高压物理学报

α-$FePO_4$高压相变行为的拉曼光谱研究

王越 徐超文 李营 高静

Phase Transition of α-$FePO_4$ under High Pressure: A Raman Spectroscopy Study

WANG Yue, XU Chaowen, LI Ying, GAO Jing

引用本文:
王越，徐超文，李营，等. α-$FePO_4$高压相变行为的拉曼光谱研究[J]. 高压物理学报，2025，39(10):100105. DOI: 10.11858/gywlxb.20251100
WANG Yue, XU Chaowen, LI Ying, et al. Phase Transition of α-$FePO_4$ under High Pressure: A Raman Spectroscopy Study[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2025, 39(10):100105. DOI: 10.11858/gywlxb.20251100

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20251100

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

金刚石压腔加载下硅油中的压力分布
Pressure Distribution Investigation in Silicon Oil Compressed in Diamond Anvil Cell
高压物理学报. 2025, 39(3): 031101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20240860

高压下 α-石英和柯石英的相变行为
Phase Transitions of α-Quartz and Coesite at High Pressures
高压物理学报. 2021, 35(1): 011201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20200587

CuS_2的高压拉曼光谱和X射线衍射
High Pressure Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction of CuS_2
高压物理学报. 2020, 34(4): 040104 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20200509

碳酸铅在不同传压介质下的高压拉曼研究
High Pressure Raman Spectroscopic Study of $PbCO_3$ in Different Pressure Transmitting Medium
高压物理学报. 2022, 36(1): 011201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20210813

钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼光谱
Raman Scattering of Grossular-Andradite Solid Solution
高压物理学报. 2020, 34(4): 040101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20200512

Re-H_2O体系高温高压化学反应的拉曼证据
Raman Evidences of Chemical Reaction of Re-H_2O System at High Pressure and High Temperature
高压物理学报. 2020, 34(4): 040102 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20200518

DOI: 10.11858/gywlxb.20251100

α-$FePO_4$ 高压相变行为的拉曼光谱研究

王 越[1], 徐超文[2], 李 营[2], 高 静[1]

(1. 中国科学院深海科学与工程研究所, 海南 三亚 572000;
2. 中国地震局地震预测研究所, 北京 100036)

摘要: 鉴于 α-$FePO_4$ 和 α-石英的拓扑同构性, 采用金刚石压腔结合拉曼光谱技术, 从分子尺度上原位厘定了 α-$FePO_4$ 在常温高压下的相变行为。在 0.2～27.3 GPa 压力范围内, 揭示了其 3 个阶段的结构演化特征。在 2.8～3.6 GPa 区间, α-$FePO_4$ 开始发生相变, 并于 4.6 GPa 时完全转变为 $FePO_4$-Ⅱ。在宽泛的 4.6～27.3 GPa 区间, $FePO_4$-Ⅱ的结构稳定/亚稳定性依赖于柔性 $[FeO_6]$ 八面体与刚性 $[PO_4]$ 四面体的协同形变。在该压力区间, 结构无序度增加, 振动频率漂移速率减缓, 表明结构进入非线性压缩阶段。值得注意的是, 在 9.8～11.1 GPa 临界窗口, P－O 键的平均键长和部分振动峰半高宽出现不连续变化, 暗示 $[FeO_6]$-$[PO_4]$ 网络中存在压力诱导的非均匀应变, 推测 $FePO_4$-Ⅱ开始进入亚稳定域。直到卸压至 4.6 GPa, $FePO_4$-Ⅱ的部分结构才恢复有序性, 并在常压下保持亚稳态, 表现出独特的结构记忆功能。研究结果系统地限定了 α-$FePO_4$ 的相变压力边界, 阐明了正磷酸盐高压结构稳定性的内在调控机制, 并预测了其未来结构演化趋势, 为解析类石英矿物的高压动态响应提供了重要参考。

关键词: α-石英; 正磷酸盐; 金刚石压腔; 拉曼光谱; 相变

中图分类号: O521.2; P574.1; P579 **文献标志码:** A

在地球深部及地外天体的极端高压环境(包括陨石撞击等瞬时高压事件)中, 矿物结构的动力学演化直接调控着物质循环与能量再分配过程, 是影响行星地质历史的关键因素[1–2]。采用原位高压实验厘定矿物多型的形成路径及其稳定/亚稳定域, 可为解析板块俯冲和造山作用等复杂高压地质过程提供重要约束。

石英(主要成分为 SiO_2)是地壳丰度最高的硅酸盐矿物, 其高压相变序列已获得广泛研究: 常压下 α-石英(空间群 $P3_121$ 或 $P3_221$)经历高温高压(600～800 ℃、2.6～3.2 GPa)形成柯石英($C2/c$)[3], 再经极端温压环境(约 2 000 ℃、18～30 GPa)形成斯石英($P2/c$)[4], 其结构演化伴随 $[SiO_4]$ 四面体向 $[SiO_6]$ 八面体的配位转变[5–7]。同时, α-石英的结构类似物(如正磷酸盐、钒酸盐和硅酸盐等)也受到学者们的高度关注。这些类似物通过阳离子替换(如 Al^{3+}、Ti^{4+}、P^{5+}、V^{5+}等替换 Si^{4+}), 在较低的压力下即可呈现丰富的结构演化信息, 成为解析 SiO_2 体系高压行为的重要参照。例如: α-$AlPO_4$($P3_121$)在 3.5 或 15 GPa 附近开始发生结构无序化转变[8–9], 并在 20 GPa 左右发生相变, 其驱动机制是 $[AlO_4]$ 四面体转变为 $[AlO_5]$ 和 $[AlO_6]$ 多面体[9]。该过程为类比研究 SiO_2 体系的高压结构转变与非晶化机制提供了重要线索[10]。

相比于 α-$AlPO_4$, α-$FePO_4$($P3_121$)的高压行为研究却存在空白。α-$FePO_4$ 的晶体框架由 $[FeO_4]$ 四面体与 $[PO_4]$ 四面体交替连接构成, 与 α-石英的 $[SiO_4]$ 四面体网络形成严格的拓扑同构体。α-$FePO_4$ 在 2.0～3.5 GPa 低压力区间即可发生相变, 其核心是 Fe^{3+}轨道重组驱动的 $[FeO_4]$ 四面体向 $[FeO_6]$ 八面体跃迁, 且其相变能垒显著低于 α-$AlPO_4$[11–14]。这种低压敏感性使 α-$FePO_4$ 成为研究类石英矿物极端高压行

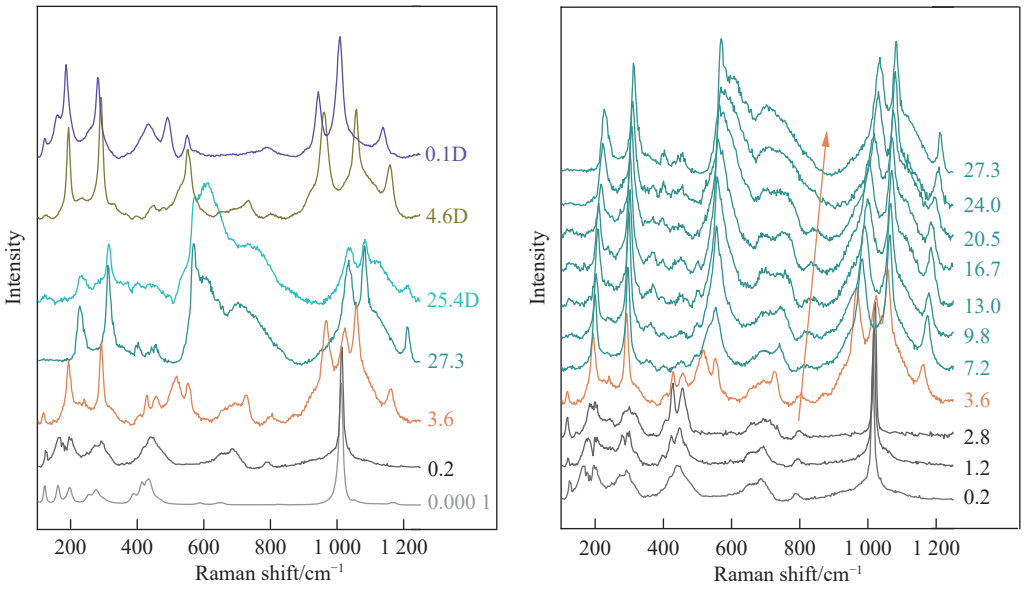
* **收稿日期:** 2025-05-29; **修回日期:** 2025-06-29
基金项目: 中国科学院深海科学与工程研究所自主部署项目(E371070101)
作者简介: 王 越(1992—), 女, 硕士, 实验师, 主要从事极端环境模拟研究. E-mail: wangyue@idsse.ac.cn
通信作者: 高 静(1988—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事高压矿物物理研究. E-mail: gaoj@idsse.ac.cn

为的理想模型。然而，该矿物在 8.4 GPa 以上压力区间的结构演化规律尚未得到系统研究。同时，α-$FePO_4$ 作为锂离子电池正极材料，其高压诱导的结构优化可有效提升离子扩散效率[14−15]，进一步凸显了开展此类应用材料高压实验研究的重要性。

本研究采用金刚石压腔（diamond anvil cell, DAC）结合拉曼光谱技术，原位解析常温高压下 α-$FePO_4$ 的相变规律。鉴于拉曼光谱对晶格振动模式的高灵敏性，本研究将重点阐释 α-$FePO_4$ 振动模式随压力变化的发展趋势、α-$FePO_4$ 的相变行为对压力的响应机制、结构记忆效应，以期为建立类石英矿物跨圈层高压响应模型提供实验依据和重要参考。

1　实验方法

本研究使用对称型 DAC 装置，搭配 Ⅱa 型超低荧光金刚石压砧，砧面直径为 400 mm。采用初始厚度为 250 mm 的铼片作为密封材料，预压厚度约 40 mm。通过激光打孔技术，在压痕中心制备一个直径为 150 mm 的圆形样品腔。选用 Alfa Aesar 公司生产的合成磷酸铁（α-$FePO_4$）粉末（纯度 99.95%）作为初始样品。拉曼光谱（图 1）表征显示，该样品为纯 $P3_121$ 结构，X 射线能谱（energy dispersive spectroscopy, EDS）分析未检测出杂质元素。将 α-$FePO_4$ 粉末压制成厚度约 10 mm 的致密薄片，通过显微操作，切割成尺寸为 20 mm×30 mm 的样品并装入样品腔。选用硅油作为传压介质[16]，采用锆石的拉曼峰频移实时监测压力[17]。拉曼光谱测试在中国科学院深海科学与工程研究所地外海洋系统研究室完成。采用 WITec alpha 300R 型共聚焦微区拉曼光谱仪，配备 20 倍长焦 Mitutoyo 物镜（数值孔径为 0.28）和 1 200 g/mm 衍射光栅，光谱分辨率为 2.4 cm^{-1}。激光光源波长为 532 nm，功率为 20 mW，采谱范围为 100～2 400 cm^{-1}，单次曝光时间为 15 s，累计采集 2 次。



(a) Raman spectra of α-$FePO_4$ at critical pressures　　(b) Raman spectra of α-$FePO_4$ upon compression

图 1　α-$FePO_4$ 在关键压力下 (a) 和加压过程中 (b) 的拉曼光谱（光谱右侧的数字代表测谱压力，单位为 GPa，字母 D 代表卸压数据）

Fig. 1　Raman spectra of α-$FePO_4$ at critical pressures (a) and upon compression (b) (The numbers on the right side of the spectra represent the measurement pressure (GPa), and the letter D stands for decompression.)

2　结果与讨论

对 α-$FePO_4$ 进行了从常压到 27.3 GPa 区间的原位高压拉曼光谱采集，获得了关键压力下 α-$FePO_4$ 的光谱演变轨迹，据此详细解析加压过程中其分子结构的动态响应规律。鉴于 α-$FePO_4$ 的振动模式集中分布在 100～1 200 cm^{-1} 范围内，本研究将聚焦该区间的光谱特征进行分析。

2.1　常压下 α-$FePO_4$ 的拉曼光谱

α-$FePO_4$ 的拉曼光谱包含指纹区（100～500 cm^{-1}）和官能团区（500～1 200 cm^{-1}）两部分。在常温常压条件下，如图 1(a) 所示，指纹区出现 8 条明显的振动峰，分别位于 122.14(1) cm^{-1}、162.39(1) cm^{-1}、186.70(1) cm^{-1}（ν_a）、254.99(1) cm^{-1}、284.89(1) cm^{-1}（ν_b）、389.98(1) cm^{-1}（ν_c）、415.99(1) cm^{-1}（ν_d）和 439.61(1) cm^{-1}（ν_e），这些峰主要来自 [PO_4] 基团的弯曲振动[18–19]。官能团区的光谱可进一步划分为 2 个子区域：500～700 cm^{-1} 区间的 587.65(1) 和 649.80(1) cm^{-1} 振动峰归属于 [PO_4] 基团的弯曲振动模式；900～1 200 cm^{-1} 区间以最强峰 1 012.82(1) cm^{-1}（ν_i）为特征，该峰源于 [PO_4] 基团的对称伸缩振动，在其高波数侧存在 2 个弱峰 1 053.04(1) 和 1 168.20(1) cm^{-1}，来自 [PO_4] 基团非对称伸缩振动。本实验观测结果与文献 [11, 13–15] 报道的数据吻合。得益于更高的光谱分辨率、更高的信噪比以及更宽广的压力范围，本研究识别出更多精细的振动特征，为深入理解更高压力下 α-$FePO_4$ 的晶格动力学行为提供了重要数据。

2.2　高压下 $FePO_4$ 的振动峰频率变化规律

当把 α-$FePO_4$ 装入样品腔后，其振动峰强度变弱，峰形略有展宽。在本研究的压力范围内，α-$FePO_4$ 的结构演化过程可划分为 3 个阶段。

2.2.1　相变阶段（2.8～4.6 GPa）

伴随压力升高，α-$FePO_4$ 的拉曼峰向高波数方向漂移，如图 1(b) 所示。基于经典力学和量子力学原理，简谐振动频率（ν）与力常数（κ）及振动原子的约化质量（μ）之间存在函数关系，可以简单地描述为 $\nu \propto \sqrt{\kappa/\mu}$，因此，振动峰向高频方向漂移表明 Fe－O 和 P－O 键的键强增强。从 0.2 GPa 升压到 2.8 GPa 的过程中，α-$FePO_4$ 的拉曼振动模式并未发生明显变化。采用 Lorentzian 方程对不同压力下的拉曼光谱进行拟合，得到振动峰频率及半高全宽（full width at half maximum, FWHM），结果列于表 1 和表 2。图 2 展示了代表性振动峰频率与压力的关系。除了 ν_b 随压力升高以二次曲线的形式向高波数方向漂移外，其余振动峰频率均呈线性漂移趋势。采用二次函数和线性方程对其进行拟合，得到振动峰频率对压力的依赖系数（漂移速率 β_i=dν_i/dp，ν_i 为振动模式 i 的拉曼频移，p 为压力）及拟合误差，分别为：β_a=2.06(6) cm^{-1}/GPa，β_b=(−1.01(9)p+3.5(4)) cm^{-1}/GPa（其中 p 的单位为 GPa），β_c=4.9(4) cm^{-1}/GPa，β_d=3.3(1) cm^{-1}/GPa，β_e=5.1(3) cm^{-1}/GPa，β_i=2.6(1) cm^{-1}/GPa。从图 2 可以得到 2 点信息：一是压力从 0.2 GPa 升高到 2.8 GPa 时，ν_b 的漂移速率由 3.3 cm^{-1}/GPa 大幅度降低至 0.6 cm^{-1}/GPa，说明该晶格振动引起的相互作用力逐渐变强，因此，对压力的敏感性不断降低；二是从整体上看，指纹区振动模式对压力变化表现出较高的敏感性，而官能团区振动峰频率的漂移速率较小，表明 α-$FePO_4$ 的体积压缩主要发生在 [PO_4] 基团之外，涉及 Fe－O 键的键长收缩和 Fe－O－P 的键角变化等。

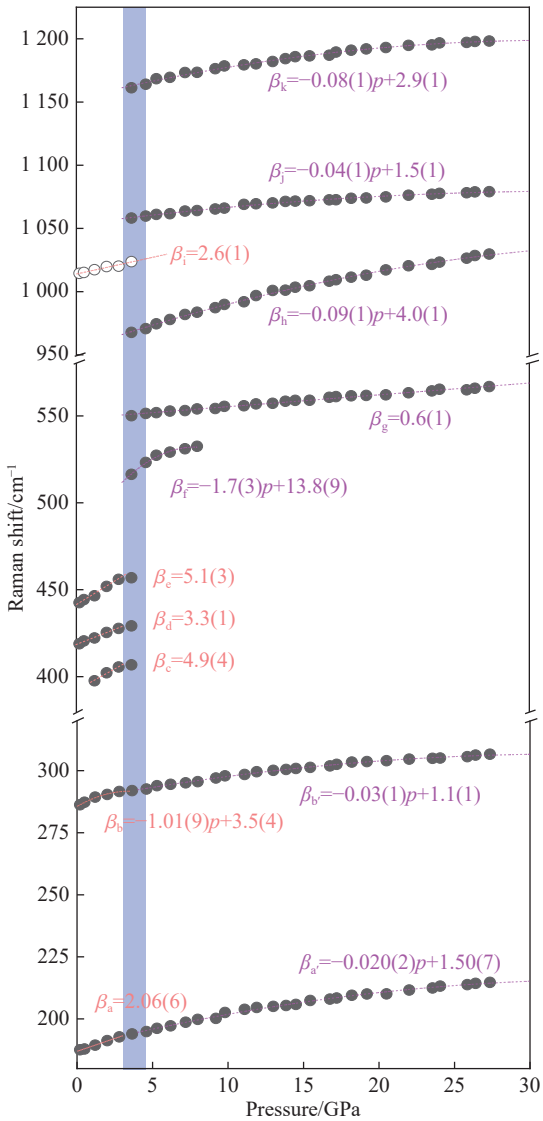


图 2　α-$FePO_4$ 和 $FePO_4$-Ⅱ的主要振动频率随压力的变化

Fig. 2　Principle Raman shifts of α-$FePO_4$ and $FePO_4$-Ⅱ at different pressures

表 1　不同压力下 α-$FePO_4$ 或 $FePO_4$-Ⅱ的拉曼振动峰峰位和半高宽（100～700 cm^{-1}）

Table 1　Raman shifts and the FWHM of α-$FePO_4$ or $FePO_4$-Ⅱ under different pressures (100−700 cm^{-1})

p/GPa	$\nu_a(\nu_{a'})$/cm^{-1}	FWHM(ν_a, $\nu_{a'}$)/cm^{-1}	$\nu_b(\nu_{b'})$/cm^{-1}	FWHM(ν_b, $\nu_{b'}$)/cm^{-1}	ν_c/cm^{-1}	ν_d/cm^{-1}	ν_e/cm^{-1}	ν_f/cm^{-1}	ν_g/cm^{-1}
10^{-4}	186.70(1)	6.8(1)	284.89(1)	7.4(1)	389.98(1)	415.99(1)	439.61(1)		
0.2	187.55(1)	13.1(1)	286.24(1)	11.9(1)		418.87(1)	442.53(1)		
0.5	187.90(1)	11.3(1)	287.27(1)	11.0(1)		420.55(1)	444.29(1)		
1.2	189.45(1)	9.8(1)	289.33(1)	12.4(1)	397.59(1)	422.21(1)	446.54(1)		
2.0	191.25(1)	10.3(1)	290.39(1)	11.5(1)	402.20(1)	425.39(1)	451.92(1)		
2.8	192.77(1)	11.6(1)	291.58(1)	12.7(1)	405.51(1)	427.74(1)	455.99(1)		
3.6	193.95(1)	12.7(1)	291.93(1)	11.2(1)	406.79(1)	429.17(1)	456.85(1)	516.39(1)	550.13(1)
4.6	194.88(1)	13.4(1)	292.57(1)	12.5(1)				523.21(1)	551.41(1)
5.3	196.21(1)	12.2(1)	293.91(1)	10.9(1)				527.35(1)	551.88(1)
6.2	197.20(1)	11.7(1)	294.49(1)	11.5(1)				529.14(1)	552.78(1)
7.2	198.66(1)	12.9(1)	295.08(1)	12.4(1)				531.08(1)	553.03(1)
8.0	199.80(1)	11.5(1)	295.55(1)	12.8(1)				532.51(1)	553.99(1)
9.2	200.22(1)	12.8(2)	297.00(1)	11.8(1)					554.27(1)
9.8	202.60(1)	13.9(1)	297.89(1)	10.9(1)					555.51(1)
11.1	203.84(1)	10.9(1)	298.46(1)	12.8(1)					555.83(1)
11.9	204.62(1)	13.0(2)	299.56(1)	13.5(1)					556.92(1)
13.0	205.06(1)	12.2(1)	300.12(1)	13.8(1)					557.22(1)
13.8	205.42(1)	15.9(2)	300.45(1)	13.2(1)					558.42(2)
14.5	205.82(1)	13.5(2)	300.85(1)	12.3(1)					558.92(1)
15.4	207.44(1)	16.8(2)	301.31(1)	11.6(1)					559.02(2)
16.7	207.98(1)	18.1(2)	301.88(1)	11.2(1)					560.70(1)
17.2	208.42(1)	15.4(2)	302.53(1)	12.7(1)					561.07(1)
18.2	209.53(1)	18.6(1)	303.45(1)	10.9(1)					561.52(3)
19.2	210.02(1)	16.3(2)	303.62(1)	11.5(1)					561.77(1)
20.5	210.08(1)	18.9(2)	303.98(1)	12.8(1)					562.12(3)
22.0	211.62(1)	20.6(3)	304.63(1)	13.2(1)					563.32(2)
23.5	212.45(1)	19.3(2)	304.93(1)	12.5(1)					564.38(2)
24.0	213.19(1)	21.0(2)	305.06(1)	12.8(1)					565.32(2)
25.8	213.82(1)	19.3(2)	305.62(1)	11.2(1)					564.99(1)
26.4	214.31(1)	20.5(3)	306.24(1)	13.9(1)					565.92(1)
27.3	214.72(1)	18.8(3)	306.62(1)	11.7(1)					566.85(3)

当压力从 2.8 GPa 升高到 3.6 GPa 时，在 516.39(1) cm^{-1}(ν_f)、550.13(1) cm^{-1}(ν_g)、967.78(1) cm^{-1}(ν_h)、1 058.21(1) cm^{-1}(ν_j)和 1 161.24(1) cm^{-1}(ν_k)出现新的振动峰，对应 [FeO_4] 四面体向 [FeO_6] 八面体转变以及 α-$FePO_4$ 相变为更致密的 $FePO_4$-Ⅱ[11, 14]。值得注意的是，3.6 GPa 时测得的光谱依旧包含微弱的 α-$FePO_4$ 的振动峰，如 429.17(1)、456.85(1)、1 023.69(1) cm^{-1} 等，直到 4.6 GPa 时才转变为纯 $FePO_4$-Ⅱ，说明该过程存在显著的动力学阻碍。由于磷酸盐中的共价键 P－O 具有较高的键能[8, 20]，因此，本研究认为，相对稳定的 P－O 共价键是阻碍 α-$FePO_4$ 向 $FePO_4$-Ⅱ转变的关键因素之一。现有研究对该相变的临界压力存在争议，如 Battle 等[21] 报道 α-$FePO_4$ 在 4 GPa、850 ℃ 条件下经处理可转变为 $FePO_4$-Ⅱ，但 Murli 等[11] 通过拉曼光谱观察到常温下 α-$FePO_4$ 的相变压力区间为 2.5～3.5 GPa, Bull 等[14] 采用中子衍

射技术确定常温下其相变起始压力约为 2 GPa，并伴随结构无序化，然而其并未明确相变完成的临界压力。本研究确定的常温相变压力区间为 2.8～4.6 GPa，与前人结果[11, 14, 21]存在细微差异，可能源于实验温压路径、传压介质和表征技术不同。

表 2　不同压力下 α-$FePO_4$ 或 $FePO_4$-Ⅱ的拉曼振动峰峰位和半高宽（900～1 200 cm^{-1}）

Table 2　Raman shifts and the FWHM of α-$FePO_4$ or $FePO_4$-Ⅱ under different pressures (900−1 200 cm^{-1})

p/GPa	ν_h/cm^{-1}	FWHM(ν_h)/cm^{-1}	ν_i/cm^{-1}	FWHM(ν_i)/cm^{-1}	ν_j/cm^{-1}	FWHM(ν_j)/cm^{-1}	ν_k($\nu_{k'}$)/cm^{-1}	FWHM(ν_k, $\nu_{k'}$)/cm^{-1}
10^{-4}			1 012.82(1)	4.3(1)	1 053.04(1)	8.3(1)	1 168.20(1)	11.3(1)
0.2			1 014.46(1)	9.8(1)				
0.5			1 015.14(1)	9.4(1)				
1.2			1 017.35(1)	9.5(1)				
2.0			1 019.84(1)	10.4(1)				
2.8			1 020.12(1)	10.7(1)				
3.6	967.78(1)	20.7(1)	1 023.69(1)	21.7(1)	1 058.21(1)	13.4(1)	1 161.24(1)	19.3(1)
4.6	970.73(1)	24.7(1)			1 059.75(1)	15.6(1)	1 164.04(1)	18.5(1)
5.3	974.53(1)	22.8(1)			1 061.09(1)	18.4(1)	1 168.42(1)	17.5(1)
6.2	977.97(1)	21.9(1)			1 061.64(1)	19.3(1)	1 169.47(1)	19.2(1)
7.2	981.90(1)	25.9(1)			1 063.75(1)	15.2(1)	1 173.29(1)	19.7(1)
8.0	983.70(1)	27.4(1)			1 064.13(1)	13.4(1)	1 173.49(1)	16.2(1)
9.2	987.32(1)	29.6(1)			1 065.34(1)	18.5(1)	1 176.32(1)	17.4(1)
9.8	989.82(1)	31.0(1)			1 066.05(1)	17.5(1)	1 178.51(1)	16.6(1)
11.1	991.95(1)	29.0(1)			1 068.99(1)	19.2(1)	1 179.35(1)	18.5(1)
11.9	996.82(1)	30.6(1)			1 069.51(1)	14.9(1)	1 180.20(1)	16.7(1)
13.0	1 000.92(1)	29.0(1)			1 070.21(1)	20.4(1)	1 182.01(1)	19.3(1)
13.8	1 001.12(1)	30.2(1)			1 071.31(1)	15.2(1)	1 184.32(1)	18.3(1)
14.5	1 003.45(1)	29.4(1)			1 071.62(1)	16.7(1)	1 185.85(1)	15.6(1)
15.4	1 004.62(1)	29.8(1)			1 071.89(1)	18.9(1)	1 186.44(1)	17.3(1)
16.7	1 008.22(1)	29.7(1)			1 072.57(1)	19.3(1)	1 187.02(1)	19.0(1)
17.2	1 009.41(1)	29.0(1)			1 072.65(1)	14.9(1)	1 189.54(1)	16.9(1)
18.2	1 011.42(1)	30.1(1)			1 073.86(1)	16.8(1)	1 190.96(1)	17.4(1)
19.2	1 012.94(1)	28.6(1)			1 074.09(1)	15.0(1)	1 192.02(1)	15.3(1)
20.5	1 017.18(1)	29.3(1)			1 074.91(1)	19.0(1)	1 193.11(1)	18.3(1)
22.0	1 020.42(1)	28.6(1)			1 076.29(1)	18.6(1)	1 194.82(1)	17.4(1)
23.5	1 021.52(1)	25.7(1)			1 077.02(1)	17.4(1)	1 195.21(1)	16.9(1)
24.0	1 023.31(1)	24.8(1)			1 077.73(1)	14.2(1)	1 196.74(1)	19.7(1)
25.8	1 026.42(1)	27.9(1)			1 078.21(1)	16.9(1)	1 197.12(1)	17.4(1)
26.4	1 028.52(1)	26.8(1)			1 078.89(1)	15.2(1)	1 197.94(1)	16.4(1)
27.3	1 029.68(1)	27.6(1)			1 079.08(1)	15.9(1)	1 198.22(1)	13.4(1)

2.2.2　稳定阶段（4.6～27.3 GPa）

当压力从 4.6 GPa 继续增加时，$FePO_4$-Ⅱ的拉曼峰持续向高波数方向漂移，如图 1(b) 所示，表明 Fe－O 键和 P－O 键的键强不断增强。同时，拉曼光谱的背底逐渐升高，特别是在 600～800 cm^{-1} 和 850～1 150 cm^{-1} 区间出现明显“鼓包”，这些特征是结构无序化的典型表现。根据拉曼光谱学的基本原理[22]，这种现象可能由 4 种机制引起：相变、有序-无序转变、声子软化和分子结构畸变。鉴于 $FePO_4$-Ⅱ振动

模式的稳定性(没有新的特征峰出现)及 Pasternak 等[18] 对淬火 $FePO_4$-Ⅱ样品的结构解析(发现了低结晶度和无序的 $FePO_4$-Ⅱ)，本研究认为，这种现象源于 [FeO_6] 八面体与 [PO_4] 四面体的连接网络发生拓扑畸变，导致结构的长程有序度降低。高压下结构非晶化很可能是正磷酸盐的一种普遍特征，因为 Li 等[9] 和 Tse 等[8] 分别发现在约 3.5 和 15 GPa 时，同构型的 α-$AlPO_4$ 也出现了非晶化迹象。

前人研究表明，常温下，压力升到至少 8.4 GPa 时，$FePO_4$-Ⅱ仍能保持结构稳定[11, 14, 18]。本研究发现，当压力升高至 27.3 GPa 时，$FePO_4$-Ⅱ仍然能够保持其结构对称型和振动模式基本不变，显著拓展了 $FePO_4$-Ⅱ的稳定/亚稳定域。采用二次方程或线性方程对其振动峰频率的漂移速率进行拟合，得到以下关系：$\beta_{a'}=-0.020(2)p+1.50(7)$，$\beta_{b'}=-0.03(1)p+1.1(1)$，$\beta_f=-1.7(3)p+13.8(9)$，$\beta_g=0.6(1)$，$\beta_h=-0.09(1)p+4.0(1)$，$\beta_j=-0.04(1)p+1.5(1)$，$\beta_f=-0.08(1)p+2.9(1)$，其中，$\beta_{a'}$、$\beta_{b'}$、$\beta_{f'}$、$\beta_g$、$\beta_h$、$\beta_j$、$\beta_f$ 的单位均为 cm^{-1}/GPa，p 的单位为 GPa。除 ν_g 峰保持恒定的漂移速率外，其余振动峰频率的漂移速率均随压力升高而减慢，表明结构进入非线性压缩阶段。这种行为符合“非谐晶格振动”理论[23]，即高压下晶格振动模式逐渐偏离简谐振动行为。同时，本研究还发现，指纹区与官能团区的振动模式对压力的敏感性趋于一致，说明在致密的 $FePO_4$-Ⅱ结构中，[FeO_6] 八面体与 [PO_4] 四面体共同承担体积的持续收缩。这与 α-$FePO_4$ 的结构压缩机制显著不同，后者主要发生在 [PO_4] 四面体之外。

基于 Popović等[24] 建立的 [PO_4] 基团对称伸缩振动频率与 P—O 键平均键长的线性经验公式为 $\nu=\alpha+\beta R$(α=6.3×10^3 cm^{-1}; β=−34.3 pm^{-2}; R 为无机晶体磷酸盐中 P—O 键的键长，单位 pm)，结合不同压力下 P—O 键的对称伸缩振动频率(表 1 和表 2)，本研究系统厘定了高压下 P—O 键的平均键长(L)演化规律，见图 3。在 0.2～27.3 GPa 压力范围内，P—O 键长的演化过程可明显划分为 3 个阶段：第 1 阶段为 0.2～2.8 GPa 压力区间，P—O 键的平均键长从 1.540 9(1) Å缩短至 1.539 3(1) Å，对应的压缩速率为−7.412 6(1)×10^{-3} Å/GPa；第 2 阶段为 4.6～9.8 GPa 压力区间，P—O 键的平均键长从 1.527 7(1) Å减小到 1.525 9(1) Å，压缩速率降至−3.759 1(1)×10^{-3} Å/GPa；第 3 阶段为 11.1～27.3 GPa 压力区间，P—O 键的平均键长从 1.525 0(1) Å减至 1.522 1(1) Å，压缩斜率进一步降至−1.833 8(1)×10^{-3} Å/GPa。P—O 键平均键长的第一次不连续变化(2.8～4.6 GPa)与 α-$FePO_4$ 到 $FePO_4$-Ⅱ的相变相对应。而在高压下，由于未观察到新的振动峰，本研究将第 2 次微弱不连续变化(9.8～11.1 GPa)归因于 [PO_4] 四面体形状的微调。鉴于 [PO_4] 四面体是 $FePO_4$-Ⅱ结构的基本构成单元，这种形状的微调暗示 $FePO_4$-Ⅱ可能正逐步进入亚稳定域。

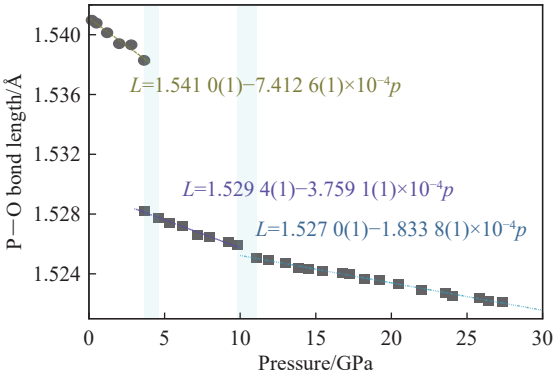


图 3　α-$FePO_4$ 和 $FePO_4$-Ⅱ的 P—O 键的键长随压力的变化

Fig. 3　Variations of P—O bond length in α-$FePO_4$ and $FePO_4$-Ⅱ as a function of pressure

2.2.3　卸压弛豫阶段

在卸压过程中，$FePO_4$-Ⅱ展现出显著的结构记忆效应，如图 1(a) 所示。当压力从 27.3 GPa 降低至 25.4 GPa 时，$FePO_4$-Ⅱ的拉曼峰峰形和背底特征并未明显恢复。直到压力降低至 4.6 GPa，部分振动峰的强度才明显增强，且峰形变窄，表明 $FePO_4$-Ⅱ的结构有序度发生了部分重建，对应于无序结构向亚稳态晶体转变的弛豫过程。这一现象与非晶态 α-$AlPO_4$ 的结构记忆效应[9] 相似。根据分子动力学模拟研究[25–26]，高压下 α-$AlPO_4$ 的 Al—O 键断裂和重排导致晶体结构坍塌并形成非晶态。这种局域结构无序性在卸压过程中难以完全恢复，可能是此类矿物具备结构记忆效应的根本原因。在本研究中，完全卸压后测得的拉曼光谱只显示了 $FePO_4$-Ⅱ的特征峰，证实该高压相在常温常压下能够以亚稳态存在。这种不可逆行为为理解地幔矿物相变记忆效应提供了新的模型。

2.3　高压下 $FePO_4$ 振动峰 FWHM 的演化趋势

FWHM 作为衡量晶体结构有序度的指标，其变窄通常表明该振动模式的一致性增强或晶格缺陷

减少，而变宽则可能指示该振动模式复杂化、多相共存或结构缺陷出现或增加等。图 4 展示了 α-$FePO_4$ 和 $FePO_4$-Ⅱ的代表性拉曼峰（ν_a、ν_b、ν_h、ν_i、ν_j 和 ν_k）的 FWHM 随压力升高的演化规律。可见，ν_b、ν_j 和 ν_k 的 FWHM 在实验压力范围内保持相对稳定（波动幅度基本小于 15%），表明这些振动模式的稳定性较高。ν_i 峰（归属于 $[PO_4]$ 基团弯曲振动）的 FWHM 在 2.8 GPa 时出现拐点，其压力系数从 0.36 cm^{-1}/GPa 急剧上升至 12.82 cm^{-1}/GPa，这一突变直观地反映了 α-$FePO_4$ 与 $FePO_4$-Ⅱ两相共存以及结构无序度增加。根据分子轨道理论，Fe^{3+}的 d 轨道分裂能随配位数增加而增大[27]，其电子结构的变化通过 Fe—O—P 键角调整传递至 $[PO_4]$ 基团，导致其振动模式复杂化。这也是 P—O 键的平均键长在此压力下出现不连续变化（图 3）的内在原因。同时，根据晶格动力学理论[28]，拉曼峰的 FWHM 突变反映了振动模式对称性破坏与声子散射增强，与拉曼频率漂移趋势从线性漂移转变为非谐性漂移相对应。这种非谐性响应符合自洽声子理论，即高压诱导的晶格畸变通过声子-声子相互作用传递至整个晶体网络[29]，包括 $[PO_4]$ 基团。据此推测，α-$FePO_4$ 和 $FePO_4$-Ⅱ的结构稳定性主要取决于 Fe^{3+}配位多面体与 $[PO_4]$ 四面体的协同形变能力：前者相对柔软并通过增加配位数耗散应力，后者则凭借其刚性特征有效地抑制局域结构发生过度畸变。这种机制与 α-$AlPO_4$ 的高压行为[8] 相似，因此，本研究认为，这种非谐性效应在类石英矿物中具有普适性。

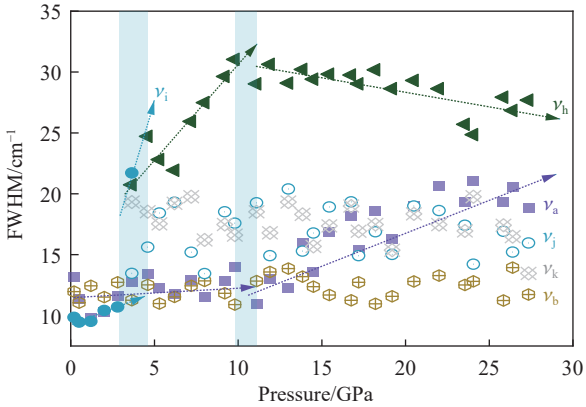


图 4　α-$FePO_4$ 和 $FePO_4$-Ⅱ的代表性拉曼峰的 FWHM 随压力的变化关系

Fig. 4　FWHM variations of α-$FePO_4$ and $FePO_4$-Ⅱ Raman modes at different pressures

值得注意的是，位于指纹区的 ν_a 振动峰和位于官能团区的 ν_h 振动峰的 FWHM 在 9.8～11.1 GPa 区间出现拐点。前者的压力系数从微弱的 0.13 cm^{-1}/GPa 显著增加到 0.51 cm^{-1}/GPa，而后者则从强烈正相关关系（1.37 cm^{-1}/GPa）转变为微弱负相关关系（−0.22 cm^{-1}/GPa）。这种非线性变化暗示在 $[FeO_6]$ 八面体与 $[PO_4]$ 四面体连接网络中开始显现非均匀应变累积效应[22]。结合 P—O 键的平均键长在此压力区间的不连续变化（图 3），可进一步推断 $FePO_4$-Ⅱ可能正在进入亚稳定域。然而，由于 $[PO_4]$ 基团的高度稳定性或实验压缩时间不足，本研究未观察到新的相变。基于同构型 $InPO_4$ 和 $TiPO_4$ 的高压相变趋势[30]，推测在更高压力下 $FePO_4$ 体系中的 $[PO_4]$ 四面体将转变为 $[PO_5]$ 或 $[PO_6]$ 配位多面体，并伴随结构对称性变化。尽管在本研究的压力范围内并未观察到这一迹象，但在更高压力下此类现象可能出现。

2.4　对 α-石英及类石英矿物的启示

在正磷酸盐（如 α-$FePO_4$、α-$AlPO_4$、α-$InPO_4$、α-$TiPO_4$）结构中，$[FeO_4]$、$[AlO_4]$、$[InO_4]$、$[TiO_4]$ 四面体和 $[PO_4]$ 四面体的排列方式与 α-石英及类石英矿物结构中 $[SiO_4]$ 网络形成严格的拓扑同构体，因此，其高压结构变化可能遵循共通的规则。本研究通过系统的高压拉曼实验，并结合前人的研究结果，获得了新的认识，即正磷酸盐的相变过程大体遵循先 $[FeO_4]$/$[AlO_4]$/$[InO_4]$/$[TiO_4]$ 形变、后 $[PO_4]$ 形变这一顺序，前者相对柔软，在较低的压力下优先增加配位数，后者具有刚性特征，在更高的压力下才能通过转变为 $[PO_5]$ 或 $[PO_6]$ 多面体来耗散应力。推测这种机制也适用于 α-石英和类石英矿物，即高压下 $[SiO_4]$ 四面体也将向 $[SiO_5]$ 或 $[SiO_6]$ 多面体演化。基于 Fe、Al 和 Si 的电负性及其四次配位的平均键长[31]，确定三者的键能排序为：Si—O 键的键能最高，Al—O 键次之，Fe—O 键的键能最低。因此，推测 α-石英将在更高的压力下出现 $[SiO_4]$ 四面体转变。

3　结　论

采用 DAC 和拉曼光谱技术，在分子尺度上深入探讨了 α-$FePO_4$ 的高压相变规律及其微观机制。

在常温条件下系统限定了从 α-$FePO_4$ 到 $FePO_4$-Ⅱ的完整相变压力区间(2.8～4.6 GPa)，该过程受稳定共价键 P－O 的影响而表现出显著的动力学阻碍特征。本研究将常温下 $FePO_4$-Ⅱ的稳定/亚稳定域拓展至 27.3 GPa，并揭示了其结构稳定性的内在调控机制，即柔性 [FeO_6] 八面体与刚性 [PO_4] 四面体的协同形变。需要特别注意的是，在 9.8～11.1 GPa 压力区间，[FeO_6]-[PO_4] 连接网络开始显示出压力诱导非均匀应变累积效应，暗示新的结构可能出现。在随后的卸压过程中，$FePO_4$-Ⅱ展现出独特的结构记忆效应，其亚稳态可保留至常压。本研究填补了此前对 α-$FePO_4$ 高压行为认知的空白，并为系统解析类石英矿物的高压响应提供了重要参考。

参考文献：

[1] UNTERBORN C T, PANERO W R. The pressure and temperature limits of likely rocky exoplanets [J]. Journal of Geophysical Research: Planets, 2019, 124(7): 1704–1716.

[2] COPPARI F, SMITH R F, WANG J, et al. Implications of the iron oxide phase transition on the interiors of rocky exoplanets [J]. Nature Geoscience, 2021, 14(3): 121–126.

[3] 章军锋, 金振民. 超高压变质岩中柯石英-石英相变动力学研究的评述 [J]. 地质科技情报, 1999, 18(3): 6–10.
ZHANG J F, JIN Z M. Review on phase transformation of coesite-quartz from ultrahigh pressure metamorphic rocks [J]. Geological Science and Technology Information, 1999, 18(3): 6–10.

[4] HU S, LI Y, GU L X, et al. Discovery of coesite from the Martian shergottite Northwest Africa 8657 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 286: 404–417.

[5] LIU W, WU X B, LIANG Y F, et al. Multiple pathways in pressure-induced phase transition of coesite [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114(49): 12894–12899.

[6] 吴也, 陈星, 黄海军. 高压下 α-石英和柯石英的相变行为 [J]. 高压物理学报, 2021, 35(1): 011201.
WU Y, CHEN X, HUANG H J. Phase transitions of α-quartz and coesite at high pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2021, 35(1): 011201.

[7] PANG R L, YANG J, DU W, et al. New occurrence of seifertite and stishovite in Chang'E-5 regolith [J]. Geophysical Research Letters, 2022, 49(12): e2022GL098722.

[8] TSE J S, KLUG D D. Structural memory in pressure-amorphized $AlPO_4$ [J]. Science, 1992, 255(5051): 1559–1561.

[9] LI N, HU H, GUO F, et al. Uncovering the phase transition of berlinite (α-$AlPO_4$) under high pressure: insights from first-principles calculations [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2021, 36(2): 248–254.

[10] SATO T, FUNAMORI N. High-pressure structural transformation of SiO_2 glass up to 100 GPa [J]. Physical Review B, 2010, 82(18): 184102.

[11] MURLI C, SHARMA S M, KULSHRESHTHA S K, et al. High pressure study of phase transitions in α-$FePO_4$ [J]. Pramana, 1997, 49(3): 285–291.

[12] ARROYO-DE DOMPABLO M E, GALLARDO-AMORES J M, AZCONDO M T, et al. Towards innovative electrode materials obtained by high-pressure: experimental and computational study of HP-$FePO_4$ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(5/6): 1243–1247.

[13] LETHOLE N L, CHAUKE H R, NGOEPE P E. Thermodynamic stability and pressure dependence of $FePO_4$ polymorphs [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2019, 1155: 67–74.

[14] BULL C L, RIDLEY C J, FUNNELL N P, et al. The distortion of two $FePO_4$ polymorphs with high pressure [J]. Materials Advances, 2021, 2(15): 5096–5104.

[15] BURBA C M, FRECH R. Raman and FTIR spectroscopic study of Li_xFePO_4 ($0\leqslant x\leqslant 1$) [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(7): A1032–A1038.

[16] KLOTZ S, CHERVIN J C, MUNSCH P, et al. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(7): 075413.

[17] SCHMIDT C, STEELE-MACINNIS M, WATENPHUL A, et al. Calibration of zircon as a Raman spectroscopic pressure sensor to high temperatures and application to water-silicate melt systems [J]. American Mineralogist, 2013, 98(4): 643–650.

[18] PASTERNAK M P, ROZENBERG G K, MILNER A P, et al. Pressure-induced concurrent transformation to an amorphous and crystalline phase in berlinite-type $FePO_4$ [J]. Physical Review Letters, 1997, 79(22): 4409–4412.

[19] CÎNTĂ PÎNZARU S, ONAC B P. Raman study of natural berlinite from a geological phosphate deposit [J]. Vibrational Spectroscopy, 2009, 49(2): 97–100.
[20] GAO J, HUANG W F, WU X, et al. Compressibility of carbonophosphate bradleyite $Na_3Mg(CO_3)(PO_4)$ by X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2015, 42: 191–201.
[21] BATTLE P D, GIBB T C, HU G, et al. The magnetic properties of the high pressure phase of ferric phosphate, $FePO_4$-Ⅱ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1986, 65(3): 343–350.
[22] SZYMANSKI H A. Raman spectroscopy: theory and practice [M]. New York: Plenum Press, 1970.
[23] BRIDGMAN P W. The physics of high pressure [M]. London: G. Bell, 1949.
[24] POPOVIĆ L, DE WAAL D, BOEYENS J C A. Correlation between Raman wavenumbers and P—O bond lengths in crystalline inorganic phosphates [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36(1): 2–11.
[25] GARG N, SHARMA S M. A molecular dynamical investigation of high pressure phase transformations in berlinite (α-$AlPO_4$) [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000, 12(4): 375–397.
[26] 徐桦, 邵俊. 正磷酸铝高压下相变的分子动力学模拟 [J]. 物理化学学报, 2000, 16(6): 512–516.
XU H, SHAO J. Molecular dynamics simulation of the phase transition of α-berlinite under high pressure [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2000, 16(6): 512–516.
[27] JORGENSEN C K. Absorption spectra and chemical bonding in complexes [M]. Oxford: Pergamon Press, 1962.
[28] BORN M, HUANG K. Dynamical theory of crystal lattices [M]. New York: Oxford University Press, 1954.
[29] TAKENO S. A theory of the lattice vibration of anharmonic solids [J]. Progress of Theoretical Physics Supplement, 1970, 45: 137–173.
[30] LÓPEZ-MORENO S, ERRANDONEA D. *Ab initio* prediction of pressure-induced structural phase transitions of $CrVO_4$-type orthophosphates [J]. Physical Review B, 2012, 86(10): 104112.
[31] PAULING L. The nature of the chemical bond [M]. 3rd ed. New York: Cornell University Press, 1960.

Phase Transition of α-$FePO_4$ under High Pressure: A Raman Spectroscopy Study

WANG Yue[1], XU Chaowen[2], LI Ying[2], GAO Jing[1]

(1. *Institute of Deep-sea Science and Engineering*, *Chinese Academy of Sciences*, *Sanya* 572000, *Hainan*, *China*;
2. *Institute of Earthquake Forecasting*, *China Earthquake Administration*, *Beijing* 100036, *China*)

Abstract: Given the topological isomorphism between α-$FePO_4$ and α-quartz, this study employed a diamond anvil cell coupled with Raman spectroscopy to examine the phase transition of α-$FePO_4$. The structural evolution across a pressure range of 0.2−27.3 GPa was delineated into three stages. At 2.8−3.6 GPa, α-$FePO_4$ initiates a phase transition, achieving a complete transformation to $FePO_4$-Ⅱ at 4.6 GPa. Between 4.6−27.3 GPa, the (meta) stability of $FePO_4$-Ⅱ is predicated on the cooperative deformation of the adaptable [FeO_6] octahedra and the rigid [PO_4] tetrahedra. The progressive increase in structural disorder and the slowing of vibrational frequency shifts signify a transition to a non-linear compression regime. Notably, in the 9.8−11.1 GPa threshold, discontinuous variations in P—O bond lengths and mode widths serve as evidences of pressure-induced heterogeneous strain within the [FeO_6]-[PO_4] network, suggesting entry into a metastable region. Upon decompression to 4.6 GPa, $FePO_4$-Ⅱ exhibits partial recovery of structural order, maintaining metastability at ambient conditions, which underscores its unique pressure memory characteristics. This study demarcates the stability boundary of α-$FePO_4$, elucidates the fundamental mechanisms underpinning stability in orthophosphates, and forecasts structural evolution pathways. The findings offer insights into high-pressure dynamic response of quartz-like minerals.

Keywords: α-quartz; orthophosphate; diamond anvil cell; Raman spectroscopy; phase transition