

高压下汞的晶格动力学*

刘沛源, 赵博浩, 王丽娟, 林传龙, 杨留响, 缙慧阳

(北京高压科学研究中心, 北京 100193)

摘要: 汞作为一种具有特殊理化性质的金属, 其晶体结构及原子间相互作用在高压下会发生显著改变。然而, 目前对汞在高压条件下的振动性质仍缺乏系统性实验研究, 其高压相变机制仍需进一步探究。为此, 依托低波数高压共聚焦拉曼光谱系统, 结合金刚石对顶砧 (DAC) 高压原位测量技术与第一性原理计算方法, 系统探究了汞在高压条件下的结构相变行为及振动模式演化规律。成功获得了汞在 2 种高压固态相中的拉曼振动信号, 揭示了其振动频率随压力的变化特征, 并据此计算了相关的热力学参数。研究结果有效填补了长期以来汞的实验数据空白, 为系统阐明汞高压诱导相变的物理机制奠定了关键实验基础。

关键词: 汞; 高压拉曼光谱; 相变; 振动性质; 第一性原理计算

中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A

汞 (Hg) 作为元素周期表中一种极具反常性的重金属, 因其独特的物理化学性质——尤其是常温常压下的液态特性——长期备受关注。这一反常特性的本质来源于 $5d^{10}6s^2$ 电子间的相对论效应: 它不仅改变了电子轨道的空间分布, 更显著削弱了汞原子间的金属键。目前, 常压下汞的液态起源及电子结构特性已得到较为系统的阐释。Pykkö 等人^[1]率先确立了相对论效应在重元素化学合成中的重要地位。在此基础上, Norrby^[2]从定性角度论证了相对论效应导致的外层轨道收缩是削弱金属键强度的关键; Singh^[3]则通过对比相对论与非相对论能带计算, 定量揭示了该效应对 $s-p$ 能级间隙的显著拓宽的巨大作用。随后, Gaston 和 Schwerdtfeger^{[4][5]}利用第一性原理计算, 从范德瓦尔斯二聚体向体材料演化的角度, 提出了常压下 α -Hg 的三方晶系结构的稳定性机制。最近, Calvo 等人^[6]通过蒙特卡罗模拟方法研究了在剔除相对论效应后, 汞的理论熔点将大幅提升约 105 K, 从而进一步确证了相对论效应是导致其常温常压态下液态特性的物理本源。尽管常压下对汞的研究已经趋于完整, 但压力作为调节原子间距与电子云重叠的强有力手段, 其引入将为理解汞的复杂行为开启新的维度。通过探究高压环境下汞的物理化学行为, 不仅能深入剖析其金属键的转变过程, 更能揭示电子结构的重构是如何诱导结构相变及改变相应的晶格动力学。

迄今为止, 对于 Hg 的高压研究主要集中在相图优化、晶体结构演化、状态方程测定及超导特性调控等方向, 并取得了深入的认识^{[6][18]}。在相图研究方面, Klement 等人^[7]早期探究了高压下的相变行为, Schulte 等人^[8]进一步精确界定了 α 、 β 、 γ 及 δ 相在温度-压力条件下的相边界, 而 Calvo 等人^[6]则从量子化学角度揭示了相对论效应对 Hg 反常低熔点及液-固相边界的关键影响。在晶体结构方面, Barrett^[9]首先确定了低温下的结构特征, Schulte 与 Holzapfel^[10]随后将 Hg 的高压结构置于金属单质元素高压相变的经验规律中进行了系统总结; 更为细致的研究由 Takemura 等人完成, 他

*收稿日期: 2026-01-15; 修回日期: 2026-03-12

基金项目: 国家自然科学基金 (T2225027)

作者简介: 刘沛源 (2000—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压相变动力学研究。

E-mail: peiyuan.liu@hpstar.ac.cn

通讯作者: 杨留响 (1978—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高温高压相图和材料合成研究。

E-mail: liuxiang.yang@hpstar.ac.cn

缙慧阳 (1977—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压材料结构与物性研究。

E-mail: huiyang.gou@hpstar.ac.cn

们不仅解析了 γ -Hg 为密排结构的单斜畸变相^[11], 还确认了 δ -Hg 在高达 196 GPa 压力下的结构稳定性^[12]。针对高压下的状态方程 (EOS), Kitamura^[13]与 Farkhondeh 等人^[14]分别建立了覆盖膨胀流体及固体的广域理论模型, Ayrinhac 等人^[15]则利用声速测量补充了液态 Hg 在高温高压下的实验 EOS 数据, 完善了 Hg 在流体范围内的热力学描述。此外, 在电子特性与超导调控方面, Botana 等人^[16]预测了高压可诱导 Hg 的 5d 电子参与成键从而表现出过渡金属行为, Sanna 等人^[17]则基于超导密度泛函理论重新审视了 Hg 的超导微观机制, 为其高压下超导转变温度 (T_c) 的演化行为提供了理论依据。在此基础上, 实验上观测到的 Hg 随压力变化的相变过程如下: (1) 三方结构 (α 相), 空间群 $R\bar{3}m$, 稳定存在于 234 K 以下 (常压) 或 1.2 GPa 以上 (室温)^[7]; (2) 体心四方结构 (β 相), 空间群 $I4/mmm$, 稳定存在于 79 K 以下 (常压) 或 3.4 GPa 以上 (室温)^[7]; (3) C 心单斜结构 (γ 相), 空间群 $C2/m$, 压力高于 12 GPa^{[8],[11]}; (4) hcp 结构 (δ 相), 在 40 GPa 至 196 GPa 范围内稳定存在^{[8],[12]}。室温条件下(300 K), Hg 在高压下的结构变化及原子结构示意图如图 1 所示^[18]。

图 1 300K, Hg 在高压下的结构变化及相应原子结构示意图

Fig.1 Structural changes and atomic structures of Hg under High Pressure at 300 K

晶格振动特性的测量是深入解析材料电子结构演化与原子间化学键的重要探针, 其关联的振动光谱对微观晶格结构、原子间相互作用及电子结构的变化具有极高敏感性, 可直接反映原子间键合特性、弹性性质与热力学稳定性。而激光拉曼散射技术具备快速、无损、样品需求量小的显著优势, 可以有效实现原位获取高压条件下材料晶格动力学信息^[19]。值得注意的是, 相较于传统的 X 射线衍射技术主要侧重于晶体结构的测定, 高压拉曼散射技术在探测微观动力学行为方面具备独特的“快速、无损、原位”优势, 尤其适用于捕捉细微的结构畸变与电子拓扑转变^[20]。对于重金属体系, 拉曼光谱能够有效探测低波数区域的声子模式, 揭示费米面附近的电子态变化。

例如, 在同族元素 Zn 的高压研究中, Oljnyk 等人利用拉曼光谱精确测量了 E_{2g} 模式的非线性频移, 敏锐地捕捉到了约 10 GPa 处的电子拓扑转变 (ETT) 异常, 而这一细微的电子结构变化在常规结构测量中往往难以察觉^[21]。同样, 针对具有极高不可压缩性的过渡金属 Os, 高压拉曼实验观测到的声子线宽异常增宽现象, 直接证实了压力诱导的强电子-声子耦合作用, 为其反常的高压结构稳定性提供了动力学解释^[22]。

这些实验结果充分表明, 高压原位拉曼光谱不仅是鉴别高压相变的指纹工具, 更是深入理解金属在高压下复杂相变机制 (如由软模驱动的结构失稳) 的关键手段。针对本研究中的 Hg, 其高压下复杂的晶体结构演化 (尤其是涉及低对称性相变的动力学过程) 以及相对论效应带来的特殊键合性质, 使得高压拉曼光谱成为填补其晶格动力学实验空白、验证理论计算结果的理想手段。此外, 高压拉曼光谱在定量表征材料热力学与力学性质方面也展现出不可替代的价值。根据准谐近似理论, 晶格振动模频率随压力的演化直接关联于宏观热力学量。通过拉曼频移 ($d\omega/dP$) 与体模量 (B_0) 可以精确计算出各声子模态的格林埃森参数, 进而量化晶格非谐性对材料热膨胀的微观贡献^{[23]-[25]}。更重要的是, 在各向异性显著的金属体系中, 拉曼频移的压力依赖关系还可以用于估算弹性常数 (如 C_{44})^[26]。对于 Hg 这类容易在低温高压下发生晶体取向或孪晶化的软金属, 这种非接触式的测量手段能够有效规避传统超声测量中的耦合难题, 提供关键的力学稳定性判据。

基于已报道的 Hg 的高压结构, 我们通过 Bilbao Crystallographic Server 确定了高压下 γ -Hg 与 δ -Hg 两相都具有拉曼活性^[27], 但二者相关振动模式的实验数据尚未有明确报道。综上, 本研究采用实验室搭建的低波数高压共聚焦拉曼实验平台, 利用金刚石对顶砧 (DAC) 技术、通过高压原位拉曼光谱与密度泛函理论 (DFT) 计算相结合的研究手段, 成功确定并验证了 γ -Hg 与 δ -Hg 相的拉曼特征信号, 系统探究了 Hg 在压力诱导下的结构转变与伴随的振动模式的演化规律。基于 Hg 的高压拉曼光谱计算出 γ -Hg 与 δ -Hg 相的三种振动模随压力变化的格林埃森常数, 为深入阐释 Hg 的高压晶格动力学行为及相关相变微观机制提供了关键实验支撑。

1 实验细节

1.1 低波数拉曼光谱系统搭建

常压下，大部分金属单质的原子采用密堆积方式排布，通常不具有拉曼活性，但对于具有六方结构的单质金属，由于在 Γ 点存在拉曼活性的光学声子模，此振动模来自层与层之间的相对运动，通常频率较低。目前对于部分具有六方结构的单质金属已经进行了高压拉曼光谱研究，如 Mg、Sc、Co、Zn、Y、Zr、Pr、Gd、Lu、Hf、Re、Ti、Os 等^{[21],[26],[28]-[37]}。由于六方结构单质金属的拉曼信号通常位于较低波数区间，易受激光基频及瑞利散射的强干扰，导致信号检测难度较大。为解决这一关键问题，在实验室内搭建了低波数共聚焦拉曼光谱测试系统，本系统以 532 nm 激光作为激发光源，通过布拉格光栅带通滤波器（BPF）与布拉格光栅陷波滤波器（BNF），显著抑制了激光基频及瑞利散射对低波数拉曼信号的干扰；结合共聚焦光学设计，实现了空间分辨率与信噪比（SNR）的协同优化，确保实现清晰捕获低波数区间的微弱拉曼信号，为高压 Hg 振动信号的精准探测奠定了技术基础。低波数共聚焦拉曼光谱测试系统的光路图如图 2 所示。

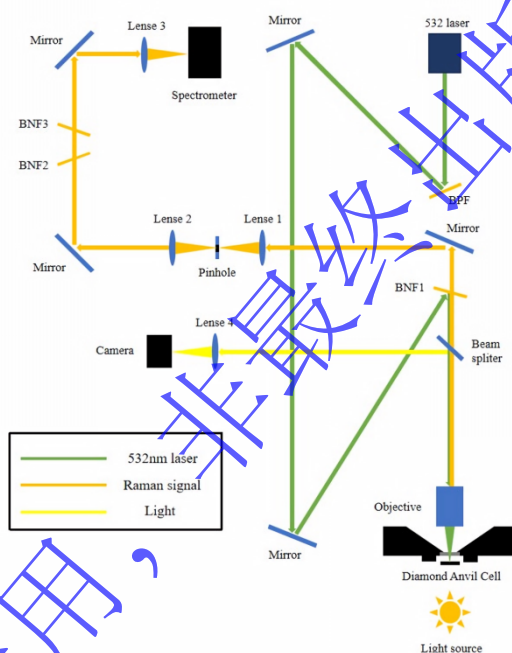


图 2 低波数共聚焦拉曼光谱测试系统光路图

Fig.2 Optical path diagram of low-wavenumber confocal Raman spectroscopy system

1.2 高压环境构建与样品制备

本研究采用金刚石对顶砧（DAC）构建高压实验环境，选取砧面直径 300 微米的 IIa 金刚石压砧，选用 200 微米厚铼箔作为密封垫片。为了对比传压介质对拉曼信号的影响，我们进行了有/无气体传压介质的对比实验。结果表明，无传压介质条件下获取的拉曼信号强度更高、峰形更对称，因此在本实验中我们直接将高纯度 Hg 样品（纯度 99.999%）填充于样品腔。压力校准采用基于金刚石拉曼频移的压力标定法，通过监测金刚石砧面拉曼峰位变化来标定具体压力^[38]。样品装载过程中严格控制操作环境的洁净度，避免杂质污染与样品泄漏，确保高压下样品状态的稳定性，为原位拉曼光谱测量提供可靠前提。

1.3 实验流程与数据处理

本实验以 1 - 2 GPa 为压力步长开展高压原位拉曼测量，根据拉曼信号强度调整测试参数，每个压力点曝光时间设定为 60 s。为保证测试的可重复性与准确性，在固定测量位置前，通过光学平台选取多个表面光滑、反射率均一的样品区域进行预扫描，以确认拉曼信号强度充足、峰位无漂移后，固定最优测试位置开展压力依赖性测量。

每个压力条件下收集的拉曼光谱数据处理采用 Fityk 软件进行峰形拟合分析^[39]，通过对比洛伦兹函数与高斯函数的拟合优度 (R^2) 及加权残差平方和 (WSSR)，最终确定采用高斯函数进行拉曼峰的分峰拟合与参数提取 (峰位、峰强、峰的积分面积等)。后续通过不同压力下的数据对比、趋势分析及机制讨论，为研究高压下 Hg 的结构转变与振动模式演化规律提供量化支撑。

1.4 振动性质的 DFT 计算

本文采用基于密度泛函理论的 VASP (Vienna ab-initio simulation package) 软件包进行总能量和声子谱的计算^{[40],[41]}。采用投影追加平面波赝势 (projector augmented wave, PAW) ^{[42],[43]}，平面波截断能为 500 eV，Hg 的价电子取 $5d^{10}6s^2$ ，泛函选择 GGA 框架下的 PBE 泛函^[44]。在第一布里渊区 k 点采样选择 Monkhorst-Pack 方案，k 点网格密度为 0.2 \AA^{-1} 。离子弛豫采取共轭梯度法，电子态的占据采用 Gauss smearing 方法。电子自洽计算的总能量收敛标准为 $1 \times 10^{-8} \text{ eV/atom}$ 。结构优化使用的力收敛标准为 0.001 eV/\AA 。为了获得具有拉曼活性的振动模式，使用 Phonopy 计算了结构声子谱^[45]。为了保证结果准确性，截断能及 k 点选取都经过了收敛性测试。

2 结果与讨论

2.1 高压拉曼光谱实验结果

在本研究中，高压原位拉曼光谱测量从常压开始，以约 1-2 GPa 的间隔逐步加压。如图 3 所示，在约 10.4 GPa 时，我们首次观测到明显特征的拉曼信号，通过 Fityk 软件对光谱进行拟合分析，确认了两个特征峰的存在，其中心频率分别位于 10.31 cm^{-1} 和 29.27 cm^{-1} 处。随着压力的持续升高，这两个拉曼峰均表现出明显的蓝移趋势，这表明高压下晶格的压缩效应显著增强了原子间的相互作用及键合强度，从而导致声子频率硬化。

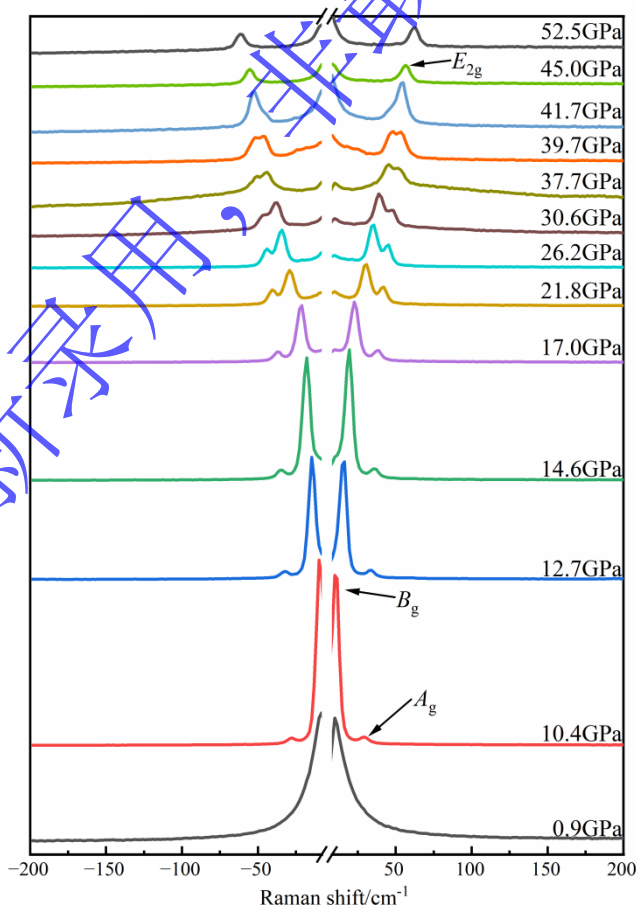


图 3 Hg 在不同压力下的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of Hg at various pressures

当压力超过 41.7 GPa 时，拉曼光谱由原来的双峰特征转变为单峰特征。这一转变压力点与高压 X 射线衍射实验所证实的 γ -Hg 向 δ -Hg 结构相变压力高度一致。在该相中， δ -Hg 仅存在一个拉曼振动模式，且该模式同样遵循压力诱导下的硬化规律。整个实验过程中拉曼光谱的演化与结构相变吻合良好。

2.2 振动模式归属与晶格动力学机制

为了阐明实验观测到的拉曼峰的物理起源，我们结合密度泛函理论 (DFT) 对 Hg 在高压下的晶格动力学性质进行了计算研究。对于 α -Hg 与 β -Hg 相，由于胞中仅含 1 个原子，因此这两种结构的 Hg 无拉曼活性。而在高压下稳定的 γ -Hg 相理论上具有三个拉曼活性模：两个 A_g 模和一个 B_g 模。 γ -Hg 可视为由 ABC 三层原子堆垛形成的结构。在三种拉曼活性振动模式中，其振动特征均为 A 层原子保持静止，B 层与 C 层原子发生相对振动。具体而言，低频 A_g 模式 (图 4 (a)) 对应原子在 ab 面内沿 a 轴的相对振动；高频 A_g 模式 (图 4 (b)) 对应原子在垂直于 ab 平面方向的相对振动；而 B_g 模式则对应原子在 ab 平面内沿 b 轴的相对振动 (图 4 (c))。

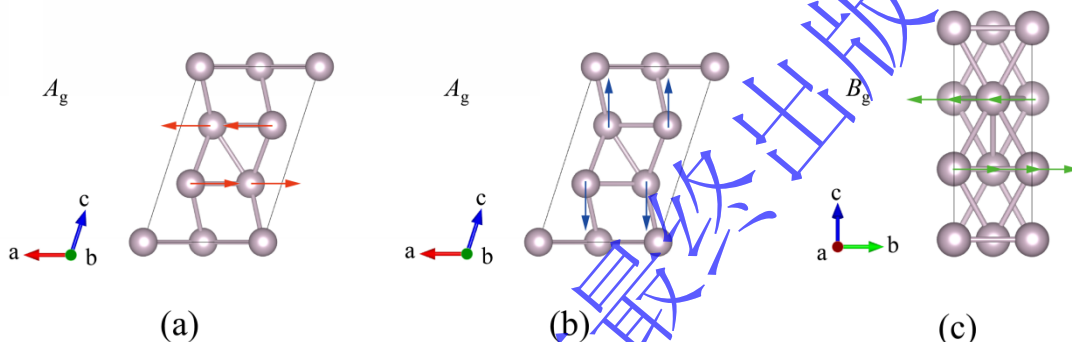


图 4 γ -Hg 拉曼模式的原子振动示意图：(a) 低频 A_g 振动模式，(b) 高频 A_g 振动模式，(c) B_g 振动模式

Fig. 4 Illustration of atomic vibrations for the Raman modes of γ -Hg: (a) low frequency A_g vibration mode, (b) high frequency, (c) B_g vibration mode

随着压力进一步升高， γ -Hg 转变为具有六方密堆积 (hcp) 结构的 δ 相，该相仅存在一种拉曼活性模式 (E_{2g})，对应相邻原子平面上的原子沿 a 轴的相对振动。该模式的振动示意图如图 5 所示。

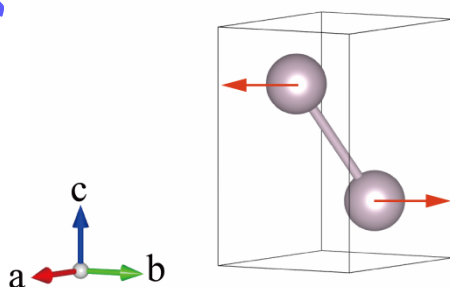


图 5 δ -Hg 的 E_{2g} 拉曼模式原子振动示意图

Fig.5 Illustration of atomic vibrations for the E_{2g} Raman mode of δ -Hg

基于计算结果，我们对实验光谱进行了确认：在 10.4 GPa 时，其拉曼信号中的低频峰 (约 10.31 cm^{-1}) 归属于 B_g 振动模式。该压力点拉曼信号的高频峰 (约 29.27 cm^{-1}) 归属于低频 A_g 振动模式。为了进一步验证实验测得的数据结果，我们计算了 20 GPa 时 γ -Hg 的声子谱，计算结果如图

6 所示。在该压力下计算得到的 A_g 模的振动频率分别为 39.14 cm^{-1} 和 132.02 cm^{-1} , B_g 模的振动频率为 36.63 cm^{-1} 。对比我们在 21.6 GPa 测得的光谱数据: A_g 与 B_g 模分别为 41.39 cm^{-1} 和 30.30 cm^{-1} , 证明了实验结果和理论预测的一致性。

值得注意的是, DFT 计算预测的另一个高频 A_g 模 (约 132 cm^{-1} , 对应垂直于 ab 平面的原子振动) 在实验中并未被观测到。这可能是由于在金刚石对顶砧 (DAC) 实验中, Hg 样品的晶体取向使得垂直于 ab 面方向的拉曼散射截面极小, 或者该模式的本征拉曼活性较弱, 导致其信号强度低于探测极限。

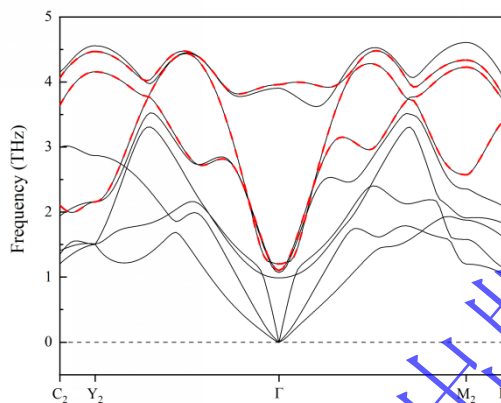


图 6 20GPa 时 γ -Hg 的声子谱, 红色虚线代表具有拉曼活性的振动模

Fig.6 Phonon spectrum of γ -Hg at 20 GPa (The red dashed lines denote the Raman-active vibrational modes.)

图 7 (金属 Hg 的拉曼频移随压力的变化关系) 清晰展示了 Hg 的拉曼峰随压力的演化规律。从拉曼信号特征来看, 初始的 A_g 和 B_g 模均位于 50 cm^{-1} 以下, 表明 Hg 在 ab 平面间的金属键十分微弱。值得注意的是, 在 42.5 GPa 时, 相变过程中 γ -Hg 的 A_g 声子与 δ -Hg 的 E_{2g} 声子平滑衔接, 这与两种振动模式均对应沿 a 轴方向的振动密切相关。

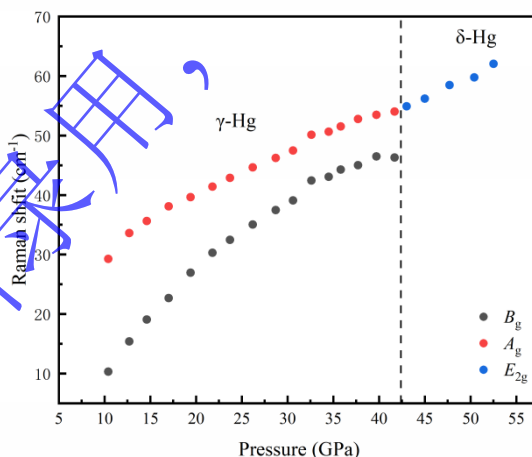


图 7 γ -Hg and δ -Hg 的拉曼频移随压力的变化关系

Fig.7 Pressure dependence of Raman shift of γ -Hg and δ -Hg

在双峰拟合的过程中, 我们重点关注了峰面积随压力的变化规律。利用 Fityk 软件对实测数据进行高斯拟合, 记录不同峰的积分面积值 (如图 8 (a) 所示)。通过对比两个峰的积分面积, 得到 B_g 与 A_g+B_g 峰的积分面积与压力的关系 (图 8 (b))。拉曼峰的积分面积随压力升高而变化的主要原因, 推测为原子间距的持续压缩导致电子云重叠程度增加, 进而引起晶体宏观极化率张量的各向异性变化。不同振动模式对极化率的贡献存在差异: 若某一模式的振动方向与极化率变化最大方向一致, 则其拉曼散射截面 (强度与散射截面成正比) 会显著增大, 反之则减小。因此, 我们认

为随着压力升高, B_g 模式 (沿 b 轴振动) 的拉曼散射截面持续减小, 直至发生 γ -Hg 至 δ -Hg 的结构相变后, B_g 模式与 A_g 模式 (沿 b 轴和垂直于 ab 面的振动) 消失。

图 8 (a) 34.5 GPa 时 Hg 的拉曼光谱拟合示意图, (b) 不同压力下 B_g 拉曼模式峰的积分面积占比

Fig.8 (a) Raman Spectrum Fitting of Hg at 34.5 GPa, (b) proportion of integrated intensity of B_g Raman modes at different pressures

2.3 格林艾森常数的计算

格林艾森常数在 Mie - Grüneisen 状态方程中具有重要意义, 被视为连接材料晶格力学和热力学之间的桥梁^[46]。反映了晶格体积的改变对其振动特性的影响和温度变化对晶格尺寸或动力学的影响。由于格林艾森常数与材料的热膨胀系数、体积模量和热容等性质密切相关, 在高压科学中可通过其描述材料在高压下的热力学性质。目前, 对格林艾森常数的测量和计算有很多方法, 在高压下对金属声子的研究方面, 拉曼光谱是测量其等温格林艾森常数的一种有效的手段^[24]。

等温状态下频率为 ν_i 的特定声子模式的压力响应通常用 Grüneisen 参数 γ_i 表示:

$$\gamma_i = - \frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} \quad (1)$$

其中 ν_i 为声子振动频率, V 为原子体积, 该参数的计算基于文献^[12]报道的压力-体积 (P - V) 数据拟合获得。鉴于本次实验测得的拉曼信号可探测的压力区间涵盖 γ -Hg 与 δ -Hg 两个相区, 因此采用两套独立的状态方程参数对不同相区的体积数据进行分段拟合, 并结合实验测得的声子振动频率, 完成了各声子模式格林艾森参数的拟合计算。格林艾森参数与晶格体积的依赖关系如图 9 所示。

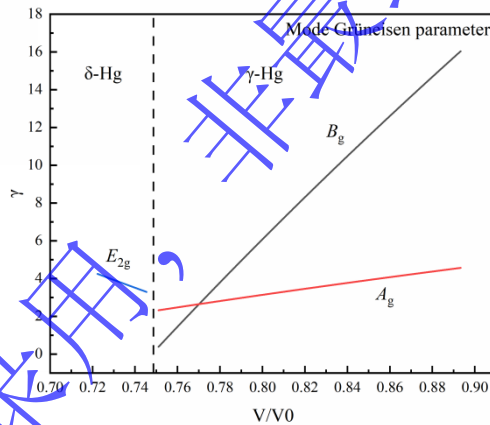


图 9 Hg 的格林艾森常数随体积的变化关系

Fig.9 Gruneisen parameter of Hg as a function of volume

对于各向异性材料, 不同声子模式的格林艾森参数存在显著差异, 这一现象与原子间化学键的振动特性密切相关—高压下晶格体积压缩会导致不同类型键的力学响应存在差异^[33]。相比于 γ -Hg 的 A_g 模, B_g 模在晶格压缩过程中呈现出格林艾森参数的快速下降趋势, 这表明该振动模式对应的声子-声子非简谐散射效应相对于 A_g 声子显著减弱。 δ -Hg 整体格林艾森参数随压力升高的趋势, 反映出 Hg 的晶格热膨胀系数随压力增加而减小, 且高压下原子排列趋于致密, 晶格结构的热稳定性显著提升。与其他金属^{[21], [24]}的研究结果相比, γ -Hg 在相对较低压力下的格林艾森参数数值异常的高, 且在高压压缩过程中呈现显著下降趋势, 这一行为与 Hg 在较低压力下的强各向异性压缩特性以及高压下向各向同性结构的转变密切相关。

3 结论

本研究基于实验室搭建的低波数高压共聚焦拉曼原位测试平台,结合金刚石对顶砧(DAC)技术、高压拉曼光谱表征与密度泛函理论(DFT)计算,系统研究了高压诱导下Hg的结构转变与晶格振动演化规律,成功填补了该材料长期存在的实验空白。

研究首次通过实验获取了高压条件下Hg的拉曼光谱实验数据,结合密度泛函理论(DFT)计算,确认了 γ -Hg相的 A_g 与 B_g 两种拉曼活性振动模式,以及 δ -Hg相的 E_{2g} 拉曼活性振动模式,明确了各振动模式的特征峰位及其压力依赖关系。实验结果显示,随着压力升高, γ -Hg相的 A_g 与 B_g 模式均呈现蓝移趋势,体现了高压下Hg晶格压缩引发原子间相互作用增强的声子硬化效应,且两种模式的峰强度演化存在显著差异,这与晶体极化率张量的各向异性变化密切相关。当压力超过41.7 GPa时,拉曼信号由双峰转变为单峰,与Hg从 γ 相到 δ 相的结构相变规律一致,证实了拉曼光谱对Hg高压结构转变的灵敏响应特性。

研究成功通过实验测得的数据计算出 γ -Hg相两种振动模式的格林艾森常数,揭示了 γ -Hg在高压下晶格热膨胀系数随压力增大而减小、结构热稳定性显著提升的热力学特性。Hg格林艾森参数的异常演化,与其强各向异性压缩特性及高压下逐渐趋于各向同性结构的转变密切相关。

本研究建立的低波数高压拉曼测试方案,有效解决了固态金属低波数拉曼信号检测的技术难题,为具有低波数振动特征的同类材料的高压晶格动力学研究提供了可靠技术支持。研究获取的高压下Hg的拉曼光谱数据、振动模式演化规律及热力学参数,不仅为深入阐释Hg的高压下原子间金属键的键合机制与晶格动力学行为提供了关键实验依据,也为完善Hg的温度-压力相图及相关理论模型奠定了重要基础。

实验中未观测到 γ -Hg相高频 A_g 振动模式,推测与样品晶体取向特性或垂直于ab面方向振动响应微弱相关,可作为未来研究中优化样品制备与测试条件的重点方向。后续可进一步拓展压力与温度研究范围,探究极端条件下Hg的晶格动力学行为及多场耦合效应,为全面揭示Hg的高压物理化学特性提供更完整的实验支撑。

参考文献

- [1] PYYKKÖ P. Relativistic effects in structural chemistry[J]. Chemical Reviews, 1988, 88(3): 563-594.
- [2] NORRBY L J. Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks?[J]. Journal of Chemical Education, 1991, 68(2): 110.
- [3] SINGH P P. Relativistic effects in mercury: atom, clusters, and bulk[J]. Physical Review B, 1994, 49(7): 4954-4958.
- [4] GASTON N, SCHWERTFEGGER P. From the van der Waals dimer to the solid state of mercury with relativistic ab initio and density functional theory[J]. Physical Review B, 2006, 74(2): 024105.
- [5] GASTON N, PAULUS B, ROSCISZEWSKI K, et al. Lattice structure of mercury: influence of electronic correlation[J]. Physical Review B, 2006, 74(9): 094102.
- [6] CALVO F, PAHL E, WORMIT M, et al. Evidence for low-temperature melting of mercury owing to relativity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(40): 10684-10687.
- [7] KLEMENT W, JAYARAMAN A, KENNEDY G C. Transformations in mercury at high pressures[J]. Physical Review, 1963, 131(1): 1-6.
- [8] SCHULTE O, HOLZAPFEL W B. Phase diagram for mercury up to 67 GPa and 500 K[J]. Physical Review B, 1993, 48(18): 14009-14012.
- [9] BARRETT C S. The structure of mercury at low temperatures[J]. Acta Crystallographica, 1957, 10(1): 58-60.
- [10] SCHULTE O, HOLZAPFEL W B. A new structure of mercury under pressure[J]. Physics Letters A, 1988, 131(1): 38-40.
- [11] TAKEMURA K, FUJIHISA H, NAKAMOTO Y, et al. Crystal structure of the high-pressure γ Phase of Mercury: A Novel Monoclinic Distortion of the Close-Packed Structure[J]. Journal of the Physical

- Society of Japan, 2007, 76(2): 023601.
- [12] TAKEMURA K, NAKANO S, OHISHI Y, et al. High-pressure structural study of solid mercury up to 200 GPa[J]. Materials Research Express, 2014, 2(1): 016502.
- [13] KITAMURA H. Equation of state for expanded fluid mercury: variational theory with many-body interaction[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(13): 134509.
- [14] MOZAFFARI F, ESLAMI H. Equation of state for mercury: revisited[J]. Physics and Chemistry of Liquids, 2013, 51(4): 517-523.
- [15] AYRINHAC S, GAUTHIER M, LE MARCHAND G, et al. Equation of state of liquid mercury to 520 K and 7 GPa from acoustic velocity measurements[J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(24): 244201.
- [16] BOTANA J, WANG X, HOU C, et al. Mercury under pressure acts as a transition metal: calculated from First Principles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(32): 9280-9283.
- [17] SANNA A, PELLEGRINI C, DEWHURST J K, et al. Why mercury is a superconductor[J]. Physical Review B, 2022, 106(18): 180501.
- [18] SCHULTE O, HOLZAPFEL W B. Effect of pressure on the atomic volume of Zn, Cd, and Hg up to 75 GPa[J]. Physical Review B, 1996, 53(2): 569-580.
- [19] 刘静仪, 陶雨, 范春梅, 吴彬彬, 雷力. hcp 金属的高压拉曼散射光谱研究[J]. 高压物理学报, 2022, 36(5): 051102.
LIU Jingyi, TAO Yu, FAN Chunmei, WU Binbin, LEI Li. High-pressure Raman spectroscopy of hcp metals[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2022, 36(5): 051102.
- [20] GONCHAROV A F. Raman spectroscopy at high pressures[J]. International Journal of Spectroscopy, 2012, 2012: 617528.
- [21] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P. Pressure shift of the zone-center TO mode of Zn[J]. Physical Review B, 2000, 62(8): 5508-5512.
- [22] PONOSOV Y S, BOLOTIN G A, THOMSEN C, et al. Raman scattering in osmium under pressure[J]. Physical Review B, 2005, 71(22): 220301.
- [23] SERRANO J, MANJÓN F J, ROMERO A H, et al. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO[J]. Physical Review B, 2002, 65(9): 092101.
- [24] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P, REFSON K. High-pressure vibrational studies of hcp Metals by Raman spectroscopy[J]. High Pressure Research, 2002, 22(2): 215-219.
- [25] CUSCÓ R, ALARCÓN-LLADÓ E, IBÁÑEZ J, et al. Temperature and pressure dependence of the lattice dynamics of wurtzite ZnO[J]. Physical Review B, 2007, 75(16): 165202.
- [26] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P. Lattice-dynamical studies of Ti in the hcp- and ω -phase by Raman scattering at high-pressure[J]. Physical Review B, 2006, 74(10): 104302.
- [27] KROUMOVA E, AROYO M I, PEREZ-MATO J M, et al. Bilbao crystallographic server: useful databases and tools for phase-transition studies[J]. Phase Transitions, 2003, 76(1-2): 155-170.
- [28] OLIJNYK H, NAKANO S, JEPHCOAT A P, et al. Unusual pressure response of the E_{2g} mode and elastic shear modulus C_{44} in hcp scandium[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18(48): 10971-10976.
- [29] OLIJNYK H. Unusual broadening and splitting of the $K \approx 0$ transverse-optical phonon in hcp Mg at high pressure[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999, 11(34): 6589-6594.
- [30] 戚磊, 雷力, 冯雷豪, 等. 铼的弹性剪切参数 C_{44} 对温度与压力响应的原位拉曼光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(12): 3764 - 3768. QI L, LEI L, FENG L H, et al. Response of elastic shear parameter C_{44} of rhenium to temperature and pressure: a Raman spectroscopy study [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(12): 3764-3768.

- [31] QI L, LEI L, FENG L H, et al. Response of elastic shear parameter C_{44} of rhenium to temperature and pressure: a Raman spectroscopy study [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(12): 3764–3768.
- [32] NOVOSELOV D, ANISIMOV V I, PONOSOV Y S. Phonon mode softening and elastic properties of hafnium under pressure[J]. Physical Review B, 2018, 97(18): 184108.
- [33] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P, REFSON K. On optical phonons and elasticity in the hcp transition metals Fe, Ru and Re at high pressure[J]. Europhysics Letters, 2001, 53(4): 504-510.
- [34] OLIJNYK H, GROSSHANS W A, JEPHCOAT A P. Lattice vibrations and electronic transitions in the rare-earth metals: praseodymium under pressure[J]. Physical Review Letters, 2004, 93(25): 255505.
- [35] LIU J Y, TAO Y, FAN C M, et al. High-pressure Raman study of osmium and rhenium up to 200 GPa and pressure dependent elastic shear modulus C_{44} [J]. Chinese Physics B, 2022, 31(3): 037801.
- [36] OLIJNYK H. High pressure Raman spectra of Gd, Lu and Y[J]. High Pressure Research, 1994, 13(1-3): 99-102.
- [37] GONCHAROV A F, CROWHURST J, ZAUG J M. Elastic and vibrational properties of cobalt to 120 GPa[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(11): 115502.
- [38] DUBROVINSKAIA N, DUBROVINSKY L, CARACAS R, et al. Diamond as a high pressure gauge up to 2.7 Mbar[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(25): 251903.
- [39] WOJDYR M. *Fityk*: a general-purpose peak fitting program[J]. Journal of Applied Crystallography, 2010, 43(5): 1126-1128.
- [40] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50.
- [41] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [42] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [43] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [44] PERDEW J P, RUZSINSZKY A, CSONKA G I, et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(13): 136406.
- [45] TOGO A. First-principles Phonon calculations with phonopy and phono3py[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2022, 92(1): 012001.
- [46] STACEY F D, HODGKINSON J H. Thermodynamics with the Grüneisen parameter: fundamentals and applications to high pressure physics and geophysics[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2019, 286: 42-68.

Lattice Dynamics of Mercury under High Pressure

LIU Peiyuan, ZHAO Bohao, WANG Lijuan, LIN Chuanlong, YANG Liuxiang,
GOU Huiyang

(Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research, Beijing 100193, China)

Abstract: Mercury is a metal with special physical and chemical properties. High pressure can significantly alter its crystal structures and interatomic interactions. However, vibration-related experimental data of mercury under high pressure have been scarce for a long time, which limits the in-depth understanding of its high-pressure phase transition mechanisms. To fill this research gap, this study systematically investigate the structural transformations and evolution of vibrational mode of mercury under high pressure. This was achieved by integrating low-wavenumber high-pressure confocal Raman spectroscopy, in-situ diamond anvil cell (DAC) techniques, and first-principles calculations. The study successfully detected the vibrational signals of two solid phases of mercury under high pressure for the first time, revealed the characteristics of pressure-dependent vibrational frequencies, and further calculated the relevant thermodynamic parameters of the two phases. The experimental data is highly consistent with the reported structural phase transitions of mercury, filling the long-standing experimental gap in this field and providing key experimental support for an in-depth understanding of the phase transition behaviors and related mechanisms of mercury under high pressure.

Keywords: mercury; high-pressure Raman spectroscopy; phase transition; vibrational properties; first-principles calculations

最新录用，

非最终出版稿