

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

## Системы Fe–C и Fe–H при давлениях внутреннего ядра Земли

З.Г. Бажанова, А.Р. Оганов, О. Джанола

Твёрдое внутреннее ядро Земли состоит из сплава железа, никеля и более лёгких элементов, из которых наиболее вероятными являются Si, S, O, H и C. Для определения химического состава внутреннего ядра необходимо установить диапазоны возможных составов, которые могли бы объяснять его наблюдаемые свойства. В последнее время возросло число публикаций, в которых в качестве возможных лёгких элементов ядра рассматриваются С и H, но результаты этих исследований весьма противоречивы. Настоящая статья посвящена теоретическому исследованию систем Fe–C и Fe–H при давлениях внутреннего ядра Земли (330–364 ГПа) на основе первопринципных расчётов. С помощью эволюционного алгоритма USPEX предсказаны структуры всех возможных карбидов ( $\text{FeC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_4\text{C}$ ,  $\text{FeC}_2$ ,  $\text{FeC}_3$ ,  $\text{FeC}_4$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ) и гидридов ( $\text{Fe}_4\text{H}$ ,  $\text{Fe}_3\text{H}$ ,  $\text{Fe}_2\text{H}$ ,  $\text{FeH}$ ,  $\text{FeH}_2$ ,  $\text{FeH}_3$ ,  $\text{FeH}_4$ ) с минимальной энталпийей. Установлено, что при давлениях внутреннего ядра  $\text{Fe}_2\text{C}$  (пространственная группа  $Pnma$ ) является наиболее стабильным карбидом, а  $\text{FeH}$ ,  $\text{FeH}_3$  и  $\text{FeH}_4$  представляют собой наиболее стабильные гидриды. Для  $\text{Fe}_3\text{C}$  при этих условиях структура цементита (пространственная группа  $Pnma$ ) и недавно найденная методом случайной выборки структура Стст оказались менее устойчивыми, чем предсказанные нами структуры с пространственными группами I-4 и C2/t. Обнаружено, что  $\text{FeH}_3$  и  $\text{FeH}_4$  образуют интересные с точки зрения кристаллохимии термодинамически устойчивые структуры, в которых железо трёхвалентно. Плотность ядра при релевантных значениях давления и температуры хорошо согласуется с таковой для сплава железа с разумным содержанием углерода: 11–15 молярных (2,6–3,7 весовых) процентов, что даёт верхний предел содержания С во внутреннем ядре. Полученные значения, характерные для углистых хондритов CI, соответствуют средней атомной массе в диапазоне 49,3–51,0, что хорошо согласуется с выводами из закона Бёрча для внутреннего ядра. Полученные аналогичным образом верхние оценки содержания H нереалистично велики: 17–22 молярных (0,4–0,5 весовых) процентов, что соответствует средней атомной массе ядра 43,8–46,5. Углерод является более вероятным, чем водород, лёгким элементом внутреннего ядра.

PACS numbers: 61.50.Ah, 61.50.Ks, 61.50.Nw, 61.66.Fn, 64.30.-t, 91.60.Fe

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201205c.0521

### Содержание

1. Введение (521).
2. Методика теоретических исследований (523).
3. Структура и состав карбидов железа, стабильных при сверхвысоких давлениях (524).

**З.Г. Бажанова.** Научно-исследовательский вычислительный центр Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, стр. 4, 119991 Москва, Российская Федерация  
Тел. (495) 939-54-31. Факс (495) 938-21-36  
E-mail:bazhanov@srcc.msu.ru

**А.Р. Оганов.** Department of Geosciences and Department of Physics and Astronomy, Stony Brook University, Stony Brook NY 11794-2100, USA  
Tel. + 1 (631) 632-1429

Fax + 1 (631) 632-8240

E-mail:artem.oganov@sunysb.edu;

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Геологический факультет

**О. Джанола.** Institut für Geochemie und Petrologie, Department of Earth Sciences, ETH Zürich, Clausiusstrasse 25, 8092 Zürich, Switzerland  
E-mail: omar.gianola@erdw.ethz.ch

Статья поступила 13 декабря 2011 г.,  
после доработки 22 февраля 2012 г.

4. Структура и состав гидридов железа, стабильных при сверхвысоких давлениях (526).
5. Какое содержание углерода и водорода необходимо для объяснения плотности внутреннего ядра? (527).
6. Заключение (529).

### Список литературы (529).

### 1. Введение

В течение нескольких десятилетий геологи, физики, химики и материаловеды пытаются разгадать тайну химического состава земного ядра. Ясно, что внутреннее твёрдое и внешнее жидкое ядро состоит из сплава на основе железа, но согласно сейсмическим данным плотность ядра на несколько процентов ниже, чем плотность чистого железа или железо-никелевого сплава при соответствующих температурах и давлениях [1–3]. Из закона Бёрча [4] следует, что средняя атомная масса ядра  $\sim 49$  [5], в то время как для чистого железа она равна 55,85. Это различие может быть объяснено присутствием около 10–20 молярных процентов (мол. %) более лёгких элементов [1–3, 6, 7]. Пуарье [8] на основе четырёх постулатов Стивенсона [2] пришёл к выводу, что наиболее вероятными лёгкими элементами в составе ядра

являются Si, S, O, H, C. Первоначально лишь в немногих статьях углерод и водород рассматривались в качестве основных лёгких элементов ядра, но в последнее время число таких работ резко возросло. Результаты различных исследований по этой проблеме плохо согласуются между собой, поэтому в настоящей статье мы анализируем данный вопрос, избегая предположений и экстраполяций, которые нередко приводили к противоречивым выводам.

Согласно Вуду [9], "углерод очень распространён в Солнечной системе ( $10 \times \text{Si}$ ,  $20 \times \text{S}$ ), в углистых хондриях CI (3,2 вес.%) и хорошо растворяется в жидким Fe при низких давлениях (4,3 вес.% при 1420 К). Но, несмотря на это, углерод редко рассматривается как возможный лёгкий элемент в составе железистого ядра, поскольку он в форме CO летуч даже при низких температурах". Тем не менее Вуд [9] пришёл к выводу, что углерод всё же является возможным лёгким элементом земного ядра, поскольку с повышением давления его летучесть уменьшается, а растворимость в жидком железе увеличивается. Однако Пуарье [8] отметил, что даже при высоких давлениях растворимость углерода в железе недостаточно велика для объяснения дефицита плотности ядра. Тингл [10] предположил, что углерод внедрился в ядро непосредственно во время его формирования, о чём свидетельствует как большое содержание углерода в железных метеоритах, так и результаты экспериментов, подтверждающие хорошую растворимость углерода в жидком железе при высоких давлениях [9, 11]. Оценки содержания углерода во внутреннем ядре колеблются от 0,2 вес.% [12] до 4 вес.% [13]. Анисичкин [14] на основе ударно-волновых и сейсмических данных высказал предположение, что углерод является главным лёгким элементом ядра (до 10 вес.%), в том числе в виде алмаза. Однако, согласно результатам квантово-механических расчётов [15, 16], алмаз не может присутствовать в ядре, поскольку при высоких давлениях он вступает в реакцию с железом, образуя карбиды железа. Результаты экспериментов Татэно и др. [17] при давлениях и температурах внутреннего ядра Земли свидетельствуют о низкой растворимости углерода в железе и существовании чистого железа с какими-то карбидами железа. Уравнения состояния карбидов были использованы для оценки содержания углерода во внутреннем ядре. Ли и др. [18], исследуя сжимаемость цементита при давлениях до 30,5 ГПа, и Скотт и др. [19], используя экспериментальное уравнение состояния цементита, измеренное при давлениях до 73 ГПа и температуре 300 К, пришли к выводу, что углерод вполне может оказаться важнейшим лёгким элементом земного ядра. С помощью первопринципных (*ab initio*) расчётов Вочадло и др. [20] установили, что коллапс магнетизма при давлении  $\sim 60$  ГПа существенно меняет уравнение состояния цементита. Магнитный коллапс экспериментально наблюдался при давлении  $\approx 45$  ГПа [21], зафиксированное при этом значительное уменьшение сжимаемости привело к выводу о том, что предположение о наличии углерода в составе ядра не улучшило согласия с сейсмическими данными о свойствах внутреннего ядра. Основываясь на анализе термического уравнения состояния  $\text{Fe}_3\text{C}$  и Fe, Хуан и др. [15] заключили, что углерод не может быть важным элементом в составе ядра. Тот же вывод был сделан Сатой и др. [22], в то время как Накаджима и др. [23], Фике и др. [24], Гао и др.

[25] пришли к противоположному выводу, что углерод может быть основным лёгким элементом внутреннего ядра. Любопытно, что такие противоречивые выводы были сделаны на основе уравнения состояния одной и той же фазы, цементита, которая до недавнего времени считалась стабильной в условиях внутреннего ядра.

На самом деле, последнее допущение ничем не обосновано и, как выяснилось, ошибочно. Эксперименты [26] продемонстрировали стабильность  $\text{Fe}_3\text{C}$  при температуре 2200–3400 К и давлении 25–70 ГПа. Однако Лорд и др. [27] на основе построенных ими экспериментальных фазовых диаграмм показали, что вместо цементита в качестве стабильной фазы карбид железа, входящей во внутреннее ядро, следует рассматривать  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . Накаджима и др. [28] изучили фазу  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и её уравнение состояния при давлениях до 71,5 ГПа, а Мухерджи с соавторами [29] провели первопринципные расчёты при давлениях, характерных для внутреннего ядра Земли. Обе эти группы пришли к выводу, что включение углерода действительно обеспечивает хорошее согласование с плотностью внутреннего ядра. Мухерджи и др. [29] оценили содержание углерода в 1,5 вес.% (6,6 мол.%).

Но что если при более высоких давлениях, соответствующих реальным условиям внутреннего ядра, какой-то другой состав или структура окажутся стабильными? Вирасингхе и др. [30] с использованием метода случайной выборки [31] нашли, что наиболее стабильным является карбид  $\text{Fe}_2\text{C}$ , однако признали, что использованный ими метод случайной выборки недостаточно мощный, чтобы предсказать структуру  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , поэтому возникает необходимость более детального изучения системы Fe–C. В настоящей статье проведено исследование этого вопроса и дана новая оценка максимального содержания углерода во внутреннем ядре.

Водород — наиболее распространённый элемент Солнечной системы ( $10^4 \times \text{Si}$ ). Таким образом, логично предположить, что он может являться причиной дефицита плотности в ядре Земли. По оценке Стивенсона [2], присутствие  $\text{FeH}$  могло бы объяснить наблюдаемую плотность внутреннего ядра, но низкая растворимость водорода в железе при атмосферном давлении делает это предположение маловероятным. Дальнейшие исследования показали, что при высоком давлении растворимость водорода в железе значительно повышается [32] и фаза гидрида железа  $\text{FeH}_x$  (стехиометрия которого близка к соотношению 1:1, а структура представляет собой двойную гексагональную плотнейшую (double hexagonal close-packed, dhcp) упаковку из атомов железа, в которой водород локализован в октаэдрических позициях) может оказаться стабильной [33]. При различных условиях проведения эксперимента были синтезированы фазы гидрида железа с различными типами упаковки атомов: dhcp, hcp (hexagonal close-packed — гексагональная плотноупакованная) и fcc (face centric cubic — гранецентрическая кубическая) [34–36], и оказалось, что, по крайней мере при давлениях до 80 ГПа, самая устойчивая фаза имеет dhcp-структуру [34, 37]. С помощью первопринципных расчётов Скородумовой и др. [39] было продемонстрировано, что в условиях высоких давлений водород стабилизирует плотноупакованную (hcp, dhcp и fcc) структуру железа и заполняет в ней октаэдрические пустоты. Исаев и др. [38] предсказали, что fcc-фаза  $\text{FeH}$  стабильна при давлениях, превышающих 83 ГПа.

Исследования, проведённые в камерах с алмазными наковальнями при комнатной температуре и давлении до 80 ГПа [37], выявили два скачка (при давлениях 30 и 50 ГПа) в изменении соотношения  $c/a$  параметров элементарной ячейки  $\text{FeH}_x$ . В результате было установлено более низкое содержание водорода ( $0,12\text{--}0,48$  вес. %), чем предполагалось ранее [33, 40]. В синхротронных мёссбауэровских экспериментах [41] регистрируется исчезновение магнитных свойств уже при давлении 22 ГПа, которое значительно ниже найденного из первопринципиальных расчётов давления  $\sim 60$  ГПа перехода от ферромагнитного состояния к немагнитному [42].

Гидриды железа могли образоваться в ядре в результате непосредственного взаимодействия железа с водой на ранней стадии аккреции Земли [33, 40, 43] согласно реакции  $(2+x)\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{FeH} + \text{Fe}_x\text{O}$ . Яги и Хишинума [44] исследовали взаимодействие водорода и железа при давлениях 2,2–4,9 ГПа и температурах до  $1350^\circ\text{C}$  в системе  $\text{Fe}-\text{Mg}(\text{OH})_2-\text{SiO}_2$ , в которой вода образовывалась при разложении брусита  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Установлено, что при давлении 2,2 ГПа и температуре, превышающей  $550^\circ\text{C}$ , образуется гидрид железа (с составом  $\text{FeH}_{0,3}$ – $\text{FeH}_{0,4}$ ). Таким образом, формирование гидрида железа при таких низких давлениях, как 2,2 ГПа, свидетельствует о том, что если бы вода присутствовала в протопланетном веществе наряду с силикатами и железом, то гидрид железа формировался бы на относительно небольших глубинах. При предположении, что поверхность ранней Земли была покрыта океаном гидратированной магмы (по оценкам Окучи [45] давление на дне такого "магматического океана" должно превышать 7,5 ГПа), более чем 95 мол. % воды могло прореагировать с железом с образованием гидрида  $\text{FeH}_x$ , который затем опустился вниз, войдя в состав протоядра.

Таким образом, из всего вышеизложенного следует, что в настоящее время нет убедительных геохимических доводов против наличия значительного количества углерода или водорода во внутреннем ядре Земли.

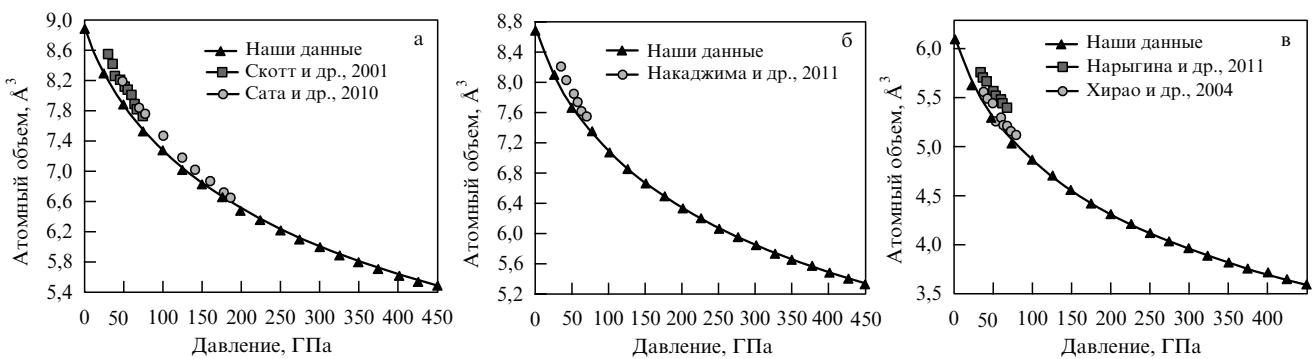
В настоящей статье эта проблема рассматривается с точки зрения физики минералов. Предполагается [46], что водород и углерод не могут одновременно присутствовать в ядре. Учитывая это, с целью поиска стабильных в условиях давления внутреннего ядра Земли фаз рассматриваются отдельно две системы: Fe–C и Fe–H.

Проводится анализ кристаллохимии стабильных карбидов и гидридов железа и на основе наиболее точных данных определяется необходимое количество углерода и водорода для достижения наилучшего согласования с наблюдаемой плотностью внутреннего ядра. Вычисления проводились с использованием эволюционного алгоритма USPEX (Universal Structure Prediction: Evolutionary Xtallography) для предсказания кристаллических структур [47–50] в рамках теории функционала плотности [51, 52] в обобщённом градиентном приближении (Generalized Gradient Approximations, GGA) [53]. Результаты наших расчётов хорошо воспроизводят уже известные факты по этим системам и предсказывают важные, неизвестные ранее, особенности поведения углерода и водорода во внутреннем ядре Земли.

## 2. Методика теоретических исследований

Для проверки надёжности GGA применительно к данной задаче нами были сопоставлены уравнения состояния  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{FeH}$  (рис. 1), полученные в результате расчётов (при температуре абсолютного нуля,  $T = 0$ ), и соответствующие экспериментальные данные (при  $T = 300$  К). Все расчёты проводились для немагнитного состояния, поскольку согласно всем экспериментальным и теоретическим оценкам коллапс магнетизма происходит уже при давлениях в несколько десятков гигапаскалей, что значительно меньше давлений 330–364 ГПа во внутреннем ядре Земли. Из рисунка 1 видно хорошее согласие теоретических и экспериментальных значений параметров, особенно при давлениях, превышающих  $\approx 100$  ГПа, и оно улучшается с возрастанием давления.

Используя метод USPEX [47–50] в сочетании с GGA-расчётами, мы нашли наиболее стабильные при давлениях 300 и 400 ГПа структуры, отвечающие составам  $\text{FeC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_4\text{C}$ ,  $\text{FeC}_2$ ,  $\text{FeC}_3$ ,  $\text{FeC}_4$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  для системы Fe–C и составам  $\text{Fe}_4\text{H}$ ,  $\text{Fe}_3\text{H}$ ,  $\text{Fe}_2\text{H}$ ,  $\text{FeH}$ ,  $\text{FeH}_2$ ,  $\text{FeH}_3$ ,  $\text{FeH}_4$  для системы Fe–H. Аналогичные расчёты для чистого Fe и C [47], а также H (А.Р. Оганов, неопубликованные данные) дают хорошо известные стабильные структуры: hcp-Fe, алмаз и *Cmca-12-H* (при давлении 300 ГПа) и *Cmca-H* (при давлении 400 ГПа), что согласуется с экспериментальными данными [17, 54, 55] и результатами расчётов [56]. Для каждого из



**Рис. 1.** Сопоставление параметров уравнения состояния, полученных в результате теоретических ( $T = 0$ ) и экспериментальных исследований ( $T = 300$  К). Сопоставление наших результатов расчёта: для цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  — с данными Скотта и др. [19] и Сата и др. [22] (а); для карбida  $P6_3mc\text{-Fe}_7\text{C}_3$  — с данными Накаджимы и др. [23] (б); для гидрида  $\text{FeH}$  со структурой галита — с данными для той же фазы Нарыгиной и др. [46] и данными Хирао и др. [37] для родственной фазы  $dhcp\text{-FeH}$  (в). Теоретический расчёт приведён для немагнитного состояния  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , которое проявляется в давлениях  $p > 67$  ГПа [29],  $\text{Fe}_3\text{C}$  при  $p > 60$  ГПа [20] либо, согласно [21], при  $p > 25$  ГПа и для  $\text{FeH}$  при  $p > 22$  ГПа [41] и  $p > 60$  ГПа [42].

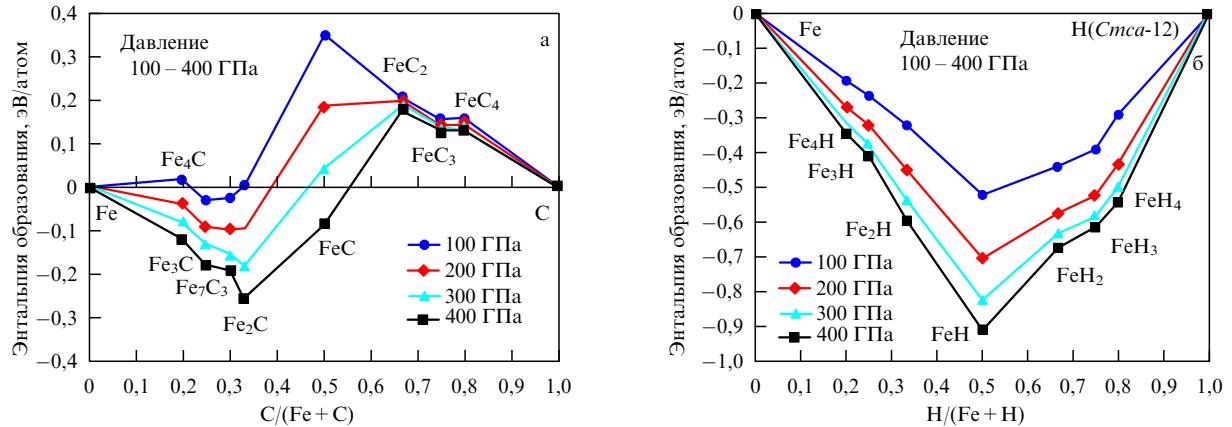


Рис. 2. Предсказанные энталпии образования соединений в системах (а) Fe–С и (б) Fe–Н.

составов при различных давлениях были определены наиболее энергетически выгодные структуры и рассчитана их энталпия образования из простых веществ. Значения энталпии на один атом приведены на рис. 2. Наиболее устойчивые фазы образуют "выпуклую оболочку" (т.е. семейство точек, лежащих ниже всех линий, соединяющих любую пару других точек на диаграмме).

Предсказание структуры проводилось для соединений  $\text{Fe}_4\text{C}$  и  $\text{Fe}_4\text{H}$ , содержащих 10 и 15 атомов в элементарной ячейке, для  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{H}$  с 12 и 16 атомами в ячейке,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  с 10 и 20 атомами в ячейке,  $\text{Fe}_2\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{H}$  с 9 и 12 атомами в ячейке,  $\text{FeC}$  и  $\text{FeH}$  с 12 и 16 атомами в ячейке,  $\text{FeC}_2$  и  $\text{FeH}_2$  с 9 и 12 атомами в ячейке,  $\text{FeC}_3$  и  $\text{FeH}_3$  с 12 и 16 атомами в ячейке и  $\text{FeC}_4$  и  $\text{FeH}_4$  с 10 и 15 атомами в ячейке. В типичном USPEX-расчёте использовалось 30–40 кристаллических структур в первом поколении, 60 % из которых с самыми низкими энталпиями использовалось для создания нового поколения (70 % из структур-потомков производилось механизмом наследственности, 10 % — атомной пермутацией и 20 % — мутацией решётки). Все полученные в результате расчётов структуры были затем отрелаксированы, их энталпии были рассчитаны в рамках теории функционала плотности в обобщённом градиентном приближении [53] с использованием метода проекционных присоединённых волн (Projector Augmented Wave, PAW) [57, 58], реализованного в программном пакете VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package) [59]. В расчётах использовались PAW-потенциалы с оставами [Ar] (радиус 2,3 атомной единицы (а.е.)) и [He] (радиус 1,52 а.е.) для атомов С и Fe соответственно и потенциал для Н с оставным радиусом 1,1 а.е. Кинетическая энергия обрезания для базиса плоских волн выбиралась равной 600 эВ, что для систем Fe–С и Fe–Н даёт прекрасную сходимость тензора напряжений и разностей структурных энергий.

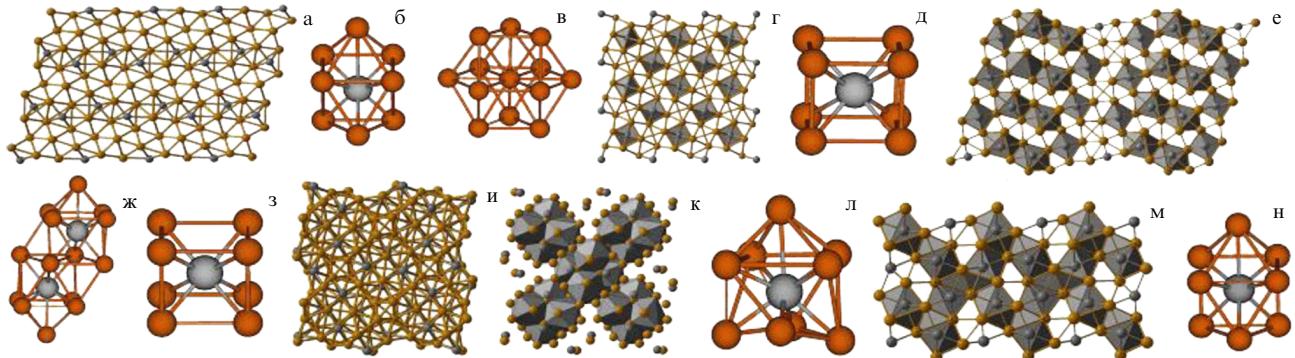
Для проведения структурных релаксаций при расчётах программой USPEX использовались однородные сетки k-точек Монкхорста–Пака с разрешением в обратном пространстве  $2\pi \times 0,08 \text{ \AA}^{-1}$  и "электронное размытие" Метфесселя–Пакстона [60] с параметром размытия  $\sigma = 0,1 \text{ эВ}$ . Определив с помощью USPEX структуры с минимальными энергиями, мы рассчитали их энталпии при различных давлениях с более плотным интегрированием по зоне Бриллюэна с разрешением  $2\pi \times 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ . Кроме структур, предсказанных с помощью USPEX,

нами были рассмотрены некоторые экспериментально установленные фазы:  $\text{Fe}_2\text{C}$  ( $P_{n\bar{m}\bar{m}}$ ); цементит ( $Pnma$ ) и бейнит ( $P6_322$ ) для  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит был также предсказан в USPEX-расчётах);  $\text{Fe}_4\text{C}$  ( $P-43m$ ); фазы со структурным типом  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (тип D101, пространственная группа  $Pnma$ ) и  $P6_3mc$  для  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  (последняя фаза была получена также в USPEX-расчётах). Во всех случаях USPEX успешно предсказал структуры с наименьшими энталпиями среди всех известных и гипотетических структур, что даёт уверенность в правильности результатов, обсуждаемых ниже.

### 3. Структура и состав карбидов железа, стабильных при сверхвысоких давлениях

Почти для всех составов системы Fe–С были найдены более стабильные фазы, чем те, которые наблюдались экспериментально при менее высоких давлениях. Предсказанные структуры изображены на рис. 3. Экспериментально установлено, что  $\text{Fe}_3\text{C}$ -цементит остаётся стабильным, по крайней мере, при давлениях, меньших 187 ГПа (наиболее высокое давление эксперимента [22]). Это привело исследователей к предположению, что цементит (пространственная группа  $Pnma$  (табл. 1)) может оставаться стабильным при давлениях, свойственных внутреннему ядру Земли. В наших расчётах верхний предел давлений стабильности этой фазы оценён в 310 ГПа. При давлениях  $p > 310 \text{ ГПа}$  (в этот диапазон входит фактическое давление во внутреннем ядре 330–364 ГПа) с помощью USPEX были найдены две более стабильные фазы: с пространственной группой  $I-4$  (фаза, стабильная при  $p \approx 310–410 \text{ ГПа}$ ) и  $C2/m$  (фаза, стабильная при  $p > 410 \text{ ГПа}$ ) (рис. 4).  $\text{Fe}_3\text{C}$ -бейнит (пространственная группа  $P6_322$ ), экспериментально известный при  $p = 1 \text{ атм}$ , при всех давлениях оказался менее устойчивым, чем цементит, а также  $I-4$ - и  $C2/m$ -структуры. Структура  $Cmcm$ , предсказанная для  $\text{Fe}_3\text{C}$  методом случайной выборки как наиболее стабильная при  $p > 326 \text{ ГПа}$  [30], оказалась менее устойчивой, чем предсказанные нами фазы, во всём диапазоне давлений. При  $p = 300 \text{ ГПа}$   $Cmcm$ -структуре оказалась менее энергетически выгодной, чем цементит, на 18 мэВ в расчёте на формульную единицу (ф.е.) и на 7 мэВ/ф.е., чем  $I-4$ . При  $p = 350 \text{ ГПа}$  энталпия  $Cmcm$ -структуре превышает энталпию фазы  $I-4$  на 16 мэВ/ф.е. При давлении 400 ГПа  $Cmcm$ -структуре оказалась менее

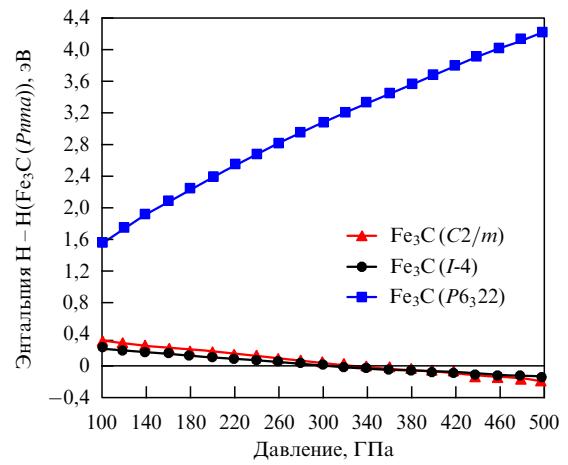
энталпийной, чем цементит, на 18 мэВ в расчёте на формульную единицу (ф.е.) и на 7 мэВ/ф.е., чем  $I-4$ . При  $p = 350 \text{ ГПа}$  энталпия  $Cmcm$ -структуре превышает энталпию фазы  $I-4$  на 16 мэВ/ф.е. При давлении 400 ГПа  $Cmcm$ -структуре оказалась менее



**Рис. 3.** (См. в цвете на сайте [www.ufn.ru/](http://www.ufn.ru/).) Новые структуры карбидов железа, предсказанные нами. Коричневыми шарами обозначены атомы Fe, тёмно-серыми — атомы C. Структура  $\text{Fe}_4\text{C}$  ( $P2_1/m$ ) (а) и характерные для неё 8-координационное окружение углерода (б) и 12-координационное окружение железа (гексагональный кубооктаэдр) (в). Структура  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $I4/m$ ) (г) и характерное для неё 8-координационное окружение углерода (д). Структура  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $C2/m$ ) (е) и её 9- и 8-координационные окружения, центрированные углеродом, соответственно (ж) и (з). Структура  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $I-4$ ) (и), её полиэдрическое изображение (к) и характерное для неё 9-координационное окружение углерода (л). Структура  $\text{Fe}_2\text{C}$  ( $Pnma$ ) (м) и 8-координационное окружение углерода в ней (н).

**Таблица 1.** Структурные параметры некоторых фаз, предсказанных программой USPEX

Фаза (пространственная группа), давление, параметры ячейки	Позиция Вайкоффа	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
$\text{Fe}_2\text{C}$ ( $Pnma$ ), 300 ГПа, $a = 5,169 \text{ \AA}$ , $b = 2,232 \text{ \AA}$ , $c = 5,945 \text{ \AA}$	Fe 4c	0,834	0,25	0,951
	Fe 4c	0,499	0,75	0,839
	C 4c	0,796	0,75	0,176
$\text{Fe}_7\text{C}_3$ ( $P6_3mc$ ), 300 ГПа, $a = b = 5,987 \text{ \AA}$ , $c = 3,773 \text{ \AA}$	Fe 2b	1/3	2/3	0,253
	Fe 6c	0,460	0,540	0,722
	Fe 6c	0,122	0,878	0,428
	C 6c	0,191	0,809	0,00
$\text{Fe}_3\text{C}$ -цементит ( $Pnma$ ), 300 ГПа, $a = 4,325 \text{ \AA}$ , $b = 5,778 \text{ \AA}$ , $c = 3,843 \text{ \AA}$	Fe 4c	0,022	0,75	0,368
	Fe 8d	0,191	0,558	0,843
	C 4c	0,885	0,75	0,942
$\text{Fe}_3\text{C}$ ( $C2/m$ ), 400 ГПа, $a = 7,321 \text{ \AA}$ , $b = 2,155 \text{ \AA}$ , $c = 11,720 \text{ \AA}$ , $\beta = 104,76^\circ$	Fe 4i	0,485	0,00	0,778
	Fe 4i	0,731	0,00	0,722
	Fe 4i	0,644	0,00	0,529
	Fe 4i	0,495	0,50	0,626
	Fe 4i	0,380	0,50	0,899
	Fe 4i	0,131	0,50	0,953
	C 4i	0,682	0,50	0,839
	C 4i	0,304	0,00	0,622
$\text{Fe}_3\text{C}$ ( $I-4$ ), 400 ГПа, $a = b = 7,104 \text{ \AA}$ , $c = 3,555 \text{ \AA}$	Fe 8g	0,357	0,481	0,738
	Fe 8g	0,186	0,285	0,487
	Fe 8g	0,412	0,104	0,489
	C 8g	0,527	0,292	0,760
$\text{Fe}_4\text{C}$ ( $P2_1/m$ ), 400 ГПа, $a = 5,293 \text{ \AA}$ , $b = 2,196 \text{ \AA}$ , $c = 5,423 \text{ \AA}$ , $\beta = 103,01^\circ$	Fe 2e	0,876	0,75	0,844
	Fe 2e	0,184	0,75	0,511
	Fe 2e	0,671	0,25	0,074
	Fe 2e	0,522	0,25	0,678
	C 2e	0,102	0,25	0,743
$\text{Fe}_4\text{C}$ ( $I4/m$ ), 400 ГПа, $a = b = 5,188 \text{ \AA}$ , $c = 2,132 \text{ \AA}$	Fe 8h	0,423	0,722	0,00
	C 2a	0,00	0,00	0,00
$\text{FeH}_3$ ( $Fm-3m$ ), 300 ГПа, $a = 3,162 \text{ \AA}$	Fe 4a	0,00	0,00	0,00
	H 4b	0,50	0,50	0,50
$\text{FeH}_3$ ( $Pm-3m$ ), 300 ГПа, $a = 2,215 \text{ \AA}$	Fe 1a	0,00	0,00	0,00
	H 3c	0,00	0,50	0,50
$\text{FeH}_3$ ( $Pm-3n$ ), 400 ГПа, $a = 2,702 \text{ \AA}$	Fe 2a	0,00	0,00	0,00
	H 6d	0,25	0,50	0,00
$\text{FeH}_4$ ( $P2_1/m$ ), 300 ГПа, $a = 3,479 \text{ \AA}$ , $b = 3,062 \text{ \AA}$ , $c = 2,331 \text{ \AA}$ , $\beta = 101,63^\circ$	Fe 2e	0,252	0,25	0,551
	H 4f	0,370	0,958	0,118
	H 2e	0,198	0,75	0,561
	H 2a	0,00	0,00	0,00



**Рис. 4.** Зависимость энталпии полиморфных модификаций  $\text{Fe}_3\text{C}$  —  $\text{C}2/m$ ,  $I-4$  и  $P6_322$  — от давления. Энталпии (на формульную единицу) приведены относительно энталпии цементита ( $Pnma$ ).

устойчивой, чем фазы  $C2/m$  (энталпия которой ниже на 14 мэВ/ф.е.) и  $I-4$  (энталпия последней ниже на 19 мэВ/ф.е.). Подобного рода неудачи в предсказании структуры методом случайной выборки хорошо известны, они отмечались также при исследовании таких систем, как  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{N}$ , для которых эволюционный алгоритм USPEX предсказал более устойчивые структуры [50]. Неудачные результаты моделирования Вирасингхе и др. [30] с помощью метода случайной выборки для структур  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  ставят под сомнение надёжность всех остальных их выводов относительно системы Fe—C.

Структура  $Pnnm$   $\text{Fe}_2\text{C}$ , экспериментально известная при  $p = 1$  атм, оказалась заметно менее стабильной при давлениях, характерных для земного ядра, чем фаза  $Pnma$ , предсказанная USPEX (см. табл. 1), и энергетически проигрывает последней 0,59 эВ/атом при  $p = 300$  ГПа и 0,75 эВ/атом при  $p = 400$  ГПа. Структуры с симметрией  $P2_1/m$  и  $I4/m$   $\text{Fe}_4\text{C}$  (см. табл. 1), предсказанные USPEX, являются более энергетически выгодными при давлениях 300 и 400 ГПа (на 1,5–1,7 эВ/атом), чем экспериментально известная фаза  $P-43m$  с пятью атомами в элементарной ячейке. Стабильность фазы  $Pnma$   $\text{Fe}_2\text{C}$  согласуется с результатами Вирасингхе и др. [30].

$\text{Fe}_7\text{C}_3$  уникален среди карбидов, рассматриваемых в данной статье, поскольку его самая устойчивая структура при  $p = 1$  атм (пространственная группа  $P6_3mc$ ) (см. табл. 1) остаётся наиболее устойчивой и при давлениях внутреннего ядра Земли. Алгоритм USPEX, в отличие от метода случайной выборки [30], успешно предсказал эту структуру, являющуюся более стабильной, чем другая фаза  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  (с пространственной группой  $Pnma$  и 40 атомами в элементарной ячейке), наблюдаемая в экспериментах при  $p = 1$  атм.

Мы не располагаем экспериментальными данными о других карбидах железа ( $\text{FeC}$ ,  $\text{FeC}_2$ ,  $\text{FeC}_3$ ,  $\text{FeC}_4$ ). Ни один из этих составов не является стабильным — в диапазоне интересующих нас давлений они разлагаются на элементы и/или на С и  $\text{Fe}_2\text{C}$ . В некоторых случаях, например для  $\text{FeC}_4$ , в предсказанной структуре с минимальной энталпийей мы получили фазовое разделение на слои железа и алмаза в пределах одной моделируемой ячейки.

Итак, используя алгоритм USPEX, мы нашли новые структуры с минимальной энталпийей для  $\text{Fe}_4\text{C}$  ( $P2_1/m$  и  $I4/m$ ),  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $I-4$  и  $C2/m$ ) и  $\text{Fe}_2\text{C}$  ( $Pnma$ ) при давлениях внутреннего ядра (см. рис. 3). Эти структуры крайне интересны с кристаллохимической точки зрения — атомы углерода в них имеют координационные числа 8 и 9. В структуре  $\text{Fe}_4\text{C}$ - $P2_1/m$  атомы железа и углерода расположены послойно, в целом структура может быть описана как гексагональная плотнейшая упаковка атомов железа, сильно искажённая внедрением атомов углерода, а структура  $\text{Fe}_4\text{C}$ - $I4/m$  может быть получена из объёмноцентрированной кубической (body-centered cubic, bcc) структуры. Некоторое химическое расслоение можно увидеть и в структуре  $\text{Fe}_3\text{C}$ - $C2/m$ , в то время как в  $\text{Fe}_3\text{C}$ - $I-4$  можно выделить отчётливые тетрагональные каналы. Фаза  $\text{Fe}_2\text{C}$ - $Pnma$ , которая была предсказана нами как стабильный карбид железа в условиях давлений внутреннего ядра, не характеризуется каким-либо послойным расположением атомов, а углерод в этой структуре находится в центрах 8-вершинных полизэдротов.

Из результатов проведённых нами расчётов ясно, что, вопреки распространённому мнению,  $\text{Fe}_3\text{C}$  не является стабильным карбидом в условиях земного ядра. На рисунке 2а приведены энталпии образования всех изученных составов Fe—С. Исходя из построения выпуклой оболочки (рис. 2а), можно заключить, что:

при давлении 100 ГПа стабильны  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  
при давлении 200 ГПа стабильны  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  
при давлении 300 и 400 ГПа стабилен только  $\text{Fe}_2\text{C}$ .

Эти результаты ясно показывают, что необходимо отказаться от традиционного мнения, что  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  стабильны при давлениях внутреннего ядра Земли.

#### 4. Структура и состав гидридов железа, стабильных при сверхвысоких давлениях

Как и авторы предыдущих исследований (например, [33]), мы обнаружили, что  $\text{FeH}$  стабилен при давлении внутреннего ядра, кроме того, при достаточно высокой летучести водорода стабильны также фазы  $\text{FeH}_3$  и  $\text{FeH}_4$ , а фазы  $\text{Fe}_x\text{H}$  ( $x > 1$ ), такие как  $\text{Fe}_4\text{H}$ , лишь ненамного менее стабильны, чем изохимическая смесь Fe и  $\text{FeH}$ . Кристаллохимические особенности фаз с соотношениями Fe/H больше и меньше единицы принципиально отличаются друг от друга. Ниже обсуждаются случаи обоих соотношений, хотя в качестве вероятных фаз

внутреннего ядра можно рассматривать только фазы с соотношением  $\text{Fe}/\text{H} > 1$ .

В структурах  $\text{Fe}_x\text{H}$  с  $x \geq 1$  и самыми низкими значениями энталпии атомы Fe образуют плотноупакованные подрешётки (fcc в  $\text{FeH}$  и hcp в  $\text{Fe}_4\text{H}$ ), в которых атомы H заполняют октаэдрические пустоты. Стабильность при давлениях внутреннего ядра структуры  $\text{FeH}$  типа галита с fcc-упаковкой атомов Fe согласуется с результатами предыдущих теоретических исследований [38]. Можно ожидать, что водород будет стабилизировать плотноупакованную структуру железа в земном ядре.

Предсказанные метастабильные структуры позволяют сделать некоторые выводы об энергетических характеристиках H–H-взаимодействия и эффекте частичного внедрения водорода в структуру железа. В качестве примера рассмотрим  $\text{Fe}_4\text{H}$ , структура которого с минимальной энталпийей имеет пространственную группу  $P-3m1$ , атомы железа образуют hcp-структурную, а водород заполняет четверть октаэдрических пустот (рис. 5а). Существует множество альтернативных и немного уступающих по стабильности способов заполнения четверти октаэдрических пустот плотноупакованных структур — некоторые из них показаны на рис. 5. В основе наиболее стабильных структур такого состава лежит hcp-структура железа (энталпия для других типов упаковки выше более чем на 20 мэВ/атом). В hcp-структуре из атомов Fe атомы H стремятся к послойному распределению, из чего следует, что добавление небольшого количества водорода в подрешётку железа сильно увеличит анизотропию плотноупакованной структуры. В структурах проявляется тенденция уменьшения H–H-контактов через грани H-центрированных октаэдров — структуры с максимальным числом таких контактов (рис. 5в) являются нестабильными, их энталпия больше энталпии основного состояния на  $\sim 20$  мэВ/атом, тогда как энталпия структур, в которых такие контакты отсутствуют (рис. 5б), превышает энталпию основного состояния не более чем на 8 мэВ/атом.

Для  $\text{Fe}_x\text{H}$  при  $x < 1$  термодинамически устойчивыми при рассматриваемых давлениях являются  $\text{FeH}_3$  и  $\text{FeH}_4$ , которые представляют значительный интерес с точки зрения кристаллохимии. Их структуры построены по совершенно иному принципу. При давлении 300 ГПа стабильная фаза  $\text{FeH}_3$  относится к структурному типу  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (пространственная группа  $Pm3m$ ) (рис. 6б), а при  $p = 400$  ГПа — к структурному типу  $\text{Cr}_3\text{Si}$  (также известному как A15-тип, пространственная группа  $Pm3n$ )

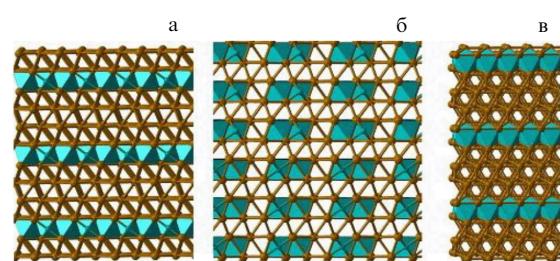


Рис. 5. (См. в цвете на [www.ufn.ru/](http://www.ufn.ru/).) Структуры  $\text{Fe}_4\text{H}$ : (а) структура  $P-3m1$  с минимальной энталпийей, (б, в) менее энергетически выгодные структуры  $\text{Fe}_4\text{H}$  с различным расположением атомов H в hcp-подрешётке из атомов Fe. Позициям атомов H отвечают бирюзовые октаэдры, атомы Fe изображены коричневыми шарами.

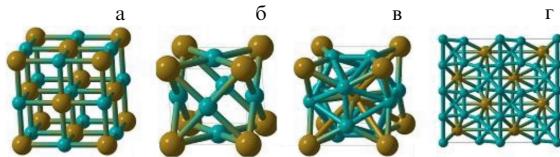


Рис. 6. Структуры стабильных высокобарных гидридов: (а) FeH со структурным типом галита; фазы  $Pm\bar{3}m$  (б) и  $Pm\bar{3}n$  (в)  $FeH_3$ ; (г) фаза  $P2_1/m$   $FeH_4$ .

(рис. 6в). Структура  $Cu_3Au$ -типа представляет собой fcc-сверхструктур, в которой каждый атом окружён 12 соседями. Наличие такого структурного типа у  $FeH_3$  предполагает сопоставимые размеры атомов H и Fe (в отличие от  $FeH$  и  $Fe_xH$  с  $x > 1$ , в которых малые размеры атомов H позволяли им заполнять октаэдрические пустоты в плотноупакованной подрешётке из атомов Fe). Структурный  $Cr_3Si$ -тип свойствен многим сверхпроводникам (таким как  $Nb_3Sn$  и  $Nb_3Ge$ , которые имели рекордно высокие температуры  $T_c$  сверхпроводящего перехода до открытия купратных сверхпроводников). В этой структуре трудно однозначно приписать атомам координационные числа, но в любом случае для атомов Fe и H они будут одинаковы. Интересной особенностью данного структурного типа является наличие икосаэдров  $FeH_{12}$ . Наименьшее H–H-расстояние в этой структуре при давлении 400 ГПа составляет 1,35 Å.

Стабильность фазы  $FeH_4$  при давлениях выше ~180 ГПа является, безусловно, неожиданной и вызывает очевидный вопрос: может ли железо в этой структуре находиться в четырёхвалентном, необычном для него, состоянии? Предсказанная USPEX-вычислениями при давлениях 300 ГПа и 400 ГПа стабильная структура  $FeH_4$  (рис. 6г), которая имеет сложную низкосимметричную структуру (пространственная группа  $P2_1/m$ ), принадлежит новому структурному типу. В ней имеется большое число H–H-связей, длина самой короткой из которых (при  $p = 400$  ГПа) составляет 1,16 Å.

Для того чтобы определить валентное состояние атомов Fe в структуре  $FeH_4$  и получить более глубокое понимание химической связи в вышеописанных металлических фазах  $FeH_3$  и  $FeH_4$ , мы использовали метод валентных связей Брауна [61], основная формула которого имеет вид

$$n = \exp \frac{R_0 - R}{b}, \quad (1)$$

где  $n$  — валентность связи,  $R$  — её длина,  $b$  — константа (обычно принимается  $b = 0,37$  Å),  $R_0$  — межатомное расстояние для  $n = 1$  (зависящее от давления). Валентность атома определяется суммой валентностей связей. Чтобы применить уравнение (1) для оценки валентности Fe, мы сначала определили значение  $R_0$  для структуры  $FeH$ , валентности атомов в которой известны. При давлении 300 ГПа (400 ГПа) были получены значения  $R_0 = 1,32$  (1,27) Å для связи Fe–Fe, 0,92 (0,89) Å для связи Fe–H и 0,51 (0,50) Å для H–H. Значения для связей Fe–Fe и Fe–H были получены напрямую, а значение для H–H-связи было выведено из них, поэтому оно является менее точным.

Рассчитанная по уравнению (1) суммарная валентность связей на атомах Fe в  $FeH_3$  составляет 2,6 при  $p = 300$  ГПа и 2,7 при  $p = 400$  ГПа, что отвечает ожидаемой валентности 3. Для  $FeH_4$  при  $p = 400$  ГПа было

получено значение 2,7, также соответствующее трёхвалентному железу, — это предсказание можно проверить экспериментально с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Результаты расчёта валентностей связи также объясняют, почему железо в структуре  $FeH_4$  является трёхвалентным (а не четырёхвалентным, как могло бы следовать из химической формулы): большое число H–H-связей частично удовлетворяет потребность водорода в электронах, тем самым уменьшая число электронов, которые необходимо получить водороду от атомов железа. Несколько округляя полученные цифры, половина валентности водорода удовлетворяется за счёт связей H–H, и чтобы удовлетворить валентности четырёх атомов H, необходимы только два электрона атома Fe (вместо четырёх). Каждый атом Fe отдаёт два валентных электрона для связи Fe–H и один электрон для связи Fe–Fe, таким образом, полная валентность атома Fe равна трём.

Существование стабильных гидридов, содержащих больше атомов водорода, чем следует из наивного представления о химических валентностях, было предсказано, например, в системе Li–H при высоких давлениях [62], где стабильными должны быть такие экзотические фазы, как  $LiH_2$ ,  $LiH_6$  и  $LiH_8$ , в которых, как и в структуре  $FeH_4$ , имеются связи H–H. Даже в гидридах с "нормальной" стехиometрией, таких как  $GeH_4$  [63] и  $SnH_4$  [64], высокое давление способствует образованию H–H-связей, что должно сопровождаться уменьшением валентности металла (в работе [50] установлено, что в области высоких давлений в структуре  $SnH_4$ -Стст олово является не четырёхвалентным, а двухвалентным).

## 5. Какое содержание углерода и водорода необходимо для объяснения плотности внутреннего ядра?

Для того чтобы C и H можно было рассматривать как основные лёгкие элементы ядра, должны выполняться следующие условия: 1) содержание лёгких элементов, необходимых для воспроизведения действительной плотности ядра при ожидаемых температурах (5000–6000 K [65]), не должно быть недопустимо большим (по грубым оценкам, не более ~20 мол. %); 2) это содержание не должно сильно или немонотонно изменяться с глубиной; 3) значение средней атомной массы  $\bar{M}$  должно быть близко к значению 49, определённому из закона Бёрча [5]. Как показано ниже, углерод удовлетворяет всем этим необходимым условиям, что позволяет рассматривать его в качестве лёгкого элемента, вероятно, входящего в состав ядра Земли в значительных количествах. Водород удовлетворяет условиям 1 и 2, но не условию 3.

Наша процедура выглядит следующим образом. Мы исходим из того, что абсолютные плотности, полученные теоретически, всегда характеризуются наличием небольших, но не пренебрежимо малых, систематических ошибок. В то же время для чистого hcp-Fe [66] известно точное  $P$ - $V$ - $T$ -уравнение состояния, базирующееся на экспериментальных данных. Поэтому мы основывались на плотности чистого железа, даваемой этим уравнением состояния, и учитывали эффект влияния состава на плотность в линейном приближении по теоретической разнице между плотностями hcp-Fe и стабильных карбидов ( $Fe_2C$ ) и гидридов ( $FeH$ ) при

**Таблица 2.** Рассчитанные параметры уравнения состояния Бёрча–Мурнагана третьего порядка для немагнитных высокобарных фаз систем Fe–C и Fe–H. Теоретические параметры приведены для изотермы  $T = 0$  без учёта нулевых колебаний, в скобках даны экспериментальные данные [67] для алмаза

Фаза	$V_0$ , $\text{Å}^3/\text{атом}$	$K_0$ , ГПа	$K'_0$
hcp-Fe	10,15	305,7	4,3
Fe <sub>3</sub> C-цементит	8,88	326,1	4,31
$C2/m$ -Fe <sub>3</sub> C	8,97	283,2	4,56
$I\bar{4}$ -Fe <sub>3</sub> C	8,78	333,6	4,34
Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	8,68	317,6	4,37
Fe <sub>2</sub> C	8,44	333,9	4,23
Алмаз	5,71 (5,68)	431,8 (446)	3,62 (3)
fcc-FeH	6,11	270,8	4,25

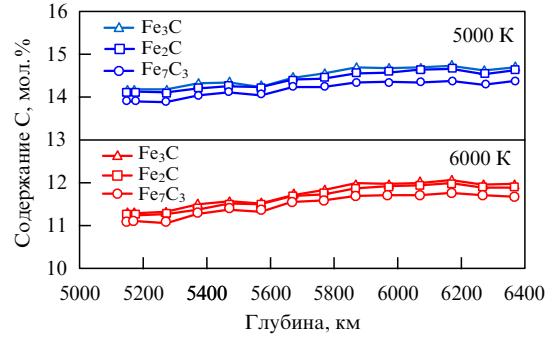
температуре  $T = 0$  и давлениях ядра. Параметры теоретических уравнений состояния, приведённые в табл. 2, близки к результатам предшествующих теоретических исследований [20, 29, 70]. (Сопоставление результатов теоретических и экспериментальных уравнений состояния проведено также на рис. 1.)

Молярные концентрации лёгких элементов, присутствие которых во внутреннем ядре необходимо для объяснения его плотности, были определены посредством согласования наблюдаемой плотности внутреннего ядра с плотностью смеси hcp-Fe и стабильных карбидов/гидридов. Полученные значения, которые соответствуют необходимой концентрации в случае, когда С или Н являются единственными лёгкими элементами, дают верхний предел возможной концентрации каждого из элементов, если в ядре присутствует несколько лёгких элементов. Например, молярная концентрация углерода при рассмотрении смеси Fe–Fe<sub>2</sub>C может быть определена как концентрация, при которой плотность смеси совпадает с наблюдаемой плотностью внутреннего ядра:

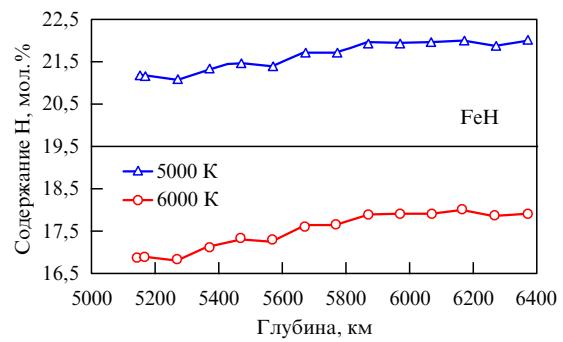
$$\rho_{\text{IC}} = \rho_{\text{Fe}}^T + \frac{\partial \rho}{\partial x} x \Rightarrow \rho_{\text{IC}} - \rho_{\text{Fe}}^T = \frac{\rho_{\text{Fe}_2\text{C}}^0 - \rho_{\text{Fe}}^0}{0,33} x, \quad (2)$$

где  $\rho_{\text{IC}}$  — плотность внутреннего ядра на заданной глубине, определённая с помощью модели PREM (Preliminary Reference Earth Model) [68],  $\rho_{\text{Fe}}^T$  — плотность чистого железа при температуре  $T$  [66],  $\rho_{\text{Fe}}^0$  и  $\rho_{\text{Fe}_2\text{C}}^0$  — рассчитанные плотности Fe и Fe<sub>2</sub>C при  $T = 0$ . Число 0,33 в правой части уравнения (2) отвечает мольной доле углерода в Fe<sub>2</sub>C. Суть уравнения (2) состоит в том, что оно позволяет вычислить  $P$ - $V$ - $T$ -уравнение состояния для сплава Fe–C(H) из хорошо известного  $P$ - $V$ - $T$ -уравнения для чистого железа [66], используя теоретические (при  $T = 0$ ) производные плотности по составу. Этот приём позволяет решить хорошо известную проблему: расчёты по теории функционала плотности имеют систематические ошибки, эквивалентные сдвигу абсолютных уравнений состояния на несколько ГПа [69], что делает невозможным прямое сравнение решений теоретических уравнений состояния с сейсмическими данными. В то же время разность объёмов (или плотности), обусловленная, например, изменением состава или температуры, воспроизводится, как правило, весьма точно благодаря взаимному сокращению ошибок, поэтому уравнение (2) даёт надёжные оценки.

Рассчитанные концентрации углерода (для изотерм 5000 К и 6000 К) являются вполне разумными: 11–15 мол.% (2,6–3,7 вес.%) С, и, кроме того, не дают больших вариаций состава внутреннего ядра с изменением глубины. Полученное содержание углерода соот-



**Рис. 7.** Зависимость молярной концентрации углерода, вычисленная по уравнению (2), от глубины во внутреннем ядре. Результаты для углеродосодержащих фаз Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>C приведены для изотерм 5000 и 6000 К.



**Рис. 8.** Зависимость молярной концентрации водорода, вычисленная по уравнению, аналогичному (2), от глубины во внутреннем ядре. Результаты приведены для изотерм 5000 и 6000 К.

ветствует его концентрации в углистых хондритах CI. Кроме того, значение  $\bar{M}$  в диапазоне 49,3–51,0 очень близко к желаемому значению 49 [5]. Всё это указывает на то, что во внутреннем ядре с большой вероятностью может присутствовать значительное количество углерода. Заметим, что эти оценки содержания углерода не очень чувствительны к выбору реперной карбидной фазы: на рис. 7 приведены результаты аналогичных расчётов для Fe<sub>3</sub>C или Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> вместо Fe<sub>2</sub>C. Представленные в настоящей статье результаты сопоставимы с недавними оценками, проведёнными на основе уравнений состояния Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>: 3,2 вес.% [28], 1,5 вес.% [29], 3,7 вес.% (Пракапенко, частное сообщение).

Проведённые аналогичным образом оценки содержания водорода представлены на рис. 8. Полученные концентрации находятся в диапазоне 17–22 мол.% (0,4–0,5 вес.%) для FeH (и 24–32 мол.% для Fe<sub>4</sub>H), они значительно выше, чем недавние оценки Нарыгиной и др. (0,08–0,16 вес.%) [46], но сопоставимы с результатом Хирао и др. (0,12–0,48 вес.%) [37]. Тем не менее содержание водорода 17–22 мол.% является слишком большим, чтобы быть реалистичным, особенно с учётом плохого согласования средней атомной массы  $\bar{M}$  43,8–46,5 со значением 49, рассчитанным из закона Бёрча. Хотя нельзя исключить наличия значительных количеств водорода во внутреннем ядре Земли, водород не может являться доминирующим лёгким элементом ядра.

На первый взгляд кажется удивительным, что для воспроизведения наблюдалого дефицита плотности

ядра требуется большее количество водорода, чем более тяжёлого углерода. Но при детальном рассмотрении кристаллохимии карбидов и гидридов в условиях сверхвысоких давлений ситуация проясняется. Атомы C, которые намного крупнее атомов H, могут сильно изменять плотноупакованную подрешётку железа, занимая в ней большие пустоты с координационными числами 8 и 9, что оказывает сильное влияние на плотность — углерод разрушает плотнейшую упаковку атомов Fe и значительно увеличивает объём элементарной ячейки. Между тем меньшие атомы H легко размещаются в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки железа (в процессе поиска стабильных структур нами были также обнаружены метастабильные фазы, в которых водород занимает ещё меньшие пустоты). Присутствие водорода не разрушает упаковки атомов Fe и оказывает лишь незначительное влияние на объём элементарной ячейки. Его влияние на плотность примерно в два раза меньше, чем у углерода.

## 6. Заключение

Проблема химического состава внутреннего ядра Земли занимает умы учёных на протяжении нескольких десятилетий, и последние годы отмечены возросшим интересом к углероду и водороду как возможным лёгким элементам, входящим в состав железистого ядра. Результаты, полученные различными исследователями, сильно отличаются друг от друга вследствие большого числа использованных допущений и приближений. С применением современных первопринципиальных расчётов и нового эволюционного метода предсказания кристаллических структур получено новое понимание систем Fe–C и Fe–H в условиях давлений внутреннего ядра Земли.

Показано, что эволюционный алгоритм USPEX является более надёжным для поиска стабильных структур, чем метод случайной выборки. Для обеих систем, Fe–C и Fe–H, с использованием USPEX были предсказаны новые, неизвестные ранее, стабильные фазы. Кристаллохимически (хотя и не минералогически) является важной и неожиданной тенденция к дестабилизации  $\text{FeH}_2$  и стабилизации  $\text{FeH}_4$  под давлением. Стабильность высших гидридов железа, которая не исследовалась в настоящей работе, безусловно, заслуживает отдельного изучения. Кристаллические структуры карбидов и гидридов железа принципиально отличаются друг от друга: атомы C нарушают плотноупакованную структуру, занимая в ней более крупные пустоты, и оказывают сильное влияние на плотность, тогда как атомы H, локализованные в междуузлиях плотноупакованной подрешётки атомов Fe, лишь незначительно влияют на плотность.

Таким образом, чтобы получить плотность, соответствующую наблюдаемой плотности внутреннего ядра, потребуется очень большое, нереалистичное, содержание водорода. Углерод, по крайней мере с точки зрения плотности внутреннего ядра, достоин рассмотрения в качестве доминирующего лёгкого элемента внутреннего ядра (с концентрацией 11–15 мол. %). Гипотеза о наличии значительного количества углерода в земном ядре, которая согласуется с геохимическими данными и сведениями о составе метеоритного вещества, представляется вполне логичной и, возможно, даже неизбежной. Если углерод и водород не могут одновременно присутство-

вать в ядре, согласно предположению, недавно высказанному в [46], то присутствие водорода может быть исключено с большой вероятностью — но прежде сами выводы [46] необходимо подвергнуть детальной оценке. Дополнительные ограничения накладываются также данными о плотности жидкого внешнего ядра и скорости продольных сейсмических волн в нём, а также скоростях сейсмических волн во внутреннем ядре и химическом равновесии на границе внешнего и внутреннего ядер [71]. Необходимым следующим шагом является систематический, основанный на предсказании кристаллических структур анализ возможного наличия в ядре других лёгких элементов (S, Si, O) и их влияния на свойства вещества земного ядра. Результаты исследования системы Fe–Si уже опубликованы [72], а изучение систем Fe–O и Fe–S проводится нами в настоящее время.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального научного фонда США (грант EAR-1114313) и DARPA (грант N66001-10-1-4037). Расчёты проводились на суперкомпьютерном комплексе Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (СКИФ МГУ), в Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН и на кластере CFN (Брукхейвенская национальная лаборатория), который поддерживается Министерством энергетики США (Управление фундаментальных наук об энергии) (контракт DE-AC02-98CH10086).

## Список литературы

1. Birch F *J. Geophys. Res.* **69** 4377 (1964)
2. Stevenson D J *Science* **214** 611 (1981)
3. Jeanloz R *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **18** 357 (1990)
4. Birch F *J. Geophys. Res.* **57** 227 (1952)
5. Poirier J-P *Introduction to the Physics of the Earth's Interior* 2nd ed. (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000)
6. Buchwald V F *Handbook of Iron Meteorites, Their History, Distribution, Composition, and Structure* Vol. 1 (Berkeley, Calif.: Univ. of California Press, 1975)
7. Jephcoat A, Olson P *Nature* **325** 332 (1987)
8. Poirier J-P *Phys. Earth Planet. Int.* **85** 319 (1994)
9. Wood B J *Earth Planet. Sci. Lett.* **117** 593 (1993)
10. Tingle T N *Chem. Geol.* **147** 3 (1998)
11. Hirayama Y, Fujii T, Kurita K *Geophys. Res. Lett.* **20** 2095 (1993)
12. McDonough W F, in *Treatise on Geochemistry* Vol. 2 (Ed. R W Carlson) (Amsterdam: Elsevier, 2003) p. 547
13. Hillgren V J, Gessmann C K, Li J, in *Origin of the Earth and Moon* (Eds R M Canup, K Righter) (Tucson: Univ. of Arizona Press, 2000) p. 245
14. Anisichkin V F *Combust. Explosion Shock Waves* **36** 516 (2000)
15. Huang L et al. *Geophys. Res. Lett.* **32** L21314 (2005)
16. Oganov A R et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273** 38 (2008)
17. Tateno S et al. *Science* **330** 359 (2010)
18. Li J et al. *Phys. Chem. Minerals* **29** 166 (2002)
19. Scott H, Williams Q, Knittle E *Geophys. Res. Lett.* **28** 1875 (2001)
20. Vocadlo L et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **203** 567 (2002)
21. Lin J-F et al. *Phys. Rev. B* **70** 212405 (2004)
22. Sata N et al. *J. Geophys. Res.* **115** B09204 (2010)
23. Nakajima Y et al. *Phys. Earth Planet. Inter.* **174** 202 (2009)
24. Fiquet G et al. *Phys. Earth Planet. Inter.* **172** 125 (2009)
25. Gao L et al. *Geophys. Res. Lett.* **35** L17306 (2008)
26. Rouquette J et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 121912 (2008)
27. Lord O T et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **284** 157 (2009)
28. Nakajima Y et al. *Am. Mineral.* **96** 1158 (2011)
29. Mookherjee M et al. *J. Geophys. Res.* **116** B04201 (2011)

30. Weerasinghe G L, Needs R J, Pickard C *J Phys. Rev. B* **84** 174110 (2011)
31. Freeman C M et al. *J. Mater. Chem.* **3** 531 (1993)
32. Fukai Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** L318 (1982)
33. Badding J V, Mao H K, Hemley R J, in *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences* (Geophysical Monograph Ser., Vol. 67, Eds Y Syono, M H Manghnani) (Washington, DC: Terra Sci. Publ. Co./American Geophysical Union, 1992) p. 363
34. Badding J V, Hemley R J, Mao H K *Science* **253** 421 (1991)
35. Yamakata M et al. *Proc. Jpn. Acad. B* **68** 172 (1992)
36. Fukai Y, Yamakata M, Yagi T Z. *Phys. Chem. N.F.* **179** 119 (1993)
37. Hirao N et al. *Geophys. Res. Lett.* **31** L06616 (2004)
38. Isaev E I et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 9168 (2007)
39. Skorodumova N V, Ahuja R, Johansson B *Geophys. Res. Lett.* **31** L08601 (2004)
40. Fukai Y *Nature* **308** 174 (1984)
41. Mao W L et al. *Geophys. Res. Lett.* **31** L15618 (2004)
42. Elsässer C et al. *J. Phys. Condens. Matter* **10** 5113 (1998)
43. Stevenson D J *Nature* **268** 130 (1977)
44. Yagi T, Hishinuma T *Geophys. Res. Lett.* **22** 1933 (1995)
45. Okuchi T *Science* **278** 1781 (1997)
46. Narayan O et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **307** 409 (2011)
47. Oganov A R, Glass C W *J. Chem. Phys.* **124** 244704 (2006)
48. Glass C W, Oganov A R, Hansen N *Comput. Phys. Commun.* **175** 713 (2006)
49. Lyakhov A O, Oganov A R, Valle M *Comput. Phys. Commun.* **181** 1623 (2010)
50. Oganov A R, Lyakhov A O, Valle M *Acct. Chem. Res.* **44** 227 (2011)
51. Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
52. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
53. Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996)
54. Hemley R J, Mao H K *Int. Geol. Rev.* **43** 1 (2001)
55. Ma Y et al. *Phys. Earth Planet. Inter.* **143–144** 455 (2004)
56. Pickard C J, Needs R J *Nature Phys.* **3** 473 (2007)
57. Blöchl P E *Phys. Rev. B* **50** 17953 (1994)
58. Kresse G, Joubert D *Phys. Rev. B* **59** 1758 (1999)
59. Kresse G, Furthmüller J *Phys. Rev. B* **54** 11169 (1996)
60. Methfessel M, Paxton A T *Phys. Rev. B* **40** 3616 (1989)
61. Brown I D *Acta Cryst. B* **48** 553 (1992)
62. Zurek E et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 17640 (2009)
63. Gao G et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 107002 (2008)
64. Gao G et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107** 1317 (2010)
65. Alfè D et al. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **360** 1227 (2002)
66. Dewaele A et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 215504 (2006)
67. Occelli F, Loubeire P, LeToullec R *Nature Mater.* **2** 151 (2003)
68. Dziewonski A M, Anderson D L *Phys. Earth Planet. Inter.* **25** 297 (1981)
69. Oganov A R, Brodholt J P, Price G D *Earth Planet. Sci. Lett.* **184** 555 (2001)
70. Alfè D, Kresse G, Gillan M J *Phys. Rev. B* **61** 132 (2000)
71. Alfè D, Gillan M J, Price G D *Earth Planet. Sci. Lett.* **195** 91 (2002)
72. Zhang F, Oganov A R *Geophys. Res. Lett.* **37** L02305 (2010)

## Fe – C and Fe – H systems at pressures of the Earth's inner core

**Z.G. Bazhanova**

Research Computer Center, M.V. Lomonosov Moscow State University,  
Leninskie gory 1, str. 4, 119991 Moscow, Russian Federation  
Tel. + 7 (495) 939 54 31. Fax + 7 (495) 938 21 36. E-mail: bazhanov@srcc.msu.ru

**A.R. Oganov**

Department of Geosciences and Department of Physics and Astronomy, Stony Brook University,  
Stony Brook NY 11794-2100, USA  
Tel. + 1 (631) 632 14 29. Fax + 1 (631) 632 82 40. E-mail: artem.oganov@sunysb.edu;  
Geology Department, M.V. Lomonosov Moscow State University,  
Leninskie gory, 119991 Moscow, Russian Federation

**O. Gianola**

Department of Earth Sciences, Institut für Geochemie und Petrologie,  
ETH Zürich, Clausiusstrasse 25, 8092 Zürich, Switzerland  
E-mail: omar.gianola@erdw.ethz.ch

The solid inner core of the Earth is predominantly composed of iron alloyed with several percent Ni and some lighter elements, Si, S, O, H, and C being the prime candidates. To establish the chemical composition of the inner core it is necessary to find the range of compositions that can explain its observed characteristics. Recently, there have been a growing number of papers investigating C and H as possible light elements in the core, but the results are contradictory. Here, using *ab initio* simulations, we study the Fe – C and Fe – H systems at inner core pressures (330–364 GPa). Using the evolutionary structure prediction algorithm USPEX, we have determined the lowest-enthalpy structures of possible carbides (FeC, Fe<sub>2</sub>C, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>4</sub>C, FeC<sub>2</sub>, FeC<sub>3</sub>, FeC<sub>4</sub>, and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>) and hydrides (Fe<sub>4</sub>H, Fe<sub>3</sub>H, Fe<sub>2</sub>H, FeH, FeH<sub>2</sub>, FeH<sub>3</sub>, FeH<sub>4</sub>) and have found that Fe<sub>2</sub>C (space group *Pnma*) is the most stable iron carbide at pressures of the inner core, while FeH, FeH<sub>3</sub>, and FeH<sub>4</sub> are stable iron hydrides at these conditions. For Fe<sub>3</sub>C, the cementite structure (space group *Pnma*) and the *Cmcm* structure recently found by random sampling are less stable than the *I-4* and *C2/m* structures found here. We have found that FeH<sub>3</sub> and FeH<sub>4</sub> adopt chemically interesting thermodynamically stable structures, in both compounds containing trivalent iron. We find that the density of the inner core can be matched with a reasonable concentration of carbon, 11–15 mol.% (2.6–3.7 wt.%) at relevant pressures and temperatures. This concentration matches that in CI carbonaceous chondrites and corresponds to the average atomic mass in the range 49.3–51.0, in close agreement with inferences from the Birch's law for the inner core. Similarly made estimates for the maximum hydrogen content are unrealistically high, 17–22 mol.% (0.4–0.5 wt.%), which corresponds to the average atomic mass in the range 43.8–46.5. We conclude that carbon is a better candidate light alloying element than hydrogen.

PACS numbers: 61.50.Ah, 61.50.Ks, 61.50.Nw, 61.66.Fn, 64.30.-t, 91.60.Fe

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201205c.0521

Bibliography — 72 references

Received 13 December 2011, revised 22 February 2012

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **182** (5) 521–530 (2012)

*Physics – Uspekhi* **55** (5) (2012)