

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Поведение системы Fe–S при высоких давлениях и состав ядра Земли

З.Г. Бажанова, В.В. Ройзен, А.Р. Оганов

С помощью метода предсказания кристаллических структур USPEX определены термодинамически стабильные составы и кристаллические структуры соединений в системе Fe–S в диапазоне давлений 100–400 ГПа. Обнаружено, что при давлениях, характерных для внутреннего ядра Земли (330–364 ГПа), стабильны только два соединения: Fe₂S и FeS. При этом только Fe₂S может существовать в равновесии с железом во внутреннем ядре. На основе расчёта уравнения состояния Fe₂S показано, что плотность внутреннего ядра достигается, если внутреннее ядро содержит 10,6–13,7 мол.% (6,4–8,4 мас.%) серы. Аналогичные расчёты для FeSi, единственного стабильного при этом давлении силицида железа, позволяют воспроизвести плотность внутреннего ядра Земли при 9,0–11,8 мол.% (4,8–6,3 мас.%) кремния. Обе оценки дают фактически одинаковую среднюю атомную массу \bar{M} в диапазоне 52,6–53,3, что значительно выше величины $\bar{M} = 49,3$, выведенной для внутреннего ядра из закона Бёрча. В случае кислорода (учитывая, что в условиях ядра в равновесии с железом может существовать субоксид Fe₂O) плотность внутреннего ядра можно объяснить содержанием 13,2–17,2 мол.% (4,2–5,6 мас.%) кислорода, что соответствует \bar{M} в диапазоне 49,0–50,6. Мы определили четыре наиболее простые модели состава внутреннего ядра, воспроизводящие его плотность и \bar{M} : 1) 86 мол.% (Fe + Ni) + 14 мол.% S; 2) 84 мол.% (Fe + Ni) + 16 мол.% O; 3) 84 мол.% (Fe + Ni) + 7 мол.% S + 9 мол.% H; 4) 85 мол.% (Fe + Ni) + 6 мол.% Si + 9 мол.% H.

Ключевые слова: предсказание кристаллических структур, *ab initio* расчёты, эволюционные алгоритмы, физика минералов

PACS numbers: 61.50.Ah, 61.50.Ks, 61.50.Nw, 61.66.Fn, **64.30.–t**, 91.60.Fe DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.03.038079>

Содержание

1. Введение (1105).
2. Методы расчётов (1107).
3. Результаты теоретических и экспериментальных исследований (1108).

3.1. Структуры и составы стабильных сульфидов железа при сверхвысоком давлении. 3.2. Сколько нужно серы для объяснения плотности внутреннего ядра?

4. Заключение (1112).
- Список литературы (1113).

1. Введение

Сера считается одним из наиболее вероятных лёгких элементов в составе железных ядер Земли и планет земной группы. Внутреннее ядро Земли твёрдое, а внешнее — жидкое, и согласно сейсмическим моделям плотность внутреннего и, в особенности, внешнего ядра на несколько процентов ниже плотности чистого железа и железоникелевого сплава при соответствующих давлениях и температурах [1]. Из закона Бёрча [2] следует, что средняя атомная масса ядра \bar{M} составляет 49,3 [3], в то время как для чистого железа она равна 55,85. Для объяснения этих различий было выдвинуто предположение, что в составе ядра содержится порядка 10–20 мол.% лёгких элементов, и основные кандидаты на эту роль — S, Si, O, C и H [3].

Ранее авторами настоящей работы была изучена система Fe–C и сделан вывод о том, что плотность внутреннего ядра может быть объяснена присутствием в его составе углерода [4]; в настоящей работе рассматривается система Fe–S и кандидатура серы на роль

З.Г. Бажанова. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, 119991 Москва, Российская Федерация
E-mail: bazhanov@srcc.msu.ru

В.В. Ройзен. Московский физико-технический институт (государственный университет),
Институтский пер. 9, 141700 Долгопрудный, Московская обл.,
Российская Федерация
E-mail: valmipr@gmail.com

А.Р. Оганов. Сколковский институт науки и технологий,
ул. Нобеля 3, 143026 Сколково, Москва, Российская Федерация;
Московский физико-технический институт (государственный университет),
Институтский пер. 9, 141700 Долгопрудный, Московская обл.,
Российская Федерация;
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, 119991 Москва, Российская Федерация;
E-mail: a.ogonov@scoltech.ru

Статья поступила 6 февраля 2017 г.,
после доработки 21 февраля 2017 г.

одного из лёгких легирующих элементов в составе внутреннего ядра Земли.

В работе Пуарье [3] было высказано предположение, что сера остаётся хорошим кандидатом на эту роль, поскольку легко растворима в железе. Ли и др. [5] указали на то, что система Fe–FeS демонстрирует эвтектическое поведение по крайней мере до 25 ГПа, и поддержали мнение о содержании во внутреннем ядре Земли значительного количества серы. Чен и др. [6] определили параметры элементарной ячейки Fe₃S при давлениях до 42,5 ГПа и температурах до 900 К с помощью дифракции синхротронного рентгеновского излучения на образцах в алмазных наковальнях с внешним нагревом. Согласно данным этого исследования, добавление $\approx 2,1$ ат.% (1,2 мас.%) серы понижает плотность железа на 1%. По оценке авторов, содержание серы во внешнем ядре составляет 12,5–20,7 ат.% (7,6–13,0 мас.%), во внутреннем — 2,2–6,2 ат.% (1,3–3,7 мас.%), по сравнению с чистым железом это понижает плотность внешнего ядра на 6–10% и внутреннего на 1–3%.

С помощью расчётов химических потенциалов S, O и Si в жидком и твёрдом железе и в предположении термодинамического равновесия твёрдого внутреннего и жидкого внешнего ядра Альфе и др. [7] показали, что кислород имеет гораздо большее предпочтение к жидкой фазе, чем сера или кремний, а значит, присутствие кислорода в ядре необходимо для объяснения скачка плотности на границе внешнего и внутреннего ядер. На основании этих результатов был сделан вывод о том, что внутреннее ядро содержит $8,5 \pm 2,5$ ат.% S и/или Si и $0,2 \pm 0,1$ ат.% O, а внешнее ядро — $10 \pm 2,5$ ат.% S и/или Si и $8 \pm 2,5$ ат.% O [7].

Бадро и др. [8] рассчитали скорости сейсмических волн и плотность в системе Fe–(Ni, C, O, Si, S) и сравнили их с сейсмическими данными для ядра Земли. Они пришли к выводу, что в составе ядра кислород необходим в качестве основного лёгкого элемента, тогда как кремний, сера и углерод не обязательны. Также было установлено, что концентрация кремния во внешнем ядре не может превышать 4,5 мас.%, а концентрация серы не может быть выше 2,4 мас.%.

В обзоре Хирозе и др. [9] были изучены последние экспериментальные и теоретические работы по кристаллическим структурам в системах железо–(никель, кремний, кислород, сера, углерод и водород) при высоких давлениях и температурах, и был сделан вывод о том, что внутреннее ядро может содержать ~ 6 мас.% S в случае, если сера — единственный лёгкий легирующий элемент. А с учётом скачка плотности на границе внешнего и внутреннего ядра был сделан вывод о возможном содержании во внешнем ядре ~ 6 мас.% кремния, ~ 3 мас.% кислорода и 1–2 мас.% серы. Используя экспериментальные данные о фазовом равновесии в системе Fe–S при давлениях до 200 ГПа, Саксена и Эриксон [10] пришли к выводу, что внутреннее ядро имеет температуру, не превышающую 4428 (± 500) К с содержанием серы ~ 15 мас.%, однако для согласования с сейсмическими данными необходимо присутствие ещё одного лёгкого элемента.

Подводя итог, можно заключить, что статус серы как возможного лёгкого легирующего элемента в составе земного ядра всё ещё не вполне определённый. Имеющиеся свидетельства за и против этого основываются на

большом количестве предположений и экстраполяций. В настоящей работе был проведён поиск стабильных при давлении внутреннего ядра сульфидов железа, проанализирована их кристаллохимия, и на основе наиболее точных из имеющихся данных определено количество серы, необходимое для воспроизведения наблюдаемой плотности внутреннего ядра Земли.

Чистые железо, сера и FeS были объектами изучения в большом количестве экспериментальных и теоретических работ, между которыми начинает появляться согласованность. Так, с помощью рентгеновской дифракции Акахама [11] показал, что базоцентрированная ромбическая (БЦР) фаза серы стабильна при давлениях свыше 83 ГПа. Экспериментальные результаты, полученные с помощью энергодисперсионной рентгеновской дифракции при давлениях до 212 ГПа, зафиксировали переход в новую кристаллическую фазу при 162 ГПа [12]. Её рентгеновские отражения были проиндексированы в простой ромбоэдрической структуре типа β -Po. В другой работе [13] проводилось изучение серы при давлениях до 160 ГПа и была найдена несоразмерная объёмноцентрированная моноклинная (ОЦМ) структура, стабильная при 300 К в диапазоне давлений от 83 до 153 ГПа, свыше которых наблюдается переход в β -Po-структуру. Расчёты из первых принципов с использованием псевдопотенциалов для трёх фаз серы при высоком давлении (БЦР, β -Po и объёмноцентрированной кубической (ОЦК)) не подтвердили переход из БЦР- в β -Po-фазу, но показали переход из β -Po в ОЦК при ~ 550 ГПа [14]. С помощью расчётов из первых принципов в приближении локальной плотности для серы в диапазоне давлений 200–600 ГПа и $T = 0$ была предсказана следующая последовательность фазовых переходов: β -Po \rightarrow простая кубическая (ПК) \rightarrow ОЦК, причём простая кубическая структура стабильна в широком интервале давлений от 280 до 540 ГПа [15].

В литературе описано множество экспериментальных и теоретических исследований железа при высоком давлении, и сравнительно недавно между ними было достигнуто согласие. Экспериментально и теоретически установлено, что при 13 ГПа и комнатной температуре стабильна немагнитная гексагональная плотноупакованная (ГПУ) фаза железа [16–18]. При давлениях, характерных для ядра Земли (136–330 ГПа для внешнего ядра, 330–364 ГПа для внутреннего), было предложено несколько новых структур. Например, сообщалось о существовании при высоких давлениях и температурах двойной гексагональной плотноупакованной фазы железа [19] и ромбически искажённой ГПУ-структуры [20]. Другие предположения включали также объёмноцентрированную тетрагональную структуру и ОЦК-структуру [21, 22].

Предположение о существовании ОЦК-структуры при очень высоких давлениях и температурах само по себе достаточно интересно: известны две ОЦК-фазы при атмосферном давлении: ферромагнитная (при нормальных условиях) и парамагнитная (с разупорядоченными локальными магнитными моментами) при высоких температурах [23]. В принципе, существование третьей, немагнитной, ОЦК-фазы не является невозможным, однако Стиксруд и Коэн [24] показали, что эта структура является динамически нестабильной (т.е. имеет мягкие колебательные моды, фононы с мнимыми частотами) при высоких давлениях и нулевой температуре. Тем не менее в работах Белоножко [21] и Вочадло [25] было показано, что неустойчивость, связанная с мягкими

модами в этой ОЦК-фазе, благодаря ангармоническим эффектам исчезает при высоких температурах ядра Земли. С помощью потенциала, основанного на модели погружённого атома [21], было установлено, что эта фаза становится термодинамически стабильной, но более точные расчёты, основанные на теории функционала плотности [25], показали, что эта фаза энергетически немного менее выгодна, чем ГПУ. Однако эту небольшую разницу энергий можно преодолеть при внесении примесей (Si, S), стабилизирующих ОЦК-фазу.

В дальнейшей экспериментальной работе Дубровинского [26] утверждалось, что сплавы Fe–Ni также переходят в ОЦК-структуру при высоких давлениях и температурах, однако это было убедительно опровергнуто экспериментами Куваемы [27]. В мастерски исполненной экспериментальной работе Татено и др. [28] было показано, что при условиях, соответствующих внутреннему ядру Земли, чистое железо имеет ГПУ-структуру. Согласно расчётам [29] добавление никеля ещё больше стабилизирует ГПУ-структуру по сравнению с ОЦК.

Сульфид железа (FeS) претерпевает множество фазовых переходов при низких давлениях. Его поведение при сверхвысоких давлениях было исследовано с помощью расчётов из первых принципов вплоть до 400 ГПа [30], и теоретическая последовательность его фазовых переходов при 0 К такова: троилит (FeS I) → антиферромагнитная фаза типа MnP (FeS II) → моноклинная фаза (FeS III) → немагнитная фаза типа MnP (FeS VI) → *Pmmm*-фаза (FeS VII). *Pmmm*-фаза с искажённой решёткой типа NaCl стабильна при давлениях от 135 ГПа до по меньшей мере 400 ГПа. Экспериментальные результаты [31] показывают, что при давлениях выше 180 ГПа и высоких температурах стабильна структура типа CsCl, что указывает на возможные проблемы с описанием FeS в рамках теории функционала плотности. В настоящей статье этому вопросу также уделено внимание.

2. Методы расчётов

Расчёты проводились с использованием метода предсказания кристаллических структур USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [32–34] и теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [35, 36] в обобщённом градиентном приближении (Generalized Gradient Approximation, GGA) [37]. С помощью такого подхода была успешно предсказана известная высокобарная ГПУ-структура железа [32], что находится в прекрасном согласии с экспериментальными данными [28]. Для чистой S с помощью эволюционного алгоритма USPEX были предсказаны следующие стабильные структуры: β -Po-структура в интервале давлений 100–540 ГПа и ОЦК-структура при давлениях > 540 ГПа.

На рисунке 1 показан прямой переход серы из β -Po в ОЦК-фазу, минуя простую кубическую структуру, что находится в согласии с другими работами [14] и ставит под сомнение существование простой кубической структуры, предсказанной ранее [15]. Однако следует отметить, что в интервале давлений 350–400 ГПа эта структура близка по энтальпии к β -Po-фазе. На рисунке 2 представлено сравнение теоретического и экспериментального уравнений состояния чистой серы [11–13], чистого железа [38–41] и FeS [42]; видно хорошее согласие между теорией и экспериментом.

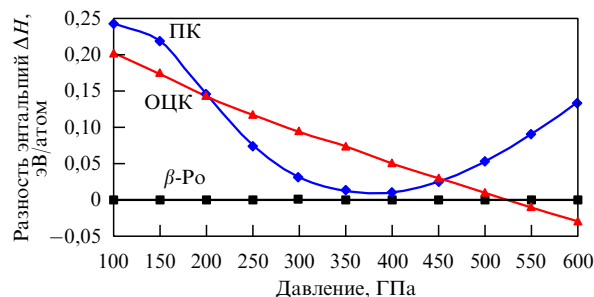


Рис. 1. Стабильность аллотропных высокобарных модификаций серы при $T = 0$.

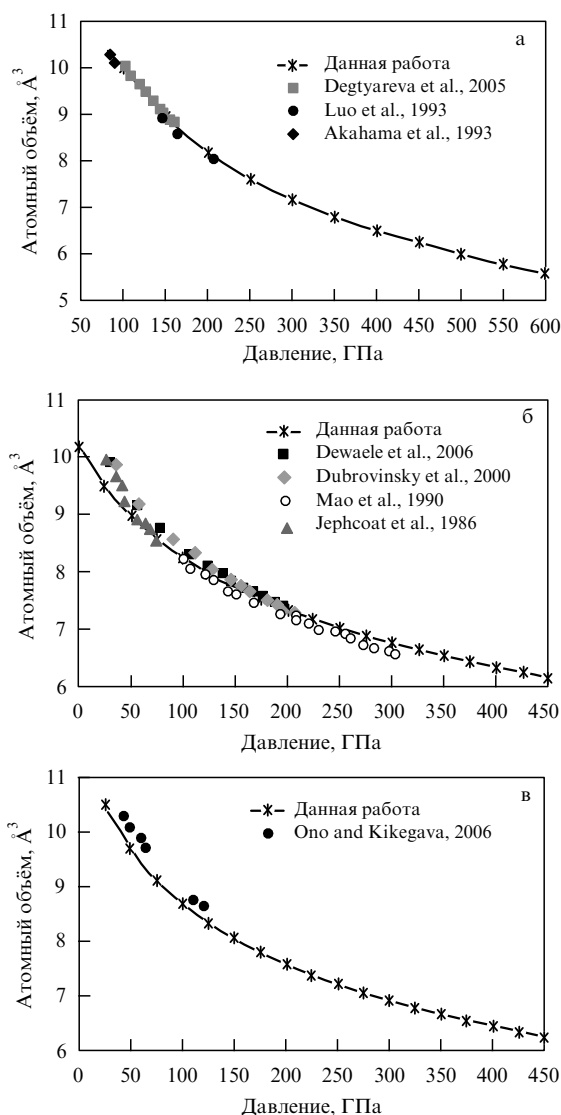


Рис. 2. Сравнение теоретических ($T = 0$) и экспериментальных ($T = 300$ К) уравнений состояния: (а) серы (эксперимент: Акахама и др. [11], Луо и др. [12], Дегтярёва и др. [13]); (б) железа (эксперимент: Деваль и др. [38], Дубровинский и др. [39], Мао и др. [40], Жефкоат и др. [41]); (в) FeS (эксперимент: Оно и Кикегавы [42]).

Поначалу был проведён эволюционный поиск в системе Fe–S с переменным составом для определения стабильных соединений при давлениях 300 и 400 ГПа, после чего были выполнены расчёты с фиксированным составом при 300 и 400 ГПа для наиболее перспективных

соединений (FeS, Fe₂S, FeS₂, Fe₃S, FeS₃, Fe₃S₂, Fe₅S₂ и Fe₉S₅). Эти расчёты проводились со следующими числами атомов в ячейке (указано в скобках): FeS (8 и 16), Fe₂S (6, 9, 12 и 16), FeS₂ (6, 9, 12, 15 и 18), Fe₃S (8, 12 и 16), FeS₃ (4 и 8), Fe₃S₂ (10, 15 и 20), Fe₅S₂ и Fe₉S₅ (4).

В типичном расчёте USPEX с фиксированным составом поколение состояло из 30–40 структур (для расчётов с переменным составом начальное поколение содержало 150 структур, а каждое последующее — 60 структур), 60 % которых использовалось для генерации следующего поколения (70 % структур генерировалось с помощью оператора наследственности, 10 % — с помощью операторов атомной пермутации и трансмутации и 20 % — с помощью мутации векторов решётки). Все сгенерированные методом USPEX структуры релаксировались с помощью GGA-функционала [37] и метода проектор-присоединённых волн (Projector-Augmented Wave, PAW) [43, 44], реализованных в программном пакете VASP [45]. В расчётах использовались PAW-потенциалы с [Ar]-остовом (радиус 2,3 атомных единицы (а.е.)) и [Ne]-остовом (радиус 1,9 а.е.) для атомов Fe и S соответственно. Базис включал плоские волны с кинетической энергией до 600 эВ. Для проведения релаксаций структур при расчётах USPEX использовались однородные Г-центрированные сетки с разрешением $2\pi \times 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ в обратном пространстве и метод размывания электронных уровней Метфесселя–Пакстона [46] с электронной "температурой" $\sigma = 0,07$ эВ. Структуры с наименьшими энтальпиями, найденные с помощью USPEX, были повторно отрелаксированы, после чего их энтальпии были рассчитаны с помощью метода тетраэдров с поправками Блехля [47]. Для учёта возможного вклада в фазовую стабильность электронных корреляций было проведено сравнение результатов расчётов в приближениях GGA и GGA+U, последнее применялось в версии Дударева [48].

Для определения термодинамической стабильности соединений в системе Fe–S использовалась конструкция, называемая выпуклой оболочкой (thermodynamic convex hull), основанная на том, что соединение будет стабильно, если его свободная энергия ниже по сравнению со свободной энергией изохимической смеси любых других соединений. После определения термодинамически стабильных фаз для них были проведены расчёты фононов с целью проверки динамической стабильности предсказанных структур. Для проведения этих расчётов применялся метод конечных смещений (finite-displacement method), реализованный в программе PHONOPY [49, 50]. Перед расчётом фононов все структуры релаксировались до тех пор, пока абсолютное значение всех компонент сил, действующих на атомы, не становилось меньше $0,01 \text{ мэВ \AA}^{-1}$. Далее строились суперъячейки (обычно $2 \times 2 \times 2$, с длинами сторон более 10 Å), после чего атомы смещались на $0,01 \text{ \AA}$ для расчёта сил, необходимых для построения матрицы силовых постоянных. После этого строилась и диагонализировалась на плотной сетке в обратном пространстве динамическая матрица.

Для детального исследования фазовых переходов FeS при высоких давлениях была построена (P, T)-фазовая диаграмма. Чтобы сделать это, для выбранных фаз FeS были проведены расчёты свободной энергии Гиббса в квазигармоническом приближении:

$$G(P, T) = E_0(V) + F_{\text{vib}}(T, V) + P(T, V) V, \quad (1)$$

где E_0 — полная энергия из VASP-расчётов и F_{vib} — фононная свободная энергия Гельмгольца, вычисленная по следующей формуле:

$$F_{\text{vib}}(T, V) = k_{\text{B}} T \int g(\omega(V)) \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega(V)}{k_{\text{B}} T} \right) \right] d\omega + \frac{1}{2} \int g(\omega(V)) \hbar \omega d\omega, \quad (2)$$

и давление, равное

$$P(T, V) = - \frac{\partial (E_0(V) + F_{\text{vib}}(T, V))}{\partial V}. \quad (3)$$

Здесь $g(\omega(V))$ — фононная плотность состояний при заданном объёме. Уравнения состояния аппроксимировались функцией Бёрча–Мурнагана [51]. На основе расчётов разности свободных энергий Гиббса нами была построена фазовая диаграмма FeS.

3. Результаты теоретических и экспериментальных исследований

3.1. Структуры и составы стабильных сульфидов железа при сверхвысоком давлении

На рисунке 3 приведены предсказанные нами выпуклые оболочки для системы Fe–S при разных давлениях, а также построенная на их основе фазовая диаграмма состав–давление. В интервале давлений, рассмотренных в данной работе, области стабильности существуют только для трёх соединений: FeS₂, FeS и Fe₂S. Кристаллические структуры новых стабильных фаз, предсказанных USPEX, приводятся в табл. 1. Все предсказанные структуры являются динамически стабильными (рис. 4) в интервалах давлений, соответствующих их областям стабильности (рис. 3б).

Во всём диапазоне давлений, исследованном в настоящей работе, состав Fe₂S имеет одну стабильную структуру, с пространственной группой $Pnma$. Атомы серы в ней обладают 10-координационным окружением атомами железа. Данная структура характеризуется очень высокой плотностью, несмотря на то что геомет-

Таблица 1. Структурные параметры некоторых фаз, предсказанных USPEX. Фаза $Pnmm$ -FeS была предсказана нами ранее (Оно и др. [30]), в настоящей работе она подтверждена

Фаза (пространственная группа), давление, параметры ячейки	Позиция Вайкоффа	x	y	z
FeS ($Pnmm$), 300 ГПа, $a = 3,629 \text{ \AA}$, $b = 2,296 \text{ \AA}$, $c = 3,317 \text{ \AA}$	Fe 2a	0,75	0,75	0,8619
	S 2b	0,25	0,75	0,6358
Fe ₂ S ($Pnma$), 300 ГПа, $a = 4,234 \text{ \AA}$, $b = 3,178 \text{ \AA}$, $c = 5,984 \text{ \AA}$	Fe 4c	0,6665	0,25	0,4304
	Fe 4c	0,4687	0,75	0,2053
	S 4c	0,7885	0,75	0,6052
FeS ₂ ($C2/m$), 400 ГПа, $a = 6,582 \text{ \AA}$, $b = 3,624 \text{ \AA}$, $c = 3,766 \text{ \AA}$, $\beta = 118,41^\circ$	Fe 4i	0,6338	0,5	0,4027
	S 4i	0,5331	0	0,2798
	S 4i	0,7996	0	0,0332

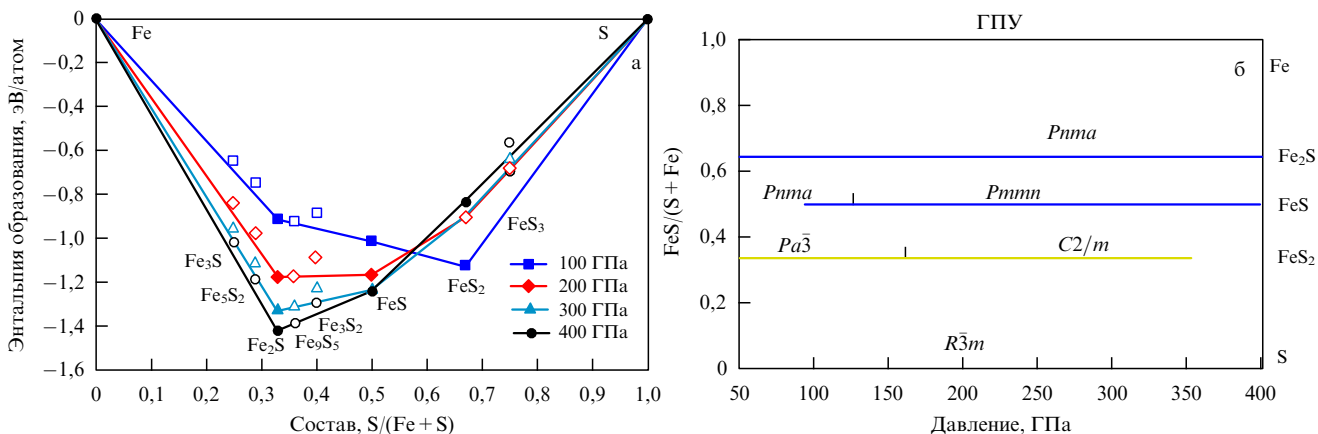


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Термодинамика системы Fe–S: (а) графики выпуклой оболочки при разных давлениях и нулевой температуре, (б) фазовая диаграмма состав–давление ($T = 0$).

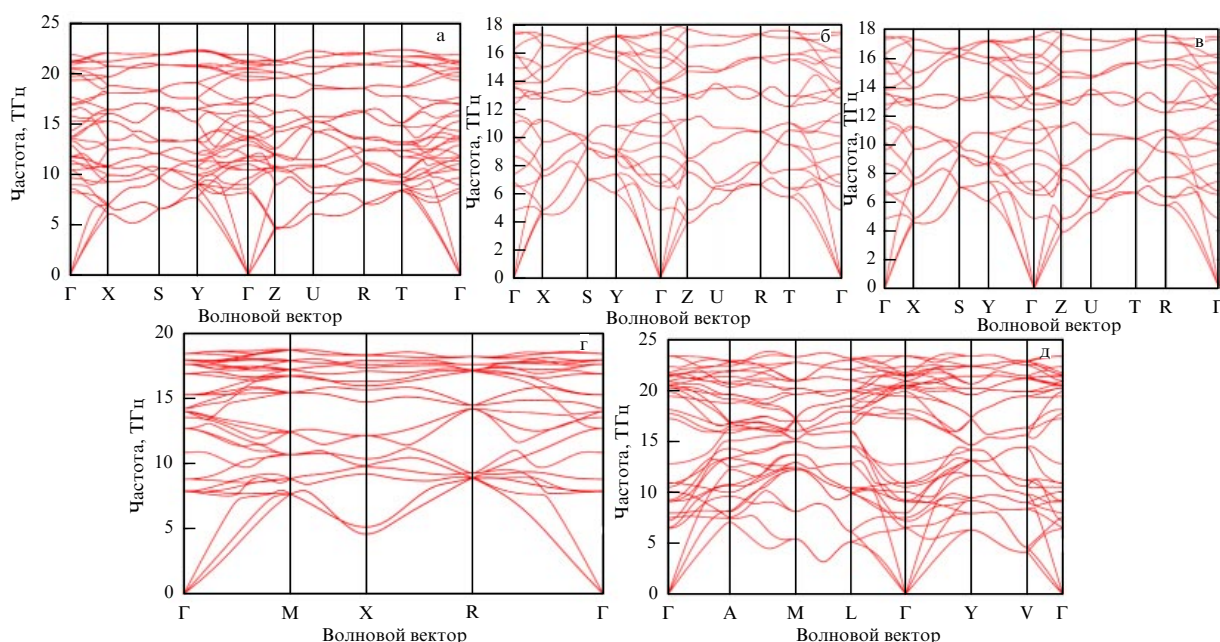


Рис. 4. Кривые фоновой дисперсии: (а) $Pnma$ - Fe_2S при 200 ГПа, (б) $Pnma$ - FeS при 80 ГПа, (в) $Pmmn$ - FeS при 100 ГПа, (г) $Pa\bar{3}$ - FeS_2 при 75 ГПа, (д) $C2/m$ - FeS_2 при 250 ГПа.

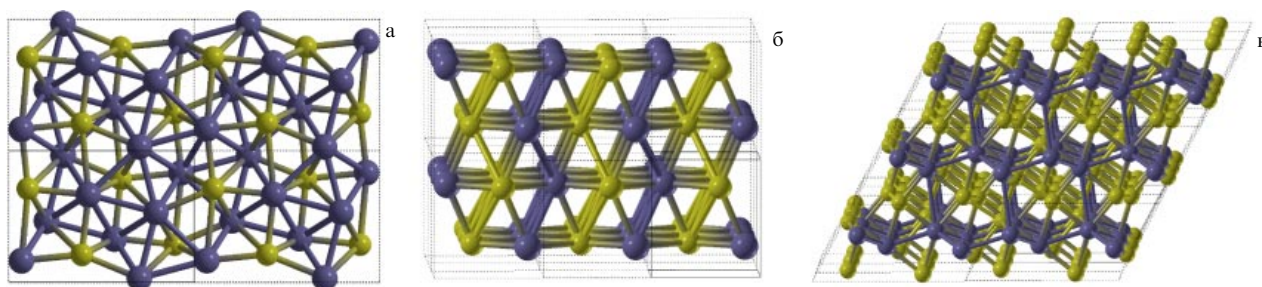


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Структуры термодинамически стабильных высокобарных сульфидов железа, предсказанные в данной работе. (а) Fe_2S ($Pnma$), (б) FeS ($Pmmn$), (в) FeS_2 ($C2/m$). Фиолетовыми (тёмными) шарами обозначены атомы железа, жёлтыми (светлыми) — серы.

рически не является плотноупакованной (рис. 5а). Координационное окружение каждого атома железа состоит из пяти атомов серы и восьми атомов железа.

В рассматриваемом нами интервале давлений (100–400 ГПа) FeS имеет две стабильные фазы: $Pnma$ -фаза (хорошо известная структура типа MnP , которая является искажением структуры типа $NiAs$), стабильная при

давлении ниже 122 ГПа, и $Pmmn$ -фаза, стабильная при давлении выше 122 ГПа. Структуру $Pmmn$ -фазы (рис. 5б) можно рассматривать как сильно искажённую структуру типа $NaCl$ с хорошо заметными плотноупакованными слоями атомов Fe и S .

В том же диапазоне давлений FeS_2 имеет две стабильные фазы: хорошо известную $Pa\bar{3}$ -фазу (пирит),

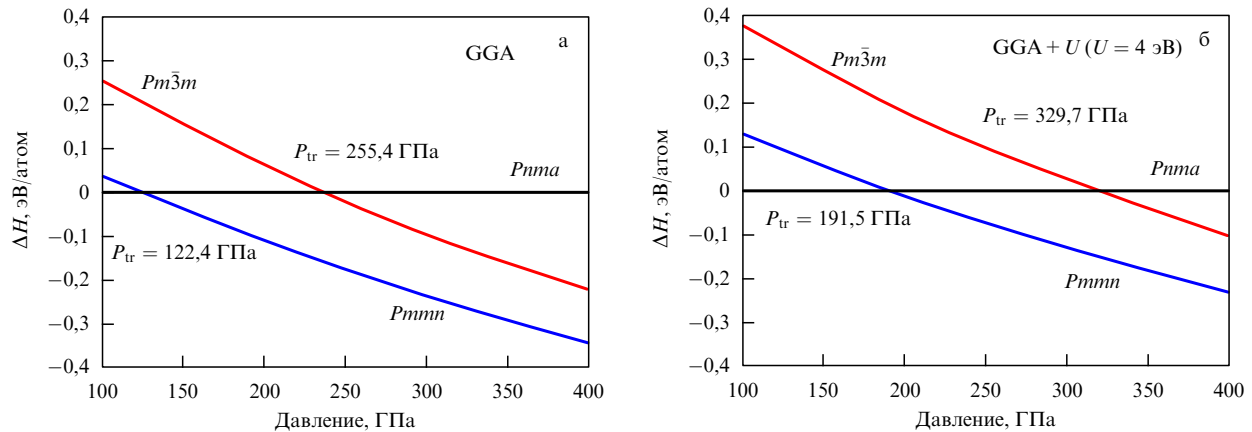


Рис. 6. Разность энтальпий между разными фазами FeS. (а) GGA-расчёты, (б) GGA + U ($U = 4$ эВ) результаты при $T = 0$. P_{tr} — давление фазового перехода.

стабильную при давлениях ниже 188 ГПа, и $C2/m$ -фазу, стабильную при давлениях выше 188 ГПа. Достойная отдельного рассмотрения структура $C2/m$ (рис. 5в) обладает алмазоподобной подрешёткой атомов Fe (каждый атом железа окружён четырьмя другими атомами железа и шестью атомами серы). Каждый атом S соседствует с тремя атомами Fe и тремя атомами S. При низких температурах и низких давлениях (ниже 6 ГПа согласно экспериментам Паргасарати [52] и ниже 3,7 ГПа согласно GGA-расчётам Гуделли [53]) стабилен другой полиморф, марказит (пространственная группа $Pnmm$).

В экспериментах при высоких давлениях и температурах наблюдались следующие фазы FeS: $Pnma$ как минимум до давления 120 ГПа [42] и структура типа CsCl (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) при давлениях свыше 180 ГПа [31]. Наши расчёты (рис. 6) показывают, что при давлении 122 ГПа (GGA) или 192 ГПа (GGA + U с $U = 4$ эВ) должен происходить фазовый переход $Pnma \rightarrow Pmnm$, а фаза типа CsCl и в приближении GGA, и в приближении GGA + U метастабильна при нулевой температуре. Разность энтальпий составляет 0,1–0,15 эВ/атом и может быть преодолена за счёт температурных эффектов. Разница между результатами GGA и GGA + U с такой большой величиной U задаёт верхнюю границу вклада электронных корреляций, существенно ослабевающих в металлах, к которым относятся в том числе данные фазы FeS.

Фаза типа CsCl, наблюдаемая в эксперименте, по всей видимости, стабилизируется температурой. На основе GGA-расчётов и квазигармонического приближения нами была построена фазовая диаграмма FeS при высоком давлении (рис. 7). График подтверждает наше предположение о том, что фаза типа CsCl стабильна при высоких температурах. Экспериментальные условия, при которых эта фаза была найдена (186–270 ГПа, 298–1300 К) [31] лежат в предсказанной области стабильности $Pmnm$ -фазы, однако умеренное варьирование термодинамических характеристик (с целью компенсировать ошибки GGA и квазигармонического приближения) этих фаз позволит включить в область стабильности фазы типа CsCl данные (P , T)-условия.

Предсказанная $Pmnm$ -структура FeS достаточно интересна в связи со своим неожиданным сходством с другим полиморфом FeS — макинавитом. Мы нашли (рис. 8), что при декомпрессии до 20 ГПа структура $Pmnm$

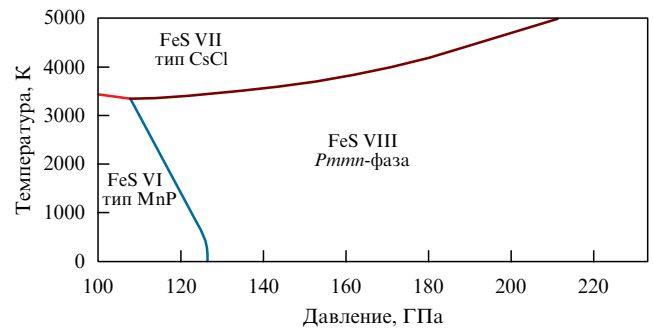


Рис. 7. Фазовая диаграмма FeS, полученная в квазигармоническом приближении.

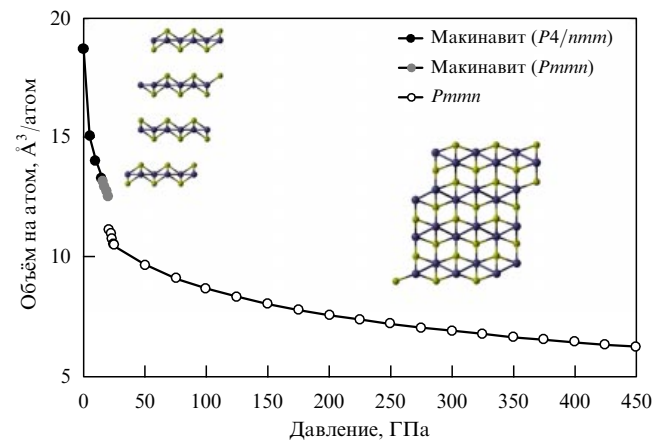


Рис. 8. (В цвете онлайн.) Декомпрессионное поведение предсказанной $Pmnm$ -фазы FeS при $T = 0$, демонстрирующее спонтанный переход в макинавит (результаты получены в приближении GGA).

спонтанно, т.е. без активационного барьера, переходит в искажённую структуру макинавита (пространственная группа $Pmnm$), которая затем переходит в неискажённый макинавит (пространственная группа $P4/nmm$) при 15 ГПа. Этот метастабильный переход — первого рода, безбарьерный и со скачком плотности в 11,3%. Механизм обратного перехода макинавит– $Pmnm$ состоит в коллапсе и искажении макинавитовых тетрагональных слоёв и формировании связей между слоями. Такая структурная взаимосвязь подразумевает, что $Pmnm$ -

Таблица 2. Экспериментальные [54] и теоретические (эта работа) параметры ячейки макинавита при 0 ГПа

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Эксперимент	3,674	3,674	5,033
GGA	3,596	3,596	5,794
GGA + D2	3,562	3,562	4,900
GGA + TS	3,570	3,570	5,074
opt-PBE-vdW	3,602	3,602	5,026

фаза FeS может быть получена путём простого сжатия макинавита.

При 0 ГПа теория даёт следующие параметры ячейки макинавита: $a = b = 3,596 \text{ \AA}$ и $c = 5,794 \text{ \AA}$; экспериментальные значения параметров: $a = b = 3,674 \text{ \AA}$ и $c = 5,033 \text{ \AA}$ [54]. Легко заметить хорошее согласование параметров $a = b$, тогда как для параметра c наблюдается существенное расхождение, вызванное пренебрежением силами ван-дер-Ваальса (вдВ) в приближении GGA. Действительно, параметр c зависит от межслойных расстояний, которые полностью определяются силами ван-дер-Ваальса. Нами была проведена релаксация структуры макинавита с использованием двух методов вдВ-поправок: D2-метода Гримме (DFT-D2 [55]) и метода Ткаченко – Шеффлера (DFT-TS [56]). В качестве альтернативного подхода мы использовали корреляционный вдВ-функционал (vdW-DF) Лангрета и Лундквиста и др. (optB-PBE [57–61]) совместно с обменно-корреляционным функционалом Пердюю – Бурке – Эрнцерахофа opt-PBE, который был оптимизирован для работы с функционалом vdW-DF. Экспериментальные и теоретические параметры решётки для макинавита приведены в табл. 2. Полученные результаты (особенно для подхода optB-PBE) прекрасно согласуются с экспериментальными данными.

3.2. Сколько нужно серы для объяснения плотности внутреннего ядра?

Параметры предсказанных уравнений состояния для фаз Fe–S приводятся в табл. 3. Используя вычисленные уравнения состояния, мы определили молярную концентрацию серы, необходимую для объяснения плотности внутреннего ядра. Это было сделано путём согласования наблюдаемой плотности внутреннего ядра с плотностью смеси ГПУ-Fe и стабильного сульфида Fe₂S. Также были проведены расчёты для FeS, несмотря на то что присутствие этого соединения во внутреннем

Таблица 3. Теоретические уравнения состояния Бёрча – Мурнагана 3-го порядка для немагнитных высокобарных фаз системы Fe–S; данные для Fe–Si даны для сравнения

Фаза	$V_0, \text{ \AA}^3/\text{атом}$	$K_0, \text{ ГПа}$	K'_0
ГПУ-Fe	10,16	303,37	4,31
<i>Pnmm</i> -FeS*	11,71	170,02	4,50
<i>Pnma</i> -Fe ₂ S	10,69	210,11	4,74
<i>C2/m</i> -FeS ₂	13,51	104,05	4,56
<i>Pm3m</i> -FeSi	10,46	256,0	4,25
<i>R3m</i> -S	17,11	66,71	3,82

* Параметры для уравнения состояния Бёрча – Мурнагана 3-го порядка в диапазоне давлений 25–450 ГПа. Результаты близки к опубликованным теоретическим данным (Оно и др. [30]): $V_0 = 11,74 \text{ \AA}^3/\text{атом}$, $K_0 = 176,0 \text{ ГПа}$, $K'_0 = 4,35$. K_0 — модуль сжатия, K'_0 — производная модуля сжатия по давлению.

Таблица 4. Оценка необходимых для объяснения плотности внутреннего ядра концентраций серы, кремния, углерода, водорода и кислорода в составе реперных стабильных бинарных соединений FeS, Fe₂S, FeSi, Fe₂C, FeH и Fe₂O

Fe–X	X, мол. %	X, мас. %	\bar{M}
<i>Pnmm</i> -FeS	9,5–12,4	5,7–7,5	52,9–53,6
<i>Pnma</i> -Fe ₂ S	10,6–13,7	6,4–8,4	52,6–53,3
<i>Pm3m</i> -FeSi	9,0–11,8	4,8–6,3	52,6–53,3
<i>Pnma</i> -Fe ₂ C	11,2–14,6	2,6–3,6	49,4–50,9
<i>Fm3m</i> -FeH	16,9–22,0	0,4–0,5	43,8–46,6
<i>I4/mmm</i> -Fe ₂ O	13,2–17,2	4,2–5,6	49,0–50,6

ядре маловероятно при реалистичных концентрациях серы. Эти расчёты важны для оценки надёжности наших согласованных концентраций, иными словами, их независимости от выбранной эталонной фазы. Для сравнения и завершённости мы также вычислили концентрацию кремния, используя ранее полученные результаты для системы Fe–Si [62], а также Fe–O [63] (табл. 4).

Полученные оценки позволяют найти концентрацию, необходимую для согласования плотности внутреннего ядра, при условии, что сера (или кремний, или кислород) являются единственными лёгкими легирующими элементами. Так как, по всей видимости, в состав внутреннего ядра входят с разными концентрациями несколько лёгких элементов, эти оценки дают верхнюю границу на концентрации каждого элемента. Подобный подход уже использовался нами ранее [4] для исследования молярной концентрации лёгких элементов в соединениях Fe–C и Fe–H. Крайне важные в данном случае температурные эффекты учитывались с помощью следующей формулы:

$$\rho_{\text{IC}} = \rho_{\text{Fe}}^T + \frac{\partial \rho}{\partial x} x \Rightarrow \rho_{\text{IC}} - \rho_{\text{Fe}}^T = \frac{\rho_{\text{Fe}_2\text{S}}^0 - \rho_{\text{Fe}}^0}{0,33} x, \quad (4)$$

где ρ_{IC} — плотность внутреннего ядра на заданной глубине, определённая с помощью предварительной эталонной модели Земли (Preliminary Reference Earth Model, PREM) [64], ρ_{Fe}^T — плотность чистого железа при заданной температуре [38], ρ_{Fe}^0 и $\rho_{\text{Fe}_2\text{S}}^0$ — рассчитанные при $T = 0$ плотности Fe и Fe₂S. Число 0,33 в правой части уравнения (4) отвечает мольной доле серы в Fe₂S. В таблице 4 приведены получившиеся концентрации вдоль изотерм 5000 К и 6000 К для системы Fe–S, а также сделанные аналогичным образом оценки для систем Fe–Si и Fe–O (в рамках данной работы) и для систем Fe–C и Fe–H (из работы Бажановой и др. [4]).

Для того чтобы определённый элемент (S, Si, O, C и H) мог рассматриваться как кандидат на роль основного лёгкого элемента в составе ядра Земли, должны быть выполнены три условия:

1. Концентрация лёгких элементов, необходимых для воспроизведения действительной плотности ядра при ожидаемых температурах (5000–6000 К [65]), не должна быть недопустимо большой (ориентировочно < 20 мол. %).

2. Эта величина не должна демонстрировать сильного или немоного изменения в зависимости от глубины.

3. Значение средней атомной массы \bar{M} должно быть близко к значению 49,3 [3], определённому из закона Бёрча [2].

Для обеих систем (Fe–S и Fe–Si, рис. 9) мы видим умеренные изменения концентрации, при которой воспроизводится плотность внутреннего ядра, и эти концентрации приводят к средней атомной массе \bar{M} около 53,

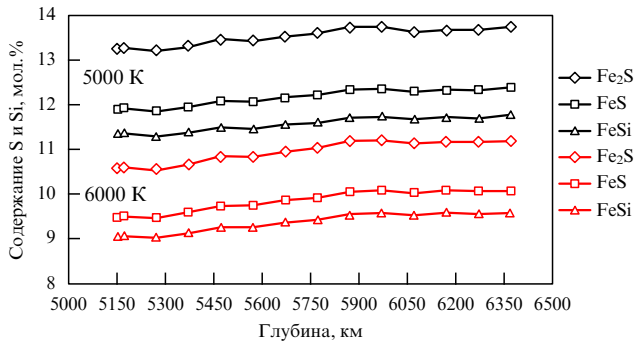


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Молярные концентрации серы и кремния, при которых воспроизводится плотность внутреннего ядра, в зависимости от глубины, полученные из уравнений состояния для Fe_2S , FeS и FeSi . Результаты показаны для изотерм 5000 и 6000 К.

что намного выше значения $\bar{M} = 49,3$ [3], полученного для земного ядра из закона Бёрча [2]. Ни кремний, ни сера не могут быть единственным лёгким элементом. Подобным же образом и водород не может быть единственным лёгким элементом: для объяснения плотности внутреннего ядра требуется его концентрация, заметно варьирующаяся с глубиной [4] и соответствующая средней атомной массе $\bar{M} = 45$, что слишком мало. Углерод и кислород — единственные из лёгких элементов, каждый из которых в одиночку может привести к согласию как с наблюдаемой плотностью, так и с \bar{M} , при составе внутреннего ядра (в мол. %):

$$86\% (\text{Fe} + \text{Ni}) + 14\% \text{C}$$

либо

$$84\% (\text{Fe} + \text{Ni}) + 16\% \text{O}.$$

Известно, что кислород очень мало растворим в кристаллическом железе при давлениях и температурах земного ядра [7], но хорошо растворим в расплавленном железе при условиях внешнего ядра [7] и в процессе кристаллизации внутреннего ядра может образовывать там отдельную кислородсодержащую фазу (например, Fe_2O [63]). Отметим, впрочем, что недавние эксперименты [66] подвергают сомнению присутствие высоких концентраций кислорода даже во внешнем ядре.

Если рассматривать одновременное присутствие двух лёгких элементов, то подходящими окажутся две модели:

$$84\% (\text{Fe} + \text{Ni}) + 7\% \text{S} + 9\% \text{H},$$

$$85\% (\text{Fe} + \text{Ni}) + 6\% \text{Si} + 9\% \text{H}.$$

Примечательно, что во всех четырёх предложенных моделях концентрация железа (+ никеля), ~ 85 мол.%, практически идентичная. Отметим также, что последние две модели можно комбинировать в любой пропорции, но с некоторыми другими моделями подобное смешивание невозможно: так, было показано [67, 68], что водород и углерод не могут сосуществовать в ядре Земли, т.е. взаимно исключают друг друга. Также взаимоисключающими, согласно последним экспериментам [69], являются кислород и кремний. Пока не известно, являются ли кислород и углерод взаимно исключаящими или они могут присутствовать в ядре одновременно в значительных количествах.

Проверка соответствия другим известным свойствам внутреннего ядра (скорости продольных и поперечных сейсмических волн, модуль Пуассона, скачок плотности на границе внутреннего и внешнего ядра) необходима для выбора между этими моделями. Уже сейчас известно, что углеродная модель, $86\% (\text{Fe} + \text{Ni}) + 14\% \text{C}$, объясняет не только плотность и \bar{M} внутреннего ядра, но, согласно недавним экспериментам [70–72], также скорости продольных и поперечных волн и аномальный модуль Пуассона для внутреннего ядра. Чен и др. [71] предпочли именно углерод в качестве лёгкого элемента и пришли к выводу, что до двух третей земного углерода может находиться в ядре. Теперь необходимо проверить и остальные модели на предмет согласия с этими свойствами внутреннего ядра.

4. Заключение

С помощью эволюционного метода предсказания кристаллических структур нами была изучена система $\text{Fe}-\text{S}$ в интервале давлений от 100 до 400 ГПа, охватывающем весь диапазон давлений в ядре Земли. Нами было обнаружено, что при этих условиях стабильны только три соединения: Fe_2S , FeS и FeS_2 , и их кристаллическая структура была проанализирована. Кроме того, нами был решён парадокс FeS , для которого экспериментально наблюдаемая высокобарно-высокотемпературная фаза со структурой типа CsCl не появлялась в качестве стабильной в теоретических расчётах. В настоящей работе было показано, что эта фаза стабилизируется за счёт температуры и не имеет поля стабильности при $T = 0$. Нами было показано, что предсказанная высокобарная $Pm\bar{3}m$ -фаза FeS структурно родственна хорошо известному макинавиту и может быть легко получена сжатием макинавита.

Среди предсказанных соединений во внутреннем ядре Земли в равновесии с избытком Fe может существовать только Fe_2S . Было определено количество серы, кремния и кислорода, необходимое для объяснения наблюдаемой плотности внутреннего ядра, и установлено, что оно должно составлять около 12, 10 и 16 мол.% соответственно. Мы пришли к четырём возможным моделям состава внутреннего ядра Земли (в мол. %):

- 1) $86\% (\text{Fe} + \text{Ni}) + 14\% \text{C}$,
- 2) $84\% (\text{Fe} + \text{Ni}) + 16\% \text{O}$,
- 3) $84\% (\text{Fe} + \text{Ni}) + 7\% \text{S} + 9\% \text{H}$,
- 4) $85\% (\text{Fe} + \text{Ni}) + 6\% \text{Si} + 9\% \text{H}$.

Линейные комбинации моделей 3 и 4, а возможно и 1 и 2, также допустимы. Из экспериментов [70–72] известно, что модель 1 объясняет не только плотность и среднюю атомную массу для внутреннего ядра, но и скорости сейсмических волн и аномальный модуль Пуассона. Для моделей 2–4 ещё только предстоит оценить эти свойства. Для всех четырёх моделей также необходимо проверить согласие со свойствами жидкого внешнего ядра.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 16-13-10459). Расчёты проводились на суперкомпьютерном комплексе Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и на суперкомпьютере Rurik лаборатории компьютерного дизайна материалов Московского физико-технического института (МФТИ).

Список литературы

- Birch F J. *Geophys. Res.* **69** 4377 (1964)
- Birch F J. *Geophys. Res.* **57** 227 (1952)
- Poirier J-P *Introduction to the Physics of the Earth's Interior* 2nd ed. (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000)
- Бажанова З Г, Оганов А Р, Джанола О *УФН* **182** 521 (2012); Bazhanova Z G, Oganov A R, Gianola O *Phys. Usp.* **55** 489 (2012)
- Li J et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **193** 509 (2001)
- Chen B et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 9162 (2007)
- Alfè D, Gillan M J, Price G D *Earth Planet. Sci. Lett.* **195** 91 (2002)
- Badro J, Côté A S, Brodholt J P *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 7542 (2014)
- Hirose K, Labrosse S, Hernlund J *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **41** 657 (2013)
- Saxena S, Eriksson G *Calphad* **51** 202 (2015)
- Akahama Y, Kobayashi M, Kawamura H *Phys. Rev. B* **48** 6862 (1993)
- Luo H, Greene R G, Ruoff A L *Phys. Rev. Lett.* **71** 2943 (1993)
- Degtyareva O et al. *High Pressure Res.* **25** 17 (2005)
- Zakharov O, Cohen M L *Phys. Rev. B* **52** 12572 (1995)
- Rudin S P, Liu A Y *Phys. Rev. Lett.* **83** 3049 (1999)
- Mao H-K, Bassett W A, Takahashi T J. *Appl. Phys.* **38** 272 (1967)
- Vočadlo L et al. *Phys. Earth Planet. Inter.* **117** 123 (2000)
- Steinle-Neumann G, Stixrude L, Cohen R E *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** 33 (2004)
- Saxena S K, Dubrovinsky L S, Häggkvist P *Geophys. Res. Lett.* **23** 2441 (1996)
- Andraut D et al. *Science* **278** 831 (1997)
- Belonoshko A B, Ahuja R, Johansson B *Nature* **424** 1032 (2003)
- Belonoshko A B et al. *Phys. Rev. B* **74** 214102 (2006)
- Gorbatov O I et al. *J. Nucl. Mater.* **419** 248 (2011)
- Stixrude L, Cohen R E *Geophys. Res. Lett.* **22** 125 (1995)
- Vočadlo L et al. *Nature* **424** 536 (2003)
- Dubrovinsky L et al. *Science* **316** 1880 (2007)
- Kuwayama Y et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273** 379 (2008)
- Tateno S et al. *Science* **330** 359 (2010)
- Côté A S, Vočadlo L, Brodholt J P *Earth Planet. Sci. Lett.* **345–348** 126 (2012)
- Ono S et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **272** 481 (2008)
- Sata N et al. *Am. Mineral.* **93** 492 (2008)
- Oganov A R, Glass C W J. *Chem. Phys.* **124** 244704 (2006)
- Oganov A R, Lyakhov A O, Valle M *Acc. Chem. Res.* **44** 227 (2011)
- Lyakhov A O et al. *Comput. Phys. Commun.* **184** 1172 (2013)
- Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
- Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
- Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996)
- Dewaele A et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 215504 (2006)
- Dubrovinsky L S et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 1720 (2000)
- Mao H K et al. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **95** 21737 (1990)
- Jephcoat A P, Mao H K, Bell P M J. *Geophys. Res. Solid Earth* **91** 4677 (1986)
- Ono S, Kikegawa T *Am. Mineral.* **91** 1941 (2006)
- Blöchl P E *Phys. Rev. B* **50** 17953 (1994)
- Kresse G, Joubert D *Phys. Rev. B* **59** 1758 (1999)
- Kresse G, Furthmüller G J. *Phys. Rev. B* **54** 11169 (1996)
- Methfessel M, Paxton A T *Phys. Rev. B* **40** 3616 (1989)
- Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K *Phys. Rev. B* **49** 16223 (1994)
- Dudarev S L et al. *Phys. Rev. B* **57** 1505 (1998)
- Togo A, Oba F, Tanaka I *Phys. Rev. B* **78** 134106 (2008)
- Togo A, Tanaka I *Scripta Mater.* **108** 1 (2015)
- Birch F *Phys. Rev.* **71** 809 (1947)
- Parthasarathy G *Geochim. Cosmochim. Acta A* **68** (Suppl. 11) 93 (2004)
- Gudelli V K et al. *J. Phys. Chem. C* **117** 21120 (2013)
- Lennie A R et al. *Mineral. Mag.* **59** 677 (1995)
- Grimme S J. *Comput. Chem.* **27** 1787 (2006)
- Tkatchenko A, Scheffler M *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005 (2009)
- Dion M et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 246401 (2004)
- Román-Pérez G, Soler J M *Phys. Rev. Lett.* **103** 096102 (2009)
- Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A J. *Phys. Condens. Matter* **22** 022201 (2010)
- Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A *Phys. Rev. B* **83** 195131 (2011)
- Thonhauser T et al. *Phys. Rev. B* **76** 125112 (2007)
- Zhang F, Oganov A R *Geophys. Res. Lett.* **37** L02305 (2010)
- Weerasinghe G L, Pickard C J, Needs R J J. *Phys. Condens. Matter* **27** 455501 (2015)
- Dziewonski A M, Anderson D L *Phys. Earth Planet. Inter.* **25** 297 (1981)
- Alfè D et al. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **360** 1227 (2002)
- Huang H et al. *Nature* **479** 513 (2011)
- Narygina O et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **307** 409 (2011)
- Litasov K D, Shatskiy A F, Ohtani E *Geochem. Int.* **54** 914 (2016)
- Hirose K et al. *Nature* **543** 99 (2017)
- Prescher C et al. *Nature Geosci.* **8** 220 (2015)
- Chen B et al. *Geophys. Res. Lett.* **39** L18301 (2012)
- Chen B et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 17755 (2014)

High-pressure behavior of the Fe–S system and composition of the Earth's inner core

Z.G. Bazhanova⁽¹⁾, V.V. Roizen⁽²⁾, A.R. Oganov^(3,2,1)⁽¹⁾ Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory 1, 119991 Moscow, Russian Federation⁽²⁾ Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Institutskii per. 9, 141700 Dolgoprudnyi, Moscow region, Russian Federation⁽³⁾ Skolkovo Institute of Science and Technology, ul. Nobelya 3, 143026 Skolkovo, Moscow, Russian Federation
E-mail: ⁽¹⁾bazhanov@srcc.msu.ru, ⁽²⁾valmipt@gmail.com, ⁽³⁾a.oganov@scoltech.ru

Using evolutionary crystal structure prediction algorithm USPEX, we identify the compositions and crystal structures of stable compounds in the Fe–S system at pressures in the range 100–400 GPa. We find that at pressures of the Earth's solid inner core (330–364 GPa) two compounds are stable — Fe₂S and FeS. In equilibrium with iron, only Fe₂S can exist in the inner core. Using the equation of state of Fe₂S, we find that in order to reproduce the density of the inner core by adding sulfur alone, 10.6–13.7 mol.% (6.4–8.4 wt.%) sulfur is needed. Analogous calculation for silicon (where the only stable compound at inner core pressures is FeSi) reproduces the density of the inner core with 9.0–11.8 mol.% (4.8–6.3 wt.%) silicon. In both cases, a virtually identical mean atomic mass \bar{M} in the range 52.6–53.3 results for in the inner core, which is much higher than $\bar{M} = 49.3$ determined for the inner core from Birch's law. In the case of oxygen (noting the equilibrium coexistence of suboxide Fe₂O with iron under nuclear conditions), the inner core density can be explained by the hydrogen content of 13.2–17.2 mol.% (4.2–5.6 mass%), which corresponds to \bar{M} between 49.0 and 50.6. Combining our results and previous works, we arrive at four preferred compositional models of the inner core (in atomic %): (i) 86% (Fe+Ni) + 14% C; (ii) 84% (Fe+Ni) + 16% O; (iii) 84% (Fe+Ni) + 7% S + 9% H; (iv) 85% (Fe+Ni) + 6% Si + 9% H.

Keywords: crystal structure prediction, *ab initio* calculations, evolutionary algorithms, mineral physicsPACS numbers: 61.50.Ah, 61.50.Ks, 61.50.Nw, 61.66.Fn, **64.30.–t**, 91.60.Fe

Bibliography — 72 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (10) 1105–1113 (2017)DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.03.038079>

Received 6 February 2017, revised 21 February 2017

Physics – Uspekhi **60** (10) (2017)DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.03.038079>