

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НАТРИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 30 ГПа*И.В.Александров, В.Н.Качинский, И.Н.Макаренко**С.М.Стишов*

Впервые рентгеновским методом исследовано уравнение состояния (УС) натрия при давлениях до 30 ГПа и температуре 303 К с применением техники алмазных наковален. Обсуждается возможность использования УС натрия для построения шкалы высоких давлений.

Со времени классической работы Вигнера и Зейтца ¹ натрий служит пробным камнем для любых теорий, претендующих на описание металлического состояния вещества. В этой связи исследование физических свойств натрия в экстремальных условиях представляет особый интерес.

Дополнительным стимулом для этих исследований является проблема шкалы высоких давлений. Дело в том, что широко используемая в настоящее время так называемая „рубиновая” шкала ^{2,3} основана на уравнениях состояния ряда веществ (NaCl, Cu, Mo, Pd и Ag), известных с низкой точностью. Вследствие этого точность „рубиновой” шкалы весьма ограничена ($\pm 6\%$ при давлениях до 100 ГПа и $\pm 15\%$ при $P = 150$ ГПа ³), что во многих случаях обесценивает физическую значимость исследований при высоких давлениях.

Существует мнение (которого придерживаются и авторы настоящего сообщения), что шкала высоких давлений в конечном счете должна опираться на расчеты уравнения состояния некоего модельного вещества, выполненные на основе „первых принципов”. Однако в настоящее время эту идею невозможно осуществить из-за низкой точности строго „первопринципных” расчетов. На наш взгляд, более перспективным является компромиссный путь – использование для указанной цели физически прозрачной теории с малым количеством подгоночных параметров. В связи с этим привлекают внимание псевдопотенциальные расчеты с подгонкой параметров псевдопотенциала по экспериментальным данным, практически с экспериментальной точностью описывающие уравнения состояния и другие свойства щелочных металлов ^{4,5}.

¹⁾ Заметим, что излучение электрона, движущегося над доменной структурой, рассмотрено в работе ⁶.

Очевидно, что в ряду щелочных металлов натрия, благодаря простоте электронной структуры и отсутствию фазовых переходов при давлениях по крайней мере до нескольких десятков ГПа, является наиболее вероятным претендентом на роль „вещества-носителя” шкалы высоких давлений.

В настоящем сообщении излагаются результаты рентгенографического исследования уравнения состояния натрия при давлениях до 30 ГПа, что соответствует более, чем двукратному сжатию.

Эксперименты проводились с помощью специально разработанного устройства типа алмазных наковален, конструкция которого в принципе аналогична описанным в работах ^{6,7}. Рабочие поверхности алмазных наковален (0,25 карат), изготовленных из алмазов ювелирного качества, имели диаметр 0,7 мм. Созданная алмазная ячейка позволяет получать рентгенограммы поликристаллических образцов при максимальном угле дифракции 40 – 70°, что обеспечивается за счет щели соответствующих размеров, прорезанной в одной из опор под алмазные наковальни.

Сжатие исследуемого образца осуществлялось с использованием металлической прокладки (Inconel) с отверстием диаметром 200 мкм, предварительно обдавленной до толщины 30 мкм. С целью получения поликристаллических образцов исходный натрий (чистотой 99,99 вес.%) подвергался механической обработке, состоявшей в многократном продавливании через малый зазор (~ 50 мкм).

Рентгеновская съемка проводилась фотометодом на фильтрованном $Mo K_{\alpha}$ -излучении (50 кВ X 80 мА). Видимый фокус рентгеновской трубки составлял 0,5 X 0,5 мм², время экспозиции – ~ 200 часов. В этих условиях обеспечивалась устойчивая регистрация трех брэгговских отражений. Расстояние от образца до фотопленки определялось с помощью эталона, в качестве которого использовалась алюминиевая фольга толщиной 20 мкм, приклеенная к опорной поверхности алмазной наковальни (внутри щели).

Давление измерялось по сдвигу R_1 -линии люминесценции рубина с использованием калибровочной зависимости ³. В процессе рентгеновских и оптических измерений алмазная ячейка ка термостатировалась при 30°С.

Необходимо подчеркнуть, что даже при самой тщательной механической обработке исходного натрия получение поликристаллических образцов высокой степени дисперсности оказалось затруднительным. Последнее привело к значительным ошибкам в определении параметров решетки натрия. В итоге, максимальная погрешность значений удельного объема составила величину порядка 1%. Погрешность определения давления, обусловленная ошибкой измерения длины волны R_1 -линии рубина (без учета погрешности шкалы давления), равна ±0,07 ГПа.

Полученные экспериментальные данные (в количестве 20 точек) хорошо описываются полиномом вида

$$P = a\rho + b\rho^2 + c\rho^4, \quad (1)$$

где P – давление (ГПа), $\rho = 1/V$, V – объем (см³/моль), $a = -169,646$; $b = 3960,42$; $c = 30734,5$. Среднеквадратичная ошибка аппроксимации составляет 0,0848 ГПа.

Результаты наших измерений представлены на рис.1 в сравнении с литературными данными ^{5,8-12}. Здесь же показаны отклонения этих данных от аппроксимирующего полинома (1). Соответствующие зависимости модуля сжатия от давления иллюстрируются рис.2. Следует отметить, что объем натрия при $P = 0$ и $T = 303$ К, определенный по нашим рентгеновским данным, практически совпадает с более точным значением 23,76 см³/моль ⁸. Поэтому результаты ⁸ были использованы для приведения литературных данных ^{5,9-12} к абсолютным значениям.

Информация об уравнении состояния натрия, содержащаяся в литературных источниках, включает (а) результаты статических экспериментов Бриджмена ^{9,10} и Вайди и др. ¹¹ (при комнатной температуре), (б) изотерму сжатия, рассчитанную Гровером и др. при $T = 298$ К

⁹ на основе результатов измерения адиабаты Гюгонио ^{13, 14}, а также (в) расчетные данные Вакса и др. ⁵, полученные методом псевдопотенциала.

Из рис.1 можно заключить, что наши результаты в пределах точности измерений ($\pm 9\%$ по давлению с учетом погрешности калибровочной зависимости ³) согласуются с экспериментальными первой группы, за исключением данных ¹⁰. Тем не менее, при сравнении модулей сжатия, рассчитанных по нашим данным и по результатам ⁹ (см. рис.2), обнаруживается значительное различие при $P > 5$ ГПа.

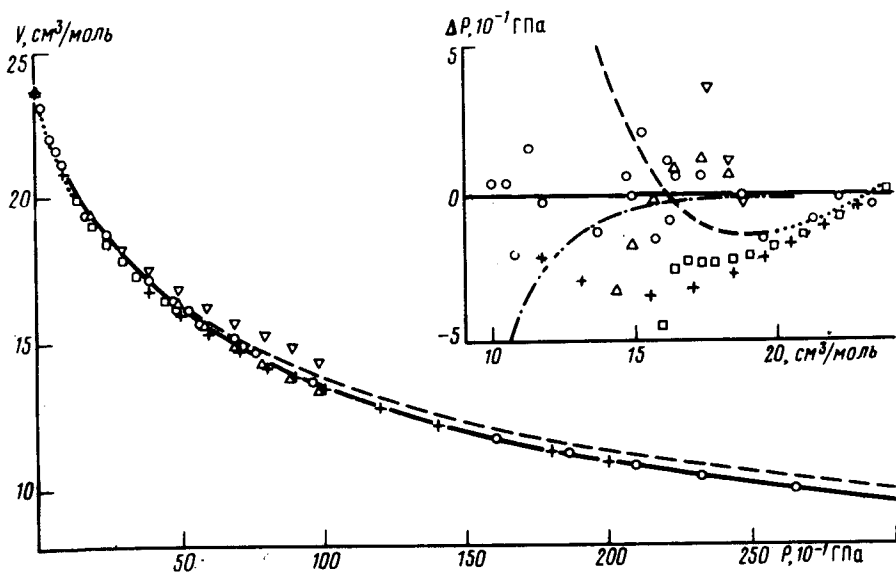


Рис.1. Изотерма сжатия натрия при $T = 303$ К. На вставке показаны отклонения наших экспериментальных точек (\odot) и литературных данных от сглаживающей зависимости (1) (см. текст). --- ⁵, $T = 303$ К; \triangle - ⁹; ∇ - ¹⁰; \square - ¹¹; $+$ - ¹²; - ⁸; - - - - полином вида (1), давление определено по шкале ²; ——— - то же, давление по шкале ³

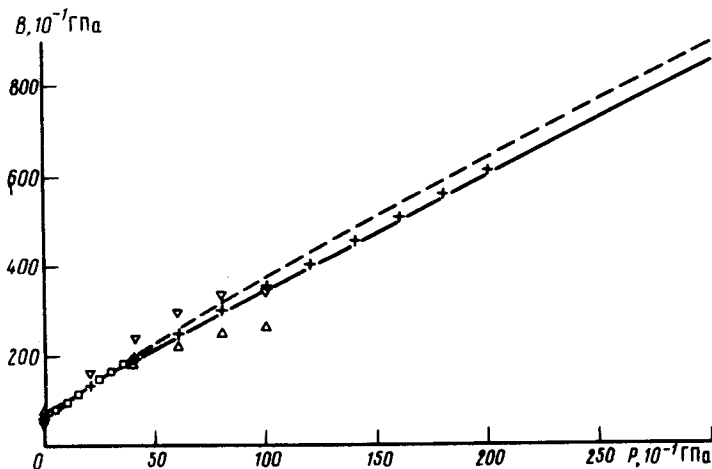


Рис.2. Зависимость модуля сжатия натрия от давления. Обозначения - те же, что и на рис.1

Весьма хорошее согласие наблюдается между нашими измерениями и результатами экспериментов по ударному сжатию ¹², хотя последние фактически описывают сжатие жидкого

натрия ¹⁾. Однако этому факту не следует придавать слишком большого значения, поскольку использованная нами шкала высоких давлений ³ основана на уравнениях состояния ряда металлов (см. выше), которые, как и данные ¹², получены расчетным путем из ударно-волновых экспериментов.

Сравнение наших данных с псевдопотенциальными расчетами ⁵ (см. рис.1 и рис.2) показывает, что при давлениях до 16 ГПа теоретическое уравнение состояния натрия согласуется с экспериментом в пределах точности измерений.

Однако при более высоких давлениях расчетные данные ⁵ и наши экспериментальные данные явно расходятся. Как видно из рис.2, экспериментальные значения модуля объемной упругости ниже расчетных. По-видимому, это является первым указанием на то, что простая псевдопотенциальная теория, оперирующая с локальным псевдопотенциалом во втором порядке теории возмущений, перестает работать при сжатиях $\Delta V/V_0 \approx 0,5$. Не исключено, что при высокой плотности в первую очередь отказывает приближение жесткого остова. Следует надеяться, что настоящая работа будет стимулировать исследование этого вопроса.

В заключение подчеркнем, что различие экспериментальных и расчетных данных в общем невелико, и можно надеяться, что соответствующая модификация теории приведет к лучшему согласию с экспериментом. В этом случае уравнение состояния натрия может явиться основой для построения шкалы высоких давлений, основанной на физической теории.

Авторы выражают благодарность А.М.Николаенко за помощь при обработке результатов экспериментов, а также В.Г. Ваксу и А.В. Трефилову за плодотворные обсуждения и любезно предоставленные в распоряжение авторов табулированные данные ⁵.

Литература

1. Wigner E., Seitz F. Phys. Rev., 1933, **43**, 804 ; 1934, **46**, 509.
2. Piermarini G. J., Block S., Barnett J. D., Forman R. A. J. Appl. Phys., 1975, **46**, 2774.
3. Mao H. K., Bell P.M., Shaner J.W., Steinberg D.J. J. Appl. Phys., 1978, **49**, 3276.
4. Бровман Е.Г., Каган Ю.М., Холас А. ФТТ, 1970, **12**, 1001.
5. Вакс В.Г., Кравчук С.П., Трефилов А.В. ФТТ, 1977, **19**, 1271.
6. Piermarini G.J., Block S. Rev. Sci. Instrum., 1975, **46**, 973 (Перевод: ПНИ, 1975, №8, 31).
7. Mao H.K., Bell P.M. Carnegie Inst. Washington Year Book, 1977, **76**, 519
8. Makarenko I.N., Nikolaenko A.M., Stishov S.M. Phys. Lett., 1974, **49A**, 257.
9. Brigman P.W. Phys. Rev., 1941 **60**, 351.
10. Brigman P.W. Proc. Am. Acad. Arts Sci., 1948, **76**, 55.
11. Vaidya S.N., Getting I.C., Kennedy G.C. J.Phys. Chem. Solids, 1971, **32**, 2545.
12. Grover R., Keeler R.N., Rogers F.J., Kennedy G.C. J. Phys. Chem. Solids, 1969, **30**, 2091.
13. Rice M.H. J. Phys. Chem. Solids, 1965, **26**, 483.
14. Баканова А.А., Дудолов И.П., Трунин Р.Ф. ФТТ, 1965, **7**, 1615.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 сентября 1982 г.

¹⁾ По нашим оценкам, основанным на результатах ⁸, изотермы сжатия жидкого и твердого натрия могут отличаться не более, чем на 0,25 ГПа.