

高压下 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的晶体结构与弹性性质的第一性原理研究

陈浩楠, 熊彦皓, 刘海^{*}, 徐国森

(西藏大学工学院, 西藏 拉萨 850000)

摘要: 洋岛玄武岩中高比值的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 指示地球深部存在原始氦储库, 而地球深部的物质组成和波速异常同样也是当前研究的热点。但是, 关于地球深部稳定含氮化合物的了解知之甚少。本研究采用基于密度泛函理论的第一性原理方法系统计算了 30–150 GPa 下 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的晶体结构与弹性性质。声子色散和弹性常数计算结果表明, $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的 $R3m$ 三方晶系结构在所计算的静态高压条件下表现出良好的局部动力学稳定性和力学稳定性。泊松比与 Pugh 比分析显示 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在所研究的压力范围内均表现为延性状态。密度和波速特征综合揭示了 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 具有作为核幔边界附近候选含氮相的可能性, 并且可能是解释 ULVZs 波速异常的潜在矿物组成。本研究丰富了核幔边界的物质组成, 为地球深部氮的赋存和分布提供了新的矿物学约束。

关键词: 第一性原理; $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$; 核幔边界; 弹性性质; 地震波速

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

核幔边界 (Core-Mantle Boundary, CMB) 作为地核与地幔之间最显著的物理化学间断面, 承载着地球深部物质和能量交换过程, 对地球内部的物质组成、热演化与动力学过程有着至关重要的影响^[1]。地震学观测表明在 CMB 附近分布着多尺度的波速异常区域^[2]。其中最显著的有两类: 一是位于太平洋和非洲下方的大型低剪切波速省 (Large Low Shear Velocity Provinces, LLSVPs), 其横向延伸达数千公里, 剪切波速较周围地幔降低约 2–4%^[3, 4]; 二是分布于 LLSVPs 内部或边缘的超低速带 (Ultra-Low Velocity Zones, ULVZs), 其厚度仅 5–40 km, 但压缩波速和剪切波速降幅达 10% 和 10–30%^[5, 6]。关于这些波速异常体的成因至今存在争议, 目前主流观点认为可能与多种因素相关, 包括矿物相变^[7]、俯冲板片残留物质堆积^[8]、部分熔融^[9]、含铁相富集^[10]等。近年来, FeO_2 及其衍生物因其独特的密度和波速特征, 为核幔边界波速异常提供了全新的矿物学视角^[11–13]。高温高压实验和理论计算研究指出, 俯冲板片所携带的水可能和地核中的铁在核幔边界处反应形成富氧的铁氧化物^[11], 如 FeO_2 和 FeO_2H_x , 并且 FeO_2H_x 的地震波速和密度特征与 ULVZs 的地震学观测相吻合^[14]。这一系列发现将氧循环、俯冲水循环、铁氧化物化学和深部地球物理学有机联系起来, 使其成为解释 CMB 附近波速异常的有力候选物相。

氮同位素可以帮助我们了解地球的形成和演化。通常认为, 高比值的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 指示了原始的氮, 比如来自太阳系或原始地幔物质; 而低比值的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 指示了放射性成因的氮, 比如来自于地壳^[15, 16]。地球化学研究表明, 洋岛玄武岩中观测到高比值的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 暗示了深部地幔中存在保存完好的原始氮储库^[17, 18]。但是氮因其稳定的闭壳层电子构型而表现出高度的化学惰性难以参与化学成键, 长期以来实验上没有发现含氮的稳定化合物, 阻碍了我们对于地球深部氮的赋存与分布的认识。基

* 收稿日期: 2026-06-08; 修回日期: 2026-08-30

基金项目: 西藏大学高层次人才项目 (xzdxd202509); 西藏大学研究生“高水平人才培养计划”项目 (2026-GSP-S019)

作者简介: 陈浩楠 (2001—), 男, 硕士研究生, 主要从事高温高压下矿物物性研究。

E-mail: 19904389365@163.com

通讯作者: 刘海博 (1994—), 男, 博士, 讲师, 主要从事高温高压下矿物物性研究。

E-mail: liuhaibo@xzu.edu.cn

于 FeO_2 和 FeO_2H_x 的研究^[11, 14], 通过基于粒子群优化算法的 CALYPSO 晶体结构预测软件发现了两种可以在核幔边界压力下稳定存在的含氢化合物 FeO_2He 和 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ ^[19, 20], 为我们了解地球内部的氢储库提供了新的方向。当前对于 FeO_2He 在核幔边界压力下的晶体结构、电子性质和弹性性质进行了较为系统的分析与探讨^[13], 结果表明 FeO_2He 可能是核幔边界稳定的物质组成, 并且能够解释 D" 层的剪切波速异常, 而不能解释 ULVZs 的波速异常。关于 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的研究, 除了其在高压下的相态和稳定性研究外^[19], 仍缺乏其在核幔边界压力下的密度和波速约束, 影响了我们进一步在矿物学方向上限定地球深部的氢。

因此, 为了追踪 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在高压下的物性演化及构建精确的三阶 Birch-Murnaghan 状态方程, 本研究采用基于静态密度泛函理论的第一性原理方法, 系统计算了 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在 30–150 GPa 宽压力范围内的晶体结构参数、声子色散关系、弹性常数、弹性模量和地震波速, 并在核幔边界压力下与 FeO_2 、 FeO_2He 及 PREM 模型进行了系统对比, 旨在为核幔边界附近的波速异常以及讨论深部氢可能的矿物载体提供参考。

1 理论与方法

$\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 属于三方晶系, 空间群为 $R3m$, 其晶体结构如图 1 所示, 包含 18 个原子, 体系价电子构型为 Fe $3d^64s^2$ 、O $2s^22p^4$ 、H $1s^1$ 和 He $1s^2$ 。在进行晶体结构和弹性性质计算与分析之前, 首先要对 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的晶胞采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 算法^[21]进行几何优化, 使其晶胞参数和各原子位置充分弛豫以达到能量最稳定状态。本研究中, 晶胞优化的收敛标准为每个原子上的能量小于 1×10^{-5} eV、单位长度 (Å) 上的最大作用力小于 0.03 eV、最大应力小于 0.05 GPa、最大位移小于 0.001 Å。

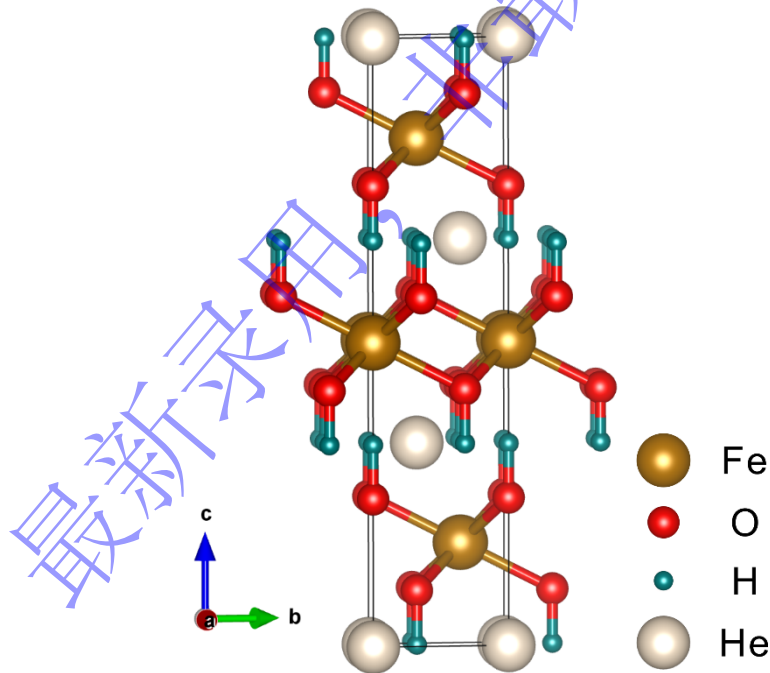


图 1 晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$

基于平面波赝势方法和密度泛函理论框架, 本研究采用第一性原理计算软件 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)^[22]进行所有晶体结构和弹性性质计算与分析工作。本研究中体系的电子交换关联作用采用广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函描述^[23], 平面波基组的截断能设置为 1400 eV。为了合理平衡计算精度和效率, 本研究使用 DFT+U 方法, 其中库仑相互作用参数和洪特耦合常数分别为 $U = 5$

eV 和 $J=0.8$ eV, 该组合被认为能准确描述高压下 FeO_2 体系的结构和物理特性^[11, 14, 24]。计算中采用的赝势类型为模守恒赝势, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法生成的 $6 \times 6 \times 6$ k 点网格。计算中, 截断能和 k 点网格均通过了收敛性测试的验证, 其中的总能量变化小于 0.001%。自洽场迭代循环计算的收敛标准为 1×10^{-6} eV/atom, 采用 Pulay 密度混合方法加速收敛。弹性性质计算中采用应力—应变关系计算弹性常数, 最大应变幅为 0.003, 以保障 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 处于弹性形变状态。

$\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 属于三方晶系, 具有六个独立的弹性常数 C_{11} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{12} 、 C_{13} 和 C_{14} , 基于计算得到的弹性常数, 采用 Voigt-Reuss-Hill 近似方法^[25]计算多晶聚集体的弹性模量。

晶体的动力学稳定性通过声子色散关系判断, 采用密度泛函微扰理论 (Density Functional Perturbation Theory, DFPT)^[26, 27], 即通过引入微扰势在密度泛函理论框架内直接求解线性响应。动力学矩阵定义为:

$$D_{ij}^{\alpha\beta}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_i^\alpha(q) \partial u_j^\beta(-q)} \quad (1)$$

其中 M_i 为原子质量, u_i^α 为原子位移分量, q 为波矢。声子频率 $\omega(q)$ 通过求解动力学矩阵的本征值问题获得:

$$\det[D(q) - \omega^2(q)I] = 0 \quad (2)$$

所有声子频率为正值 (无虚频) 是晶体动力学稳定的必要条件。为了平衡声子色散计算的质量和效率, 我们采用元胞进行, 在前述计算参数的基础上, 设置线性响应计算的 q 点网格为 $0.05 \text{ \AA}^{-1}$, 收敛标准为 1×10^{-5} eV/ $\text{\AA}^2$, 沿布里渊区高对称点路径 $\Gamma\text{-X-R-M-}\Gamma\text{-W-L-G-X-W-K}$ 进行。

材料的脆韧性通过 Pugh 比 B/G 判断。根据经验准则, 当 $B/G > 1.75$ 时材料表现为韧性, 反之为脆性^[28]。弹性各向异性指数 (A^U) 反映了多晶聚集体中 Voigt 上限 (假定均匀应变) 与 Reuss 下限 (假定均匀应力) 所给出的体积模量和剪切模量之间的相对偏差, 即 $A^U = 0$ 表示晶体在所有方向上的弹性响应相同 (完全各向同性); A^U 值越大, 意味着不同晶向上的弹性常数差异越大, 材料对应力方向的依赖性越强, 地震波在传播过程中可能出现明显的方位差异。 A^U 定义为^[29]:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (3)$$

地震波速由弹性模量和密度共同决定。剪切波速度 V_s 和压缩波速度 V_p 的计算公式分别为:

$$V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (4)$$

$$V_p = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (5)$$

其中 G 和 B 分别代表剪切模量和体积模量, 单位为 GPa, 密度 ρ 的单位为 g/cm^3 , 波速单位为 km/s。压缩波速与剪切波速之比为:

$$\frac{V_p}{V_s} = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3G}} \quad (6)$$

这些波速参数可与地球物理学模型 (如 PREM 模型^[30]) 进行直接对比, 为判断 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在地球内部存在的可能性提供依据。此外, 在相同条件下, 本结果也可与前人关于 FeO_2 和 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的弹性波速结果^[13, 24]进行定量横向对比。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构参数

图 2 展示了晶胞体积和密度随压力的变化, 两者表现出良好的对应关系。几何优化结果显示, $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在研究的整个压力范围内保持三方晶系结构。随着压力从 30 GPa 增至 150 GPa, 晶格参数 a ($=b$) 从 3.21 Å 逐渐收缩至 2.88 Å, 而 c 轴从 12.54 Å 减小至 10.97 Å, 晶格夹角 (α 、 β 、 γ) 始终保持为 90°、90°、120°。值得注意的是, c 轴相对于 a 轴表现出更大的压缩性。在 30 GPa 时, c/a 比值为 3.90, 而在 150 GPa 时降至 3.81, 下降约 2.31%。这种轴比的变化反映了该晶体结构在不同晶向上的各向异性压缩特征, c 轴方向的原子间相互作用相对较弱, 在压力作用下更容易收缩。相应地, 晶胞体积从 112.04 Å³ 压缩至 78.71 Å³, 压缩率达到 29.75% (图 2a)。这种显著的体积收缩伴随着密度的大幅增加, 密度从 30 GPa 时的 4.17 g/cm³ 上升至 150 GPa 时的 5.94 g/cm³, 增幅达 42.45% (图 2b)。

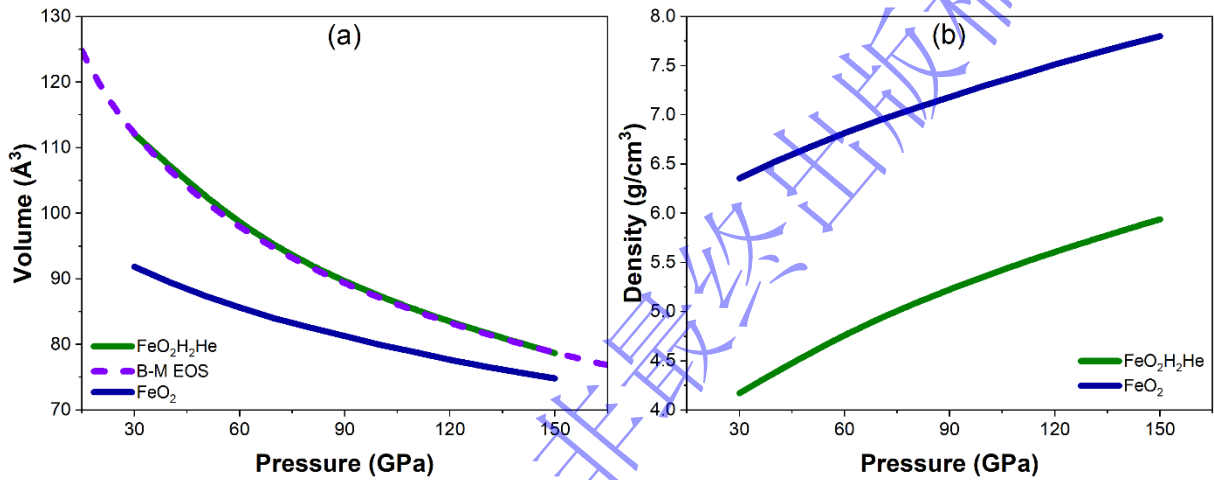


图 2 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的体积 (a) 与密度 (b) 随压力的变化

Fig. 2 Volume (a) and density (b) of $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ as a function of pressure

与 FeO_2 在相同压力下的晶胞结构参数^[13]对比可以发现, 在 30–150 GPa 范围内, $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的体积大于 FeO_2 的体积, 并且二者体积差随着压力的增加而减小, 表明 H 和 He 的掺杂可能在低压下引起显著的晶格膨胀, 随着压力增大该晶格膨胀效应逐渐减小。在所研究的压力范围内, $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的密度都比 FeO_2 小, 主要原因是在二者体积相差不大的情况下, 单位晶胞内所含有的 FeO_2 的分子数比 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 多, 导致 FeO_2 具有更大的摩尔质量。压力-体积数据采用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程进行拟合^[31], 得到零压体积模量 B_0 约为 51.40 GPa, 体积模量对压力的一阶导数 B_0' 约为 4.54。这些参数与典型的过渡金属氧化物处于同一量级, 表明 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在高压下具有中等的可压缩性。状态方程拟合曲线与本研究的 P - V 数据进行比较 (图 2a), 结果表明拟合体积与计算体积在各个压力点下均吻合良好, 最大相对偏差小于 0.1%, 表明三阶 Birch-Murnaghan 状态方程能够准确描述 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在高压下的压缩行为, 这与高压下 FeO_2 的拟合结果一致^[32]。

2.2 动力学稳定性

为评估 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在核幔边界压力条件下的动力学稳定性, 我们计算了 45 GPa、90 GPa 和 135 GPa 三个代表性压力点的声子色散关系 (图 3)。计算结果表明, 在所有压力下, 沿布里渊区高对称点路径的声子频率均为正值, 未观察到虚频的出现, 表明 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在所研究的压力范围内不存在晶格动力学不稳定性, 不会发生自发的结构相变或分解, 温度效应的影响有待于进一步研究。

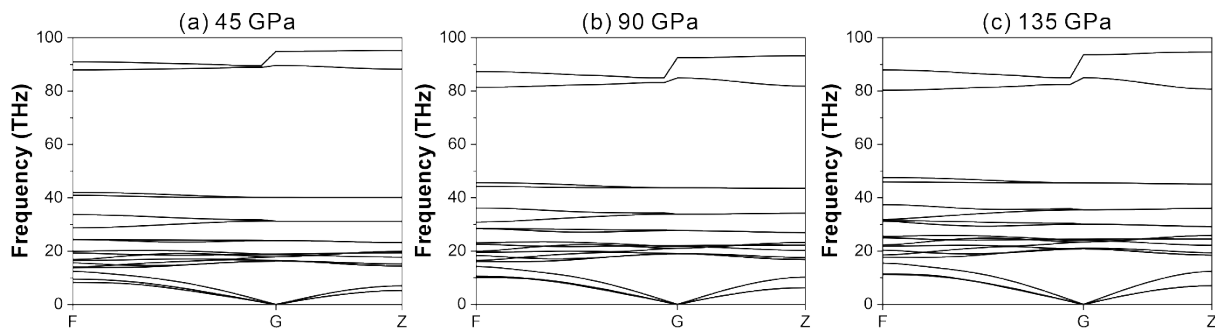


图3 不同压力下 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的声子色散曲线

Fig.3 Phonon dispersion curves of $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ under different pressures

声子色散曲线的高频部分主要由质量较轻的氧原子和氢原子的振动模式贡献，频谱范围从低压的约 28 THz 增至高压的约 32 THz。中频区域 (10–20 THz) 的声子模式主要来源于 Fe–O 键的伸缩振动和弯曲振动，而低频区域 (0–10 THz) 则对应整体晶格的声学模式。从 45 GPa 到 135 GPa，最高声子频率从约 24 THz 增至约 31 THz，增幅约 29%。换言之，随着压力增加，高频光学模式的频率显著上移，可能反映了原子间键长缩短导致的力常数增强。

同时，声学支和光学支之间的频率间隙逐渐增大，这与晶体内部 Fe 原子和 O、H、He 原子之间质量差异以及键强差异的压力响应一致。氢原子由于其极小的质量 (4 u) 和弱的相互作用，在声子色散曲线中主要通过与其周围原子的耦合振动贡献于中低频区域，并不形成明显的独立振动峰。对比不同压力下的声子色散曲线可以发现，压力诱导的声子色散硬化 (频率整体上移) 是高压下弹性模量增强的微观物理基础。

2.3 弹性常数与力学稳定性

$\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 为三方晶系，计算得到的六组独立弹性常数随压力的演化趋势如图 4a 所示。 C_{11} 和 C_{33} 作为描述沿主轴方向抗压缩能力的参数，在整个压力范围内单调递增。在 30 GPa 时， C_{11} 为 286.31 GPa， C_{33} 为 206.75 GPa，两者相差约 1.38 倍，反映出较为明显的结构各向异性。随着压力升至 150 GPa， C_{11} 增至 774.83 GPa， C_{33} 增至 807.58 GPa，增幅分别为 171% 和 291%。 C_{33} 的相对增幅远大于 C_{11} ，导致两者逐渐趋于接近，说明高压下晶体结构沿 c 轴方向的刚性增强更为显著，各向异性有所减弱。抗剪切形变的弹性常数 C_{44} 在 30–150 GPa 的压力下从 82.38 GPa 增至 249.13 GPa，增幅约 202%。非对角弹性常数 C_{12} 和 C_{13} 同样表现出随压力增大的趋势，分别从 139.41 GPa 和 112.50 GPa 增至 436.76 GPa 和 501.22 GPa，增幅分别为 213% 和 345%。 C_{14} 作为三方晶系特有的剪切-正应变耦合常数，其绝对值从 30.18 GPa 增至 134.93 GPa，表明高压下晶格畸变模式之间的耦合效应增强。所有压力点的弹性常数均满足 Born 稳定性判据^[33]，证实了 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在机械上的稳定性。

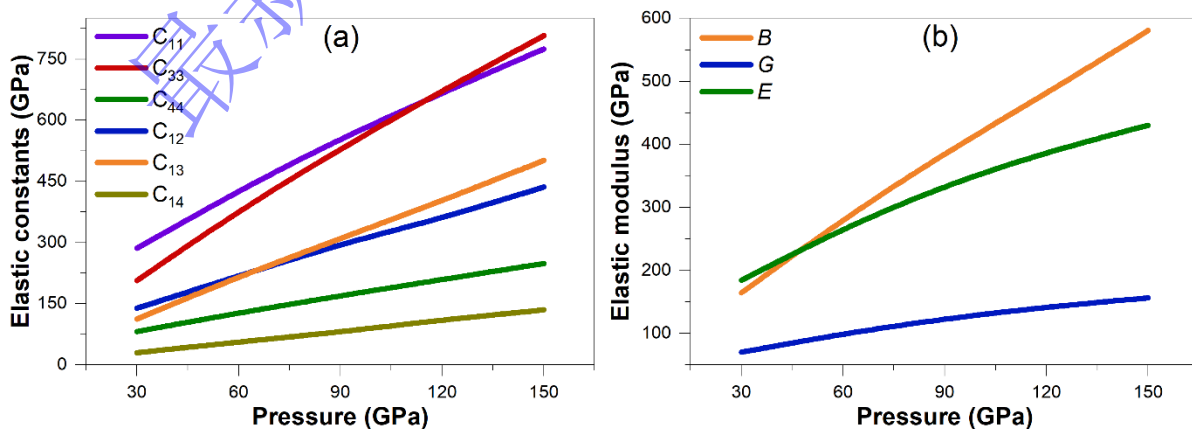


图4 静态条件下 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的弹性常数 (a) 与弹性模量 (b) 随压力的变化

Fig. 4 Elastic constants (a) and elastic moduli (b) of $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ under static conditions as a function of pressure

通过对比前人研究报道的 FeO_2 和 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的弹性常数数据^[13, 24]可以发现, 氢和氦的共同掺杂使得 C_{11} 和 C_{44} 相对于 FeO_2 出现显著降低。例如, 在 135 GPa 时, FeO_2 的 C_{11} 约为 950 GPa, C_{44} 约为 300 GPa, 而 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的对应值分别降低了约 29.80% 和 28.90%。这一下降趋势可能与 H/He 掺杂引入的晶格膨胀效应、局部化学键弱化以及 Fe-O 框架内电荷密度重新分布有关, 削弱了晶体沿主轴方向的抗压缩能力和抗剪切形变能力, 但仍需进一步的电子结构及成键分析验证。

2.4 多晶弹性模量与脆韧性转变

基于 Voigt-Reuss-Hill 近似方法^[25]计算的多晶弹性模量表明, 体积模量 (B)、剪切模量 (G) 和杨氏模量 (E) 均随压力单调增加 (图 4b)。在核幔边界对应的 135 GPa 压力下, 体积模量达到 482.04 GPa, 剪切模量为 143.54 GPa, 杨氏模量为 391.74 GPa。与 30 GPa 时的数值 ($B = 164.34$ GPa, $G = 70.26$ GPa, $E = 184.48$ GPa) 相比, 增幅分别为 193%、104% 和 112%。这种显著的模量增强可能反映了高压下原子间距缩短、电子云重叠增加以及化学键强度显著提升, 但仍需电子结构分析验证。体积模量的增长速率 (2.12) 略高于剪切模量 (1.07), 说明 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 对静水压力的响应强于对剪切应力的响应。

弹性各向异性指数 (A^U) 随压力的变化如图 5a 所示, 其演化呈现出单调递增的压力依赖关系。在 30 GPa 时, A^U 为 0.81, 表明材料表现出较小的弹性各向异性。随着压力增加, 各向异性指数持续上升, 在 150 GPa 时达到 3.24, 增幅约为 300%。这种单调增大的趋势反映了压力诱导的晶格压缩在不同晶向上产生差异化响应, 导致原子间相互作用和键合强度的各向异性程度逐渐加剧。在高压下 (>120 GPa), c 轴与 a 轴方向的弹性刚度差异随压力增大而扩大 (如 C_{33} 与 C_{11} 的差值逐渐增大), 使得晶体在力学性质上表现出愈发明显的方向依赖性。

泊松比 (ν) 是描述材料在单向应力作用下横向应变与轴向应变之比的重要参数, 其数值大小与材料的成键类型和脆韧性密切相关。计算得到的泊松比从 30 GPa 时的 0.31 逐渐增至 150 GPa 时的 0.38, 呈现近似线性的增长趋势 (图 5b)。通常认为, 泊松比大于 0.26 时材料表现为延性特征, 小于 0.26 时为脆性特征^[34]。据此判断, $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在所研究的整个压力范围内 (30–150 GPa) 均已表现出延性特征, 且延性随压力增强而进一步提升。这一趋势可通过 Pugh 比 B/G ^[28] 得到进一步验证。 B/G 从 2.34 (30 GPa) 增至 3.71 (150 GPa), 始终高于临界值 1.75, 与泊松比判据的结果一致。我们推测高压下延性持续增强的物理机制可能是原子间距缩短导致电子云重叠增强, 金属性成键特征逐渐增强, 晶格对剪切应力的响应从局域的键断裂模式转变为更为协同的位错滑移模式, 但仍需进一步的电子结构分析验证。Pugh 比和泊松比表明 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在高压下可能具有更高的延性倾向 (塑性流动), 这可能在地球物理学上具有重要意义, 但其真实流变行为仍需通过高温下的缺陷、扩散和蠕变机制进一步验证。

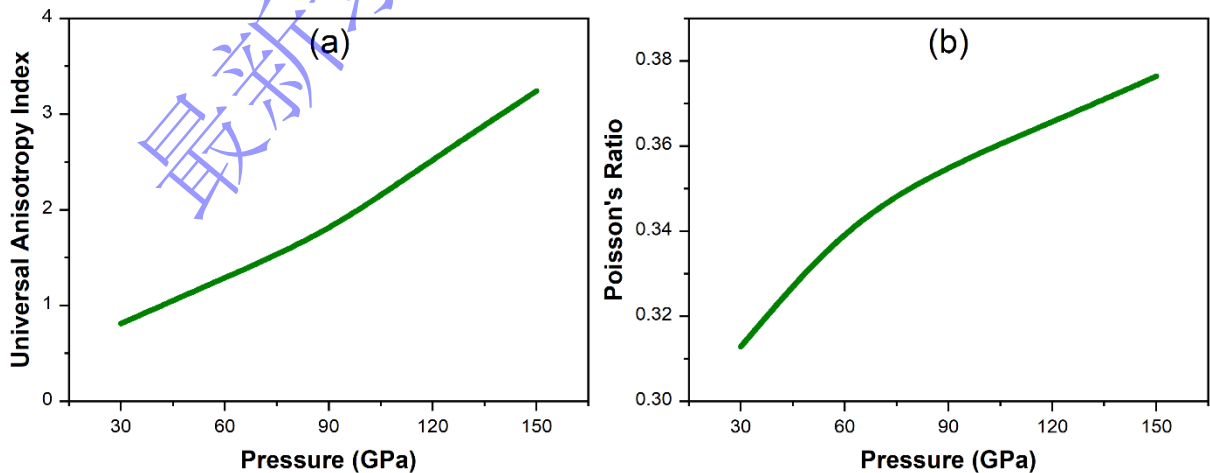


图 5 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的弹性各向异性指数 (a) 和泊松比 (b) 随压力的变化

Fig. 5 Universal elastic anisotropy index (a) and Poisson's ratio (b) of $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ as a function of pressure

2.5 地球物理学意义

地震学长期研究揭示,核幔边界区域广泛分布着多尺度的地形起伏和波速异常体,诸如位于地幔侧存在从大型低剪切波速区(LLSVP)、中小型超低速区(ULVZs)到小型散射体的多级结构,位于外地核侧则可能发育大型低速层与局部小型刚性区(Core Rigidity Zones, CRZs)^[3-6, 35]。 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的密度随深度的变化及其与PREM^[30]、ULVZs^[14, 36]和CRZs^[5, 35, 37]的对比如图6a所示。在对应核幔边界深度(约2891 km, 压力约135 GPa)处, $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的密度约为5.78 g/cm³,PREM模型显示的核幔边界附近的密度范围约为5.53–9.88 g/cm³, $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的密度处于PREM模型所揭示的核幔边界区域内,结合 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的动力学和力学稳定性分析,表明 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 可能是核幔边界附近的稳定物质组成。 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在核幔边界附近的密度高出PREM模型所揭示的下地幔底部的硅酸盐密度(5.57 g/cm³)约3.77%,但其密度又低于外地核侧可能富集的Fe–O相的密度,如 FeO_2 、 FeO_2He 的密度约7.5–7.7 g/cm³^[13],这种 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 相对于硅酸盐地幔为高密度相,但相对于铁氧化物相又是低密度相的特征意味着 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在CMB附近既不易在浮力驱动下迅速上升,也不会像 FeO_2 、 FeO_2He 那样作为重相沉积于CMB底部,而是可能以介稳态形式分散赋存。地震学观测揭示了核幔边界诸多的波速异常体,诸如基于SPdKS波反演得到的全球性的ULVZs的密度范围为5.57–8.91 g/cm³,CRZs的密度范围为4.95–9.90 g/cm³^[5, 35]。 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的密度处于ULVZs和CRZs的密度变化范围内,表明 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 可能也是这些波速异常体的物质组成。

利用式(4)、式(5)计算得到的剪切波速 V_S 和压缩波速度 V_P 如图6b所示。 V_S 从30 GPa时的4.10 km/s增至150 GPa时的5.13 km/s, V_P 从7.86 km/s增至11.52 km/s。波速随压力的增加主要由两方面因素共同决定:弹性模量的增强和密度的增加。由于弹性模量的增幅远大于密度的增幅,所以波速总体上随压力显著上升, V_P/V_S 比值从1.92逐渐增至2.25。

为进一步评估氢、氦掺杂对地震波速的影响,将本研究计算的 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 数据与文献^[13]报道的 FeO_2 、 FeO_2He 在135 GPa时的数据列于表1,对比发现,相对于 FeO_2 , $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的 V_S 降低了16.0%, V_P 降低了4.3%,密度降低了24.5%。相对于 FeO_2He , $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的 V_S 降低约30.1%, V_P 降低约13.7%,密度降低约23.5%。本文研究基于0 K静态计算,此时H/He占据晶格间隙的固定位点,这种“密度和波速同步降低”的现象可能源于H和He的共同掺杂引起晶格膨胀和化学键弱化,显著降低了体系的剪切模量和体积模量,同时间隙掺杂物的引入也大幅降低了体系平均密度。此外, $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的 V_P/V_S 比值(2.21)高于 FeO_2 (1.94)和 FeO_2He (1.79),且高于PREM参考值(~2.0),表明该体系在高压下的弹性行为与典型地幔矿物存在差异。需要指出的是,在核幔边界附近的温度下,H/He可能处于超离子态,而超离子态的出现会软化剪切模量^[38]。相对于 FeO_2 和 FeO_2He , $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的密度虽更接近PREM值,但其较低的波速和较高的 V_P/V_S 比值意味着其在地球物理性质上与下地幔基底的兼容性仍需结合温度效应和实际地幔矿物组合进一步评估。

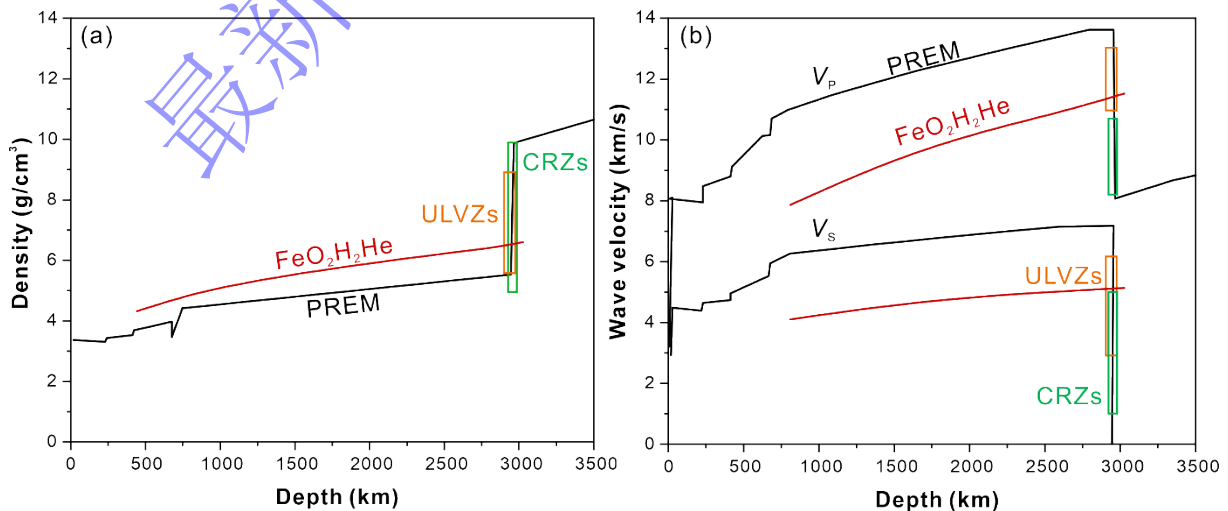


图 6 FeO₂H₂He 的密度 (a) 和波速 (b) 随深度的变化

Fig. 6 Density (a) and wave velocity (b) of FeO₂H₂He as a function of depth

表 1 135 GPa 下不同矿物 (模型) 的波速和密度对比

Table 1 Comparison of wave velocity and density of different minerals (model) at 135 GPa

Minerals (Model)	V_S (km/s)	V_P (km/s)	ρ (g/cm ³)	V_P/V_S	Reference
FeO ₂	6.05	11.74	7.66	1.94	[21]
FeO ₂ He	7.27	13.02	7.56	1.79	[21]
PREM	~6.5	~13.0	~5.6	~2.0	[30]
FeO ₂ H ₂ He	5.08	11.23	5.78	2.21	this study

在核幔边界附近, PREM 所揭示的波速 V_S 和 V_P 并非单值, 而是呈跃变的范围。将 FeO₂H₂He 的波速与 PREM 模型^[30]的波速进行对比 (图 6b), 结果表明 FeO₂H₂He 的 V_S 和 V_P 曲线与 PREM 的波速曲线在核幔边界范围内相交, 意味着在大部分下地幔深度范围内 FeO₂H₂He 的波速都低于 PREM 在下地幔的观测值, 而在核幔边界附近二者趋于一致。结合密度对比可知, FeO₂H₂He 相对于 PREM 模型表现出“密度略高、波速偏低”的特征, 导致其 V_P/V_S 比值 (2.21) 高于 PREM 模型的典型值 (约 2.00) (表 1), 反映了该体系在高压下相对较强的抗压缩能力 (体积模量) 相较于抗剪切能力 (剪切模量) 更为突出, 即 B/G 比值较大, 与其较高的泊松比和延性特征相一致。综合密度和波速对比, FeO₂H₂He 的密度-波速特征整体与地震学层析成像反演所揭示的下地幔基底至核幔边界附近的地球物理学特征相吻合^[39], 表明 FeO₂H₂He 可能是核幔边界附近潜在的含氮组分。

ULVZs 最显著的地震学特征是 V_S 降低 10%–30%、 V_P 降低约 10%、密度增加 5%–20%^[36]; CRZs 则被认为是富铁相 (FeO₂、Fe₃O₄ 等) 的聚集区, 预期具有更高的密度和更低的 V_S 和 V_P ^[5, 35]。基于 *SPdKS* 波反演得到的全球性结果, ULVZs 的 V_S 和 V_P 的变化范围分别为 2.91–6.17 km/s 和 10.97–13.03 km/s; 而 CRZs 的 V_S 和 V_P 的变化范围分别为 1.00–5.00 km/s 和 8.20–10.70 km/s^[5, 35, 36]。如图 6b 所示, FeO₂H₂He 的波速与 ULVZs 和 CRZs 的波速变化范围对比显示, FeO₂H₂He 的 V_S 和 V_P 曲线均与 ULVZs 的波速范围相交, 与 CRZs 的波速范围均无交集, 表明 FeO₂H₂He 可能是 ULVZs 的潜在矿物组分, 而不太可能作为 CRZs 的主导低速相, 但不排除其作为少量轻质含氮组分参与 CMB 多相集合体。但是, 本文所得到的波速为静态计算结果, 而核幔边界温度可以达到 3000 K。温度和压力对 FeO₂ 弹性波速的影响表明, 随着压力增加, 温度对波速的影响逐渐减弱, 并且在 135 GPa 下, 温度增加, V_P 比 V_S 降低更加明显^[32]。以此类推, 如果增加温度到 3000 K, FeO₂H₂He 的波速均会降低, 温度对波速的影响可能会使其落入 CRZs 的波速范围 (FeO₂H₂He 的 V_S 与 CRZs 相差仅 1.60%, 而 3000 K 温度对 FeO₂ 的 V_S 影响小于 3%), 更精确的温度影响需要更进一步的第一性原理分子动力学计算验证。

综合密度与波速特征判断, FeO₂H₂He 更可能作为一种轻质组分, 与 FeO₂、FeO₂He 等重相共存于 CMB 附近, 构成化学复杂的多相组合^[14, 40]。对 ULVZs 和 CRZs 而言, FeO₂H₂He 可能是 ULVZs 的潜在低速相成分, 可能并不是 CRZs 的主导低速相, 但是真实的核幔边界环境涉及 Fe-O-H-He 体系与布里奇曼石、铁方镁石、毛钙硅石等硅酸盐矿物的多相耦合, 其整体地震学响应取决于各相的体积分数和空间分布, 仍需进一步通过多相弹性混合模型加以约束。

此外, FeO₂H₂He 在核幔边界附近的结构稳定为理解原始氮储库的赋存状态提供了新的矿物学载体。作为现有理论研究中能在 CMB 条件下稳定存在的少数含氮固相化合物之一 (与 FeO₂He 并列)^[19, 20], 基于 FeO₂H₂He 和几种可能的分解产物之间的焓值比较^[19], 我们推测俯冲板片携带的水与地核铁反应生成 FeO₂ 和 FeO₂H_x 等铁氧化物^[11, 14], 进一步, CMB 附近的原始氮 (可能来源于地核或早期地球捕获的星云氮)^[41]与铁氧化物反应形成 FeO₂H₂He。但是, FeO₂H₂He 在 CMB 附近的具体形成过程仍需高温高压实验约束。

3 结 论

通过基于密度泛函理论的第一性原理方法,对 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在 30–150 GPa 范围内的晶体结构、动力学稳定性、弹性性质及地震波速进行了系统的静态计算,主要结论如下:

(1) $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在 30–150 GPa 内均保持 $R3m$ 三方晶系结构,其体积与压力成反比,密度与压力成正比。声子色散计算未发现虚频,六组独立弹性常数满足 Born 稳定性判据,表明 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在所计算的静态高压条件下表现出局部动力学稳定性和力学稳定性。

(2) 泊松比与 Pugh 比 (B/G) 分析一致表明, $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 在所研究的压力范围内均表现为延性特性,且延性随压力增加而持续增强,这可能对下地幔的流变行为具有一定的意义,但仍需高温下的进一步研究验证。弹性各向异性指数 A^U 随压力呈单调递增趋势,反映了压力对晶格弹性响应各向异性的持续放大效应。

(3) 在 135 GPa 下,相对于 FeO_2 相, H 与 He 的共同掺杂使 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的 V_S 和 V_P 分别降低了 16.00% 和 4.30%, 密度降低了 24.50%。该密度-波速同步降低的耦合效应可能归因于静态条件下 H/He 掺杂引发的晶格膨胀与 Fe–O 键合弱化共同导致的弹性模量衰减和平均密度稀释。

(4) $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 的密度和波速特征表明其可能作为核幔边界附近稳定的候选含氢相,可能是解释 ULVZs 波速异常的潜在矿物组成,但可能无法解释 CRZs 观测到的波速异常。而 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 作为核幔边界附近多相组合中的轻质含氢组分,可以为讨论深部氢可能的矿物载体提供参考。

需要指出的是,本研究基于静态计算,尚未考虑核幔边界的高温效应以及非化学计量比、晶格缺陷和杂质固溶等因素的影响。后续工作有待结合第一性原理分子动力学模拟、准谐近似热力学计算及高温高压实验进一步验证,建立 $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ 完整的压力-温度相图与热状态方程,并将弹性参数纳入地幔对流数值模型,定量评估其对核幔边界物质形成与演化的实际贡献。

参考文献

- [1] LAY T, WILLIAMS Q, GARNERO E J. The core-mantle boundary layer and deep Earth dynamics[J]. Nature, 1998, 392(6675): 461-468.
- [2] GARNERO E J, HELMBERGER D V. Seismic detection of a thin laterally varying boundary layer at the base of the mantle beneath the central-Pacific[J]. Geophysical Research Letters, 1996, 23(9): 977-980.
- [3] GARNERO E J, MCNAMARA A K, SHIM S H. Continent-sized anomalous zones with low seismic velocity at the base of Earth's mantle[J]. Nature Geoscience, 2016, 9(7): 481-489.
- [4] THOMSON A R, CRICHTON W A, BRODHOLT J P, et al. Seismic velocities of CaSiO_3 perovskite can explain LLSVPs in Earth's lower mantle[J]. Nature, 2019, 572(7771): 643-647.
- [5] THORNE M S, GARNERO E J. Inferences on ultralow-velocity zone structure from a global analysis of $SPdKS$ waves[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2004, 109(B8): B08301.
- [6] WILLIAMS Q, REVENAUGH J, GARNERO E. A correlation between ultra-Low basal velocities in the mantle and hot spots[J]. Science, 1998, 281(5376): 546-549.
- [7] OGANOV A R, ONO S. Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO_3 in Earth's D'' layer[J]. Nature, 2004, 430(6998): 445-448.
- [8] DOBSON D P, BRODHOLT J P. Subducted banded iron formations as a source of ultralow-velocity zones at the core-mantle boundary[J]. Nature, 2005, 434(7031): 371-374.
- [9] WILLIAMS Q, GARNERO E J. Seismic evidence for partial melt at the base of Earth's mantle[J]. Science, 1996, 273(5281): 1528-1530.
- [10] MAO W L, MAO H K, STURHAHN W, et al. Iron-rich post-perovskite and the origin of ultralow-velocity zones[J]. Science, 2006, 312(5773): 564-565.
- [11] HU Q, KIM D Y, YANG W, et al. FeO_2 and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles[J]. Nature, 2016, 534(7606): 241-244.
- [12] LIU J, HU Q, YOUNG KIM D, et al. Hydrogen-bearing iron peroxide and the origin of ultralow-velocity

- zones[J]. *Nature*, 2017, 551(7681): 494-497.
- [13] LIU H, LIU L, XIN C, et al. A first-principles study of the structural, electronic and elastic properties of the $\text{FeO}_2\text{-FeO}_2\text{He}$ system under high pressure[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(30): 20225-20234.
- [14] LIU J, HU Q, KIM D Y, et al. Hydrogen-bearing iron peroxide and the origin of ultralow-velocity zones[J]. *Nature*, 2017, 551(7681): 494-497.
- [15] CLASS C, GOLDSTEIN S L. Evolution of helium isotopes in the Earth's mantle[J]. *Nature*, 2005, 436(7054): 1107-1112.
- [16] JACKSON M G, KONTER J G, BECKER T W. Primordial helium entrained by the hottest mantle plumes[J]. *Nature*, 2017, 542(7641): 340-343.
- [17] KURZ M D, JENKINS W J, HART S R. Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity[J]. *Nature*, 1982, 297(5861): 43-47.
- [18] MUKHOPADHYAY S. Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon[J]. *Nature*, 2012, 486(7401): 101-104.
- [19] ZHANG J, LIU H, MA Y, et al. Direct H-He chemical association in superionic $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ at deep-Earth conditions[J]. *National Science Review*, 2022, 9(7): nwab168.
- [20] ZHANG J, LV J, LI H, et al. Rare helium-bearing compound FeO_2He stabilized at deep-Earth conditions[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(25): 255703.
- [21] BROYDEN C G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. General considerations[J]. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 1970, 6(1): 76-90.
- [22] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP[J]. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 2005, 220(5-6): 567-570.
- [23] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [24] HUANG S, QIN S, WU X. Elasticity and anisotropy of the pyrite-type $\text{FeO}_2\text{H-FeO}_2$ system in Earth's lowermost mantle[J]. *Journal of Earth Science*, 2019, 30(6): 1293-1301.
- [25] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. *Proceedings of the Physical Society Section A*, 1952, 65(5): 349-354.
- [26] BARONI S, DE GIRONCOLI S, DAL CORSO A, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2001, 73(2): 515-562.
- [27] GONZE X, LEE C. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory[J]. *Physical Review B*, 1997, 55(16): 10355-10368.
- [28] PUGH S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. *Philosophical Magazine*, 1954, 45(367): 823-843.
- [29] RANGANATHAN S I, OSTOJA-STARZEWSKI M. Universal elastic anisotropy index[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(5): 055504.
- [30] DZIEWONSKI A M, ANDERSON D L. Preliminary reference Earth model[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1981, 25(4): 297-356.
- [31] BIRCH F. Finite elastic strain of cubic crystals[J]. *Physical Review*, 1947, 71(11): 809-824.
- [32] ZHANG X L, NIU Z W, TANG M, et al. First-principles thermoelasticity and stability of pyrite-type FeO_2 under high pressure and temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 719: 42-46.
- [33] MOUHAT F, COUDERT F X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(22): 224104.
- [34] LIU H, LIU L, XIN C. Effect of alloying elements on the structure and mechanical properties of NbMoTaWX

- (X = Cr, V, Ti, Zr, and Hf) refractory high-entropy alloys[J]. AIP Advances, 2021, 11(2): 025044.
- [35] ROST S, REVENAUGH J. Seismic detection of rigid zones at the top of the core[J]. Science, 2001, 294(5548): 1911-1914.
- [36] YU S, GARNERO E J. Ultralow velocity zone locations: A global assessment[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2018, 19(2): 396-414.
- [37] KNITTLE E, JEANLOZ R. Earth's core-mantle boundary: Results of experiments at high pressures and temperatures[J]. Science, 1991, 251(4998): 1438-1443.
- [38] HOU M, HE Y, JANG B G, et al. Superionic iron oxide-hydroxide in Earth's deep mantle[J]. Nature Geoscience, 2021, 14(3): 174-178.
- [39] WANG Y, WEN L. Geometry and P and S velocity structure of the "African Anomaly"[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2007, 112(B5): B05313.
- [40] MAO H K, HU Q, YANG L, et al. When water meets iron at Earth's core-mantle boundary[J]. National Science Review, 2017, 4(6): 870-878.
- [41] PORCELLI D, HALLIDAY A N. The core as a possible source of mantle helium[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 192(1): 45-56.

First-Principles Study of the Crystal Structure and Elastic Properties of

FeO₂H₂He under High Pressure

CHEN Haonan, XIONG Yanhao, LIU Haibo, XU Guomiao

(School of Engineering, Xizang University, Lhasa 850000, Xizang, China)

Abstract: The composition and seismic anomalies of the deep Earth serve as key research topics, and the high ³He/⁴He ratio in ocean island basalts indicates the presence of the primordial helium reservoir in the Earth's deep interior. However, our understanding of stable helium-bearing compounds in the deep Earth is still limited. This study systematically calculated the crystal structure and elastic properties of FeO₂H₂He at 30–150 GPa using first principles methods based on density functional theory. The static calculation results of phonon dispersion and elastic constants indicate that the *R3m* cubic crystal structure of FeO₂H₂He exhibits excellent local dynamic stability and mechanical stability within the studied pressure range. Poisson's ratio and Pugh ratio analyses consistently show that FeO₂H₂He exhibits a ductile state throughout the investigated pressure range. The comprehensive characteristics of density and wave velocity reveal that FeO₂H₂He could potentially serve as one of the helium-bearing components near the core-mantle boundary, and may represent a potential mineral component for explaining the wave velocity anomalies observed in ultra-low velocity zones (ULVZs). This research enriches our understanding of the core-mantle boundary composition and provides new mineralogical constraints on the occurrence and distribution of helium in the deep Earth.

Keywords: first-principles calculations; FeO₂H₂He; core-mantle boundary; elastic properties; seismic velocity