

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.15.Rf, 71.20.Be, 75.10.Lp, 75.30.Cr, 91.35.Lj, 91.67.Gb

Магнитное строение и упругие свойства гидрогенизированного пермаллоя при давлениях ядра Земли. Интерпретация эксперимента

А. Е. Красовский

*Институт магнетизма НАН и МОН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36^б,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Посредством спин-поляризованных расчетов электронной структуры из первых принципов изучены электронная структура и магнитные свойства кристаллографически упорядоченного гидрогенизированного пермаллоя при экстремальных давлениях ядра Земли. Как в высоком, так и в низком пределе концентрации водорода эти упорядоченные твердые растворы сохраняют явное ферромагнитное упорядочение вплоть до полуторакратного объемного сжатия, по меньшей мере, при нулевой температуре, хотя с увеличением концентрации H происходит падение намагниченности во всем интервале давлений. Упругие характеристики этих интерметаллидов изучаются с целью сопоставления расчетных значений скоростей звуковых волн со значениями наблюдаемых скоростей сейсмических волн, распространяющихся через внутреннее ядро. Предпринята попытка оценить температуры плавления таких соединений при экстремальных давлениях.

За допомогою спин-поляризованих розрахунків електронної структури з перших принципів вивчено електронну структуру і магнетні властивості кристаллографічно впорядкованого гідрогенізованого пермаллою за екстремальних тисків ядра Землі. Як у високій, так і в низькій границі концентрації водню ці впорядковані тверді розчини зберігають явне феромагнетне впорядкування аж до півторакратного об'ємного стиску, щонайменше, за нульової температури, хоча зі збільшенням концентрації H відбувається падіння намагнетованості у всьому інтервалі тисків. Пружні характеристики цих інтерметалідів вивчаються з метою зіставлення розрахункових значень швидкостей звукових хвиль зі значеннями спостережуваних швидкостей сейсмічних хвиль, що поширюються через внутрішнє ядро. Зроблено спробу оцінити температури топлення таких сполук за екстремальних тисків.

Electronic structure and magnetic properties of the crystallographically ordered hydrogenized permalloy at extreme pressures of the Earth's core are

studied by *ab initio* spin-polarized calculations. Both in high and low hydrogen-concentration limits, these ordered solid solutions keep pronounced ferromagnetic alignment up to sesquifold volume compression, at least, at zero temperature, although, with increasing H concentration, the magnetization decreases in a whole pressure range. The elastic characteristics of these intermetallics are studied with the goal to compare the values of calculated velocities of sound waves with the values of observed velocities of seismic waves propagating through the inner core. An attempt is made to estimate the melting temperatures of such compounds at the extreme pressures.

Ключевые слова: пермаллой, насыщение водородом, высокие давления, внутреннее ядро Земли, скорость сейсмических волн.

(Получено 7 июня 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема существования магнетизма при экстремальных давлениях имеет как чисто теоретический интерес, так и практическое значение. При экстремальных давлениях многие химические элементы ведут себя по-иному, чем при обычных условиях. Под давлением изменяются кулоновское и обменное взаимодействия, что приводит к изменениям в ширинах энергетических зон, распределении запрещенных зон, числа заполнения и т.п., что приводит к новым физическим свойствам кристаллов. Хорошо известно, что в конденсированном состоянии с более тесным расположением атомов их внешние электронные оболочки деформируются по сравнению с изолированными атомами. Когда твердое тело сжимается под давлением, ожидается, что *d*-зоны расширяются благодаря возрастающему перекрытию соседних атомных орбиталей, что, в свою очередь, приводит к уменьшению плотности состояний (DOS) на уровне Ферми. Согласно модели Стонера для ферромагнетизма, в таком случае спиновое упорядочение, возможно, не будет иметь места. Поэтому все еще не разрешен вопрос, будет ли сохраняться локальный магнитный момент на атоме в обычных *3d*-ферромагнетиках (Fe, Co и Ni) при экстремальных давлениях и, если это так, то как межатомный обмен может обеспечить то или иное спиновое упорядочение.

Множество авторов уделяли большое внимание теоретическому исследованию этого вопроса, начиная с 1970-х (см., например, [1]). Эти работы были посвящены большей частью изучению магнитных структур объемноцентрированной кубической (ОЦК), гексагональной плотноупакованной (ГПУ), удвоенной ГПУ и некоторых других фаз железа при различных сжатиях, в том числе и экстремальных [2–7]. Даже для случая высоких давлений были найдены антиферромагнитное, неколлинеарное или спиральное упорядочение для основного состояния плотноупакованных фаз железа. Хотя все

найденные локальные магнитные моменты железа имели более или менее значительную величину, оказалось, что результирующая намагниченность всегда равна нулю.

В этой связи особый интерес представляют исследования, демонстрирующие возможность ненулевой спонтанной намагниченности при экстремальных давлениях, то есть ферро- или ферримагнетизма. Здесь стоит упомянуть работу [8], в которой продемонстрировано существенное постоянство ферромагнетизма в никеле. Было теоретически показано, что уменьшение магнитного момента в никеле под давлением в 1 Мбар составляет всего 13% (при степени сжатия V_0/V около 1,33). Кобальт сохраняет ферромагнетизм вплоть до 105 ГПа [9].

Никель, следующий за железом в периодической системе элементов Менделеева, потенциально важен для свойств ядра Земли, которое, как предполагается, состоит из сплавов с преобладающим содержанием железа и никелем в качестве дополнительного компонента. Кроме того, понимание магнитного поведения гидридов Fe–Ni сплавов при высоких давлениях, возможно, прольет свет на фазовые диаграммы сплавов железа в целом.

Статья организована следующим образом. Раздел 2 представляет геофизическое обоснование присутствия гидрогенизированного пермаллоя во внутреннем ядре Земли. Метод вычисления электронной структуры интерметаллического соединения FeNi_3H_x при условиях внутреннего ядра представлен в Разделе 3. Раздел 4 посвящен электронному строению, магнитным и упругим свойствам исследованных пермаллоев. Результаты сопоставлены с предыдущими расчетами и с доступными экспериментальными данными. Наконец, мы представляем наши выводы.

2. ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Физика планет имеет дело с проблемой химического состава и структуры глубинных внутренних слоев планеты в связи с происхождением магнитного поля планеты. А. Эйнштейн полагал, что объяснение происхождения геомагнитного поля есть одной из пяти наиболее важных неразрешенных проблем в геофизике [10]. До настоящего времени, как химический состав, так и кристаллическая структура внутреннего ядра Земли остаются, по существу, неизвестными. Это обстоятельство было первоначальным импульсом настоящего моделирования свойств внутреннего ядра. Однако настоящее изучение представляет интерес и для материаловедения при экстремальных условиях в целом.

На сегодняшний день считается общепризнанным, что состав ядра Земли подобен составу железоникелевых метеоритов, которые содержат в среднем 90% Fe и 10% Ni. В интервале давлений от 1,5

до 3 Мбар плотность никеля превышает плотность железа примерно на 7% [11]. Это не удивительно, поскольку электронная структура двух близких переходных металлов не должна существенно отличаться при экстремальных давлениях. Поэтому разница в их плотностях должна проистекать от разницы их атомных масс, которая составляет около 5%. Следовательно, некоторые глубинные слои внутреннего ядра, возможно, обогащены никелем, поскольку это минимизирует энергию тяготения; таким образом, вызывается необходимость рассмотрения также сплавов, основанных на никеле. Идея, что твердое ядро, вероятно, имеет значительное содержание никеля, была предложена еще в 1925 г. [12], в предположении его сходства с составом железоникелевых метеоритов и на основе данных по космохимической распространенности этих элементов. Спустя столетия Р. Бретт оценил содержание никеля во внутреннем ядре приблизительно в пределах от 5 до 50% [13]. Здесь же следует отметить, что более экстраординарная модель внутреннего ядра на базе никеля (интерметаллическое соединение Ni_2Si) была предложена в начале 1980-х [14, 15]. В работе [16] представлена новая модель строения внутренних слоев Земли, основанная на мультikomпонентном отвердевании. Эта модель предсказывает, что наиболее глубокая часть внутреннего ядра (вплоть до 870 км от центра Земли) содержит обогащенный никелем ГЦК-сплав $\gamma\text{-Fe-Ni}$. Следующий слой от 870 до 1050 км состоит из смеси двух кристаллов: обогащенной никелем γ -фазы и обедненной никелем δ -фазы (ОЦК) Fe-Ni . Такой подход предоставил возможность объяснить геофизически наблюдаемую анизотропию распространения сейсмических волн через внутреннее ядро.

Что касается кристаллических структур таких сплавов, то заслуживает внимания тот факт, что с увеличением концентрации никеля до определенного значения ГЦК-фаза должна стать устойчивой во внутреннем ядре даже для бездиффузионных превращений. Это значение лежит в интервале между 15 и 25% Ni в зависимости от температуры плавления сплава [17]. Современные экспериментальные данные вплоть до 72 ГПа поддерживают такую тенденцию [18, 19]. Кроме того, чистый никель сохраняет ГЦК-структуру вплоть до очень высоких давлений и вплоть до температуры плавления [9, 20].

Ранее мы предложили гипотезу относительно химического состава и кристаллической структуры внутреннего ядра [21]. Мы предположили, что как минимум один сферический слой внутреннего ядра, возможно, содержит железоникелевый сплав с близким к стехиометрическому химическим составом пермаллоя FeNi_3 в сверхсжатом состоянии. Мы нашли, что такой сплав проявляет чисто зонный ферромагнетизм, который возникает исключительно благодаря строению валентной зоны. Кроме того, первопринципная

теория предсказывает пьезомагнитный эффект в таком упорядоченном сплаве при сверхвысоких давлениях [22], то есть с ростом плотности имеются две критические точки, такие, что самопроизвольное намагничивание исчезает в низшей точке, а затем появляется в высшей критической точке. Это тем более интересно в связи с тем, что согласно современной планетарной физике, соседние с Землей планеты имеют подобные ядра, причем их плотности меньше, и их магнитные поля значительно слабее.

Обратимся к структурному (химическому) упорядочению пермаллоя при экстремальных давлениях. Если атомные радиусы компонентов различаются слабо (как это имеет место для железа и никеля), а ковалентная (пространственно распределенная) составляющая химической связи резко падает благодаря усилению коллективизации валентных электронов, то упорядоченная структура должна обладать наименьшим удельным (или молярным) объемом. Как было показано в обзоре [23], беспорядок замещения в Cu_3Au приводит к большему удельному объему при атмосферном давлении, а именно, упорядоченная фаза оказывается более плотной, чем неупорядоченная. В предположении, что различие между удельными объемами неупорядоченной и упорядоченной фазы не зависит от давления, увеличение упорядочения с давлением должно быть энергетически выгодным. По этой причине, мы рассматривали в [21] только кристаллографически упорядоченные сплавы. Кроме того, этот сплав должен обладать плотноупакованной кристаллической структурой типа Cu_3Au , которая происходит из ГЦК-структуры чистого никеля и сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ с $x > 0,2$ при нормальных условиях, с атомами Fe, занимающими углы элементарной ячейки, а атомами никеля в центрах граней.

Исследования внутреннего ядра посредством сейсмических волн показали, что его плотность несколько ниже (около 4–7%), чем плотность чистого кристаллического железа при соответствующих условиях [24, 25], в связи с чем было предложено, что этот дефицит плотности может быть объяснен наличием некоторых легких элементов в твердом растворе. Водород есть одним из самых перспективных кандидатов из этих легких элементов из-за его наибольшей распространенности в космосе. Множество работ (см., например, [26–29]) было посвящено возможности наличия значительного количества водорода во внутреннем ядре. Однако хорошо известно, что водород с трудом растворяется в никеле и совсем не растворяется в железе при нормальных условиях. Ситуация радикально изменяется при высоких давлениях. Исследования системы Fe–H продемонстрировали, что водород успешно растворяется в железе при высоких давлениях ($\text{H/Fe} = 1$ при давлениях, больших 100 кбар) [30–32]. Поскольку твердый раствор FeH_x быстро разлагается на железо и газ H_2 при декомпрессии до атмосферного давления, то

настолько высокая летучесть водорода должна была бы приводить к его полной потере в процессе аккреции Земли. Следовательно, такой сценарий требует привлечения некоторых дополнительных реалистических механизмов удерживания водорода в течение образования внутреннего ядра, а именно, рассмотрения реакции между железом и водой в прото-Земле [28].

Иная ситуация имеет место для гидрида никеля NiH_x . Никель поглощает заметное количество водорода при намного меньших давлениях, чем железо. При давлениях H_2 свыше 10 кбар водород проникает в матрицу никеля, формируя твердые растворы. Ниже критической точки ($\sim 660 \text{ K}$; $\sim 17 \text{ кбар}$) этот твердый раствор Ni-H распадается с образованием обедненного водородом твердого раствора и нестехиометрической обогащенной водородом β -фазы гидрида, где H занимает октаэдрические междуузлия. А именно, эти две (γ и β) ГЦК-фазы с совершенно различным содержанием водорода пребывают в фазовом равновесии при комнатной температуре в системе Ni-H при не очень высоком давлении водорода [33, 34].

Подобно гидридам железа и никеля, тройные соединения Fe-Ni-H не были обнаружены при нормальных условиях [35, 36]. Барановски [37, 38] показал, что тройные твердые растворы, подобные гидридам никеля, формируются в этой системе вплоть до примерно 25 ат. % Fe при умеренных давлениях (до 30 кбар), так что совсем не удивительно, что в системе Fe-Ni-H граница между γ - и β -фазами исчезает при концентрации железа ниже примерно 26 ат. % [33].

Многие авторы подчеркивали (см., например, [39]), что фазовый переход порядок-беспорядок (по водороду) в случае сплавов FeNi_3H_x происходит при температуре Курнакова (по Fe и Ni) и появление дальнего атомного порядка в этом сплаве приводит к увеличению растворимости водорода. Матысина и др. [40] также пришли к такому же заключению. Поэтому, если мы примем в качестве матрицы для внутреннего ядра упорядоченный сплав FeNi_3 , это облегчит продвижение гипотезы о гидрогенизации такого интерметаллида.

Магнитные свойства гидридов чистых $3d$ -металлов обстоятельно исследовались экспериментально; наиболее впечатляющие результаты и соответствующие ссылки представлены в обзоре [41]. Касаясь самопроизвольной намагниченности в гидридах обогащенных никелем сплавов Fe-Ni , следует отметить, что они проявляют ферромагнетизм как минимум при низких температурах и умеренных давлениях, а температура Кюри T_C повышается с увеличением концентрации Fe [42, 43]. Самопроизвольное намагничивание $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{H}_x$ твердых растворов при 124 K уменьшается приблизительно линейно от $1,1\mu_B$ на атом металла при $x = 0$ до $0,6\mu_B$ при $x = 1$ [34, 43]. В общем случае увеличение концентрации водорода в сплавах Fe-Ni-H при увеличении его давления приводит к уменьшению самопро-

извольной намагниченности и возрастанию T_c [36].

На первый взгляд, предложенная картина строения внутреннего ядра, возможно, покажется несколько умозрительной. Однако она имеет прямое экспериментальное подтверждение. Оуэн и Бернс изучали жозефинит — железоникелевый метеорит из округа Жозефина (Орегон, США) [44]. Было обнаружено, что он содержит естественный железоникелевый сплав с примесями с атомным соотношением Ni:Fe, лежащим в интервале от 2,16 до 2,44. Особый интерес представляют газы, адсорбированные в этом сплаве. В процессе нагревания газ, состоявший из водорода и монооксида углерода в равных пропорциях, выделился в объеме, в 30 раз большем, чем объем самого метеорита.

В настоящем исследовании мы сосредоточимся на теоретическом исследовании электронного и магнитного строения основного состояния упорядоченного интерметаллического сплава FeNi_3H_x ($x = 1, 3, 4$) при давлениях внутреннего ядра порядка 3 МПа, что соответствует объемному сжатию примерно в 1,7 раза. Кроме того, в этой работе мы рассмотрим теоретическую оценку некоторых упругих свойств этих сплавов при давлениях внутреннего ядра, которые представляют интерес для геофизики. В частности, мы представляем поведение скоростей звука в этом гидрогенизированном пермаллоиде при нулевой температуре. Насколько нам известно, это первые вычисления для ферромагнитной системы Fe–Ni–H при экстремальных давлениях.

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В настоящей работе мы выполнили *ab initio* самосогласованные расчеты электронной структуры основного состояния сплава FeNi_3H_x для ряда плотностей внутреннего ядра, доступных из геофизических оценок. Все вычисления были выполнены полнопотенциальной версией релятивистского спин-поляризованного линейного метода маффин-тин орбиталей (LMTO) [21]. Все релятивистские и спиновые эффекты учитывались как для валентных, так и для полуостовных электронов. Для остовных электронов решалось полное уравнение Дирака без учета спиновой поляризации. Вычисления проводились посредством двух перекрывающихся энергетических панелей, в первой из которых были определены базисные орбитали, относящиеся к 3s-, 3p-полуостовным состояниям Fe и Ni, а во второй — валентные 4s-, 4p-, 3d- и 4f- совместно с 1s-, 1p-состояниями H. Использовался один параметр кинетической энергии (κ^2) отдельно для каждого из хвостов 3s-, 3p-орбиталей и два — для валентных состояний, т.е. всего шесть значений. Мы нашли, что такой выбор двойного базисного набора важен для корректного воспроизведения электронной структуры исследуемого интерме-

таллида в широком интервале давлений.

Формализм функционала плотности, в принципе, точно воспроизводит свойства основного состояния. Однако, обменно-корреляционное взаимодействие известно только приблизительно. Мы применили градиентные поправки к приближению локальной спиновой плотности (LSDA) в соответствии с обобщенным градиентным приближением (GGA) [45]. Такое усовершенствование является существенным, чтобы получить корректное основное состояние, особенно при низких давлениях. Вследствие сильного сжатия кристаллической решетки объем зоны Бриллюэна (ЗБ) увеличивается и валентная зона расширяется. Для интегрирования по ЗБ использовалась решетка Монкоста размером $30 \times 30 \times 30$ для всех степеней сжатия. Критерий сходимости спиновой плотности был выбран равным $10^{-4}e$. Такой выбор параметров необходим, чтобы гарантировать сходимость самосогласованной процедуры для полной энергии. Радиусы касающихся Fe–H-, Ni–H-МТ-сфер были выбраны таким образом, чтобы на них совпадали усредненные значения кристаллического потенциала.

Относительно кристаллографии были сделаны следующие предположения: во-первых, что этот сплав обладает плотноупакованной кристаллической структурой типа Cu_3Au , которая происходит из ГЦК-структуры чистого никеля и сохраняется в интервале от нормальных условий и вплоть до экстремальных давлений; во-вторых, что эта структура остается практически неизменной во всем интервале плотностей; в-третьих, что эффекты разупорядочения незначительны; и, наконец, что все атомы водорода занимают междоузлия с октаэдрической симметрией в центре элементарной ячейки и на ее ребрах (рис. 1). Другие детали расчета энергетической зонной структуры были такими же, как в наших предыдущих работах [21, 22].

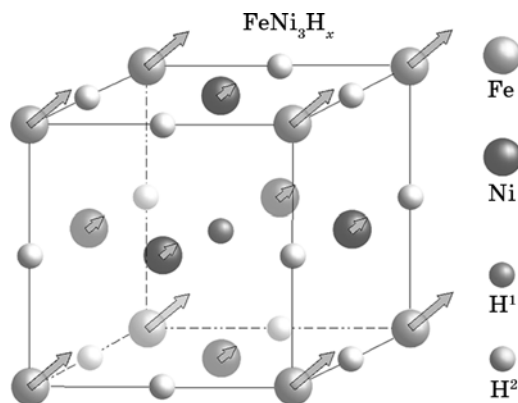


Рис. 1. Кристаллическая структура упорядоченного гидрогенизированного пермаллоя FeNi_3H_x .

4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, МАГНЕТИЗМ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА FeNi_3H_x ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ВНУТРЕННЕГО ЯДРА

Валентная зона всех рассматриваемых гидридов формируется в основном за счет d -состояний Fe и Ni. Дно валентной зоны представлено $1s$ -состояниями водорода, гибрированными с e_g -состояниями металла, причем, степень гибридизации существенно возрастает с увеличением степени сжатия.

В качестве примера на рис. 2 представлены плотности d -состояний Fe и Ni в интерметаллиде FeNi_3H_3 совместно с плотностями их спиновой d -поляризации (разница между плотностями спин-вверх и спин-вниз) для параметра решетки $3,19 \text{ \AA}$, соответствующего плотности, равной 12 г/см^3 . Хотя эта энергетическая зонная структура подобна таковой для FeNi_3H при той же плотности [46], полная намагниченность оказалась примерно в три раза меньше, чем для последнего (см. рис. 2). Примесные $1s$ -состояния водорода расположены на $10\text{--}12 \text{ эВ}$ ниже энергии Ферми (E_F) (d -зона), сразу под $4s$ -состояниями никеля. Является общепринятым, что допирование водородом воздействует на электронную конфигурацию соседних атомов железа и никеля. Этот эффект происходит посредством переноса заряда от $3d$ - и $4s$ -состояний металла к $1s$ -орбиталим водорода

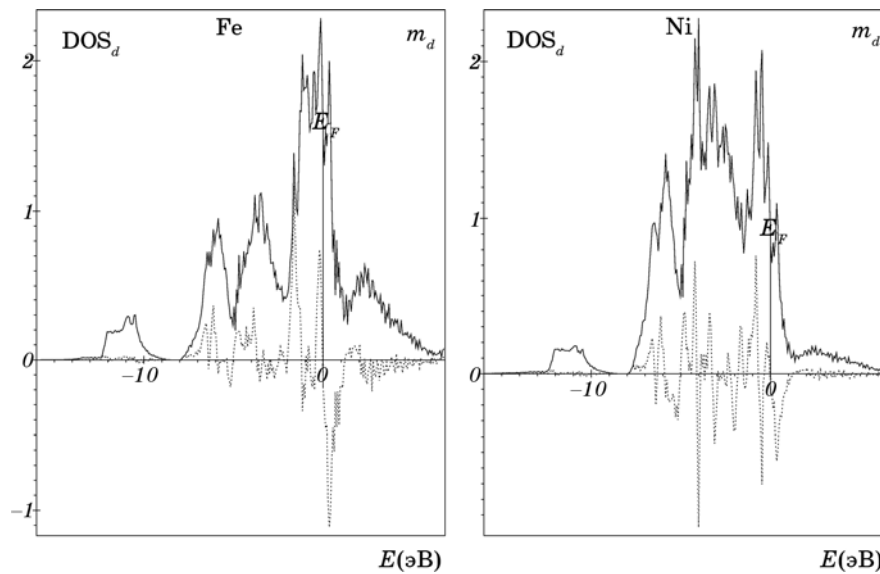


Рис. 2. Парциальные плотности d -состояний (сплошные линии, в единицах $\text{сост}/(\text{эВ}\cdot\text{атом})$) и парциальные плотности спиновой d -поляризации (пунктирные линии, в единицах $\mu_B/(\text{эВ}\cdot\text{атом})$) для железа и никеля в интерметаллиде FeNi_3H_3 для плотности, равной 12 г/см^3 , и намагниченностью вдоль $[111]$.

благодаря гибридизации этих состояний. В данном соединении водород сам по себе служит акцептором электронов металла во всем интервале давлений, причем этот эффект более ярко выражен для высоких плотностей, где наблюдается уменьшение щели между $4s$ -состояниями металла и $1s$ -состояниями H. В отличие от чистого ферромагнитного ОЦК-железа, в валентной зоне плотность спиновой d -поляризации в таком интерметаллиде имеет более сложную трехполосную структуру (рис. 2), обусловленную уменьшением обменно-корреляционного взаимодействия за счет внедрения водорода. При этом никель в основном играет роль переносчика обменного взаимодействия между атомами железа, обладающих значительным магнитным моментом, что и приводит к возникновению ферромагнетизма во всех исследованных соединениях. Полная плотность состояний на уровне Ферми в интерметаллиде FeNi_3H_x остается практически постоянной с увеличением степени сжатия, хотя это значение при средних и высоких давлениях попадает на локальный минимум (см. рис. 2), а при сверхвысоких — на максимум DOS.

Рисунок 3 представляет самопроизвольную намагниченность при нулевой температуре для соединений FeNi_3H_x во всем интервале плотностей, начиная от атмосферного давления. Черные маркеры, соединенные сплошными линиями, представляют расчетные данные. Для каждого из сплавов белые маркеры представляют данные при атмосферном давлении, полученные интерполяцией экспериментальных данных из работы [36]. Экспериментальные и теоретические данные прекрасно согласуются для FeNi_3H_4 и FeNi_3H_3 , тогда как согласие для FeNi_3H несколько хуже. Этот факт можно объяснить тем простым обстоятельством, что разупорядочение водорода по октаэдрическим междоузлиям в FeNi_3H_4 и FeNi_3H_3 минимально вследствие полного (или почти полного) заполнения этих вакансий водородом. В случае же FeNi_3H экспериментальные данные пред-

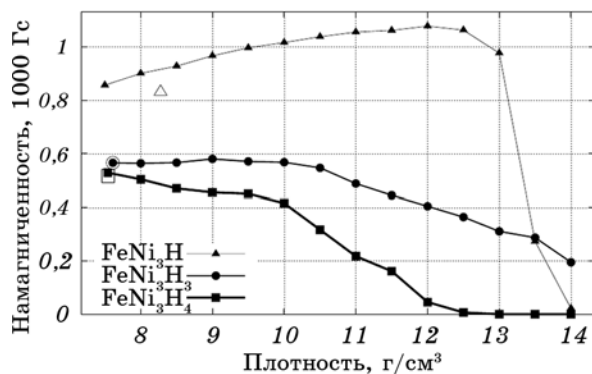


Рис. 3. Зависимость спонтанной намагниченности от плотности для сплавов FeNi_3H_x .

ставляют разупорядоченный сплав, тогда как теоретический расчет выполнен для полностью упорядоченного соединения.

Слабый рост намагниченности FeNi_3H в интервале от атмосферного давления ($8,25 \text{ г/см}^3$) и вплоть до 12 г/см^3 объясняется тем простым фактом, что с ростом давления магнитные моменты на железе и никеле падают медленнее, чем объем элементарной ячейки, как это имеет место и для чистого никеля. Хотя оба исследуемых сплава проявляют чистый зонный магнетизм на всем интервале плотностей, резкое увеличение концентрации H в FeNi_3H_4 приводит к резкому уменьшению его намагниченности особенно для очень высоких плотностей, таким образом, что FeNi_3H_4 теряет магнетизм при плотностях внутреннего ядра Земли (в районе 13 г/см^3). Этот результат находится в полном соответствии с фактом падения намагниченности с увеличением концентрации H при не очень высоких давлениях [36, 43]. Таким образом, с точки зрения магнетизма материала внутреннего ядра самыми многообещающими представляются интерметаллиды с одним и тремя водородом, демонстрирующие значительную спонтанную намагниченность при плотности внутреннего ядра. Некоторое нарушение монотонности поведения намагниченности FeNi_3H_4 объясняется его богатой электронной структурой, которая обусловлена наличием двух неэквивалентных сортов атомов водорода (один в центре, а остальные на ребрах элементарной ячейки; см. рис. 1).

Упругие и термодинамические свойства внутреннего ядра представляют фундаментальный интерес, поскольку они обеспечивают основные ограничения на его структуру, состав и температуру. Особенно важным здесь есть количественное воспроизведение скоростей звуковых волн, распространяющихся в ядре, поскольку они являются единственными характеристиками внутреннего ядра, которые могут быть непосредственно измерены. Рассматривая эти свойства FeNi_3H_x при условиях внутреннего ядра, мы начинаем с предположения, что как неупругие эффекты, так и частичное плавление отсутствуют. Во-вторых, мы предполагаем, что уравнения теории упругости выполняются строго в случае чрезвычайно сжатого интерметаллида.

На рисунке 4 показана рассчитанная зависимость гидростатического давления от плотности для сплавов FeNi_3H_x в сравнении с данными по внутреннему ядру, с использованием формализма, представленного в работе [47]. Наш расчетный результат для FeNi_3H_4 показывает хорошее согласие с данными для внутреннего ядра согласно Предварительной справочной модели Земли (Preliminary Reference Earth Model—PREM) [48], тогда как наш результат для FeNi_3H существенно недооценивает давление примерно на 1 Мбар. К сожалению, мы не можем сравнить свои теоретические результаты с экспериментальными данными по статической сжимае-

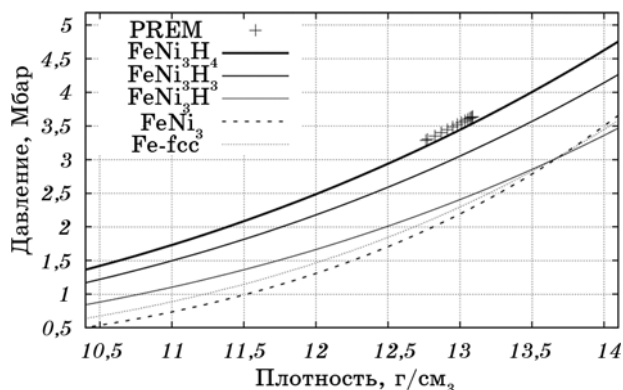


Рис. 4. Сопоставление рассчитанной зависимости гидростатического давления от плотности ферромагнитного FeNi_3H_x с соответствующими данными для внутреннего ядра (согласно PREM).

мости при низких давлениях, поскольку при атмосферном давлении насыщение водородом, как известно, приводит к образованию некоторого количества заполненных водородом пор, приводящих к разбуханию кристалла.

Рисунок 5 представляет рассчитанную зависимость продольных звуковых скоростей от плотности FeNi_3H_x в сравнении с данными по внутреннему ядру. Как и ожидалось, в полученных нами результатах для FeNi_3H эта скорость недооценена относительно PREM [48]. При плотности 13 г/см^3 такое несовпадение составляет около 17%. Если мы предположим, что внутреннее ядро состоит из чистого железа в плотноупакованной фазе, то это отличие от PREM составит

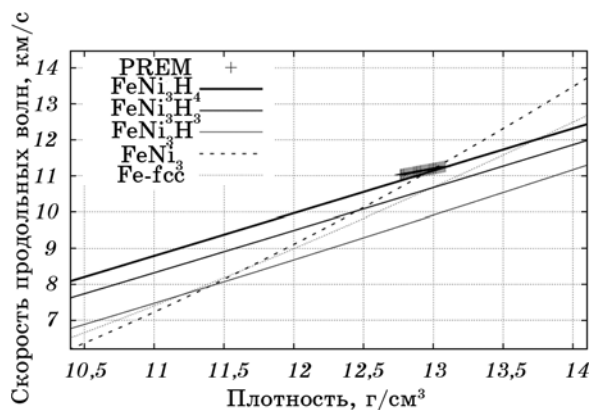


Рис. 5. Сопоставление рассчитанной зависимости скоростей продольных звуковых волн от плотности для ферромагнитных сплавов FeNi_3H_x с соответствующими данными для внутреннего ядра (согласно PREM).

около 1,6% [49], что значительно меньше. Однако электронная структура FeNi_3H при экстремальных давлениях и нулевой температуре существенно отличается от таковой для чистого железа как в скалярно-релятивистских, так и в спин-поляризованных расчетах при конечных температурах. Чистое железо имеет медленно изменяющуюся DOS в окрестности уровня Ферми с $\text{DOS}(E_F)$, составляющим около 1 сост/эВ. В то же время, FeNi_3H имеет пилообразную зонную структуру в окрестности уровня Ферми. Уровень Ферми попадает на ярко выраженный пик DOS [46], причем, локальная DOS атома Fe на E_F — около 2 сост/эВ·атом. Поэтому не наблюдается никакого «слабого возмущения» при переходе от чистого Fe к FeNi_3H .

Кроме того, при такой плотности усредненный объем на атом переходного металла для FeNi_3H составляет $7,438 \text{ \AA}^3$, тогда как для железа эта величина составляет $7,134 \text{ \AA}^3$, т.е. только на 4% меньше. Соответственно, настолько небольшое различие должно вызывать разницу того же порядка и для скоростей звуковых волн. Однако в исследуемом интервале давлений FeNi_3H является более сжимаемым (менее устойчивым), поскольку его полная DOS на уровне Ферми примерно в 2 раза больше, чем в железе [49], т.е. электронный вклад в полную энергию FeNi_3H превосходит соответствующий вклад для железа. Другими словами, при таком же среднем объеме на переходной атом ($7,438 \text{ \AA}^3$) рассчитанная температура Дебая для FeNi_3H составляет около 530 К, тогда как для железа она равна около 650 К, т.е. величина упругости чистого Fe превосходит таковую для FeNi_3H .

В противоположность этому, интерметаллид FeNi_3H_4 демонстрирует гораздо большую жесткость вследствие того, что все октаэдрические междоузлия заняты атомами водорода. Кроме того, уровень Ферми попадает на крутой склон плотности состояний, что в приближении жестких зон должно способствовать стабилизации сплава. Для плотности 13 г/см^3 расчетная температура Дебая составляет около 600 К. Поэтому для этого соединения скорость звука превосходит таковую для FeNi_3H на 1,2 км/с, т.е. вплотную приближается к результатам PREM (рис. 5).

Хотя зависимость давления от плотности и поведение продольной скорости сейсмических волн для FeNi_3H_4 (при нулевой температуре) находятся в очень хорошем согласии с соответствующими результатами PREM, трудно поверить в настолько большую концентрацию H во внутреннем ядре. Однако это соединение представляется наиболее устойчивым гидридом при давлениях внутреннего ядра. В то же время, как видно из рис. 4 и 5, значения упругих свойств FeNi_3H_3 несколько ниже, чем для FeNi_3H_4 , хотя значительно превосходят таковые для FeNi_3H . При этом очевидно, что и теория, и эксперимент при реалистичных ненулевых температурах должны привести к увеличению соответствующих значений как

для давления, так и для упругих модулей (а, следовательно, и скоростей звуковых волн), так что FeNi_3H_3 может оказаться наиболее подходящим кандидатом в качестве материала внутреннего ядра. В завершение этого параграфа отметим, что, несмотря на то, что скорости звуковых волн для FeNi_3 также весьма близки к значениям, даваемым PREM (рис. 5), данные для гидростатического давления для этого соединения существенно отличаются от предсказаний PREM (рис. 4), так что наличие такого соединения во внутреннем ядре представляется проблематичным.

Поскольку внешнее ядро Земли не проводит поперечных волн, обычно принимаемый подход состоит в описании его как жидкого сплава на основе железа. Основываясь на общепринятом предположении, что твердое внутреннее ядро медленно кристаллизуется из жидкого внешнего ядра, внутреннее и внешнее ядра должны находиться в термодинамическом равновесии на границе их раздела. Исследование процесса плавления при сверхвысоких давлениях может дать информацию о химическом составе, структуре, и тепловом состоянии ядра. Однако теоретическая оценка температуры плавления металлов, а тем более сплавов, являются одной из наиболее сложных задач. Для нашей задачи особый интерес представляет закон Линдемманна [50], поскольку он связывает температуру плавления T_m (в К) и температуру Дебая Θ_D (в К) следующим образом:

$$\Theta_D \cong K \left(\frac{T_m}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{1/3}},$$

где M — средняя атомная масса, Ω — средний атомный объем (в единицах $\text{см}^3/\text{моль}$), а K — феноменологическая константа, приблизительно равная 115 (эта константа до некоторой степени зависит от химического состава кристалла и от метода определения температуры Дебая). Хотя существуют разные экспериментальные методы по определению температуры Дебая, значения, получаемые различными методами и при различных температурах, хорошо согласуются между собой. Мотт и Джонс [51] отмечали, что не существует достаточно удовлетворительного теоретического обоснования приведенного выше выражения, однако у него действительно есть эмпирическое обоснование. Применимость закона Линдемманна для оценки температур плавления переходных металлов и особенно железа при сверхвысоких давлениях была рассмотрена Андерсоном [52]. Это уравнение позволяет нам оценить точку плавления сплава по теоретически вычисленной температуре Дебая Θ_D . Подробное описание процедуры расчета представлено в работе [47].

Расчетные зависимости температуры плавления T_m от плотности для трех гипотетических материалов внутреннего ядра представлены на рис. 6. Для плотностей внутреннего ядра (вблизи 13 г/см^3)

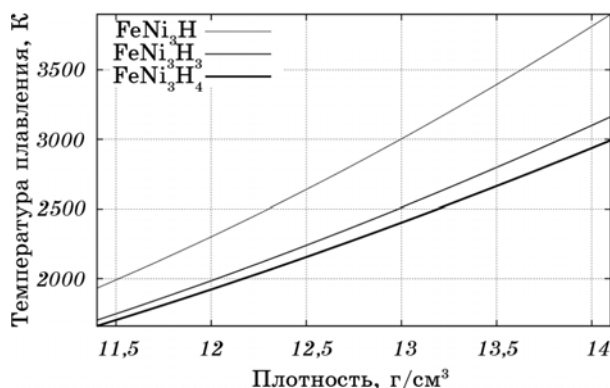


Рис. 6. Рассчитанная зависимость температуры плавления от плотности для ферромагнитных сплавов FeNi_3H_x .

рассматриваемые гидриды демонстрируют T_m в интервале 2500–3000 К, что примерно в два раза ниже, чем T_m для случая чистого железа при тех же плотностях. Чем больше концентрация водорода в соединении, тем меньше его теоретическая температура плавления, что объясняется возрастающей потерей термодинамической устойчивости решетки металла при заполнении октаэдрических пор водородом. И только достаточно высокое давление может обеспечить существование исследуемых соединений.

Для высоких концентраций водорода кривые отличаются незначительно, поскольку при плотностях внутреннего ядра основной вклад в температуру Дебая вносит сжатие электронного газа, в том числе и электронов водорода, находящегося в октаэдрических междоузлиях. Представляется многообещающим, что при усредненной плотности внутреннего ядра, равной 13 г/см³, теоретически полученные температуры плавления хорошо согласуются с их геофизическими оценками для ядра Земли (3000–4000 К) [53], в отличие от соответствующих температур для чистого железа (7600±500 К) на границе внешнего и внутреннего ядра [54]. Таким образом, наши результаты находятся в соответствии с хорошо известным фактом, что водород существенно понижает температуру плавления сплава при высоких давлениях (см., например, [55]).

Наконец, следует отметить, что даже при использовании более общей и точной термодинамической теории едва ли можно было ожидать лучшую точность из-за недостаточного знания химического состава и кристаллической структуры внутреннего ядра Земли.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полнопотенциальные расчеты электронной структуры из первых

принципов в рамках приближения GGA оказываются вполне применимыми для объяснения как магнитного строения и упругих свойств, так и уравнения состояния FeNi_3H_x при экстремальных давлениях. Основываясь на наших вычислениях магнитных, упругих и тепловых свойств и на данных PREM [48], мы можем заключить, что интерметаллид FeNi_3H при давлениях внутреннего ядра Земли не является достаточно упругим, чтобы удовлетворить предположениям PREM. Наши результаты для этого соединения скорее соответствуют условиям внешнего ядра, как они предоставлены в PREM. В то же время наши результаты показывают, что данные по упругости интерметаллида FeNi_3H_4 , как минимум при нулевой температуре, почти полностью удовлетворяют требованиям PREM. При реалистичных ненулевых температурах наиболее перспективным в качестве материала для внутреннего ядра представляется соединение FeNi_3H_3 . Однако стоит иметь в виду, что, как это часто подчеркивалось (см., например, [56]), именно для внутреннего ядра сейсмические наблюдения представляют наименее надежные оценки.

Касательно магнетизма материала внутреннего ядра, мы можем заключить, что, по крайней мере, при нулевой температуре, наиболее перспективным является соединение FeNi_3H_3 , демонстрирующее значительную спонтанную намагниченность при плотности внутреннего ядра (около 13 г/см^3).

Экспериментальная проверка вышеуказанных теоретических предсказаний требовала бы измерения, в первую очередь, магнитных, а также и упругих свойств при давлениях в несколько мегабар. Хочется надеяться, что методика, предложенная в работе [57], может оказаться весьма полезной для решения такой задачи. Реализация соответствующих экспериментов смогла бы пролить свет на широкий круг свойств таких однофазных моделей твердого тела.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Williamson, S. Bukshpan, and R. Ingalls, *Phys. Rev. B*, **6**, No. 11: 4194 (1972).
2. M. Ekman, B. Sadigh, and K. Einarsson, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 9: 5296 (1998).
3. P. Söderlind, J. A. Moriarty, and J. M. Wills, *Phys. Rev. B*, **53**, No. 21: 14063 (1996).
4. K. Knöpfle, L. M. Sandratskii, and J. Kübler, *Phys. Rev. B*, **62**, No. 9: 5564 (2000).
5. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen R.E., *Phys. Rev. B*, **60**, No. 2: 791 (1999).
6. V. Thakor, J. B. Staunton, J. Poulter et al., *Phys. Rev. B*, **67**, No. 4: 180405(R) (2003).
7. E. Sjöstedt and L. Nordström, *Phys. Rev. B*, **66**, No. 10: 014447 (2002).
8. J. Xie, S. P. Chen, H. V. Brand, and R. L. Rabie, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**,

- 8953 (2000).
9. C. S. Yoo, H. Cynn, P. Söderlind, and V. Iota, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, No. 18: 4132 (2000).
 10. R. T. Merrill and M. W. McElhinny, *The Earth's Magnetic Field* (London: Academic: 1983).
 11. L. V. Al'tshuler, *Sov. Phys. Usp.*, **8**: 52 (1965) (in Russian).
 12. H. S. Washington, *Am. J. Sci.*, **9**: 351 (1925).
 13. R. Brett, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **14**: 375 (1976).
 14. J. M. Herndon, *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, **368**: 495 (1979).
 15. H. Wänke, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A*, **303**: 287 (1981).
 16. A. Aitta, *arXiv:physics / 0211069v1* (2002).
 17. E. Huang, W. Basset, and M. S. Weathers, *J. Geophys. Res.*, **93**, No. B7: 7741 (1988).
 18. W. L. Mao, A. J. Campbell, D. L. Heinz, and G. Shen, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **155**: 146 (2006).
 19. A. P. Kantor et al., *Phys. Earth Planet. Inter.*, **164**: 83 (2007).
 20. S. Rekhi, S. K. Saxena, R. Ahuja et al., *J. Mat. Sci.*, **36**: 4719 (2001).
 21. A. E. Krasovskii, *Phys. Rev. B*, **60**, No. 18: 12788 (1999).
 22. A. E. Krasovskii, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 7: 134407 (2003).
 23. R. M. Hazen and A. Navrotsky, *Amer. Mineralog.*, **81**, No. 9–10: 1021 (1996).
 24. J. P. Poirier, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **85**: 319 (1994).
 25. A. Jephcoat and P. Olson, *Nature*, **325**: 332 (1987).
 26. D. J. Stevenson, *Nature*, **268**: 130 (1977).
 27. Y. Fukai and T. Suzuki, *J. Geophys. Res.*, **91**, No. B9: 9222 (1986).
 28. T. Okuchi, *Science*, **278**, No. 5344: 1781 (1997).
 29. Q. Williams and R. J. Hemley, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **29**: 365 (2001).
 30. V. E. Antonov, I. T. Belash, V. F. Degtyareva et al., *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **252**, No. 6: 1384 (1980) (in Russian); idem, *Soviet Physics–Dokl.*, **25**: 490 (1980).
 31. Y. Fukai, A. Fukizawa, K. Watanabe, and M. Amano, *Japan. J. Appl. Phys.*, **21**, No. 5: L318 (1982).
 32. Y. Fukai and H. Sugimoto, *Trans. Japan Inst. Metals*, **24**, No. 11: 733 (1983).
 33. Y. Sakamoto, K. Yuwasa, and K. Hirayama, *J. Less-Common Metals*, **88**: 115 (1982).
 34. Y. Shizuku, S. Yamamoto, and Y. Fukai, *J. Alloys Comp.*, **336**: 159 (2002).
 35. M. L. Wayman and G. C. Smith, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**: 103 (1971).
 36. V. E. Antonov, I. T. Belash, V. F. Degtyareva et al., *Fizika Tverdogo Tela*, **20**, No. 9: 2680 (1978) (in Russian); idem, *Soviet Physics–Solid State*, **20**: 1548 (1978).
 37. B. Baranowski, *Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem.*, **76**, No. 8: 714 (1972).
 38. B. Baranowski and S. Filipek, *Roczniki Chemii*, **41**, No. 11: 2165 (1973) (in Polish).
 39. S. Yu. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, and M. I. Milyan, *Phys. Met. Metallogr.*, **70**: 60 (1990); idem, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **9**: 63 (1990).
 40. Z. A. Matysina and M. I. Milyan, *Russ. Metall.*, **2**: 171 (1990); idem, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metall.*, **2**: 175 (1990).
 41. V. E. Antonov, *J. Alloys Comp.*, **330–332**: 110 (2002).
 42. T. Mizutani, T. Shinjo, and T. Takada, *J. Phys. Soc. Japan*, **41**, No. 3: 794 (1976).

43. V. E. Antonov, M. Baier, B. Dorner et al., *J. Phys: Condens. Matter*, **14**: 6427 (2002).
44. E. A. Owen and B. D. Burns, *Mineralog. Mag.*, **25**: 415 (1939).
45. J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzhofner, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, No. 18: 3865 (1996).
46. A. E. Krasovskii, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **31**, No. 3: 287 (2009).
47. A. E. Krasovskii, *J. Tech. Univ. Gabrovo*, **35**: 21 (2007).
48. A. M. Dziewonski and D. L. Anderson, *Phys. Earth Planet. Int.*, **25**: 297 (1981).
49. L. Stixrude, E. Wasserman, and R. E. Cohen, *J. Geophys. Res.*, **102**: 24729 (1996).
50. F. A. Lindemann, *Phys. Z.*, **609** (1910).
51. N. F. Mott and H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Oxford: Clarendon Press: 1936).
52. O. L. Anderson, *J. Geophys. Res.*, **95**, No. B13: 21697 (1990).
53. M. H. P. Bott, *The Interior of the Earth* (London: Edward Arnold: 1971).
54. O. Williams, R. Jeanloz, J. Bass et al., *Science*, **236**: 181 (1987).
55. F. D. Stacey, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **89**: 219 (1995).
56. T. G. Masters and P. M. Shearer, *J. Geophys. Res.*, **95**, No. B13: 21691 (1990).
57. Yu. A. Timofeev, H. K. Mao, V. V. Struzhkin et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, No. 10: 4059 (1999).