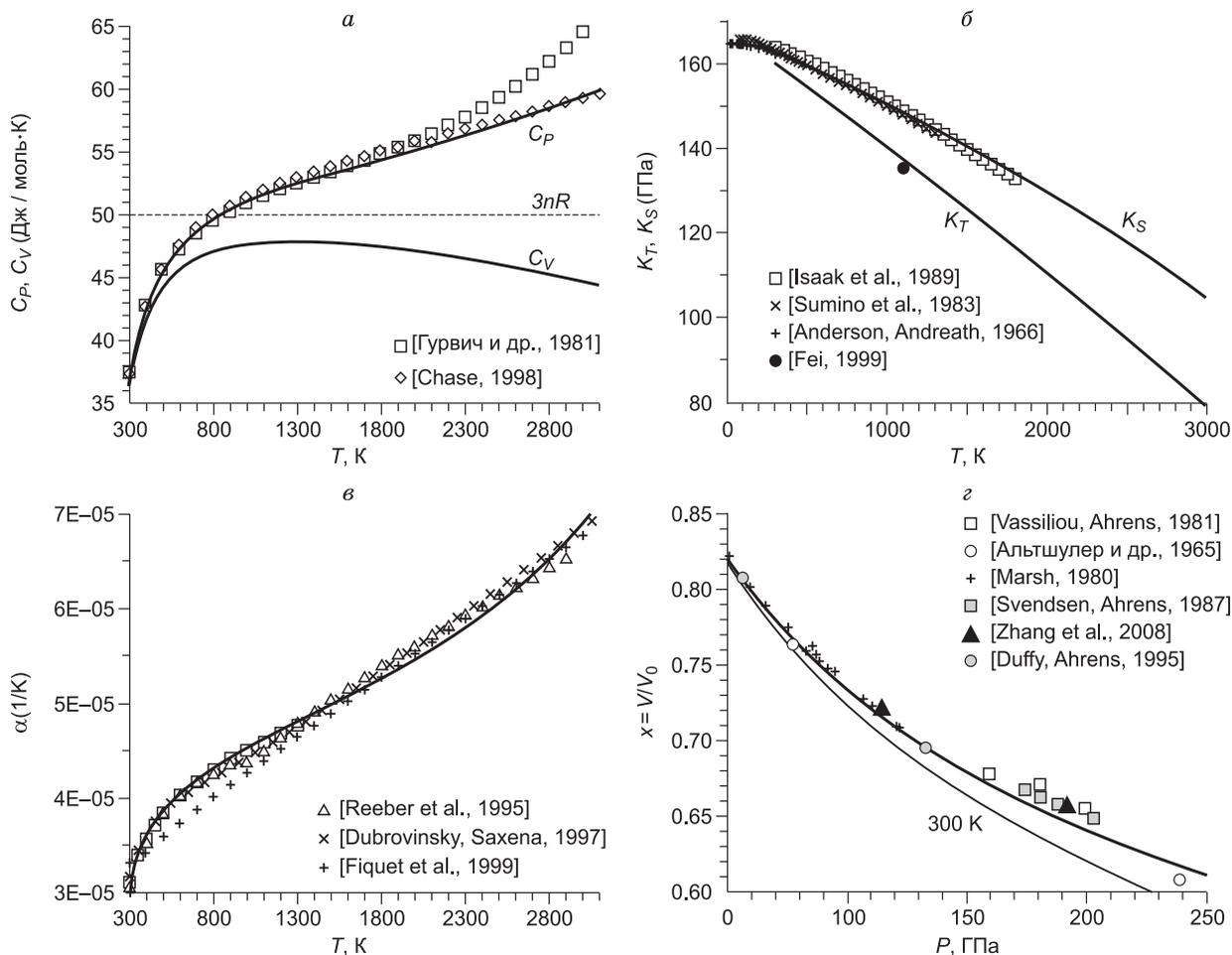


Рис. 1. Термодинамические функции MgO (показаны сплошными линиями).

a — рассчитанная теплоемкость (изобарная и изохорная) в сравнении с избранными справочными и первичными данными. *б* — рассчитанные модули сжатия (изотермический, K_T и адиабатический, K_S), сопоставленные с полученными из ультразвуковых измерений. *в* — рассчитанный коэффициент объемного термического расширения в сравнении с экспериментальными данными. *г* — рассчитанная ударная адиабата в сравнении с экспериментальными данными. Тонкой линией показана изотерма при 300 К по параметрам из табл. 2.

КАЛИБРОВКА РУБИНОВОЙ ШКАЛЫ ДАВЛЕНИЙ ПО УРАВНЕНИЯМ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ

В течение последних десяти лет были проведены одновременные измерения параметров ячейки рассмотренных веществ и сдвига линии люминесценции R1 рубина в алмазных наковальнях в гелиевой среде. Показано [Takemura, 2001], что использование гелия в качестве среды, передающей давление в алмазных наковальнях, обеспечивает гидростатическое давление, по крайней мере, до 50 ГПа, при более высоких давлениях гелий обеспечивает квазигидростатические условия [Ocelli et al., 2003; Dewaele et al., 2004a,b, 2008; Klotz et al., 2009]. Квалифицированный обзор этой проблемы можно найти в работе [Syassen, 2008].

Калибровка рубиновой шкалы уже неоднократно проводилась в негидростатических условиях [Mao et al., 1978], в аргоновой [Mao et al., 1986] и в гелиевой средах [Александров и др., 1987; Holzapfel, 2003; Dewaele et al., 2004b, 2008; Дорогокупец, Оганов, 2003, 2006; Dorogokupets, Oganov, 2007; Chijioke et al., 2005b; Silvera et al., 2007; Jacobsen et al., 2008; Syassen, 2008]. Наша новая калибровка рубиновой шкалы давлений основана на уравнениях состояния веществ, которые построены по единому формализму с использованием термохимических, ультразвуковых и рентгеновских измерений при нулевом давлении и по ударным данным при высоких давлениях, и имеет вид

$$P \text{ (ГПа)} = 1870 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \left(1 + 6.0 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right), \quad (20)$$

где $\lambda_0 = 694.24$ нм.

Эта шкала базируется на УС 11 веществ и усредняет шкалы, полученные по уравнениям [Holzapfel, 2001, 2010; Vinet et al., 1987]. Подробности можно найти в работе [Дорогокупец и др., 2012]. Соотношение между современными рубиновыми шкалами и шкалой [Mao et al., 1986] показано на рис. 2. Из него видно, что шкала [Mao et al., 1986] недооценивает давление на 10—15 ГПа при давлении 150 ГПа.

Далее мы проведем корректировку изотерм при 300 К по рубиновой шкале и снова рассмотрим УС веществ. Основания для корректировки изотерм веществ при 300 К по рубиновой шкале (20) возникают хотя бы потому, что ударная адиабата не является равновесной термодинамической функцией (см. раздел 5.1 в книге [Жарков, Калинин, 1968] и раздел 11 в работе [Holzapfel, 2010]). Среди полученных нами изотерм, вероятно, есть близкие к равновесным, но есть также неравновесные. Поэтому рубиновая шкала давлений усредняет изотермы 300 К веществ, полученные на основе одновременной обработки термохимических, ультразвуковых и рентгеновских измерений при нулевом давлении и данных ударных измерений при высоких давлениях.

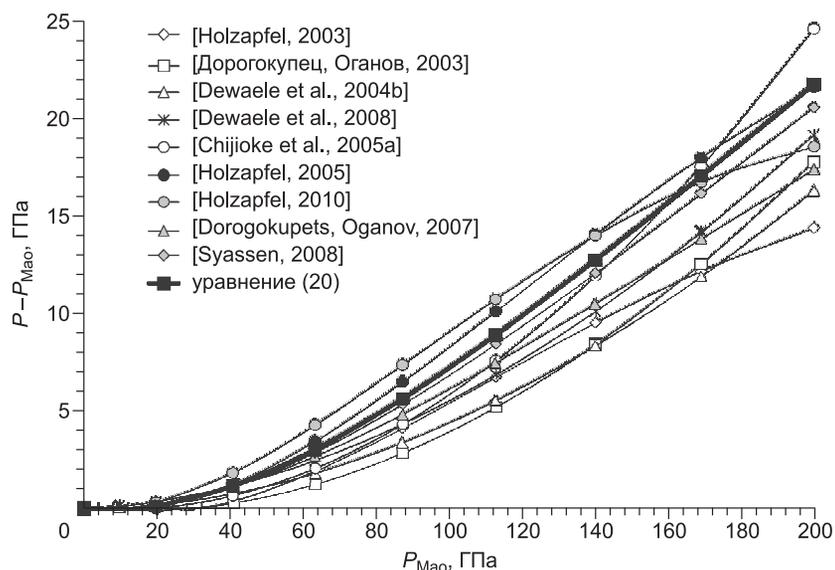


Рис. 2. Разница между современными калибровками рубиновой шкалы давлений (P) и классической рубиновой шкалой [Mao et al., 1986] — P_{Mao} .

Давление по рубиновым шкалам было рассчитано по параметрам из указанных работ и по уравнению (20).

Таблица 4.

Оптимизированные параметры уравнений состояния веществ

Параметр	C	MgO	Al	Cu	Nb	Mo	Ag	Ta	W	Pt	Au
K_0 , ГПа	441.5	160.3	72.8	133.5	170.5	260.0	100.0	191.0	308.0	275.0	167.0
K'	3.90	4.10	4.51	5.32	3.65	4.20	6.15	3.83	4.12	5.35	5.90
$(\partial K_S/\partial P)_T$	3.90	4.07	4.35	5.28	3.62	4.17	6.10	3.81	4.10	5.29	5.81
$(\partial K_S/\partial P)_S$	3.89	4.03	4.21	5.18	3.60	4.15	5.96	3.79	4.08	5.22	5.68
Θ_{10} , К	1561	748	381	296	302	353	199	254	309	177	179.5
m_1	2.436	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Θ_{20} , К	684	401	202	169	134	222	115	101	172	143	83.0
m_2	0.564	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
t	1.085	0.301	-0.958	1.401	-0.763	-0.791	2.210	-0.148	-0.591	-0.343	0.087
δ	-0.506	-0.235	-0.242	-0.07	-0.326	-0.802	0.178	-0.101	-0.686	0.167	0.134
a_0 (10^{-6}K^{-1})	—	17.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
m	—	4.95	—	—	—	—	—	—	—	—	—
e_0 (10^{-6}K^{-1})	—	—	64.1	27.7	115.9	143.2	22.1	82.3	100.1	80.6	—
g	—	—	0.33	2.18	0.90	2.66	0.19	0.12	2.77	0.06	—

Примечание. Параметры K_0 и K' приведены для уравнения (2).

ОПТИМИЗИРОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Параметры оптимизированных УС веществ представлены в табл. 4. Они были построены следующим образом. Сначала были откорректированы изотермы при 300 К по рубиновой шкале (20), затем с фиксированными изотермами при 300 К (K_0 и K' для уравнения (2) [Holzapfel, 2001]) была проведена повторная оптимизация термохимических, ультразвуковых, рентгеновских измерений и ударных данных. Такая процедура была проведена для всех рассмотренных веществ, но УС Au, Pt и MgO исследованы более детально, поскольку они являются наиболее востребованными шкалами давлений для экспериментов в алмазных наковальнях и многопуансонных аппаратах высокого давления.

Разница между рубиновой шкалой (20) и откорректированными изотермами веществ при 300 К показана на рис. 3. Как видно из сравнения, практически все рассмотренные вещества имеют отклоне-

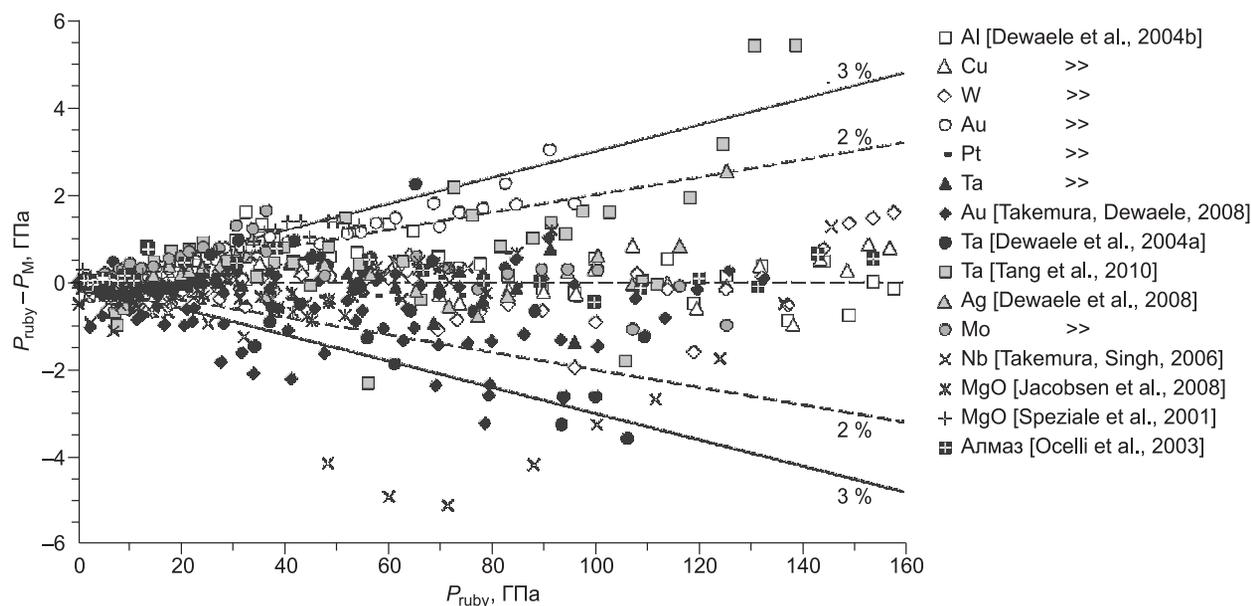


Рис. 3. Разница между давлением, рассчитанным по рубиновой шкале (P_{ruby} , ур. 20), и давлением на изотерме 300 К металлов, алмаза и периклаза (P_M), рассчитанным по параметрам из табл. 4.

Соотношения между величинами $\Delta\lambda/\lambda_0$ и $x = V/V_0$ были получены в экспериментах с использованием аргоновой среды в работе [Tang et al., 2010] и гелиевой среды в остальных работах.

ния порядка 2 % в области квазигидростатического сжатия. Исключение составляет золото, которое не укладывается в 2%-е отклонение. В области гидростатического сжатия (ниже 50 ГПа) отклонения чаще всего превышают 2 %. Настораживают отклонения до 1.5 ГПа в области давления около 30 ГПа для алюминия, молибдена и тантала, что требует дополнительного экспериментального анализа.

ВЕРИФИКАЦИИ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ НА НЕЗАВИСИМЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЯХ

УС MgO, Au и Pt являются наиболее обсуждаемыми шкалами давлений в течение последних 10 лет. Мы уже проводили их оптимизацию [Дорогокупец, Оганов, 2006; Dorogokupets, Oganov, 2007; Dorogokupets, Dewaele, 2007]. Предложенный подход к построению УС и опубликованные новые одновременные измерения объема этих веществ [Komabayashi et al., 2008; Hirose et al., 2008; Ueda et al., 2008; Takemura, Dewaele, 2008; Dewaele et al., 2008; Yokoo et al., 2008, 2009; Matsui et al., 2009; Kono et al., 2010; Sata et al., 2010; Sakai et al., 2011a] позволяют откорректировать и вновь согласовать их между собой.

Эта процедура была проведена следующим образом. Мы собрали базу данных одновременных измерений объемов MgO, Au и Pt на изотерме при 300 К и при повышенных температурах, ввели их в наши УС и вставили связи между таблицами Excel с разными УС. К сожалению, эта база данных далеко не полная из-за того, что многие измерения опубликованы только в графическом виде [Fei et al., 2007; Dubrovinsky et al., 2010]. Затем была рассчитана разница между давлениями, которые дают разные УС. Сначала были согласованы изотермы при 300 К, а затем высокотемпературные данные. Изменяя K' мы сразу видим на рисунках, как меняются соотношения между УС. При высоких давлениях (свыше 300 ГПа) полученные УС MgO, Au и Pt тестировались на одновременных измерениях объема этих веществ и NaCl со структурой B2. В качестве начальных приближений были взяты наши прежние данные [Дорогокупец, Оганов, 2006; Dorogokupets, Oganov, 2007; Dorogokupets, Dewaele, 2007].

Предлагаемая нами изотерма MgO при 300 К согласуется с измерениями [Jacobsen et al., 2008] в гелиевой среде (рис. 4) и до давления 100 ГПа согласуется только с УС [Matsui et al., 2000; Jin et al., 2010]. Другие современные УС дают существенно более высокие давления и согласуются с измерениями [Speziale et al., 2001].

Недавно Ю. Коно с соавторами [Kono et al., 2010] получили УС MgO без использования других шкал путем одновременного измерения скоростей звука и рентгеновских измерений параметров ячейки. Такого типа измерения были выполнены также в работах [Zha et al., 2000; Li et al., 2006]. Поэтому важно

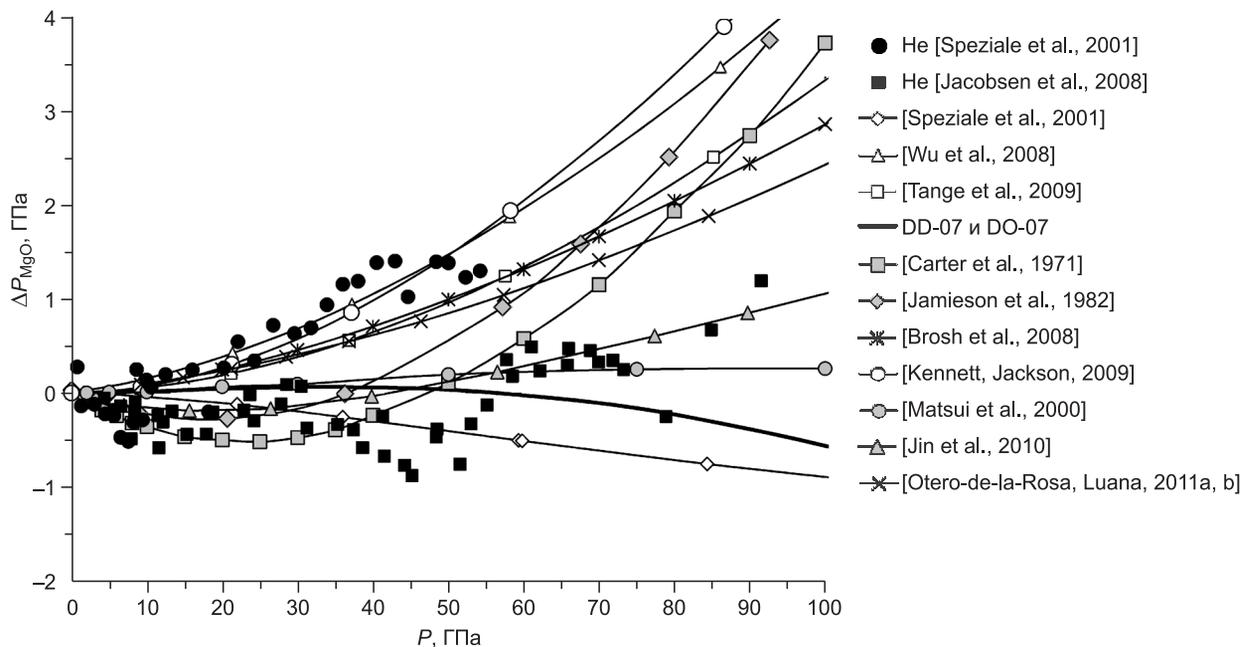


Рис. 4. Разница между измерениями MgO в алмазных наковальнях в гелиевой среде [Speziale et al., 2001; Jacobsen et al., 2008] — He, пересчитанными по рубиновой шкале (уравнение 20) и изотермой MgO при 300 К по параметрам из табл. 4.

Линиями показаны различия между изотермами 300 К для MgO по уравнениям состояния из указанных работ и УС MgO, предложенном в данной работе (см. табл. 4). DD-07 и DO-07 обозначают УС MgO из работ [Dorogokupets, Dewaele, 2007; Dorogokupets, Oganov, 2007].

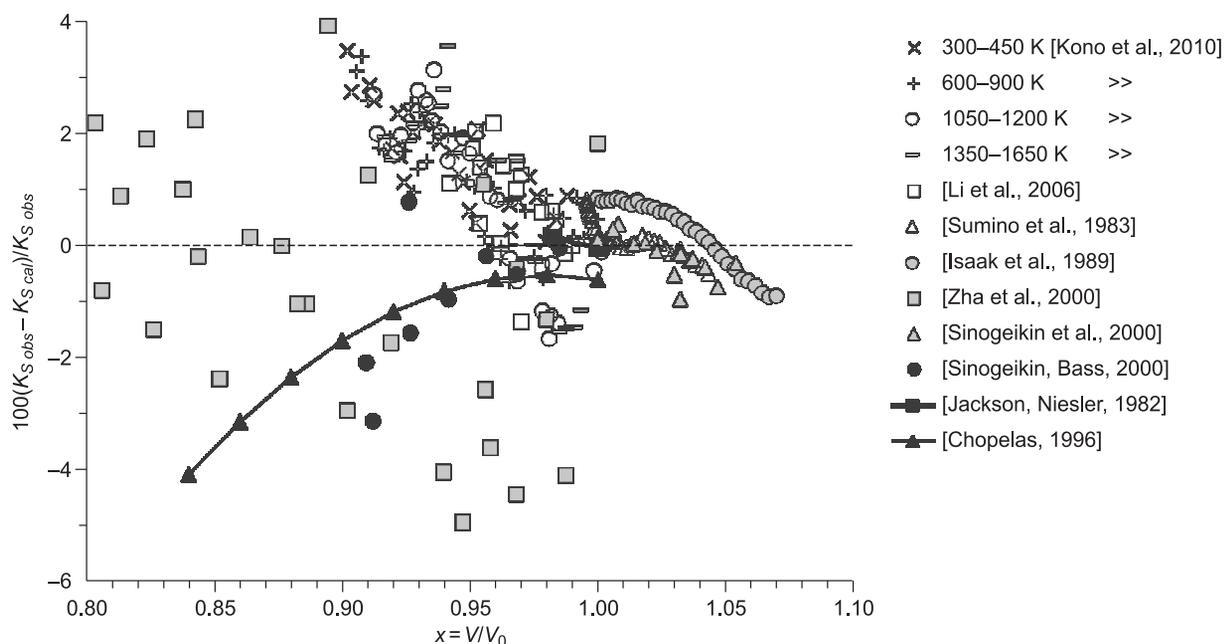


Рис. 5. Разница в процентах между измеренными ($K_{S\text{ obs}}$) [Kono et al., 2010] и рассчитанными ($K_{S\text{ cal}}$) адиабатическими модулями сжатия MgO по предлагаемому уравнению состояния (см. табл. 4).

Измерения в других указанных работах проводились на изотерме 300 К.

получить такое УС MgO, которое будет согласовано не только с перекрестными P - V - T измерениями, но и с прямыми ультразвуковыми измерениями адиабатического модуля сжатия.

Разница между измеренными адиабатическими модулями сжатия MgO и рассчитанными по предлагаемому УС (см. табл. 4) показана на рис. 5, а на рис. 6 приведена разница между давлениями из табл. 1 [Kono et al., 2010] и нашим расчетом. Из этих рисунков следует, что наше УС MgO с разумной точностью аппроксимирует ультразвуковые измерения адиабатического модуля сжатия. В измерениях [Kono et al., 2010], вероятно, присутствует негидростатичность, о чем свидетельствует систематическое отклонение давления (см. рис. 6). Это подтверждается в работе [Kono et al., 2010, рис. 8], где показано, что рассчитанное ими тепловое расширение MgO не согласуется с прямыми измерениями объема MgO [Dubrovinsky, Saxena, 1997; Fiquet et al., 1999] при высоких температурах и атмосферном давлении. В

целом рассчитанный адиабатический модуль сжатия согласуется с экспериментом в пределах 2 %, хотя для измерений в работе [Zha et al., 2000] расхождение достигает 6 %.

На рис. 7 проводится сопоставление УС MgO и Au для давления до 30 ГПа и до температуры 2173 К. Большинство P - V - T точек, рассчитанных по УС MgO и Au, согласуются в пределах ± 0.5 ГПа, и практически все укладываются в интервал ± 1 ГПа. Однако, если судить по данным [Matsui, Nishiyama, 2002], расхождение в УС MgO и Au превышает 1 ГПа при температуре 1873 К.

Сопоставление УС MgO, Au и Pt для давления до 200 ГПа на изотерме при 300 К проводится на рис. 8. Рекомендуемая в этой работе изотерма платины при 300 К согласуется с изотермами из работ

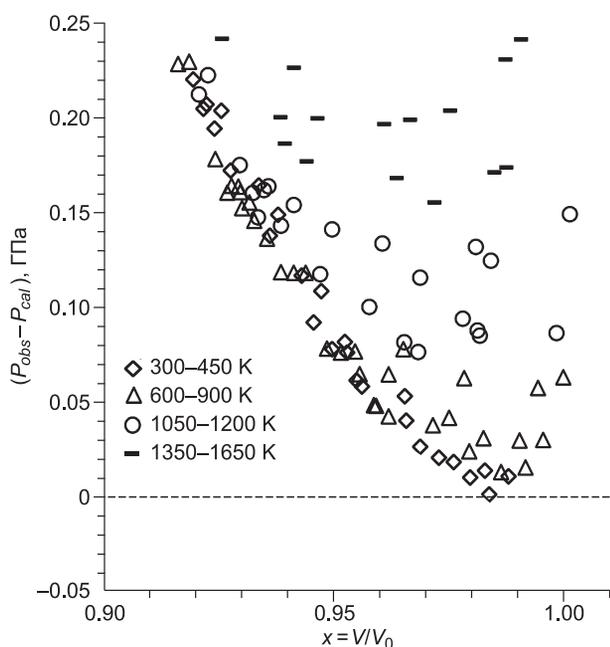


Рис. 6. Разница между давлениями по уравнению состояния [Kono et al., 2010] ($P_{\text{ obs}}$) и нашим УС MgO ($P_{\text{ cal}}$).

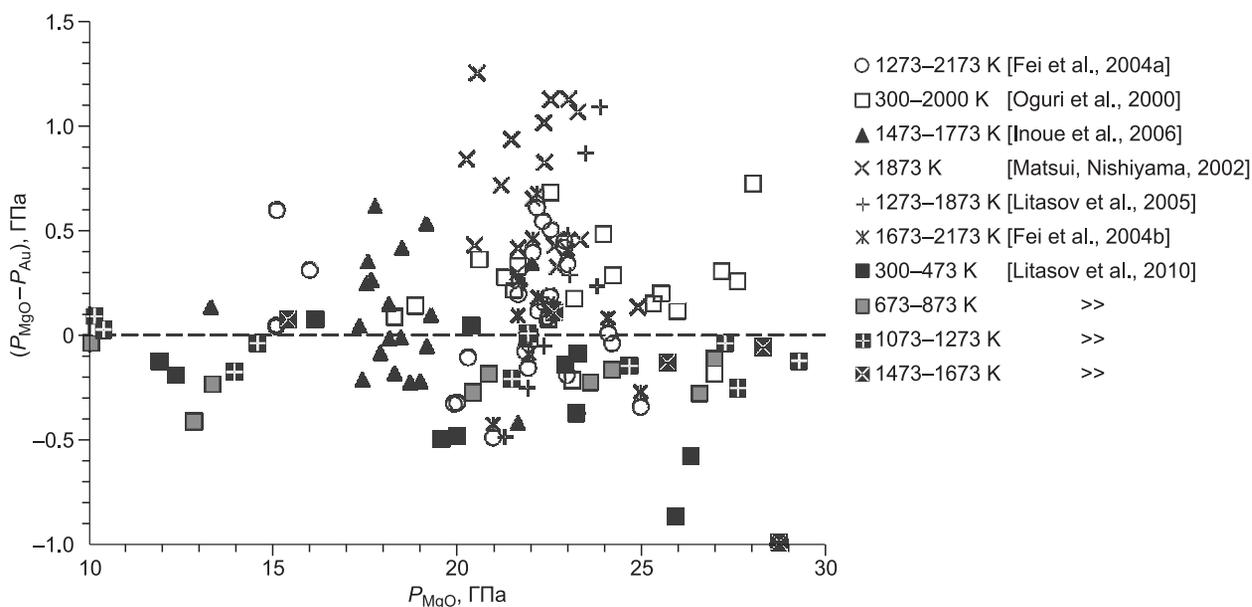


Рис. 7. Разница в давлении между нашими уравнениями состояния MgO и Au, рассчитанная по одновременным измерениям параметров ячеек MgO и Au при указанной температуре.

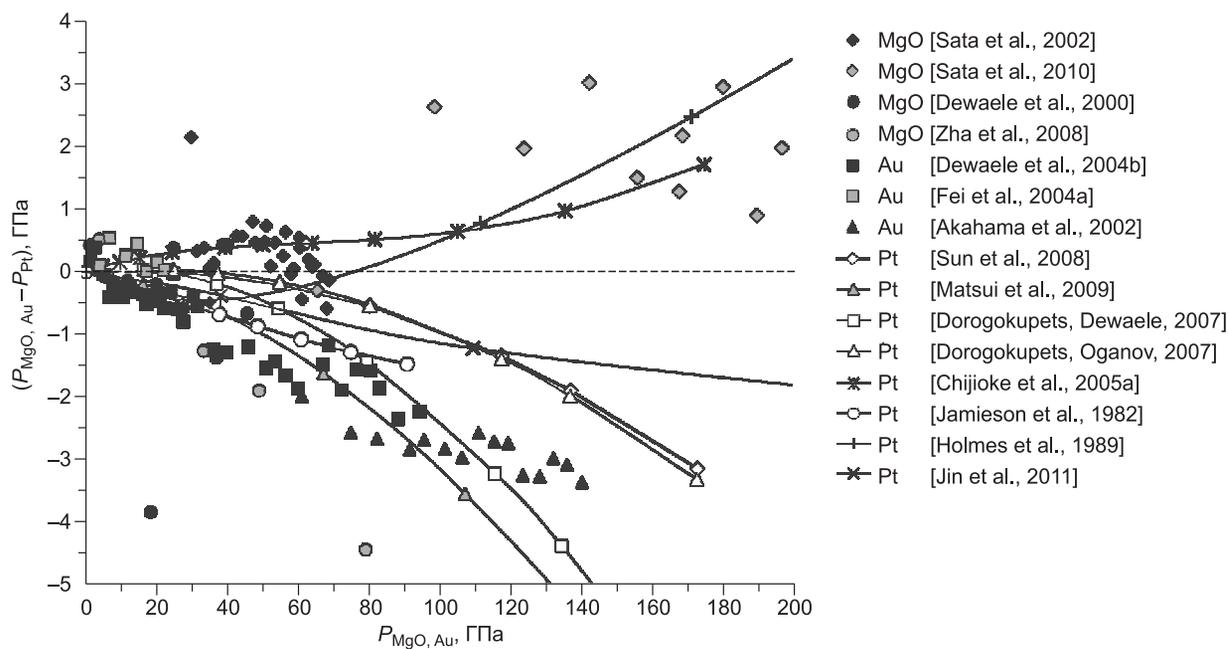


Рис. 8. Разница в давлении между нашими уравнениями состояния MgO и Au и уравнением состояния Pt, рассчитанная по одновременным измерениям параметров ячеек MgO—Pt и Au—Pt на изотерме 300 К по литературным данным.

Здесь же показана разница между уравнениями состояния платины из работ [Jamieson et al., 1982; Holmes et al., 1989; Chijioke et al., 2005a; Dorogokupets, Dewaele, 2007; Dorogokupets, Oganov, 2007; Jin et al., 2011] и предлагаемым УС Pt.

[Jamieson et al., 1982; Holmes et al., 1989; Chijioke et al., 2005a; Jin et al., 2011] и существенно превышает наши прежние оценки [Dorogokupets, Oganov, 2007; Dorogokupets, Dewaele, 2007], которые были основаны на негидростатических измерениях [Akahama et al., 2002]. При высоких температурах разница в давлении по УС MgO, Au и Pt не превышает 3 ГПа, что примерно соответствует ошибке определения (рис. 9).

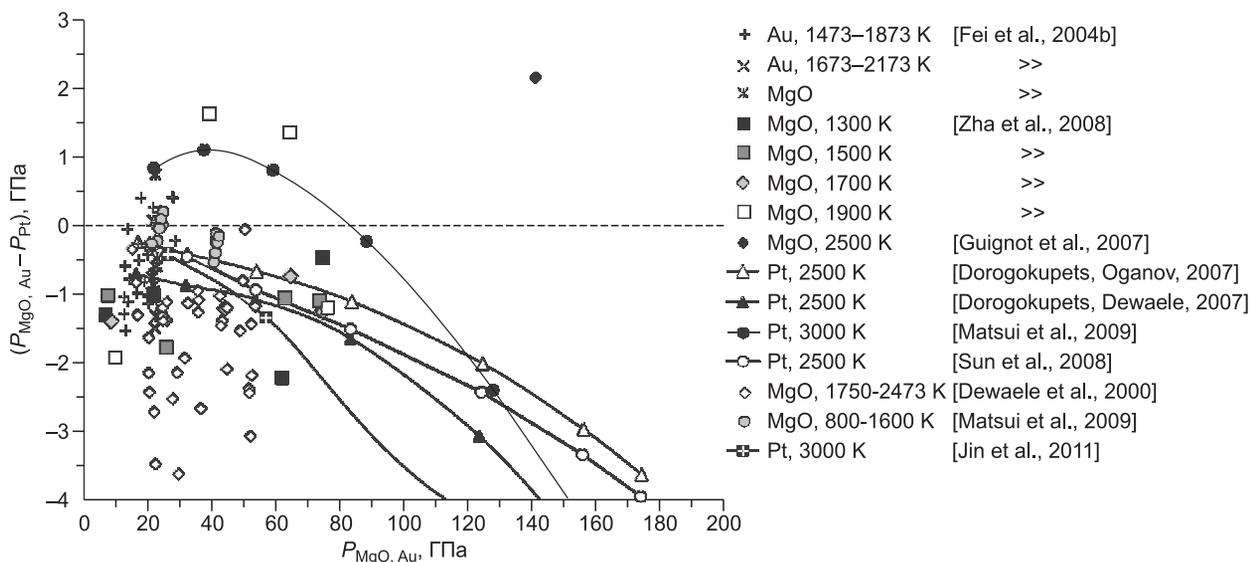


Рис. 9. Разница в давлении между нашими уравнениями состояния MgO и Au и уравнением состояния Pt, рассчитанная по одновременным измерениям параметров ячеек MgO—Pt и Au—Pt при высоких температурах.

Здесь же показана разница между уравнениями состояния платины из работ [Dorogokupets, Oganov, 2007; Dorogokupets, Dewaele, 2007; Sun et al., 2008; Matsui et al., 2009; Jin et al., 2011] и предлагаемым УС Pt.

ИЗОТЕРМА B2-NACl ПРИ 300 К

В работах [Sata et al., 2002, 2010; Ono et al., 2006; Komabayashi et al., 2008; Hirose et al., 2008; Ueda et al., 2008; Sakai et al., 2011a] опубликованы одновременные измерения объема Au, Pt, MgO and B2-NaCl, что позволяет рассчитать изотерму для B2-NaCl при 300 К и одновременно проверить полученные УС Au, Pt and MgO при давлениях свыше 300 ГПа. На рис. 10 показана кривая сжатия B2-NaCl в сравнении с прямыми экспериментальными определениями, пересчитанными по нашим УС. Данные из работы [Heinz, Jeanloz, 1984b] базируются на рубиновой шкале давлений [Mao et al., 1978], но только в одном измерении был использован лазерный нагрев для снятия стрессовых напряжений, которое согласуется с данными других авторов. УС B2-NaCl [Ueda et al., 2008] согласуется с нашими прежними оценками [Dorogokupets, Dewaele, 2007], но они существенно занижают давление в области давлений выше 100 ГПа.

Ключевым для верификации изотерм Au, Pt и MgO при 300 К, параметры которых приведены в табл. 4, является рис. 11. Различия в давлении по платиновой шкале [Sakai et al., 2011b] достигают ± 5 ГПа, но отклонения большинства точек не превышают ± 2 ГПа. Золотая шкала дает отклонения чуть ниже, но ее нельзя проверить рубиновой шкалой при давлениях выше 150 ГПа из-за отсутствия опубликованных данных. Как видно из рис. 11, практически все измерения, в которых были приняты меры для снятия стрессовых напряжений (газовая среда или лазерный нагрев), согласуются в пределах 3 %.

Независимая проверка УС Au, Pt и B2-NaCl может быть сделана путем одновременного измерения скоростей звука в B2-NaCl, объема Au, Pt и B2-NaCl, а также сдвига линии R1 люминесценции рубина. В докладе [Lakshtanov et al., 2005] сообщалось, что такие измерения были проведены в интервале давлений 35—73 ГПа, но, к сожалению, они пока не опубликованы.

НЕЗАВИСИМОЕ СРАВНЕНИЕ С ДРУГИМИ ШКАЛАМИ ДАВЛЕНИЙ

В июле 2012 г. С.М. Дорфман с коллегами [Dorfman et al., 2012] опубликовали результаты перекрестного сравнения шкал давления Au, Pt, Mo, MgO и B2-NaCl до давления 265 ГПа на комнатной изотерме. Они выполнили одновременное измерение объема Au и NaCl, MgO и NaCl, Mo и MgO, Pt и MgO, Pt и NaCl, Pt:NaCl и MgO в алмазных наковальнях в неоновой и гелиевой средах. Поэтому чрезвычайно интересно сопоставить наши УС этих веществ с этими совершенно независимыми измерениями С.М. Дорфман и др., [Dorfman et al., 2012]. На рис. 12 показана разница в давлении, рассчитанном по уравнениям состояния из работы [Dorfman et al., 2012], и давлением, рассчитанным по параметрам из табл. 4. Согласие между этими уравнениями состояния находится в разумных пределах, однако С.М. Дорф-

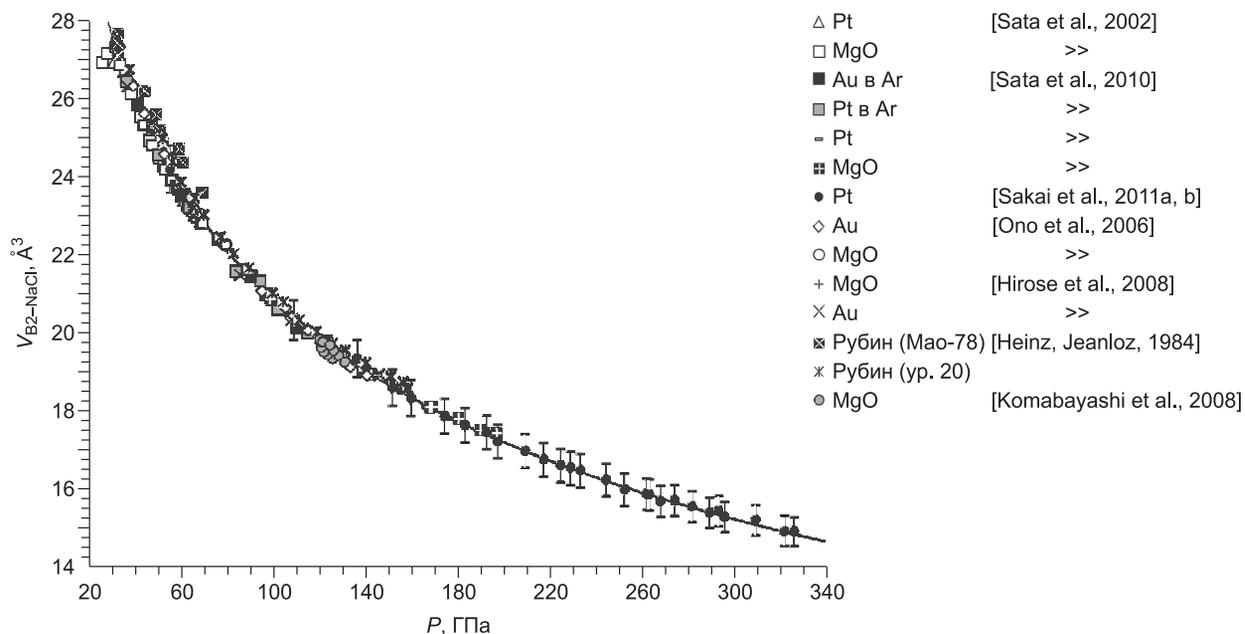


Рис. 10. Кривая сжимаемости NaCl на изотерме 300 К.

Оригинальные экспериментальные данные были пересчитаны по нашим шкалам давления MgO, Pt, Au (см. табл. 4) и hcp-Fe [Дорогокупец и др., 2012]. Линией показана изотерма B2-NaCl, рассчитанная по уравнению (2) с параметрами $V_0 = 40.351 \text{ \AA}^3$, $K_0 = 30.2 \text{ ГПа}$, $K' = 5.15$. Для данных из работы [Sakai et al., 2011a,b] показана ошибка в определении объема. Мао-78 обозначает шкалу [Мао et al., 1978].

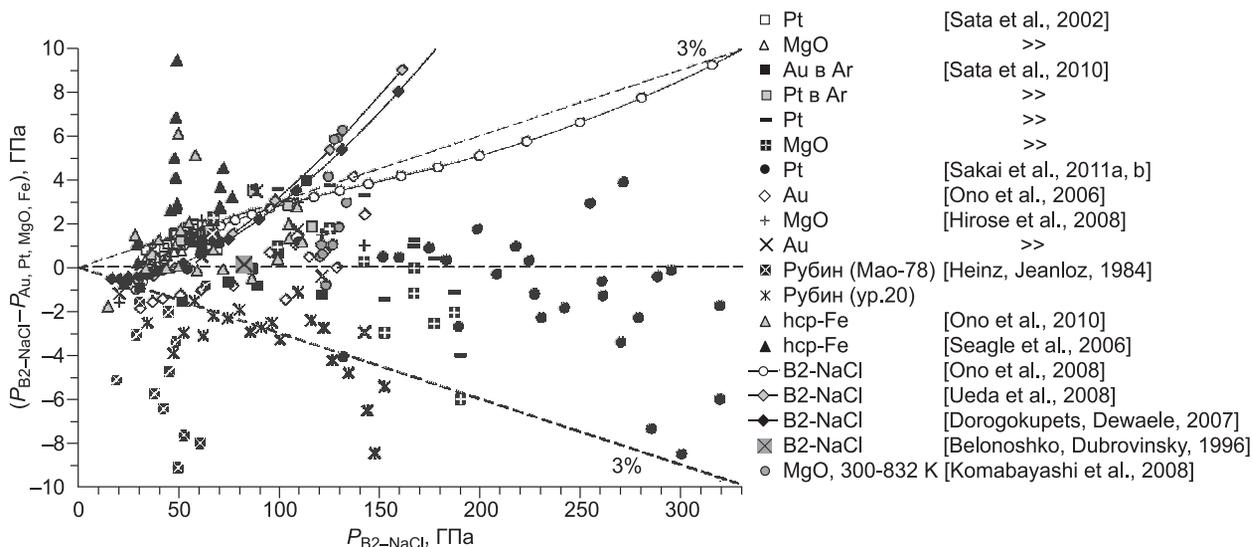


Рис. 11. Разница между сглаженной изотермой B2-NaCl при 300 К (см. рис. 10) и шкалами давлений Au, Pt, MgO (см. табл. 4) и hcp-Fe [Дорогокупец и др., 2012].

Использованы измерения из указанных работ. Мао-78 обозначает шкалу [Мао et al., 1978]. 3 % обозначает линию с 3%-м отклонением.

ман с соавторами [Dorfman et al., 2012] существенно расширили диапазон давлений по сравнению с предыдущими измерениями. Это дает нам основание внести поправки в наши уравнения состояния Au, MgO и Mo. Параметры скорректированных УС следующие: для MgO $K_0 = 160.3 \text{ ГПа}$, $K' = 4.25$, $\Theta_{10} = 748 \text{ К}$, $\Theta_{20} = 401 \text{ К}$, $t = 0.583$, $\delta = -0.25$, $a_0 = 17.4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $m = 5.5$; для Au $K_0 = 167.0 \text{ ГПа}$, $K' = 5.75$, $\Theta_{10} = 176 \text{ К}$, $\Theta_{20} = 84 \text{ К}$, $t = -0.463$, $\delta = 0.045$; для Mo $K_0 = 260.5 \text{ ГПа}$, $K' = 4.05$, $\Theta_{10} = 356 \text{ К}$, $\Theta_{20} = 218 \text{ К}$, $t = -0.735$, $\delta = -0.755$, $e_0 = 123.9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $g = 3.5$. Для комнатной изотермы B2-NaCl мы рекомендуем следующие

Таблица 5. Рассчитанные термодинамические функции MgO при разных давлениях и температурах

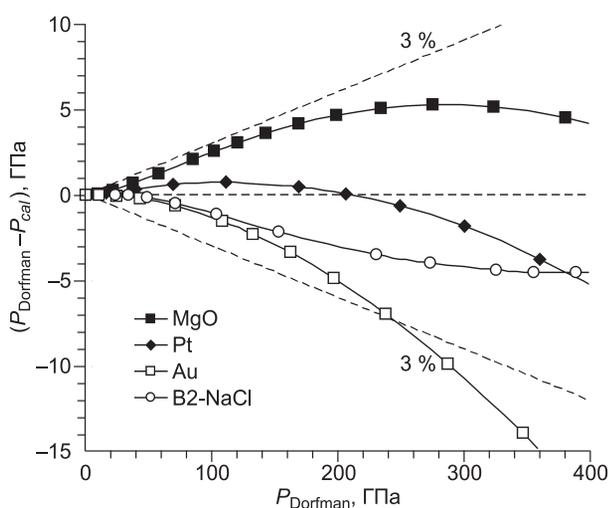
P, ГПа	T, K	x = V/V ₀	αE-6 K ⁻¹	S	C _p	C _v	K _T	K _S	γ _{th}	K'	ΔG, кДж·мол ⁻¹
				Дж·мол ⁻¹ K ⁻¹			ГПа				
0	298.15	1	30.38	26.90	36.95	36.45	160.30	162.48	1.502	4.25	0.000
0	500	1.00705	37.93	48.43	45.45	44.19	154.80	159.22	1.505	4.29	-7.716
0	1000	1.02828	44.59	82.08	51.01	47.78	140.31	149.78	1.514	4.40	-41.153
0	2000	1.08025	54.28	118.91	55.51	47.60	110.44	128.78	1.530	4.73	-143.504
0	3000	1.14778	68.19	142.22	59.91	45.60	79.41	104.32	1.533	5.28	-274.706
100	298.15	0.72633	7.03	13.83	26.33	26.26	518.43	519.66	1.133	3.26	933.854
100	500	0.72764	10.38	30.90	38.85	38.62	514.96	517.99	1.133	3.26	929.300
100	1000	0.73196	12.68	61.22	47.24	46.57	505.31	512.57	1.132	3.27	905.636
100	2000	0.74173	13.63	95.18	50.33	48.83	485.78	500.76	1.131	3.30	825.660
100	3000	0.75208	14.05	115.83	51.47	49.13	466.72	488.94	1.129	3.33	719.496
100	4000	0.76285	14.37	130.75	52.28	49.11	448.34	477.34	1.126	3.36	595.871
235.839	298.15	0.6	3.26	9.06	20.43	20.41	938.20	939.13	1.012	2.97	1934.600
236.694	500	0.6	5.50	23.36	34.48	34.38	937.79	940.40	1.012	2.97	1937.098
239.778	1000	0.6	7.19	51.48	45.40	45.07	938.19	945.01	1.010	2.97	1938.694
246.856	2000	0.6	7.70	84.17	49.29	48.54	941.05	955.63	1.007	2.97	1916.952
254.144	3000	0.6	7.74	104.01	50.35	49.20	944.63	966.65	1.003	2.97	1871.403
261.464	4000	0.6	7.72	118.20	50.93	49.41	948.51	977.78	1.000	2.97	1809.365

Примечание. Использованы откорректированные по данным С.М. Дорфман и др. [Dorfman et al., 2012] параметры УС MgO (см. текст).

Таблица 6. Рассчитанный в зависимости от объема параметр Грюнейзена MgO и рассчитанное давление (ГПа) в зависимости от объема и температуры

x=V/V ₀	γ	Температура, K								
		0	298.15	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500
1	1.514	-0.690	0.000	1.104	4.167	7.276	10.337	13.332	16.254	19.100
0.95	1.427	8.538	9.166	10.235	13.267	16.378	19.464	22.501	25.483	28.406
0.9	1.350	20.528	21.101	22.137	25.150	28.276	31.396	34.485	37.532	40.535
0.85	1.281	36.169	36.690	37.695	40.699	43.852	47.018	50.165	53.284	56.371
0.8	1.218	56.684	57.156	58.132	61.137	64.329	67.550	70.766	73.966	77.143
0.75	1.161	83.792	84.218	85.166	88.179	91.422	94.712	98.009	101.298	104.574
0.7	1.108	119.951	120.333	121.251	124.281	127.588	130.962	134.353	137.745	141.132
0.65	1.059	168.745	169.085	169.973	173.027	176.414	179.887	183.390	186.902	190.415
0.6	1.013	235.540	235.839	236.694	239.778	243.261	246.856	250.491	254.144	257.804
0.55	0.970	328.578	328.838	329.658	332.777	336.377	340.117	343.912	347.732	351.566
0.5	0.929	460.960	461.182	461.962	465.121	468.861	472.776	476.764	480.788	484.830

Примечание. Использованы откорректированные по данным С.М. Дорфман и др. [Dorfman et al., 2012] параметры УС MgO (см. текст).



параметры: $V_0 = 41.00 \text{ \AA}^3$, $K_0 = 27,6 \text{ ГПа}$, $K' = 5.31$, $c_0 = 2.768$ (для уравнения 2).

В таблицах 5, 7 и 9 приведены термодинамические функции MgO, Mo и Au, которые были рассчитаны по корректированным параметрам УС по данным С.М. Дорфман и др. [Dorfman et al., 2012]. Они табулированы по температуре при нулевом давлении, при давлении 100 ГПа и при сжатии $x = V/V_0$ до 0.6. В таблицах приведены рассчитанные коэф-

Рис. 12. Разница между давлениями, рассчитанными по шкалам давления из работы [Dorfman et al., 2012], и давлениями, рассчитанными по уравнениям состояния MgO, Pt, Au и B2-NaCl из табл. 4 (P_{cal}).

Таблица 7. Рассчитанные термодинамические функции Мо при разных давлениях и температурах

P, ГПа	T, К	x = V/V ₀	αE-6 К ⁻¹	S	C _p	C _v	K _T	K _S	γ _{th}	K'	ΔG, кДж·мол ⁻¹
				Дж·мол ⁻¹ К ⁻¹			ГПа				
0	298.15	1	14.04	28.55	24.09	23.94	260.50	262.06	1.431	4.05	0.000
0	500	1.00305	15.96	41.55	26.11	25.80	255.99	259.03	1.488	4.06	-7.170
0	1000	1.01205	19.84	60.54	28.90	27.99	242.83	250.69	1.632	4.10	-33.159
0	2000	1.03735	30.58	82.45	35.69	31.93	206.78	231.11	1.924	4.22	-105.531
0	3000	1.08049	55.51	99.27	51.07	37.08	149.43	205.79	2.264	4.44	-196.468
100	298.15	0.78852	4.44	22.31	22.29	22.26	622.36	623.11	0.916	3.37	819.871
100	500	0.78928	5.03	34.48	24.51	24.46	619.89	621.36	0.942	3.37	814.054
100	1000	0.79143	5.78	52.07	26.16	26.01	612.92	616.50	1.011	3.38	791.960
100	2000	0.79655	7.13	70.81	28.11	27.66	595.74	605.46	1.145	3.39	729.555
100	3000	0.80283	8.63	82.59	30.17	29.21	574.09	593.04	1.276	3.41	652.526
100	4000	0.81049	10.41	91.60	32.65	30.85	547.48	579.48	1.403	3.43	565.275
190.789	298.15	0.7	2.78	20.11	21.56	21.55	918.72	919.31	0.777	3.18	1449.759
191.345	500	0.7	3.16	31.96	24.02	23.99	918.45	919.60	0.794	3.18	1448.074
192.896	1000	0.7	3.55	49.16	25.55	25.47	917.69	920.43	0.839	3.18	1437.511
196.412	2000	0.7	4.11	67.20	26.83	26.63	915.36	922.34	0.927	3.18	1401.421
200.416	3000	0.7	4.65	78.18	27.95	27.56	911.86	924.71	1.009	3.18	1354.647
204.896	4000	0.7	5.20	86.23	29.11	28.47	907.18	927.69	1.087	3.18	1301.652

Примечание. Использованы откорректированные по данным С.М. Дорфман и др. [Dorfman et al., 2012] параметры УС Мо (см. текст).

Таблица 8. Рассчитанный в зависимости от объема параметр Грюнейзена Мо и рассчитанное давление (ГПа) в зависимости от объема и температуры

x=V/V ₀	γ	Температура, К								
		0	298.15	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500
1	1.348	-0.692	0.000	0.784	2.986	5.493	8.294	11.385	14.766	18.436
0.95	1.201	14.199	14.823	15.548	17.585	19.893	22.460	25.282	28.360	31.692
0.9	1.079	33.395	33.964	34.641	36.540	38.680	41.046	43.637	46.450	49.486
0.85	0.975	58.274	58.796	59.433	61.218	63.215	65.411	67.800	70.383	73.159
0.8	0.887	90.741	91.224	91.829	93.519	95.396	97.445	99.661	102.043	104.592
0.75	0.810	133.485	133.935	134.513	136.125	137.903	139.827	141.894	144.104	146.454
0.7	0.743	190.367	190.789	191.345	192.896	194.592	196.412	198.354	200.416	202.596
0.65	0.684	267.064	267.462	268.002	269.505	271.137	272.874	274.712	276.650	278.687
0.6	0.631	372.135	372.512	373.041	374.512	376.095	377.768	379.524	381.362	383.282

Примечание. Использованы откорректированные по данным С.М. Дорфман и др. [Dorfman et al., 2012] параметры УС Мо (см. текст).

Таблица 9. Рассчитанные термодинамические функции Au при разных давлениях и температурах

P, ГПа	T, К	x = V/V ₀	αE-6 К ⁻¹	S	C _p	C _v	K _T	K _S	γ _{th}	K'	ΔG, кДж·мол ⁻¹
				Дж·мол ⁻¹ К ⁻¹			ГПа				
0	298	1	41.77	47.54	25.39	24.51	167.00	173.05	2.908	5.75	0.000
0	500	1.00883	45.33	60.93	26.46	24.79	157.11	167.65	2.960	5.84	-11.053
0	1000	1.03467	56.93	80.08	29.35	24.91	129.51	152.57	3.128	6.11	-46.774
0	1300	1.05425	69.22	88.11	32.27	24.93	109.49	141.74	3.274	6.35	-72.036
100	298	0.75908	9.71	31.65	23.50	23.37	638.35	642.15	2.056	4.26	866.713
100	500	0.76061	10.21	44.13	24.62	24.37	632.90	639.55	2.060	4.26	858.967
100	1000	0.76459	10.61	61.47	25.34	24.80	619.31	632.89	2.069	4.28	832.091
100	2000	0.77295	11.13	79.27	26.07	24.91	591.80	619.31	2.088	4.32	760.744
100	3000	0.78181	11.68	89.97	26.77	24.93	563.81	605.45	2.109	4.35	675.789
350.386	298	0.6	3.79	21.63	21.42	21.37	1618.86	1622.08	1.761	3.71	2565.984
351.704	500	0.6	4.18	33.33	23.65	23.57	1619.06	1625.02	1.761	3.71	2568.433
355.188	1000	0.6	4.36	50.09	24.78	24.59	1620.34	1632.79	1.761	3.71	2568.476
362.305	2000	0.6	4.40	67.24	25.24	24.85	1623.50	1648.66	1.761	3.71	2552.460
369.456	3000	0.6	4.40	77.33	25.48	24.90	1626.79	1664.61	1.761	3.71	2523.663

Примечание. Использованы откорректированные по данным С.М. Дорфман и др. [Dorfman et al., 2012] параметры УС Au (см. текст).

Таблица 10. Рассчитанный в зависимости от объема параметр Грюнейзена Au и рассчитанное давление (ГПа) в зависимости от объема и температуры

$x=V/V_0$	γ	Температура, К							
		0	298.15	500	1000	1500	2000	2500	3000
1	2.908	-1.693	0.000	1.418	4.957	8.504	12.052	15.602	19.151
0.95	2.655	8.350	9.921	11.279	14.677	18.083	21.493	24.903	28.313
0.9	2.454	22.287	23.761	25.080	28.391	31.714	35.040	38.368	41.696
0.85	2.290	41.658	43.051	44.348	47.614	50.896	54.182	57.470	60.758
0.8	2.153	68.683	70.006	71.292	74.547	77.823	81.104	84.388	87.672
0.75	2.036	106.622	107.879	109.164	112.437	115.738	119.046	122.357	125.669
0.7	1.934	160.352	161.547	162.837	166.156	169.511	172.875	176.242	179.612
0.65	1.843	237.344	238.474	239.777	243.165	246.603	250.052	253.507	256.964
0.6	1.761	349.324	350.386	351.704	355.188	358.737	362.305	365.878	369.456
0.55	1.687	515.256	516.243	517.578	521.181	524.877	528.596	532.326	536.060
0.5	1.617	766.887	767.788	769.136	772.884	776.764	780.678	784.606	788.541

Примечание. Использованы откорректированные по данным С.М. Дорфман и др. [Dorfman et al., 2012] параметры УС Au (см. текст).

коэффициент объемного термического расширения (α), энтропия (S), теплоемкость при постоянном давлении (C_p) и постоянном объеме (C_v), изотермический (K_T) и адиабатический (K_S) модули сжатия, термодинамический параметр Грюнейзена $\left(\gamma_{th} = \frac{\alpha V K_T}{C_v} = \frac{\alpha V K_S}{C_p} \right)$, параметр K' из уравнения (2), и приращение энергии Гиббса от стандартных условий до заданной температуры и давления, которое при прочих равных условиях совпадает с приращением энергии Гиббса из известной термодинамической базы данных [Holland, Powell, 1998, 2011]. В таблицах 6, 8 и 10 для MgO, Mo и Au приведено давление в зависимости от температуры и сжатия, а также параметр Грюнейзена, $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T$ в зависимости от объема.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы получили согласованные в пределах 2—3 % УС 11 веществ, которые можно считать оптимизированными шкалами давлений в квазигидростатических условиях на изотерме при 300 К. Они согласуются как с рубиновой шкалой (20), так и между собой, что показано на примере УС Au, Pt и MgO. УС Au, Pt и MgO согласуются между собой не только на изотерме 300 К, но и при высоких температурах — это показано путем их перекрестного сравнения. Используя изотермы Au, Pt и MgO при 300 К как шкалы давления, мы получили новую изотерму B2-NaCl, которая может служить шкалой давления при давлениях свыше 300 ГПа и согласуется с платиновой шкалой давления при этих условиях. Мы также откорректировали изотерму hcp-Fe при 300 К используя новую рубиновую шкалу и УС вольфрама [Дорогокупец и др., 2012]. Высокотемпературные УС B2-NaCl и hcp-Fe будут рассмотрены в отдельной работе.

Из этого следует, что мы получили наилучшие УС Au, Pt, MgO и B2-NaCl на изотерме 300 К с учетом данных из работы [Dorfman et al., 2012] в рамках уравнения второго порядка [Holzapfel, 2001, 2010] (уравнение 2). Дальнейшее увеличение точности шкал давлений на основе УС Au, Pt, MgO и B2-NaCl возможно, но уже на основе уравнений третьего порядка.

Использованная методика расчета будет использована при изучении УС силикатов, карбонатов и соединений металлов, полученных недавно нашей группой с общей целью согласованного термодинамического описания фаз в глубинных частях Земли [Добрецов, Шацкий, 2012] и других планет и сопоставления с экспериментальными данными по мантийным системам, включая, в перспективе, системы с летучими компонентами [Литасов, 2011].

Расчет P - V - T соотношений и термодинамики фаз с использованием предложенных УС доступен по ссылке <http://labpet.crust.irk.ru>. Авторы выражают искреннюю благодарность Н.В. Соболеву, А.Б. Белоношко, О.Г. Кускову и О.Г. Сафонову за объемный труд по рецензированию и редактированию работы и ценные замечания. Авторы признательны А. Деваль (CEA, France) за предоставление неопубликованных данных по сжимаемости B2-NaCl.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14. В37.21.1261, РФФИ (12-05-00758-а, 12-05-33008) и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 97 (2012-2014).

ЛИТЕРАТУРА

Александров И.В., Гончаров А.Ф., Зисман А.Н., Стишов С.М. Алмаз при высоких давлениях: комбинационное рассеяние света, уравнение состояния, шкала высоких давлений // ЖЭТФ, 1987, т. 93, с. 680—691.

Альтшулер Л.В., Трунин Р.Ф., Симаков Г.В. Ударное сжатие периклаза и кварца и состав нижней мантии Земли // Изв. АН СССР, Серия Физика Земли, 1965, т. 29, № 10, с. 1—6.

Альтшулер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А. Изотермы и функции Грюнайзена 25 металлов // Прикладная механика и теоретическая физика, 1987, т. 161, с. 134—146.

Добрецов Н.Л., Шацкий А.Ф. Глубинный цикл углерода и глубинная геодинамика: роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (11), с. 1455—1475.

Дорогокупец П.И. Уравнение состояния магнетита для условий нижней мантии Земли // Геохимия, 2007, № 6, с. 624—631.

Дорогокупец П.И., Оганов А.Р. Уравнения состояния Cu и Ag и пересмотренная рубиновая шкала давлений // Докл. РАН, 2003, т. 391, с. 515—518.

Дорогокупец П.И., Оганов А.Р. Внутренняя ангармоничность в уравнениях состояния веществ и минералов // Докл. РАН, 2004, т. 395, с. 804—807.

Дорогокупец П.И., Оганов А.Р. Уравнения состояния Al, Au, Cu, Pt, Ta и W и пересмотренная рубиновая шкала давлений // Докл. РАН, 2006, т. 410, с. 239—243.

Дорогокупец П.И., Соколова Т.С. Почти абсолютные уравнения состояния металлов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы, 2011, № 5. с. 1—4, <http://ptosnm.ru/catalog/s/67>.

Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // Геодинамика и тектонофизика, 2012, т. 3, с. 129—166, <http://dx.doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067>.

Геря Т.В., Подлесский К.К., Перчук Л.Л., Свами В., Косякова Н.А. Уравнение состояния минералов для петрологических баз термодинамических данных // Петрология, 1998, т. 6, № 6, с. 563—578.

Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Юнгман В.С., Бергман Г.А., Байбуз В.Ф., Иориш В.С., Гусаров А.В., Горбов С.И. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Наука, 1981, т. III, кн. 2, 396 с.

Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М., Наука, 1968, 311 с.

Кусков О.Л., Галимзянов Р.Ф., Калинин В.А., Бубнова Н.Ю., Хитаров Н.И. Построение термического уравнения состояния твердых фаз (периклаз, коэсит, стишовит) по их модулям сжатия и расчет фазового равновесия коэсит—стишовит // Геохимия, 1982, № 7, с. 984—1001.

Литасов К.Д. Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С-О-Н-флюида по экспериментальным данным // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (5), с. 613—635.

Паньков В.Л., Калинин В.А. Уравнения состояния минералообразующих окислов // Изв. АН СССР, Физика Земли, 1974, № 3, с. 3—13.

Поляков В.Б., Кусков О.Л. Самосогласованная модель для расчета термоупругих и калорических свойств минералов // Геохимия, 1994, № 7, с. 1096—1122.

Соколова Т.С., Дорогокупец П.И. Уравнение состояния золота // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы, 2011, № 5. с. 1—4. <http://ptosnm.ru/catalog/s/67>.

Akahama Y., Kawamura H., Singh A.K. Equation of state of bismuth to 222 GPa and comparison of gold and platinum pressure scales to 145 GPa // J. Appl. Phys., 2002, v. 92, p. 5892—5897.

Anderson O.L., Andreatch P. Pressure derivatives of elastic constants of single-crystal MgO at 23 and –195.8 °C // J. Amer. Ceram. Soc., 1966, v. 49, p. 404—409.

Anderson O.L., Zou K. Formulation of the thermodynamic functions for mantle minerals: MgO as an example // Phys. Chem. Miner., 1989, v. 16, p. 642—648.

Anderson O.L., Isaak D.G., Yamamoto S. Anharmonicity and the equation of state of gold // J. Appl. Phys., 1989, v. 65, p. 1534—1543.

Bassett W.A. Diamond anvil cell, 50th birthday // High Pressure Res., 2009, v. 29, p. 163—186.

Belonoshko A.B., Dubrovinsky L.S. Molecular dynamics of NaCl (B1 and B2) and MgO (B1) melting: two-phase simulation // Amer. Miner., 1996, v. 81, p. 303—316.

- Belonoshko A.B., Arapan S., Martonak R., Rosengren A.** MgO phase diagram from first principles in a wide pressure-temperature range // *Phys. Rev. B*, 2010, v. 81, p. 054110, doi: 10.1103/PhysRevB.81.054110.
- Brosh E., Shnek R.Z., Makov G.** Explicit Gibbs free energy equation of state for solids // *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, v. 69, p. 1912—1922, doi:10.1016/j.jpcs.2008.01.019.
- Burakovsky L., Preston D.L.** Analytic model of the Grüneisen parameter all densities // *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, v. 65, p. 1581—1587, doi:10.1016/j.jpcs.2003.10.076.
- Carter W.J., Marsh S.P., Fritz J.N., McQueen R.G.** The equation of state of selected materials for high-pressure references / Ed. E.C. Lloyd // *Accurate Characterization of the High Pressure Environment* (National Bureau of Standards, Washington, DC), NBS Spec. Publ., 1971, v. 326, p. 147—158.
- Chase M.W., Jr.** NIST-JANAF thermochemical tables. Fourth edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1998, Monograph 9.
- Chijioke D., Nellis W.J., Silvera I.F.** High-pressure equations of state of Al, Cu, Ta, and W // *J. Appl. Phys.*, 2005a, v. 98, p. 073526, doi: 10.1063/1.2071449.
- Chijioke D., Nellis W.J., Soldatov A., Silvera I.F.** The ruby pressure standard to 150 GPa // *J. Appl. Phys.*, 2005b, v. 98, p. 114905, doi: 10.1063/1.2135877.
- Chopelas A.** The fluorescence sideband method for obtaining acoustic velocities at high compressions: application to MgO and MgAl₂O₄ // *Phys. Chem. Miner.*, 1996, v. 23, p. 25—37.
- Chung D.H., Simmons G.** Elastic properties of polycrystalline periclase // *J. Geophys. Res.*, 1969, v. 74, p. 2133—2135.
- Decker D.L.** High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl // *J. Appl. Phys.*, 1971, v. 42, p. 3239—3244.
- Dewaele A., Fiquet G., Andrault D., Hausermann D.** *P-V-T* equation of state of periclase from synchrotron radiation measurements // *J. Geophys. Res.*, 2000, v. 105B, p. 2869—2877, doi: 10.1029/1999JB900364.
- Dewaele A., Loubeyre P., Mezouar M.** Refinement of the equation of state of tantalum // *Phys. Rev. B*, 2004a, v. 69, p. 092106, doi: 10.1103/PhysRevB.69.092106.
- Dewaele A., Loubeyre P., Mezouar M.** Equations of state of six metals above 94 GPa // *Phys. Rev. B*, 2004b, v. 70, p. 094112, doi: 10.1103/PhysRevB.70.094112.
- Dewaele A., Torrent M., Loubeyre P., Mezouar M.** Compression curves of transition metals in the Mbar range: experiments and projector augmented-wave calculations // *Phys. Rev. B*, 2008, v. 78, p. 104102, doi: 10.1103/PhysRevB.78.104102.
- Dorfman S.M., Prakapenka V.B., Meng Y., Duffy T.S.** Intercomparison of pressure standards (Au, Pt, Mo, MgO, NaCl and Ne) to 2.5 Mbar // *J. Geophys. Res.*, 2012, v. 117, B08210, doi:10.1029/2012JB009162.
- Dorogokupets P.I.** Critical analysis of equations of state for NaCl // *Geochem. Inter.*, 2002, v. 40, № 1, p. S132—S144.
- Dorogokupets P.I.** *P-V-T* equations of state of MgO and thermodynamics // *Phys. Chem. Miner.*, 2010, v. 37, p. 677—684, doi: 10.1007/s00269-010-0367-2.
- Dorogokupets P.I., Dewaele A.** Equations of state of MgO, Au, Pt, NaCl-B1, and NaCl-B2: internally consistent high-temperature pressure scales // *High Pressure Res.*, 2007, v. 27, p. 431—446, doi: 10.1080/08957950701659700.
- Dorogokupets P.I., Oganov A.R.** Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: a semiempirical description of shockwave, ultrasonic, X-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures // *Phys. Rev. B*, 2007, v. 75, p. 024115, doi: 10.1103/PhysRevB.75.024115.
- Dubrovinsky L.S., Saxena S.K.** Thermal expansion of periclase (MgO) and tungsten (W) to melting temperatures // *Phys. Chem. Miner.*, 1997, v. 24, p. 547—550.
- Dubrovinsky L., Boffa-Ballaran T., Glazyrin K., Kurnosov A., Frost D., Merlini M., Hanfland M., Prakapenka V.B., Schouwink P., Pippinger T., Dubrovinskaia N.** Single-crystal X-ray diffraction at megabar pressures and temperatures of thousands of degrees // *High Pressure Res.*, 2010, v. 30, p. 620—633, doi.org/10.1080/08957959.2010.534092.
- Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Prakapenka V.B., Abakumov A.M.** Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar. *Nature Communications*. 2012. 1163, doi: 10.1038/ncomms2160.
- Duffy T.S., Ahrens T.J.** Compressional sound velocity equation of state and constitutive response of shock-compressed magnesium oxide // *J. Geophys. Res.*, 1995, v. 100B, p. 529—542, doi: 10.1029/94JB02065.
- Fei Y.** Effects of temperature and composition on the bulk modulus of (Mg,Fe)O // *Amer. Miner.*, 1999, v. 84, p. 272—276.

Fei Y., Li J., Hirose K., Minarik W., Van Orman J., Sanloup C., Van Westrenen W., Komabayashi T., Funakoshi K. A critical evaluation of pressure scales at high temperatures by in situ X-ray diffraction measurements // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2004a, v. 143—144, p. 515—526, doi:10.1016/j.pepi.2003.09.018.

Fei Y., Van Orman J., Li J., Van Westrenen W., Sanloup C., Minarik W., Hirose K., Komabayashi T., Walter M., Funakoshi K. Experimentally determined postspinel transformation boundary in Mg_2SiO_4 using MgO as an internal pressure standard and its geophysical implications // *J. Geophys. Res.* 2004b, v. 109, p. B02305, doi: 10.1029/2003JB002562.

Fei Y., Ricolleau A., Frank M., Mibe K., Shen G., Prakapenka V. Toward an internally consistent pressure scale // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2007, v. 104, p. 9182—9186.

Fiquet G., Richet P., Montagnac G. High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel // *Phys. Chem. Miner.*, 1999, v. 27, p. 103—111.

Fortov V.E., Lomonosov I.V. Shock waves and equations of state of matter // *Shock Waves*, 2010, v. 20, p. 53—71, doi: 10.1007/s00193-009-0224-8.

Fukui H., Katsura T., Kuribayashi T., Matsuzaki T., Yoneda F., Ito E., Kudoh Y., Tsutsui S., Baron A. Q.R. Precise determination of elastic constants by high-resolution inelastic X-ray scattering // *J. Synchrotron Radiation*, 2008, v. 15, p. 618—623, doi:10.1107/S0909049508023248.

Garai J., Chen J., Telekes G. The P - V - T equation of state for periclase // *CALPHAD*, 2009, v. 33, p. 737—743, doi:10.1016/j.calphad.2009.10.001.

Gerya T.V., Podlesskii K.K., Perchuk L.L., Maresch W.V. Semi-empirical Gibbs free energy formulations for minerals and fluids for use in thermodynamic databases of petrological interest // *Phys. Chem. Miner.*, 2004, v. 31, p. 429—455.

Guignot N., Andrault D., Morard G., Bolfan-Casanova N., Mezouar M. Thermoelastic properties of post-perovskite phase MgSiO_3 determined experimentally at core—mantle boundary P - T conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 256, p. 162—168, doi:10.1016/j.epsl.2007.01.025.

Hama J., Suito K. Thermoelastic properties of periclase and magnesiowustite under high pressure and high temperatures // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1999, v. 114, p. 165—179.

Heinz D., Jeanloz R. Compression of the B2 high-pressure phase of NaCl // *Phys. Rev. B*. 1984, v. 30, p. 6045—6050.

Hemley R.J., Percy W. Bridgman's second century // *High Pressure Res.*, 2010, v. 30, p. 581—619, doi.org/10.1080/08957959.2010.538974.

Hirose K., Sata N., Komabayashi Y., Ohishi Y. Simultaneous volume measurements of Au and MgO to 140 GPa and thermal equation of state of Au based on the MgO pressure scale // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2008, v. 167, p. 149—154, doi:10.1016/j.pepi.2008.03.002.

Hixson R.S., Fritz J.N. Shock compression of tungsten and molybdenum // *J. Appl. Phys.*, 1992, v. 71, p. 1721—1728.

Holland T.J.B., Powell R. An internally-consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest // *J. Metam. Geol.*, 1998, v. 16, p. 309—344.

Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // *J. Metam. Geol.*, 2011, v. 29, p. 333—383.

Holmes N., Moriarty J., Gather G., Nellis W. The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 Mbar) // *J. Appl. Phys.*, 1989, v. 66, p. 2962—2967.

Holzappel W.B. Equations of state for solids under strong compression // *Z. Kristallogr.*, 2001, v. 216, p. 473—488.

Holzappel W.B. Refinement of ruby luminescence pressure scale // *J. Appl. Phys.*, 2003, v. 93, p. 1813—1818.

Holzappel W.B. Progress in the realization of a practical pressure scale for the range 1—300 GPa // *High Pressure Res.*, 2005, v. 25, p. 87—96.

Holzappel W.B. Equations of state for Cu, Ag, and Au and problems with shock wave reduced isotherms // *High Pressure Res.*, 2010, v. 30, p. 372—394, doi: 10.1080/08957959.2010.494845.

Inbar I., Cohen R.E. High pressure effects on thermal properties of MgO, *Geophys. Res. Lett.*, 1995, 22(12), p. 1533—1536, doi:10.1029/95GL01086.

Inoue T., Irifune T., Higo Y., Sanehira T., Sueda Y., Yamada A., Shinmei T., Yamazaki D., Ando J., Funakoshi K., Utsumi W. The phase boundary between wadsleyite and ringwoodite in Mg_2SiO_4 determined by in situ X-ray diffraction // *Phys. Chem. Miner.*, 2006, v. 33, p. 106—114. doi:10.1007/s00269-005-0053-y.

- Isaak D.G., Anderson O.L., Goto T.** Measured elastic moduli of single-crystal MgO up to 1800 K // *Phys. Chem. Miner.*, 1989, v. 16, p. 704—713.
- Isaak D.G., Cohen R.E., Mehl M.J.** Calculated elastic and thermal properties of MgO at high pressures and temperatures // *J. Geophys. Res.*, 1990, v. 95, p. 7055—7067.
- Jackson I., Niesler H.** The elasticity of periclase to 3 GPa and some geophysical implications // *High pressure research in geophysics* / Eds. S. Akimoto, M.H. Manghnani. Tokyo, Center of Academic Publications of Japan, 1982, p. 98—113.
- Jacobs M.H.G., de Jong B.H.W.S.** The high-temperature and high-pressure behavior of MgO derived from lattice vibration calculations. Kieffer's model revised // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, v. 5, p. 2056—2065, doi: 10.1039/b301550e.
- Jacobs M.H.G., Onok H.A.J.** A realistic equation of state for solids. The high pressure and high temperature thermodynamic properties of MgO // *CALPHAD*, 2000, v. 24, p. 133—147.
- Jacobsen S.D., Holl C.M., Adams K.A., Fischer R.A., Martin E.S., Bina C.R., Lin J.F., Prakapenka V.B., Kubo A., Dera P.** Compression of single-crystal magnesium oxide to 118 GPa and a ruby pressure gauge for helium pressure media // *Amer. Miner.*, 2008, v. 93, p. 1823—1828.
- Jamieson J.C., Fritz J.N., Manghnani M.H.** Pressure measurement at high temperature in X-ray diffractions studies: gold as a primary standard // *High-pressure research in geophysics*. Eds. S. Akimoto, M.H. Manghnani, Tokyo, Center for Academic Publications, 1982, p. 27—48.
- Jin K., Li X., Wu Q., Geng H., Cai L., Zhou X., Jing F.** The pressure–volume–temperature equation of state of MgO derived from shock Hugoniot data and its application as a pressure scale // *J. Appl. Phys.*, 2010, v. 107, p. 113518, doi:10.1063/1.3406140.
- Jin K., Wu Q., Geng H., Li X., Cai L., Zhou X.** Pressure–volume–temperature equations of state of Au and Pt up to 300 GPa and 3000 K: internally consistent pressure scales // *High Pressure Res.*, 2011, v. 31, p. 560—580, doi: org/10.1080/08957959.2011.611469.
- Kennett B.L.N., Jackson I.** Optimal equations of state for mantle minerals from simultaneous non-linear inversion of multiple datasets // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 176, p. 98—108, doi:10.1016/j.pepi.2009.04.005.
- Klotz S., Chervin J.-C., Munsch P., Le Marchand G.** Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, v. 42, p. 075413, doi:10.1088/0022-3727/42/7/075413.
- Knopoff I.** Approximate compressibility of elements and compounds // *Phys. Rev.*, 1965, v. 138, № 5A, p. A1445—A1447.
- Komabayashi T., Hirose K., Sugimura E., Sata N., Ohishi Y., Dubrovinsky L.S.** Simultaneous volume measurements of post-perovskite and perovskite in MgSiO₃ and their thermal equations of state // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 265, p. 515—524, doi:10.1016/j.epsl.2007.10.036.
- Kono Y., Irifune T., Higo Y., Inoue T., Barnhoorn A.** *P-V-T* relation of MgO derived by simultaneous elastic wave velocity and in situ X-ray measurements: a new pressure scale for the mantle transition region // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2010, v. 183, p. 196—211, doi:10.1016/j.pepi.2010.03.010.
- Lakshtanov D.L., Sinogeikin S.V., Sanchez-Valle C., Prakapenka V., Shen G., Gregoryanz E., Bass J. D.** Aggregate elastic moduli and equation of state of B2 phase of NaCl to 73 GPa by simultaneous synchrotron X-ray diffraction and Brillouin scattering measurements // *EOS Trans. AGU*, 2005, v. 86 (52), Fall Meet. Suppl., MR31A-0114.
- Levashov P.R., Khishchenko K.V., Lomonosov I.V., Fortov V.E.** Database on shock-wave experiments and equations of state available via Internet // *Amer. Inst. Phys. Conf. Proc.*, 2004, v. 706, p. 87—90, <http://teos.ficp.ac.ru/rusbank/>, <http://www.ihed.ras.ru/rusbank/>
- Li B.S., K. Woody Kung J.** Elasticity of MgO to 11 GPa with an independent absolute pressure scale: implications for pressure calibration // *J. Geophys. Res.*, 2006, v. 111, p. B11206, doi:10.1029/2005JB004251.
- Litasov K.D., Ohtani E., Sano A., Suzuki A., Funakoshi K.** In situ X-ray diffraction study of post-spinel transformation in a peridotite mantle: implication for the 660-km discontinuity // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 238, p. 311—2005.
- Litasov K.D., Shatskiy A., Fei Y., Suzuki A., Ohtani E., Funakoshi K.** Pressure-volume-temperature equation of state of tungsten carbide to 32 GPa and 1673 K // *J. Appl. Phys.*, 2010, v. 108, p. 053513, doi:10.1063/1.3481667.
- Mao H.K., Bell P.M., Shaner J.W., Steinberg D.J.** Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar // *J. Appl. Phys.*, 1978, v. 49, p. 3276—3283.

- Mao H.K., Xu J., Bell P.M.** Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions // *J. Geophys. Res.*, 1986, v. 91B, p. 4673—4676.
- Marsh S.P.** LASL Shock Hugoniot Data // Univ. California Press, Berkeley, 1980, 674 p.
- Martinez-Garcia D., Le Codec Y., Mezouar M., Syfosse G., Itie J.P., Besson J.M.** Equation of state of MgO at high pressure and temperature // *High Pressure Res.*, 2000, v. 18, p. 339—344.
- Matsui M., Nishiyama N.** Comparison between the Au and MgO pressure calibration standards at high temperature // *Geophys. Res. Lett.*, 2002, v. 29, p. 1368, doi: 10.2929/2001GL014161.
- Matsui M., Parker S.C., Leslie M.** The MD simulation of the equation of state of MgO: As a pressure calibration standard at high temperature and high pressure // *Amer. Miner.*, 2000, v. 85, p. 312—316.
- Matsui M., Ito E., Katsura T., Yamazaki D., Yoshino T., Yokoyama A., Funakoshi K.** The temperature-pressure-volume equation of state of platinum // *J. Appl. Phys.*, 2009, v. 105, p. 013505, doi: 10.1063/1.3054331.
- Molodets A.M., Shakhrai D.V., Golyshev A.A., Babare L.V., Avdonin V.V.** Equation of state of solids from high-pressure isotherm // *High Pressure Res.*, 2006, v. 26, p. 223—231, doi: 10.1080/08957950600864369.
- Occelli F., Loubeyre P., LeToullec R.** Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa // *Nature Mater.*, 2003, v. 2, p. 151—154, doi: 10.1038/nmat831.
- Oganov A.R., Dorogokupets P.I.** All-electron and pseudopotential study of MgO: equation of state, anharmonicity, and stability // *Phys. Rev. B*, 2003, v. 67, p. 224110, doi: 10.1103/PhysRevB.67.224110.
- Oguri K., Funamori N., Uchida T., Miyajima N., Yagi T., Fujino K.** Post-garnet transition in a natural pyrope: a multi-anvil study based on in situ X-ray diffraction and transmission electron microscopy // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2000, v. 122, p. 175—186.
- Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y.** Structural property of CsCl-type sodium chloride under pressure // *Solid State Communications*, 2006, v. 137, p. 517—521, doi:10.1016/j.ssc.2006.01.022.
- Ono S., Brodholt J.P., Alfe D., Alfredson M., Price G.D.** Ab initio molecular dynamics simulations for thermal equation of state of B2-type NaCl // *J. Appl. Phys.*, 2008, v. 103, p. 023510, doi: 10.1063/1.2832632.
- Ono S., Kikegawa T., Hirao N., Mibe K.** High-pressure magnetic transition in hcp-Fe // *Amer. Miner.*, 2010, v. 95, p. 880—883, doi: 10.2138/am.2010.3430.
- Otero-de-la-Rosa A., Luana V.** Treatment of first-principles data for predictive quasiharmonic thermodynamics of solids: the case of MgO // *Phys. Rev. B*, 2011a, v. 84, p. 024109, doi: 10.1103/PhysRevB.84.024109.
- Otero-de-la-Rosa A., Luana V.** Equations of state and thermodynamics of solids using empirical corrections in the quasiharmonic approximation // *Phys. Rev. B*, 2011b, v. 84, p. 184103, doi: 10.1103/PhysRevB.84.184103.
- Reeber R.R., Goessel K., Wang K.** Thermal expansion and molar volume of MgO, periclase, from 5 to 2900 K // *Eur. J. Miner.*, 1995, v. 7, p. 1039—1047.
- Ruoff A.L.** Linear shock-velocity—particle-velocity relationship // *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, p. 4976—4980.
- Ruoff A.L., Xia H., Xia Q.** The effect of a tapered aperture on X-ray diffraction from a sample with a pressure gradient: studies on three samples with a maximum pressure of 560 GPa // *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, v. 63, p. 4342—4348, doi: 10.1063/1.1143734.
- Sakai T., Ohtani E., Hirao N., Ohishi Y.** Equation of state of the NaCl-B2 phase up to 304 GPa // *J. Appl. Phys.*, 2011a, v. 109, p. 084912, doi:10.1063/1.3573393.
- Sakai T., Ohtani E., Hirao N., Ohishi Y.** Stability field of the hcp-structure for Fe, Fe-Ni, and Fe-Ni-Si alloys up to 3 Mbar // *Geophys. Res. Lett.*, 2011b, v. 38, p. L09302, doi:10.1029/2011GL047178.
- Sata N., Shen G., Rivers M.L., Sutton S.R.** Pressure-volume equation of state of the high-pressure B2 phase of NaCl // *Phys. Rev. B*, 2002, v. 65, p. 104114.
- Sata N., Hirose K., Shen G., Nakajima Y., Ohishi Y., Hirao N.** Compression of FeSi, Fe₃C, Fe_{0.95}O, and FeS under the core pressures and implication for light element in the Earth's core // *J. Geophys. Res.*, 2010, v. 115, p. B09204, doi:10.1029/2009JB006975.
- Seagle C.T., Campbell A.J., Heinz D.L., Shen G., Prakapenka V.B.** Thermal equation of state of Fe₃S and implications for sulfur in Earth's core // *J. Geophys. Res.*, 2006, v. 111, p. B06209, doi:10.1029/2005JB004091.
- Shim S.H., Duffy T.S., Kenichi T.** Equation of state of gold and its application to the phase boundaries near 660 km depth in Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 203, p. 729—739.
- Silvera I.F., Chijioke A.D., Nellis W.J., Soldatov A., Tempere J.** Calibration of the ruby pressure scale to 150 GPa // *Phys. Stat. Solidi B*, 2007, v. 244, p. 460—467, doi: 10.1002/pssb.200672587.

- Sinogeikin S.V., Bass J.D.** Single-crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by Brillouin scattering in the diamond cell // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2000, v. 120, p. 43—62.
- Sinogeikin S.V., Jackson J.M., O'Neill B., Palko J.W., Bass J.D.** Compact high-temperature cell for Brillouin scattering measurements // *Rev. Sci. Instr.* v. 71(1), p. 201—206.
- Spetzler H.** Equation of state of poly-crystalline and single-crystal MgO to 8 kilobars and 800 K // *J. Geophys. Res.*, 1970, v. 75, p. 2073—2087.
- Speziale S., Zha C., Duffy T.S., Hemley R.J., Mao H.K.** Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: implications for the pressure-volume-temperature equation of state // *J. Geophys. Res.*, 2001, v. 106B, p. 515—528.
- Stamenkovic V., Breuer D., Spohn T.** Thermal and transport properties of mantle rock at high pressure: applications to super-Earths // *Icarus*, 2012, v. 216, p. 572—596, doi: 10.1016/j.icarus.2011.09.030.
- Stixrude L., Lithgow-Bertelloni C.** Thermodynamics of mantle minerals — I. Physical properties // *Geophys. J. Int.*, 2005, v. 162, p. 610—632, doi: 10.1111/j.1365-246X.2005.02642.x.
- Sumino Y., Anderson O.L., Suzuki I.** Temperature coefficients of elastic constants of single crystal MgO between 80 and 1300 K // *Phys. Chem. Miner.*, 1983, v. 9, p. 38—47.
- Sun T., Umemoto K., Wu Z., Zheng J.-C., Wentzcovitch R.M.** Lattice dynamics and thermal equation of state of platinum // *Phys. Rev. B*, 2008, v. 78, p. 024304, doi: 10.1103/PhysRevB.78.024304.
- Svensen B., Ahrens T.J.** Shock-induced temperatures of MgO // *Geophys. J. R. Astr. Soc.*, 1987, v. 91, p. 667—691.
- Syassen K.** Ruby under pressure // *High Pressure Res.*, 2008, v. 28, p. 75—126, doi: 10.1080/08957950802235640.
- Takemura K.** Evaluation of the hydrostaticity of a helium-pressure medium with powder X-ray diffraction techniques // *J. Appl. Phys.*, 2001, v. 89, p. 662—668, doi: 10.1063/1.1328410.
- Takemura K., Singh A.K.** High-pressure equation of state for Nb with a helium-pressure medium: powder X-ray diffraction experiments // *Phys. Rev. B*, 2006, v. 73, p. 224119, doi: 10.1103/PhysRevB.73.224119.
- Takemura K., Dewaele A.** Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium // *Phys. Rev. B*, 2008, v. 78, p. 104119, doi: 10.1103/PhysRevB.78.104119.
- Tang L.-Y., Liu L., Liu J., Xiao W., Li Y.-C., Li X.-D., Bi Y.** Equation of state of tantalum up to 133 GPa // *Chin. Phys. Lett.*, 2010, v. 27, p. 016402, doi: 10.1088/0256-307X/27/1/016402.
- Tange Y., Nishihara Y., Tsuchiya T.** Unified analyses for P - V - T equation of state of MgO: a solution for pressure-scale problems in high P - T experiments // *J. Geophys. Res.*, 2009, v. 114, p. B03208; doi:10.1029/2008JB005813.
- Tateno S., Hirose K., Sata N., Ohishi Y.** Determination of post-perovskite phase transition boundary up to 4400 K and implications for thermal structure in D'' layer // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 277, p. 130—136.
- Tateno S., Hirose K., Ohishi Y., Tatsumi Y.** The structure of iron in Earth's inner core // *Science*, 2010, v. 330, p. 359—361, doi:10.1126/science.1194662.
- Ueda Y., Matsui M., Yikoyama A., Tange Y., Funakoshi K.-I.** Temperature-pressure-volume equation of state of the B2 phase of sodium chloride // *J. Appl. Phys.*, 2008, v. 103, p. 113513, doi: 10.1063/1.2939254.
- Utsumi W., Weidner D.J., Liebermann R.C.** Volume measurement of MgO at high pressures and temperatures // Eds. M.H. Manghnani, T. Yagi. *Properties of Earth and planetary materials at high pressure and temperature*, Geophys. Monogr. Ser. 101, AGU, Washington, D.C., 1998, p. 327—333.
- Vassiliou M.S., Ahrens T.J.** Hugoniot equation of state of periclase to 200 GPa // *Geophys. Res. Lett.*, 1981, v. 8, p. 729—732.
- Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R.** Compressibility of solids // *J. Geophys. Res.*, 1987, v. 92, p. 9319—9325.
- Wu Z., Wentzcovitch R.M., Umemoto K., Li B., Hirose K., Zheng J.-C.** Pressure-volume-temperature relations in MgO: an ultrahigh pressure-temperature scale for planetary sciences applications // *J. Geophys. Res.*, 2008, v. 113, p. B06204, doi:10.1029/2007JB005275.
- Yokoo M., Kawai N., Nakamura K.G., Kondo K.** Hugoniot measurement of gold at high pressures of up to 580 GPa // *Appl. Phys. Lett.*, 2008, v. 92, p. 051901, doi: 10.1063/1.2840189.
- Yokoo M., Kawai N., Nakamura K.G., Kondo K., Tange Y., Tsuchiya T.** Ultrahigh-pressure scales for gold and platinum at pressures up to 550 GPa // *Phys. Rev. B*, 2009, v. 80, p. 104114, doi: 10.1103/PhysRevB.80.104114.
- Zha C.-S., Mao H.K., Hemley R.J.** Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2000, v. 97, p. 13494—13499.

Zha C.-S., Mibe K., Bassett W.A., Tschauner O., Mao H.-K., Hemley R.J. *P-V-T* equation of state of platinum to 80 GPa and 1900 K from internal resistive heating/X-ray diffraction measurements // *J. Appl. Phys.* 2008, v. 103(5), 054908, doi:10.1063/1.2844358.

Zhang H., Bukowinski M.S.T. Modified potential-induced-breathing model of potentials between close-shell ions // *Phys. Rev. B*, 1991, v. 44(6), p. 2495—2503.

Zhang L., Gong Z., Fei Y. Shock-induced phase transitions in the MgO—FeO system to 200 GPa // *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, v. 69, p. 2344—2348.

*Рекомендована к печати 14 августа 2012 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию
17 апреля 2012 г.*