高压物理学报

氧化镁和铼压标不确定度量化研究：基于贝叶斯统计方法

戴飞凡 向士凯 李威威 张睿智 张建 罗国强 武润 咸蕴庭

Quantification of Uncertainty in Magnesium Oxide and Rhenium Pressure Standards Based on Bayesian Statistical Methods

DAI Feifan, XIANG Shikai, LI Weiwei, ZHANG Ruizhi, ZHANG Jian, LUO Guoqiang, WU Run, XIAN Yunting

引用本文:
戴飞凡，向士凯，李威威，等. 氧化镁和铼压标不确定度量化研究：基于贝叶斯统计方法[J]. 高压物理学报，2026，40(1):010109. DOI: 10.11858/gywlxb.20251056
DAI Feifan, XIANG Shikai, LI Weiwei, et al. Quantification of Uncertainty in Magnesium Oxide and Rhenium Pressure Standards Based on Bayesian Statistical Methods[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2026, 40(1):010109. DOI: 10.11858/gywlxb.20251056

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20251056

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于活跃子空间的爆压不确定度传递分析
Uncertainty Propagation Analysis of Detonation Pressure Based on Active Subspace
高压物理学报. 2025, 39(2): 022401 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20240862

面向动态载荷仿真高保真材料模型参数的优化与不确定度评估
Optimization and Uncertainty Quantification of High-Fidelity Material Model Parameters for Dynamic Loading Simulation
高压物理学报. 2025, 39(11): 110104 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20251195

功能梯度复合材料应力-应变率可控加载研究进展
Review on Stress-Strain Rate Controllable Loading of Functionally Graded Materials
高压物理学报. 2025, 39(11): 110101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20251212

基于频域干涉法测量激光加载亚微米铝膜的冲击参数
Shock Parameter Measurement of Sub-Micrometer Aluminum Driven by Laser Using Frequency Domain Interferometer
高压物理学报. 2025, 39(4): 040101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20240967

高温高压条件下聚合物的状态方程和相变
Polymers at High Pressures and High Temperatures: Advances in Equation of State and Phase Transition Investigations
高压物理学报. 2025, 39(2): 021301 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20240863

聚合物在冲击荷载下的物性及“相变”实验研究进展
Experimental Research Progress on Physical Properties and “Phase Transition” of Polymers under Impact Loading
高压物理学报. 2024, 38(3): 030109 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230787

DOI: 10.11858/gywlxb.20251056

氧化镁和铼压标不确定度量化研究：基于贝叶斯统计方法

戴飞凡[1,2], 向士凯[2], 李威威[1], 张睿智[1], 张 建[1], 罗国强[1], 武 润[2], 咸蕴庭[2]

（1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070；
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999）

摘要: 静高压实验中精确的压力测量依赖于标准材料的物态方程，而物态方程参数的不确定度会显著影响压力预测的准确性。以氧化镁（MgO, B1 相）和铼（Re, 密排六方相）为研究对象，采用贝叶斯统计方法与马尔可夫链蒙特卡罗模拟技术，系统量化了其在金刚石对顶砧实验中的压力预测不确定度。通过均匀分布先验和正态似然函数构建贝叶斯框架，整合了多组实验数据进行参数校准。结果表明，贝叶斯统计方法成功量化了物态方程参数的后验分布，并揭示了参数间的强相关性，如 MgO 的 Grüneisen 参数与初始体积呈负相关，Re 的体模量与 Grüneisen 参数呈正相关。MgO 和 Re 的压力预测不确定度随着压力升高而显著增大；Re 的压力预测不确定度随温度升高而显著增大，MgO 则没有明显规律。研究结果为提升高压实验压力测量精度提供了具有不确定度的压标，可为提升材料科学和地球物理研究中的实验数据可靠性提供重要参考。

关键词: 贝叶斯统计方法；马尔科夫链蒙特卡罗；物态方程；不确定度量化

中图分类号: O521.3 **文献标志码:** A

在材料科学和工程领域，静高压实验是研究材料在极端条件下热力学性质的重要手段之一，对于深入探究和理解材料内部结构与性能的关系具有重要意义[1–3]。在金刚石对顶砧（diamond anvil cell, DAC）实验中，样品压力测量归根结底依赖于标准材料的物态方程（equation of state, EOS），即描述材料在不同压力、体积和温度条件下的热力学行为的数学模型。通过测量标准材料在不同压力条件下的体积和温度，再根据标准材料的物态方程，可以计算出标准材料和样品所处的压力状态[4–5]。

然而，通过标准材料物态计算得到的样品压力存在 3 个重要的不确定度来源，严重影响了实验数据的可靠性：(1) 实验过程中，受仪器设备精度、环境条件波动等因素的影响，体积和温度测量存在不可避免的误差；(2) 标准材料物态方程模型对压力的预测能力存在差异，从而引入不确定度；(3) 更重要的是，匹配实验数据校准得到的物态方程参数并非绝对正确的单一数值，其预测能力具有不确定度，通过物态方程计算样品压力时，参数的不确定度在不同条件下会被不断传递和放大，最终导致样品压力预测值出现明显偏差。

目前，科研人员针对不同材料体系在一定温度和压力范围内的物态方程开展了大量深入且系统的工作[6–8]。他们综合利用静压或动压等实验数据对模型参数进行校准优化，但对标准材料物态方程参数的不确定性量化研究仍存在明显不足。当前校准参数的常规做法是根据实验数据点的不确定度确定

* **收稿日期:** 2025-03-21；**修回日期:** 2025-05-08
基金项目: 国家重点研发计划（2021YFB3802300）；国家自然科学基金（12372370）
第一作者: 戴飞凡（2000—），男，硕士研究生，主要从事材料动态力学行为研究. E-mail: 330909@whut.edu.cn
通信作者: 向士凯（1974—），男，博士，副研究员，主要从事高温高压物理与力学研究.
E-mail: xiangshikai@126.com

其权重，然后使用诸如最小二乘法、遗传算法等优化算法寻找计算值与实验值方差最小的参数组合[9–10]。虽然这种方法在一定程度上可以很好地复现所选的实验数据，但预测未涵盖条件下的材料行为会存在局限性。在模型参数组合空间中，由于参数之间可能存在相关性，即使采用不同或相似的参数组合也能产生几乎一致的预测结果。这种现象促进了模型参数不确定性量化研究，通过确定模型参数组合样本，不仅可以全面了解模型预测结果的不确定性，还能有效提升标准材料物态方程预测材料行为的可靠性和准确性，为 DAC 实验提供更坚实的实验数据。除此之外，获取模型参数组合样本后，可进一步了解参数间的相关性信息，有助于为模型参数敏感性分析提供参考。

近年来，贝叶斯统计（Bayesian statistics）方法在模型参数不确定度量化领域得到了深入的研究和广泛的应用。贝叶斯统计方法通过结合先验知识和实验数据及其不确定度，能够量化模型参数的不确定性，并生成参数的后验分布。这种方法的独特之处在于允许研究人员对模型参数的不确定性进行量化，进而预测未来模型计算值的分布。为了能够处理高维参数空间的复杂非线性行为，贝叶斯统计方法结合马尔科夫链蒙特卡罗（Markov Chain Monte Carlo, MCMC）模拟技术，可以有效地估计参数的后验分布[11–14]。

B1 相氧化镁（MgO）和密排六方（hexagonal close packed, HCP）相铼（Re）在较宽的压力和温度范围内表现出良好的结构稳定性[15–16]，且其物态方程研究较成熟，相关的热力学实验数据也较多。因此，本工作以氧化镁和铼为研究对象，利用贝叶斯统计方法和 MCMC 模拟技术，量化其在 DAC 实验中压力预测值的不确定度。

1　计算方法

1.1　贝叶斯理论

贝叶斯统计方法提供了一种独特的方式，即将模型参数视为概率分布来理解和处理不确定性，这与经典统计学中将参数视为固定的未知数值的观点有所不同。在获取任何数据前，依据先前的知识或经验对参数形成一个初步估计，称为先验分布。随着新数据的收集，根据这些证据调整先验分布，从而得出后验分布，反映了考虑现有数据后的更新结果。因此，贝叶斯统计方法不仅限于寻找单一的最佳参数值，而是提供了整个参数空间的概率分布，使研究人员能够全面理解参数可能的取值及其不确定性。这种方法强调量化不确定性的意义，并支持更加灵活和精确的统计推断。利用贝叶斯公式计算已知数据条件下模型参数的概率，即模型参数的后验概率[17]，表达式为

$$P(\theta|d) = \frac{P(\theta)P(d|\theta)}{P(d)} \tag{1}$$

式中：$P(\theta)$为模型参数的先验概率，在参数的具体分布情况未知时，贝叶斯方法允许将其视为均匀分布；$P(d|\theta)$为似然函数；$P(d)$为归一化常数，在实际应用中，通常不需要直接计算$P(d)$，因为在抽样过程中可以直接从未归一化的后验分布中抽取样本。在假设实验测量数据相互独立、服从于正态分布的前提下，单个实验数据点的似然函数可表示为正态概率密度函数的形式，其数学表达式为

$$P(y_i|\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i}\exp\left[-\frac{(y_i - F(\theta, x_i))^2}{2\sigma_i^2}\right] \tag{2}$$

式中：y_i为实验数据点；$F(\theta, x_i)$为模型预测值；σ_i为误差，包括实验数据误差和随机误差。

在贝叶斯框架下，式 (2) 的本质在于将模型参数的不确定度与实验数据的误差及其他不确定性因素关联起来。实验数据误差通常是由实验仪器精度、环境、数学公式或计算误差等因素造成的，随机误差一般与实验测量误差一起考虑。此外，模型误差的实质是模型没能完全抓住真实系统的所有特征，反映了模型本身的不足。模型都是基于一定的假设或简化建立，在某些情况下可能不适用，导致最终的预测结果与实际数据存在偏差。因此，一般情况下，模型误差不能包含其中。处理模型误差的方法较多，如综合多个模型的结果、用正则化方法防止模型过拟合、用贝叶斯统计方法通过概率调整参

数，以及通过敏感性分析比较因素影响的大小等。难点在于，模型简化时很难发现漏掉的关键因素，直接计算误差难度较大，再加上缺乏足够的背景信息，验证比较困难。因此，虽然上述方法能够帮助研究人员控制误差，但几乎不可能彻底消除误差，需要找到更有效的办法使模型更可靠、更准确。在模型相对较合理的情况下，忽略模型误差是一种常见的做法。在本研究中，将实验数据的误差计入似然函数内，当有多个观测数据时，假设观测值之间相互独立，总的似然函数可以表示为一系列单个观测数据点的似然函数的乘积，表示为

$$P=\prod_{i=1}^{n}P(y_i|\theta)=\prod_{i=1}^{n}\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i}\exp\left[-\frac{(y_i-F(\theta,x_i))^2}{2\sigma_i^2}\right] \tag{3}$$

1.2　热力学模型

在一般情形下，Helmholtz 自由能$F(V,T)$可以表示为以下 3 个部分的总和

$$F(V,T)=E_{0\mathrm{K}}(V)+F_{\mathrm{ph}}(V,T)+F_{\mathrm{el}}(V,T) \tag{4}$$

式中：$E_{0\mathrm{K}}(V)$为系统在 0 K 下的冷能，且仅为体积的函数；$F_{\mathrm{ph}}(V,T)$为固有的简谐贡献；$F_{\mathrm{el}}(V,T)$为电子的贡献，包括电子与晶格之间的相互作用以及电子自身能量随温度的变化。由式 (4) 可以推导出所有相关的热力学量。本研究根据 Helmholtz 自由能$F(V,T)$得到物态方程

$$p(V,T)=-(\partial F/\partial V)_T \tag{5}$$

采用二阶 Rydberg-Vinet 方程[18] 来表示冷能和冷压部分

$$E(V)=\frac{9B_0V_0}{[1.5(B_0'-1)]^2}\left\{1-\left[1-1.5(B_0'-1)\left(1-\frac{V}{V_0}\right)\right]\exp\left[1.5(B_0'-1)\left(1-\frac{V}{V_0}\right)\right]\right\} \tag{6}$$

$$p_{0\mathrm{K}}(V)=3B_0\frac{1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}}{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{2}{3}}}\exp\left\{1.5(B'-1)\left[1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right]\right\} \tag{7}$$

式中：B_0为体模量，B'为体模量的一阶导数，V_0为初始体积。

由爱因斯坦模型描述固有的简谐贡献

$$F_{\mathrm{ph}}(V,T)=3nk_{\mathrm{B}}\left\{\frac{\Theta}{2}+T\ln\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right)\right]\right\} \tag{8}$$

$$E_{\mathrm{ph}}(V,T)=3nk_{\mathrm{B}}\left[\frac{\Theta}{2}+\frac{\Theta}{\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right)-1}\right] \tag{9}$$

晶格热压与其相对应的关系为

$$p_{\mathrm{ph}}(V,T)=\frac{\gamma E_{\mathrm{ph}}(V,T)}{V} \tag{10}$$

$$\gamma=\gamma_0-a\left(1-\frac{V}{V_0}\right) \tag{11}$$

$$\Theta=\Theta_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{a-\gamma_0}\exp\left(1-\frac{V}{V_0}\right) \tag{12}$$

式中：n为原子数量，k_{B}为玻尔兹曼常数，Θ为爱因斯坦特征温度，γ为 Grüneisen 参数，Θ_0为爱因斯坦初始特征温度，γ_0和a为需要确定的参数。

自由电子气模型的自由能[19] 表示为

$$F_{\mathrm{el}}(V,T) = -\frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}e_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma_{\mathrm{e}}}T^2 \tag{13}$$

由式 (13) 得到电子贡献内能和压力分别为

$$E_{\mathrm{el}} = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}e_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma_{\mathrm{e}}}T^2 \tag{14}$$

$$p_{\mathrm{el}} = \frac{3\gamma_{\mathrm{e}}}{2V}Nk_{\mathrm{B}}e_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma_{\mathrm{e}}}T^2 \tag{15}$$

式中：e_0 和 γ_{e} 为需要拟合的参数。根据式 (4)～式 (15)，可以得到总压力 p 和总内能 E。据此得到 MgO 和 Re 的物态方程，由于 MgO 为绝缘材料，忽略其电子贡献的自由能，而 Re 则考虑其电子贡献的自由能。由物态方程可以进一步推导得到：体模量 $K_T = -V(\partial p/\partial V)_T$，膨胀系数 $\alpha = -V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$，比定容热容 $c_V = (\partial E/\partial T)_V$，比定压热容 $c_p = c_V + TVK_T\alpha^2$，等熵模量 $K_S = K_T + VT(\alpha K_T)^2/c_V$。

1.3　计算细节

在贝叶斯框架下获取后验参数的计算中，需要注意以下细节。

(1) 在贝叶斯框架的构建中，鉴于模型参数的具体先验知识匮乏，选择均匀分布作为这些参数的初步设定。似然函数形式与文献 [11–14] 一致，选取正态分布假定。

(2) emcee 是用于实现 MCMC 采样的 Python 库[20]，采用了仿射不变集成采样器技术。该方法不依赖目标分布的具体形状，即使目标分布形状非常复杂，也能进行高效地采样，可提供准确可靠的参数后验分布估计。因此，需要处理复杂后验分布时，emcee 库是一个极好的选择。本研究中选择 emcee 库进行 MCMC 采样，绘图则使用 Python-matplotli 库。

(3) MgO 采用的数据有：冲击压力（p-V[9, 21–23]、p-V-T[9, 24–25]）、膨胀系数[26]、等熵模量[27] 和比定压热容[28–29]。Re 采用的数据有：冲击压力（p-V）[21]、膨胀系数[30]、体波声速[31] 和比定压热容[28]。对于没有冲击温度的压力数据，本研究通过 Rankine-Hugoniot 能量守恒关系计算了冲击数据中未给出的冲击温度[32]。此外，MgO 和 Re 各自引入了常温常压下的压力数据点（0.1 MPa），其不确定度为 0.002 MPa。

(4) 在实验数据不确定度的确定过程中，采用文献给出的具体的不确定度，对于文献中没有给出不确定度的数据点，通过引入厌参数来表示其不确定度。MgO 的冲击压力（p-V）、膨胀系数、比定压热容和 Re 的冲击数据、膨胀系数、比定压热容的不确定度分别用厌参数处理。厌参数的基本假设为误差与实验数据成正比（Lindquist 等[12] 采取了类似的方法），这个假设之所以是合理的，是因为普遍观察到的实验现象表明，随着实验值的增大，其相应的误差也呈现出增大的趋势。在模型方面：第 1.2 节描述的热力学模型中，MgO 有 6 个待定参数和 3 个厌参数（σ_1、σ_2、σ_3），Re 有 8 个待定参数和 3 个厌参数（σ_4、σ_5、σ_6），均放入贝叶斯框架进行量化。

(5) 关于 MCMC 的收敛性，emcce 开源网站的作者[33–34] 指出，样本步数大于自相关时间的 50 倍时，可默认收敛。本研究中，设置 MgO 和 Re 的采样步数分别为 5×10^4 和 1×10^6。

2　结果与讨论

2.1　参数样本收敛性及其分布

在完成后验样本获取流程后，计算得到 MgO 和 Re 对应的每个参数的最大后验概率（maximum a posteriori, MAP）估计及其自相关时间，如表 1 所示。MgO 和 Re 的各参数中最大的自相关时间分别为 135.51 和 6 223.93，它们的 50 倍远小于 MgO 和 Re 的采样步数，表明本研究得到的后验参数是收敛的。

图 1 给出了 MgO 和 Re 的物态方程后验参数之间的相关性。采用皮尔逊相关系数来衡量两两参数之间的线性相关程度，其值在−1～1 之间，如值为 1，则说明两参数完全线性相关，为−1 表明完全负相关，为零则表示无线性相关。颜色越深，表明相应参数之间的相关性越强。对于 MgO，从图 1(a) 可以看出，γ_0 与 V_0 呈现很强的负相关，相关系数高达−0.89，a 与 B' 之间的相关性系数为 0.57。对于 Re，从

图 1(b) 可以看出，B_0与γ_0呈现很强的正相关，相关系数为 0.94，γ_e与e_0表现为负相关，相关系数为 −0.87。参数的强相关性表明，参数之间并非独立地发生变化。在研究物态方程参数敏感性时，这种相关性会影响其敏感性分析结果。因此，在进行敏感性分析时，必须仔细考虑这些参数之间的相互关系，以准确评估参数对模型输出结果的影响。

表 1　MgO 和 Re 的物态方程参数和厌参数的最大后验概率估计以及自相关时间

Table 1　Parameters of the equation of state and nuisance parameters for MgO and Re including their maximum a posteriori estimates and autocorrelation times

Parameters	MgO		Re	
	MAP	Autocorrelation times	MAP	Autocorrelation times
V_0	0.278 395 24	44.38	0.047 457 24	4 666.19
B_0	161.448 732 00	116.40	403.987 513 00	5 590.90
B'	4.584 482 53	117.47	3.056 576 91	4 144.78
Θ_0	576.196 100 00	131.41	214.846 678 00	5 757.61
γ_0	1.214 745 65	135.51	2.664 284 31	6 223.93
a	0.542 770 49	115.70	2.376 034 17	4 338.74
σ_1	0.018 744 43	135.76		
σ_2	0.009 508 59	114.73		
σ_3	0.178 798 18	123.73		
e_0			122.204 570 00	4 493.19
γ_e			0.776 681 40	4 826.82
σ_4			0.026 005 87	3 955.41
σ_5			0.005 416 86	3 328.32
σ_6			0.020 884 04	4 003.16

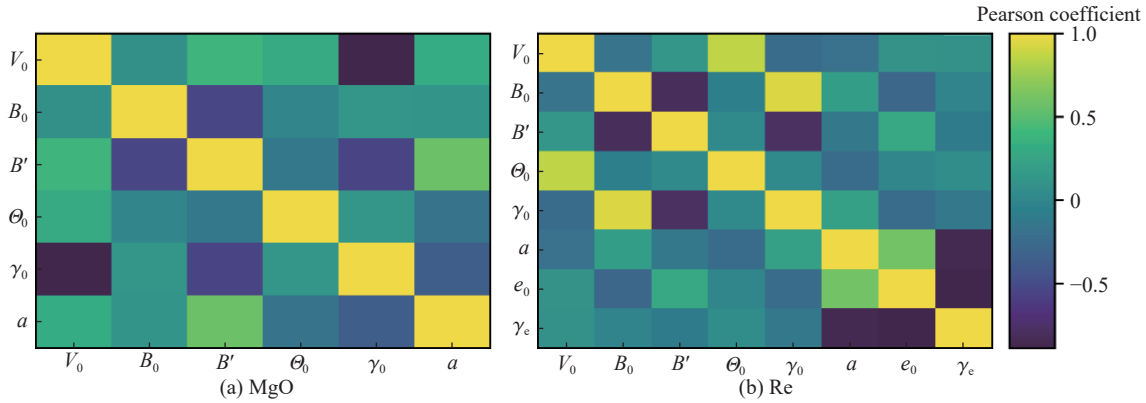


图 1　MgO 和 Re 的物态方程后验参数的皮尔逊相关系数

Fig. 1　Pearson correlation coefficient plots of the posterior parameters for the equations of state of MgO and Re

将 MgO 和 Re 的后验参数绘制成核概率分布图，并选取 10 000 个后验参数样本，将其边际分布拟合成正态分布，如表 2 所示。图 2 展示了 MgO 和 Re 的后验参数分布，反映了基于 MCMC 计算出的模型参数的不确定性。

选取平稳收敛后的 10 000 组后验参数进行物态方程计算，得到不同条件下的压力均值及其标准差，计算结果如表 3 和表 4 所示。对 MgO 和 Re 的压力均值及标准差进行深入分析，可以清晰地看出，在等温情况下，随着压力逐步升高，MgO 和 Re 压力预测值的标准差呈现出增大的趋势。这一现象表明，物态方程模型预测压力的精度会随着压力升高逐渐降低。然而，在压缩比不变的情况下，MgO 预测压力值的不确定度（标准差）变化相当复杂，不会随温度升高或降低而表现出明显且单一的规律变

化。然而，对于 Re，在压缩比保持不变的情况下，其预测压力值的不确定度会随着温度的升高而逐渐增加。这表明，对于 Re 材料，温度和压力变化均在一定程度上显著影响其预测压力值的不确定度，尽管其并没有严格遵循不确定度必须随着所有数据点温度升高而增加的规则。

表 2　10 000 个后验参数样本拟合的正态分布

Table 2　Normal distribution fitted from 10 000 posterior parameter samples

Parameter	Mean value		Standard deviation	
	MgO	Re	MgO	Re
V_0/(cm^3·g^{-1})	0.278 398 15	0.047 458 54	0.000 009 02	0.000 004 91
B_0/GPa	161.465 372 49	403.605 038 64	0.311 229 34	15.173 909 14
B'	4.585 703 90	2.945 016 63	0.027 343 49	0.358 836 98
Θ_0/K	576.385 549 39	220.206 329 50	1.867 369 61	14.738 121 07
γ_0	1.211 618 31	2.669 167 99	0.011 137 87	0.116 507 98
a	0.537 953 01	2.465 206 65	0.074 877 68	1.413 728 35
e_0/(10^{-6} K^{-1})		121.426 219 37		5.379 723 66
γ_e		0.822 727 49		0.416 861 88

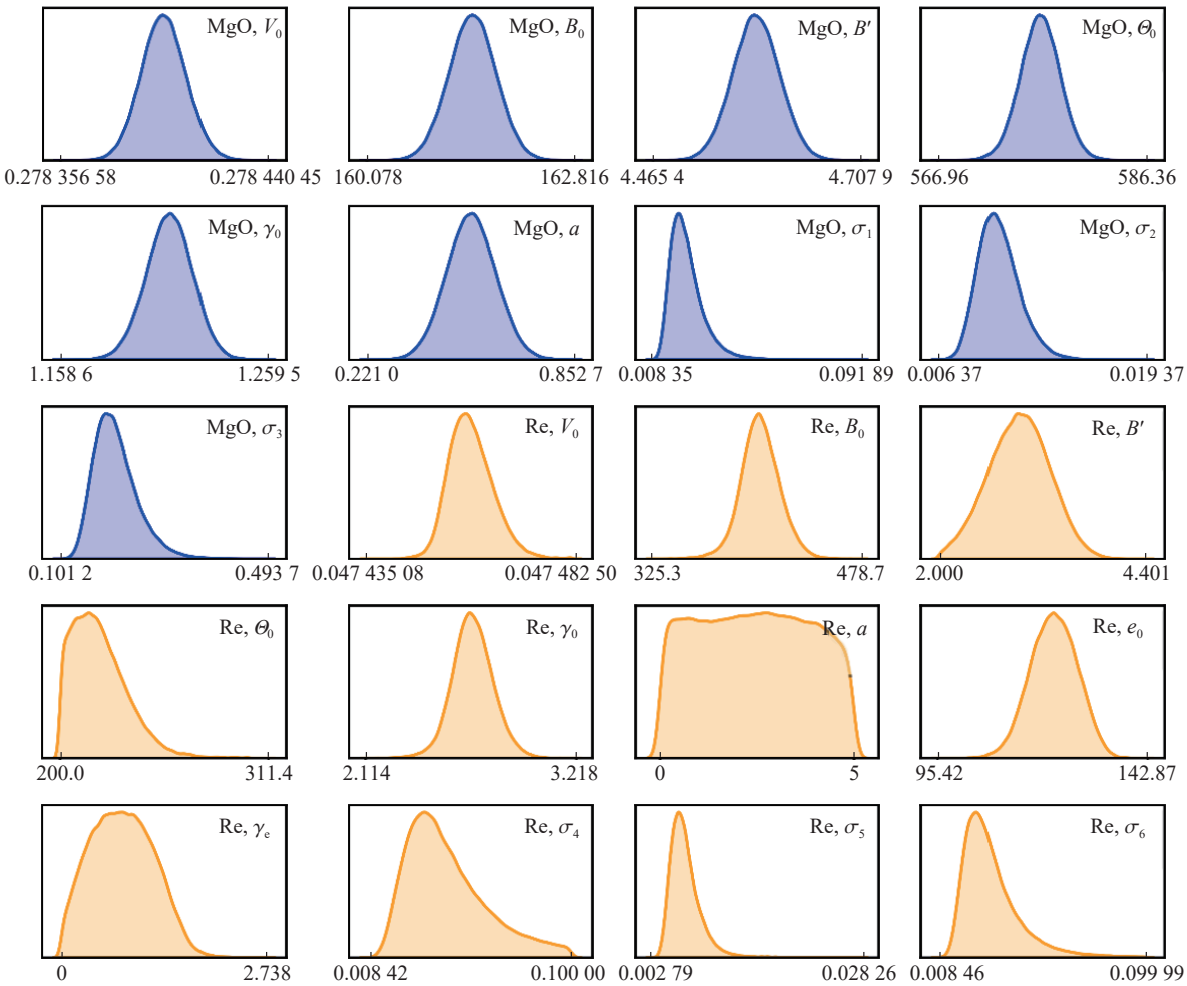


图 2　MgO 和 Re 的后验参数分布

Fig. 2　Posterior parameter distributions for MgO and Re

表 3　后验参数样本计算的不同压缩比和温度下 MgO 的平均压力及标准差

Table 3　Mean pressure and standard deviation of MgO at different compression ratios and temperatures calculated by posterior parameter samples

$x = V/V_0$	Mean pressure/GPa				Standard deviation/GPa			
	300 K	1 000 K	2 000 K	3 000 K	300 K	1 000 K	2 000 K	3 000 K
0.98	3.349	6.814	12.173	17.584	0.006	0.033	0.084	0.137
0.96	7.094	10.578	15.994	21.466	0.013	0.035	0.089	0.146
0.94	11.283	14.784	20.259	25.795	0.020	0.036	0.093	0.154
0.92	15.965	19.484	25.020	30.623	0.028	0.036	0.096	0.162
0.90	21.200	24.736	30.336	36.007	0.039	0.037	0.097	0.169
0.88	27.052	30.605	36.271	42.014	0.052	0.040	0.096	0.174
0.86	33.597	37.165	42.900	48.719	0.069	0.048	0.093	0.176
0.84	40.918	44.502	50.308	56.206	0.091	0.062	0.090	0.177
0.82	49.114	52.711	58.591	64.571	0.119	0.085	0.088	0.175
0.80	58.292	61.902	67.859	73.926	0.154	0.116	0.093	0.172
0.78	68.580	72.202	78.239	84.396	0.198	0.157	0.109	0.171
0.76	80.123	83.754	89.875	96.127	0.252	0.210	0.141	0.174
0.74	93.085	96.725	102.933	109.285	0.319	0.275	0.190	0.190
0.72	107.661	111.307	117.606	124.062	0.400	0.356	0.258	0.225
0.70	124.071	127.722	134.115	140.682	0.498	0.455	0.345	0.284
0.68	142.575	146.227	152.719	159.402	0.617	0.575	0.455	0.370
0.66	163.473	167.123	173.719	180.525	0.761	0.720	0.590	0.485
0.64	187.116	190.762	197.466	204.401	0.934	0.895	0.756	0.633
0.62	213.918	217.556	224.373	231.445	1.141	1.105	0.957	0.819
0.60	244.366	247.991	254.926	262.144	1.391	1.358	1.202	1.047
0.58	279.035	282.644	289.702	297.075	1.690	1.663	1.498	1.328
0.56	318.612	322.200	329.387	336.924	2.050	2.029	1.855	1.670

2.2　计算与校准数据对比

为评估量化结果的可靠性以及直观地对比计算结果与校准数据，图 3 和图 4 分别给出了 MgO 和 Re 的热膨胀系数、比定压热容、冲击压力、等熵模量基于计算与校准数据的不确定度对比分析。图 3(a)、图 3(b) 以及图 4(a)、图 4(b)、图 4(c) 给出了计算值的带状分布与校准数据误差棒的对比。由 100 个后验参数组计算与校准数据相同条件下对应的热力学量，通过划分区域并记录预测值落在不同区域的概率，从而给不同区域填充颜色，颜色越深表示预测值落在该区域的概率越大。校准数据不确定度取 3σ（其中 σ 为标准差）。图 3(c)、图 3(d)、图 3(f) 以及图 4(d) 给出了基于后验参数组计算得到的不确定度与校准数据不确定度的对比，使用 10^4 个后验参数组计算了与校准数据相同条件下对应的热力学量的平均值和标准差，计算和校准数据的不确定度均为 3σ。在构造预测值误差条时，其预测值误差条的中心所对应的横坐标取为预测值的平均值，而纵坐标则设定为零。校准数据误差条中心点的横坐标同样取为预测值的平均值，其中心点纵坐标从初始设置为零，后沿纵坐标方向移动量为计算平均值与校准数据之差，误差条长度为不确定度的 2 倍。值得注意的是，在利用厌参数量化校准数据不确定度并结合 MCMC 进行分析时，将厌参数从后验分布形式设定为固定的 MPA 估计值，通过该估计值与校准数据相乘获得对应的不确定度，进而对比计算的不确定度，不确定度同样取 3σ。

表 4　后验参数样本计算的不同压缩比和温度下 Re 的平均压力及标准差

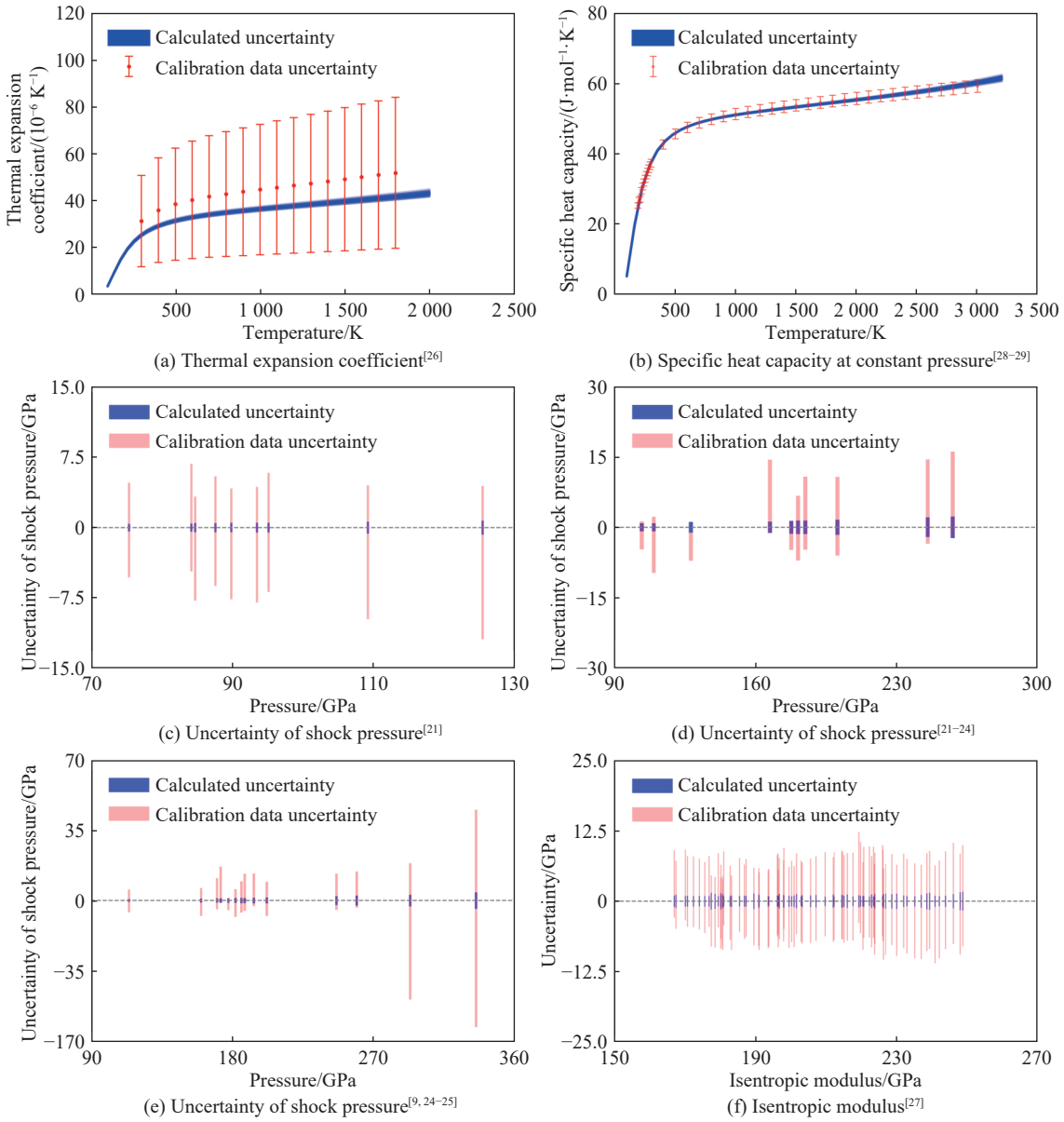
Table 4　Mean pressure and standard deviation of Re at different compression ratios and temperatures calculated by posterior parameter samples

$x = V/V_0$	Mean pressure/GPa				Standard deviation/GPa			
	300 K	1 000 K	2 000 K	3 000 K	300 K	1 000 K	2 000 K	3 000 K
0.98	8.292	13.624	21.566	29.795	0.297	0.514	0.868	1.291
0.96	17.268	22.605	30.558	38.798	0.572	0.784	1.147	1.599
0.94	26.990	32.331	40.295	48.547	0.824	1.030	1.406	1.889
0.92	37.525	42.869	50.846	59.111	1.059	1.257	1.645	2.164
0.90	48.949	54.296	62.284	70.562	1.284	1.470	1.869	2.427
0.88	61.343	66.692	74.693	82.986	1.513	1.682	2.090	2.687
0.86	74.800	80.151	88.166	96.472	1.767	1.914	2.324	2.958
0.84	89.424	94.776	102.804	111.126	2.077	2.197	2.600	3.264
0.82	105.330	110.681	118.723	127.061	2.478	2.568	2.952	3.634
0.80	122.646	127.995	136.051	144.406	3.010	3.068	3.422	4.107
0.78	141.517	146.863	154.933	163.305	3.710	3.738	4.055	4.725
0.76	162.106	167.445	175.531	183.921	4.614	4.617	4.894	5.536
0.74	184.596	189.927	198.028	206.436	5.760	5.741	5.979	6.583
0.72	209.195	214.514	222.630	231.058	7.183	7.148	7.351	7.913
0.70	236.139	241.441	249.572	258.021	8.927	8.880	9.051	9.572
0.68	265.696	270.977	279.122	287.592	11.041	10.984	11.129	11.611
0.66	298.172	303.425	311.584	320.076	13.580	13.517	13.639	14.085
0.64	333.916	339.135	347.307	355.822	16.611	16.544	16.648	17.062
0.62	373.334	378.508	386.692	395.231	20.214	20.144	20.233	20.619
0.60	416.888	422.009	430.202	438.765	24.481	24.411	24.488	24.849
0.58	465.119	470.174	478.372	486.960	29.524	29.454	29.522	29.862
0.56	518.653	523.628	531.827	540.439	35.476	35.407	35.467	35.789

从图 3(a) 可以看出，MgO 的膨胀系数计算结果与校准数据相比显著偏低，可能的原因之一是该模型基于氧原子和镁原子具有相同振动频率的假设复现 MgO 膨胀系数的效果不佳，另一个原因可能是本研究采用的γ函数仅适应于压缩区域的情况。图 3(b) 给出了 MgO 比定压热容（0.1 MPa）的对比，可以看出，带状的计算值与校准数据误差棒范围大部分重合。其中，MgO 在低温（190～300 K）下的比定压热容计算值与校准数据吻合得很好。由图 3(c)～图 3(e) 可知，当冲击压力在 75～330 GPa 范围内时，MgO 单个数据点的预测值与校准数据的偏差均低于 3 个标准差，校准数据的不确定度完全覆盖了计算值的不确定度，表明后验参数能够合理地反映模型的复现能力。由图 3(f) 可知，MgO 的等熵模量数据（300～1 500 K）与计算结果也符合得很好，本研究虽然使用了 3 个标准差，但大部分数据与计算值的偏差远低于 3 个标准差。从图 4(a) 可知，随着温度升高，Re 的热膨胀系数误差棒表现出先偏离、后靠近、再远离带状颜色深处区域的趋势。从图 4(b) 可以看出，Re 的比定压热容计算结果与校准数据符合得很好。从图 4(c) 可以看出，本研究对 Re 的体波声速预测偏差很大，可能是由于模型难于同时复现多种类型的数据。从图 4(d) 可以看出，Re 的冲击压力计算误差均在校准数据误差之内，表明对其冲击压力的复现较好。

对于 MgO 而言，研究结果能够再现 75～330 GPa 范围内的冲击压力、190～3 000 K 范围内的比定压热容以及 300～1 500 K 范围内的等熵模量。而对于 Re，研究结果则能够再现 30～140 GPa 范围内的冲击压力、300～3 200 K 范围内的比定压热容以及 300～1 000 K 范围内的热膨胀系数。总体来说，通

过使用后验参数集，本研究中的不确定性与校准数据吻合良好，表明该量化框架利用贝叶斯统计方法有效地捕捉了物态方程模型参数的不确定度。



(a) Thermal expansion coefficient[26]　(b) Specific heat capacity at constant pressure[28−29]

(c) Uncertainty of shock pressure[21]　(d) Uncertainty of shock pressure[21−24]

(e) Uncertainty of shock pressure[9, 24−25]　(f) Isentropic modulus[27]

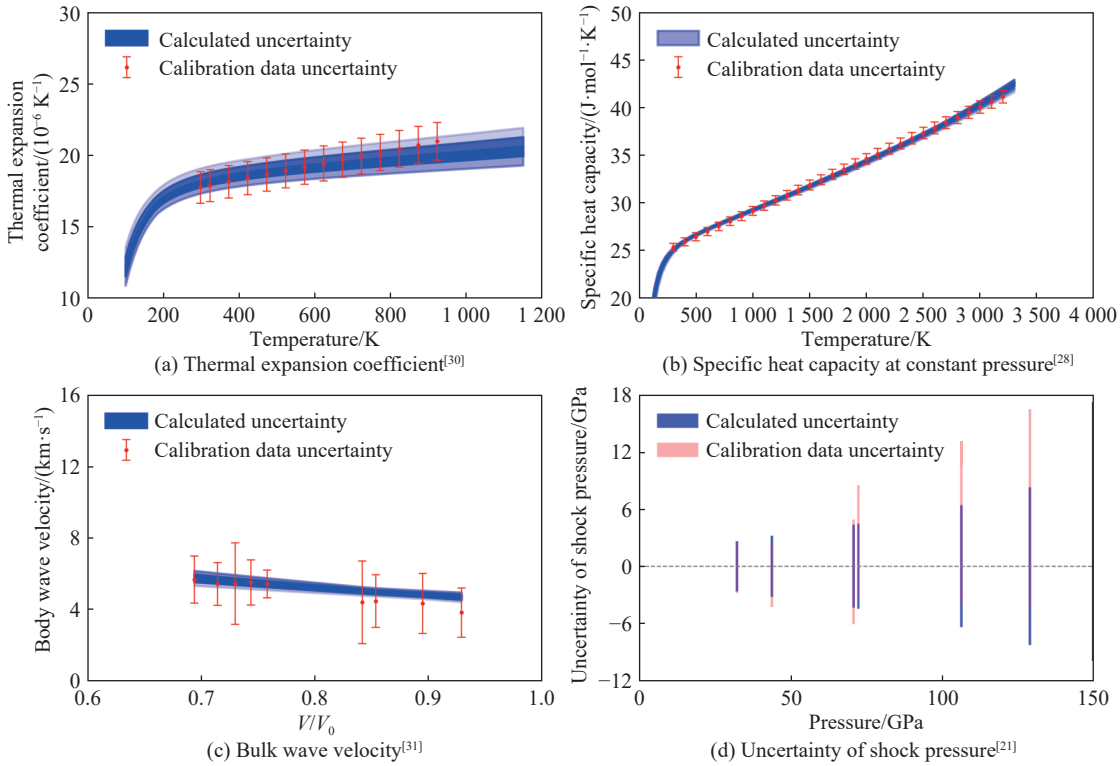
图 3　MgO 的热膨胀系数、比定压热容、冲击压力、等熵模量基于计算与校准数据的不确定度对比分析

Fig. 3　Comparative analysis of uncertainties in the thermal expansion coefficient, specific heat capacity at constant pressure, shock pressure, and isentropic modulus of MgO based on computational and calibrated data

2.3　物态方程比较

采用最大后验概率估计参数计算不同条件下的压力值，并与先前研究结果进行比较，从图 5 所示的 MgO 物态方程的比较中可以看到，在较低的压力范围内（0～100 GPa），本研究计算结果与大多数文献的结果[9, 15, 35−37]较为接近，压力差值较小，表明选用不同的模型或方法时，预测结果的趋势是一致的。在中低压范围内（低于 200 GPa），本研究计算结果与 Tange 等[36]所得结果的最大偏差为 6.415 GPa（300 K, 178.884 GPa）。与 Dorogokupets 等[37]的研究结果相比，随着压力的增加，本研究计算结果的偏差增大，最大偏差为 22.108 GPa（3 000 K, 262.071 GPa）。Jin 等[35]与 Dorogokupets 等[37]的研究结果具有一致性，在中高压范围内（高于 200 GPa）的偏差较小。然而，本研究计算结果与 Luo 等[9]的计

算结果具有高度一致性，在整个压力和温度范围内的偏差不超过 5 GPa，推测可能是由于本研究采用的冲击压力数据与之重合率较高。但所用的模型框架以及获取参数的方法与之完全不同，表明不同方法之间存在一定的互补性和通用性。从图 6 中可以看出，不同文献[30–31, 38–39] 给出的 Re 的标定压力偏差很大，说明采用不同方法得到的 Re 物态方程标定压力具有很大的不一致性。本研究计算结果与 Zha 等[30] 所得结果的偏差低于 6.3 GPa；在 70 GPa 压力以下，所得结果与 Dubrovinsky 等[38] 和 Lv 等[39] 的研究相比偏差低于 3 GPa，随着压力的增加，其偏差增大，最大可达几十吉帕。



(a) Thermal expansion coefficient[30]　(b) Specific heat capacity at constant pressure[28]

(c) Bulk wave velocity[31]　(d) Uncertainty of shock pressure[21]

图 4　Re 的热膨胀系数、比定压热容、体波声速、冲击压力基于计算与校准数据的不确定度对比分析

Fig. 4　Comparative analysis of uncertainties in the thermal expansion coefficient, specific heat capacity at constant pressure, bulk wave velocity, and shock pressure of Re based on computational and calibration data

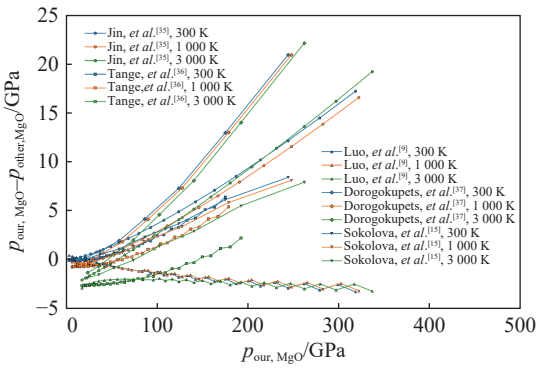


图 5　由 MPA 参数计算得到的 MgO 压力($p_{\text{our, MgO}}$)与其他研究[9, 15, 35–37] 给出的压力($p_{\text{other, MgO}}$)的对比

Fig. 5　MgO pressure $p_{\text{our, MgO}}$ calculated from the MPA parameters compared with the pressure $p_{\text{other, MgO}}$ provided by other studies[9, 15, 35–37]

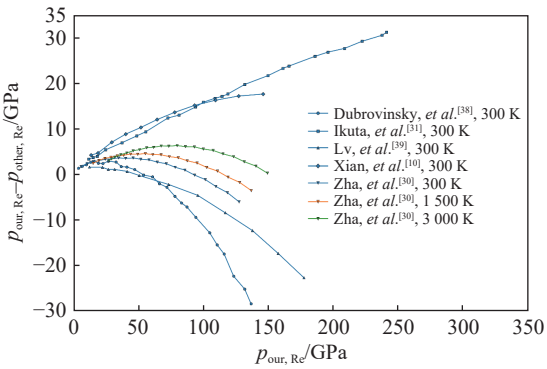


图 6　由 MPA 参数计算得到的 Re 的压力($p_{\text{our, Re}}$)与其他研究[10, 30–31, 38–39] 给出的压力($p_{\text{other, Re}}$)的对比

Fig. 6　Re pressure $p_{\text{our, Re}}$ calculated from the MPA parameters compared with the pressure $p_{\text{other, Re}}$ provided by other studies[10, 30–31, 38–39]

3　应用建议

基于本研究对 MgO 和 Re 物态方程参数不确定度量化分析，可以根据以下建议选择 MgO 或 Re 作为 DAC 实验压力标定。

(1) 在中低压（p<200 GPa）下进行 DAC 实验，优先选择 MgO，其压力不确度随体积压缩增长较为平缓（如压缩比为 0.60，温度为 3 000 K 时，其压力标准差为 1.047 GPa）。

(2) 在超高压（p>200 GPa）下，不太建议使用本研究中的 MgO 压标，因为当压力超过 200 GPa 时，不同研究给出的 MgO 标定结果相差很大。

(3) 在复杂条件下（如高温-高压耦合），建议同时使用 MgO 和 Re，利用两者的互补性（如 Re 在 30～140 GPa 冲击压力下预测具有高精度，MgO 在其他条件下提供更稳定的预测结果）。

4　结　论

采用贝叶斯统计方法和 MCMC 模拟，量化了高温高压下标定 DAC 实验压力的 2 种标准材料的物态方程模型参数的不确定度，进而对预测压力值提供了置信区间，得到以下主要结论。

(1) 在贝叶斯框架下有效地执行了物态方程参数不确定度量化工作，并揭示了模型参数间的强相关性，为物态方程中参数敏感性分析做了铺垫工作。

(2) 在等温情况下，MgO 和 Re 压力不确定度预测值随着压力增大显著增加；固定体积比，随着温度的升高，Re 预测的压力不确定度亦呈增加趋势，MgO 则没有明显的规律性改变。

(3) MgO 膨胀系数复现结果偏低及 Re 体波声速复现结果不佳，可能源于模型过于简化，难于统筹多种类型数据，需进一步优化模型，以适配更多类型的校准数据。

该方法的应用非常广泛，未来可以应用在诸如金、铂、钽等压标材料，从而进一步量化不同压标的不确定度。

参考文献：

[1] PEI S H, WANG Z H, XIA J. High pressure studies of 2D materials and heterostructures: a review [J]. Materials & Design, 2022, 213: 110363.

[2] LI Q J, ZHANG H F, LIU R, et al. Nanosize effects assisted synthesis of the high pressure metastable phase in ZrO_2 [J]. Nanoscale, 2016, 84: 2412–2417.

[3] SALAMAT A, FISCHER R A, BRIGGS R, et al. *In situ* synchrotron X-ray diffraction in the laser-heated diamond anvil cell: melting phenomena and synthesis of new materials [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2014, 277/278: 15−30.

[4] SHEN G Y, MAO H K. High-pressure studies with X-rays using diamond anvil cells [J]. Reports on Progress in Physics, 2017, 801: 016101.

[5] DING Y J, SUN Y D, JIANG S Q, et al. Frontier in the diamond anvil cell techniques for ultrahigh pressure generation [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2023, 3531: 313002.

[6] SEMAN S A H A, AHMAD R, AKIL H M. Meso-scale modelling and failure analysis of kenaf fiber reinforced composites under high strain rate compression loading [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 163: 403–412.

[7] DOROGOKUPETS P I. *P-V-T* equations of state of MgO and thermodynamics [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2010, 379: 677–684.

[8] WU Z Q, WENTZCOVITCH R M, UMEMOTO K, et al. Pressure-volume-temperature relations in MgO: an ultrahigh pressure-temperature scale for planetary sciences applications [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2008, 113B6: B06204.

[9] LUO Y, XIANG S K, LI J, et al. Equation of state of MgO up to 345 GPa and 8 500 K [J]. Physical Review B, 2023, 10713: 134116.

[10] XIAN Y T, XIANG S K, LIU L, et al. Accurate equation of state of rhenium as pressure scale up to 130 GPa and 3 200 K [J]. AIP Advances, 2022, 125: 055313.

[11] WU R, XIANG S K, SUN Y, et al. Obtaining the equation of state for multiphase iron under Earth's core conditions using Bayesian statistics [J]. Journal of Applied Physics, 2025, 1373: 035904.

[12] LINDQUIST B A, JADRICH R B. Uncertainty quantification for a multi-phase carbon equation of state model [J]. Journal of Applied Physics, 2022, 13115: 155104.

[13] LINDQUIST B A, JADRICH R B. Uncertainty quantification for a multi-phase magnesium equation of state [J]. AIP Conference Proceedings, 2023, 28441: 310006.

[14] LINDQUIST B A, JADRICH R B, TICKNOR C. Uncertainty quantification for a TNT equation of state including the kinetic burn model [J]. AIP Conference Proceedings, 2024, 30661: 480010.

[15] SOKOLOVA T S, DOROGOKUPETS P I, LITASOV K D. Self-consistent pressure scales based on the equations of state for ruby diamond MgO B2-NaCl as well as Au Pt and other metals to 4 Mbar and 3 000 K [J]. Russian Geology and Geophysics, 2013, 542: 181–199.

[16] JEANLOZ R, GODWAL B K, MEADE C. Static strength and equation of state of rhenium at ultra-high pressures [J]. Nature, 1991, 3496311: 687–689.

[17] VAN DE, SCHOOT R, DEPAOLI S, KING R, et al. Bayesian statistics and modelling [J]. Nature Reviews Methods Primers, 2021, 11: 1.

[18] VINET P, FERRANTE J, SMITH J R, et al. A universal equation of state for solids [J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1986, 1920: L467–L473.

[19] BOUCHET J, MAZEVET S, MORARD G, et al. *Ab initio* equation of state of iron up to 1 500 GPa [J]. Physical Review B, 2013, 879: 094102.

[20] FOREMAN-MACKEY D, HOGG D W, LANG D, et al. EMCEE: the MCMC hammer [J]. Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 2013, 125925: 306–312.

[21] MARSH S P. LASL shock Hugoniot data [M]. Berkeley: University of California Press, 1980: 1–500.

[22] ZHANG L, GONG Z Z, FEI Y W. Shock-induced phase transitions in the MgO-FeO system to 200 GPa [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 699: 2344–2348.

[23] VASSILIOU M S, AHRENS T J. Hugoniot equation of state of periclase to 200 GPa [J]. Geophysical Research Letters, 1981, 87: 729–732.

[24] SVENDSEN B, AHRENS T J. Shock-induced temperatures of MgO [J]. Geophysical Journal International, 1987, 913: 667–691.

[25] FAT'YANOV O V, ASIMOW P D, AHRENS T J. Thermodynamically complete equation of state of MgO from true radiative shock temperature measurements on samples preheated to 1 850 K [J]. Physical Review B, 2018, 972: 024106.

[26] REEBER R R, GOESSEL K, WANG K. Thermal expansion and molar volume of MgO periclase from 5 to 2 900 K [J]. European Journal of Mineralogy, 1995, 75: 1039–1047.

[27] KONO Y, IRIFUNE T, HIGO Y, et al. *P-V-T* relation of MgO derived by simultaneous elastic wave velocity and *in situ* X-ray measurements: a new pressure scale for the mantle transition region [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2010, 183(1/2): 196−211.

[28] GARVIN D, PARKER V B, WHITE JR H J. CODATA thermodynamic tables [M]. Washington, USA: Hemisphere Pub, 1987: 1–200.

[29] GMELIN E. Thermal properties of alcaline-earth-oxides Ⅰ. specific heat measurements 1-3 centre national de Recherches sur les Tres basses temperatures [J]. Zeitschrift für Naturforschung A, 1969, 2411: 1794–1800.

[30] ZHA C S, BASSETT W A, SHIM S H. Rhenium an *in situ* pressure calibrant for internally heated diamond anvil cells [J]. Review of Scientific Instruments, 2004, 757: 2409–2418.

[31] IKUTA D, OHTANI E FUKUI H, et al. Density deficit of Earth's core revealed by a multimegabar primary pressure scale [J]. Science Advances, 2023, 936: eadh8706.

[32] ZEL'DOVICH Y B, RAIZER Y P. Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena [M]. New York, USA: Dover Publications, 2002.

[33] GELMAN A, RUBIN D B. A single series from the Gibbs sampler provides a false sense of security [M]//BERNARDO J M, BERGER J O, DAWID P, et al. Bayesian Statistics 4: Proceedings of the Fourth Valencia International Meeting Dedicated to the Memory of Morris H. DeGroot 1931–1989. Oxford: Oxford Academic, 1992: 625−632.

[34] GOODMAN J, WEARE J. Ensemble samplers with affine invariance [J]. Communications in Applied Mathematics and Computational Science, 2010, 51: 65–80.

[35] JIN K, LI X Z, WU Q, et al. The pressure-volume-temperature equation of state of MgO derived from shock Hugoniot data and its application as a pressure scale [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 10711: 113518.

[36] TANGE Y, NISHIHARA Y, TSUCHIYA T. Unified analyses for *P-V-T* equation of state of MgO: a solution for pressure-scale problems in high *P-T* experiments [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2009, 114B3: B03208.

[37] DOROGOKUPETS P I, DEWAELE A. Equations of state of MgO Au Pt NaCl-B1 and NaCl-B2: internally consistent high-temperature pressure scales [J]. High Pressure Research, 2007, 274: 431–446.

[38] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, PRAKAPENKA V B, et al. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar [J]. Nature Communications, 2012, 31: 1163.

[39] LV M B, CHENG Y, QI Y Y, et al. Elastic properties and phonon dispersions of rhenium in hexagonal-close-packed structure under pressure from first principles [J]. Physica B: Condensed Matter, 2012, 4074: 778–783.

Quantification of Uncertainty in Magnesium Oxide and Rhenium Pressure Standards Based on Bayesian Statistical Methods

DAI Feifan[1,2], XIANG Shikai[2], LI Weiwei[1], ZHANG Ruizhi[1], ZHANG Jian[1], LUO Guoqiang[1], WU Run[2], XIAN Yunting[2]

（1. *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing*, *Wuhan University of Technology*, *Wuhan* 430070, *Hubei*, *China*;
2. *Institute of Fluid Physics*, *China Academy of Engineering Physics*, *Mianyang* 621999, *Sichuan*, *China*）

Abstract: Accurate pressure measurement in static high-pressure experiments relies on the equation of state (EOS) of standard materials, where uncertainties in EOS parameters can significantly affect the accuracy of pressure predictions. This study focuses on magnesium oxide (MgO, B1 phase) and rhenium (Re, hexagonal close packed phase), employing Bayesian statistical methods and Markov Chain Monte Carlo (MCMC) simulation techniques to systematically quantify the uncertainty in pressure prediction during diamond anvil cell (DAC) experiments. By constructing a Bayesian framework with uniform prior distributions and normal likelihood functions, and integrating multiple sets of experimental data for parameter calibration, the results demonstrate that the Bayesian statistical approach successfully quantifies the posterior distribution of EOS parameters, revealing strong correlations between them, e.g., a negative correlation between Grüneisen parameter and initial volume for MgO, and a positive correlation between bulk modulus and Grüneisen parameter for Re. The uncertainty in pressure predictions for both MgO and Re increases significantly at higher pressures; for Re, this uncertainty also rises markedly with increasing temperature, whereas no clear trend is observed for MgO. This study provides pressure benchmarks with quantified uncertainties, contributing to improved accuracy in high-pressure experimental measurements. It holds significant reference value for ensuring the reliability of experimental data in materials science and geophysical research.

Keywords: Bayesian statistical method; Markov Chain Monte Carlo; equation of state; uncertainty quantification