**DOI:** 10.11858/gywlxb.20240707

# 地球内核超离子态铁合金及其效应

何 宇,孙士川,李和平

(中国科学院地球化学研究所, 中国科学院地球内部物质高温高压重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

**摘要:** 超离子态介于固态与液态之间,被认为广泛存在于地球和行星内部。计算研究发现,在地球内核温度压力条件下,铁-氢、铁-碳、铁-氧合金处于超离子态,表现为氢、碳、氧等元素在固态铁合金中像液体一样快速流动。流动的轻元素导致铁合金软化及地震波速降低,与地球物理观测到的内核密度亏损和低剪切波速的特征一致。内核超离子态铁-氢合金可以与地磁场发生相互作用,在偶极地磁场的驱动下形成定向排列组构,从而解释了内核的各向异性结构成因。内核超离子态铁-轻元素合金的发现更新了人们对内核物态的认知,对掌握地球内核的结构、组成和演化以及内核结构与地球磁场的关系等具有重要意义。

**关键词:** 超离子态;地球内核;铁合金;各向异性;第一性原理计算

**中图分类号:** O521.2; P313 **文献标志码:** A

1834 年,法拉第首次在 $Ag_2S$ 和 $PbF_2$ 中观察到了固体中的离子输运电导现象[1]。随后,通过电导率实验发现了高温下 AgI 的电导率快速增大现象[2]。这类物质的高电导率是由固体中部分离子在晶格中快速流动所致,因而被称为快离子导体或超离子态物质。超离子态物质介于固态与液态之间,由固态的晶格骨架与快速流动的离子组成,快速流动的离子表现出无序的亚晶格。鉴于其超高的离子电导率以及高效率可调控等特征,超离子态物质被广泛地应用于各种能源、传感器和电池材料。

1988 年,经典分子动力学首次从理论上预测了高温高压下超离子态冰的存在[3]。30 年后,Millot 等[4]通过激光束轰击液态水滴的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱,确定了具有面心立方结构的超离子相——冰 XⅧ。在超离子态冰中,氧离子在晶格格点上振动,表现出固体的性质;而质子可以在晶格中快速扩散,表现出液体的性质。超离子态冰被认为广泛存在于冰巨星内部,其特殊的性质被认为影响了冰巨星的内部结构和磁场[5−6]。除了超离子态冰,高温高压实验和理论计算还验证或预测了一系列富氢超离子态物质,包括氦-冰化合物[7]、氨[8]、氯化氢[9]、含水硅酸盐[10]、含水石英[11] 和羟基氧化铁[12] 等。或许,H 在固体材料中的快速扩散是高温高压下的一种普遍特征,这对于认知行星内部的物质组成和性质具有重要价值。

在地球内部,水以含水矿物及其高压相的形式存在,掌握地球内部水的赋存形式和循环对于认知地球演化、宜居性形成和环境变化等具有重要意义。Hou 等[12] 利用高温高压原位测试技术和计算模拟方法验证了黄铁矿结构含水相 $FeO_2H$ 可以在下地幔的条件下转变成超离子态,拥有接近金属的电导率,为探索下地幔水的分布提供了全新视野。

地球内核主要由 Fe-Ni 合金组成,并包含多种轻元素,如 Si、C、H、S、O 等。研究发现,轻元素杂质对合金的物理和化学性质产生显著影响,因此,研究 Fe-轻元素合金的力学性质并与地球物理观测值比较成为约束地球内核结构和组成的重要手段。已有综述对内核 Fe-轻元素合金研究进行了系统性总结[13−14],然而,以往的研究很少考虑轻元素扩散的影响,为此,本研究主要结合超离子态 Fe-轻元素合金

* **收稿日期:** 2024-01-09; **修回日期:** 2024-02-29

**基金项目:** 国家自然科学基金(42074104);中国科学院青年交叉团队项目(JCTD-2022-16)

**作者简介:** 何 宇(1985—),男,博士,研究员,主要从事高温高压下地球内部物质性质的计算模拟研究. E-mail: heyu@mail.gyig.ac.cn

的最新研究结果，探讨轻元素扩散对铁合金弹性性质的影响及其与地磁场的相互作用机制和各向异性内核结构成因。

## 1　地球内核组成与结构

地球内核位于地球中心，是地球内部最神秘的区域。内核由液态外核固化而成，内核固化所形成的潜热以及释放的轻质化合物所产生的浮力被认为是驱动外核对流并产生地球磁场的主要动力，因而研究地球内核组成、结构和动力学过程对于认知地球磁场的运行机制和演化至关重要。内核处于极端的高温高压环境（温度 5 000～6 000 K，压强 330～364 GPa），这为研究内核的物质性质带来了巨大的挑战。Birch[15] 首次从矿物学的角度给出了内核是固态的证据，并认为内核主要由 Fe-Ni 合金组成。然而，对于内核温压下稳定的 Fe-Ni 合金结构目前仍存在争议，在接近内核温度和压力的静高压和动高压实验中都观测到了六方结构（hexagonal close-packed, hcp）的铁合金相[16−18]，但是计算结果显示，在接近熔化温度下，体心立方（body-centered cubic, bcc）结构具有更好的稳定性[19−21]。Ni 或者其他轻元素的存在将对 Fe 的稳定结构产生影响。无论是 hcp 结构还是 bcc 结构，其密度依然大于内核密度，表明内核存在一定量的轻元素，其中 C、H、O、S、Si 被认为是最有可能存在于内核的轻元素。研究 Fe-Ni-轻元素合金的性质并与地震学观测结果对比成为约束内核中轻元素种类和含量的重要方法。

地震学观测表明，地球内核表现出异常的地震波速特征，主要体现为低的横波波速（3.6 km/s）和高的泊松比（$\mu$= 0.44）[22]。除此之外，内核还表现出复杂的不均一性和各向异性特征[23−25]。各向异性特征表现为地震波沿南北极方向的速度高，沿赤道面方向的速度低[25]，并且这种各向异性随着深度的变化而变化，东、西半球之间存在差异，特别在内核最深处还有一个最内核，其慢轴方向与极轴方向呈 45°～55°偏转[25−27]。内核还表现出显著的时变特征，在数十年的观测中就发现了明显的变化[28]。随着观测时间的增加，内核展现出更多难以理解的特征，且各特征之间的联系也不明显，为理解内核复杂的各向异性成因带来了巨大挑战。

近期，H 被考虑存在于地球内核中。一方面，高压下 H 在 Fe 中有较高的溶解度，可形成一系列 FeH、$FeH_2$、$FeH_3$ 和 $FeH_5$ 合金[29−30]；另一方面，无论是早期地球的核幔分异过程，还是现今地球内部的氢循环过程，H 都倾向于溶入液态 Fe 核中，使得地核成为地球内部的重要氢储库[31−33]。在地球内核中，H 存在于铁合金的间隙位，并随着温度的升高发生超离子态转变。在超离子态 Fe-H 合金中，H 可以快速扩散，表现出类似于液体的性质。除了 H 以外，C 和 O 也可以在铁合金的间隙位发生快速扩散。超离子态铁合金表现出介于固态与液态之间的特殊性质，为认知内核中的物质组成以及地磁场驱动下内核复杂的不均一性成因带来了全新认知[34−38]。

## 2　超离子态铁-轻元素合金

### 2.1　轻元素在铁合金中的扩散

大量实践证明，几乎所有金属材料都有不同程度的吸氢倾向。H 扩散进入金属内部，使材料的机械性能降低，引起脆性断裂，该现象被称为氢脆。研究发现，H 在大多数金属中可以像液体一样快速扩散，即使在室温下，H 在 Fe、V 等金属中的扩散系数仍高达 $10^{-4}$ $cm^2/s$，扩散活化焓仅为 0.04 eV。在高温下，C 在金属中也有较高的扩散系数，相应的扩散活化焓为 0.84 eV（见图 1）[39]。

在高压下，H 在金属中的溶解度显著提高。比如，Fe 可以与 H 反应形成一系列 Fe-H 合金，然而，这些含氢合金中 H 的扩散性质及其效应却很少被研究。

基于密度泛函理论的第一性原理分子动力学（*ab initio* molecular dynamics, AIMD）方法被广泛应用于固体内部的扩散性质和微观机制研究。AIMD 的计算过程为：通过对超胞施加一定的温度使其中的离子运动，模拟结束后统计离子在模拟过程中所遍历的空间位置，并由此计算其扩散性质。该方法已被广泛应用于金属中杂质的扩散性质、锂离子电池材料中离子的输运性能等研究。

评价离子扩散性质的一个重要指标是均方位移(mean square displacement, MSD)，其定义为

$$\langle[\boldsymbol{r}(t)]^2\rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\langle[\boldsymbol{r}_i(t+t_0)-\boldsymbol{r}_i(t_0)]^2\rangle \tag{1}$$

式中：$N$ 为同类离子的个数，$\boldsymbol{r}_i(t)$为 $t$ 时第 $i$ 个离子的位置，$t_0$ 为起始时间。MSD 反映离子在材料中的扩散动力学。MSD 较大，说明离子扩散速率较高；反之，则说明离子扩散速率较低；如果 MSD 不随时间变化，则说明离子在平衡位置附近振动。扩散系数 $D$ 可表示为

$$D = \lim_{0\to\infty}\left\{\frac{1}{2dt}\langle[\boldsymbol{r}(t)]^2\rangle\right\} \tag{2}$$

式中：$d$ 为离子在晶格中扩散的维度。因此，扩散系数可由 MSD 与时间关系的线性拟合得到。不同温度下计算得到的扩散系数可由 Arrhenius 公式拟合

$$D = D_0\exp\left(-\frac{\Delta H}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{3}$$

式中：$D_0$ 为指前因子，$\Delta H$ 为扩散活化焓，$k_{\mathrm{B}}$ 为玻尔兹曼常数，$T$ 为温度。

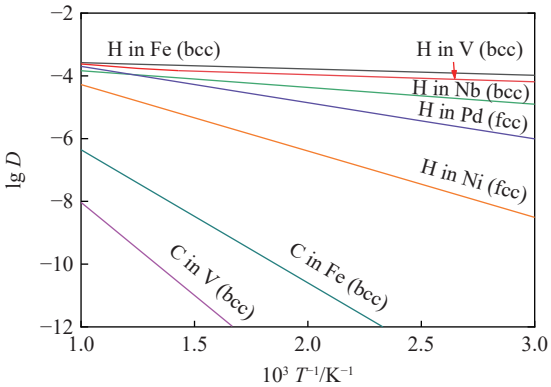



图 1　常压下 H 和 C 在金属中的扩散系数随温度的变化关系[39]

Fig. 1　Diffusion coefficients of H and C in different metals versus temperature at normal pressure[39]

关于轻元素缺陷的浓度：H 在高压下可溶于固态 Fe，其质量分数超过 1%[40]；在约 211 GPa 压力下，C 在 hcp-Fe 中的溶解度约为 1%[41]；而内核温压下，Fe 中的 O 浓度较低，但仍有必要考虑间隙位的氧缺陷对铁合金性质的影响[42]。为了与地震学观测的内核密度匹配，选取了 $FeH_{0.25}$（H 的质量分数为 0.45%）、$FeO_{0.0625}$（O 的质量分数为 1.75%）和 $FeC_{0.0625}$（C 的质量分数为 1.33%）合金进行 AIMD 模拟，其中杂质元素位于 hcp-Fe 的间隙位，根据式 (1)，可以获得相应原子的 MSD，如图 2 所示。在内核温压下，上述合金均处于超离子态，表现为轻元素（H、O、C）的 MSD 随着时间的增加而线性增大，而 Fe 的 MSD 不随时间变化。在更高温度下，Fe 的 MSD 开始随着温度的升高而增大，表明体系转变为液态。在液态合金中，轻元素的 MSD 并没有明显的增加，表明轻元素在超离子态和液态合金中的扩散速率相同。

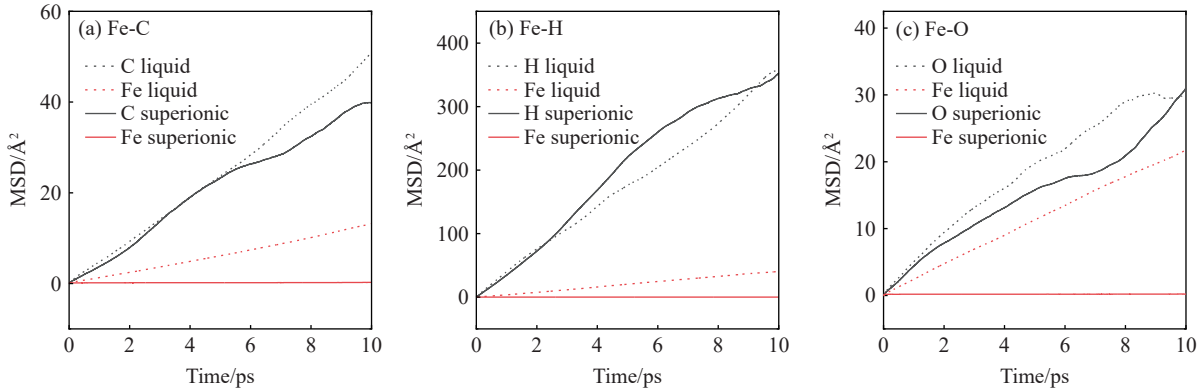



图 2　超离子态和液态下 Fe-C、Fe-H、Fe-O 合金中 Fe 和轻元素（C、H、O）的 MSD 随模拟时间的变化关系

Fig. 2　MSD-time curves of light elements (C, H, and O) in superionic and liquid Fe-C, Fe-H and Fe-O alloys

通过计算不同温度下的扩散系数 $D$，可以由式 (3) 拟合扩散系数与温度的关系，如图 3 所示，由此计算得到扩散活化焓（$\Delta H$）。结果表明，H、O、C 在 hcp-Fe 中的扩散活化焓接近 1.5～2.0 eV，远高于常压下的扩散活化焓（见图 1），因此，高压下的超离子态转变温度（$T_{\mathrm{s}}$）比常压下高很多。根据表 1 所列的拟合参数进行外推，可得到低温下的扩散系数，依据扩散系数随温度的变化关系可估算 $T_{\mathrm{s}}$。基于

$Li_2O$ 超离子态转变时 Li 离子的扩散系数(约 $10^{-6}$ $cm^2/s$)[43], 将轻元素扩散系数达到 $10^{-6}$ $cm^2/s$ 时的温度确定为 $T_s$。如表 1 所示, $FeH_{0.25}$、$FeO_{0.0625}$ 和 $FeC_{0.0625}$ 的 $T_s$ 在 2 000～2 600 K 之间。在内核温压下, H 在 $FeH_{0.25}$ 中的扩散系数约为 $10^{-3}$ $cm^2/s$, 而 O 和 C 的扩散系数约为 $10^{-4}$ $cm^2/s$。

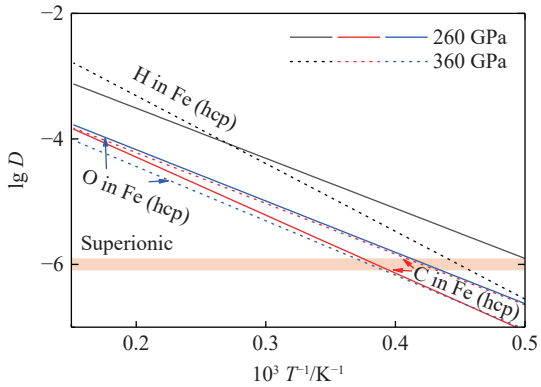



图 3　260 和 360 GPa 下 C、H、O 在 hcp 铁合金中的扩散系数随温度的变化关系

Fig. 3　Diffusion coefficients of C, H, and O in hcp-Fe versus temperature at 260 and 360 GPa

**表 1　H、O、C 在超离子态铁-轻元素合金中的扩散活化焓和超离子态转变温度**

**Table 1　Diffusion enthalpy of H, O, and C in superionic Fe-light element alloys and their superionic transition temperatures**

| Alloy | Pressure/GPa | $D_0$/($cm^2 \cdot s^{-1}$) | $\Delta H$/eV | $T_s$/K |
|---|---|---|---|---|
| $FeH_{0.25}$ | 260 | 0.148 | 1.58 | 2 000 |
| | 360 | 0.317 | 2.14 | 2 230 |
| $FeO_{0.0625}$ | 260 | 0.079 | 1.62 | 2 350 |
| | 360 | 0.067 | 1.72 | 2 630 |
| $FeC_{0.0625}$ | 260 | 0.087 | 1.83 | 2 600 |
| | 360 | 0.074 | 1.60 | 2 360 |

## 2.2　超离子态铁合金的弹性性质

超离子态转变显著影响物质的力学性质。鉴于超离子态体系中的离子扩散效应, 为了研究超离子态铁合金的弹性性质, 需要采用基于第一性原理的 AIMD。通过有限应变方法[44–45], 将应变控制在 1% 以内, 从而计算应力-应变关系, 并精确求解晶体的弹性系数。弹性模量是一种从平面角度描述晶体的可观测量, 在弹性体中施加任意方向(平面)的拉伸、压缩或剪切等形变, 将产生抵抗形变的应力。因此, 弹性属性可以用一个四阶张量描述

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = \boldsymbol{C}_{ijkl}\boldsymbol{\varepsilon}_{kl} \tag{4}$$

式中: $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$为应力张量, $\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}$为应变张量, $\boldsymbol{C}_{ijkl}$为四阶弹性模量。根据$\boldsymbol{C}_{ijkl}$的对称性, 式 (4) 可简化为

$$\boldsymbol{\sigma}_{i} = \boldsymbol{C}_{ijkl}\boldsymbol{\varepsilon}_{kl} \tag{5}$$

在晶体中, 主要关心 $a$、$b$、$c$ 轴的轴向平面拉伸压缩过程以及垂直轴向平面的剪切过程, 因而式 (5) 可进一步展开为

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \tag{6}$$

对于任意给定平面以及变形方向, 其应力-应变关系都满足胡克定律形式

$$\Delta\sigma = k\Delta\varepsilon \tag{7}$$

式中: $k$为弹性系数, $\Delta\sigma$为应力, $\Delta\varepsilon$为应变。对体系施加形变, 然后获取应力, 便可求得体系的弹性系数。本理论计算中, 各个方向的应变$\varepsilon$分别施加±0.010、±0.005、0(静水压结构), 即

$$\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{a}(\boldsymbol{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \tag{8}$$

式中: $\boldsymbol{a}$为三阶晶胞参数矩阵, $\boldsymbol{a}'$为施加形变后的三阶晶胞参数矩阵, $\boldsymbol{\varepsilon}$为施加的形变张量, $\boldsymbol{I}$为三阶单位矩阵。将得到的应力-应变数据用式 (8) 进行中心差分线性拟合, 可以得到体系的独立弹性常数。

为了利用矿物学研究结果进一步分析和约束深部成分和组构, 需要计算高温高压下多晶矿物的地

震波横波波速、纵波波速等，为此需要确定这些晶体的实际生长和排布方式。Voigt[46]、Reuss[47] 以及 Hill[48] 先后提出了矿物在地下可能的排布模型，进而计算出多晶体系的体积模量（$B$）和剪切模量（$G$）。其中，Hill 模型应用得最广泛，然而，对于深部地球下地幔和地核，通常选用 Voigt 模型。在获得有效的体积模量（$B$）、剪切模量（$G$）和密度（$\rho$）之后，可以进一步计算多晶模型的地震波速

$$v_{\mathrm{P}}=\sqrt{\frac{1}{\rho}\left(B+\frac{4G}{3}\right)} \tag{9}$$

$$v_{\mathrm{S}}=\sqrt{G/\rho} \tag{10}$$

$$v_{\phi}=\sqrt{B/\rho} \tag{11}$$

式中：$v_{\mathrm{P}}$、$v_{\mathrm{S}}$、$v_{\phi}$分别为纵波波速、横波波速和体波波速。这里得到的波速均为近似模型得到的平均波速，可以与地球观测和反演数据的平均模型作比较。然而，地球内部常常存在各向异性结构，这时需要求解 Christoffel 方程[49] 获取各向异性方位波速

$$\left|\boldsymbol{C}_{ijkl}\boldsymbol{n}_j\boldsymbol{n}_l-\rho v^2\delta_{ik}\right|=0 \tag{12}$$

式中：$\boldsymbol{n}$ 为波的传播方向，$v$ 为波速，$\delta_{ik}$为 δ函数。

通过求解方位地震波速，可以解出地震纵波和横波的各向异性指数 $A_v$

$$A_v=\frac{200\left(v_{\max}-v_{\min}\right)}{v_{\max}+v_{\min}} \tag{13}$$

式中：$v_{\max}$ 和 $v_{\min}$ 为波速的最大值和最小值。

Hull 等[50] 通过实验测量发现，$Li_2O$ 在温度超过 1 300 K 时发生超离子态转变，导致弹性常数 $C_{11}$ 发生明显的软化。然而，传统准谐近似方法（quasi harmonic approximation, QHA）以及经典分子动力学模拟无法复现 $Li_2O$ 的弹性软化特征。AIMD 方法却可以很好地复现实验测量结果，证实了 AIMD 方法在计算存在离子扩散或强非谐效应的体系弹性时的可靠性[51]。

利用上述方法，可以计算内核温压下超离子态铁合金的地震波速及其各向异性。计算研究发现，$FeH_{0.25}$、$FeO_{0.0625}$ 和 $FeC_{0.0625}$ 的波速随着温度的升高而下降，当温度高于 3 000 K 时，超离子态转变导致波速加速降低。轻元素扩散对波速具有显著的影响，如图 4 所示。另外，$FeH_{0.25}$ 的泊松比为 0.41，$FeC_{0.0625}$ 和 $FeO_{0.0625}$ 的泊松比均为 0.43，都非常接近 PREM 模型的计算结果。

研究发现，铁合金的预熔融效应也可以导致铁及铁合金波速的快速下降，从而解释了内核低横波波速特征。Martorell 等[52] 计算了 hcp-Fe 的地震波速，发现当温度接近熔化温度时，其地震波速随温度的升高而加速下降，与地震学观测值一致。然而，其计算的温度达到 7 200 K 以上，高于实验和理论计算预测的铁的熔点[53−56]。近期，Zhang 等[57] 利用动高压实验和理论计算研究了

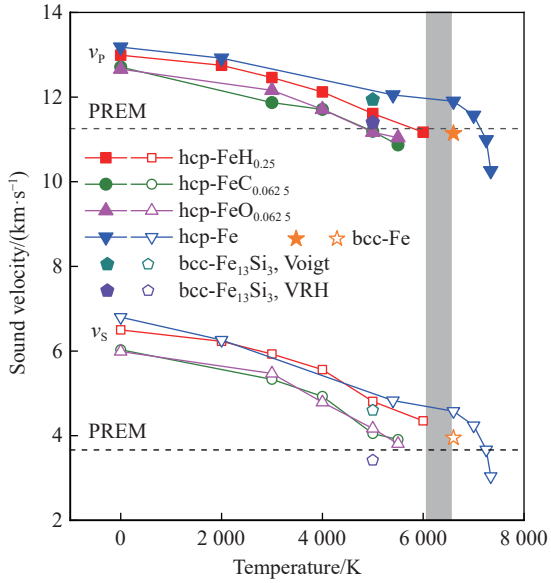



图 4　360 GPa 下超离子态 hcp 相 $FeH_{0.25}$、$FeO_{0.0625}$ 和 $FeC_{0.0625}$ 的纵波波速（$v_{\mathrm{P}}$）和横波波速（$v_{\mathrm{S}}$）随温度的变化（文献中的计算结果：hcp-Fe 的波速和预熔化效应（蓝色）[52]、6 600 K 时 bcc-Fe 的波速（橙色）[58]、5 000 K 时 bcc-$Fe_{13}Si_3$ 的 Voigt 模型波速（青色）以及 Voigt-Ruess-Hill（VRH）波速（紫色）[59]）

Fig. 4　Compressional ($v_{\mathrm{P}}$) and shear ($v_{\mathrm{S}}$) wave velocities in hcp-$FeH_{0.25}$, hcp-$FeO_{0.0625}$ and hcp-$FeC_{0.0625}$ as a function of temperature at 360 GPa upon superionic transition (In comparison with previous calculation results of pure hcp-Fe with the effect of pre-melting (blue symbols)[52], seismic velocities in bcc-Fe at 6 600 K (orange symbols)[58], and seismic velocities in bcc-$Fe_{13}Si_3$ at 5 000 K with Voigt and Voigt-Ruess-Hill (VRH) model, respectively (cyan and purple symbols)[59].)

hcp-Fe 的预熔化效应对地震波速的影响，发现当温度接近熔点时，晶格中的 Fe 原子发生协同扩散，导致地震波速降低，从而解释了内核的地震波速特征。

计算研究发现，bcc-Fe 具有比 hcp-Fe 更显著的协同扩散现象，并且其纵波和横波波速都显著低于 hcp-Fe[58−60]。Wu 等[59] 认为，由于内核存在显著的各向异性结构，Voigt 模型会高估各向异性排布铁合金的平均剪切模量，如果选用 Ruess 模型或 Hill 模型，那么计算得到的剪切波速和泊松比都与观测值非常接近，如图 4 所示。

除了超离子态，单质铁的预熔化效应和 bcc 相都可以解释内核的低横波波速和高泊松比特征。因此，无法仅依靠内核的地震波速和密度对内核的晶体结构、化学组成及低波速机理进行有效约束。有趣的是，地震学观测还发现内核存在许多难以解释的谜团，包括各向异性、东西半球变化、地震波衰减及其时变性质等。了解上述特征的成因成为认知内核组成、结构及其动力学过程的关键。

## 2.3　超离子态铁合金与地磁场的耦合作用以及内核各向异性结构成因

地震学观测显示，地球内核具有显著的各向异性结构，表现出柱状对称性，快轴方向与地球自转轴方向一致，慢轴方向平行于赤道面，各向异性指数约为 2%～3%。此外，内核各向异性还具有随深度和经度变化的复杂特征。前人研究认为，各向异性结构是由内核中晶格定向排布（lattice preferred orientation, LPO）[61−63] 或内核中存在形状定向排布（shape preferred orientation, SPO）的液态铁合金所致[64]。LPO 可能是凝固时枝晶生长所致，也可能是外力作用下形成的各向异性组构。本课题组在近期发表的综述[65] 中对相关机理进行了梳理，在此不再赘述。

通过第一性原理计算发现[36]，随着温度升高（0～6 000 K），六方相 Fe-H 合金的纵波波速各向异性也发生变化。当温度从 0 K 升高到 4 000 K 时，沿着 $c$ 轴方向的纵波波速逐渐减小，纵波各向异性指数（式 (13)）下降，达到最小值 3.9%；当温度从 4 000 K 升到 6 000 K 时，$a$ 轴逐渐成为波速最快的方向，各向异性指数逐渐增大，6 000 K 时达到 5.3%。除了温度的影响，增加 H 的含量同样导致纵波最快传播方向的转变。该特性明显不同于内核温压下其他 hcp 结构铁合金的各向异性特征，可能是由于 $ab$ 平面内间隙位 H 离子的排布所引起。

除了地震波速的各向异性，超离子态 Fe-H 合金还表现出 H 离子扩散的各向异性，其中 H 沿 $c$ 轴方向扩散的活化焓较低。深度势能分子动力学模拟也显示，在外电场的作用下，当 $c$ 轴方向与电场方向平行时，最有利于 H 扩散，且体系的自由能最低。因此，若 H 离子在电场作用下发生定向扩散，其与晶格将发生相互作用，并在晶格内部产生内应力，在内核的高温环境下内应力可导致重结晶，使体系自由能最小化，即 $c$ 轴方向平行于电场方向排布。

基于此全新机理，结合地磁场（电场）在内核的分布特征，如图 5[22, 27, 36, 66−67] 所示（$\xi$ 为地震波路径与

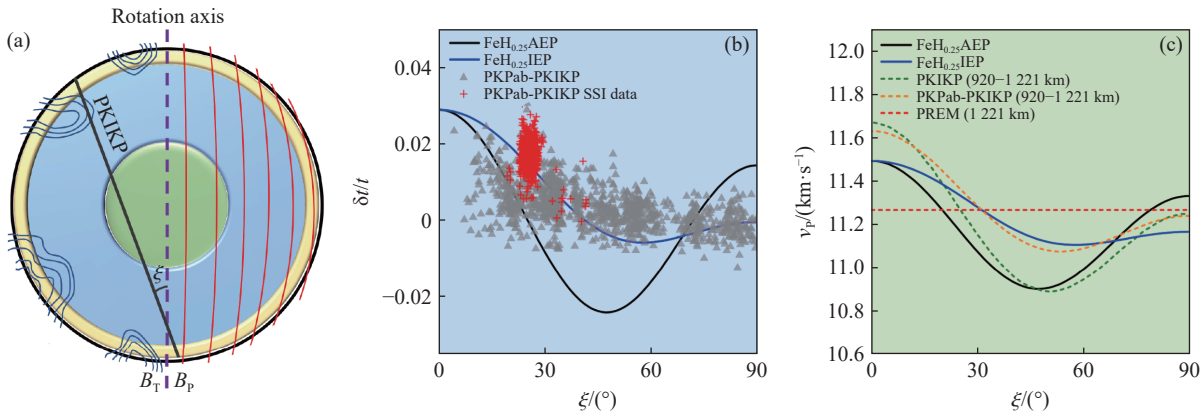



图 5　(a) 内核中地磁场示意图以及随深度变化的各向异性构造变化[36]，(b) 蓝色区域的超离子态波速模型与观测值的对比[66]，(c) 最内核（绿色区域）模型波速与观测值的对比[22, 27, 67]

Fig. 5　(a) Schematic diagram of poloidal and toroidal geomagnetic field in the inner core (IC) and depth-dependent anisotropic texture change[36]; (b) the superionic model at the depth of blue area in comparison with geophysical observation data[66]; (c) the superionic model of innermost inner core (green area) in comparison with geophysical observation data[22, 27, 67]

自转轴的夹角，$\delta t/t$ 为地震波速的走时残差），可以将超离子态 Fe-H 合金的 $c$ 轴方向沿内核中的电场方向排布，构建各向异性模型。在内核表面，环形磁场（$B_T$）与极向磁场（$B_P$）的共同作用使晶格无法形成定向排布。随着深度的增加，仅 $B_P$ 可以扩散至内核深部，相应的电场方向应垂直于 $B_P$，导致超离子态合金的 $c$ 轴垂直于自转轴排布，形成各向异性结构，从而解释了地震学观测的内核各向异性特征。

## 3　结　论

第一性原理计算研究表明，在地球内核温压下，六方相 Fe-H、Fe-C、Fe-O 合金以超离子态存在，表现为 H、C、O 等轻质元素像液体一样在 Fe 晶格中流动。超离子态转变导致弹性软化和地震波速变慢，并与观测结果相符。在电场的驱动下，超离子态 Fe-H 合金中的 $H^+$离子可以发生定向迁移，产生内应力，并驱动晶体的各向异性排布。结合内核的地磁场分布，构建了地磁场驱动下的超离子态内核模型，解释了内核极轴方向与赤道面方向的各向异性以及内核各向异性随深度的变化特征。至此，基于超离子态模型，可以解释内核的诸多特征，包括密度亏损、低横波波速异常、各向异性和不均一性等。更重要的是，地磁场与超离子态物质发生了显著的相互作用，导致内核结构的各向异性，为研究地磁场运行机制提供了全新思路。

## 参考文献：


[1] FARADAY M. Ⅶ. experimental researches in electricity: twelfth series [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1838, 128: 83–123.

[2] TUBANDT C, LORENZ E. Molekularzustand und elektrisches leitvermögen kristallisierter salze [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1914, 87U(1): 513–542.

[3] DEMONTIS P, LESAR R, KLEIN M L. New high-pressure phases of ice [J]. Physical Review Letters, 1988, 60(22): 2284–2287.

[4] MILLOT M, COPPARI F, RYGG J R, et al. Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice [J]. Nature, 2019, 569(7755): 251–255.

[5] CAVAZZONI C, CHIAROTTI G L, SCANDOLO S, et al. Superionic and metallic states of water and ammonia at giant planet conditions [J]. Science, 1999, 283(5398): 44–46.

[6] REDMER R, MATTSSON T R, NETTELMANN N, et al. The phase diagram of water and the magnetic fields of Uranus and Neptune [J]. Icarus, 2011, 211(1): 798–803.

[7] LIU C, GAO H, WANG Y, et al. Multiple superionic states in helium-water compounds [J]. Nature Physics, 2019, 15(10): 1065–1070.

[8] KIMURA T, MURAKAMI M. Fluid-like elastic response of superionic $NH_3$ in Uranus and Neptune [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2021, 118(14): e2021810118.

[9] BINNS J, HERMANN A, PEÑA-ALVAREZ M, et al. Superionicity, disorder, and bandgap closure in dense hydrogen chloride [J]. Science Advances, 2021, 7(36): eabi9507.

[10] LI H F, OGANOV A R, CUI H X, et al. Ultrahigh-pressure magnesium hydrosilicates as reservoirs of water in early Earth [J]. Physical Review Letters, 2022, 128(3): 035703.

[11] LI J W, LIN Y H, MEIER T. Silica-water superstructure and one-dimensional superionic conduit in Earth's mantle [J]. Science Advances, 2023, 9(35): eadh3784.

[12] HOU M Q, HE Y, JANG B G, et al. Superionic iron oxide-hydroxide in Earth's deep mantle [J]. Nature Geoscience, 2021, 14(3): 174–178.

[13] HIROSE K, WOOD B, VOČADLO L, et al. Light elements in the Earth's core [J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2021, 2(9): 645–658.

[14] 刘锦, 吕超甲, 赵超帅. 矿物高压稳定性与深部挥发分循环过程 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2022, 41(2): 245–259.
LIU J, LYU C J, ZHAO C S. High-pressure stability of minerals and volatiles cycling in the deep Earth [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2022, 41(2): 245–259.

[15] BIRCH F. Elasticity and constitution of the Earth's interior [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1952, 57(2): 227–286.

[16] TATENO S, HIROSE K, OHISHI Y, et al. The structure of iron in Earth's inner core [J]. Science, 2010, 330(6002): 359–361.

[17] TURNEAURE S J, SHARMA S M, GUPTA Y M. Crystal structure and melting of Fe shock compressed to 273 GPa: *in situ* X-ray diffraction [J]. Physical Review Letters, 2020, 125(21): 215702.

[18] KRAUS R G, HEMLEY R J, ALI S J et al. Measuring the melting curve of iron at super-Earth core conditions [J]. Science, 2022, 375(6577): 202–205.

[19] VOČADLO L, ALFÈ D, GILLAN M J, et al. Possible thermal and chemical stabilization of body-centred-cubic iron in the Earth's core [J]. Nature, 2003, 424(6948): 536–539.

[20] BELONOSHKO A B, AHUJA R, JOHANSSON B. Stability of the body-centred-cubic phase of iron in the Earth's inner core [J]. Nature, 2003, 424(6952): 1032–1034.

[21] BELONOSHKO A B, LUKINOV T, FU J, et al. Stabilization of body-centred cubic iron under inner-core conditions [J]. Nature Geoscience, 2017, 10(4): 312–316.

[22] DZIEWONSKI A M, ANDERSON D L. Preliminary reference Earth model [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1981, 25(4): 297–356.

[23] SONG X D. Anisotropy of the Earth's inner core [J]. Reviews of Geophysics, 1997, 35(3): 297–313.

[24] DEUSS A. Heterogeneity and anisotropy of Earth's inner core [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2014, 42: 103–126.

[25] MORELLI A, DZIEWONSKI A M, WOODHOUSE J H. Anisotropy of the inner core inferred from PKIKP travel times [J]. Geophysical Research Letters, 1986, 13(13): 1545–1548.

[26] TANAKA S, HAMAGUCHI H. Degree one heterogeneity and hemispherical variation of anisotropy in the inner core from PKP(BC)-PKP(DF) times [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1997, 102(B2): 2925–2938.

[27] ISHII M, DZIEWOŃSKI A M. The innermost inner core of the Earth: evidence for a change in anisotropic behavior at the radius of about 300 km [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002, 99(22): 14026–14030.

[28] SONG X D, RICHARDS P G. Seismological evidence for differential rotation of the Earth's inner core [J]. Nature, 1996, 382(6588): 221–224.

[29] BADDING J V, HEMLEY R J, MAO H K, et al. High-pressure chemistry of hydrogen in metals: *in situ* study of iron hydride [J]. Science, 1991, 253(5018): 421–424.

[30] PÉPIN C M, DEWAELE A, GENESTE G, et al. New iron hydrides under high pressure [J]. Physical Review Letters, 2014, 113(26): 265504.

[31] LI Y G, VOČADLO L, SUN T, et al. The Earth's core as a reservoir of water [J]. Nature Geoscience, 2020, 13(6): 453–458.

[32] YUAN L, STEINLE-NEUMANN G. Strong sequestration of hydrogen into the Earth's core during planetary differentiation [J]. Geophysical Research Letters, 2020, 47(15): e2020GL088303.

[33] TAGAWA S, SAKAMOTO N, HIROSE K, et al. Experimental evidence for hydrogen incorporation into Earth's core [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 2588.

[34] HE Y, KIM D Y, STRUZHKIN V V, et al. The stability of $FeH_x$ and hydrogen transport at Earth's core mantle boundary [J]. Science Bulletin, 2023, 68(14): 1567–1573.

[35] HE Y, SUN S C, KIM D Y, et al. Superionic iron alloys and their seismic velocities in Earth's inner core [J]. Nature, 2022, 602(7896): 258–262.

[36] SUN S C, HE Y, YANG J Y, et al. Superionic effect and anisotropic texture in Earth's inner core driven by geomagnetic field [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 1656.

[37] WANG W Z, LI Y G, BRODHOLT J P, et al. Strong shear softening induced by superionic hydrogen in Earth's inner core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2021, 568: 117014.

[38] YANG H, DOU P X, XIAO T T, et al. The geophysical properties of $FeH_x$ phases under inner core conditions [J]. Geophysical Research Letters, 2023, 50(22): e2023GL104493.

[39] FUKAI Y, SUGIMOTO H. Diffusion of hydrogen in metals [J]. Advances in Physics, 1985, 34(2): 263–326.

[40] SHIBAZAKI Y, OHTANI E, FUKUI H, et al. Sound velocity measurements in dhcp-FeH up to 70 GPa with inelastic X-ray scattering: implications for the composition of the Earth's core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 313/314: 79–85.

[41] MASHINO I, MIOZZI F, HIROSE K, et al. Melting experiments on the Fe-C binary system up to 255 GPa: constraints on the carbon content in the Earth's core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2019, 515: 135–144.
[42] OZAWA H, HIROSE K, TATENO S, et al. Phase transition boundary between B1 and B8 structures of FeO up to 210 GPa [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2010, 179(3/4): 157–163.
[43] OISHI Y, KAMEI Y, AKIYAMA M, et al. Self-diffusion coefficient of lithium in lithium oxide [J]. Journal of Nuclear Materials, 1979, 87(2/3): 341–344.
[44] KARKI B B, STIXRUDE L, CLARK S J, et al. Structure and elasticity of MgO at high pressure [J]. American Mineralogist, 1997, 82(1/2): 51–60.
[45] KARKI B B, STIXRUDE L, WENTZCOVITCH R M. High-pressure elastic properties of major materials of Earth's mantle from first principles [J]. Reviews of Geophysics, 2001, 39(4): 507–534.
[46] VOIGT W. Lehrbuch der kristallphysik [M]. Leipzig: Teubner Verlag, 1928.
[47] REUSS A. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle [J]. Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 1929, 9(1): 49–58.
[48] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. Proceedings of the Physical Society: Section A, 1952, 65(5): 349–354.
[49] ANDERSON D L. Theory of the Earth [M]. Boston: Blackwell Scientific Publications, 1989.
[50] HULL S, FARLEY T W D, HAYES W, et al. The elastic properties of lithium oxide and their variation with temperature [J]. Journal of Nuclear Materials, 1988, 160(2/3): 125–134.
[51] HE Y, SUN S C, LI H P. *Ab initio* molecular dynamics investigation of the elastic properties of superionic $Li_2O$ under high temperature and pressure [J]. Physical Review B, 2021, 103(17): 174105.
[52] MARTORELL B, VOČADLO L, BRODHOLT J, et al. Strong premelting effect in the elastic properties of hcp-Fe under inner-core conditions [J]. Science, 2013, 342(6157): 466–468.
[53] 甘波, 李俊, 蒋刚, 等. Fe 高压熔化线的实验研究进展 [J]. 高压物理学报, 2021, 35(6): 060101.
GAN B, LI J, JIANG G, et al. A review of the experimental determination of the melting curve of iron at ultrahigh pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2021, 35(6): 060101.
[54] ANZELLINI S, DEWAELE A, MEZOUAR M, et al. Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction [J]. Science, 2013, 340(6131): 464–466.
[55] LI J, WU Q, LI J B, et al. Shock melting curve of iron: a consensus on the temperature at the Earth's inner core boundary [J]. Geophysical Research Letters, 2020, 47(15): e2020GL087758.
[56] HOU H Q, LIU J, ZHANG Y J, et al. Melting of iron explored by electrical resistance jump up to 135 GPa [J]. Geophysical Research Letters, 2021, 48(20): e2021GL095739.
[57] ZHANG Y J, WANG Y, HUANG Y Q, et al. Collective motion in hcp-Fe at Earth's inner core conditions [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2023, 120(41): e2309952120.
[58] BELONOSHKO A B, SIMAK S I, OLOVSSON W, et al. Elastic properties of body-centered cubic iron in Earth's inner core [J]. Physical Review B, 2022, 105(18): L180102.
[59] WU Z Q, WANG W Z. Shear softening of Earth's inner core as indicated by its high Poisson ratio and elastic anisotropy [J]. Fundamental Research. DOI: 10.1016/j.fmre.2022.08.010.
[60] BELONOSHKO A B, SKORODUMOVA N V, DAVIS S, et al. Origin of the low rigidity of the Earth's inner core [J]. Science, 2007, 316(5831): 1603–1605.
[61] KARATO S I. Inner core anisotropy due to the magnetic field: induced preferred orientation of iron [J]. Science, 1993, 262(5140): 1708–1711.
[62] YOSHIDA S, SUMITA I, KUMAZAWA M. Growth model of the inner core coupled with the outer core dynamics and the resulting elastic anisotropy [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1996, 101(B12): 28085–28103.
[63] FROST D A, LASBLEIS M, CHANDLER B, et al. Dynamic history of the inner core constrained by seismic anisotropy [J]. Nature Geoscience, 2021, 14(7): 531–535.
[64] SINGH S C, TAYLOR M A J, MONTAGNER J P. On the presence of liquid in Earth's inner core [J]. Science, 2000, 287(5462): 2471–2474.
[65] 何宇, 孙士川, 徐云帆, 等. 地球内核各向异性结构成因: 矿物学模型和动力学机制 [J/OL]. 矿物岩石地球化学通报 (2023-09-28)[2024-01-09]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=z5VdU6XQV3X2PXbTT1OgcuOSUGALw3UfEUzDIb8cGL

jV1OFDYBL1x9lftDrN9bJg3zFaPXciDx4-jtQR4v9o1dgio2ra8UjlPAeskyFgNML5Wt6L8hM4_CvCzP0zQsJS-1kFXp9zKdE=&uniplatform=NZKPT&language=CHS. DOI: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.100.

HE Y, SUN S C, XU Y F, et al. The origin of anisotropic structure of the Earth's inner core from mineralogical model to dynamic mechanism [J/OL]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry (2023-09-28)[2024-01-09]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=z5VdU6XQV3X2PXbTT1OgcuOSUGALw3UfEUzDIb8cGLjV1OFDYBL1x9lftDrN9bJg3zFaPXciDx4-jtQR4v9o1dgio2ra8UjlPAeskyFgNML5Wt6L8hM4_CvCzP0zQsJS-1kFXp9zKdE=&uniplatform=NZKPT&language=CHS. DOI: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.100.

[66] BRETT H, DEUSS A. Inner core anisotropy measured using new ultra-polar PKIKP paths [J]. Geophysical Journal International, 2020, 223(2): 1230–1246.

[67] SUN X L, SONG X D. The inner inner core of the Earth: texturing of iron crystals from three-dimensional seismic anisotropy [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 269(1/2): 56–65.

# Superionic Iron Alloys in Earth's Inner Core and Their Effects

HE Yu, SUN Shichuan, LI Heping

(*Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior*, *Institute of Geochemistry*, *Chinese Academy of Sciences*, *Guiyang* 550081, *Guizhou*, *China*)

**Abstract:** Under the conditions of high temperature and high pressure, a series of materials transform into superionic states, which fall between the solid and liquid states and are widely believed to exist in the interior of Earth and exoplanets. Computational research has found that under the temperature and pressure of the Earth's inner core, iron-hydrogen, iron-carbon, and iron-oxygen alloys transform to superionic states, manifested as elements such as hydrogen, carbon, and oxygen flowing rapidly like liquids in solid iron alloys. The flowing light elements cause softening of Fe alloys and a decrease in seismic wave velocities, explaining the characteristics of core density deficient and low shear wave velocity observed in geophysics. The superionic iron-hydrogen alloy in the core can interact with the geomagnetic field, forming a lattice preferred orientation fiber driven by a dipole geomagnetic field, explaining the origin of the anisotropic structure in the inner core. The discovery of superionic iron-light-element alloys in the inner core has updated our understanding of the state of the inner core, and is of great significance for understanding the structure, composition, and evolution of Earth's inner core, as well as the relationship between the inner core structure and the Earth's magnetic field.

**Keywords:** superionic state; Earth's inner core; Fe alloy; anisotropic structure; first-principles calculations