



<http://dx.doi.org/10.5800/GT-2014-5-4-0166>

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BCC-Fe TO MELTING TEMPERATURE AND PRESSURE TO 15 GPa

P. I. Dorogokupets¹, T. S. Sokolova¹, K. D. Litasov^{2,3}

¹ *Institute of the Earth's Crust of SB RAS, Irkutsk, Russia*

² *V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia*

³ *Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

Abstract: Based on Helmholtz's free energy, an equation of state of iron (bcc-Fe) is constructed with simultaneous optimization of ultrasonic, X-ray diffraction, dilatometric, and thermochemical measurements in the temperature range from 100 K to the melting points and pressures up to 15 GPa. Calculated thermodynamic functions of bcc-Fe are in good agreement with the reference data and experimental measurements at room pressure, as well as with P - V - T measurements at temperatures up to 773 K and pressures up to 16 GPa. The calculated thermodynamic properties of bcc-Fe (χ , α , S , C_p , C_v , K_T , K_S , γ , K' , $G_{T,P}$) are tabulated up to 1811 K and 15 GPa. The calculated P - V - T relations for bcc-Fe can be used to calculate pressures at given temperatures and volumes.

Key words: bcc-Fe, equation of state, thermodynamics.

Recommended by E.V. Sklyarov

Citation: Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Litasov K.D. 2014. Thermodynamic properties of bcc-Fe to melting temperature and pressure to 15 GPa. *Geodynamics & Tectonophysics* 5 (4), 1033–1044. doi:10.5800/GT-2014-5-4-0166.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВСС-Fe ДО ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И ДО ДАВЛЕНИЯ 15 ГПа

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

¹ *Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия*

² *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*

³ *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

Аннотация: На основе свободной энергии Гельмгольца построено уравнение состояния железа с объемно-центрированной кубической решеткой (bcc-Fe) путем одновременной оптимизации ультразвуковых, рентгеновских, dilatометрических и термодинамических измерений в температурном интервале от 100 К до температуры плавления и до давления 15 ГПа. Рассчитанные термодинамические функции bcc-Fe хорошо согласуются со справочными данными и экспериментальными измерениями при атмосферном давлении, а также с P - V - T измерениями в области температур до 773 К и давлений до 16 ГПа. Приведена табуляция термодинамических функций bcc-Fe (χ , α , S , C_p , C_v , K_T , K_S , γ , K' , $G_{T,P}$) до температуры 1811 К и давления до 15 ГПа. Рассчитанные P - V - T соотношения bcc-Fe могут быть использованы для расчета давления при заданных температурах и объемах.

Ключевые слова: bcc-Fe, уравнение состояния, термодинамика.

1. ВВЕДЕНИЕ

Железо является главным компонентом ядра Земли, поэтому знание его P - V - T и термодинамических свойств очень важно для понимания глубинной тектонофизики и физико-химических процессов в недрах Земли [Funtikov, 2000, 2003; Bazhanova et al., 2012; Hirose et al., 2013; Medvedev, 2014]. Из-за наличия полиморфизма фазовая диаграмма железа имеет сложную структуру [Swartzendruber, 1982; Tonkov, Ponyatovsky, 2005]. При атмосферном давлении железо с объемно-центрированной кубической решеткой (bcc-Fe) является стабильной фазой в температурных интервалах 0–1185 К и 1667–1811 К, при температуре 1043 К (точка Кюри) железо переходит из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Этот переход сопровождается λ -видным поведением теплоемкости. При температурах 1185–1667 К и высоких давлениях устойчивой фазой железа является гранецентрированная кубическая модификация железа (γ -Fe или fcc-Fe). При низких температурах и возрастании давления железо (bcc-Fe) трансформируется в фазу ε -Fe с объемно-центрированной кубической решеткой (hcp-Fe). Термодинамические свойства железа с объемно-центрированной кубической решеткой в зависимости от температуры и давления являются ключевыми при оценке термодинамических свойств фаз железа, ус-

тойчивых при высоких давлениях, поэтому очень важно знать аналитическую зависимость свободной энергии, энергии Гиббса, энтропии, теплоемкости, модулей сжатия и других функций от температуры и давления.

Термодинамика железа на основе энергии Гиббса хорошо изучена [Desai, 1986; Dinsdale, 1991; и др.]. Влияние давления на термодинамические функции может быть рассчитано по многочисленным моделям [Dinsdal, 1991; Brosh et al., 2007; Komabayashi, Fei, 2010; и др.], в основе которых лежат полиномиальные соотношения (см. обзор в работе [Jacobs, Schmid-Fetzer, 2010]). В настоящей работе будем использовать другой подход, основанный на полуэмпирическом представлении зависимости свободной энергии Гельмгольца от температуры и объема, который был апробирован на примере ряда металлов, алмаза и периклаза [Dorogokupets et al., 2012; Sokolova et al., 2013]. Для учета магнитного вклада в свободной энергии Гельмгольца воспользуемся формализмом из работы [Dinsdale, 1991]. Полученное уравнение состояния позволит рассчитать любые термодинамические функции железа с объемно-центрированной кубической решеткой в зависимости от температуры и объема или от температуры и давления, в том числе и сейсмический параметр, который рассчитывается как отношение адиабатического модуля сжатия к плотности.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Свободную энергию Гельмгольца запишем в классическом виде [Zharkov, Kalinin, 1971]:

$$F = U_0 + E_0(V) + F_{th}(V, T) - F_{th}(V, T_0) + F_e(V, T) - F_e(V, T_0) + F_{mag}(T) - F_{mag}(T_0), \quad (1)$$

где U_0 – отсчетная энергия; $E_0(V)$ – потенциальная (холодная) часть свободной энергии на отсчетной изотерме $T_0 = 298.15$ К, которая зависит только от объема V ; $F_{th}(V, T)$ – тепловая часть свободной энергии Гельмгольца, которая зависит от объема и температуры; $F_e(V, T)$ – вклад свободных электронов в свободную энергию, который зависит от V и T ; $F_{mag}(T)$ – магнитный вклад, который зависит только от T .

В физике металлов для описания холодной энергии большое распространение получило уравнение [Vinet et al., 1987], которое определяет $E_0(V)$, $P_0(V)$, $K_{T_0}(V)$ и K' в зависимости от объема в виде:

$$E_0(V) = 9K_0V_0\eta^{-2} \{1 - [1 - \eta(1 - y)] \exp[(1 - y)\eta]\}, \quad (2.1)$$

$$P_0(V) = 3K_0y^{-2}(1 - y) \exp[(1 - y)\eta], \quad (2.2)$$

$$K_{T_0}(V) = K_0y^{-2} [1 + (\eta y + 1)(1 - y)] \exp[(1 - y)\eta], \quad (2.3)$$

$$K' = \frac{1}{3} \left[2 + y\eta + \frac{y(1 - \eta) + 2y^2\eta}{1 + (1 - y)(1 + y\eta)} \right], \quad (2.4)$$

где $y = (V/V_0) = x^{1/3}$ и $\eta = 1.5(K' - 1)$.

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

$$F_{th}(V, T) = m_1 R T \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_1}{T}\right)\right) + m_2 R T \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_2}{T}\right)\right) - \frac{3}{2} n R e_0 x^g T^2, \quad (3)$$

где Θ_1 и Θ_2 – характеристические температуры, которые зависят только от объема; R – газовая постоянная, $x = V/V_0$; 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.

Далее, для простоты изложения, ограничимся одной характеристической температурой, тогда дифференцируя (3) по температуре при постоянном объеме, получаем энтропию и тепловую часть свободной энергии:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = 1nR\left[-\ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right)\right) + \frac{\Theta/T}{\exp(\Theta/T)-1}\right] + 3nRe_0x^gT, \quad (4)$$

$$E_{th} = F_{th} + TS = 3nR\left[\frac{\Theta}{\exp(\Theta/T)-1}\right] + \frac{3}{2}nRe_0x^gT^2. \quad (5)$$

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

$$P_{th} = -\left(\frac{\partial F_{th}}{\partial V}\right)_T = 3nR\frac{\gamma}{V}\left[\frac{\Theta}{\exp(\Theta/T)-1}\right] + \frac{3}{2}nRe_0x^gT^2\frac{g}{V}. \quad (6)$$

Дифференцируя (5) по температуре при постоянном объеме и (6) по объему при постоянной температуре, получаем изохорную теплоемкость и изотермический модуль сжатия:

$$C_V = \left(\frac{\partial E_{th}}{\partial T}\right)_V = 3nR\left[\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\frac{\Theta}{[\exp(\Theta/T)-1]^2}\right] + 3nRe_0x^gT, \quad (7)$$

$$K_{Tth} = P_{th}(1 + \gamma - q) - \gamma^2TC_{Vth}/V + \frac{3}{2}nRe_0x^gT^2\frac{g}{V}(1 - g). \quad (8)$$

Дифференцируя давление (6) по температуре при постоянном объеме, получаем:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma}{V}C_{Vth} + e_0x^gT\frac{g}{V}. \quad (9)$$

Объемную зависимость температуры Эйнштейна и параметра Грюнейзена будем использовать в двух видах. Согласно работам [Zharkov, Kalinin, 1971; Burakovsky, Preston, 2004; и др.], зависимость параметра Грюнейзена от объема на нулевой изотерме можно записать в виде:

$$\gamma = \frac{\frac{K'}{2} - \frac{1}{6} - \frac{t}{3}\left(1 - \frac{P}{2K}\right)}{1 - \frac{2tP}{3K}} + \delta. \quad (10)$$

В этом случае объемная зависимость температуры Эйнштейна имеет вид:

$$\Theta = \Theta_0 x^{1/6-\delta} K_0^{-1/2} (K - 2tP/3)^{1/2}. \quad (11)$$

Также будут использоваться эмпирические уравнения из работы [Al'tschuler et al., 1987]:

$$\gamma = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty)x^\beta, \quad (12)$$

$$\Theta = \Theta_0 x^{-\gamma_\infty} \exp\left[\frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\beta}(1 - x^\beta)\right]. \quad (13)$$

Для расчета магнитного вклада в энергию Гельмгольца воспользуемся формализмом из работы [Dinsdale, 1991], который был модифицирован в работе [Jacobs, Schmid-Fetzer, 2010] с целью получения корректного предела энтропии при 0 K, поэтому магнитный вклад имеет вид:

$$F_{mag}(T) = RT \ln(B_0 + 1)(g(\tau) - 1), \quad (14)$$

где $B_0 = 2.22$ – средний магнитный момент на атом; $\tau = T/T_C$; $T_C = 1043$ К – температура Кюри. Функция $g(\tau)$ имеет вид:

$$g(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / D, \text{ при } \tau \leq 1;$$

$$g(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / D, \text{ при } \tau > 1;$$

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right).$$

Магнитный вклад для железа не зависит от давления, поэтому он одинаков для свободной энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Уравнения для магнитного вклада в энтропию, энтальпию и теплоемкость можно найти в работе [Dinsdale, 1991].

Суммируя соответствующие функции, получаем полное термодинамическое описание уравнения состояния. Теперь можно рассчитать коэффициент термического расширения $\alpha = (\partial P / \partial T)_V / K_T$, теплоемкость при постоянном давлении $C_p = C_v + \alpha^2 T V K_T$ и адиабатический модуль сжатия $K_S = K_T + V T (\alpha K_T)^2 / C_v$, которые могут быть получены путем прямых экспериментальных измерений. Энтальпия и энергия Гиббса рассчитываются из соотношений $H = E + PV$, $G = F + PV$.

3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА (ВСС-Fe)

Подгоночные параметры уравнения состояния всс-Fe были получены путем одновременной оптимизации экспериментальных измерений теплоемкости, объема, теплового расширения, адиабатического модуля сжатия при атмосферном давлении и экспериментальных измерений P – V – T соотношений на комнатной изотерме и при повышенных температурах. Фиксированные параметры: $m_1 = m_2 = 1.5$, $n = 1$, $V_0 = 7.092 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $e_0 = 198 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рассчитан по измерениям низкотемпературной теплоемкости из работы [Desai, 1986]), $K_0 = 163 \text{ GPa}$ (рассчитан из измерений адиабатического модуля сжатия из работы [Adams et al., 2006]), $K' = 5.70$ (рассчитан по V – P данным, на комнатной изотерме из работы [Dewaele et al., 2006]).

Мы построили два варианта уравнения состояния всс-Fe. В первом варианте температура Эйнштейна и параметр Грюнейзена были приняты в виде уравнений (11) и (10). Однако эта форма уравнений состояния является довольно сложной для численной реализации, поэтому полученная зависимость параметра Грюнейзена от объема была аппроксимирована уравнением (12), и получены следующие параметры: $\gamma_0 = 1.821$, $\beta = 3.445$, $\gamma_\infty = 1.013$. При этом были получены следующие значения температур Эйнштейна: $\Theta_{10} = 457 \text{ K}$, $\Theta_{20} = 207 \text{ K}$. Для электронного аналога параметра Грюнейзена было получено значение $g = 0.094$. Небольшая величина этого параметра означает (см. уравнения (3)–(9)), что электронная составляющая существенна в тепловых функциях и оказывает малое влияние на функции, зависящие от объема. Параметр U_0 был рассчитан из следующих соображений. Железо при стан-

дартных условиях (298.15 К и 1 бар) является термодинамически простым веществом, поэтому для него $\Delta H_{298}^0 = 0$. Рассчитанная стандартная энтропия (табл. 1) имеет значения $S_{298}^0 = 27.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Из этих величин рассчитываем энергию Гиббса, которая равна $G_{f,298}^0 = -8104 \text{ J mol}^{-1} = U_0$. Таким образом, мы определили все параметры уравнения состояния всс-Fe, что позволяет рассчитать необходимые термодинамические функции.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведена табуляция основных термодинамических функций в зависимости от температуры при давлениях 0.0001, 5, 10 и 15 ГПа, выполненная по предлагаемому уравнению состояния всс-Fe. В таблице представлены $\chi = V/V_0$, объемный коэффициент термического расширения, энтропия, теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении, изотермический и адиабатический модули сжатия, параметр Грюнейзена, производная изотермического модуля сжатия по давлению и энергия Гиббса. Зависимость термодинамического параметра Грюнейзена от температуры $\gamma_{th} = \frac{\alpha K_S V}{C_p} = \frac{\alpha K_T V}{C_v}$ может быть рассчитана по данным из табл. 1.

Как можно видеть на рисунках 1–4, рассчитанные термодинамические функции всс-Fe при атмосферном давлении в зависимости от температуры хорошо согласуются с имеющимися справочными данными и прямыми экспериментальными измерениями. На рис. 3 сильно отклоняющиеся величины относятся к фазе fcc-

Т а б л и ц а 1. Рассчитанные термодинамические функции bcc-Fe при разных давлениях и температурах

Table 1. Calculated thermodynamic functions of bcc-Fe for various pressures and temperatures

P, GPa	T, K	$x=V/V_0$	$\alpha E-6, K^{-1}$	S	C_V	C_P	K_T	K_S	γ	K'	$G_{T,P},$ kJ mol ⁻¹
				J mol ⁻¹ K ⁻¹	GPa						
0.0001	298.15	1.00000	35.21	27.180	24.164	24.592	163.001	165.883	1.821	5.70	-8.103
0.0001	500	1.00768	40.06	41.041	28.407	29.296	155.044	159.896	1.843	5.78	-15.068
0.0001	1043	1.03245	49.62	69.014	57.272	59.748	131.678	137.371	1.915	6.07	-45.018
0.0001	1185	1.03997	52.65	74.737	37.965	40.996	125.088	135.075	1.938	6.16	-55.248
0.0001	1500	1.05870	61.16	83.989	34.345	38.960	109.565	124.289	1.996	6.42	-80.316
0.0001	1667	1.07009	67.19	88.155	34.357	40.109	100.707	117.566	2.033	6.58	-94.694
0.0001	1811	1.08098	73.72	91.538	34.686	41.676	92.620	111.283	2.070	6.76	-107.634
5	298.15	0.97209	29.34	26.058	23.906	24.244	190.781	193.474	1.746	5.43	26.846
5	500	0.97830	33.21	39.759	28.293	28.995	183.425	187.976	1.762	5.48	20.125
5	1043	0.99783	39.50	67.425	57.227	59.094	162.115	167.405	1.815	5.68	-9.047
5	1185	1.00356	41.27	73.055	37.923	40.167	156.214	165.459	1.831	5.74	-19.044
5	1500	1.01740	45.84	82.052	34.302	37.543	142.563	156.036	1.870	5.89	-43.544
5	1667	1.02546	48.76	86.043	34.311	38.201	134.964	150.266	1.894	5.98	-57.585
5	1811	1.03290	51.66	89.246	34.636	39.175	128.176	144.971	1.916	6.07	-70.208
10	298.15	0.94854	25.23	25.133	23.675	23.952	217.378	219.926	1.687	5.22	60.888
10	500	0.95375	28.52	38.707	28.192	28.771	210.469	214.793	1.699	5.26	54.368
10	1043	0.96990	33.12	66.166	57.188	58.688	190.613	195.614	1.740	5.41	25.825
10	1185	0.97455	34.30	71.738	37.887	39.671	185.172	193.894	1.752	5.45	16.010
10	1500	0.98558	37.21	80.589	34.266	36.773	172.705	185.340	1.782	5.55	-8.052
10	1667	0.99186	38.97	84.490	34.274	37.227	165.850	180.141	1.799	5.62	-21.841
10	1811	0.99756	40.65	87.603	34.597	37.979	159.786	175.407	1.814	5.67	-34.234
15	298.15	0.92815	22.18	24.347	23.464	23.699	243.060	245.492	1.638	5.06	94.153
15	500	0.93263	25.09	37.813	28.098	28.591	236.502	240.647	1.648	5.09	87.805
15	1043	0.94641	28.69	65.120	57.153	58.408	217.745	222.526	1.681	5.20	59.791
15	1185	0.95033	29.55	70.653	37.855	39.338	212.640	220.971	1.691	5.24	50.127
15	1500	0.95952	31.59	79.409	34.236	36.283	201.012	213.035	1.714	5.31	26.421
15	1667	0.96469	32.78	83.252	34.242	36.629	194.665	208.230	1.727	5.36	12.833
15	1811	0.96933	33.89	86.312	34.564	37.269	189.081	203.874	1.739	5.40	0.622

Fe. Из рис. 4 видно, что нам удалось описать температурную зависимость адиабатического модуля сжатия с такой же точностью, как и в работе [Jacobs, Schmid-Fetzer, 2010]. На рис. 5 показаны два параметра Грюнейзена в зависимости от температуры при атмосферном давлении и при давлении 10 ГПа. Линии синего цвета соответствуют объемной зависимости параметра Грюнейзена $\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}\right)_T$, которую можно рассчитать по уравнению (12). Красные линии соответствуют термодинамическому параметру Грюнейзена, который рассчитывается из соотношений $\gamma_{th} = \frac{\alpha K_S V}{C_P} = \frac{\alpha K_T V}{C_V}$ и имеет минимум при температуре Кюри. Температурные зависимости объемного и термодинамического параметров Грюнейзена сильно отличаются друг от друга, что связано с влиянием вклада электронов и λ -видным поведением теплоемкости вблизи температуры Кюри.

Из табл. 1 следует, что рассчитанная стандартная энтропия S_{298}^0 , а также энтропия в критических точках ($T_{bcc-fcc}=1043$ К, $T_C=1185$ К, $T_{fcc-bcc}=1667$ К, $T_m=1811$ К) близки к справочным данным [Desai, 1986; Robie et al., 1978; Bergman et al., 2004; и др.]. Следует заметить, что энтропия в уравнении состояния является первой производной свободной энергии Гельмгольца по тем-

пературе при постоянном объеме. В то же время энтропия – это термодинамическая функция, которую можно рассчитать из экспериментальных измерений теплоемкости. На рис. 6 сопоставлены справочные (экспериментальные) приращения энтропии в зависимости от температуры с нашим расчетом. Приращения рассматриваются из тех соображений, что величины стандартной энтропии меняются по разным данным от $S_{298}^0=27.085\pm 0.08$ J mol⁻¹K⁻¹ [Desai, 1986] до $S_{298}^0=27.28\pm 0.13$ J mol⁻¹K⁻¹ [Robie et al., 1978]. Таким образом, если рассчитанная энтропия и экспериментальная близки, то можно говорить о корректности нашего уравнения в тепловой части.

Теперь необходимо оценить корректность нашего уравнения состояния при высоких давлениях. Давление, как и энтропия, есть первая производная свободной энергии Гельмгольца по объему при постоянной температуре. Из рис. 7 следует, что рассчитанная комнатная изотерма bcc-Fe хорошо согласуется с измерениями [Dewaele et al., 2006; Liu et al., 2014], которые были выполнены в квазигидростатических условиях в гелиевой или неоновой среде. Давление в этих работах было рассчитано по рубиновой шкале [Dorogokupets, Oganov, 2007; Sokolova et al., 2013] и по уравнению состояния золота [Fei et al., 2007], которые в целом

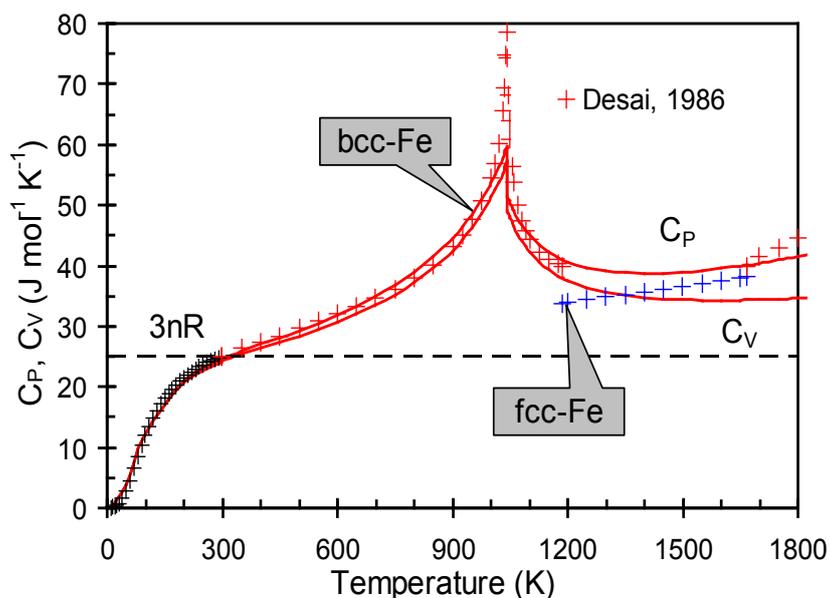


Рис. 1. Рассчитанная теплоемкость (C_p , C_v) в сравнении с данными [Desai, 1986].

Fig. 1. Comparison of calculated heat capacities (C_p , C_v) with data from [Desai, 1986].

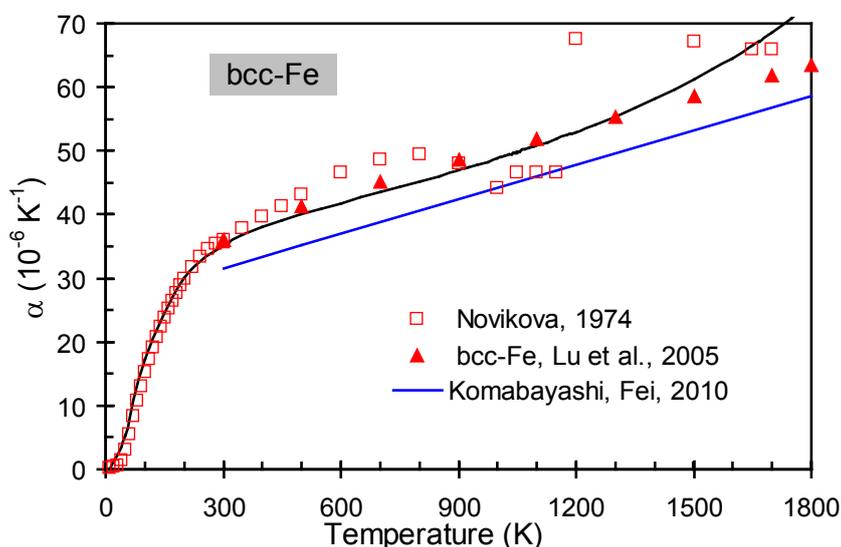


Рис. 2. Рассчитанный коэффициент термического расширения ($\alpha=1/V(\partial V/\partial T)_P$) в сравнении с данными [Novikova, 1974; Lu et al., 2005; Komabayashi, Fei, 2010].

Fig. 2. Comparison of calculated thermal expansion coefficient, $\alpha=1/V(\partial V/\partial T)_P$ with data from [Novikova, 1974; Lu et al., 2005; Komabayashi, Fei, 2010].

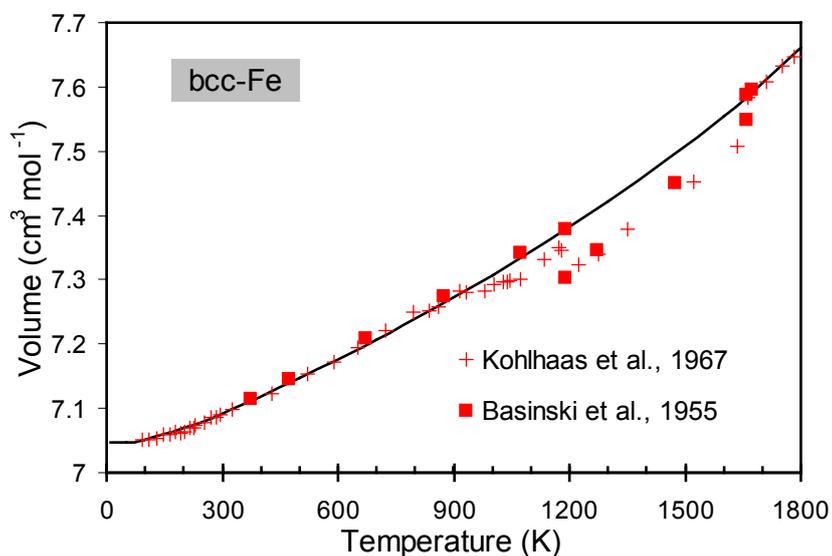


Рис. 3. Рассчитанный объем железа в сравнении с измерениями [Kohlhaas et al., 1967; Basinski et al., 1955].

Fig. 3. Comparison of the calculated volume of iron with measurements from [Kohlhaas et al., 1967; Basinski et al., 1955].

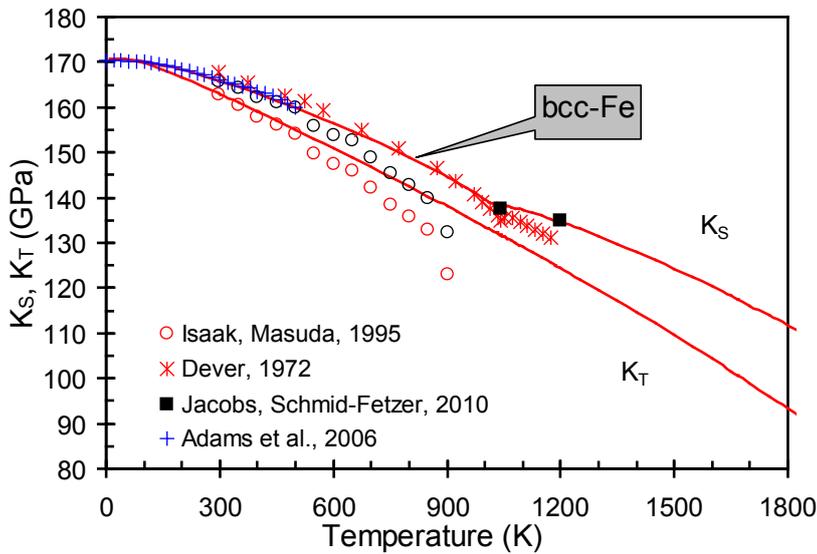


Рис. 4. Рассчитанные модули сжатия (K_S , K_T) в сравнении с данными [Isaak, Masuda, 1995; Dever, 1972; Jacobs, Schmid-Fetzer, 2010; Adams et al., 2006].

Fig. 4. Comparison of calculated compression moduli (K_S , K_T) and data from [Isaak, Masuda, 1995; Dever, 1972; Jacobs, Schmid-Fetzer, 2010; Adams et al., 2006].

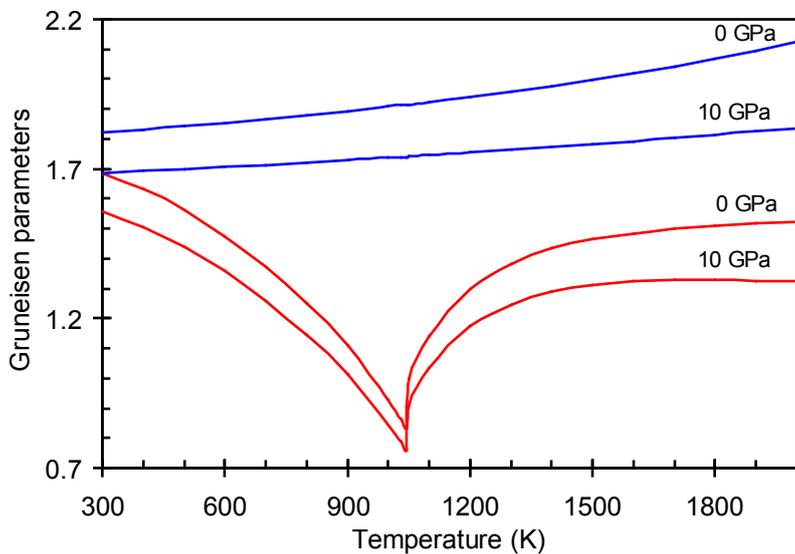


Рис. 5. Температурная зависимость параметров Грюнейзена при давлениях 0 и 10 ГПа. Синим цветом обозначен параметр Грюнейзена, рассчитанный из соотношения $\gamma = -(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_T$; красным цветом обозначен термодинамический параметр Грюнейзена $\gamma_{th} = \alpha K_S V / C_P = \alpha K_T V / C_V$.

Fig. 5. Temperature dependence of Grüneisen parameters at pressures of 0 and 10 GPa. Blue lines show Grüneisen parameters calculated from equation $\gamma = -(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_T$; red lines show thermodynamic Grüneisen parameters, $\gamma_{th} = \alpha K_S V / C_P = \alpha K_T V / C_V$.

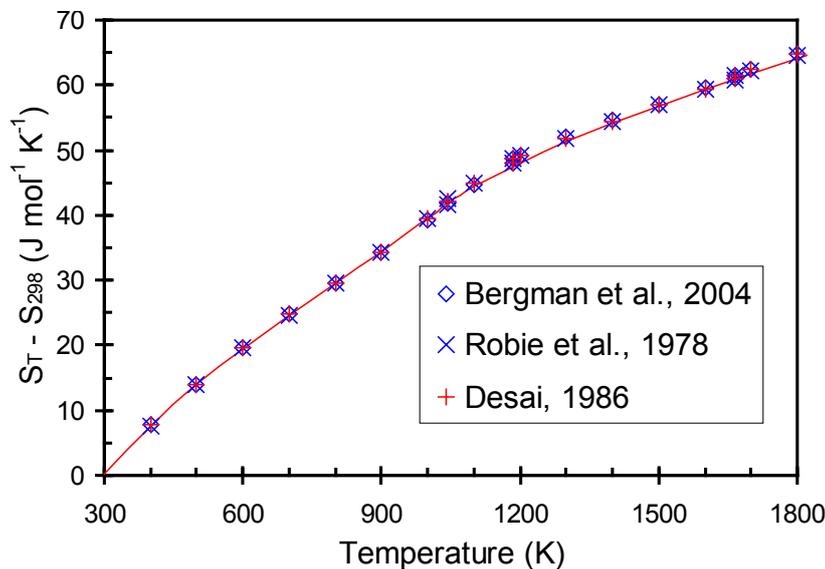


Рис. 6. Энтропия $S_T^0 - S_{298,15}^0$ в зависимости от температуры при атмосферном давлении в сравнении со справочными данными [Bergman et al., 2004; Robie et al., 1978; Desai, 1986].

Fig. 6. Temperature dependence of entropy $S_T^0 - S_{298,15}^0$ at room pressure in comparison with reference data from [Bergman et al., 2004; Robie et al., 1978; Desai, 1986].

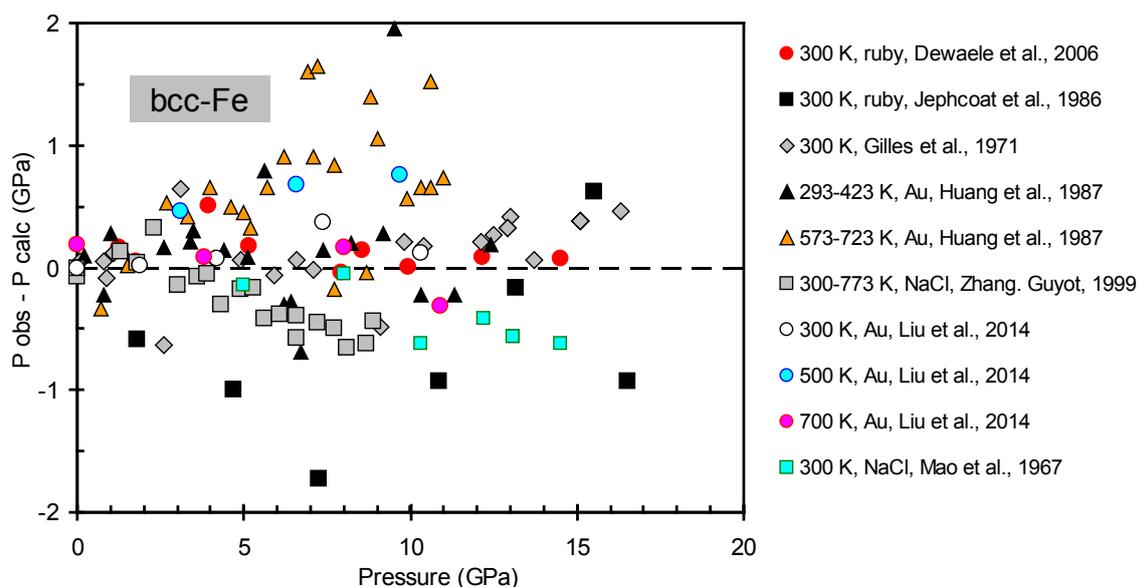


Рис. 7. Разница между измеренным давлением [Dewaele et al., 2006; Jephcoat et al., 1986; Giles et al., 1971; Huang et al., 1987; Zhang, Guyot, 1999; Liu et al., 2014; Mao et al., 1967] и рассчитанным давлением по предлагаемому уравнению состояния bcc-Fe.

Fig. 7. Difference between measured pressures [Dewaele et al., 2006; Jephcoat et al., 1986; Giles et al., 1971; Huang et al., 1987; Zhang, Guyot, 1999; Liu et al., 2014; Mao et al., 1967] and pressures calculated by the proposed equation of state for bcc-Fe.

согласуются друг с другом. Измерения в работе [Jephcoat et al., 1986] были проведены в неоновой и аргоновой средах и показывают знакопеременное отклонение от наших данных. В работе [Huang et al., 1987] измерения были проведены в негидростатических условиях, поэтому они получили более высокое давление по сравнению с измерениями в квазигидростатических условиях и нашим расчетом. Следует заметить, что в измерениях [Mao et al., 1967; Zhang, Guyot, 1999] давление было рассчитано по уравнению состояния NaCl из работ [Decker, 1965, 1971]. Как было показано в работе [Strässle et al., 2014], эти шкалы занижают давление примерно на 0.5 ГПа по сравнению с уравнением состояния NaCl из работы [Brown, 1999]. Как видно из рис. 6, если пересчитать данные [Mao et al., 1967; Zhang, Guyot, 1999] по NaCl шкале [Brown, 1999], то получим хорошее согласие с предлагаемым уравнением состояния bcc-Fe.

Таким образом, мы получили уравнение состояния bcc-Fe на основе свободной энергии Гельмгольца, которое обеспечивает корректный расчет термодинамических функций в зависимости от температуры при разных давлениях. В частности, рассчитанное давление при повышенных температурах и давлениях хорошо согласуется с измерениями, в которых для оценки давления были использованы рубиновая шкала давлений [Dorogokupets, Oganov, 2007; Sokolova et al., 2013], уравнения состояния золота [Fei et al., 2007] и NaCl [Brown, 1999]. Следовательно, построенное уравнение состояния bcc-Fe может быть использовано в

качестве вторичной шкалы давления. С этой целью в табл. 2 приведено рассчитанное давление при температурах от комнатной до $T=1800$ К и при сжатиях от $x=1$ до $x=0.94$. На рис. 8 рассчитанное давление показано в виде изобар от 0 до 14 ГПа в зависимости от температуры в диапазоне сжатия от $x=1.08$ до $x=0.94$.

5. СРАВНЕНИЕ С ДРУГИМИ УРАВНЕНИЯМИ СОСТОЯНИЯ ВСС-Fe

В работе [Komabayashi, Fei, 2010] разработана внутренне согласованная база термодинамических данных для железа до условий ядра Земли, которая недавно была использована для термодинамического обоснования плавления в системе Fe-FeO при высоких давлениях [Komabayashi, 2014]. При конструировании этой базы данных были использованы фундаментальные термодинамические соотношения для энергии Гиббса, которая была разделена на термохимическую и теплофизическую части. Энергия Гиббса была принята в виде полинома с параметрами из работы [Saxena, Dubrovinsky, 1998], магнитный вклад учитывался в виде уравнения (14), поэтому можно ожидать, что энергия Гиббса при комнатном давлении в зависимости от температуры из нашего уравнения состояния и энергии Гиббса из формулировки [Komabayashi, Fei, 2010] будут близки. Энергия Гиббса при повышенных давлениях была рассчитана интегрированием объема в зависимости от давления, поэтому довольно трудно

Таблица 2. Давление (ГПа) в зависимости от температуры и сжатия $x = V/V_0$ Table 2. Pressure (GPa) as function of temperature and compression, $x = V/V_0$

T, K	$x = 1$	$x = 0.99$	$x = 0.98$	$x = 0.97$	$x = 0.96$	$x = 0.95$	$x = 0.94$
298.15	0.000	1.686	3.488	5.413	7.470	9.667	12.013
300	0.011	1.696	3.498	5.424	7.480	9.677	12.023
400	0.601	2.282	4.080	6.000	8.053	10.246	12.587
500	1.213	2.889	4.682	6.599	8.648	10.837	13.175
600	1.835	3.508	5.297	7.210	9.256	11.441	13.776
700	2.464	4.133	5.919	7.829	9.871	12.053	14.385
800	3.098	4.763	6.545	8.452	10.491	12.670	15.000
900	3.735	5.396	7.175	9.079	11.115	13.291	15.618
1000	4.374	6.032	7.808	9.708	11.741	13.915	16.239
1100	5.015	6.670	8.442	10.340	12.370	14.541	16.862
1200	5.658	7.310	9.079	10.973	13.000	15.168	17.487
1300	6.302	7.951	9.717	11.608	13.632	15.798	18.114
1400	6.948	8.593	10.356	12.244	14.265	16.428	18.742
1500	7.595	9.236	10.996	12.881	14.900	17.060	19.372
1600	8.243	9.881	11.637	13.520	15.535	17.693	20.003
1700	8.892	10.526	12.280	14.159	16.172	18.328	20.634
1800	9.541	11.173	12.923	14.800	16.810	18.963	21.267

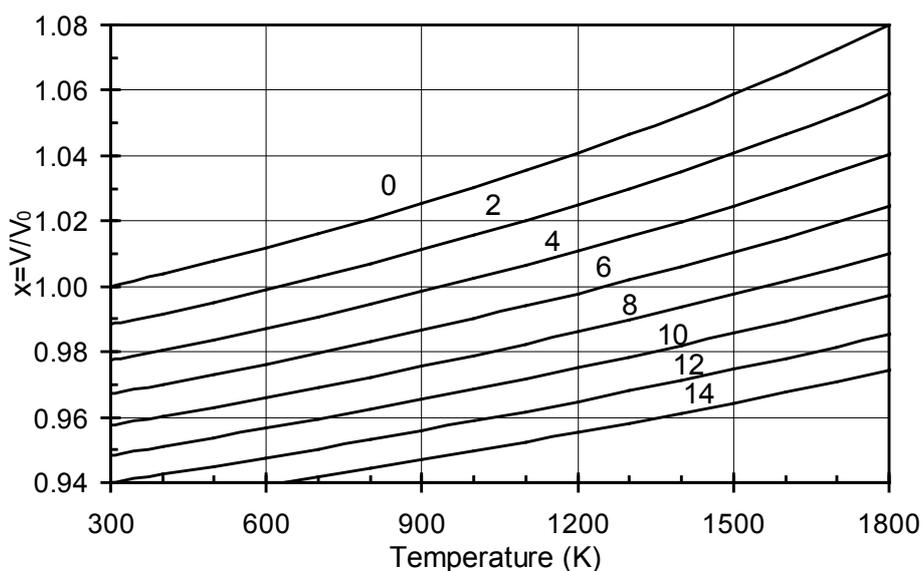


Рис. 8. Изобары бсс-Fe от 0 до 14 ГПа в зависимости от температуры и сжатия.

Fig. 8. bcc-Fe isobars from 0 to 14 GPa as function of temperature and compression.

оценить различие в энергии Гиббса при повышенных температурах и давлениях между нашим уравнением состояния бсс-Fe и данными [Komabayashi, Fei, 2010]. Они будут различаться по следующим соображениям. Коэффициент объемного термического расширения, по данным [Komabayashi, Fei, 2010], ниже, чем по нашим и справочным данным (см. рис. 2), поэтому объем железа при высоких температурах и комнатном давлении будет слегка занижен. Параметр $K' = 5.29$ в работе [Komabayashi, Fei, 2010] существенно ниже,

чем по нашим данным, что также приводит к различию в расчете энергии Гиббса в зависимости от давления.

В работе [Jacobs, Schmid-Fetzer, 2010] построено уравнение состояния бсс-Fe по формализму, который близок нашему. Одним из достоинств этой работы является то, что в ней приведены литературные источники многочисленных измерений термодинамических и теплофизических свойств железа. Они показали, что приближения Ми-Грюнейзена-Дебая и Ми-Грюнейзе-

на-Киффер дают почти одинаковые результаты, но последнее приближение лучше работает при низких температурах. К сожалению, в работе [Jacobs, Schmid-Fetzer, 2010] численные результаты для bcc-Fe не приводятся, однако практическое совпадение рассчитанных модулей сжатия при температурах 1000–1200 К (см. рис. 4) является косвенным свидетельством того, что они дадут близкие к нашим результаты в расчете энергии Гиббса при повышенных температурах и давлениях.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе свободной энергии Гельмгольца мы построили полуэмпирическое уравнение состояния железа с объемно-центрированной кубической решеткой (bcc-Fe) путем одновременной оптимизации ультразвуковых, рентгеновских, дилатометрических и термодинамических измерений. Тепловая часть свободной энергии Гельмгольца аппроксимирована моделью Эйнштейна с двумя характеристическими температурами, которые имеют одинаковую зависимость от объема. Вклад свободных электронов оценен из низкотемпературных измерений теплоемкости. Электронный аналог параметра Грюнейзена был получен в процессе оптимизации. Небольшая величина этого параметра ($g=0.094$) означает, что электронная составляющая существенно влияет на тепловые функции и оказывает малое влияние на функции, зависящие от объема. Рассчитанное давление при повышенных темпера-

турах и давлениях хорошо согласуется с измерениями, в которых для оценки давления были использованы рубиновая шкала давлений [Dorogokupets, Oganov, 2007; Sokolova et al., 2013], уравнения состояния золота [Fei et al., 2007] и NaCl [Brown, 1999]. Построенное уравнение состояния bcc-Fe может быть использовано в качестве вторичной шкалы давления. Рассчитанные термодинамические функции bcc-Fe (χ , α , S , C_p , C_v , K_T , K_S , γ , K' , $G_{T,P}$) до температуры 1811 К и до давления 15 ГПа хорошо согласуются со справочными данными и экспериментальными измерениями при атмосферном давлении, а также с P - V - T измерениями в области температур до 773 К и давлений до 16 ГПа. Рассчитанные P - V - T соотношения bcc-Fe могут быть использованы для расчета давления при заданных температурах и объемах. Рассчитанные термодинамические функции могут быть непосредственно использованы для расчета градиента плотности и адиабатического градиента температуры по глубине в недрах Земли (см., например [Pankov et al., 1998]). Таким образом, мы показали, что термодинамические функции bcc-Fe могут быть аккуратно рассчитаны по уравнению состояния на основе свободной энергии Гельмгольца и будут использованы для расчета фазовой диаграммы железа в широком интервале температур и давлений.

7. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-05-00758, РНФ, грант № 14-17-00601.

8. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Adams J.J., Agosta D.S., Leisure R.G., Ledbetter H., 2006. Elastic constants of monocrystal iron from 3 to 500 K. *Journal of Applied Physics* 100 (11), 113530. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2365714>.
- Al'tshuler L.V., Brusnikin S.E., Kuz'menkov E.A., 1987. Isotherms and Grüneisen functions for 25 metals. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* 28 (1), 129–141. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00918785>.
- Basinski Z.S., Hume-Rothery W., Sutton A.L., 1955. The lattice expansion of iron. *Proceeding of the Royal Society A* 229 (1179), 459–467. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1955.0102>.
- Bazhanova Z.G., Oganov A.R., Gianola O., 2012. Fe-C and Fe-H systems at pressures of the Earth's inner core. *Physics-Uspokhi* 55 (5), 489–497. <http://dx.doi.org/10.3367/UFNe.0182.201205c.0521>.
- Bergman G.A., Handamirova N.E., Gusarov A.V., 2004. Thermodynamics properties of iron. http://www.chem.msu.ru/Zn/Fe/Fe_c.html.
- Brosh E., Makov G., Shneck R.Z., 2007. Application of CALPHAD to high pressures. *CALPHAD* 31 (2), 173–185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2006.12.008>.
- Brown J.M., 1999. The NaCl pressure standard. *Journal of Applied Physics* 86 (10), 5801–5808. <http://dx.doi.org/10.1063/1.371596>.
- Burakovsky L., Preston D.L., 2004. Analytic model of the Grüneisen parameter all densities. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (8–9), 1581–1587. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.076>.
- Decker D.L., 1965. Equation of state of NaCl and its use as a pressure gauge in high-pressure research. *Journal of Applied Physics* 36 (1), 157–161. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1713864>.
- Decker D.L., 1971. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *Journal of Applied Physics* 42 (8), 3239–3244. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1660714>.
- Desai P.D., 1986. Thermodynamic properties of iron and silicon. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 15 (3), 967–983. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555761>.

- Dever D.J., 1972. Temperature dependence of the elastic constants in α -iron single crystals: relationship to spin order and diffusion anomalies. *Journal of Applied Physics* 43 (8), 3293–3301. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1661710>.
- Dewaele A., Loubeyre P., Occelli F., Mezouar M., Dorogokupets P.I., Torrent M., 2006. Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar. *Physical Review Letters* 97, 215504. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.215504>.
- Dinsdale A.T., 1991. SGTE data for pure elements. *CALPHAD* 15 (4), 317–425. [http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N).
- Dorogokupets P.I., 2010. P–V–T equations of state of MgO and thermodynamics. *Physics and Chemistry of Minerals* 37 (9), 677–684. <http://dx.doi.org/10.1007/s00269-010-0367-2>.
- Dorogokupets P.I., Dewaele A., 2007. Equations of state of MgO, Au, Pt, NaCl-B1, and NaCl-B2: Internally consistent high-temperature pressure scales. *High Pressure Research* 27 (4), 431–446. <http://dx.doi.org/10.1080/08957950701659700>.
- Dorogokupets P.I., Oganov A.R., 2007. Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shockwave, ultrasonic, X-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures. *Physical Review B* 75, 024115. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.024115>.
- Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D., 2012. Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions. *Geodynamics & Tectonophysics* 3 (2), 129–166. <http://dx.doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067>.
- Fei Y., Ricolleau A., Frank M., Mibe K., Shen G., Prakapenka V., 2007. Toward an internally consistent pressure scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104 (22), 9182–9186. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0609013104>.
- Funtikov A., 2000. Phase diagram of iron: Implications for the state of the Earth's core. *Izvestiya, Physics of the Solid Earth* 36 (11), 958–964.
- Funtikov A., 2003. Phase diagram and melting curve of iron obtained using the data of static and shock-wave measurements. *High temperature* 41 (6), 850–864. <http://dx.doi.org/10.1023/B:HITE.0000008344.89730.69>.
- Giles P.M., Longenbach M.H., Marder A.R., 1971. High-pressure $\alpha\rightleftharpoons\epsilon$ martensitic transformation in iron. *Journal of Applied Physics* 42 (11), 4290–4295. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1659768>.
- Hirose K., Labrosse S., Hernlund J., 2013. Composition and state of the core. *Annual Reviews Earth and Planetary Sciences* 41, 657–691. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-earth-050212-124007>.
- Huang E., Bassett W.A., Tao P., 1987. Pressure-temperature-volume relationship for hexagonal close packed iron determined by synchrotron radiation. *Journal of Geophysical Research* 92 (B8), 8129–8135. <http://dx.doi.org/10.1029/JB092iB08p08129>.
- Isaak D.G., Masuda K., 1995. Elastic and viscoelastic properties of a iron at high temperatures. *Journal of Geophysical Research* 100 (B9), 17689–17698. <http://dx.doi.org/10.1029/95JB01235>.
- Jacobs M.H., Schmid-Fetzer R., 2010. Thermodynamic properties and equation of state of fcc aluminum and bcc iron, derived from a lattice vibrational method. *Physics and Chemistry of Minerals* 37 (10), 721–739. <http://dx.doi.org/10.1007/s00269-010-0371-6>.
- Jephcoat A.P., Mao H.K., Bell P.M., 1986. Static compression of iron to 78 GPa with rare gas solids as pressure-transmitting media. *Journal of Geophysical Research* 91 (B5), 4677–4684. <http://dx.doi.org/10.1029/JB091iB05p04677>.
- Kohlhaas R., Dünner P., Schmitz-Pranghe N., 1967. Über die temperaturabhängigkeit der gitterparameter von eisen, kobalt und nickel im bereich hoher temperature. *Zeitschrift für angewandte. Physik* 23, 245–249.
- Komabayashi T., 2014. Thermodynamics of melting relations in the system Fe-FeO at high pressure: Implications for oxygen in the Earth's core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 119 (5), 4164–4177. <http://dx.doi.org/10.1002/2014JB010980>.
- Komabayashi T., Fei Y., 2010. Internally consistent thermodynamic database for iron to the Earth's core conditions. *Journal of Geophysical Research* 115 (B3), B03202. <http://dx.doi.org/10.1029/2009JB006442>.
- Liu J.L., Lin J.-F., Alatas A., Bi W., 2014. Sound velocities of bcc-Fe and Fe_{0.85}Si_{0.15} alloy at high pressure and temperature. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 233, 24–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pepi.2014.05.008>.
- Lu X.-G., Selleby M., Sundman B., 2005. Assessments of molar volume and thermal expansion for selected bcc, fcc and hcp metallic elements. *CALPHAD* 29 (1), 68–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2005.05.001>.
- Mao H.K., Bassett W.A., Takahasi T., 1967. Effect of pressure on crystal structure and lattice parameters of iron up to 300 kbar. *Journal of Applied Physics* 38 (1), 272–276. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1708965>.
- Medvedev A.B., 2014. Wide-range multiphase equation of state for iron. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 50 (5), 582–598. <http://dx.doi.org/10.1134/S0010508214050141>.
- Novikova S.I., 1974. Thermal Expansion of Solids. Nauka, Moscow, 294 p. (in Russian) [Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.].
- Pankov V.L., Ullmann W., Heinrich R., Kracke D., 1998. Thermodynamics of deep geophysical media. *Russian Journal of Earth Sciences* 1 (1), 11–49. <http://dx.doi.org/10.2205/1998ES000002>.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R., 1978. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at high temperatures. *U.S. Geological Survey Bulletin* 1452, 1–456.

- Saxena S.K., Dubrovinsky L.S., 1998. Thermodynamics of iron phases at high pressures and temperatures. In: M.H. Manghni, T. Yagi (Eds.), *Properties of Earth and Planetary Materials*. AGU, Washington D.C., p. 271–279.
- Sokolova T.S., Dorogokupets P.I., Litasov 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 Mbars and 3000 K. *Russian Geology and Geophysics* 54 (2), 181–199. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rgg.2013.01.005>.
- Strässle Th., Klotz S., Kunc K., Pomjakushin V., White J.S., 2014. Equation of state of lead from high-pressure neutron diffraction up to 8.9 GPa and its implication for the NaCl pressure scale. *Physical Review B* 90, 014101. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.014101>.
- Swartzendruber, L., 1982. The Fe (Iron) System. *Journal of Phase Equilibria* 3 (2), 161–165. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02892374>.
- Tonkov E.Y., Ponyatovsky E.G., 2005. Phase transformations of elements under high pressure. CRC Press Boca Raton, Florida, 377 p.
- Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R., 1987. Compressibility of solids. *Journal of Geophysical Research* 92 (B9), 9319–9325. <http://dx.doi.org/10.1029/JB092iB09p09319>.
- Zhang J., Guyot F., 1999. Experimental study of the bcc-fcc phase transformations in the Fe-rich system Fe–Si at high pressures. *Physics and Chemistry of Minerals* 26 (6), 419–424. <http://dx.doi.org/10.1007/s002690050203>.
- Zharkov V.N., Kalinin V.A., 1971. Equations of State of Solids at High Pressures and Temperatures. Consultants Bureau, New York, 257 p.



Дорогокупец Петр Иванович, докт. геол.-мин. наук, зав. лабораторией петрологии, геохимии и рудогенеза
Институт земной коры СО РАН
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия
✉ e-mail: dor@crust.irk.ru

Dorogokupets, Peter I., Doctor of Geology and Mineralogy, Head of Laboratory of Petrology, Geochemistry and Ore Genesis
Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of RAS
128 Lermontov street, Irkutsk 664033, Russia
✉ e-mail: dor@crust.irk.ru



Сokolova Татьяна Сергеевна, канд. геол.-мин. наук, м.н.с.
Институт земной коры СО РАН
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия
e-mail: sokolovats@crust.irk.ru

Sokolova, Tatiana, S., Candidate of Geology and Mineralogy, Junior Researcher
Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of RAS
128 Lermontov street, Irkutsk 664033, Russia
e-mail: sokolovats@crust.irk.ru



Литасов Константин Дмитриевич, докт. геол.-мин. наук, г.н.с.
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
630090, Новосибирск, просп. академика Коптюга, 3, Россия
e-mail: klitasov@yahoo.com

Litasov, Konstantin D., Doctor of Geology and Mineralogy, Chief Researcher
V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of RAS
3 Koptuyuga Ave., Novosibirsk 630090, Russia
e-mail: klitasov@yahoo.com