

УДК 548.0+535.34

## АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЮСТИТА FeO ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2003 г. И. Ю. Кантор, академик В. С. Урусов

Поступило 11.04.2003 г.

Согласно современным представлениям, вюстит  $Fe_{1-x}O$  входит в состав мантии Земли как в качестве одного из компонентов магнезиовюстита  $(Mg, Fe)O$ , так, возможно, и в качестве самостоятельной фазы. Поэтому знание свойств вюстита при высоких давлениях и температурах имеет большое значение не только для решения задач материаловедения, но и для геофизики и геохимии при интерпретации данных о составе и строении глубинных геосфер. Кроме того, изучение взаимодействий вюстита и металлического железа важно для объяснения образования и состава земного ядра, в котором сплав железа и никеля должен содержать в качестве примеси “легкие” элементы, одним из которых может быть кислород [1]. В силу сказанного вюстит является объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований.

Поскольку Fe – переходный элемент, для вюстита характерны магнитные и химические взаимодействия неспаренных  $3d$ -электронов атомов железа. Именно эти взаимодействия являются причинами тех полиморфных переходов в вюстите при росте давления, которые отсутствуют в таком соединении, как периклаз  $MgO$ . При нормальных условиях вюстит имеет кубическую структуру типа  $NaCl$  (далее – структурный тип  $B1$ ). При температуре ниже точки Нееля (198 K) структура  $FeO$  перестает быть истинно кубической, так как благодаря упорядочению магнитных моментов вдоль одной из осей третьего порядка структура приобретает ромбоэдрическую симметрию, которая, однако, не связана со смещением атомов из регулярных позиций кубической решетки [2]. При росте давления в вюстите наблюдается ромбоэдрическое искажение кубической структуры, связанное с растяжением кубической ячейки вдоль одной из тройных осей (структурный тип  $rB1$ ) [2–4]. Главным показателем степени искажения структуры является величина ромбоэ-

дрического угла  $\alpha$ , который равен  $60^\circ$  в неискаженной кубической структуре и меньше  $60^\circ$  в структуре  $rB1$ . Этот переход не связан с разрывом плотности и существенными перестройками структуры и относится к полиморфным переходам второго рода. При комнатной температуре ромбоэдрическое искажение появляется примерно при 15 ГПа [2, 4]. При давлениях порядка 100–150 ГПа (существующие данные сильно разнятся)  $FeO$  переходит в новую фазу. До сих пор нет единого мнения о том, к какому структурному типу принадлежит эта фаза: обычно называют структурный тип  $NiAs$  ( $B8$ ), анти- $NiAs$  ( $aB8$ , где атомы железа занимают позиции атомов  $As$ , а атомы кислорода – позиции атомов  $Ni$ ), – или даже сложные политипы, состоящие из чередующихся слоев структур  $B8$ ,  $aB8$  и  $B1$  [5]. Самые последние экспериментальные данные говорят в пользу структуры  $B8$  [2]. Сводная фазовая диаграмма  $FeO$  приведена в [3].

При нормальных условиях вюстит  $Fe_{1-x}O$  не является полностью стехиометричным и дефицит железа  $x$  составляет 0.03–0.10. Однако с ростом температуры и давления стехиометричность вюстита повышается, поэтому отклонением от состава  $FeO$  при высоких давлениях можно пренебречь для расчетов свойств  $FeO$ . Кроме того, в равновесии с металлическим железом на границе мантия–ядро Земли должен существовать строго стехиометричный вюстит.

Для моделирования системы  $Fe-O$  используются разные методы и подходы. В настоящей работе проводилось компьютерное моделирование структуры и свойств  $FeO$  в рамках атомистического метода. Этот метод, в согласии с классическим кристаллохимическим подходом, приписывает атомам некоторые эффективные свойства (заряды, радиусы и т.д.). Взаимодействие таких атомов и определяет структурную энергию  $E_{str}$ , которая складывается из кулоновских сил и энергии короткодействующих потенциалов отталкивания или связывания, заданных в явной форме. Для такого рода расчетов из всех существующих ныне программ наиболее совершенной как по

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

возможностям, так и по быстродействию, является программный комплекс GULP для ОС LINUX [6].

Поиск параметров потенциалов межатомного взаимодействия проводился путем подгонки рассчитанных свойств кристалла (упругих констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  и параметров элементарной ячейки) к измеренным при 298 К свойствам FeO [7] с помощью минимизации энергии атомизации [8]:

$$E_{at} = E_{str} + E_{tr}, \quad (1)$$

где  $E_{tr} = \Delta E(O) + \Delta E(Fe)$  – энергия переноса заряда с катиона на анион. Для оценки  $E_{tr}$  использовалась аппроксимация функцией 4-й степени от  $q$  энергии ионизации

$$\Delta E(O) = 6.62q + 5.76q^2 + 0.92q^3 + 0.32q^4, \\ -2 \leq q \leq 0,$$

[9] и парабола

$$\Delta E(Fe) = 2.22q + 4.91q^2, \quad 2 \geq q \geq 0.$$

Для оценки значения  $\Delta E(Fe^{1+})$  использовались данные по потенциалам ионизации  $I^V$  валентных *sd*-состояний [10]:  $I^V(Fe^+) = 7.13$  эВ,  $\sum I^V(Fe) = 24.09$  эВ.

Структурная энергия В1- и гВ1-фаз вычислялась с помощью парных потенциалов Букингема  $V_B$ , Морзе  $V_M$  и трехчастичных взаимодействий  $V_\theta$ :

$$V_B = A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2)$$

для взаимодействия ионов О друг с другом и ионов Fe с ионами О, здесь и далее  $r_{ij}$  – расстояние между соответствующей парой атомов  $i$  и  $j$  (оптимальные значения параметров:  $A_{O-O} = 22764$  эВ,  $\rho_{O-O} = 0.149$  Å,  $C_{O-O} = 22.88$  эВ · Å<sup>6</sup>,  $A_{Fe-O} = 342.98$  эВ,  $\rho_{Fe-O} = 0.389$  Å,  $C_{Fe-O} = 0$  эВ · Å<sup>6</sup>);

$$V_M = D_{ij} \left\{ \left( 1 - \exp\left(\frac{-a_{ij}}{r_{ij} - r_0}\right) \right)^2 - 1 \right\} \quad (3)$$

для частично ковалентного взаимодействия ионов железа и кислорода, где

$$D_{Fe-O} = 0.097 \text{ эВ}, a_{Fe-O} = 0.247 \text{ Å}^{-1}, r_0 = 2.07 \text{ Å};$$

трехчастичный потенциал взаимодействия троек

атомов  $\begin{matrix} O \\ | \\ Fe-O \end{matrix}$  вычисляли в форме

$$V_\theta = (J_{ijk} \exp(L_{ijk} \bar{r}) + M_{ijk})(\theta - \theta_0)^2, \quad (4)$$

где  $J_{O-Fe-O} = -16.07 \cdot 10^5$  эВ,  $L_{O-Fe-O} = -0.105$  Å<sup>-1</sup>,  $M_{O-Fe-O} = 12.81 \cdot 10^5$  эВ,  $\bar{r}$  – среднее расстояние Fe–O в данной тройке атомов,  $\theta$  – угол O–Fe–O ( $\theta_0 = 90^\circ$  – равновесный угол).

Трехчастичный потенциал в форме (4) применяется впервые и позволяет достичь одновременно нескольких целей: воспроизвести отклонение от соотношения Коши ( $C_{12} = C_{44}$ ), учесть зависимость энергии потенциала от межатомного расстояния, а не только от угла между связями, что позволяет описать экспериментально наблюдающееся уменьшение  $C_{44}$  с ростом давления и ромбоэдрическое искажение кубической решетки, т.е. фазовый переход В1 → гВ1.

Минимум энергии атомизации  $E_{at}(FeO)$  отвечает зарядам для ионов  $\pm 1.41 e_0$  и  $\pm 1.80 e_0$  для В8- и В1-фаз соответственно. Полученная энергия атомизации для В1-фазы FeO равна 11.96 эВ (экспериментальное значение 9.67 эВ).

В структурном типе В8, как и в В1, ионы железа имеют октаэдрическую координацию, но октаэдры связаны друг с другом не только общими ребрами, но и общими гранями в колонки вдоль гексагональной оси. Это отвечает существенно более сильным Fe–Fe-взаимодействиям в В8, чем в В1. Кроме того, в связи с вероятным переходом железа из высокоспинового в низкоспиновое состояние при больших давлениях следует ожидать заметно меньших величин эффективных зарядов на ионах в фазе В8 по сравнению с фазой В1. По этим причинам для описания В8-фазы FeO использовался другой набор межатомных потенциалов, найденный с помощью минимума экспериментальных данных о В8-фазе FeO. Достоверно известно лишь то, что в точке фазового перехода В1 → В8 (~100–120 ГПа) уменьшение объема составляет примерно 2%, а отношение

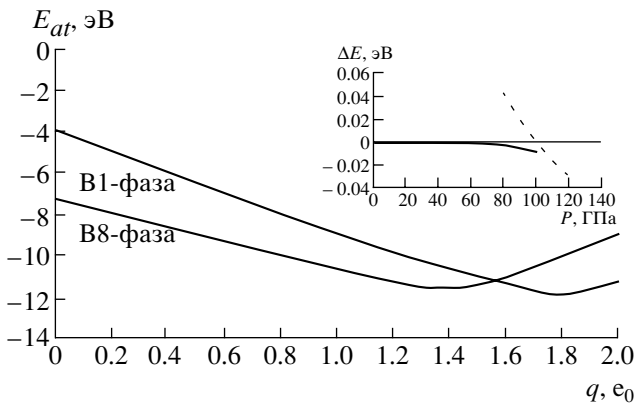
$\frac{c}{a}$  гексагональной ячейки равно 1.985 [4]. На основе этих данных получен следующий набор межатомных потенциалов для моделирования В8-фазы FeO:

потенциалы Букингема (2) с прежними параметрами взаимодействия O–O,  $A_{Fe-O} = 317.39$  эВ,  $\rho_{Fe-O} = 0.389$  Å,  $C_{Fe-O} = 0$  эВ · Å<sup>6</sup>;

потенциалы Морзе (3) частичного ковалентного взаимодействия Fe и O и взаимодействия ионов Fe друг с другом с параметрами  $D_{Fe-O} = 0.245$  эВ,  $a_{Fe-O} = 0.675$  Å,  $r_0 = 2.07$  Å,  $D_{Fe-Fe} = 1.14$  эВ,  $a_{Fe-Fe} = 1.11$  Å,  $r_0 = 2.48$  Å.

Для сравнения энтальпий В1- и В8-фаз FeO необходимо из структурной энергии В8-фазы вычесть разницу величин энергии переноса заряда с Fe на O, составляющую 11.17 эВ. Зависимости энергий атомизации обеих фаз от эффективных зарядов на ионах показаны на рис. 1.

Используя приведенные выше наборы межатомных потенциалов можно рассчитать *P*–*V*-диаграмму для FeO (рис. 2). Для этих целей чаще всего используют уравнение Берча–Мурнагама (в общем виде – 4-го порядка) [13]. Для большинства



**Рис. 1.** Зависимость энергий атомизации В1- и В8-фаз FeO от эффективного заряда на ионах. На врезке – энергетическая диаграмма полиморфных переходов FeO; сплошной жирной линией показана разность энтальпий В1- и гВ1-фаз, штриховой – разность энтальпий гВ1- и В8-фаз.

соединений бывает достаточно уравнения 3-го порядка:

$$P = 3K_0 f_E (1 + 2f_E)^{\frac{5}{2}} \left( 1 + \frac{3}{2}(K' - 4)f_E \right), \quad (5)$$

где  $f_E = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]$ ,  $V_0$  – объем при нулевом давлении,  $V$  – объем при давлении  $P$ .

Если принять, что  $K' = 4$ , то (5) переходит в уравнение 2-го порядка

$$P = 3K_0 f_E (1 + 2f_E)^{\frac{5}{2}}. \quad (6)$$

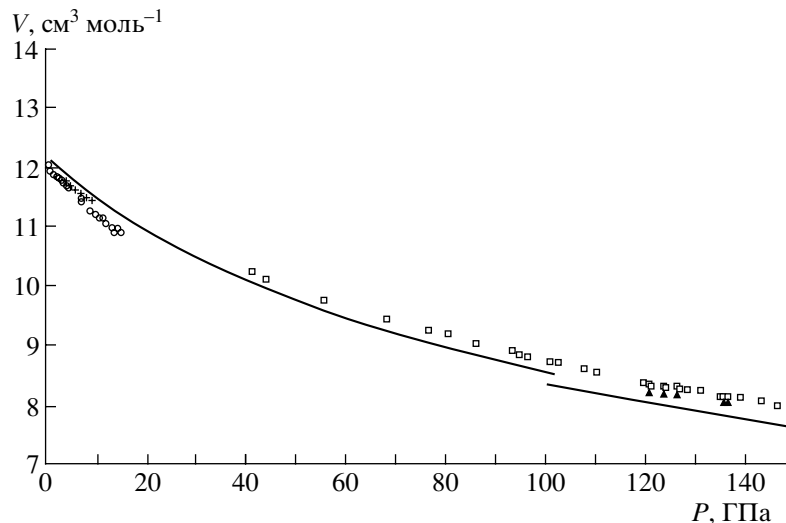
Получить параметры уравнения состояния из известных  $P$ - $V$ -данных можно с помощью программы EoSFit [13]. Сравнение некоторых экспериментальных и теоретических параметров уравнений состояния FeO даны в табл. 1. Последние эксперименты показывают [11, 12], что при нормальных температурах значение  $K'$  однозначно не равно 4, т.е. необходимо использовать уравнение состояния 3-го порядка (5), что подтверждается нашими расчетами. Однако эксперимент при 1500 К [4] показывает, что при высоких температурах уравнение состояния 2-го порядка (6) достаточно точно описывает  $P$ - $V$ -диаграмму В1-фазы.

Рассчитанная зависимость упругих констант юстиста от давления (рис. 3) показывает очень хорошее согласие с экспериментами, включая “смягчение”  $C_{44}$  с ростом давления. Переход FeO из кубической фазы в ромбоэдрическую при давлении около 39 ГПа сопровождается скачкообразным изменением упругих постоянных и непрерывным изменением объема и модуля сжатия

$$K = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}).$$

Точки полиморфных переходов

в статическом приближении (при  $T = 0$ ) находятся из условия равенства энтальпий двух фаз. На врезке рис. 1 показаны разности энтальпий В1- и гВ1-фаз и гВ1- и В8-фаз соответственно. Видно, что крутизна этих кривых существенно различается, так как переход В1 → гВ1 относится к переходам второго рода, а превращение гВ1 → В8 является переходом первого рода. При этом под энтальпией гВ1-фазы понимается энтальпия релаксированной структуры с  $\alpha \leq 60^\circ$  (рис. 4). Сравнивая врезку рис. 1 и рис. 4, можно отметить интересную особенность: хотя ромбоэдрическое ис-



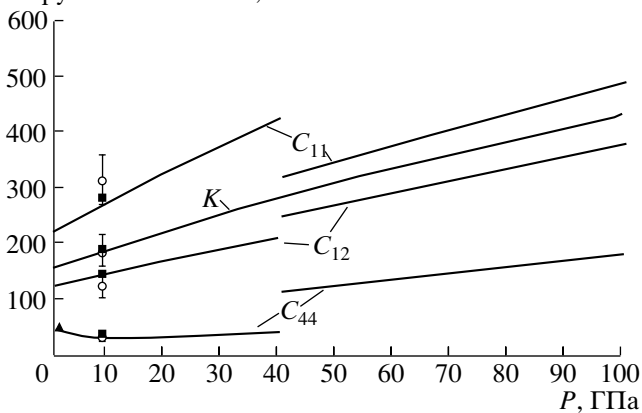
**Рис. 2.**  $P$ - $V$ -диаграмма FeO. Сплошная линия – результаты настоящей работы (точка разрыва при 100 ГПа – полиморфный переход гВ1 → В8); + – экспериментальные данные для Fe<sub>0,946</sub>O ( $T = 298$  К) [11], ○ – Fe<sub>0,94</sub>O ( $T = 300$  К) [12], □ и △ – соответственно В1- и В8-фазы Fe<sub>0,91</sub>O ( $T = 1500$  К) [4].

**Таблица 1.** Рассчитанные и экспериментальные параметры уравнения состояния Берча–Мурнагама (5), (6) для FeO

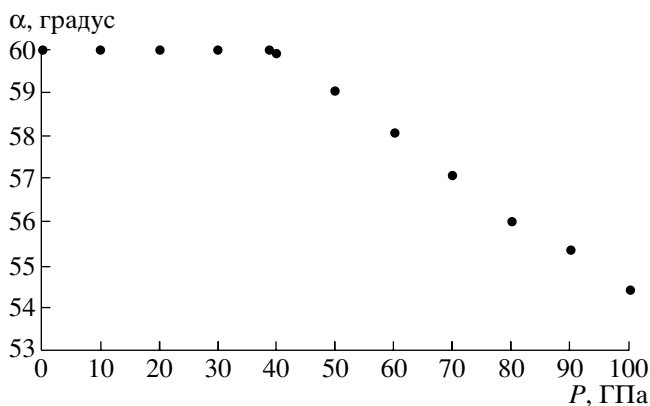
Параметр	B1-фаза					B8-фаза, наш расчет
	наш расчет	Fe <sub>0.946</sub> O, 298 К [11]	Fe <sub>0.94</sub> O, 300 К [12]	Fe <sub>0.95</sub> O, 1500 К [4]	FeO, 0 К (теория) [2]	
$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	12.172	12.03	12.04	12.04	11.99	12.045
$K_0$	158.92	153.0	125.41	128.39	193	130.84
$K'$	3.32	5.55	3.32	(4.0)	3.72	(4.0)

кажение B1-фазы начинается при давлении 39 ГПа, вплоть до давления 60 ГПа энтальпии B1- и rB1-фаз практически не различаются, что, однако, нельзя трактовать как сосуществование двух фаз, так как почти нулевая разность энтальпий характерна для фазовых переходов второго рода.

Упругие постоянные, ГПа



**Рис. 3.** Зависимость упругих констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  и модуля объемного сжатия  $K$  от давления. Разрыв упругих констант в точке 39 ГПа при непрерывном изменении модуля сжатия отвечает полиморфному переходу 2-го рода B1  $\rightarrow$  rB1.  $\Delta$  — экспериментальные значения при нормальных условиях [7],  $\circ$  — эксперимент (рентгенодифракционные данные) [12],  $\square$  — ультразвуковые измерения [14].



**Рис. 4.** Зависимость ромбоэдрического угла  $\alpha$  фазы rB1 от давления;  $\alpha = 60^\circ$  соответствует неискаженной кубической структуре.

Проведенные расчеты показывают, что атомистический метод компьютерного моделирования свойств кристаллов имеет достаточно высокую предсказательную силу и при статических расчетах, а использование методов молекулярной динамики в дальнейшем позволит найти полную и достаточно достоверную  $P$ - $V$ - $T$ -диаграмму состояния FeO.

Авторы выражают благодарности Л.С. Дубровинскому (Баварский институт экспериментальной геохимии и геофизики Байройтского университета, Германия) за полезные предложения и дискуссии, а также Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку, гранты 00-15-98582 (2000-2002 гг.) и 02-05-64845 (2002-2004 гг.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCammon C.A., Ringwood A.E., Jackson I. // *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.* 1983. V. 72. P. 577-595.
2. Gramsh S.A., Cohen R.E., Savrasov S.Yu. // *Amer. Miner.* 2003. V. 88. P. 257-262.
3. Fei Y., Mao H.-K. // *Science*. 1994. V. 266. P. 1668-1680.
4. Sata N., Shen G., Rivers M.L. et al. // *Phys. Rev. B*. 2003. In press.
5. Mazin I.I., Fei Y., Downs R., Cohen R. // *Amer. Miner.* 1998. V. 83. P. 451-457.
6. Gale J.D. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997. V. 93. P. 629-637.
7. *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants* / T.J. Ahrens. Wash. (D.C.): Ed. Amer. Geophys. Union, 1995.
8. Урусов В.С., Дубровинский Л.С. ЭВМ моделирование структуры и свойств минералов. М.: Изд-во МГУ, 1989.
9. Урусов В.С., Кантор И.Ю. // *ДАН*. 2002. Т. 386. № 5. С. 614-617.
10. Чаркин О.П. Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М.: Наука, 1980. 280 с.
11. Jacobsen S.D., Reichmann H.J., Spetzler H.A. et al. // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107(B2). P. 2037-2051.
12. Singh A.K., Mao H.-K., Shu J., Hemley R.J. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 2157-2160.
13. Angel R.J. // *Rev. Mineral Geochem.* 2000. V. 41. P. 35-59.
14. Jackson I., Khanna S.K., Revcolevschi A., Berthoin J. // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95. P. 21671-21685.