

ЭЛЕКТРОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЖАТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И НОВЫЕ ШКАЛЫ ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ КАЛИБРОВКЕ ДАВЛЕНИЯ

Б. А. Надыкто, О. Б. Надыкто, А. Б. Надыкто

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 607188, г. Саров Нижегородской обл.

Показано, что безразмерное уравнение состояния (УРС) для холодного давления $P/3B_0 = (\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3})$, где B – модуль объемного сжатия, ρ – плотность, $\sigma = \rho/\rho_0$ – степень сжатия, а индекс 0 относится к свойствам материала при нулевых температуре $T = 0$ К и давлении $P = 0$ ГПа, является универсальным и адекватно описывает сжатие металлов, диэлектриков и соединений. Предложено и оценено по экспериментальным данным новое холодное УРС для алмаза с $\rho_0 = 3,515$ г·см⁻³ и $B_0 = 442$ ГПа. Тщательная оценка нового уравнения состояния показывает, что оно хорошо согласуется с экспериментами по статическому и ударному сжатию при давлениях до 1400 ГПа. Таким образом, оно может использоваться в качестве новой алмазной шкалы давления, где плотность алмаза и исследуемого материала измеряется с помощью рентгеновской дифракции, а $P(\rho)$ выражается через EOS алмаза. Разработана новая рубиновая шкала давления

$$P = \frac{1904}{7,2} \left(\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^{7,2} - 1 \right), \text{ где } \lambda_0 = 694,24 \text{ – длина волны линии флуоресценции рубина}$$

$R1$, а $\Delta\lambda = \Delta\lambda(\rho)$ – сдвиг линии при сжатии.

Ключевые слова: алмазные наковальни, шкала давления, универсальное уравнение состояния, изотермы, изобары, ударная адиабата.

Введение

В течение десятилетий измерения в алмазных наковальнях являются важным источником информации о свойствах материалов при высоких давлениях и температурах. В то время как плотность образца может быть измерена непосредственно методом рентгеновской дифракции с высокой точностью, одновременные прямые измерения плотности и давления невозможны, и на сегодняшний день все еще существуют большие расхождения в $P(\rho)$, связанные с использованием разных шкал давления, дающие разные давления при одинаковых экспериментальных условиях [1–10].

В 1972 в [1] была предложена рубиновая шкала давления, в которой давление связано с изме-

ряемым в эксперименте сдвигом $R1$ линии флуоресценции рубина уравнением:

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

где A и B – постоянные.

В работах Мао с соавторами [2–3] было получено $A = 1904$ ГПа, $B = 7,665$ по измерениям линии флуоресценции рубина $R1$ при давлениях до 80 ГПа. Ряд шкал давления [4–10] был предложен с тех пор, как работа Мао [3] увидела свет. При более высоких давлениях 100–300 ГПа эти шкалы основаны на холодном давлении, полученном из ударно-волновых измерений. При равных плотностях давление по новым шкалам систематически выше,

чем по шкале [3]. Однако превышение само по себе не обязательно является признаком совершенства, потому что холодное давление, полученное из ударно-волновых экспериментов, может содержать систематические ошибки, связанные с выбором зависимости коэффициентов Грюнайсена от плотности и неучтенными воздействиями прочности материала на ударно-волновые измерения.

Получение холодного уравнения состояния из ударных адиабат могут затруднять фазовые переходы за фронтом ударной волны, в том числе электронные фазовые переходы. Понятие электронных фаз твердых тел появилось в конце 1940-х годов, когда измерение рентгеновской дифракции в образцах под давлением показали [11], что различные фазы церия, отличаясь по плотности на 16 %, имеют одинаковый тип кристаллической решетки. Э. Ферми объяснил такое отличие тем, что различные характеристики фаз возникают из-за различной электронной структуры атомов в этих фазах [12]. Электронные фазы имеют большое значение для понимания поведения твердых тел под давлением, включая ударное воздействие.

Мы показываем, что способность сохранять электронную структуру так же важна, как и сохранение кристаллической структуры, и демонстрируем, что, поскольку различные металлы и соединения, используемые в настоящее время в качестве стандартов давления, испытывают многочисленные вызванные давлением электронные фазовые переходы, прежде чем давление достигнет нескольких мегабар. Они должны быть заменены лучшими кандидатами, которые сохраняют как кристаллические, так и электронные структуры в многомегабарном диапазоне давлений.

В работе [8] рассматривается возможность получения теплового давления за фронтом ударной волны из первых принципов вычислений. Комнатную изотерму получают, вычитая это тепловое давление из давления, получаемого в ударно-волновых экспериментах. Как следует из [13] расчеты методом функционала плотности не обладают точностью, необходимой для калибровки давления, и дают различие в давлении при использовании разных приближений до полутора раз.

В работах [14–19] указывается на необходимость учета прочности материала при получении комнатной изотермы. В работах [14, 15] обращается внимание на необходимость учета при расчете плоских ударных волн девиаторных напряжений, связанных с прочностью алмаза. После достижения предела текучести напряжение $P_x = P + 2Y/3$,

где Y – предел текучести. В [14] предел текучести алмаза в ударных волнах оценивается интервалом 69–96 ГПа.

В ряде работ [14, 15] показана стабильность алмаза до высоких давлений 800–1000 ГПа.

В работе [16] сделана попытка определения методом рассеяния Брюллиена зависимости упругих констант алмаза от температуры. Ввиду большого разброса экспериментальных данных авторы [16] без физического обоснования используют квадратичную по температуре интерполяцию для упругих констант. Параметры интерполяции определяются методом наименьших квадратов. Получение модуля объемного сжатия сопряжено с дополнительными трудностями. Используя крайние границы интервала для коэффициента C_2 , приведенные в таблице II из [56], можно получить в два раза отличающиеся значение C_2 и даже положительное C_2 (т. е. рост объемного модуля с повышением температуры). Экстраполяция $B_0(T)$ дает нулевое значение объемного модуля при $T = 6000$ К, близкой к температуре плавления алмаза. При температуре плавления становится равным нулю модуль сдвига, но не объемный модуль. Правильным является основной вывод [16], что до 1600 К уменьшение объемного модуля не очень большое, по нашим данным на 5 %.

В статье дается сравнение описания свойств алмаза с экспериментальными данными по статическому и ударно-волновому сжатию алмаза. Показано, что предложенное универсальное уравнение состояния правильно описывает весь набор экспериментальных данных по алмазу.

Универсальное уравнение состояния

Начнем с оценки двухпараметрического универсального уравнения состояния [20, 21], где упругая/холодная энергия твердого тела представляет собой сумму кинетической энергии внешних электронов в атомах и молекулах при условии квантования углового момента, и потенциальной энергии взаимодействия между электронами и ядрами. Электронные фазы различных материалов и соединений описываются одним и тем же аналитическим выражением [20, 21]. Оно содержит только два параметра, равновесную плотность ρ_{0n} и модуль объемного сжатия B_{0n} при $P = 0$ и $T = 0$, (где n – номер электронной фазы (ЭФ)), или другие два параметра, плотность ρ_{0n} и энергию E_{0n} внешних электронов в ячейке Вигнера-Зейтца, со-

держающей один атом или молекулу. Полная энергия E сжатой ячейки Вигнера-Зейтца и полное давление P в твердом теле представляют собой сумму холодных и тепловых членов:

$$\begin{aligned} E &= E_C + E_T, \\ P &= P_C + P_T. \end{aligned} \quad (1)$$

Холодная энергия E_C и холодное давление P_C для n -го номера ЭФ определяются следующими уравнениями

$$E_C(\sigma) = \frac{9B_{0n}}{\rho_{0n}} \left(\frac{\sigma^{2/3}}{2} - \sigma^{1/3} \right), \quad (3)$$

$$P_C(\sigma) = 3B_{0n} \left(\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3} \right), \quad (4)$$

где $\sigma = \rho/\rho_{0n}$ – степень сжатия.

В отличие от уравнения Бёрча-Мурнагана [25, 26], холодное уравнение состояния (4) [20–24] содержит только два параметра, ρ_{0n} и B_{0n} , и не использует $B' = \left(\frac{dB}{dP} \right)$ как параметр уравнения состояния.

В форме Ми-Грюнайзена тепловая составляющая давления задается в виде

$$P_T = \Gamma \rho E_T. \quad (5)$$

Коэффициент Грюнайзена Γ определяется в приближении Дугдейла-Макдональда [27], используя зависимости (3), (4):

$$\Gamma(\sigma) = \frac{\frac{1}{2\sigma^3} - 1}{\frac{1}{3\sigma^3} - 2}. \quad (6)$$

Зависимость температуры Дебая T_D от степени сжатия определяется из выражения

$$\Gamma(\sigma) = - \left(\frac{\partial \ln T_D}{\partial \ln V} \right)_T.$$

Интегрирование этого выражения дает:

$$T_D = T_{D0} e^{\int_1^\sigma \frac{\Gamma(t) dt}{t}}.$$

Когда $\Gamma(\sigma)$ определяется из выражения (6), получается следующее выражение для температуры Дебая

$$T_D(\sigma) = T_D(1) \left(3\sigma^{4/3} - 2\sigma \right)^{1/2}.$$

Энергию внешних электронов атомов твердого тела можно определить, когда известен модуль объемного сжатия B_0 :

$$E_n = \frac{9AB_0}{2N_A \rho_n}, \quad (7)$$

где A – атомный или молекулярный вес и N_A – число Авогадро.

Двухпараметрическое универсальное уравнение состояния с параметрами начальной фазы ρ_{0n} и B_{0n} справедливо в очень широком диапазоне давлений, включая очень высокие давления, пока сохраняется число и квантовые состояния внешних электронов. Любое изменение числа и квантовых состояний внешних электронов приводит к электронному фазовому переходу (ЭФП), который сопровождается скачком как равновесной плотности, так и объемного модуля, что хорошо видно при сравнении теории с измерениями [20–24]. Каждая электронная фаза описывается отдельным набором ρ_{0n} и B_{0n} . Зависимости объемного модуля B и $\frac{dB}{dP}$ от степени сжатия и даны уравнениями [21]:

$$B(\sigma) = B_0 \left(5\sigma^{5/3} - 4\sigma^{4/3} \right), \quad (8)$$

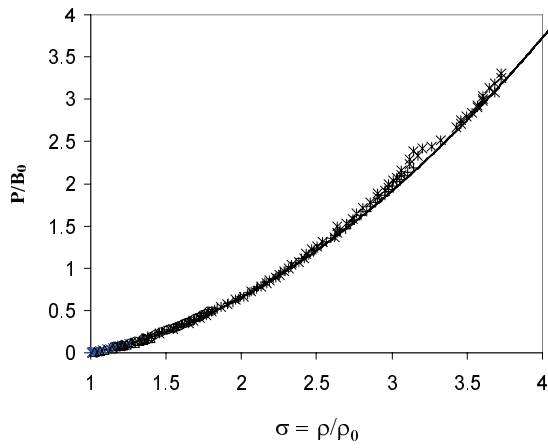
$$\frac{dB}{dP} = \frac{25\sigma^{1/3} - 16}{3(5\sigma^{1/3} - 4)}.$$

Как видно из уравнения (8), производная $B' = 3$ при $\sigma = 1$. Ее значение уменьшается с увеличением σ . Безразмерная форма уравнения (4)

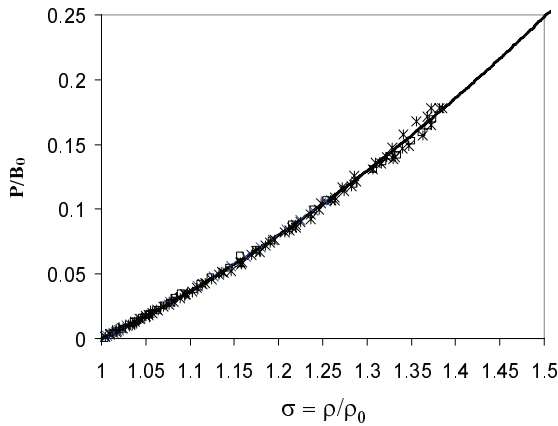
$$\frac{P}{3B_0} = \left(\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3} \right), \quad (9)$$

была тщательно подтверждена экспериментальными данными [26–36]. Сравнение безразмерного вида двухпараметрического универсального уравнения состояния с измерениями [26–36] выявило универсальный характер уравнения состояния, адекватно описывающего большое количество элементарных твердых тел и соединений. Дополнительные сравнения уравнения состояния (9) с экспериментальными данными для алмаза, бериллия, натрия, тантала и диоксида ниобия показаны на рис. 1.

Сопоставления, представленные на рис. 1, еще раз свидетельствуют об универсальности исследуемого двухпараметрического уравнения состояния и его способности с высокой степенью достоверности воспроизводить экспериментальные данные для различных металлов, диэлектриков и соединений. Универсальное уравнение состояния (уравнение 9) хорошо согласуется с экспериментальными данными при очень высоком давлении в области стабильности алмаза до $P > 1000$ ГПа.



а



б

Рис. 1. Зависимость приведенного холодного давления от степени сжатия. Сплошные линии и символы показывают теоретические расчеты с использованием двухпараметрического универсального уравнения состояния [20, 21] (уравнение 9) и экспериментальные данные соответственно. а – алмаз [28] (кресты), Ве [30] (треугольники), Ве [29] (кружки), Na [32] (+) и Na [33] (–); б – Nb [34] (квадраты), Ta [35] (x) и NbO₂ [36] (+)

Уравнение состояния алмаза и алмазная шкала давления

Экспериментальные данные по статическому сжатию алмаза. Статическое сжатие алмаза измерялось в работах [37–39] при $P < 40$ ГПа и в [28] при давлениях до 140 ГПа. Как видно из рис. 2, двухпараметрическое уравнение состояния отлично согласуется с измерениями на нормальной изотерме алмаза. Здесь важно отметить, что параметры УРС, объемный модуль сжатия $B_{00} = 442$ ГПа, взятый из высокоточных ультразвуковых измерений [32], и равновесная плотность $\rho_{00} = 3,515$ г·см⁻³ [33], являются строго экспериментальными.

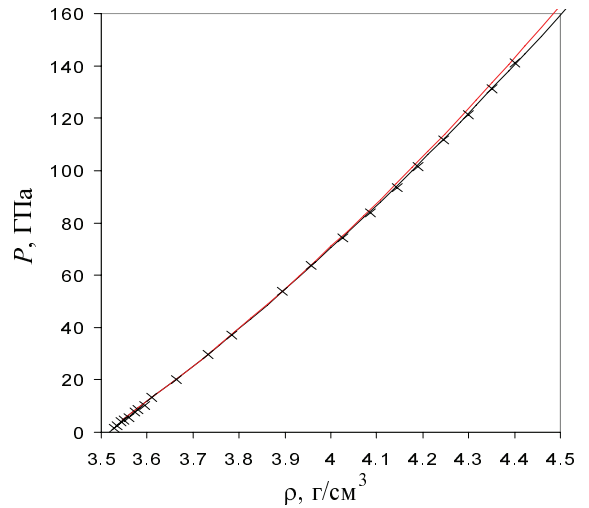


Рис. 2. Зависимость от плотности давления на нормальной изотерме алмаза. Кресты – экспериментальные точки из [28, 37–39]. Нижняя кривая – расчет по формуле (4) для нормальной изотермы (293 К), верхняя – расчет ударной адиабаты в гидродинамическом приближении (при всестороннем сжатии)

Изотермы алмаза при $T = 298, 500, 600, 750$ и 900 К были получены в эксперименте [42]. Как видно из рис. 3, наше уравнение состояния хорошо согласуется с экспериментальными данными. Некоторое различие в степени согласия (2) с экспериментальными данными из [42] и [28] при $P > 50$ – 60 ГПа связано с разными шкалами давления, использованными в [42] и [28]. В [42] применялась шкала давления Хользапфеля [7], в то время как в [28] использовалась шкала Мао [3]. Как показывает сравнение экспериментальных данных и теоретических кривых, показанное на рис. 1 и 2, экспериментальные данные по шкале Мао лучше согласуются с теорией, чем по шкале Хользапфеля.

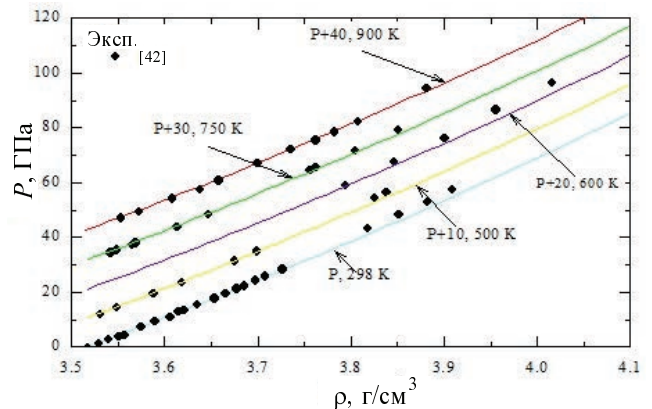


Рис. 3. $P(\rho)$ на изотермах алмаза. При $T = 298, 500, 600, 750$ и 900 К показаны $P, P + 10, P + 20, P + 30$ и $P + 40$ ГПа соответственно. Символы и сплошные кривые показывают экспериментальные данные [42] и наши теоретические кривые соответственно

На рис. 4 показаны наши теоретические изотермы и вклад теплового давления P_T в общее давление P в широком диапазоне давлений (0–500 ГПа) и температур (298–3500 К). Как видно из рис. 4, тепловое давление P_T на изотермах алмаза при низких температурах $T < 1000$ К уменьшается с ростом плотности из-за роста температуры Дебая T_D с ростом плотности. При более высоких температурах P_T растет практически линейно с ростом плотности. При полном давлении $P = 400$ ГПа и температуре $T = 2000$ К вклад P_T в полное давление не превышает 3 %. Это означает, что при высоких температурах P_c остается доминирующим фактором, влияющим на общее давление.

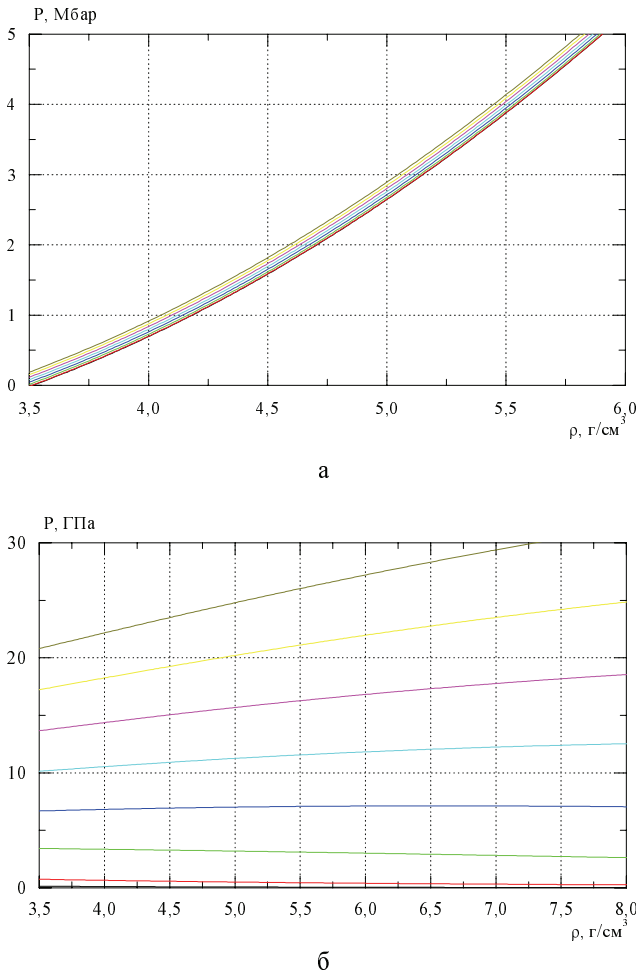


Рис. 4. $P(\rho)$ (а) и $P_T(\rho)$ (б) на изотермах алмаза при $T = 298, 500, 1000 \dots 3500$ К

Тепловая энергия в приближении Дебая выражается как

$$E_T = \frac{3RT}{A} 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

и, таким образом, теплоемкость при постоянном объеме определяется следующей формулой:

$$C_V = \frac{9R}{A} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (10)$$

Зависимость температуры Дебая от степени сжатия σ выражается формулой

$$T_D(\sigma) = T_{D0} (3\sigma^{4/3} - 2\sigma)^{1/2},$$

где $T_{D0} = 1860$ К [43] есть температура Дебая алмаза при $\sigma = 1$.

На рис. 5 показана температурная зависимость C_V и C_p для алмаза. Наш расчет хорошо описывает экспериментальные данные.

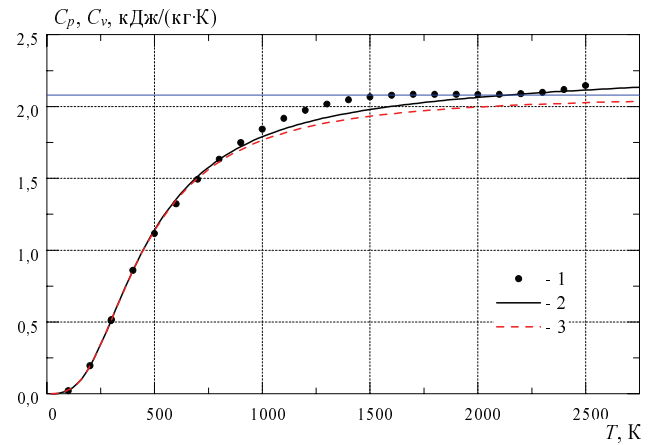


Рис. 5. Температурная зависимость C_V и C_p для алмаза. Черная сплошная линия, красная пунктирная линия и кружки относятся к теоретическим C_v , теоретическим C_p и экспериментальным данным [43, 44] соответственно

Плотность материала при постоянном давлении P можно определить по уравнению (2). При значениях P_c и P_T , заданных уравнениями (4) и (5) соответственно, мы получаем следующее выражение

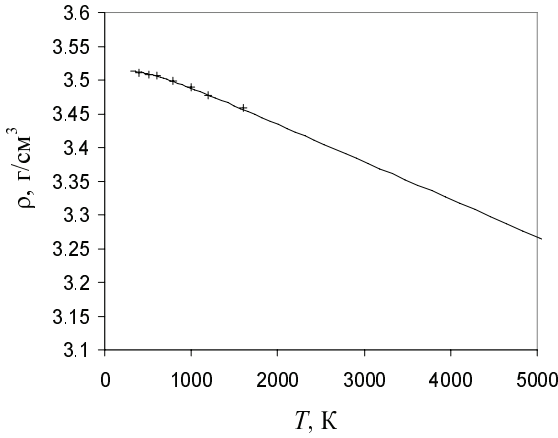
$$3B_0 (\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3}) + \Gamma \rho_0 \sigma E_T = P. \quad (11)$$

При постоянном давлении и переменной температуре или E_T можно использовать уравнение (11), чтобы получить температурную зависимость плотности материала, которая описывает тепловое расширение материала. При нулевом или стандартном давлении и постоянном значении Γ уравнение (11) имеет следующее простое аналитическое решение

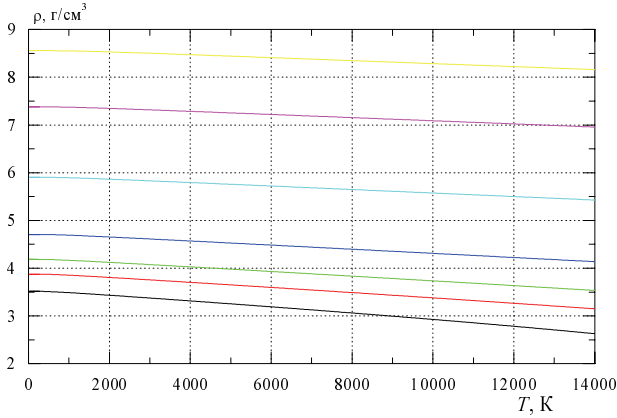
$$\sigma^{1/3} = \frac{1 + (1 - 4\Gamma \rho_0 E_{Th} / 3B_0)^{1/2}}{2}, \quad (12)$$

а в случае, когда $\Gamma = \Gamma(\sigma)$, оно может быть решено итерационно

Как видно из рис. 6,а, уравнение (21) прекрасно согласуется с экспериментами [45, 46]. На данный момент двухпараметрическое уравнение состояния алмаза было подтверждено экспериментальными данными по механическим и термодинамическим данным при давлениях до 140 ГПа и температурах до 2500 К, охватывающих весь диапазон условий в экспериментах по статическому сжатию. В следующих разделах УС оценивается по сравнению с ударно-волновыми экспериментальными данными при гораздо более высоком давлении до 1400 ГПа.



а



б

Рис. 6. Температурная зависимость плотности алмаза на нулевой изобаре (а) и плотности алмаза в зависимости от температуры на изобарах $P = 10^{-4}, 50, 100, 200, 500, 1000$ и 1500 ГПа (б). Сплошные линии и символы относятся к решению уравнения (11) и экспериментальные данные согласно [45, 46]

Ударное сжатие и ударная адиабата. Из законов сохранения массы, импульса и энергии на ударном скачке получаются уравнения:

$$\rho = \rho_{00}D/(D-u) \quad (13)$$

$$(P - P_0) = \rho_{00}Du, \quad (14)$$

$$(E - E_0) = (P + P_0)(1/\rho_{00} - 1/\rho)/2. \quad (15)$$

где ρ_{00}, P_0, E_0 – плотность, давление и энергия перед фронтом ударной волны, ρ, P, E – за фронтом ударной волны. Измерение скорости ударной волны D и массовой скорости u за фронтом ударной волны позволяет определить плотность ρ , давление P и энергию E за фронтом ударной волны. Эти измерения дают основной объем информации по параметрам веществ при высоких давлениях и температурах.

С другой стороны, параметры вещества за фронтом ударной волны можно определить исходя из уравнения состояния. Для уравнения состояния Ми-Грюнайзена тепловая энергия за фронтом ударной волны равна:

$$E_T = \frac{P - P_c}{\Gamma\rho}. \quad (16)$$

Подставляя выражение (1), (2) и (16) в (15) находим давление за фронтом УВ в зависимости от плотности:

$$P = \frac{P_C - \Gamma\rho(E_C - E_{C0} - E_{T0} - P_0(1/\rho_{00} - 1/\rho)/2)}{1 - \Gamma\rho(1/\rho_{00} - 1/\rho)/2}. \quad (17)$$

С $P_c(\sigma)$, заданным уравнением (4), можно использовать законы сохранения массы (23) и импульса (24) на фронте ударной волны, чтобы получить массовую скорость $u = \left(\frac{P(\sigma)(\sigma - 1)}{\rho_{00}\sigma}\right)^{1/2}$ и скорость ударной волны, $D = \sigma u/(\sigma - 1)$, которые дают параметрическую зависимость $D(u)$.

После подстановки выражений для $E_c(\sigma)$ и $P_c(\sigma)$, заданных уравнениями (3) и (4), соответственно, в правую часть (17), получаем уравнение для давления за фронтом ударной волны в зависимости от степени сжатия σ

$$P_H = \frac{3B_0 \left[\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3} - 1.5\Gamma\sigma \left((\sigma^{1/3} - 1)^2 - (\sigma_1^{1/3} - 1)^2 \right) \right] + \Gamma\rho_0\sigma E_{T0} + \Gamma P_0(\sigma/\sigma_1 - 1)/2}{1 - \Gamma(\sigma/\sigma_1 - 1)/2}, \quad (18)$$

где $\sigma = \rho/\rho_0, \sigma_1 = \rho_{00}/\rho_0$.

Для сыпучего пористого материала $P_{c0} = 0, E_{c0} = 0, E_{T0} = 0$ и в этом случае $P_H(\sigma)$ выражается как

$$P_H = \frac{3B_0 \left(\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3} - 1,5\Gamma\sigma \left(\sigma^{1/3} - 1 \right)^2 \right)}{1 - \Gamma(m\sigma - 1)/2},$$

где $m = 1/\sigma_1 = \rho_0/\rho_{00}$ – пористость материала.

Ударное сжатие алмаза: сравнение теории с экспериментом. Ударное сжатие алмаза исследовано экспериментально в [47–55]. В [49] представлены результаты экспериментов в области давления от 550 до 1400 ГПа, выполненных с на порядок более высокой точностью с использованием техники магнитного ускорения ударника. На рис. 7 показана зависимость скорости ударной волны D в алмазе от массовой скорости u . Кривая для ударной адиабаты представляет собой расчетную зависимость, полученную в гидродинамическом приближении с использованием упругой кривой (4), которая, как видно на рис. 1 и 2, хорошо описывает данные статических экспериментов [38–42]. На распространение ударной волны заметное влияние оказывает высокое значение предела текучести алмаза. Гидродинамическое приближение выполняется, когда вещество переходит в жидкое состояние. Три точки для алмаза с плотностью $3,2 \text{ г/см}^3$ [48] хорошо описываются таким же расчетом с пористостью $1,097$ ввиду высокого нагрева и плавления материала за фронтом ударной волны. При давлении выше 800 ГПа точки [49] в образцах плотного (непористого) алмаза близки к расчетной кривой в гидродинамическом приближении, что согласуется с плавлением алмаза при этих давлениях [49]. Влияние упругопластических свойств алмаза на параметры ударной волны исследуется в работах [14–16].

На рис. 8 показана зависимость от плотности давления за фронтом ударной волны в алмазе $P(\rho)$. Видно, что гидродинамическое приближение дает давление ниже, чем экспериментальные данные [33, 34]. Описание экспериментальных данных получается при учете прочности алмаза. При низких давлениях в ударной волне происходит продольное, а не всестороннее сжатие. Напряжение при продольном сжатии выражается в виде $P = E\Delta l/l$, где E – модуль Юнга, $\Delta l/l$ – относительное изменение размеров. После достижения предела текучести (Y) напряжение за фронтом плоской ударной волны превышает давление за счет гидростатического сжатия на две трети предела текучести ($2Y/3$). С пределом текучести алмаза 70 ГПа наш расчет проходит через экспериментальные точки [33, 34].

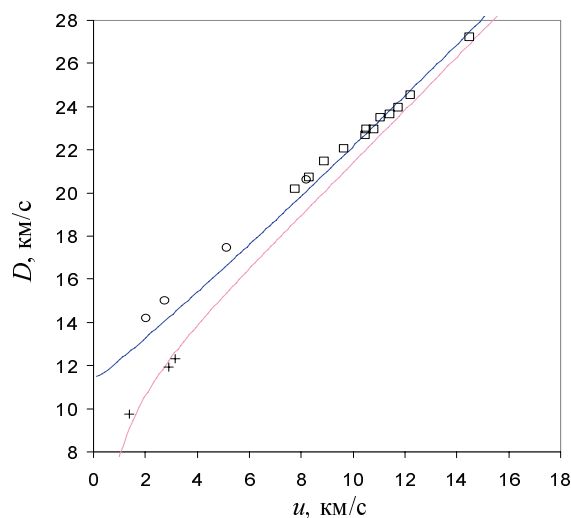


Рис. 7. Зависимость скорости ударной волны D в алмазе от массовой скорости u . Экспериментальные точки: для алмаза с плотностью $3,515 \text{ г/см}^3$ – круги из [47], квадраты из [49], плюсы – для алмаза с плотностью $3,2 \text{ г/см}^3$ [48]. Кривые – наши расчеты ударных адиабат в гидродинамическом приближении с использованием формулы (4) для упругого давления

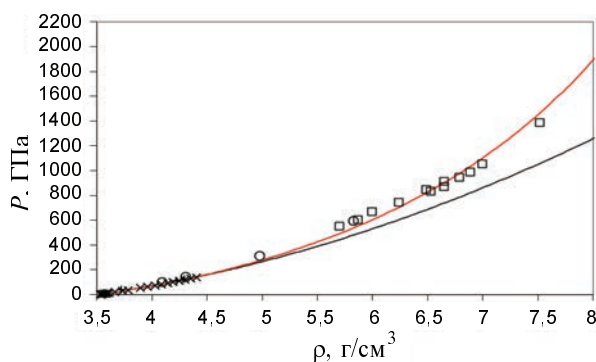


Рис. 8. Зависимость от плотности давления за фронтом ударной волны в алмазе. Экспериментальные точки: круги – из [47], квадраты – из [49]. Кресты – точки из [38–42] на нормальной изотерме алмаза. Красная кривая сверху – наш расчет ударной адиабаты непористого алмаза в гидродинамическом приближении с использованием формулы (4) для упругого давления, черная кривая снизу – расчет по формуле (4) для нормальной изотермы (293 К)

В работе [56] исследованы кристаллические структуры пиролитического графита ($\rho_{00} = 2,21 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) и пористого поликристаллического графита ($\rho_{00} = 1,84 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) за фронтом ударной волны при давлениях до 200–250 ГПа. Измерения показывают, что переход от графита к алмазу наблюдается при $P > 50$ ГПа. При $P > 50$ ГПа наша теория, как видно из рис. 9, с высокой степенью достоверности воспроизводит ударно-волновые эксперименталь-

ные данные для пористого пиролитического графита – низкоплотной фазы углерода. Они используют функцию Грюнайзена и температуры Дебая для алмаза и равновесную плотность пористого пиролитического графита, и гораздо лучше согласуется с экспериментами [55, 56], чем другие теории.

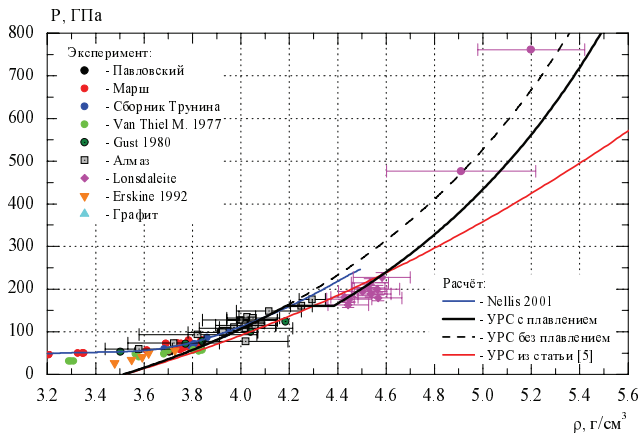


Рис. 9. $P(\rho)$ за фронтом ударной волны в пиролитическом графите. Символы и линии относятся к экспериментальным данным и теоретическим кривым из настоящего исследования

В том же экспериментальном исследовании [56] превращение пиролитического графита в лонсдейлит наблюдалась при $P > 170$ ГПа. Если предположить, что лонсдейлит является аморфным алмазом, то пиролитическое превращение графита в лонсдейлит сопровождается поглощением скрытой теплоты плавления алмаза. Сравнение теоретического значения $P(\rho)$, полученного в предположении, что превращение графита в лонсдейлит сопровождается плавлением, с экспериментальными данными [56] показано на рис. 9. Сравнение показывает очень хорошее согласие между теорией, развитой в настоящем исследовании, и измерениями. В [55] сообщалось о двух экспериментальных точках данных для графита при $P = 480$ и 750 ГПа. Как видно из рис. 9, теоретическое $P(\rho)$, учитывающее плавление, гораздо лучше согласуется с измерениями, чем расчеты ab initio [55].

Эти соображения позволяют сделать вывод, что универсальное уравнение состояния (уравнение (4)) с ρ_0 и B_0 для алмаза $3,515 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и 442 ГПа соответственно очень хорошо согласуется с экспериментальными данными по статическому и ударному сжатию при давлениях до 1000 ГПа и температур до 2000 К, охватывающих весь диапазон условий экспериментов с алмазными наковальнями. Это, в свою очередь, указывает на то, что уравнение (4) с $\rho_0 = 3,515 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и $B_0 = 442$ ГПа

$$P_C(\rho) = 3B_{00} \left(\left(\frac{\rho}{\rho_{00}} \right)^{5/3} - \left(\frac{\rho}{\rho_{00}} \right)^{4/3} \right), \quad (19)$$

может быть рекомендовано для использования в качестве новой алмазной шкалы давления при P до 1000 ГПа.

Новая рубиновая шкала давления, эквивалентная алмазной шкале

Уравнение (19) также использовалось для построения новой рубиновой шкалы, которая согласуется с нашей алмазной шкалой. Чтобы вывести новую шкалу, мы используем $P_C(\rho)$, заданную нашей алмазной шкалой, и смещение линии R1 в рубине $\Delta\lambda = \Delta\lambda(\rho)$ как функцию плотности алмаза ρ . Легче всего это можно сделать, измеряя в одном опыте плотность алмаза и смещение линии R1 в рубине. Однако нам не удалось найти таких измерений. Поэтому воспользуемся тем, что в работе [10] изотермы алмаза и большого набора металлов получены по следующей шкале рубина:

$$P = 1870 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \left(1 + 6,0 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right). \quad (20)$$

Уравнение (20) дает нам следующее уравнение для обратной функции $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}(P)$:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = -\frac{1}{12} + \left(\frac{1}{144} + \frac{1}{6} \frac{P}{1870} \right)^{1/2}. \quad (21)$$

Затем с давлением P из таблицы 1S (дополнительная информация) в [10] мы используем уравнение (21) для определения значений $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}(P)$. Так как значения давления P в табл. 3 в [10] соответствуют значениям плотности алмаза ρ , сразу получаем $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}(\rho)$. Затем $\rho(P)$ для алмаза, заданное уравнением (19), подставляется в $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}(\rho)$. В результате мы получаем новую рубиновую шкалу давления, которая согласуется с нашей алмазной шкалой.

Новая рубиновая шкала, аппроксимирующая численное решение с точностью $\sim 1\%$, определяется следующей формулой

$$P\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}\right) = \frac{1904}{7,2} \left(\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}\right)^{7,2} - 1 \right). \quad (22)$$

Уравнение (22) отличается от шкалы [3] показателем степени в правой части, где 7,665 в формуле [3] (уравнение 1) заменено на 7,2. Отличие рубиновой шкалы [10] от нашей рубиновой шкалы связано с отличием нулевой и нормальной изотерм алмаза [10] от полученных в [28] и настоящей работе.

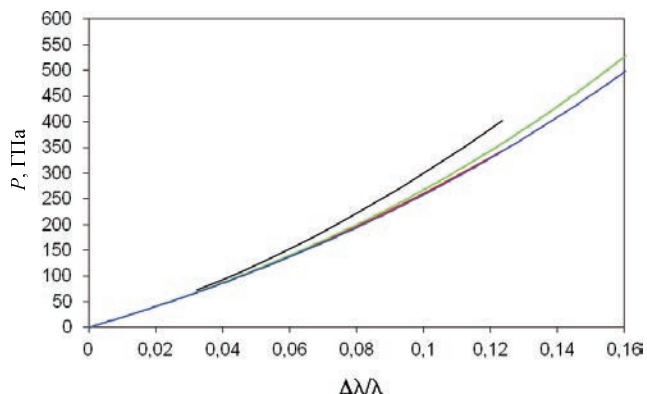


Рис. 10. Зависимость смещения линии флуоресценции R1 в рубине от давления по шкале (30) согласно [10] (черная верхняя линия), алмазной шкале (красная сплошная линия), шкале [3] (зеленая сплошная линия) и новая рубиновая шкала (32) в настоящем исследовании (синяя сплошная линия)

Сравнение зависимостей $P(\rho)$ для шкалы [10], шкалы [3] и новой шкалы рубина (22) показаны на рис. 10. Как видно из рис. 10, шкала [3] хорошо согласуется с новой рубиновой шкалой при $P < 200$ ГПа. При $P = 200$ ГПа шкала [3] завышает давление по сравнению с новой рубиновой шкалой всего на $\sim 2\%$, а шкала [10] уже на $\sim 13\%$. Завышения растут с увеличением P и достигают 3,5 и 16% соответственно при $P = 400$ ГПа. Эти соображения приводят нас к выводу, что новая рубиновая шкала, основанная на алмазной шкале (22), проверенной в экспериментах по статическому и ударному сжатию при P до 1000 ГПа, может быть рекомендована для использования в диапазоне давлений 0–1000 ГПа.

Основные источники систематических ошибок в холодных кривых, полученных на основе экспериментальных адиабат Гюгионо

При $P = 100\div 400$ ГПа на изотермах металлов давления, полученные с использованием уравнения (4), ниже, чем в [10], где холодные кривые

получены из экспериментальных ударных адиабат. Здесь мы показываем, что основными источниками систематических ошибок холодного давления, полученных на основе экспериментальных ударных адиабат, являются: 1) неопределенности термодинамических свойств при высоких давлениях и высоких температурах; 2) неучтенные воздействия прочности материала и 3) электронные фазовые переходы и образование фаз высокого давления за фронтом ударной волны.

Термодинамические свойства материалов при высоких давлениях и высоких температурах могут быть одним из основных источников систематических ошибок при теоретической интерпретации экспериментальных адиабат Гюгионо. Основным источником неопределенностей в модели Ми–Грюнайзена является коэффициент Грюнайзена. Неопределенности в коэффициенте Грюнайзена напрямую влияют на тепловое давление за фронтом ударной волны и, следовательно, приводят к ошибкам в холодном давлении, полученном из экспериментальных адиабат Гюгионо.

Обычно используется ряд аппроксимаций зависимости коэффициента Грюнайзена от плотности, таких как $\Gamma\rho = \text{const}$, $\Gamma\rho^{1/2} = \text{const}$ и $\Gamma\rho^q = \text{const}$, где q может достигать 2,7 [55]; однако ни один из них так и не получил фундаментального обоснования. Другой, менее распространенный метод определения коэффициента Грюнайзена основан на применении теории колебаний. В этом случае его получают из объемной или плотностной зависимости холодного давления и энергии [27]; однако диапазон достоверности и точность такого подхода еще предстоит определить.

УРС Вине с коэффициентом Грюнайзена, аппроксимированным по [42] $\Gamma(\sigma) = 0,85/\sigma^{3,6}$, представляет собой прекрасный пример сильного влияния неопределенностей при расчете теоретической кривой Гюгионо. Как видно из рис. 11, рассчитанная таким образом теоретическая кривая Гюгионо для алмаза практически не отличается от нормальной изотермы при давлениях, значительно превышающих 1000 ГПа. Это означает, что тепловое давление P_T в [42] сильно занижено, что приводит к завышению холодного давления $P_C = P - P_T$. Завышение P_C из-за использования чрезвычайно сильной зависимости коэффициента Грюнайзена от плотности достаточно велико и превышает 30% при $\rho = 7,5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Другие иллюстрации нефизического поведения теоретической кривой Гюгионо с уравнением Вине [42] с сильной зависимостью коэффициента Грюнайзена от плотности (напри-

мер, $\Gamma = 0,07$ при $\sigma = 2$) $\Gamma(\sigma)$ включают достижение очень высоких степеней сжатия $\sigma = 2/\Gamma + 1$, которые никогда не наблюдались в экспериментах, а также неспособность данной теории предсказать предельное сжатие.

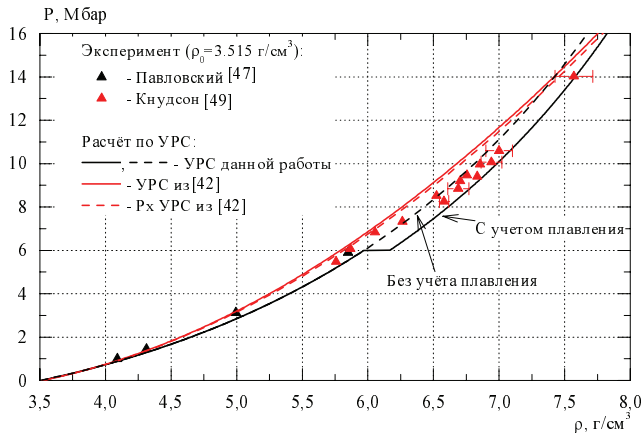


Рис. 11. $P(\rho)$ на адиабате Гюгонию алмаза ($\rho_0 = 3,515 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) за фронтом ударной волны: наш расчет – две нижние кривые, расчет [42] – верхние

Электронные фазовые переходы и их влияние на уравнение состояния

В работе [13] приводятся результаты измерений при 300 К в осмии давлений до 750 ГПа. Давление определялось по уравнению состояния золота, платины и вольфрама. Определение давления разных авторов [57–59] дает отличающиеся результаты, например в работе [58] давление заметно ниже. Пересчет данных [13] на алмазную шкалу давления дает значения давлений в осмии, близкие к нашему расчету для исходной фазы осмия изотермы 300 К по уравнению состояния (4) с $B_0 = 425 \text{ ГПа}$ и $\rho_0 = 22,613 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (рис. 12). Пересчитанные точки до давления 350 ГПа хорошо описываются нашей расчетной изотермой осмия. Синяя линия – наша расчетная ударная адиабата. Точки [13] на изотерме 300 К проходят заметно выше ударной адиабаты. Сопоставление пересчитанных данных [13] с нашей расчетной изотермой указывает на возможность фазового превращения в осмии выше 350 ГПа. Точки при давлении выше 350 ГПа описываются уравнением состояния (4) с $B_0 = 710 \text{ ГПа}$ и $\rho_0 = 25,78 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Для исходной фазы металлического осмия энергия внешних электронов атомов близка к сумме пяти потенциалов ионизации свободного атома осмия, а для фазы высокого давления – к сумме шести потенциалов

ионизации. Поэтому в исходном состоянии Os является пятивалентным металлом, а при давлении выше 350 ГПа – шестивалентным металлом.

Калибровочные данные на нормальной изотерме вольфрама в [13] проходят до 500 ГПа по точкам экспериментальной ударной адиабаты [50]. Пересчет на алмазную шкалу давления дает значения давлений, близкие к нашему расчету для фазы высокого давления W . Параметры по уравнению состояния (4) исходной фазы W : $B_0 = 330 \text{ ГПа}$ и $\rho_0 = 19,31 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

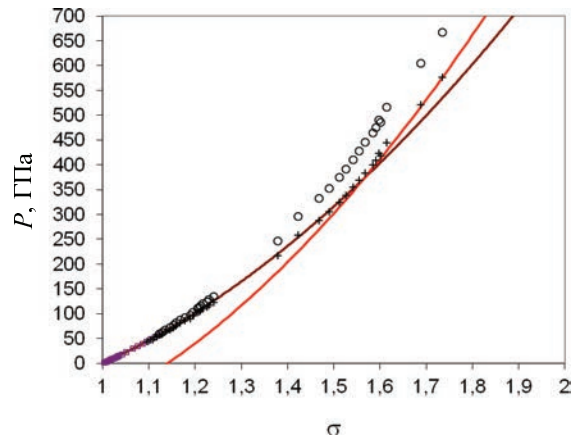


Рис. 12. Зависимость давления от степени сжатия σ на изотерме 300 К в осмии. Квадраты – данные [57] до 58 ГПа. Коричневая кривая – наш расчет изотермы 300 К для осмия по уравнению состояния (4) с $B_0 = 425 \text{ ГПа}$ и $\rho_0 = 22,613 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, который хорошо описывает данные [57]. Кружки – результаты измерений [13] с использованием шкалы давлений Au, Pt, W. Кресты – наш пересчет данных [13] на алмазную шкалу давлений. Пересчитанные точки до давления 420 ГПа хорошо описываются нашей расчетной изотермой осмия. Точки [13] на изотерме 300 К проходят заметно выше расчетной ударной адиабаты

Переход в электронную фазу высокого давления по нашим расчетам происходит при $\sim 130 \text{ ГПа}$. Параметры этой фазы $B_0 = 510 \text{ ГПа}$, $\rho_0 = 20,78 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (рис. 13). Как и в случае осмия, в исходном состоянии вольфрам – пятивалентный металл, в фазе высокого давления выше 130 ГПа – шестивалентный металл. Переход в рении, иридии и платине происходит при 70, 60 и 100 ГПа соответственно (рис. 14–16). Эти превращения могут быть связаны с переходом 5d внутренних электронов на внешнюю 6sbr оболочку из-за низкой энергии связи 5d электронов в этих переходных металлах (0,5–6 эВ) [61]. Аналогичные переходы происходят в 3d и 4d металлах. Анализ влияния давления на электронную структуру переходных металлов приведен в работе [62].

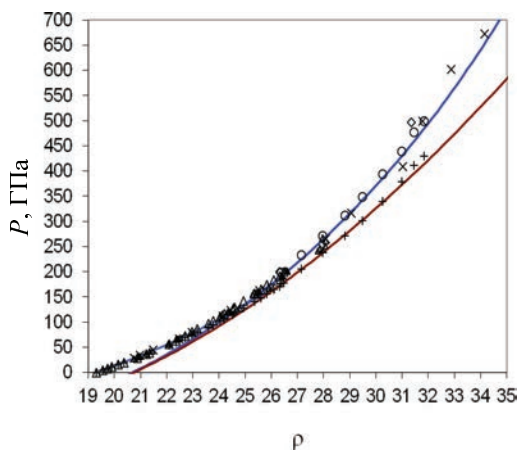


Рис. 13. Зависимость давления от плотности ρ на ударной адиабате и изотерме 300 К в вольфраме. Треугольники – данные из [48], ромбы – из [63], кресты – из [60]. Коричневая кривая – наш расчет изотермы 300 К для W по уравнению состояния (4) с $B_0 = 510$ ГПа и $\rho_0 = 20,78$ г·см⁻³, который хорошо описывает данные [60]. Кружки – результаты измерений [13] с использованием шкалы давлений Au, Pt, W. Плюсы – наш пересчет данных [13] на алмазную шкалу давлений. Пересчитанные точки до давления 420 ГПа хорошо описываются нашей расчетной изотермой фазы высокого давления вольфрама. Синяя линия – наша расчетная ударная адиабата. Точки [13] на изотерме 300 К вольфрама проходят по ударной адиабате

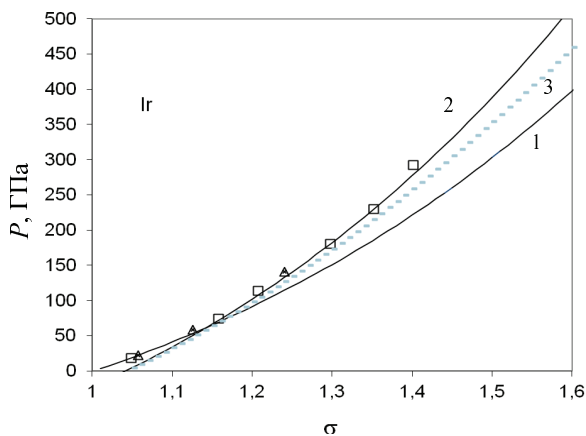


Рис. 14. Зависимость давления от степени сжатия σ на ударной адиабате иридия. Квадраты – данные из [48], треугольники – из [64]. Кривая 1 – наш расчет для исходной фазы Ir по уравнению состояния (4), кривая 2 – для фазы высокого давления Ir. Пунктирная кривая 3 – наша теоретическая кривая для изотермы 300 К фазы высокого давления иридия

В [13, 57–59] приводится сравнение объемного модуля осмия при нормальных условиях с объемным модулем алмаза. По нашим данным он не выше, чем в алмазе. Однако фазы высокого давле-

ния переходных 5d металлов могут иметь объемный модуль, значительно превышающий объемный модуль алмаза. Важной научной задачей может быть исследование возможности стабилизации фаз высокого давления этих металлов при нормальных условиях за счет легирования. При еще больших статических давлениях возможен переход 5d металлов в семивалентное состояние с еще большей величиной объемного модуля.

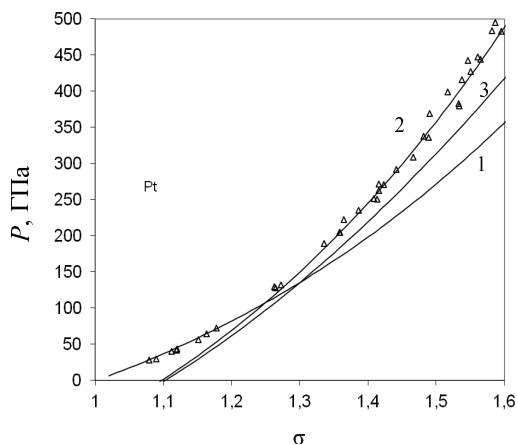


Рис. 15. Зависимость давления от степени сжатия σ на ударной адиабате платины. Треугольники – данные из [48]. 1 – наш расчет для исходной фазы Pt по уравнению состояния (4), 2 – для фазы высокого давления Pt. 3 – наша теоретическая кривая для изотермы 300 К фазы высокого давления платины

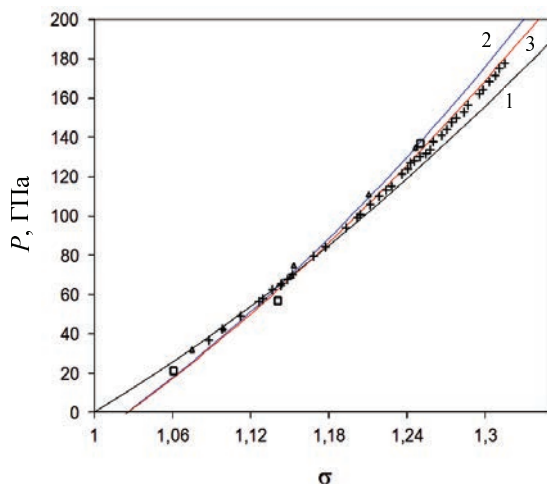


Рис. 16. Зависимость давления от степени сжатия σ на ударной адиабате и нормальной изотерме рения. Треугольники – данные из [48], квадраты – из [64]. Плюсы – данные [65] для нормальной изотермы рения. 1 – наш расчет для исходной фазы Re по уравнению состояния (4), 2 – для фазы высокого давления Re. 3 – наша теоретическая кривая для изотермы 300 К фазы высокого давления рения

В таблице приведены параметры 5d и 4d переходных металлов: равновесная плотность ρ_{n0} и объемный модуль B_{n0} при $P = 0, T = 0$, энергия E_n и число N внешних (валентных) электронов на атом металла, область давлений существования данной электронной фазы металла. Многие из них рассматриваются для использования в качестве шкалы давления [66–75]. Из всех металлов только осмий сохраняет стабильность электронной и кристаллической структуры до 350 ГПа. Наряду с алмазом осмий может использоваться в качестве шкалы давления. Из соединений высокой стабильностью обладает стишовит, SiO_2 .

На рис. 17 показано сравнение теоретических ударных адиабат, построенных с использованием универсального холодного уравнения состояния (4) для трех электронных фаз молибдена, с экспериментальными данными [48, 64]. Параметры уравнения состояния электронных фаз Мо приведены в таблице. Исходная фаза существует до давления около 50 ГПа. Переход в состояние третьей фазы происходит при давлении 180 ГПа. Параметры этой фазы описывают экспериментальные данные [64] до давления 2000 ГПа (смотри на рис. 18).

Параметры 5d и 4d переходных металлов

Элемент	$\rho_n, \text{г/см}^3$	$B_{n0}, \text{ГПа}$	$E_n, \text{эВ}$	N	Область давлений, ГПа	E_n атома, эВ
W	19.27	325	144	5	0-130	133
W	20.80	522	212	6	130-500	194
Re	21.03	370	153	5	0-70	149
Re	21.66	540	217	6	70-200	213
Os	22.613	425	167	5	0-350	144
Os	25.55	710	247	6	350-700	212
Ir	22.56	365	145	5	0-60	150
Ir	23.46	600	229	6	60-300	222
Pt	21.494	290.6	123	4-5	0-40	97-152
Pt	22.32	472	192	5	40-100	152
Pt	23.66	643	247	6	100-500	227
Nb	8.6	172	87	4	0-80	87
Nb	9.59	305	138	5	80-200	137
Mo	10.22	278	122	4	0-50	99
Mo	10.435	335	144	5	50-190	160
Mo	11.06	510	206	6	190-500	227
Rh	12.42	290	112	4	0-50	102
Rh	12.92	440	163.5	5	50-200	169
Pd	12.02	184	76	3	0-15	61
Pd	12.345	290	117	4	15-90	110
Pd	13.34	522	194	5	90-250	176
LiH	0.80	35	16.3	2	0-250	
Na	1.00	7.8	8.4	1	0-8	5.14
Na	1.18	15.7	14.3	1-2	8-160	5.14-52.4
Mg	1.75	36.1	23.4	2	0-7	22.7
Mg	1.83	52	32.2	2-3	7-200	22.7-101
Au	19.3828	178.6	85	3-4	0-10	60-104
Au	19.66	260	122	4	10-80	104
Au	20.82	380	168	5	80-180	162
Au	23.7	820	318	7	180-450	331
Ta	16.6964	200	101	4-5	0-50	80-125
Ta	17.2	250	123	5	50-340	125
Ta	22	630	242	7	340-1100	260
Al	2.71	81.3	40	2-3	0-15	25
Al	2.85	123	54	3	15-300	53
Ag	10.54	114	100	4	0-14	107
Ag	10.9	184	156	5	14-90	177
Ag	12.74	483	350	7	90-340	382
Zr	6.54	86.3	56.2	3	0-80	44
Zr	7.70	160	88.4	4	80-200	78
Cu	9.0	150	49.4	2-3	0-20	28-65
Cu	9.7	283	86.5	3-4	20-120	65-124
Cu	10.6	467	130.6	5	120-500	124

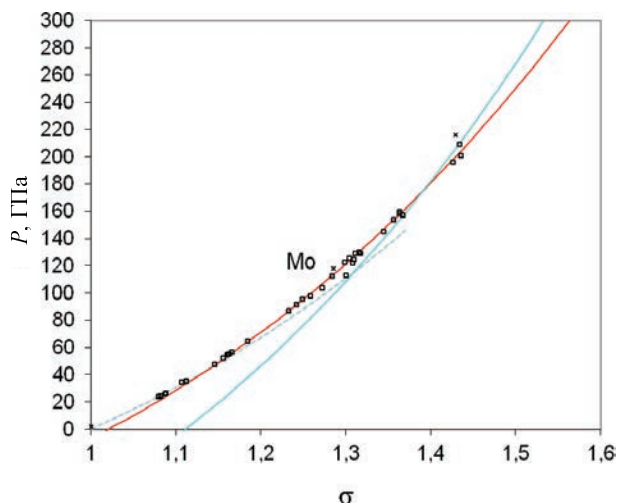


Рис. 17. Зависимость давления от степени сжатия (плотности) при ударно-волновом сжатии молибдена. Квадраты – данные [48], кресты – из [64], кривые – наш расчет для трех электронных фаз молибдена

В экспериментах по рассеянию нейтронов в Мо [66] была зафиксирована аномально высокая температура за фронтом ударной волны при $P = 66$ ГПа. Наши расчеты, как показано на рис. 19, доказывают, что основной причиной этой аномалии является электронный фазовый переход. Как видно из рис. 19, сжатие новой «пористой» по сравнению с исходной фазы приводит к значительному повышению температуры при идентичных термодинамических параметрах исходной фазы.

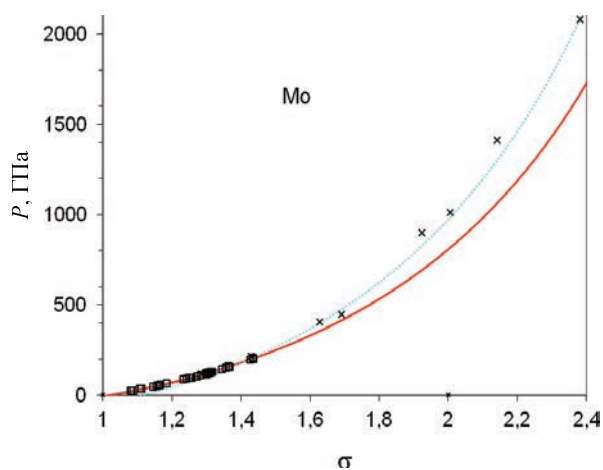


Рис. 18. Ударная адиабата молибдена при высоком давлении. Экспериментальные точки из [48, 64]. Кривые для второй и третьей электронной фазы Мо

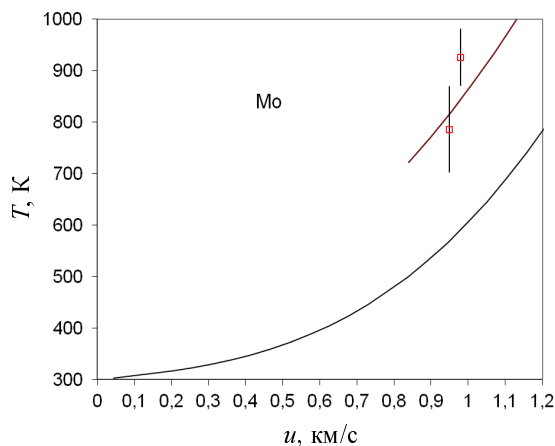


Рис. 19. Зависимость температуры за фронтом ударной волны от массовой скорости в Мо. Экспериментальные точки [66] приведены при давлении $P = 66$ ГПа. Они принадлежат новой электронной фазе, имеющей плотность при $P = 0$ большую, чем плотность начальной фазы. Нижняя кривая – наш расчет температуры в начальной фазе Мо, верхняя – в фазе высокого давления. При давлении $P = 66$ ГПа температура в фазе высокого давления на 200 К выше, чем в исходной фазе

Заключение

В данной работе исследовано поведение материалов при высоких давлениях и высоких температурах. Разработана и подтверждена экспериментально теория механических и термодинамических свойств материалов при высоких давлениях и температурах, которая может быть использована в ряде областей фундаментальной и прикладной физики и материаловедения.

Проверено универсальное двухпараметрическое аналитическое уравнение состояния, описывающее холодное давление. Новое уравнение состояния алмаза

$$P_C(\rho) = 1326 \left(\left(\frac{\rho}{3,515} \right)^{5/3} - \left(\frac{\rho}{3,515} \right)^{4/3} \right) \quad (23)$$

(плотность в $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$, давление в ГПа), не содержащее подгоночных параметров и применимое к высоким давлениям и температурам, проверено на основе экспериментальных данных по статическому и ударно-волновому сжатию. Сравнение показывает, что новое уравнение состояния алмаза (23) отлично согласуется как со статическими, так и с ударно-волновыми экспериментами при давлениях до 1000 ГПа. Таким образом, уравнение состояния алмаза можно рекомендовать для использования в качестве новой шкалы давления, где

плотности алмаза и исследуемого материала определяются рентгеноструктурным методом, давление $P(p)$ – через наше уравнение состояния алмаза.

На основе уравнения состояния алмаза, полученного в настоящем исследовании, создана новая рубиновая шкала давления

$$P = \frac{1904}{7,2} \left(\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^{7,2} - 1 \right),$$

которая соответствует нашей алмазной шкале. Было показано, что в то время как новая рубиновая шкала и шкала Мао 1986 очень хорошо согласуются при $P < 200$ ГПа, шкалы давления, полученные на основе ударно-волновых экспериментальных данных при высоком давлении [4–10], систематически завышают холодное давление. Установлено, что основными источниками систематических ошибок в шкалах давлений, полученных из ударно-волновых экспериментальных данных при высоких давлениях, являются неопределенности в коэффициентах Грюнайзена, неучтенный предел текучести и электронный фазовый переход за фронтом ударной волны. Мы показали, что учет прочности материала необходим в случае материалов высокой прочности (алмаз, нитрид бора, стишовит, рубин/корунд и др.), так как в этом случае давление за фронтом плоской ударной волны превышает расчетное давление в гидродинамическом приближении (без учета прочности материала) на две трети предела текучести. На примере молибдена показана важность учета фазовых переходов и последующего образования фаз высокого давления. В частности, показано, что аномально высокая температура за фронтом ударной волны, зарегистрированная в экспериментах по рассеянию нейтронов в молибдене [66] при $P = 66$ ГПа, обусловлена электронным фазовым переходом.

Список литературы

1. Forman, R. A., Piermarini, G. J., Barnett, J. D., & Block, S. (1972). Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science*, 176(4032), 284-285.
2. Mao, H. K., & Bell, P. M. (1976). High-pressure physics: The 1-megabar mark on the ruby R 1 static pressure scale. *Science*, 191(4229), 851-852.
3. Mao, H. K., Xu, J. A., & Bell, P. M. (1986). Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B5), 4673-4676.

4. Aleksandrov, I., Goncharov, A. F., Zisman, A. N., & Stishov, S. (1987). Diamond at high pressures: Raman scattering of light, equation of state, and high pressure scale. *Zh. eksp. teor. Fiz*, 93, 680-691.

5. Zha, C. S., Mao, H. K., & Hemley, R. J. (2000). Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(25), 13494-13499.

6. Fei, Y., Li, J., Hirose, K., Minarik, W., Van Orman, J., Sanloup, C., ... & Funakoshi, K. I. (2004). A critical evaluation of pressure scales at high temperatures by in situ X-ray diffraction measurements. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143, 515-526.

7. Holzapfel, W. B. (2005). Progress in the realization of a practical pressure scale for the range 1–300 GPa. *High Pressure Research*, 25(2), 87-99.

8. Chijioke, A. D., Nellis, W. J., Soldatov, A., & Silvera, I. F. (2005). The ruby pressure standard to 150 GPa. *Journal of Applied Physics*, 98(11), 114905.

9. Zhuravlev, K. K., Goncharov, A. F., Tkachev, S. N., Dera, P., & Prakapenka, V. B. (2013). Vibrational, elastic, and structural properties of cubic silicon carbide under pressure up to 75 GPa: Implication for a primary pressure scale. *Journal of Applied Physics*, 113(11), 113503.

10. Sokolova, T. S., Dorogokupets, P. I., & Litsov, K. D. (2013). 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. *Russian Geology and Geophysics*, 54(2), 181-199.

11. Lawson, A. W. and Tang, T. Y., 1949. Concerning the high pressure allotropic modification of cerium. *Physical Review*, 76(2), p.301.

12. Steinheimer R. 1950. *Physical Review*, 78(3), p. 234

13. L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, M. Bykov, V. Prakapenka et al. The most incompressible metal osmium at static pressure 750 gigapascals. *Letter Nature* 14681 (2015).

14. McWilliams, R. S., Eggert, J. H., Hicks, D. G., Bradley, D. K., Celliers, P. M., Spaulding, D. K., ... & Jeanloz, R. (2010). Strength effects in diamond under shock compression from 0.1 to 1 TPa. *Physical Review B*, 81(1), 014111.

15. Lang J.M., Gupta Y.M. Strength and elastic deformation of natural and synthetic diamond crystals shock compressed along [100]. *J. Appl. Phys.* **107**, 113538 (2010)

16. Zouboulis, E. S., Grimsditch, M., Ramdas, A. K., & Rodriguez, S. (1998). Temperature de-

pendence of the elastic moduli of diamond: A Brillouin-scattering study. *Physical Review B*, 57(5), 2889.

17. Hu, Q. and Mao, H. K., 2021. Born's valence force-field model for diamond at terapascals: Validity and implications for the primary pressure scale. *Matter and Radiation at Extremes*, 6(6), p.068403.

18. Hu, Q., Li, B., Gao, X., Bi, Y., Su, L. and Mao, H. K., 2021. Ultrasound elasticity of diamond at gigapascal pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(51), p.e2118490118.

19. Shen, G., Wang, Y., Dewaele, A., Wu, C., Fratanduono, D. E., Eggert, J., ... & IPPS task group. (2020). Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020). *High Pressure Research*, 40(3), 299-314.

20. Надыкто Б. А. Доклады АН СССР, т. 316, № 6, 1991.

21. Надыкто Б. А. УФН. 1993. Т. 163, № 9. С. 37.

22. Надыкто Б. А. (1996) ВАИТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. Вып. 3. С. 58.

23. Nadykto B. A. In *New Models and Numerical Codes for Shock Wave Processes in Condensed Media*, edited by I.G. Cameron. Oxford: AWE Hunting BRAE, 1998. P. 205.

24. Надыкто Б.А. Электронные фазы твердых тел. 2001. Российский химический журнал РХО им. Менделеева, 2001, XLV, № 5-6, 7-15. .

25. Birch, F. (1947). *Finite elastic strain of cubic crystals. Physical review*, 71(11), 809.

26. Murnaghan, F. D. (1944). *The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.

27. Dugdale, J. S., & MacDonald, D. K. C. (1953). The thermal expansion of solids. *Physical Review*, 89(4), 832.

28. O Occelli, F., Loubeyre, P., & LeToullec, R. (2003). Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa. *Nature materials*, 2(3), 151-154.

29. Evans, W. J., Lipp, M. J., Cynn, H., Yoo, C. S., Somayazulu, M., Häusermann, D., ... & Prakapenka, V. (2005). X-ray diffraction and Raman studies of beryllium: Static and elastic properties at high pressures. *Physical Review B*, 72(9), 094113.

30. Velisavljevic, N., Chesnut, G. N., Vohra, Y. K., Weir, S. T., Malba, V., & Akella, J. (2002). Structural and electrical properties of beryllium metal to 66 GPa studied using designer diamond anvils. *Physical Review B*, 65(17), 172107.

31. Vaidya, S. N., & Kennedy, G. C. (1970). Compressibility of 18 metals to 45 kbar. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31(10), 2329-2345.

32. Hanfland, M., Loa, I., & Syassen, K. (2002). Sodium under pressure: bcc to fcc structural transition and pressure-volume relation to 100 GPa. *Physical Review B*, 65(18), 184109.

33. Guillaume, C. L., Gregoryanz, E., Degtyareva, O., McMahon, M. I., Hanfland, M., Evans, S., ... & Mao, H. K. (2011). Cold melting and solid structures of dense lithium. *Nature Physics*, 7(3), 211-214.

34. Takemura, K. (1999, July). Equation of state of V and Nb under truly hydrostatic conditions. In *Proceedings of the International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-17)*, Honolulu, HI, USA (pp. 25-30).

35. Dewaele, A., Loubeyre, P., & Mezouar, M. (2004). Refinement of the equation of state of tantalum. *Physical Review B*, 69(9), 092106.

36. Haines, J., Leger, J. M., Pereira, A. S., Häusermann, D., & Hanfland, M. (1999). High-pressure structural phase transitions in semiconducting niobium dioxide. *Physical Review B*, 59(21), 13650.

37. Hanfland, M., Syassen, K., Fahy, S., Louie, S. G., & Cohen, M. L. (1985). Pressure dependence of the first-order Raman mode in diamond. *Physical Review B*, 31(10), 6896.

38. Aleksandrov, I. V., Goncharov, A. P., Makarenko, I. N., Zisman, A. N., Jakovenko, E. V., & Stishov, S. M. (1989). Diamond and cubic boron nitride under high pressure: Raman scattering, equation of state and high pressure scale. *International Journal of High Pressure Research*, 1(5-6), 333-336.

39. Gillet, P., Fiquet, G., Daniel, I., Reynard, B., & Hanfland, M. (1999). Equations of State of 12 C and 13 C Diamond. *Physical Review B*, 60(21), 14660.

40. McSkimin, H. J., & Andreatch Jr, P. (1972). Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature. *Journal of Applied Physics*, 43(7), 2944-2948.

41. Vogelgesang R., Ramdas A.K., Rodriguez S. at al. *Phys. Rev. B* **54**, 3989-3999 (1996)

42. A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar. High pressure–high temperature equations of state of neon and diamond. *PHYSICAL REVIEW B* **7**, 094106, 2008

43. Victor, A.C., 1962. Heat capacity of diamond at high temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 36(7), pp.1903-1911.

44. R. R. Reeber and K. Wang, Thermal expansion, molar volume and specific heat of diamond from 0 to 3000 K, *J. Electron. Mater.*, 1996, **25**, 63–67

45. Y. S. Touloukian and E. N. Buyco, (1977). Thermophysical Properties of Matter, TPRC Data Series, 13, 16-122
46. Stoupin, S., & Shvyd'ko, Y. V. (2011). Ultra-precise studies of the thermal expansion coefficient of diamond using backscattering x-ray diffraction. *Physical Review B*, 83(10), 104102.
47. Pavlovskii M. N. *Sov. Phys. Solid State* **13**, 741 (1971)
48. Marsh, S. P. (Ed.). (1980). *LASL shock Hugoniot data*. University of California press.
49. Knudson, M. D., Desjarlais, M. P., & Dolan, D. H. (2008). Shock-wave exploration of the high-pressure phases of carbon. *Science*, 322(5909), 1822-1825.
50. Nagao, H., Nakamura, K. G., Kondo, K., Ozaki, N., Takamatsu, K., Ono, T., ... & Otani, K. (2006). Hugoniot measurement of diamond under laser shock compression up to 2 TPa. *Physics of Plasmas*, 13(5), 052705.
51. Bradley D. E., Eggert J. H., Smith R. F. Diamond at 800 GPa. *Phys. Rev. Lett.* 102, 075503 (2009).
52. Eggert, J. H., Hicks, D. G., Celliers, P. M., Bradley, D. K., McWilliams, R. S., Jeanloz, R., ... & Collins, G. W. (2010). Melting temperature of diamond at ultrahigh pressure. *Nature Physics*, 6(1), 40-43.
53. Brygoo, S., Henry, E., Loubeyre, P., Eggert, J., Koenig, M., Loupias, B., ... & Rabec Le Gloahec, M. (2007). Laser-shock compression of diamond and evidence of a negative-slope melting curve. *Nature materials*, 6(4), 274-277.
54. Cauble, R., Perry, T. S., Bach, D. R., Budil, K. S., Hammel, B. A., Collins, G. W., ... & Woolsey, N. C. (1998). Absolute equation-of-state data in the 10–40 Mbar (1–4 TPa) regime. *Physical review letters*, 80(6), 1248.
55. Nellis, W. J., Mitchell, A. C., & McMahan, A. K. (2001). Carbon at pressures in the range 0.1–1 TPa (10 Mbar). *Journal of applied physics*, 90(2), 696-698.
56. Kraus, D., Ravasio, A., Gauthier, M., Gericke, D. O., Vorberger, J., Frydrych, S., ... & Roth, M. (2016). Nanosecond formation of diamond and lonsdaleite by shock compression of graphite. *Nature communications*, 7(1), 1-6.
57. Kenichi, T. (2004). Bulk modulus of osmium: High-pressure powder x-ray diffraction experiments under quasihydrostatic conditions. *Physical Review B*, 70(1), 012101.
58. Ocellli, F., Farber, D. L., Badro, J., Aracne, C. M., Teter, D. M., Hanfland, M., ... & Couzinet, B. (2004). Experimental evidence for a high-pressure isostructural phase transition in osmium. *Physical review letters*, 93(9), 095502.
59. Cynn, H., Klepeis, J. E., Yoo, C. S. and Young, D. A., 2002. Osmium has the lowest experimentally determined compressibility. *Physical review letters*, 88(13), p.135701.
60. Hixson, R. S. and Fritz, J. N., 1992. Shock compression of tungsten and molybdenum. *Journal of Applied Physics*, 71(4), pp.1721-1728.
61. Sevier, K. D., 1979. Atomic electron binding energies. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 24(4), pp.323-371.
62. Надыкто, Б. А., 2005. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО СТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ. *Материаловедение*, (5), pp.2-6.
63. Trunin, R. F., Medvedev, A. B., Functikov, A. I., Podurets, M. A., Simakov, G. V. and Sevast'yanov, A. G., 1989. Shock Compression of Porous Iron, Copper and Tungsten: and Their Equation of State in the Terapascal Pressure Range. *Sov. Phys. JETP*, 68(2), pp. 356-361.
64. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ. Под ред. Р. Ф. Трунина. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001, 446.
65. Vohra, Y. K., Duclos, S. J. and Ruoff, A. L., 1987. High-pressure x-ray diffraction studies on rhenium up to 216 GPa (2.16 Mbar). *Physical Review B*, 36(18), p.9790.
66. Yuan, V. W., Bowman, J. D., Funk, D. J., Morgan, G. L., Rabie, R. L., Ragan, C. E., ... & Stacy, H. L. (2005). Shock temperature measurement using neutron resonance spectroscopy. *Physical review letters*, 94(12), 125504.
67. Anzellini, S., Dewaele, A., Ocellli, F., Loubeyre, P. and Mezouar, M., 2014. Equation of state of rhenium and application for ultra high pressure calibration. *Journal of Applied Physics*, 115(4), p.043511.
68. Anzellini, S., Burakovsky, L., Turnbull, R., Bandiello, E. and Errandonea, D., 2021. P–V–T Equation of State of Iridium Up to 80 GPa and 3100 K. *Crystals*, 11(4), p.452.
69. Anzellini, S., Bottin, F., Bouchet, J. and Dewaele, A., 2020. Phase transitions and equation of state of zirconium under high pressure. *Physical Review B*, 102(18), p.184105.
70. Storm, C.V., McHardy, J.D., Finnegan, S.E., Pace, E. J., Stevenson, M. G., Duff, M. J., MacLeod,

S. . and McMahon, M.I., 2021. Behavior of rubidium at over eightfold static compression. *Physical Review B*, 103(22), p.224103.

71. Rech, G. L., Zorzi, J. E. and Perottoni, C. A., 2019. Equation of state of hexagonal-close-packed rhenium in the terapascal regime. *Physical Review B*, 100(17), p.174107.

72. Dewaele, A., 2019. Equations of state of simple solids (including Pb, NaCl and LiF) compressed in helium or neon in the Mbar range. *Minerals*, 9(11), p.684.

73. Anzellini, S., Errandonea, D., Cazorla, C., MacLeod, S., Monteseuro, V., Boccato, S., Bandiello, E., Anichtchenko, D. D., Popescu, C. and Bea-

vers, C. M., 2019. Thermal equation of state of ruthenium characterized by resistively heated diamond anvil cell. *Scientific Reports*, 9(1), pp.1-11.

74. Ono, S., 2022. Equation of State Determination for Rhenium Using First-Principles Molecular Dynamics Calculations and High-Pressure Experiments. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2022.

75. Faussurier, G., Blancard, C. and Bethkenhagen, M., 2021. Carbon ionization from a quantum average-atom model up to gigabar pressures. *Physical Review E*, 104(2), p.025209.

Статья поступила в редакцию 15.12.2022