



## 高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据

何运鸿, 田雨, 赵慧芳, 姜峰, 谭大勇, 肖万生

### 引用本文:

何运鸿, 田雨, 赵慧芳, 等. 高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据 [J]. 高压物理学报, 2018, 32(4): 041201.  
HE Yunhong, TIAN Yu, ZHAO Huifang, et al. Raman Evidences for Phase Transition of Sodium Perchlorate at High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(4): 041201.

### 当期更多内容>>

---

### 您可能感兴趣的其他文章:

#### [石榴子石族矿物状态方程研究进展](#)

范大伟, 李博, 陈伟, 许金贵, 匡云倩, 叶之琳, 周文戈, 谢鸿森

DOI: 10.11858/gywlxb.20170597

#### [NaCl-O<sub>2</sub> 体系高温高压化学反应的拉曼光谱证据](#)

田雨, 刘雪廷, 何运鸿, 赵慧芳, 姜峰, 谭大勇, 肖万生

DOI: 10.11858/gywlxb.2017.06.003

#### [高温高压下榴辉岩和玄武岩热扩散系数的测量](#)

陈刚, 李和平, 苗社强

DOI: 10.11858/gywlxb.2016.01.004

#### [天然橄榄石单晶的压缩性](#)

秦霏, 王英, 巫翔, 秦善, 李晖, 李晓东, 杨科

DOI: 10.11858/gywlxb.2016.01.003

#### [高压下六方 TaSi<sub>2</sub> 晶体基于结构稳定性的电学输运性质](#)

李晓阳, 陆阳, 晏浩

DOI: 10.11858/gywlxb.20170571

#### [ZnSe 高压相变和声子谱的第一性原理研究](#)

刘玉孝, 伍丽莎, 齐云, 姚勇

DOI: 10.11858/gywlxb.2017.02.001

## 高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据<sup>\*</sup>

何运鸿<sup>1,2,3</sup>, 田雨<sup>1,2,3</sup>, 赵慧芳<sup>1,2,3</sup>, 姜峰<sup>1,2,3</sup>, 谭大勇<sup>1,2</sup>, 肖万生<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 利用金刚石压腔高压装置, 在 0~20 GPa 压力范围对高氯酸钠( $\text{NaClO}_4$ )开展室温高压原位拉曼光谱测试, 结合密度函数理论, 计算  $\text{NaClO}_4$  几种可能结构的拉曼光谱, 研究  $\text{NaClO}_4$  的压致相变现象, 并确定其高压相晶体结构。实验结果显示: 常温下硬石膏型结构的  $\text{NaClO}_4$  在约 4 GPa 时开始相变, 在低压相  $\text{ClO}_4^-$  四面体内模振动  $\nu_1(\text{A}_g)$  拉曼峰的低波数侧出现新峰, 并在  $\nu_2$ 、 $\nu_3$ 、 $\nu_4$  波数区出现多个新峰, 反映高压相仍保持  $\text{ClO}_4^-$  四面体配位特征; 如同  $\text{NaClO}_4$  低压相, 高压相也未观察到离子间的晶格振动峰; 相变在 6.1 GPa 时转变完全, 直到最高实验压力 19.5 GPa, 也没有观察到进一步的相变现象。卸压过程中, 于 3.1 GPa 开始从高压相转变成低压硬石膏相, 1.7 GPa 时相变完成。对比 8.8 GPa 实验观察的  $\text{NaClO}_4$  高压相拉曼光谱和理论计算的 8.0 GPa 时 3 种可能高压相 ( $\text{AgMnO}_4$  型、重晶石型和独居石型) 的拉曼光谱发现, 实验观测结果与计算的独居石型结构基本一致, 而与  $\text{AgMnO}_4$  型结构和重晶石型结构有明显差别。由此确定实验观察的  $\text{NaClO}_4$  高压相为独居石型结构, 与相同结构的典型矿物硬石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) 于 2 GPa 转变成独居石结构相一致。上述实验现象表明,  $\text{NaClO}_4$  在 4 GPa 左右发生可逆的重构型相变, 与文献报道的  $\text{NaClO}_4$  于 2 GPa 左右转变成  $\text{AgMnO}_4$  型结构、于 3 GPa 左右进一步转变成重晶石型结构不一致, 推测可能与他们的样品中含有少量水有关, 或与高温高压实验环境有关, 高压同时高温也许导致  $\text{NaClO}_4$  更复杂的变化。研究结果对于理解火星上广泛存在的高氯酸盐是否与火星内部火山作用相关, 以及地球内部氯元素在板块俯冲、地幔柱等物质循环过程中的可能变化和作用有所助益。

**关键词:** 高氯酸钠; 高压; 拉曼光谱; 结构相变; 独居石型结构

**中图分类号:** O521.2; P311.9

**文献标识码:** A

氯是地球和行星中重要的挥发性元素<sup>[1]</sup>, 通常以氯阴离子形式溶解于水或形成盐类矿物, 或以类质同象替代形式进入磷灰石、云母、角闪石、蛇纹石等含羟基矿物<sup>[2]</sup>, 并在板块俯冲、岩浆喷发等地质过程中发挥作用<sup>[3-6]</sup>。探测结果表明高氯酸根 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 广泛存在于火星和火星陨石<sup>[7-9]</sup>; 对 Na-Cl 体系的高温高压实验和理论研究表明, 存在非 1:1 化学配比的碱金属氯化物, 如  $\text{NaCl}_3$  和  $\text{Na}_3\text{Cl}$  等<sup>[10]</sup>; 在地球深部温压条件下,  $\text{NaCl}$  与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{NaClO}_4$ <sup>[11]</sup>; 反映出氯在自然界不同环境下可能存在不同的形式。因此, 为更好地理解地球和行星内部氯元素的存在方式及其可能发挥的作用, 需要了解不同形式氯的物理化学性质和行为。本研究以高氯酸钠 ( $\text{NaClO}_4$ ) 为样品, 对其开展高压相变研究。

常温常压下  $\text{NaClO}_4$  为硬石膏型结构 (空间群  $\text{Cmcm}$ , 晶胞中分子个数  $z=4$ )<sup>[12]</sup>, 于 308 °C 转变成类似  $\text{NaCl}$  型的无序立方结构 (空间群  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ,  $z=4$ )<sup>[13-15]</sup>, 进一步升温至 485 °C 时开始熔融, 随后发生分

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2018-04-23; 修回日期: 2018-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(41572030); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB18010403)

作者简介: 何运鸿(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事高压矿物学研究. E-mail: heyunhong@gig.ac.cn

通信作者: 肖万生(1968-), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压矿物物理研究. E-mail: wsxiao@gig.ac.cn

解反应,即  $\text{NaClO}_4 \longrightarrow \text{NaCl} + 2\text{O}_2$  [16]。NaClO<sub>4</sub> 及其他碱金属高氯酸盐在高温下发生分解反应释放出氧气的这一性质,使其常作为氧化剂运用于某些含变价元素的新材料高温高压合成中[17]。虽然如此,迄今为止对 NaClO<sub>4</sub> 的高压(高温)行为研究甚少。Bridgman[18]以体积随压力变化不连续作为相变判据,在压力 0~3.3 GPa、温度 20~160 °C 范围内对 NaClO<sub>4</sub> 的高温高压相变行为进行研究,发现在 2 GPa 附近 NaClO<sub>4</sub> 的体积变化很小,疑似从硬石膏型结构转变成 AgMnO<sub>4</sub> 型结构(空间群  $P2_1/n$ ,  $z=4$ ),约 3 GPa 时进一步转变成重晶石型结构(空间群  $Pnma$ ,  $z=4$ )。Pistorius 等[19]在 0~4 GPa、常温至 600 °C 范围对 NaClO<sub>4</sub> 开展高温高压热分析实验研究,并根据 Bridgman 给出的高温高压相图对热分析数据所反映的可能相变进行阐述。

NaClO<sub>4</sub> 是 ABX<sub>4</sub> 型化合物。学者们总结了大量 ABX<sub>4</sub> 型化合物的结构及相变特征[20-24],并根据 A、B、X 离子半径关系,从晶体化学角度阐述了该类化合物的相变规律。常压下 NaClO<sub>4</sub> 与 CaSO<sub>4</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、CrVO<sub>4</sub> 等同属硬石膏型结构,结构中 BX<sub>4</sub> 阴离子团为四面体配位,A 阳离子与 BX<sub>4</sub> 阴离子团为离子键结合。高压下,硬石膏型结构有转变成锆石型结构、独居石型结构和重晶石型结构的可能性。Crichton 等[25]在 0~21 GPa、常温到 1450 K 的温压范围对硬石膏(CaSO<sub>4</sub>)的高温高压相变行为开展了实验研究,结果表明:常温下 CaSO<sub>4</sub> 在约 2 GPa 转变成独居石型结构;进一步加压到 21.4 GPa 并加热至 1450 K 时,CaSO<sub>4</sub> 从独居石型结构转变成重晶石型结构,并在降温过程中畸变成 AgMnO<sub>4</sub> 型结构( $P2_1/n$ ,  $z=4$ ),该结构也疑似出现在 NaClO<sub>4</sub> 的高压相变序列中;卸压到常压时,从 AgMnO<sub>4</sub> 型结构变回硬石膏型结构。Fujii 等[26]在 0~90 GPa、300~2300 K 的温压范围对 CaSO<sub>4</sub> 的相关系进行了详细的实验研究,除获得与 Crichton 等基本一致的结果外,还发现在高温且压力高于 55 GPa 的条件下 CaSO<sub>4</sub> 仍为重晶石型结构,但降温时转变成另一种与 AgMnO<sub>4</sub> 型结构不同的畸变结构。

在上述相变序列涉及的结构类型中,独居石型结构和 AgMnO<sub>4</sub> 型结构具有相同的空间群( $P2_1/n$ ),且 A、B、X 原子占据相同的 Wyckoff 位置,特征差别在于晶格常数中的  $\beta$  角,显示两种结构的原子排布存在剪切的拓扑关系[24-25]。这说明两种相似结构之间转变的活化能应该较低,然而在 CaSO<sub>4</sub> 的相变关系中并未观察到这一现象[25]。另外,Crichton 等[25]认为 AgMnO<sub>4</sub> 型结构是重晶石型结构在降温过程中由于结构畸变而形成的;但 Boonstra[27]认为,虽然两者之间的原子排布具有相似性,但是它们的氧四面体朝向不同,不能把 AgMnO<sub>4</sub> 型结构看作是重晶石型结构轻微畸变的结果。由此看来,硬石膏型化合物的高压相变序列中是否出现 AgMnO<sub>4</sub> 型结构仍是一个有待厘清的问题。

在物质结构研究中,拉曼光谱可以很好地表征原子尺度的微观结构特征,可与 X 射线衍射(XRD)技术很好地相互补充,在高压相变研究中广泛应用。相对于其他硬石膏型结构化合物,如 CaSO<sub>4</sub>、CrVO<sub>4</sub> 等,NaClO<sub>4</sub> 具有更典型的离子化合物特征,观察到的拉曼谱带主要由 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 阴离子团引起。因此,在高压环境中 NaClO<sub>4</sub> 发生相变,其对称性、Cl—O 键长、O—Cl—O 键角所发生的变化都能通过 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 四面体的振动光谱变化灵敏地表现出来。另外,高氯酸盐经强的同步辐射 X 射线照射会发生分解反应[28],因此 XRD 技术可能不是高氯酸盐高压相变研究的可靠方法。本研究在开展 NaClO<sub>4</sub> 高压拉曼光谱实验研究的同时,还利用密度函数理论对不同压力下 NaClO<sub>4</sub> 的可能结构进行拉曼光谱计算,将两者相结合对 NaClO<sub>4</sub> 的高压相变行为进行确认。

## 1 实验测试及计算方法

实验样品为 AR 级无水高氯酸钠,经过 100 °C 干燥 2 h 后密封保存。高压实验设备为 Mao-Bell 型金刚石压腔(Diamond Anvil Cell,DAC)装置,台面直径为 400  $\mu\text{m}$ 。预压 T301 不锈钢片至 95  $\mu\text{m}$  厚作为样品封垫,样品腔孔径为 130  $\mu\text{m}$ 。往样品腔中迅速填满 NaClO<sub>4</sub> 样品,并在压砧中心放置直径约 5  $\mu\text{m}$  的红宝石微粒作为压标[29],将稍微顶开的 DAC 装置放入烘箱中于 120 °C 干燥 2 h,将样品室密封并取出 DAC 冷却,拉曼光谱检测显示样品不含水。另一对照实验采用与前述实验类似的装样方法,但未放在烘箱中干燥,拉曼光谱检测显示样品中含有少量水。本研究中,样品室中均不加入传压介质,一方面为了避免样品吸潮,另一方面 NaClO<sub>4</sub> 是一种较软的物质,它自身具有传压介质的性质。利用

Renishaw 2000 型显微拉曼光谱仪进行常压和高压拉曼光谱测试,激发光波长 532 nm,长焦物镜放大倍数为 20,分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$ ,光斑大小为  $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}$ ,样品产生的拉曼信号经  $1800\text{ l/mm}$  光栅分光,并由热电制冷的 CCD 采集,测试波数范围为  $100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ ,采谱时间为  $200\text{ s}$ 。

利用 Materials Studio 程序的 CASTEP 模块,对不同压力下  $\text{NaClO}_4$  可能的 4 种多形(硬石膏型、独居石型、 $\text{AgMnO}_4$  型、重晶石型)进行拉曼光谱理论计算。几何优化利用 GGA-PBE 函数,采用 Norm-Conserving 赝势,截断能量为  $830\text{ eV}$ ,布里渊区 Monkhorst-Pack 格子  $k$  点取样间隔为  $0.4\text{ nm}^{-1}$ 。拉曼光谱计算采用线性响应方法。

## 2 结果和讨论

### 2.1 高氯酸钠常压拉曼光谱

常压下  $\text{NaClO}_4$  为硬石膏型结构,群论预测其有 18 个拉曼模,如表 1 所示,其中 9 个为  $\text{ClO}_4^-$  四面体内模。图 1 为常压下  $\text{NaClO}_4$  的拉曼光谱,作为对比,图中还给出了  $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  的拉曼谱。实验观察到  $\text{NaClO}_4$  的 9 个拉曼峰,分别位于 4 个区域,且均为  $\text{ClO}_4^-$  的内模振动,波数大于  $400\text{ cm}^{-1}$ ;没有观察到离子间的晶格振动峰。表 2 给出了实验观察和理论计算的  $\text{NaClO}_4$  拉曼峰位及其归属,同时显示 Lutz 等<sup>[30]</sup>和 Toupry-Krauzman 等<sup>[31]</sup>的实验结果。从表 2 可以看出,本实验结果与 Lutz 等的实验结果一致,但与 Toupry-Krauzman 等的实验结果有所不同。理论计算的拉曼峰位置比实验观察结果普遍低  $20\text{ cm}^{-1}$  ( $13\sim 28\text{ cm}^{-1}$ ),主要是由于计算的  $\text{Cl}-\text{O}$  键长比实验值<sup>[12]</sup>稍长所致。 $\text{NaClO}_4$  极易吸水形成不同含水量的  $\text{NaClO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,常温常压下  $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  较稳定,其拉曼光谱与无水  $\text{NaClO}_4$  有较明显差异,所测量的拉曼频率与已有报道结果<sup>[32]</sup>一致。

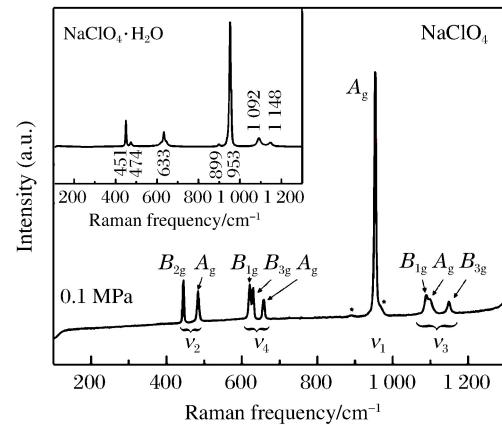


图 1  $\text{NaClO}_4$  和  $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  常压拉曼光谱(星号标记的  $885$  和  $960\text{ cm}^{-1}$  峰为  $\text{ClO}_4^-$  四面体内模  $\nu_2$  振动的倍频峰)  
Fig. 1 Raman spectra of anhydrite-type  $\text{NaClO}_4$  and  $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  at ambient conditions (Asterisks indicate overtones of the  $\text{ClO}_4^-$  tetrahedra internal modes of  $\nu_2$  located at  $885$  and  $960\text{ cm}^{-1}$ )

表 1 群论预测  $\text{NaClO}_4$  硬石膏相、独居石相、 $\text{AgMnO}_4$  相和重晶石相的拉曼振动模

Table 1 Group theory prediction of Raman modes of anhydrite-type, monazite-type,  $\text{AgMnO}_4$ -type, and barite-type  $\text{NaClO}_4$

| Internal vibrational modes | Symmetry classification              |                 |                        |                                        |
|----------------------------|--------------------------------------|-----------------|------------------------|----------------------------------------|
|                            | Anhydrite-type                       | Monazite-type   | $\text{AgMnO}_4$ -type | Barite-type                            |
| $\nu_1$                    | $A_g$                                | $A_g + B_g$     | $A_g + B_g$            | $A_g + B_{2g}$                         |
| $\nu_2$                    | $A_g + B_{2g}$                       | $2A_g + 2B_g$   | $2A_g + 2B_g$          | $A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$       |
| $\nu_3$                    | $A_g + B_{1g} + B_{3g}$              | $3A_g + 3B_g$   | $3A_g + 3B_g$          | $2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}$     |
| $\nu_4$                    | $A_g + B_{1g} + B_{3g}$              | $3A_g + 3B_g$   | $3A_g + 3B_g$          | $2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}$     |
| Total                      | $6A_g + 5B_{1g} + 2B_{2g} + 5B_{3g}$ | $18A_g + 18B_g$ | $18A_g + 18B_g$        | $11A_g + 7B_{1g} + 11B_{2g} + 7B_{3g}$ |

### 2.2 高氯酸钠高压拉曼光谱

图 2 显示了  $0\sim 20\text{ GPa}$  压力范围内在加压和卸压过程中  $\text{NaClO}_4$  的代表性拉曼光谱,图 3 和表 3 给出了实验观察的各拉曼峰频率随压力的变化。可以看出,在  $0\sim 4.1\text{ GPa}$  压力范围,谱图各峰均随压力的升高向高波数移动,部分峰的相对强度有所变化,除此之外,并没有观察到拉曼峰增加和消失现象,表明在这一压力范围  $\text{NaClO}_4$  没有发生结构变化,仍为硬石膏相。当压力增加至  $4.1\text{ GPa}$  时,拉曼光谱



表 2 实验观察(0.1 MPa)及理论计算(1.5 GPa)的硬石膏型 NaClO<sub>4</sub> 拉曼频率及其归属

Table 2 Raman modes assignment and frequencies of anhydrite-type NaClO<sub>4</sub> observed at 0.1 MPa and calculated at 1.5 GPa

| Internal vibrational modes | Symmetry classification | Raman frequency/cm <sup>-1</sup> |       |           |           |
|----------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------|-----------|-----------|
|                            |                         | Exp.                             | Calc. | Ref. [30] | Ref. [31] |
| $\nu_2$                    | $B_{2g}$                | 444                              | 424   | 444       | 444       |
|                            | $A_g$                   | 481                              | 466   | 484       | 483       |
| $\nu_4$                    | $B_{1g}$                | 620                              | 593   | 620       | 629       |
|                            | $B_{3g}$                | 628                              | 600   | 629       | 620       |
|                            | $A_g$                   | 655                              | 635   | 654       | 629       |
| $\nu_1$                    | $A_g$                   | 952                              | 932   | 953       | 953       |
| $\nu_3$                    | $B_{1g}$                | 1 089                            | 1 069 | 1 088     | 1 148     |
|                            | $A_g$                   | 1 098                            | 1 085 | 1 097     | 1 145     |
|                            | $B_{3g}$                | 1 146                            | 1 132 | 1 148     | 1 087     |

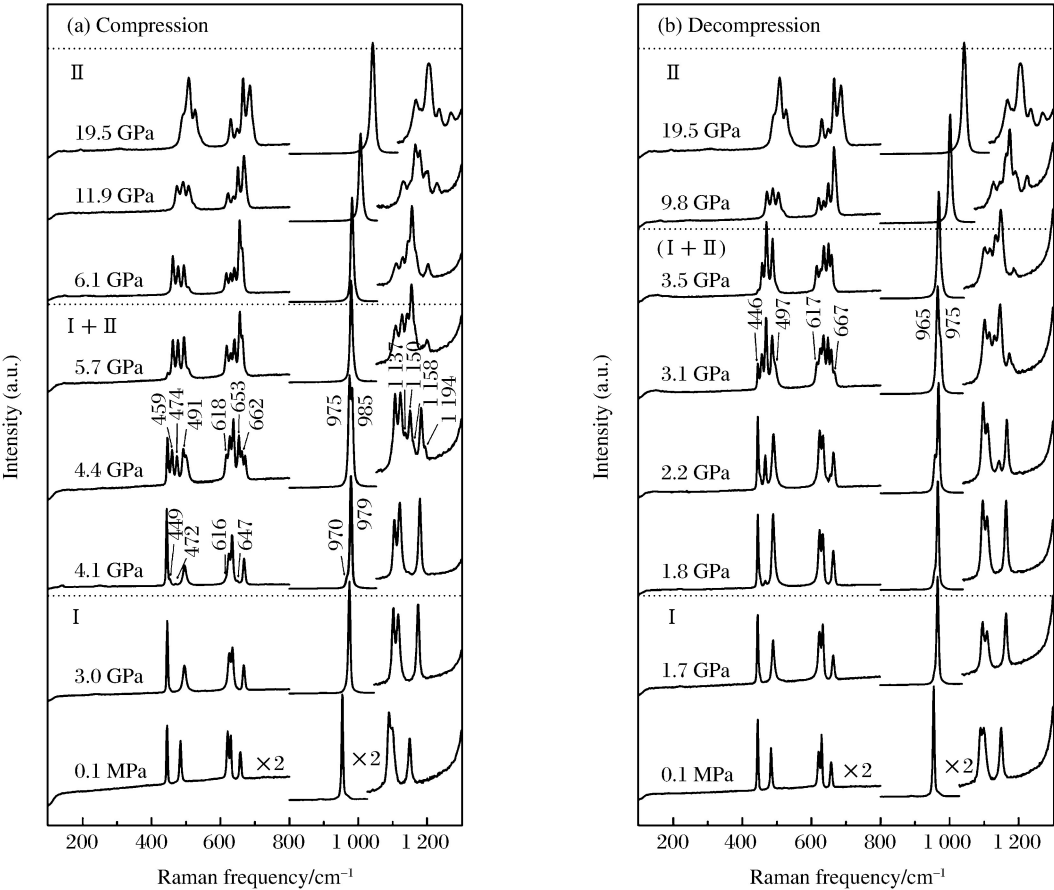


图 2 加压和卸压过程中 NaClO<sub>4</sub> 的代表性拉曼光谱(图 2(a)显示加压过程,其中 4.1 GPa 曲线指示 NaClO<sub>4</sub> 开始相变;图 2(b)表示卸压过程,3.5 GPa 曲线表示相变开始。箭头及对应数字指示相变过程中出现的新峰。I 和 II 分别代表硬石膏相和独居石相, I + II 和 (I + II) 分别代表加压和卸压过程中两相共存。 $\nu_2$ 、 $\nu_3$  和  $\nu_4$  振动区间纵坐标放大 1 倍)  
Fig. 2 Several representative Raman spectra of NaClO<sub>4</sub> observed at various pressures (The Fig. 2(a) shows Raman spectra collected in the compressing process, in which the 4.1 GPa profile indicates the beginning of phase transition. The Fig. 2(b) displays Raman spectra observed in the decompressing process, in which the 3.5 GPa spectrum manifests the phase transition occurring. The arrows and its corresponding numbers denote the emerging new peaks. I, II, I + II, and (I + II) correspond to anhydrite-type, monazite-type and two-phase coexistence of NaClO<sub>4</sub> in compression and decompression, respectively. In the graphics, the vertical axis of the  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  and  $\nu_4$  sections are doubled.)

表 3 NaClO<sub>4</sub> 硬石膏相和独居石相的拉曼频率随压力的变化  
Table 3 Pressure coefficients of observed Raman bands for anhydrite-type and monazite-type NaClO<sub>4</sub>

| Anhydrite-type                |                            |                                                   |                                                                           | Monazite-type                 |                            |                                                   |                                                                           |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Internal vibrational<br>modes | Symmetry<br>classification | $\omega/\text{cm}^{-1}$<br>( $p=3.0\text{ GPa}$ ) | $(\text{d}\omega/\text{d}p)/$<br>( $\text{cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$ ) | Internal vibrational<br>modes | Symmetry<br>classification | $\omega/\text{cm}^{-1}$<br>( $p=7.0\text{ GPa}$ ) | $(\text{d}\omega/\text{d}p)/$<br>( $\text{cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$ ) |
| $\nu_2$                       | $B_{2g}$                   | 446                                               | 0.5(2)                                                                    | $\nu_2$                       | $B_g$                      | 465                                               | 2.2(1)                                                                    |
|                               | $A_g$                      | 496                                               | 4.1(2)                                                                    |                               | $A_g$                      | 480                                               | 2.4(0)                                                                    |
| $\nu_4$                       | $B_{1g}$                   | 625                                               | 1.5(1)                                                                    |                               | $A_g$                      | 497                                               | 2.4(1)                                                                    |
|                               | $B_{3g}$                   | 635                                               | 2.0(2)                                                                    |                               | $B_g$                      | 510                                               | 2.6(1)                                                                    |
|                               | $A_g$                      | 668                                               | 3.3(4)                                                                    | $A_g$                         | 619                        | 0.8(1)                                            |                                                                           |
| $\nu_1$                       | $A_g$                      | 974                                               | 6.8(3)                                                                    | $B_g$                         | 631                        | 1.4(1)                                            |                                                                           |
| $\nu_3$                       | $B_{1g}$                   | 1102                                              | 3.9(1)                                                                    | $\nu_4$                       | $A_g$                      | 643                                               | 1.8(1)                                                                    |
|                               | $A_g$                      | 1116                                              | 5.3(1)                                                                    |                               | $B_g$                      | 659                                               | 2.3(1)                                                                    |
|                               | $B_{3g}$                   | 1174                                              | 7.8(7)                                                                    |                               | $A_g$                      | 667                                               | 1.8(1)                                                                    |
|                               |                            |                                                   |                                                                           |                               | $\nu_1$                    | $A_g$                                             | 986                                                                       |
|                               |                            |                                                   |                                                                           | $\nu_3$                       | $A_g$                      | 1113                                              | 3.9(1)                                                                    |
|                               |                            |                                                   |                                                                           |                               | $A_g$                      | 1132                                              | 4.1(1)                                                                    |
|                               |                            |                                                   |                                                                           |                               | $A_g$                      | 1148                                              | 4.3(1)                                                                    |
|                               |                            |                                                   |                                                                           |                               | $B_g$                      | 1160                                              | 3.9(1)                                                                    |
|                               |                            |                                                   |                                                                           |                               | $B_g$                      | 1172                                              | 5.0(1)                                                                    |
|                               |                            |                                                   |                                                                           |                               | $B_g$                      | 1208                                              | 5.3(2)                                                                    |
|                               |                            |                                                   |                                                                           |                               |                            |                                                   |                                                                           |

Note: Numbers in parentheses indicate standard deviation.

开始发生变化,4.4 GPa 时变化显著,低压相最强峰(985 cm<sup>-1</sup>,A<sub>g</sub>)的低波数侧出现 975 cm<sup>-1</sup>新峰,同时在 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>四面体内模  $\nu_2$ 、 $\nu_3$ 、 $\nu_4$  振动区分别出现多个新峰,反映此压力下 NaClO<sub>4</sub> 发生相变,且高、低压相两相共存。当压力增加到 6.1 GPa 时,属于低压相的拉曼信号完全消失,实验观察到的 16 个拉曼峰均为高压相的拉曼谱带,且均分布于低压相的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>内模各波数区间附近,反映高压相结构仍保持 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>四面体特征, $\nu_2$ 、 $\nu_3$ 、 $\nu_4$  振动区拉曼谱带数增加反映出高压相对称性降低导致 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>四面体发生位置群和因子群的进一步分裂。当压力继续增加到本实验的最高压力 19.5 GPa,如图 2、图 3 和表 3 所示,各拉曼峰均可追溯,且波数  $\omega$  随压力  $p$  的增加而增大,只是相对强度有所变化,并且因各峰频率随压力变化有所不同以及高压下拉曼峰稍有展宽而导致某些峰出现重叠现象。卸压至 3.5 GPa 时,拉曼峰频率随着压力的降低而降低,某些峰强有所变化,除此之外没有其他明显变化,显示仍为 NaClO<sub>4</sub> 高压相。当压力进一步降到 3.1 GPa 时,ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>四面体 4 个内模振动频率区间均出现新峰,反映高压相开始转变成低压相,直到 1.7 GPa 相变完成。卸压至常压时,其拉曼光谱与 NaClO<sub>4</sub> 常压样品完全

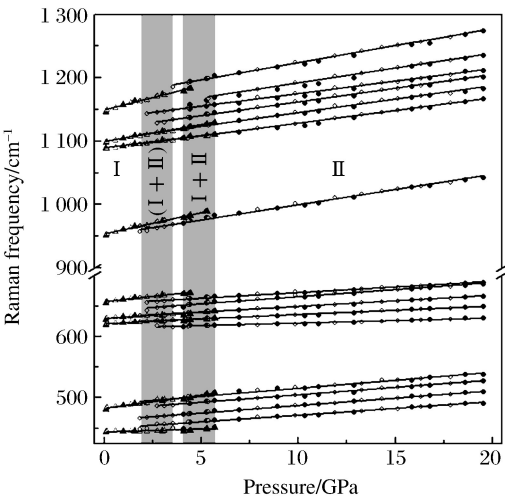


图 3 NaClO<sub>4</sub> 拉曼频率随压力的变化关系(I 和 II 分别代表硬石膏相和独居石相,I+II和(I+II)分别代表加压和卸压过程中两相共存;三角形和圆形分别表示硬石膏相和独居石相,实心和空心分别代表加压过程和卸压过程)  
Fig. 3 Pressure dependence of Raman vibrational modes of NaClO<sub>4</sub> (The Roman letters of I,II,I+II,(I+II) correspond to anhydrite-type,monazite-type and two-phase coexistence of NaClO<sub>4</sub> on compression and decompression, respectively. The triangles and cycles denote the anhydrite-type and monazite type NaClO<sub>4</sub>, of which solid and open symbols indicate the compressing and decompressing process, respectively.)

一致,表明  $\text{NaClO}_4$  的这一压致相变是可逆的。从图3可以看到,加压及卸压过程中  $\text{NaClO}_4$  的相变压力不一致,且均有两相共存压力区间,这种相变滞后和相变中两相共存现象反映其重构型相变特征。

如前所述,实验观察  $\text{NaClO}_4$  高压相的  $\text{ClO}_4^-$  四面体内模出现16个拉曼峰,据此判断高压相的对称性比常压时的硬石膏相有所降低。硬石膏型结构化合物可能的高压相包括  $\text{AgMnO}_4$  型、重晶石型和独居石型。根据群论预测这3种结构及其  $\text{ClO}_4^-$  四面体内模的拉曼振动如表1所示。据此可知,上述3种可能结构均满足实验观察的拉曼峰数量及其在  $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$ 、 $\nu_4$  波数区分布的约束。进一步的鉴定需要结合拉曼光谱理论计算结果进行最终认定。

上述  $\text{NaClO}_4$  的常温高压(0~20 GPa)拉曼光谱测试数据清楚地显示出在4 GPa左右  $\text{NaClO}_4$  发生了可逆的压致相变。显然,这与 Bridgman<sup>[18]</sup> 和 Pistorius 等<sup>[19]</sup> 认为  $\text{NaClO}_4$  在0~4 GPa 压力范围发生两次相变的研究结果不一致。为厘清这一差别,本研究开展了含少量水的  $\text{NaClO}_4$  样品(用  $\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  表示)的高压拉曼测量,图4显示了0~12.3 GPa 压力范围实验采集的几条代表性拉曼谱线。比较  $\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  样品的常压拉曼谱和图1中无水  $\text{NaClO}_4$  和  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  样品的拉曼谱,可以看出,  $\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  样品更接近无水  $\text{NaClO}_4$ ,在  $450\text{ cm}^{-1}$  处出现属于  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的弱峰,表明样品的含水量非常有限。随着压力的增加,约2 GPa 处出现新的拉曼峰,反映样品结构发生变化;4.2 GPa 压力下的拉曼光谱与无水  $\text{NaClO}_4$  样品在4.4 GPa 时的拉曼光谱基本一致,为  $\text{NaClO}_4$  高、低压相两相共存状态,并在5.9 GPa 时相变完全,直到12.3 GPa 保持相同的结构。  $\text{NaClO}_4$  样品极易吸水,吸附少量水即可降低  $\text{NaClO}_4$  开始相变压力,但对最终高压相结构没有影响。

### 2.3 高氯酸钠可能结构的拉曼光谱理论计算

Wartchow 等<sup>[12]</sup> 给出了常温常压下  $\text{NaClO}_4$  晶体的结构参数,包括空间群( $Cmcm$ ,  $z=4$ )、晶格常数( $a=0.7085\text{ nm}$ ,  $b=0.6526\text{ nm}$ ,  $c=0.7048\text{ nm}$ ,  $V=0.3259\text{ nm}^3$ )、键长( $\langle\text{Cl}-\text{O}\rangle=0.1435\text{ nm}$ )、键角和原子坐标等。据此构建  $\text{NaClO}_4$  硬石膏相的理论计算模型。压力  $p=0\text{ GPa}$  时,晶格优化体积比实验值高约6.6%,与GGA方法计算值普遍偏大有关; $p=1.5\text{ GPa}$  时,晶胞体积计算值( $V=0.3253\text{ nm}^3$ )与实验值相当。由于晶格振动频率与晶胞体积密切相关,这里用1.5 GPa 压力下的理论计算结果与常压实验结果进行对比。计算得到的  $\text{NaClO}_4$  硬石膏相的拉曼光谱如图5所示,其拉曼模频率及归属见表2。理论计算的拉曼峰波数比实验观测值普遍偏低,主要由于计算的  $\text{Cl}-\text{O}$  平均键长( $0.1455\text{ nm}$ )比实验值<sup>[12]</sup>长  $0.002\text{ nm}$  所致。总体上看,本研究中的计算方法能较好地模拟实验结果。

采用相同的方法,对  $\text{NaClO}_4$  的3种可能高压结构( $\text{AgMnO}_4$  型、重晶石型、独居石型)进行拉曼光谱计算,计算压力为8.0 GPa,结果如图5所示,图中还显示出实验测量的  $\text{NaClO}_4$  在常压和8.8 GPa 时的拉曼谱。对比计算的3种可能高压相拉曼光谱与8.8 GPa 实验测量的拉曼光谱可知:独居石型结构的拉曼光谱与实验观测基本一致,只是各拉曼峰频率比实验值稍低,与计算的  $\text{NaClO}_4$  低压硬石膏相一致;重晶石型结构在  $\text{ClO}_4^-$  四面体内模  $\nu_2$  波数区( $400\sim500\text{ cm}^{-1}$ )与实验结果有显著差别,据此可确认

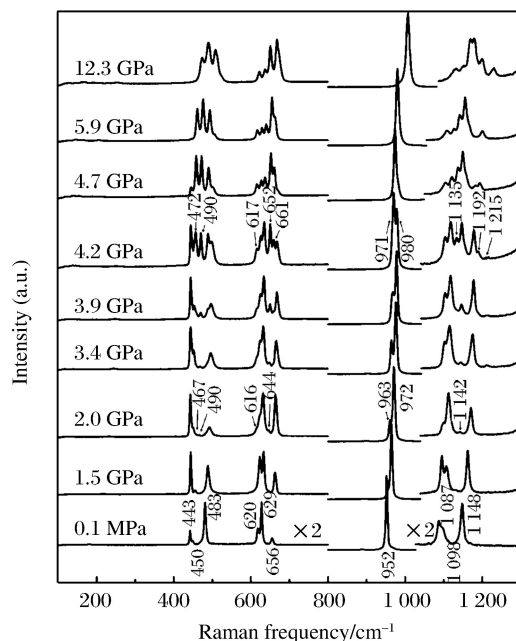


图4 含少量水的  $\text{NaClO}_4$  在加压过程中的代表性拉曼光谱(2.0 GPa 曲线表示开始相变,4.2 GPa 曲线表示两相共存。图中  $\nu_2$ 、 $\nu_3$ 、 $\nu_4$  的振动区间纵坐标放大1倍)

Fig. 4 Representative Raman spectra of  $\text{NaClO}_4$  with minor water at various pressures observed in compression process (The 2.0 GPa spectrum suggests the beginning of phase transition, indicated by the new Raman frequency bands. The 4.2 GPa spectrum reflects coexistence of the high-pressure phase and low-pressure phase of  $\text{NaClO}_4$ . The vertical axis of the  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  sections are doubled.)

实验观察的  $\text{NaClO}_4$  高压相不是重晶石型结构;  $\text{AgMnO}_4$  型结构的拉曼光谱与实验结果的主要区别在于计算所得的  $\text{ClO}_4^-$  四面体内模  $\nu_3$  波数区 ( $1\,000 \sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ ) 各谱带分布范围较宽, 且强度分布与实验差别较大。另外, 从能量角度看, 在 5 和 8 GPa 时  $\text{NaClO}_4$  的  $\text{AgMnO}_4$  相能量比硬石膏相高 (焓差  $\Delta H = H_{\text{AgMnO}_4} - H_{\text{Anhydrite}}$  分别为 0.02 和 0.01 eV/formula), 而独居石相能量在  $p > 5\text{ GPa}$  时比硬石膏相低 (8.0 GPa 时  $\Delta H = H_{\text{Monazite}} - H_{\text{Anhydrite}} = -0.01\text{ eV/formula}$ ), 与实验观察到的  $\text{NaClO}_4$  在 4 GPa 开始相变的结果一致。据此可以认定, 实验观测的  $\text{NaClO}_4$  高压相应为独居石型结构。对比 5 GPa 时几何优化结果, 独居石相晶胞体积比硬石膏相晶胞体积 ( $0.0737\text{ nm}^3/\text{formula}$ ) 减小约 4%。

Clavier 等<sup>[24]</sup>对  $\text{ABX}_4$  化合物的独居石型结构及与之相关的硬石膏型、重晶石型和  $\text{AgMnO}_4$  型结构之间的晶体结构关系进行了详细描述。硬石膏型与独居石型结构的晶轴变换关系为:  $a_A \rightarrow c_M$ ,  $b_A \rightarrow b_M$ ,  $c_A \rightarrow a_M$  (A 表示硬石膏相, M 表示独居石相)。它们之间的转变主要涉及  $\text{BX}_4$  四面体旋转和原子位移以及晶胞的剪切变形, 其机制类似于马氏体相变。这种相变的能垒较低, 在常温高压下即可发生。

### 3 结 论

常压结构为硬石膏型的  $\text{NaClO}_4$  在室温加压过程中于 4.1~5.7 GPa 压力范围相变成独居石型结构, 直到 19.5 GPa 不再发生相变, 而卸压过程中于 1.7~3.1 GPa 压力范围从独居石型结构相变成硬石膏型结构, 且该压致相变为重构型可逆相变。实验观测的  $\text{NaClO}_4$  高压相为独居石型结构, 得到密度函数理论计算结果的确认。比较 8.8 GPa 时实验观测的拉曼光谱和 8.0 GPa 时计算的 3 种可能高压相的拉曼光谱发现, 实验观测结果与独居石型结构基本一致, 而与重晶石型和  $\text{AgMnO}_4$  型存在明显差异。常温高压实验和理论研究表明,  $\text{NaClO}_4$  在 0~20 GPa 压力范围仅发生硬石膏型结构与独居石型结构之间的可逆重构型相变, 与 Bridgman 和 Pistorius 等认为硬石膏型  $\text{NaClO}_4$  在约 2 GPa 相变成  $\text{AgMnO}_4$  型结构, 在约 3 GPa 进一步相变成重晶石结构不同。由于  $\text{NaClO}_4$  样品极易吸水, 含少量水的  $\text{NaClO}_4$  样品会明显降低相变开始压力。本研究结果与前人不一致的原因可能与前人实验使用的  $\text{NaClO}_4$  样品含有少量水有关, 或者与高压同时高温的实验条件相关。高温高压条件是否会导致  $\text{NaClO}_4$  更复杂的变化还有待进一步研究。这方面的研究进展对于理解火星上广泛存在的高氯酸盐是否与火星内部火山作用相关, 以及地球内部氯元素在板块俯冲、地幔柱等物质循环过程中的可能变化和作用有所助益。

### 参考文献:

- [1] MCDONOUGH W F, SUN S S. The composition of the Earth [J]. Chemical Geology, 1995, 120(3/4): 223-253.
- [2] AIUPPA A, BAKER D R, WEBSTER J D. Halogens in volcanic systems [J]. Chemical Geology, 2009, 263(1): 1-18.

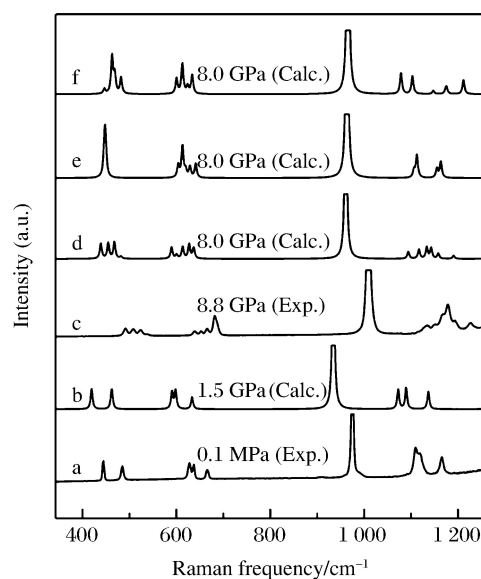


图 5 实验观察和理论计算的  $\text{NaClO}_4$  拉曼光谱 (曲线 a 和曲线 c 分别为常压和 8.8 GPa 时实验观测的拉曼光谱, 曲线 b 为理论计算的 1.5 GPa 时  $\text{NaClO}_4$  硬石膏相的拉曼光谱, 曲线 d、e、f 分别为理论计算的 8.0 GPa 时独居石相、重晶石相和  $\text{AgMnO}_4$  相  $\text{NaClO}_4$  的拉曼光谱)  
Fig. 5 Calculated Raman spectra of anhydrite-type, monazite-type, barite-type, and  $\text{AgMnO}_4$ -type  $\text{NaClO}_4$  and experimental spectra (Experimental spectra collected at 0.1 MPa and 8.8 GPa are shown as a and c curves. The b spectrum is the calculated Raman spectrum at 1.5 GPa with anhydrite-type structure. The d, e, f curves are the calculated Raman spectra at 8.0 GPa with monazite-type, barite-type, and  $\text{AgMnO}_4$ -type structure, respectively.)



- [3] KENDRICK M A, SCAMBELLURI M, HONDA M, et al. High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction [J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(11): 807.
- [4] PHILIPPOT P, AGRINIER P, SCAMBELLURI M. Chlorine cycling during subduction of altered oceanic crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 161(1): 33-44.
- [5] ROBERGE M, BUREAU H, BOLFAN-CASANOVA N, et al. Chlorine in wadsleyite and ringwoodite: an experimental study [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 467: 99-107.
- [6] FILIBERTO J, TREIMAN A H. Martian magmas contained abundant chlorine, but little water [J]. *Geology*, 2009, 37(12): 1087-1090.
- [7] HECHT M H, KOUNAVES S P, QUINN R C, et al. Detection of perchlorate and the soluble chemistry of martian soil at the Phoenix lander site [J]. *Science*, 2009, 325(5936): 64-67.
- [8] KOUNAVES S P, CARRIER B L, O'NEIL G D, et al. Evidence of martian perchlorate, chlorate, and nitrate in Mars meteorite EETA79001: implications for oxidants and organics [J]. *Icarus*, 2014, 229: 206-213.
- [9] CHEVRIER V F, HANLEY J, ALTHEIDE T S. Stability of perchlorate hydrates and their liquid solutions at the Phoenix landing site, Mars [J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36(10): L10202.
- [10] ZHANG W, OGANOV A R, GONCHAROV A F, et al. Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides [J]. *Science*, 2013, 342(6165): 1502-1505.
- [11] 田雨, 刘雪廷, 何运鸿, 等. NaCl-O<sub>2</sub> 体系高温高压化学反应的拉曼光谱证据 [J]. *高压物理学报*, 2017, 31(6): 692-697.
- TIAN Y, LIU X T, HE Y H, et al. Raman evidences of chemical reaction of NaCl-O<sub>2</sub> system at high pressure and high temperature [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2017, 31(6): 692-697.
- [12] WARTCHOW R, BERTHOLD H J. Verfeinerung der kristallstruktur des natriumperchlorats NaClO<sub>4</sub> [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1978, 147(1/2/3/4): 307-318.
- [13] YAMAMOTO S, SHINAKA Y. X-ray study of phase transition in NaClO<sub>4</sub> [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1983, 52(9): 3080-3084.
- [14] LIU J, DUAN C, MEI W N, et al. Order-disorder structural phase transitions in alkali perchlorates [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 163(1): 294-299.
- [15] BERTHOLD H J, KRUSKA B G, WARTCHOW R. The crystal structure of the orientationally disordered, cubic high-temperature phase of sodium perchlorate NaClO<sub>4</sub> [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1979, 34(3): 522-523.
- [16] SHIMADA S. Acoustic emission in the process of dehydration and thermal decomposition of NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O [J]. *Thermochimica Acta*, 1992, 196(2): 237-246.
- [17] KOHSAKA Y, AZUMA M, YAMADA I, et al. Growth of Na-doped Ca<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> single crystals under high pressures of several GPa [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(41): 12275-12278.
- [18] BRIDGMAN P W. Polymorphic transitions of 35 substances to 50 000 kg/cm<sup>2</sup> [C]//Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. *American Academy of Arts & Sciences*, 1937, 72(2): 45-136.
- [19] PISTORIUS C, BOEYENS J C A, CLARK J B. Phase diagrams of NaBF<sub>4</sub> and NaClO<sub>4</sub> to 40 kbar and the crystal-chemical relationship between structures of CaSO<sub>4</sub>, AgMnO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub> and high-NaClO<sub>4</sub> [J]. *High Temperatures High Pressures*, 1969, 1: 41-52.
- [20] FUKUNAGA O, YAMAOKA S. Phase transformations in ABO<sub>4</sub> type compounds under high pressure [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1979, 5(2): 167-177.
- [21] BASTIDE J P. Systématique simplifiée des composés ABX<sub>4</sub> (X=O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>) et evolution possible de leurs structures cristallines sous pression [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1987, 71(1): 115-120.
- [22] BARAN E J. Materials belonging to the CrVO<sub>4</sub> structure type: preparation, crystal chemistry and physicochemical properties [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(10): 2479-2497.
- [23] ERRANDONEA D, MANJON F J. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX<sub>4</sub> scintillating crystals [J]. *Progress in Materials Science*, 2008, 53(4): 711-773.
- [24] CLAVIER N, PODOR R, DACHEUX N. Crystal chemistry of the monazite structure [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(6): 941-976.
- [25] CRICHTON W A, PARISE J B, ANTÃO S M, et al. Evidence for monazite-, barite-, and AgMnO<sub>4</sub> (distorted barite)-type structures of CaSO<sub>4</sub> at high pressure and temperature [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(1): 22-27.
- [26] FUJII T, OHFUJI H, INOUE T. Phase relation of CaSO<sub>4</sub> at high pressure and temperature up to 90 GPa and 2 300 K [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2016, 43(5): 353-361.

- [27] BOONSTRA E G. The crystal structure of silver permanganate [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1968, 24(8): 1053-1062.
- [28] PRAVICA M, WANG Y, SNEED D, et al. High pressure studies of potassium perchlorate [J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 660: 37-42.
- [29] MAO H K, BELL P M, SHANER J W, et al. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby  $R_1$  fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, 49(6): 3276-3283.
- [30] LUTZ H D, BECKER R A, KRUSKA B G, et al. Raman-, IR- und FIR-messungen an wasserfreiem natriumperchlorat  $\text{NaClO}_4$  im temperaturbereich zwischen 90 und 600 K [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1979, 35(7): 797-806.
- [31] TOUPRY-KRAUZMAN N, POULET H. Temperature dependence of the Raman spectra of  $\text{NaClO}_4$  in relation to the 581 K phase transition [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1978, 7(1): 1-6.
- [32] MILLER A G, MACKLIN J W. Vibrational spectroscopic studies of sodium perchlorate contact ion pair formation in aqueous solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89(7): 1193-1201.

## Raman Evidences for Phase Transition of Sodium Perchlorate at High Pressure

HE Yunhong<sup>1,2,3</sup>, TIAN Yu<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Huifang<sup>1,2,3</sup>, JIANG Feng<sup>1,2,3</sup>,  
TAN Dayong<sup>1,2</sup>, XIAO Wansheng<sup>1,2</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Key Lab of Guangdong Province for Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Using a diamond anvil cell apparatus, we investigated the sodium perchlorate ( $\text{NaClO}_4$ ) by Raman spectroscopy at pressure up to 20 GPa, and calculated the Raman spectra of anhydrite- ( $Cmcm$ ), monazite- ( $P2_1/n$ ),  $\text{AgMnO}_4$ - ( $P2_1/n$ ), and barite-type ( $Pnma$ ) structures of  $\text{NaClO}_4$  by density function theory. The experimental data show that anhydrite-type  $\text{NaClO}_4$  undergoes a structural transition at about 4 GPa. A new peak at lower Raman frequencies ( $975\text{ cm}^{-1}$ ) than that of the  $\text{ClO}_4^-$  internal mode  $\nu_1(A_g)$  of the  $\text{NaClO}_4$  ambient phase was obviously observed at 4.4 GPa. At the same time, several peaks at the corresponding wave numbers of the  $\text{ClO}_4^-$  internal modes ( $\nu_2, \nu_3, \nu_4$ ) arise. The phase transition is completed at about 6.1 GPa, and remains stable up to 19.5 GPa. The high pressure structure can be recovered at about 3.1 GPa in decompression. By comparison with the calculated Raman spectral profiles (at 8.0 GPa) of three potential high pressure structures, we infer that the high pressure phase has a monoclinic monazite-type structure. The pressure-induced phase transition of  $\text{NaClO}_4$  is consistent with the anhydrite-monazite phase transition found in  $\text{CaSO}_4$  at about 2 GPa. However, our finding appears inconsistency with the previous observations that the anhydrite-type  $\text{NaClO}_4$  transforms to  $\text{AgMnO}_4$ -type at about 2 GPa and furthermore to the barite-type structure at around 3 GPa. The previous results could probably be influenced by the moisture of the sample combining with the high temperature and high pressure conditions. It may bring more complicated changes by simultaneous high pressure and high temperature environments. The research progress contributes to the understanding of not only the relationship between volcanic activity and the widespread distribution of perchlorate on Mars, but also the changes and functions of chlorine element during the recycles of subduction and mantle plume in the Earth's deep interior.

**Keywords:**  $\text{NaClO}_4$ ; high pressure; Raman spectrum; phase transition; Monazite-type structure