

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.3

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ: СОВРЕМЕННЫЕ МОДЕЛИ

© 2022 г. А. В. Перевощиков^а, А. И. Максимов^а, Н. А. Коваленко^а, И. А. Успенская^{а,*}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 27.12.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Приведен краткий обзор наиболее распространенных эмпирических и полуэмпирических уравнений состояния кристаллических веществ. Проведено сравнение различных уравнений с точки зрения возможности описания *PVT*-данных и термодинамических свойств.

Ключевые слова: уравнение состояния, термические коэффициенты, calorические коэффициенты, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453722100259

Одно из актуальных направлений последних десятилетий в области химической термодинамики – развитие расчетных методов и термодинамических баз данных для моделирования фазовых и химических равновесий в системах различной природы. Причина этого очевидна: при создании новых функциональных и конструкционных материалов возрастает компонентность изучаемых систем, и, как следствие, увеличиваются временные и материальные затраты на разработку таких материалов. Традиционно при синтезе новых материалов варьируемыми параметрами являются состав и температура, однако, многие вещества приобретают уникальные свойства, если их получать при высоких давлениях (становятся сверхтвердыми, изменяют стехиометрию, тип проводимости и т.д.).

Современный уровень развития вычислительных методов и компьютерной техники позволяет заметно сократить объем эксперимента за счет его грамотного планирования. Для проведения расчетов с использованием термодинамических баз данных характеристические функции фаз должны быть представлены в аналитическом виде, либо в виде массива численных данных (если используются методы и подходы Big Data). Во втором случае часто возникает задача представления данных с определенным шагом, поэтому построение термодинамической модели фазы (или ее calorического уравнения состояния) обязательно при расчете фазовых и химических равновесий.

Цель настоящей работы – обзор литературных данных по уравнениям состояния (УС) кристаллических веществ. Основной акцент сделан на феноменологические подходы; квантово-химические модели не рассматриваются. Традиционно при построении таких уравнений состояния ставится задача аппроксимации *PVT*- или изотермических *PV*-данных, т.е. строятся термические уравнения состояния, в то время как для практических расчетов необходимы именно calorические уравнения, т.е. зависимости $G(P, T)$ или $F(V, T)$. В данной работе рассматриваются, в первую очередь, наиболее востребованные модели, описывающие *PV*- и *PVT*-данные с возможностью последующего перехода к моделированию calorических уравнений состояния.

В ходе экспериментальных исследований измеряются как термические и calorические коэффициенты (коэффициент термического расширения (α), коэффициент изотермического сжатия (K), теплоемкость (C_p)), так и *PVT*-свойства. Для того, чтобы использовать эти данные для последующей параметризации calorических уравнений состояния, необходимо располагать набором уравнений, в явном виде связывающих между собой энергии Гиббса или Гельмгольца (как функции их естественных переменных) и их частные производные, выраженные через измеримые в опыте величины. При этом уравнение состояния можно строить, выбирая изначально вид функций $F(V, T)$, $G(P, T)$ с последующим дифференци-

рованием этих выражений, или же задавать зависимости термических и калорических коэффициентов от T, V, P с учетом соотношений Максвелла и проводить интегрирование полученных функций.

Так, например, если в качестве исходной функции выбрать энергию Гельмгольца, то ее можно представить в виде суммы нескольких вкладов [1]:

$$F = E_{ST} + F_{VIB} + E_{el}, \quad (1)$$

где E_{ST} – потенциал кристаллической решетки при 0 К, F_{VIB} – колебательная энергия атомов в их узлах, E_{el} – энергия свободных электронов, вкладом которой для большинства минералов как изоляторов пренебрегают. Используя общеизвестные соотношения в частных производных, можно рассчитать следующие термодинамические переменные, непосредственно связанные с термическим уравнением состояния и измеримыми величинами:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

$$C_V = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V,$$

$$K_T = V\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \alpha K_T = -\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T,$$

$$\gamma = \frac{\alpha K_T V}{C_V},$$

где K_T – изотермический модуль упругости, α – коэффициент термического расширения, γ – параметр Грюнайзена, характеризующий связь термических и эластических свойств твердого вещества. Традиционно при построении калорического уравнения состояния выделяются слагаемые, отвечающие за уровень отсчета (обычно при 0 К); по аналогии, и в термическом уравнении состояния целесообразно выделить член, описывающий свойства системы при 0 К:

$$F = E_{T=0} + F_{Th} \quad \text{и}$$

$$P(V, T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P_{T=0}(V) + P_{Th}(V, T).$$

Далее записанные выше выражения будут использованы при иллюстрации конкретных уравнений состояния кристаллических веществ.

Все представленные в литературе уравнения состояния можно условно разделить на три группы: эмпирические, полуэмпирические и основанные на *ab initio* представлениях (как отмечалось выше, эти уравнения в настоящей работе не

рассматриваются). С точки зрения представления температурной зависимости свойства, среди УС можно выделить изотермические $f(P, V)$ и поли-термические $f(P, V, T)$ зависимости.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Общая сводка наиболее распространенных эмпирических уравнений состояния дана в табл. 1.

Уравнение Бриджмана – простейший вариант PV -соотношения, в котором изменение объема представляется полиномиальной зависимостью от давления. Бриджман использовал эту зависимость для описания результатов своего эксперимента при сравнительно невысоких значениях давления (до 3–10 ГПа) [2].

Уравнение Мурнагана – одна из самых простых форм УС твердого тела. Первоначально при его выводе были использованы достаточно громоздкие вычисления [3], но его легко получить, если воспользоваться двумя выражениями, одно из них – собственно определение объемного модуля упругости, а второе – простейшая эмпирическая линейная зависимость объемного модуля упругости от давления [4]:

$$K = -V \frac{dP}{dV} \quad \text{и} \quad K = K_0 + K'_0 P.$$

Одно из основных преимуществ уравнения Мурнагана – возможность получения аналитического выражения как в форме $V(P)$, так и в форме $P(V)$, а также относительная простота [5]. Однако в связи с простой линейной зависимостью оно описывает недостаточно широкий диапазон давлений [6].

Уравнение Тайта – одно из первых уравнений состояния, полученное для плотности воды при повышенном давлении [7]. Его первоначальный вид представлен в табл. 1. Позднее Тамман [8], по ошибке посчитав другое уравнение за уравнение Тайта, модифицировал его:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - a \ln(1 + bP).$$

Хайвард [9] указал на эту ошибку Таммана и предложил линеаризованную форму первоначального уравнения Тайта, более удобную для использования:

$$\frac{PV_0}{V_0 - V} = \frac{b}{a} + \frac{P}{a}.$$

Несмотря на то, что уравнение Тайта предназначалось для жидкостей, оно хорошо описывает твердые вещества до давлений в несколько ГПа [10].

Таблица 1. Общая сводка наиболее распространенных эмпирических уравнений состояния

| Название УС | Основное уравнение модели | Источник |
|-----------------|---|----------|
| Бриджмана | $\frac{V}{V_0} = 1 + aP + bP^2$ | [2] |
| Мурнагана | $\frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{K'_0}{K_0} P\right)^{-\frac{1}{K'_0}}$ | [3] |
| Тайта | $\frac{V_0 - V}{PV_0} = \frac{a}{b + P}$ | [7] |
| Мао | $P = \left(\frac{a}{b}\right) \left\{ \left[1 - K_0 \left(\frac{b-1}{a}\right) \ln \left(\frac{V_0}{V}\right) \right]^{\frac{b}{b-1}} - 1 \right\}$ | [11] |
| Хуана–Чо | $\frac{V}{V_0} = 1 - a(1 - (1 + bP)^{-c})$ | [12] |
| Фройнда–Игналса | $\frac{V}{V_0} = [1 - a \ln(1 + bP)]^c$ | [5] |
| Кумари–Дасса | $\ln \left[\frac{V(P, T)}{V(0, T)} \right] = -\left(\frac{1}{\eta}\right) \ln \left\{ 1 + \left[\frac{K'_T(0, T)}{K_T(0, T) Z} \right] [1 - \exp(-ZP)] \right\} - ZP/\eta,$ $\eta = K_T(0, T)Z + K'_T(0, T)$ | [14] |
| Роя и Роя | $\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{\ln(1 + aP)}{b + cP}$ | [15] |

Уравнение Мао является модификацией уравнения Мурнагана, в которой изотермический модуль упругости описывается более сложной зависимостью от давления:

$$K = K_0 \left(1 + \frac{b}{a} P\right)^{1/b},$$

где $a = K_0/K'_0$, $b = 1 - K_0 K''/K_0'^2$. При $K'' = 0$ уравнение преобразуется в уравнение Мурнагана. Усложнение вида зависимости от давления позволяет описать сжимаемость кристаллических веществ в более широком диапазоне [11].

Уравнение Хуана–Чо. Хуан и Чо [12] предложили довольно простую зависимость, которую можно рассматривать как развитие модели Мурнагана за счет введения дополнительного параметра K''_0 , при равенстве нулю которого уравнение Хуана–Чо сводится к уравнению Мурнагана. В табл. 1 уравнение состояния записано через вспомогательные параметры, которые выражаются через K'_0 и K''_0 :

$$a = \frac{1 + K'_0}{1 + K'_0 + K_0 K''_0}, \quad b = \frac{K'_0}{K_0} - \frac{K''_0}{1 + K'_0},$$

$$c = \frac{1 + K'_0 + K_0 K''_0}{K_0'^2 + K'_0 - K_0 K''_0}.$$

Одно из серьезных преимуществ данного УС (как и уравнения Мурнагана) – возможность в явном виде выражать зависимость как $P(V)$, так и $V(P)$, что часто бывает удобно при практических расчетах. Именно это уравнение было использовано Холландом и Пауэллом в работе по построению уравнений состояний 210 различных соединений [13].

Уравнение Фройнда и Игналса [5], предложенное в 1989 г., представляет собой трехпараметрическую зависимость (см. табл. 1), которая может быть сведена к двухпараметрической, если принять значение коэффициента c неизменным (например, равным 3).

Уравнение Кумари–Дасса. В работе [14] авторы предложили новое уравнение состояния, в основу вывода которого было положено допущение, что отношение второй и первой производной модуля упругости по давлению является постоянной, не зависящей от давления, величиной:

$$\frac{K''_T}{K'_T} = \frac{\left[\frac{\partial^2 K_T(P, T)}{\partial P^2} \right]_T}{\left[\frac{\partial K_T(P, T)}{\partial P} \right]_T} = -Z.$$

После интегрирования этого выражения получается изотермическое уравнение состояния, логарифмическое:

Таблица 2. Общая сводка наиболее распространенных полуэмпирических уравнений состояния (расшифровка обозначений и формул представлена в тексте)

| Название УС | Основные уравнения | Источник |
|---------------------------------|---|----------|
| <i>PV</i> -уравнения состояния | | |
| Берча–Мурнагана (BM) | $P = \frac{3K_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}$ | [17] |
| Виньета | $P = 3K_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \exp \left\{ \frac{3}{2} (K'_0 - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right\}$ | [18] |
| <i>PVT</i> -уравнения состояния | | |
| НТВМ | уравнение BM с дополнительной зависимостью $V_0(T)$ и $K_0(T)$ | [19] |
| Капура | $P(V, T) = P(V, T_0) + \alpha(P^\circ, T_0) K_{T_0}(P^\circ) (T - T_0), P^\circ = 1 \text{ бар}$ | [20] |
| Холланда–Пауэлла (HP) | $P = P(V, T_0) + n\theta \left(\frac{1}{e^u - 1} - \frac{1}{e^{u_0} - 1} \right)$ | [13] |
| Гарая | $V_{P,T} = V_0 \exp \left(\int_{T_0}^T \alpha_P dT - \int_{P_0}^P \frac{1}{K_{T_0}} dP \right)$ | [21] |
| Ми–Грюнайзена–Дебая (MGD) | $P = P(V, T_0) + \frac{\gamma}{V} \Delta E_{th}$ | [22] |
| Дорогокупеца–Оганова | $F = U_0 + E(V) + F_{qh}(V, T) + F_{anh}(V, T) + F_{el}(V, T) + F_{def}(V, T),$ $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ | [23] |
| Кунца–Эйнштейна (KE) | $F = U_0 + E(V) + F_{qh}(V, T) + F_{anh}(V, T),$ $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ | [24] |
| ЕРЕМ | $P = P(V, T_0) + \Delta P_{PE}(V, T),$ $V = V(P, T_0) + \Delta V_{PE}(P, T)$ | [25] |

рифмическая форма которого приведена в табл. 1. Данное уравнение при очень малых значениях Z переходит в уравнение Мурнагана.

В работах Роя и Роя [15] было предложено изотермическое уравнение состояния вида:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{\ln(1 + aP)}{b + cP},$$

$$a = \left(\frac{1}{8K_{T_0}'} \right) \left[3(K_{T_0}' + 1) + (25K_{T_0}'^2 + 18K_{T_0}' - 32K_{T_0}''K_{T_0}' - 7)^{1/2} \right],$$

$$b = aK_{T_0}, \quad c = \frac{1}{2} a((K_{T_0}' + 1) - b).$$

Параметризацию УС проводили с использованием расчетных данных [16] для NaCl, CsCl и экспериментальных данных для меди, алюминия и золота. Авторы считают, что предложенное ими уравнение по среднеквадратичным отклонениям для этих веществ превосходит все остальные.

К недостаткам уравнения можно отнести невозможность выразить его аналитически в виде зависимости $P = f(V)$.

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Основное отличие полуэмпирических уравнений состояния от эмпирических – использование при их выводе некоторых физических представлений о структуре кристалла и энергетике взаимодействия частиц. Общая сводка наиболее распространенных полуэмпирических уравнений состояния дана в табл. 2. Условно их можно разделить на две группы – уравнения, описывающие изотермические условия, и полные *PVT*-уравнения состояния.

Изотермические уравнения состояния

Уравнение Берча–Мурнагана – наиболее востребованное изотермическое УС. Оно получается с помощью теории конечной деформации, кото-

рая была предложена Мурнаганом в 1937 г. [26], и модифицирована до текущей версии Берчем [17]. При выводе уравнения состояния рассматриваются два состояния тела: недеформированное (исходное) и деформированное. Переход от одного к другому описывается как изменение координат состояния. С помощью тензорного анализа для равномерно изменяющихся объемов было получено следующее выражение:

$$\frac{V_0}{V} = (1 + 2f)^{3/2},$$

где $f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]$ – сжатие, V_0 – объем несжатого вещества (при давлении 1 бар), V – объем вещества под внешним воздействием.

Энергию деформированного состояния можно представить в форме полинома

$$F = af^2 + bf^3 + cf^4. \quad (2)$$

В зависимости от того, какое количество членов разложения учитывают, получают уравнения Берча–Мурнагана разного порядка; так, при учете только первого слагаемого в записанном выше выражении (2) приходят к уравнению второго порядка:

$$P = 3K_{0T}f(1 + 2f)^{5/2}.$$

Выражение для объемного модуля упругости в рамках УС Берча–Мурнагана:

$$K = -V \frac{dP}{dV} = K_{0T}(1 + 7f)(1 + 2f)^{5/2},$$

а его производная по давлению равна

$$\left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{P=0} = K'_0 = \frac{12 + 49f}{3 + 21f}.$$

Используемое в подавляющем большинстве случаев уравнение Берча–Мурнагана третьего порядка получается при учете второго слагаемого уравнения (2), оно выглядит следующим образом [27]:

$$P = \frac{3K_{0T}}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}.$$

Уравнения состояния, полученные с помощью потенциалов межатомных взаимодействий. В этом случае свободная энергия представляет собой комбинацию межатомных потенциалов отталкивания и притяжения. Так, с использованием следующего выражения:

$$F(r) = -A \left(\frac{a}{r} \right)^m + B \left(\frac{a}{r} \right)^n, \quad B = mA/n,$$

в работе [4] было получено уравнение состояния вида:

$$P = \frac{3K_0}{n - m} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{1 + \frac{n}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1 + \frac{m}{3}} \right],$$

которое при $n = 4$ и $m = 2$ представляет собой УС Берча–Мурнагана второго порядка.

Если для описания функции Гельмгольца использовать функцию вида

$$F(a) = F_0(1 + a) \exp(-a), \quad \text{где} \quad a = \frac{r - r_0}{l},$$

то можно получить широко используемое уравнение состояния Виньета [18] (см. табл. 2). Как отмечалось в работе [21], это уравнение хорошо описывает свойства простых веществ даже при достаточно высоких давлениях ~ 1 Мбар.

Полиэтермические уравнения состояния

Представленные выше уравнения состояния описывают изотермические условия. Наиболее простой и распространенный способ получить PVT-уравнения – ввести температурную зависимость в параметры V_0 , K_0 изотермических уравнений состояния. Такой прием предложен в работе Виньета [19], и использован, например, в работах Литасова с сотр. [24, 28, 29]. Для описания экспериментальных данных было использовано уравнение состояния Берча–Мурнагана, в котором учтены температурные зависимости коэффициента термического расширения и объемного модуля упругости при атмосферном давлении:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 T,$$

$$K_T = K_{0,T_0} + (\partial K / \partial T)_P (T - T_0).$$

Соответственно, к изотермическим параметрам V_{0,T_0} , K_{0,T_0} добавились параметры α_0 , α_1 , $(\partial K / \partial T)_P$, а при расчете объема использована формула:

$$V_{0T} = V_{0,T_0} \int_{T_0}^T \alpha dT.$$

Такое уравнение принято называть *высокотемпературным уравнением Берча–Мурнагана (НТВМ)*.

Подобно представленному ранее варианту с встраиванием зависимости от температуры в изотермические уравнения состояния, авторы работы [21] за основу взяли определения термических коэффициентов – изобарного термического расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ и изотермического объем-

ного сжатия $K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$. Проинтегрировав эти величины в общем виде, можно записать *уравнение Гарая* для расчета объема при заданном давлении и температуре:

$$V_{P,T} = V_0 \exp \left(\int_{T_0}^T \alpha_P dT - \int_{P_0}^P \frac{1}{K_{T_0}} dP \right).$$

Достаточно часто используется подход, при котором давление в системе можно представить как сумму вкладов $P = P(V, T_0) + \Delta P_{th}(V, T)$, где $P(V, T_0)$ – вклад в давление при изотермических условиях, а ΔP_{th} – изменение давления при постоянном объеме.

Зависимость $P(V, T_0)$ можно аппроксимировать с помощью любых изотермических уравнения состояний, например УС Берча–Мурнагана или Виньета. Термическую составляющую также можно выразить разными подходами с необходимой точностью. Следует отметить, что в силу независимости от температуры изотермической части $P(V, T_0)$, можно считать, что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \Delta P_{th}}{\partial T} \right)_V = \alpha K_T \quad \text{и} \quad \Delta P_{th} = \int_{T_0}^T \alpha K_T dT.$$

Уравнение Капура [20] представляет собой модификацию изотермического уравнения Кумари–Дасса, в которое введен дополнительный член для перехода к политермическому формату уравнения состояния. В работе Андерсона [1] указывалось, что для большинства минералов и оксидов при высоких температурах и/или давлениях (порядка нижних слоев земной мантии) выполняется условие $\alpha K_T \cong \text{const}$ выше $T > \theta_D/2$ (θ_D – характеристическая температура Дебая). Таким образом ΔP_{th} в их уравнении описывается линейной зависимостью от температуры $\Delta P_{th} = \alpha(P^\circ, T_0) K_{T_0}(P^\circ)(T - T_0)$. Основное преимущество предложенной аналитической формы – достаточно простой вид зависимости.

Удачный пример комбинации ΔP_{th} и изотермического уравнения Хуана–Чо – построение уравнения состояния 210 кристаллических веществ, приведенное в работе Холланда и Пауэлла [13]. Холланд и Пауэлл обратили внимание на то, что температурные зависимости αK_T и теплоемкости имеют аналогичную форму (с выходом на плато). Это дало им основание использовать для расчета выражение энергии гармонического осциллятора

$$\alpha K_T = n\varepsilon, \quad \varepsilon = u^2 e^u / (e^u - 1)^2,$$

где $u = \theta/T$ (θ – характеристическая температура Эйнштейна); n – нормировочный множитель,

равный значению αK_T при выходе на плато (т.е. $n = \alpha_0 K_{0T} / \varepsilon_0$); численные значения α_0 , K_{0T} , ε_0 отнесены к комнатной температуре (298.15 К). В результате получено следующее выражение для оценки P_{th} :

$$\Delta P_{th} = \int_{T_0}^T \alpha K_T dT = n\theta \left(\frac{1}{e^u - 1} - \frac{1}{e^{u_0} - 1} \right).$$

Далее уравнение этих авторов будет обозначаться как НР.

Уравнения состояния, основанные на учете колебательного спектра кристаллической решетки. Подробно теоретическая основа построения таких уравнений состояния изложена в обзоре [30], ниже перечислены наиболее распространенные представители этого класса УС.

Уравнение Ми–Грюнайзена–Дебая. С помощью одного из определений параметра Грюнайзена

$$\gamma = V \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_V$$

можно продемонстрировать переход к уравнению Ми–Грюнайзена $\Delta P_{th} = \frac{\gamma}{V} \Delta E_{th}$.

Термический вклад во внутреннюю энергию E_{th} обычно рассчитывают с помощью приближения Дебая в виде интеграла:

$$E_{th} = 9nRT \left(\frac{\theta}{T} \right)^{-3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{\exp(x-1)} dx,$$

где θ – величина, имеющая смысл характеристической температуры, а n – количество атомов в молекуле. С учетом этого приближения получается *уравнение состояния Ми–Грюнайзена–Дебая* (MGD) – одно из наиболее используемых уравнений для описания PVT -свойств. Уравнение MGD вместе с одним из изотермических уравнений состояния и с учетом зависимости от объема параметра Грюнайзена $\gamma = \gamma(V)$ и характеристической температуры $\theta = \theta(V)$ [29, 31, 32] позволяют успешно описать свойства многих веществ.

Одно из основных преимуществ перехода к политермическим уравнениям состояния – возможность одновременного описания как термодинамических, так и объемных данных, так как, согласно известному соотношению:

$$C_P = C_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^{-1}.$$

В качестве примера успешной реализации такой возможности можно привести уравнения состояния, предложенные в работе [23] для шести металлов. При построении УС авторами были учтены данные о теплоемкости, PVT -свойствах и адиабатическом модуле упругости K_S .

При выводе уравнения состояния Дорогокупеца–Оганова энергия Гельмгольца представлялась в виде суммы нескольких вкладов:

$$F = U_0 + E(V) + F_{qh}(V, T) + F_{anh}(V, T) + F_{el}(V, T) + F_{def}(V, T),$$

где U_0 – энергия при 0 К, $E(V)$ – так называемая потенциальная “холодная” энергия при температуре отсчета (в качестве последней в работе выбрана $T_{ref} = 298.15$ К), а последующие термы отвечают за различные вклады в энергию Гельмгольца: квазигармонический, ангармонический, электронный и вклад от тепловых дефектов решетки, соответственно. Для описания каждого вклада авторы использовали модели, представленные в литературе. Так, для изотермической части было применено уравнение Виньета в виде:

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

где $\eta = 1.5(K'_0 - 1)$ и $y = x^{1/3} = (V/V_0)^{1/3}$. Для описания квазигармонического вклада применялся формализм Кутыгина и Пядушкина [33, 34]:

$$F_{qh} = \sum_i m_B R \left[\frac{d_i - 1}{2d_i} \Theta_{B_i} - T \ln(1 + b_i) \right] + \sum_j m_{E_j} R \left[\frac{\Theta_{E_j}}{2} + T \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_{E_j}}{T} \right) \right],$$

$$b = 1/[\exp g - 1], \quad g = d \ln [1 + \Theta_B/(Td)],$$

где m_B – число фононных мод, θ_E и θ_B – характеристические температуры Эйнштейна и Бозе–Эйнштейна, соответственно. При этом варьируемыми параметрами модели являлись m_B , θ_B и d . Учет ангармонического вклада авторы осуществляли с помощью выражения:

$$F_{anh} = \sum_{i,j} m_{i,j} R \frac{ax^m}{6} \left[\left(\frac{1}{2} \Theta_{i,j} + \frac{\Theta_{i,j}}{\exp \frac{\Theta_{i,j}}{T} - 1} \right)^2 + 2 \left(\frac{\Theta_{i,j}}{T} \right)^2 \frac{\exp \frac{\Theta_{i,j}}{T}}{\left(\exp \frac{\Theta_{i,j}}{T} - 1 \right)^2} T^2 \right],$$

в котором i относится к параметрам Бозе–Эйнштейна, а j – к функциям Эйнштейна. Электронный терм и вклад тепловых дефектов оценивали с помощью следующих соотношений:

$$F_{el} = -\frac{3}{2} n R \exp x^g T^2,$$

$$F_{def} = -\frac{3}{2} n R T \exp \left(Sx^f - \frac{Hx^h}{T} \right),$$

где S и H – энтропии и энтальпии образования дефектов, $g = 2/3$, $f = -1$, $h = -2$ для всех рассмотренных в работе металлов.

Модель, описанная выше, была использована в работах Литасова [24, 35] в упрощенном виде (с пренебрежением вклада тепловых дефектов и с более простым выражением для ангармонического вклада). Полученные уравнения состояния авторы [24] назвали УС Кунца–Эйнштейна (КЕ).

Одна из последних работ, в которых предложены уравнения состояния, описывающие термодинамические и объемные свойства, – работа [25]. На основе предложенного ранее [36] подхода к описанию термодинамических свойств (C_p , S_p° , $H^\circ - H_0^\circ$) с помощью линейных комбинаций функций Планка–Эйнштейна получено УС (далее называемое ЕРЕМ – Expanded Plank–Einstein Model), позволяющее рассчитывать как термодинамические, так и PVT -свойства веществ. В зависимости от типа теплоемкости, используемой при аппроксимации экспериментальных данных (C_V или C_p), получены две формы уравнений:

$$V(P, T) - V(P, 0) = 3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^p \left(\left(\frac{\partial x_i^p}{\partial P} \right)_T \frac{T}{\exp(x_i^p) - 1} \right) = \Delta V_{PE}(P, T),$$

$$P(V, T) - P(V, 0) = -3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^v \left(\left(\frac{\partial x_i^v}{\partial V} \right)_T \frac{T}{\exp(x_i^v) - 1} \right) = \Delta P_{PE}(V, T),$$

где $x_i = \theta_i/T$; α_i , θ_i – дополнительные параметры модели, надстрочные символы P и V обозначают соответствующий подход (основанный на C_V или C_p), зависимость от давления или объема учитывается с помощью функций $\theta(P)$ или $\theta(V)$, а функции $V(P, 0)$ и $P(V, 0)$ могут задаваться с помощью любого изотермического УС, например, одного из описанных в этом обзоре.

Основное преимущество предложенного в настоящей работе УС – возможность использовать при его параметризации различные экспериментальные данные, как термодинамические, так и полученные при изучении объемных свойств (в опытах по статическому и ударному сжатию, тепловому расширению и др.).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

Наличие большого числа предложенных уравнений состояния свидетельствует о том, что ни одно из них не является универсальным, каждое имеет свои ограничения, преимущества и недостатки. Как справедливо отмечалось в работе [21], каждое эмпирическое и полуэмпирическое УС зачастую имеет свой набор веществ или условий, для которых получается качественное описание

экспериментальных данных. Далее представлены результаты сравнительного анализа различных УС, проведенного как в оригинальных работах, так и авторами данной статьи.

Изотермические уравнения состояния

Одной из первых работ, в которой выполнено достаточно детальное сравнение изотермических уравнений состояния, можно считать работу [5]. Для сопоставления авторами были выбраны двухпараметрические уравнения Бриджмана, Мурнагана, Тайта и трехпараметрические варианты уравнений Мурнагана, Хуана–Чо и собственного УС Фройнда–Игналса. В качестве модельных объектов использованы металлы и галогениды щелочных металлов (Li, Na, K, Ca, Zn, Rb, Ag, In, Pb, LiCl, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF), свойства которых взяты из одного справочного издания во избежание неопределенностей, связанных с экспертной оценкой и обработкой данных. Качество описания характеризовали среднеквадратичным отклонением между расчетными и экспериментальными данными.

По результатам проведенных расчетов сделан вывод, что уравнение Бриджмана, хорошо описывающее оригинальные данные, является интерполяционным и позволяет получить корректное описание PV -данных только до верхней границы давлений в опытах Бриджмана [37]. Двухпараметрические уравнения, в целом, обладают худшей описательной способностью при высоких давлениях. Трехпараметрические уравнения (Мурнагана, Хуана–Чо и Фройнда–Игналса) одинаково хорошо описывают имеющиеся данные, при этом уравнение Фройнда–Игналса лучше “работает” в области высоких давлений по сравнению с уравнением Берча–Мурнагана.

Хлориды натрия и цезия также были выбраны авторами [14] в качестве модельных объектов при сравнении возможностей уравнений Кумари–Дасса, Фройнда–Игналса и Хуана–Чо. На основе сопоставления среднеквадратичных отклонений величин V/V_0 при 298 К был сделан вывод о превосходстве уравнения Кумари–Дасса. В своей второй работе [38] авторы протестировали предложенное изотермическое уравнение на данных по 50 веществам и сообщили о хорошем описании эксперимента.

Довольно подробное сравнение изотермических уравнений состояния приведено в работе [39]. Авторы сопоставили возможности описания девяти веществ со значительно отличающимися изотермическими модулями упругости (Ag, Mg, MgO, Al, Pd, NaCl, Cu, Mo, W) с помощью 21 УС. В качестве критерия качества описания использовали как средние квадратичные отклонения между расчетными и измеренными значениями

давления, так и отличия параметров K_T , K_T' от приведенных в литературе. При этом отдельное внимание было уделено качеству расчета этих параметров при низких и высоких давлениях. На основании проведенного анализа авторы работы [39] сделали вывод, что для описания PV -данных кристаллических фаз в широком интервале температур и давлений целесообразно использовать уравнения Роя–Роя и Берча–Мурнагана. При этом сделан акцент на то, что выбор УС должен определяться только качеством описания экспериментальных данных и не зависеть от того, имеет это уравнение теоретическое обоснование или является сугубо эмпирическим. Также было предположено, что наиболее распространенная форма изотермических уравнений состояния $P = f(V)$ не является оптимальной, так как в опытах изменение объема происходит вследствие изменения давления, а не наоборот. Однако, это спорное утверждение, так как с термодинамической точки зрения не столь важно, в какой форме представлена PVT -зависимость, третью переменную можно всегда рассчитать из двух других.

В работе [21] в качестве модельного объекта был выбран перовскит $MgSiO_3$. Авторы провели сравнение моделей Берча–Мурнагана, Виньета, Роя–Роя и предложенного ими уравнения при различных температурах. На основании расчетов был сделан вывод, что при температурах ниже 1100 К в изотермических условиях уравнения Берча–Мурнагана и Виньета точнее описывают экспериментальные данные, чем уравнение Гарая, при этом уравнение Роя–Роя при всех условиях немного уступает варианту, предложенному авторами.

Авторы работы [40] поставили задачу выбрать уравнения, наилучшим образом описывающие PV -данные, полученные с использованием метода функционала плотности (DFT). Сравнивая полученные с помощью DFT объемные свойства более 200 веществ с использованием восьми уравнений состояния, а также сопоставляя модули упругости, авторы пришли к заключению, что уравнения Берча, Тайта и Виньета наиболее хорошо описывают данные, полученные с использованием метода функционала плотности. Ключевым фактором, определяющим качество описания PV -данных, авторы считают среднеквадратичные отклонения, ставя воспроизведение модулей упругости на второе место.

Обобщая изложенное выше, можно сделать вывод, что во всех цитированных обзорных работах авторы отдают предпочтение изотермическим уравнениям Берча–Мурнагана и Виньета. Учитывая возможность введения температурных зависимостей параметров этих уравнений, по-видимому, на них следует обратить особое внимание при конструировании политермических уравнений состояния.

Таблица 3. Сравнение качества описания свойств MgO с помощью различных уравнений состояния

| Источник экспериментальных данных | Среднее относительное отклонение (MRD), рассчитанное с использованием уравнений | | | | |
|-----------------------------------|---|------|----------------------|---------------|---------------|
| | Холланда–Пауэлла | MGD | Дорогокупеца–Оганова | ЕРЕМ | |
| | | | | C_p -подход | C_V -подход |
| <i>PVT</i> -данные | | | | | |
| [40] | 5.71 | 5.46 | 5.16 | 6.51 | 6.25 |
| [41] | 4.60 | 2.81 | 2.48 | 2.93 | 2.90 |
| [42] | 8.82 | 2.93 | 3.47 | 6.34 | 6.09 |
| [43] | 1.56 | 1.96 | 0.78 | 3.29 | 3.10 |
| [44] | 4.47 | 4.50 | 3.25 | 2.60 | 2.44 |
| [45] | 2.12 | 1.29 | 1.56 | 3.00 | 1.80 |
| <i>Среднее</i> | 4.55 | 3.16 | 2.78 | 4.11 | 3.76 |
| K_s -данные ($P = 1$ бар) | | | | | |
| [32] | – | 0.90 | 1.23 | 0.89 | 0.81 |
| [46] | – | 1.72 | 2.49 | 0.95 | 1.13 |
| <i>Среднее</i> | – | 1.31 | 1.86 | 0.92 | 0.97 |
| K_s -данные ($P = 1$ бар) | | | | | |
| [47] | – | 0.24 | 0.22 | 0.45 | 0.46 |
| [48] | 2.59 | 1.55 | 0.56 | 0.31 | 0.36 |
| [49] | 2.28 | 0.46 | 0.25 | 0.23 | 0.25 |
| [50] | 2.25 | 0.57 | 0.10 | 0.57 | 0.70 |
| <i>Среднее</i> | 2.37 | 0.86 | 0.30 | 0.37 | 0.44 |
| C_p -данные | | | | | |
| [51] | – | 27.2 | 0.34 | 0.76 | 0.97 |
| [52] | 0.93 | 0.54 | 0.38 | 0.38 | 0.46 |
| [53] | 0.90 | 1.00 | 0.45 | 0.44 | 0.53 |
| <i>Среднее</i> | 0.92 | 9.58 | 0.39 | 0.53 | 0.65 |

Примечание. Среднее относительное отклонение $MRD(X)$, % = $\left(\frac{1}{N}\right) \left(\sum |X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}| / X_{\text{calc}}\right) \times 100$, где X_{exp} и X_{calc} – экспериментальные и расчетные значения.

Политермические уравнения состояния

К сожалению, обзорные работы по сравнению политермических уравнений состояния кристаллических фаз в литературе практически не представлены. Это связано, по-видимому, с ограниченным количеством *PVT*-данных.

Так, например, в работах Литасова с соавт. [24, 35] приведены результаты описания отдельными уравнениями (НТВМ, MGD, KE) некоторых свойств молибдена и вольфрама, однако прямого сравнения (визуального или численного) использованных УС не проводится. В связи с этим, в настоящей работе была поставлена задача сравнить основные используемые в литературе политермические уравнения состояния с точки зрения возможности описания свойств Mo и MgO. Выбор этих веществ в качестве модельных связан с тем, что для них опубликованы параметры политер-

мических УС, а также представлено несколько работ, в которых проводится сравнение рассчитанных с их помощью наборов экспериментальных свойств. В случае Mo сравнение проводилось только по *PVT*-свойствам, а для MgO учитывались сведения о *PVT*, K_s и C_p . Для молибдена в литературе есть параметры уравнений состояния MGD, НТВМ, KE и Капура. Для оксида магния были использованы уравнения MGD, НР, Дорогокупеца–Оганова, а также два уравнения, предложенные авторами настоящей работы и основанные на расширенной комбинации функций Планка–Эйнштейна.

Результаты сравнения моделей для MgO показаны в табл. 3. В ней представлены значения средних относительных отклонений для испытываемых моделей по различным источникам экспериментальных данных. Как можно заметить, модель

Таблица 4. Сравнение качества описания свойств Мо с помощью различных уравнений состояния

| Источник экспериментальных данных | Среднее относительное отклонение (MRD), рассчитанное с использованием уравнений | | | |
|-----------------------------------|---|-------------|-----------------|-------------|
| | MGD | НТВМ | Кунца–Эйнштейна | Капура |
| <i>PVT</i> -данные | | | | |
| [55] | 2.92 | 2.31 | 2.97 | 9.69 |
| [56] | 13.23 | 13.12 | 14.87 | 20.87 |
| [57] | 2.02 | 2.14 | 2.20 | 2.26 |
| [54] | 3.36 | 4.60 | 7.28 | 2.46 |
| <i>Среднее</i> | <i>5.38</i> | <i>5.54</i> | <i>6.83</i> | <i>8.82</i> |

Холланда–Пауэлла практически во всех случаях уступает в точности описания. Это может быть связано как с относительной простотой модели, так и со способом оптимизации (ставилась цель воспроизвести различные равновесия с участием более 200 минералов, а не свойства отдельных веществ). При описании теплоемкости использован полином, который можно применять для температур выше комнатной, поэтому низкотемпературный участок $C_p(T)$ вообще не описывается.

Параметры модели MGD получены в [32] на основании ультразвуковых экспериментов, они показывают неплохие результаты и при воспроизведении других экспериментальных *PVT*-данных, адекватные оценки K_s при высоких давлениях (именно по ним проводилась параметризация УС), однако уступают в качестве описания K_s при атмосферном давлении. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости существенно хуже воспроизводятся при помощи этой модели, особенно при температурах ниже комнатной. Основная причина такого поведения заключается в том, что данная модель изначально предназначалась только для описания *PVT*-данных.

Модель Дорогокупеца–Оганова большинство экспериментальных данных описывает лучше других уравнений состояния, однако данные по K_s при высоких давлениях, которые не использовались при получении параметров, воспроизводятся значительно хуже.

Оба подхода, предложенные авторами настоящей работы, показывают примерно одинаковую возможность воспроизведения экспериментальных данных. Как видно из табл. 3, модель ЕРЕМ по качеству описания немного уступает варианту, предложенному в работе Дорогокупеца и Оганова, но, в среднем, превосходит другие уравнения

состояния. При этом следует иметь в виду, что уравнение Дорогокупеца–Оганова имеет существенно более сложную аналитическую форму.

В табл. 4 представлены результаты описания свойств молибдена с помощью некоторых политермических УС. Параметры уравнений MGD, НТВМ и КЕ взяты из работы [24], а параметры уравнения Капура – из оригинальной работы авторов [20]. Судя по средним значениям MRD, можно сделать вывод, что уравнения MGD и НТВМ лучше всего воспроизводят *PVT*-данные, уступая уравнению Капура в описании изотермических данных работы [54]. Уравнение Капура, в свою очередь, менее гибкое в описании высокотемпературных данных. Уравнение Кунца–Эйнштейна уступает уравнениям MGD и НТВМ в описании *PVT*-данных, однако, с его помощью можно рассчитывать любые термодинамические свойства вещества благодаря гибкости в описании отдельных вкладов в энергию Гельмгольца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам анализа представленных в литературе уравнений состояния кристаллических фаз, можно сделать следующие выводы:

1) в литературе наиболее полно представлены модели для описания *PV*-свойств изучаемых систем; среди изотермических уравнений состояния наиболее востребованы уравнения Берча–Мурнагана и Виньета;

2) наиболее простой и распространенный способ получения *PVT*-уравнения состояния – введение температурной зависимости в параметры V_0 и K_0 изотермических уравнений состояния;

3) для аппроксимации только *PVT*-данных целесообразно использовать уравнение MGD, которое имеет малое число параметров (шесть), но при этом используемая зависимость достаточно гибкая для адекватного описания объемных свойств и результатов ультразвуковых экспериментов;

4) при необходимости получить калорическое уравнение состояния, описывающее максимально большое количество термодинамических свойств, следует использовать более сложные уравнения, например, Кунца–Эйнштейна, Дорогокупеца–Оганова или ЕРЕМ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00575 А) и частично в рамках темы 121031300039-1 “Химическая термодинамика и геотермическое материаловедение”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson O.L.* Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science. Oxford University Press. 1995. 405 p.
2. *Bridgeman P.W.* The Physics of High Pressure. London: G. Bell, 1949. 445 p.
3. *Murnaghan F.D.* // Dep. Math. Johns Hopkins University. 1944. V. 30. P. 244.
4. *Stacey F.D., Brennan B.J., Irvine R.D.* // Geophys. Surv. 1981. V. 4. P. 189.
5. *Freund J., Ingalls R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. № 3. P. 263.
6. *Chauhan R.S., Lal K., Singh C.P.* // Indian J. Phys. 2011. V. 85. № 9. P. 1341.
7. *Tait P.G.* // Rept. Sci. Results Voy. 1888. V. 116. P. 123.
8. *Tammann G.* // Zeitschrift für Phys. Chemie. 1895. V. 17U. № 1. P. 620.
9. *Hayward A.T.J.* // Brit. J. Appl. Phys. 1967. V. 18.
10. *Dymond J.H., Malhotra R.* // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. № 6. P. 941.
11. *Mao N.H.* // J. Geophys Res. 1970. V. 75. № 35. P. 7508.
12. *Huang Y.K., Chow C.Y.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 1974. V. 7. № 15. P. 2021.
13. *Holland T.J.B., Powell R.* // J. Metamorph. Geol. 2011. V. 29. № 3. P. 333.
14. *Kumari M., Dass N.* // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. № 14. P. 3219.
15. *Roy S.B., Roy P.B.* // J. Phys. Condens. Matter. 1999. V. 11. № 50. P. 10375.
16. *Decker D.L.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 8. P. 3239.
17. *Birch F.* // Phys. Rev. 1947. V. 71. № 11. P. 809.
18. *Vinet P., Smith J.R., Ferrante J. et al.* // J. Phys. C Solid State Phys. 1986. V. 19. № 20. P. L467.
19. *Vinet P., Smith J.R., Ferrante J. et al.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 4. P. 1945.
20. *Kapoor K., Kumar A., Dass N.* // J. Phys. 2014. V. 82. № 3. P. 549.
21. *Garai J.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 12.
22. *Grüneisen E.* // Ann. Phys. 1912. V. 344. № 12. P. 257.
23. *Dorogokupets P.I., Oganov A.R.* // Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. 2007. V. 75. № 2. P. 1.
24. *Litasov K.D., Dorogokupets P.I., Ohtani E. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 9.
25. *Perevoshchikov A.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. St. Petersburg, Russia: Petropolis PH. Ltd St. Petersburg, 2019. P. 164.
26. *Murnaghan F.D.* // Amer. Jour. Math. 1937. V. 59. P. 235.
27. *Poirier J.P.* Introduction to The Physics of The Earth's Interior. Cambridge Univ. Press, 2000. P. 312.
28. *Litasov K.D., Shatskiy A., Fei Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 5.
29. *Litasov K.D., Ohtani E., Ghosha S. et al.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2007. V. 164. № 3–4. P. 142.
30. *Dove M.T.* // École thématique la Société Française la Neutron. 2011. V. 12. P. 123.
31. *Tange Y., Nishihara Y., Tsuchiya T.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2009. V. 114. № 3. P. 1.
32. *Kono Y., Irifune T., Higob Y. et al.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2010. V. 183. № 1–2. P. 196.
33. *Kut'in A.M., Pyadushkin D.V.* // Russ. J. Phys. Chem. 1998. V. 72. P. 1567.
34. *Kut'in A.M., Pyadushkin D.V., Bykova E.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 1998. V. 72. P. 1573.
35. *Litasov K.D., Shatskiy A., Gavryushkin P.N. et al.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2017. V. 265. P. 82.
36. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 7. P. 2083.
37. *Bridgman P.W.* // Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1940. V. 74. P. 21.
38. *Kumari M., Dass N.* // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. № 39. P. 7891.
39. *Roy P.B., Roy S.B.* // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. № 39. P. 6193.
40. *Utsumi W., Weidner D.J., Liebermann R.C.* // Geophys. Monogr. Ser. 1998. V. 101. P. 327.
41. *Dewaele A., Fiquet G.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2000. V. 105. № B2. P. 2869.
42. *Zhang J.* // Phys Chem Miner. 2000. V. 27. P. 145.
43. *Speziale S., Zha C.-S., Duffy T.S. et al.* // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 515.
44. *Fei Y., Li J., Hirose K. et al.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2004. V. 143. № 1–2. P. 515.
45. *Hirose K., Satoh N., Komabayashi T. et al.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2008. V. 167. № 3–4. P. 149.
46. *Li B., Woody K., Kung J.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2006. V. 111. № 11. P. 1.
47. *Sinogeikin S.V., Jackson J.M., O'Neill B. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2000. V. 71. № 1. P. 201.
48. *Isaak D.G., Anderson O.L., Goto T.* // Phys. Chem. Miner. 1989. V. 16. № 7. P. 704.
49. *Sumino Y., Anderson O.L., Suzuki I.* // Phys. Chem. Miner. 1983. V. 9. № 1. P. 38.
50. *Anderson O.L., Andreatch P.* // J. Am. Ceram. Soc. 1966. V. 49. № 8. P. 404.
51. *Barron T.H.K., Berg W.T., Morrison J.A.* // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 1959. V. 250. № 1260. P. 70.
52. *Krupka K.M., Robie R.A., Hemingway B.S.* // Am. Mineral. 1979. V. 64. P. 86.
53. *Bosenick A., Geiger C.A., Cemič L.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 17. P. 3215.
54. *Liu W., Liu Q., Whitaker M.L. et al.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. № 4. P. 17.
55. *Litasov K.D., Sharygin I.S., Dorogokupets P.I. et al.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2013. V. 118. № 10. P. 5274.
56. *Zhao Y., Lawson A.C., Zhang J. et al.* // Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V. 62. № 13. P. 8766.
57. *Dewaele A., Torrent M., Loubeyre P. et al.* // Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. 2008. V. 78. № 10. P. 1.