

高压物理学报

GAOYA WULI XUEBAO

1987 年 9 月创刊

2020 年虚拟主题专刊

· 高压地球科学 ·

目 次

钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼光谱	王一川
Re-H ₂ O 体系高温高压化学反应的拉曼证据	
..... 赵慧芳, 谭大勇, 姜 峰, 谢亚飞, 姜昌国, 罗兴丽, 肖万生	
自旋-轨道耦合型莫特绝缘体 Sr ₂ IrO ₄ 的高压拉曼光谱	尹 霞, 张建波, 丁 阳
CuS ₂ 的高压拉曼光谱和 X 射线衍射	
..... 姜 峰, 赵慧芳, 谢亚飞, 姜昌国, 谭大勇, 肖万生	
高温高压下花岗岩部分熔融时的电导率	王双杰, 易 丽, 王多君, 申珂玮, 韩珂楠
铁的自旋转变对菱镁矿热力学性质的影响	
..... 马超杰, 吴 潇, 马阳阳, 何开华, 姬广富	
快速压缩作用下橄榄石的结构稳定性	何亚丽, 王君龙, 邓力维, 王志飞, 刘秀茹
钙钛矿结构 ZrBeO ₃ 稳定性的第一性原理研究	温新竹, 彭玉颜, 刘明真
《高压物理学报》2020 年虚拟主题专刊名录	《高压物理学报》编辑部



官方网站: www.gywlxb.cn

官方邮箱: gaoya@caep.cn

联系电话: 0816-2490042



《高压物理学报》2020 年虚拟主题专刊名录

- ✧ 高压物性实验研究
- ✧ 高压物性的计算与模拟
- ✧ 高压地球科学
- ✧ 高压实验技术
- ✧ 高压下材料动态响应实验研究
- ✧ 高压下材料动态响应的计算与模拟
- ✧ 复合材料与结构的动态响应计算与模拟
- ✧ 高压科学应用——水下爆炸
- ✧ 高压科学应用——侵彻与防护
- ✧ 高压科学应用——气相爆炸

★ 获取地址：<http://www.gywlxb.cn/topics>

钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼光谱

王一川^{1,2}

(1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;

2. 北京大学地球与空间科学学院造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 为了研究 Al^{3+} - Fe^{3+} 离子替代对固溶体结构的影响, 进行了钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼光谱研究。结果表明: 钙铝榴石、钙铁榴石端元分别观测到 20 和 19 个拉曼峰, 多数峰位随成分呈连续、线性变化, 光谱中未发现双模式振动; 中频峰峰位变化较大, 可能与结构联动或耦合振动有关; 由于结构对称性降低, 振动光谱中发现了额外峰; 拉曼峰宽化现象与有序度降低及结构的畸变有关。通过单参数的 Margules 方程拟合半峰宽, 预测了固溶体的混合焓特征。

关键词: 钙铝榴石-钙铁榴石; 拉曼光谱; 弯曲振动; 额外峰; 混合焓

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

石榴子石的分子式为 $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\phi_{12}$, X、Y、Z 分别表示十二面体、八面体和四面体位置, ϕ 表示阴离子位。通常来说, X 和 Y 位分别被 2 价阳离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+}) 和 3 价阳离子 (Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+}) 占据; Z 位被 Si^{4+} 占据, ϕ 表示的阴离子位被 O^{2-} 、 OH^- 和 F^- 占据^[1]。由于十二面体和八面体位置可广泛发生离子替代, 因此天然石榴子石往往以复杂的固溶体形式存在。离子替代会改变石榴子石结构, 进而影响体弹模量^[2-4]、微量元素分配^[5-6]、宏观热力学性质^[7-11] 等物理及化学性质。

振动光谱可以用于固溶体结构研究, 如键长、键角、离子有序度和晶格畸变等^[12-15]。前人研究主要侧重 2 价阳离子替代^[12, 14, 16], 其中, 由于 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的离子半径差较大, 镁铝榴石-钙铝榴石 (Pyr-Gro) 固溶体被重点关注^[12-14]。研究表明, 较大的离子半径差使得低频峰位发生明显偏移, 随成分变化线性程度差, 亦可产生双模式振动^[17]。

现阶段针对 3 价阳离子替代的研究较少。考虑到八面体位置上 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的质量和半径 (0.654 和 0.535 Å^[18]) 均有较大差别, 钙铝榴石-钙铁榴石 (Gro-And) 固溶体的混合行为值得关注。已有的 X 射线衍射研究表明, Gro-And 固溶体晶胞大小并非理想变化, 且在近钙铝榴石端元处有负超额体积^[19-20]。McAloon 等^[15] 和 Boffa Ballaran 等^[19] 的红外 (IR) 光谱研究结果表明, 多数固溶体样品峰位随成分呈线性变化, 低频峰位线性较差。 Fe^{3+} 平动峰强度大于 Al^{3+} , 同时观测到大离子半径差造成双模式振动。目前, Gro-And 固溶体的拉曼 (Raman) 光谱研究仍然缺乏。

本研究首先合成 10 组不同成分的 Gro-And 固溶体样品 (3 GPa, 1 100~1 200 °C), 通过 Raman 光谱分析 Al^{3+} - Fe^{3+} 替代对结构的影响; 然后讨论高、中、低频峰变化特点及其与结构的关系, 并解释额外峰和峰宽化现象的产生原因; 最后通过建立半峰宽与热力学性质的关系, 预测 Gro-And 固溶体混合焓特征。

1 实验方法

钙铝榴石-钙铁榴石固溶体 ($\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $0 \leq x \leq 1.0$) 合成实验在北京大学高温高压实验室的六面顶压机^[21] 中完成, 合成压力为 3 GPa, 合成温度为 1 200 °C, 合成时间为 24~28 h。实验细节参考文献 [20]。实验所有样品均产出石榴子石相和熔体相。电子探针数据结果显示, 石榴子石成分均匀, 3 价铁比例 ($\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$) 大于 95%, 样品描述参考文献 [20]。

* 收稿日期: 2020-02-20; 修回日期: 2020-03-08

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB18000000)

作者简介: 王一川 (1991—), 男, 博士研究生, 主要从事矿物结构研究. E-mail: wangyc@pku.edu.cn

常温常压下非偏正拉曼光谱测试在北京大学地球与空间科学学院完成, 测试仪器为雷尼绍公司 In Via Reflex 激光显微拉曼光谱仪, 波数采集范围为 $100 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 。实验使用 $50 \times$ 长焦距物镜, 激光波长 532 nm , 发射功率 50 mW 。仪器光斑直径约 $1\text{ }\mu\text{m}$, 光谱分辨率 1 cm^{-1} , 使用硅片校准精确度。由于含 Fe 石榴子石具有高热传导率, 钙铝榴石端元又有荧光效应, 因此, 整个固溶体系列拉曼光谱采集的激光强度无法统一。每个实验样品记录 10 组以上光谱数据, 采集于随机的矿物颗粒(本研究中的 Raman 峰位均为多组光谱拟合平均值)。收集到的光谱被分隔出多个区域, 分别扣除光滑基线, 通过 Peakfit v4.12 软件进行数据拟合。采用 Gauss + Lorentz 峰形拟合 Raman 峰位和半峰宽, 在拟合钙铝榴石、钙铁榴石的 Raman 峰^[14, 17, 22]的同时, 也拟合“额外峰”以获得更加精确的数据。

2 实验结果

石榴子石空间群为 $Ia\bar{3}d$, 由四面体、八面体和十二面体构成。四面体和八面体通过角相连组成石榴子石的基本框架。四面体与十二面体由 2 个共享边和 4 个共享角相连, 八面体与周围十二面体由 6 个共享边相连。群论分析结果表明, 石榴子石结构共产生 25 个具有活性的拉曼峰^[23]

$$\Gamma = 3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g} \quad (1)$$

由于 3 价阳离子振动极化率不变, 可以预测, 离子振动不会产生活性拉曼峰。本研究采用 Hofmeister 等^[17] 和 Kolesov 等^[14] 对石榴子石 Raman 光谱振动峰的指认方式: 高频区域由硅氧四面体 (SiO_4) 中 Si-O 伸缩振动产生, 即 $(\text{Si-O})_{\text{str}}$; 中频区域由 SiO_4 中 Si-O 弯曲振动产生, 即 $(\text{Si-O})_{\text{bend}}$; 低频区域由晶格振动(也称外振动)产生, 包括 SiO_4 整体转动 ($\text{R}(\text{SiO}_4)$)、平动 ($\text{T}(\text{SiO}_4)$) 和 2 价阳离子平动 (Ca^{2+} ; $\text{T}(\text{Ca})$)。

图 1 显示了不同成分石榴子石的非偏正拉曼峰。拟合结果表明, 钙铝榴石、钙铁榴石端元的 Raman 峰位与文献^[14, 17, 22] 中较为一致。由于峰位重叠及强度较低, 群论预测的 25 个 Raman 峰未

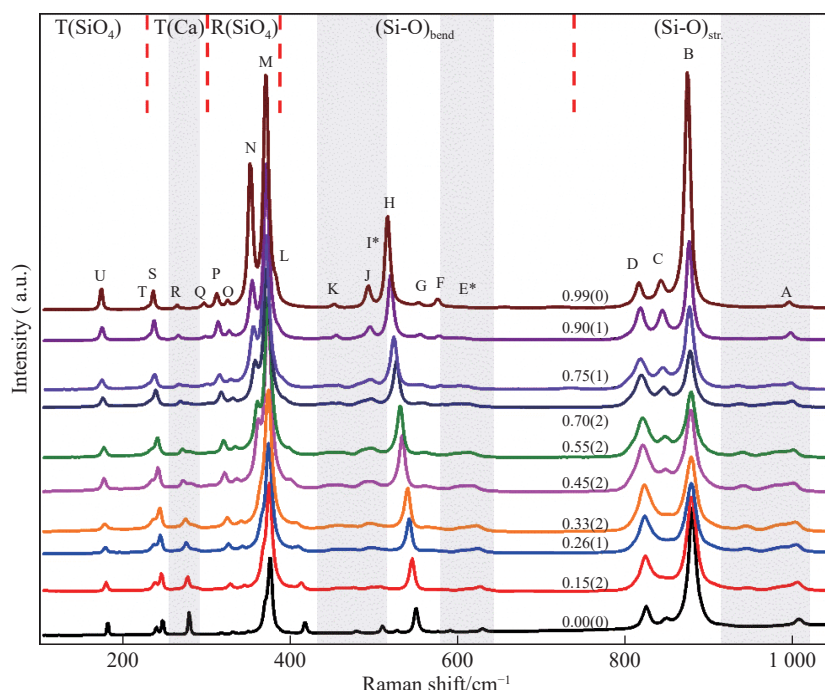


图 1 钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼光谱(光谱分为 5 个区域^[14, 17], 数字表示钙铁榴石含量, 标注星号的峰未在钙铁榴石端元中发现, 灰色区域为额外峰出现位置)

Fig. 1 Raman spectra of grossular-andradite solid solutions (The spectra are divided into 5 regions^[14, 17]. The number represents the mole fraction of andradite component. The peaks with asterisk can't be observed for andradite end-member. Grey areas mark the zones where extra peaks are observed.)

能全部观察到。对于钙铝榴石端元, 共观测到 20 个 Raman 峰: P904(前人研究^[17]中峰位为 904 cm^{-1} 的 Raman 峰)与 P577 强度过弱, 无法准确拟合; P852 与 C 峰(848 cm^{-1})峰位重叠; P178 与 U 峰(182 cm^{-1})重叠; P383 与 M 强峰(376 cm^{-1})接近, 在本次研究中未被观察到。对于钙铁榴石端元, 共观测到 19 个 Raman 峰, 其他 6 组峰包括: P874 与 B 峰(874 cm^{-1})重叠, P843 与 C 峰(842 cm^{-1})重叠, P494 与 J 峰(493 cm^{-1})重叠, P370 与 M 峰(371 cm^{-1})重叠, P174 与 U 峰(174 cm^{-1})重叠, P593 峰强较弱。

石榴子石固溶体 Raman 峰位与成分变化关系如图 2 所示。随着 Fe^{3+} 含量 X_{Fe} 的增加, 所有峰位向低波数偏移。多数峰呈近线性变化, C、G 和 J 峰的线性程度较差。其中, C 峰位于 B 和 D 强峰之间, 拟合过程中存在较大的不确定性。G 和 J 峰的非线性变化可能与离子替代及耦合振动相关。多数峰在整个固溶体系列中可追踪, E、G 和 I 峰在系列中出现不连续。E 和 G 峰分别在钙铁榴石和钙铝榴石端元处消失, I 峰只出现在近钙铝榴石端元处, 消失于 15% And(钙铁榴石成分为 15% 的样品)。I 峰不连续可能受到额外峰的干扰(中间组分), 与强 H 峰的影响(钙铁榴石端元)有关。

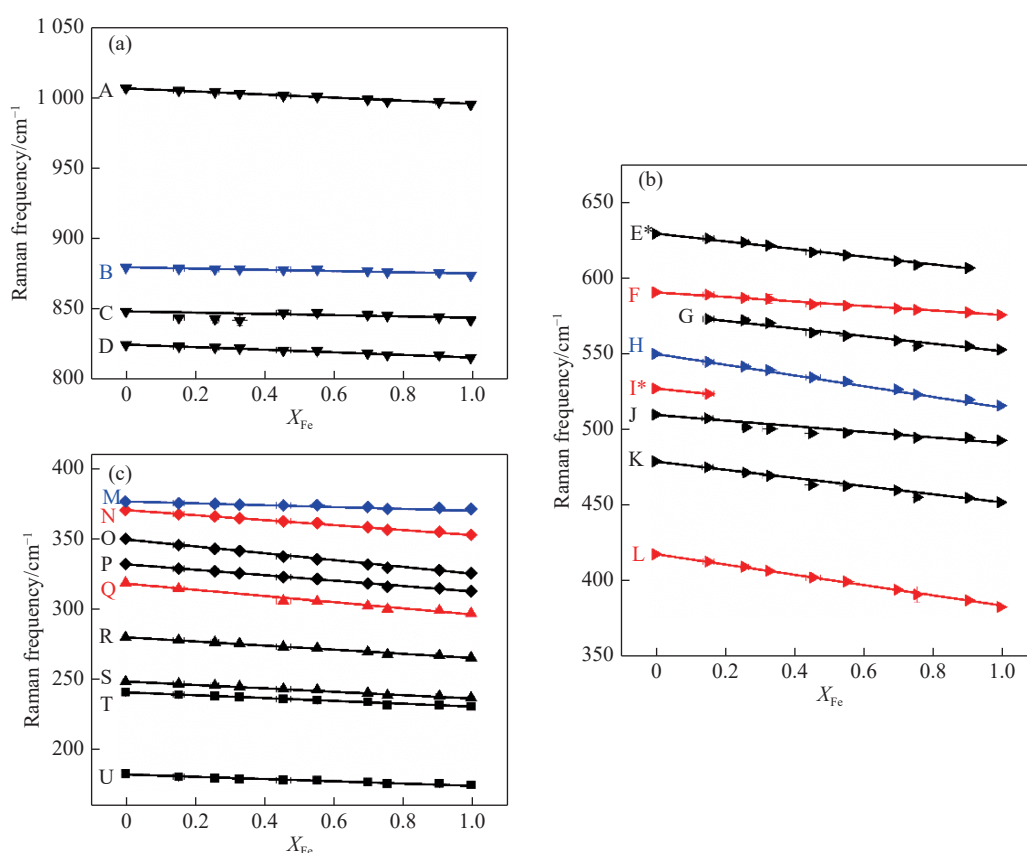


图 2 钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼峰频率-成分变化关系: (a)高频振动模式 $(\text{Si-O})_{\text{str.}}$, (b)中频振动模式 $(\text{Si-O})_{\text{bend.}}$, (c)低频(晶格)振动模式(部分振动模式在固溶体系列中表现不连续性。倒三角为 $(\text{Si-O})_{\text{str.}}$, 右三角为 $(\text{Si-O})_{\text{bend.}}$, 菱形为 $\text{R}(\text{SiO}_4)$, 正三角为 $\text{T}(\text{Ca})$, 正方形为 $\text{T}(\text{SiO}_4)$ 。黑色表示 T_{2g} , 红色表示 E_g , 蓝色表示 A_{1g} 。所有峰均采用最小二乘法拟合。 y 轴采用相同比例尺, 以便对比不同振动模式受离子替代的影响程度。)

Fig. 2 Raman frequencies of grossular-andradite solid solution as a function of composition: (a) high frequency $(\text{Si-O})_{\text{str.}}$ modes, (b) medium frequency $(\text{Si-O})_{\text{bend.}}$ modes, (c) low frequency lattice modes. (Several modes show discontinuity along solid solutions.

Symbols: downward pointing triangle = $(\text{Si-O})_{\text{str.}}$, rightward pointing triangle = $(\text{Si-O})_{\text{bend.}}$, diamonds = $\text{R}(\text{SiO}_4)$, upward pointing triangles = $\text{T}(\text{Ca})$, squares = $\text{T}(\text{SiO}_4)$. Colors: black = T_{2g} , red = E_g , blue = A_{1g} . A linear regression by least-squares analyses was applied to all the peak frequencies. Note that the y axes have the same scales and the steepness of the slopes can be compared between the three plots.)

所有峰位与成分的关系均使用最小二乘法拟合(结果见表 1), 斜率表示 Al^{3+} - Fe^{3+} 替代的影响程度。 $(\text{Si-O})_{\text{str.}}$ 的变化率为 $-7.28\text{ cm}^{-1}/\text{mol}\%$, 表明 Fe^{3+} - Al^{3+} 替代对 Si-O 伸缩振动的影响较小。低频峰受到

的影响更大: $T(\text{SiO}_4)$ 的变化率为 $-9.13 \text{ cm}^{-1}/\text{mol}\%$; $T(\text{Ca})$ 的变化率为 $-16.33 \text{ cm}^{-1}/\text{mol}\%$; $R(\text{SiO}_4)$ 的变化率为 $-17.08 \text{ cm}^{-1}/\text{mol}\%$; $(\text{Si-O})_{\text{bend}}$ 变化率最大, 为 $-25.52 \text{ cm}^{-1}/\text{mol}\%$ 。

表 1 钙铝榴石-钙铁榴石固溶体拉曼频率的最小二乘法拟合结果

Table 1 Linear regression results of Raman frequencies of Gro-And solid solution versus composition

Peak No.	ν_0/cm^{-1}	Slope/ $(\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\%)$	Error	Assign	AVG/ $(\text{cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1})$	R^2
A	1007	-10.96	0.42	$(\text{Si-O})_{\text{str.}}$	-34.67	0.99
B	880	-4.44	0.35			0.95
C	848	-4.49	0.89			0.73
D	825	-9.22	0.51			0.97
E	629	-25.49	0.85	$(\text{Si-O})_{\text{bend}}$	-121.52	0.99
F	591	-14.95	0.22			1.00
G		-25.11	2.12			0.95
H	550	-35.54	0.40			1.00
I	527	-23.42				
J	510	-18.60	0.79			0.98
K	479	-27.02	0.41			1.00
L	418	-34.02	0.26			1.00
M	376	-6.64	0.77	$R(\text{SiO}_4)$	-81.33	0.89
N	370	-17.81	0.47			0.99
O	350	-24.42	0.48			1.00
P	332	-19.43	0.30			1.00
Q	318	-22.07	0.99	$T(\text{Ca})$	-77.76	0.99
R	279	-14.72	0.25			1.00
S	248	-12.20	0.55			0.98
T	240	-10.14	0.17	$T(\text{SiO}_4)$	-43.48	1.00
U	182	-8.13	0.54			0.96

Note: (1) The Raman modes of Gro and And are assigned according to Kolesov, *et al*^[14].

(2) AVG: average value of slopes in each assignment. Unit cell parameters of grossular and andradite are 11.84 Å and 12.05 Å respectively according to our single crystal XRD data.

图 3 显示了不同 Raman 峰半峰宽(FWHM)与成分的关系。所有 Raman 峰均在中间组分表现出宽化现象。此外, 光谱中观察到不属于石榴子石的额外峰, 峰形差且明显较宽, 主要集中于 4 个区域(图 1 中灰色区域): R 峰右侧, K、J、E、A 峰左侧和 940 cm^{-1} 处的新峰。根据额外峰的特点, 940 cm^{-1} 处的新峰可能为低频强峰的倍频峰或和频峰, 如钙铝榴石 H 峰(550 cm^{-1})与 M 峰(376 cm^{-1})以及 926 cm^{-1} 和频峰, 其余峰可能与结构对称性降低有关。

3 讨 论

3.1 Al^{3+} - Fe^{3+} 离子替代对峰频率的影响

振动频率与键长、离子质量、离子键类型相关, 而固溶体系列中键强受键长控制^[15]。如图 2 所示, 与 Al^{3+} 相比, 由于 Fe^{3+} 的质量和半径更大, 在八面体中当 Fe^{3+} 替代了 Al^{3+} , 高、中、低频峰向低波数方向偏移。

高频区的 $(\text{Si-O})_{\text{str.}}$ 不受其他振动干扰, 被用于表征四面体畸变程度^[12]。Gro-And 固溶体高频峰偏移小且线性程度较好, 与 Si-O 键长变化特征对应^[20]。

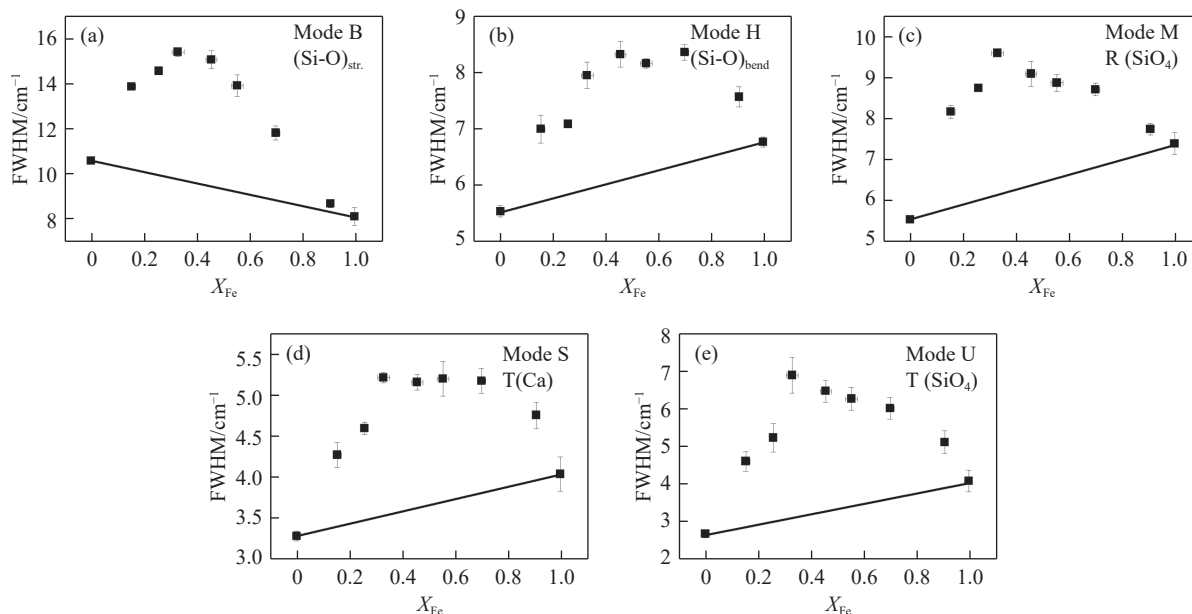


图 3 钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的半峰宽-成分变化, 5 个拉曼峰分别归属于^[14]: (a) Si-O 伸缩振动, (b) Si-O 弯曲振动, (c) SiO₄ 转动, (d) Ca 平动, (e) SiO₄ 平动

Fig. 3 Peak widths of selected Raman modes change with composition along grossular-andradite solid solution. The vibrations these peaks can be assigned to Kolesov, *et al.*^[14] are: Si-O stretching (a), Si-O bending (b), SiO₄ rotation (c), Ca translation (d) and SiO₄ translation (e)

低频区的 T(Ca²⁺) 随成分变化的线性程度较好, 与 McAloon 等^[15] 的 IR 研究结果一致。根据 Wang 等^[20] 的研究结果, Gro-And 固溶体中的 Ca-O 键长在 30%~40%And 处出现负偏差, 该现象在振动光谱中没有明显表现。Hofmeister 等^[17] 的研究表明, T(Ca) 与 X-O 键长的关系并不大, 主要与 X²⁺ 离子质量相关。此外, 低频区易发生耦合振动, 也难以准确表现某单一振动的特点^[14, 24-25]。

中频区 (Si-O)_{bend} 受 Al³⁺-Fe³⁺ 替代影响最大。该现象与其他石榴子石固溶体相差较多^[12-14, 17], 亦与 Gro-And 固溶体较小的 Si-O 键长、O-Si-O 夹角变化不符^[20]。本研究中, (Si-O)_{str} 变化率为 34.67 cm⁻¹/Å, (Si-O)_{bend} 变化率为 121.52 cm⁻¹/Å, 分别对应镁铝榴石-钙铝榴石 (Pyr-Gro) 固溶体的变化率为 130 cm⁻¹/Å 和 63 cm⁻¹/Å^[13]。已有研究^[13, 17] 多将 (Si-O)_{bend} 更大的变化率归结为弯曲振动较小的力常数, 该解释与本研究 $\Delta\nu_{(\text{Si-O})\text{bend}} > \Delta\nu_{(\text{Si-O})\text{str}}$ 现象不符。

石榴子石结构紧密, 四面体与八面体角相连, Al³⁺-Fe³⁺ 替代会影响四面体并产生畸变^[9, 20, 26-27]。Gro-And 及 Alm-Ski (铁铁榴石, Fe²⁺₃Fe³⁺₂Si₃O₁₂) 固溶体 Raman、IR 中频峰均发生较明显的偏移^[19]。对于 Gro-And 固溶体, Fe³⁺ 替代 Al³⁺ 并不仅仅使晶格膨胀, 也会造成四面体转角 α 显著增加 (Alm-Ski 固溶体四面体转角亦有较大变化^[27])。J 和 K 峰在 30%~50%And 处的负偏差可能与四面体转角 α 非线性变化对应。

中频峰较大变化率也可能是耦合振动的结果。Hofmeister 等^[17] 研究结果表明, 中频峰频率主要与阳离子质量相关。Fe 的相对原子质量为 Al 的两倍, 离子替代会对 Raman 峰产生明显影响。虽然群论预测认为 3 价阳离子不产生 Raman 活性峰, 但群论预测未考虑耦合振动的影响^[17]。Kolesov 等^[14] 和 Pascale 等^[24-25] 的研究结果表明, 除高频区域外, Raman 和 IR 峰均包含多种振动参与。Al-O 键与 Si-O 键的强度相当, T(Al) 在 IR 光谱中已经影响到中频区, 出现在 423 和 472 cm⁻¹^[15]。因此, Al³⁺ 通过耦合振动的方式影响 Raman 光谱中频区也是原因之一。

如图 3 所示, 本研究中的 5 个振动峰均出现了峰宽化现象。中间组分峰宽化现象较为常见, 可能与离子无序度增加、晶格畸变相关^[12, 17], 也可能由折合质量及力常数改变导致^[28]。

在其他石榴子石固溶体的振动光谱中也发现类似的额外峰现象^[13, 17, 29]。离子替代会造成有序度降低, 引起晶格畸变^[20], 结构对称性降低, 使振动光谱更复杂^[29]。有研究认为, 离子替代可能使石榴子石

空间群降为 $I2_13$ 或 $Im\bar{3}m$ ^[17,30], 矽卡岩矿床中 Gro-And 固溶体异常消光现象说明确实发生了对称性降低^[31-33]。具有异常消光特点的石榴子石成分在 30%~70% 之间, 与结构畸变较一致^[20]。IR 光谱研究中未观察到类似额外峰, 可能与 IR 光谱对有序度不敏感有关^[15], 亦可能因为天然石榴子石的离子更加无序^[17]。

3.2 热力学混合性质

晶格畸变、离子有序度变化是造成 IR、Raman 峰宽化的重要原因, 峰宽化程度可以反映结构中的应力大小, 预测混合焓的弹性能贡献^[12,19]。Boffa Ballaran 等^[12] 通过研究 Pyr-Gro 固溶体 IR 光谱, 利用峰宽参数预测热力学混合性质, 并提出经验公式。本研究尝试使用 Raman 光谱半峰宽 (FWHM) 预测 Gro-And 固溶体的热力学混合性质。

Al^{3+} - Fe^{3+} 离子替换对中频区域峰位影响最大, 且 Pascale 等^[24-25] 的研究表明中频区可同时受到 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子振动的影响, 为此建立中频 H 峰半峰宽与混合焓的关系。由于 H 峰的超额半峰宽 Δh^{ex} 分布较为对称, 选用单参数 Margule 方程描述 Δh^{ex} 和 ΔH^{ex} 的变化

$$\Delta h^{ex} = X_{Gro} X_{And} W_1 \quad (2)$$

$$\Delta H^{ex} = X_{Gro} X_{And} W_2 \quad (3)$$

式中: Δh^{ex} 表示 Gro-And 固溶体的超额半峰宽; ΔH^{ex} 表示超额混合焓; X_{Gro} 和 X_{And} 分别表示钙铝榴石和钙铁榴石的摩尔分数, $X_{Gro} + X_{And} = 1$; W_1 、 W_2 为 Margules 参数。 ΔH^{ex} 与 Δh^{ex} 的比例

$$\frac{\Delta H^{ex}}{\Delta h^{ex}} = \frac{X_{Gro} X_{And} W_2}{X_{Gro} X_{And} W_1} = \frac{W_2}{W_1} = C_1 \quad (4)$$

结果表明, ΔH^{ex} 和 Δh^{ex} 的比为常数 C_1 。通过式(2)拟合 H 峰的半峰宽, 可得 $W_1 = (22.13 \pm 1.84) \text{ cm}^{-1}$, 拟合曲线如图 4 所示。根据 Becker 等^[34] 的计算结果, 50%And 处的超额混合焓为 0.75 kJ/mol, 对应 $W_2 = 3 \text{ kJ/mol}$, $C_1 = 0.14$ 。Gro-And 固溶体的预测混合焓 (ΔH_{FWHM}^{ex}) 如图 4 所示。

Pyr-Gro 固溶体的 Raman 光谱^[13] 和测热混合焓^[10] 被用于验证该方法的准确性。根据 Pascale 等^[24-25] 的研究结果, 受到 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子共同影响的 L 峰^[13] 可用于混合焓预测。考虑到 L 峰的 Δh^{ex} 非对称性特点, 采用双参数 Margules 方程描述 Δh^{ex} 和 ΔH^{ex}

$$\Delta h^{ex} = X_{Gro} X_{And} (X_{Gro} W_3 + X_{And} W_4) \quad (5)$$

$$\Delta H^{ex} = X_{Gro} X_{And} (X_{Gro} W_5 + X_{And} W_6) \quad (6)$$

Δh^{ex} 的拟合曲线及相关参数 (W_3 和 W_4) 见图 5。 ΔH^{ex} 与 Δh^{ex} 的比值

$$\frac{\Delta H^{ex}}{\Delta h^{ex}} = \frac{W_5 - W_6}{W_3 - W_4} + \frac{W_6 - \frac{W_4(W_5 - W_6)}{W_3 - W_4}}{(W_3 - W_4) X_{Gro} + W_4} \quad (7)$$

由于回归值 W_3 和 W_4 较为接近 (图 5), 与 W_4 相比, $(W_3 - W_4) X_{Gro}$ 可以忽略。因此, ΔH^{ex} 与 Δh^{ex} 的比值近似为

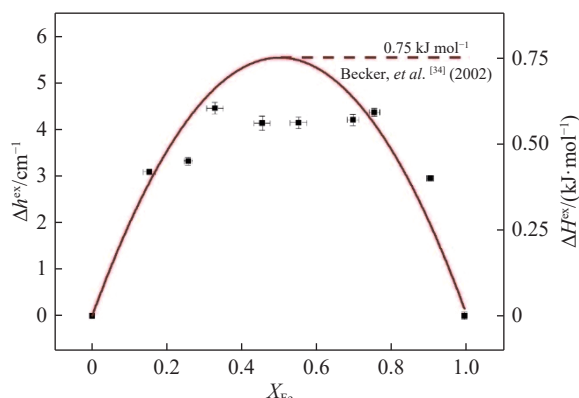


图 4 钙铝榴石-钙铁榴石固溶体 H 峰的超额半峰宽 (Δh^{ex}) 和预测混合焓 (ΔH^{ex}) 拟合曲线

Fig. 4 Fitting curve of Δh^{ex} of peak H and the predicted ΔH^{ex} for grossular-andradite solid solution

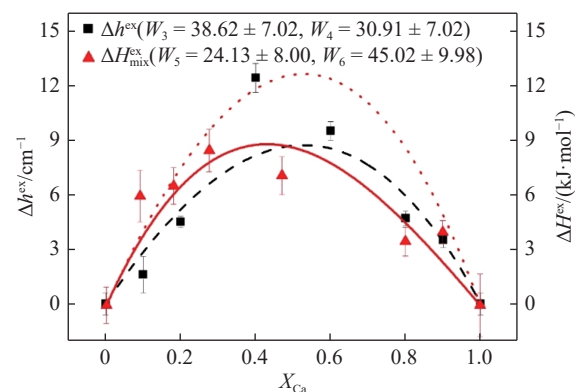


图 5 镁铝榴石-钙铝榴石固溶体的超额半峰宽 (Δh^{ex}) 拟合曲线 (黑色虚线为 Du 等^[13] 的 L 峰数据, 红色点线为预测超额混合焓 (ΔH_{FWHM}^{ex}) 曲线, 红色实线为超额混合焓测热数据 (ΔH_{Cal}^{ex}) 拟合曲线^[10])

Fig. 5 Fitting curve of Δh^{ex} for pyrope-grossular solid solution (Black dashed line: peak L of Du, et al.^[13] Red dotted line: the predicted excess enthalpy of mixing curve. Red solid line: the fitting curve for calorimetric excess enthalpy of mixing data from Newton, et al.^[10])

$$\frac{\Delta H^{\text{ex}}}{\Delta h^{\text{ex}}} \approx \frac{W_6}{W_4} = C_2 \quad (8)$$

通过式(6)拟合 $\Delta H_{\text{Cal}}^{\text{ex}}$ [10], 得到 W_5 和 W_6 (图 5), 同时 $C_2 = 1.46$ 、 $\Delta H_{\text{FWHM}}^{\text{ex}} = \Delta h^{\text{ex}} \times C_2$ 。 $\Delta H_{\text{FWHM}}^{\text{ex}}$ 与 $\Delta H_{\text{Cal}}^{\text{ex}}$ 的对比如图 5 所示, 误差可能来自于 $(W_3 - W_4)X_{\text{Gro}}$ 的近似处理, 或有限数据点拟合。

4 结 论

在钙铝榴石、钙铁榴石端元的拉曼光谱实验中分别观测到 20 和 19 个拉曼峰, 由于峰位重叠和峰强较弱, 部分峰未观测到。多数峰位随成分线性、连续变化, 中频区峰位变化较大且线性程度差, 可能因为: (1) Al^{3+} - Fe^{3+} 替代造成四面体转角增加, 对 Si-O 弯曲振动产生影响; (2) Al^{3+} 通过耦合振动的方式影响中频峰。额外峰的出现与和(倍)频峰及结构对称性降低有关。由于有序度降低及局部晶格扭曲, 中间组分出现峰宽化现象。采用峰宽程度表征混合焓中的弹性能贡献, 使用半峰宽预测了固溶体的混合焓特征。

感谢北京大学地球与空间科学学院丁竑瑞在拉曼光谱测试中提供的帮助, 感谢北京大学地球与空间科学学院刘曦老师、孙楠老师和李慧娟的重要帮助。

参考文献:

- [1] GREW E S, LOCOCK A J, MILLS S J, et al. Nomenclature of the garnet supergroup [J]. *American Mineralogist*, 2013, 98(4): 785–810.
- [2] HAZEN R M, DOWNS R T, CONRAD P G, et al. Comparative compressibilities of majorite-type garnets [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1994, 21(5): 344–349.
- [3] CONRAD P G, ZHA C S, MAO H K, et al. The high-pressure, single-crystal elasticity of pyrope, grossular, and andradite [J]. *American Mineralogist*, 1999, 84(3): 374–383.
- [4] DU W, CLARK S M, WALKER D. Thermo-compression of pyrope-grossular garnet solid solutions: non-linear compositional dependence [J]. *American Mineralogist*, 2015, 100(1): 215–222.
- [5] BLUNDY J, WOOD B. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli [J]. *Nature*, 1994, 372(6505): 452–454.
- [6] SUN C G, LIANG Y. The importance of crystal chemistry on REE partitioning between mantle minerals (garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine) and basaltic melts [J]. *Chemical Geology*, 2013, 358: 23–36.
- [7] GANGULY J, CHENG W J, O'NEILL H S C. Syntheses, volume, and structural changes of garnets in the pyrope-grossular join: implications for stability and mixing properties [J]. *American Mineralogist*, 1993, 78(5/6): 583–593.
- [8] GEIGER C A. Silicate garnet: a micro to macroscopic (re)view [J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(2/3): 360–372.
- [9] GEIGER C A, FEENSTRA A. Molar volumes of mixing of almandine-pyrope and almandine-spessartine garnets and the crystal chemistry and thermodynamic-mixing properties of the aluminosilicate garnets [J]. *American Mineralogist*, 1997, 82(5/6): 571–581.
- [10] NEWTON R C, CHARLU T V, KLEPPA O J. Thermochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(3): 369–377.
- [11] UNGARETTI L, LEONA M, MERLI M, et al. Non-ideal solid-solution in garnet: crystal-structure evidence and modelling [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1995, 7(6): 1299–1312.
- [12] BOFFA BALLARAN T, CARPENTER M A, GEIGER C A, et al. Local structural heterogeneity in garnet solid solutions [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1999, 26(7): 554–569.
- [13] DU W, HAN B F, CLARK S M, et al. Raman spectroscopic study of synthetic pyrope-grossular garnets: structural implications [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2018, 45(2): 197–209.
- [14] KOLESOV B A, GEIGER C A. Raman spectra of silicate garnets [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1998, 25(2): 142–151.

- [15] MCALOON B P, HOFMEISTER A M. Single-crystal IR spectroscopy of grossular-andradite garnets [J]. *American Mineralogist*, 1995, 80(11/12): 1145–1156.
- [16] HOFMEISTER A M, FAGAN T J, CAMPBELL K M, et al. Single-crystal IR spectroscopy of pyrope-almandine garnets with minor amounts of Mn and Ca [J]. *American Mineralogist*, 1996, 81(3/4): 418–428.
- [17] HOFMEISTER A M, CHOPELAS A. Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1991, 17(6): 503–526.
- [18] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751–767.
- [19] BOFFA BALLARAN T, WOODLAND A B. Local structure of ferric iron-bearing garnets deduced by IR-spectroscopy [J]. *Chemical Geology*, 2006, 225(3/4): 360–372.
- [20] WANG Y C, SUN Q, DUAN D F, et al. The study of crystal structure on grossular-andradite solid solution [J]. *Minerals*, 2019, 9(11): 691.
- [21] LIU X, CHEN J L, TANG J J, et al. A large volume cubic press with a pressure-generating capability up to about 10 GPa [J]. *High Pressure Research*, 2012, 32(2): 239–254.
- [22] GILLET P, FIQUET G, MALEZIEUX J M, et al. High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of end-member garnets: pyrope, grossular and andradite [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1992, 4(4): 651–664.
- [23] MOORE R K, WHITE W B, LONG T V. Vibrational spectra of the common silicates: I. the garnets [J]. *American Mineralogist*, 1971, 56(1/2): 54–71.
- [24] PASCALE F, CATTI M, DAMIN A, et al. Vibration frequencies of $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ andradite: an *ab initio* study with the CRYSTAL code [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(39): 18522–18527.
- [25] PASCALE F, ZICOVICH-WILSON C M, ORLANDO R, et al. Vibration frequencies of $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ pyrope: an *ab initio* study with the CRYSTAL code [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(13): 6446–6152.
- [26] BORN L, ZEMANN J. Abstandsberechnungen und gitterenergetische Berechnungen an Granaten [J]. *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, 1964, 10(1): 2–23.
- [27] WOODLAND A B, ROSS II C R. A crystallographic and mössbauer spectroscopy study of $\text{Fe}_3^{2+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, (Almandine-"Skiagite") and $\text{Ca}_3\text{Fe}_3^{2+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Andradite-"Skiagite") garnet solid solutions [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1994, 21(3): 117–132.
- [28] ZIMAN J M. Models of disorder: the theoretical physics of homogeneously disordered systems [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1979.
- [29] DE LA PIERRE M, NOEL Y, MUSTAPHA S, et al. The infrared vibrational spectrum of andradite-grossular solid solutions: a quantum mechanical simulation [J]. *American Mineralogist*, 2013, 98(5/6): 966–976.
- [30] DEMPSEY M J. Evidence for structural changes in garnet caused by calcium substitution [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1980, 71(3): 281–282.
- [31] FEI X H, ZHANG Z C, CHENG Z G, et al. Factors controlling the crystal morphology and chemistry of garnet in skarn deposits: a case study from the Cuihongshan polymetallic deposit, Lesser Xing'an Range, NE China [J]. *American Mineralogist*, 2019, 104(10): 1455–1468.
- [32] GASPAR M, KNAACK C, MEINERT L D, et al. REE in skarn systems: a LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(1): 185–205.
- [33] XU J, CIOBANU C L, COOK N J, et al. Skarn formation and trace elements in garnet and associated minerals from Zhibula copper deposit, Gangdese Belt, southern Tibet [J]. *Lithos*, 2016, 262: 213–231.
- [34] BECKER U, POLLOK K. Molecular simulations of interfacial and thermodynamic mixing properties of grossular-andradite garnets [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2002, 29(1): 52–64.

Raman Scattering of Grossular-Andradite Solid Solution

WANG Yichuan^{1,2}

(1. *School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;*

2. *Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract: The effects of Al^{3+} - Fe^{3+} substitution on 10 synthesized garnet samples along the grossular-andradite binary were investigated using Raman spectroscopy. Twenty and nineteen peaks were observed in non-polarized Raman spectra for grossular and andradite end-members, respectively. The frequencies of most peaks were changed almost linearly with the composition. Two-mode behavior was not observed in this study. Differing from previous reports on other garnet solid solutions, the medium frequency modes, which are assigned to internal bending vibrations, have the largest average rate of change with the composition, which may be related to structural connectivity and coupled vibrations. Due to the reduction of symmetry, extra peaks appear in the Raman spectra of garnets with intermediate compositions. Peak broadening in intermediate compositions was also observed, which is related to disordering and distortion. One-parameter Margules equation was used to describe the full width at half maximum of peaks, and a relationship with enthalpy of mixing was proposed.

Keywords: grossular-andradite; Raman spectroscopy; bending vibration; extra peak; enthalpy of mixing

Re-H₂O 体系高温高压化学反应的拉曼证据

赵慧芳^{1,2,3}, 谭大勇^{1,2}, 姜峰^{1,2,3}, 谢亚飞^{1,2,3}, 姜昌国^{1,2,3}, 罗兴丽^{1,2,3}, 肖万生^{1,2}

(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: 铼片是金刚石对顶砧超高压装置实验中常用的封垫材料, 深部水是地球深部物质循环与能量交换的纽带, Re-H₂O 体系高温高压化学反应研究具有重要的科学和技术意义。比较高温高压与常温常压条件的显微观察和拉曼测试结果表明: Re-H₂O 体系在高压、高温环境(如 40.5 GPa, (1 800 ± 200) K) 发生氧化还原反应 ($2\text{H}_2\text{O} + \text{Re} \xrightarrow[1\,800\,\text{K}]{40.5\,\text{GPa}} \text{ReO}_2 + 4\text{H}$) 生成 4 价态的铼氧化物 ($\beta\text{-ReO}_2$) 和零价态的氢 (H)。氧化产物 $\beta\text{-ReO}_2$ 的 14 个特征拉曼峰随着压力卸载向低波数方向连续不等性移动, 未观察到还原产物氢原子在高压下与水分子、金属铼及其反应产物 $\beta\text{-ReO}_2$ 和 H 发生明显相互作用, 直到压力卸载至常压时, 氢原子发生聚合生成氢分子。Re-H₂O 体系高温高压化学反应揭示了地球深部的温度、压力以及还原性物质环境中水(羟基)裂解为氢原子, 该发现为地幔和核幔边界的深部水裂解反应提供了新的实验证据, 为探讨地球深部水的可能地球化学行为提供了重要依据。

关键词: Re-H₂O 体系; 深部水; 水裂解; 金刚石对顶砧; 拉曼光谱

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

地球深部水的赋存形式、含量和分布直接影响着地幔矿物的密度、磁性、电性和弹性等地球物理场基本性质, 是研究地幔横向不均一性、地幔对流、低速带、板块俯冲、相平衡、熔融行为、深部地质灾害(地震与火山)以及成矿作用等地球科学问题的关键^[1-3]。天然岩石、矿物样品观察和大腔体压机高温高压实验结果表明, 地球深部水主要以 OH/H₂O(统称结构水)形式存在于“名义上无水矿物”(橄榄石、辉石、石榴石等矿物及其高压相变产物)的缺陷结构中, 结构水在过渡带与下地幔的含量相当, 是目前海洋水质量的 2.5~3 倍, 其分布同时具有时间和空间上的不均一性^[4-7]。高度还原氛围下的活塞-圆筒高温高压实验结果显示, 大部分地幔主要组成矿物可以溶解一定量的分子氢(H₂), 中性氢分子填充在各种地幔矿物的晶格间隙, 其溶解度随压强增加而增大^[8]。金刚石对顶砧超高压高温实验结果表明, 羟基化合物如针铁矿(FeOOH)或(FeAl)OOH 能在下地幔深部稳定存在, 更高的温度压力条件分解生成含不定量氢原子的黄铁矿结构化合物如 FeO₂H_x^[9-10] 或 (FeAl)O₂H_x^[11]。地球深部水的不同存在形式和分布以及深部水在板块俯冲、地幔对流和火山喷发等重大地质作用中的迁移-转化过程皆表明, 全球性水裂解与水聚合反应(H₂O ↔ 2H⁺ + O²⁻ 或 H₂O ↔ H⁺ + OH⁻) 发生的方向和程度, 受控于矿物的成分、温度和压力等多重因素^[10, 12]。为了研究地球深部水的稳定性和贮存状态、了解地球深部的温度和压力环境、超高压实验常用的封垫材料铼与水的可能化学反应, 有必要对 Re-H₂O 体系开展高温高压实验研究。

铼(Rhenium)是第Ⅶ副族稀散金属元素, 具有半满 d 电子构型 [Xe] 5d⁵6s²。金属铼为六方最密堆积晶体结构, 熔点高达 3 180 °C, 体积压缩模量 B₀ = 372 GPa, 具有极宽的温度-压力稳定区间和优良的抗

* 收稿日期: 2020-03-02; 修回日期: 2020-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(41372047, 41572030); 中国科学院战略性先导科技专项 B 类(XDB18000000)

作者简介: 赵慧芳(1993—), 女, 博士研究生, 主要从事高压矿物学研究. E-mail: zhaohuifang@gig.ac.cn

通信作者: 谭大勇(1975—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事高压矿物学研究. E-mail: dytan04@gig.ac.cn

蠕变性,是金刚石对顶砧超高压实验常用的封垫材料之一^[13-15]。近期研究表明,金属铼在含有氧气或氧化物的环境中具有明显的不稳定性。Santamaría-Pérez 等^[16]发现 Re-CO₂ 体系在高温高压条件下发生氧化还原反应($\text{Re} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ReO}_2 + \text{C}$),生成正交结构的 $\beta\text{-ReO}_2$ 和石墨。Chellappa 等^[17]发现 Re-H₂O-O₂ 体系在室温、压力不到 1 GPa 的条件下发生化学反应($2\text{Re} + 7/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HReO}_4$)生成 HReO₄。本研究基于 Re-H₂O 体系高温高压(40.5 GPa, $(1\,800 \pm 200)$ K)的原位显微观察和拉曼光谱测试,探讨 Re-H₂O 体系的高温高压化学反应机制及其在地球化学领域的意义。

1 实验方法

铼粉购置于英国 Alfa Aesar 公司,货号 010313,纯度为 99.99%,颗粒为 325 目;去离子水由赛默飞智能超纯水系统制备。Mao-Bell 型金刚石压机(Diamond anvil cell, DAC)装配一对低荧光金刚石压砧(砧面直径为 300 μm)。封垫材料为 T301 不锈钢,预压厚度约为 35 μm ,样品腔的直径为 105 μm 。Re 粉预压制厚度约 15 μm 薄片,装入腔内铼片直径约 40 μm 。注射器滴加去离子水到样品腔,水既作传压介质又作反应物。样品组装成冰-铼-冰的夹心三明治状。压砧中心与铼片未重叠位置放置直径约 2 μm 的红宝石颗粒作为压标^[18]。Re-H₂O 体系在常温下逐渐加压至 40.5 GPa,再进行显微激光双面加热(SPI 光纤激光器,波长为 1 070 nm,总功率 100 W,光斑直径约 20 μm)。加热温度约为 $(1\,800 \pm 200)$ K,加热时间约 45 min。

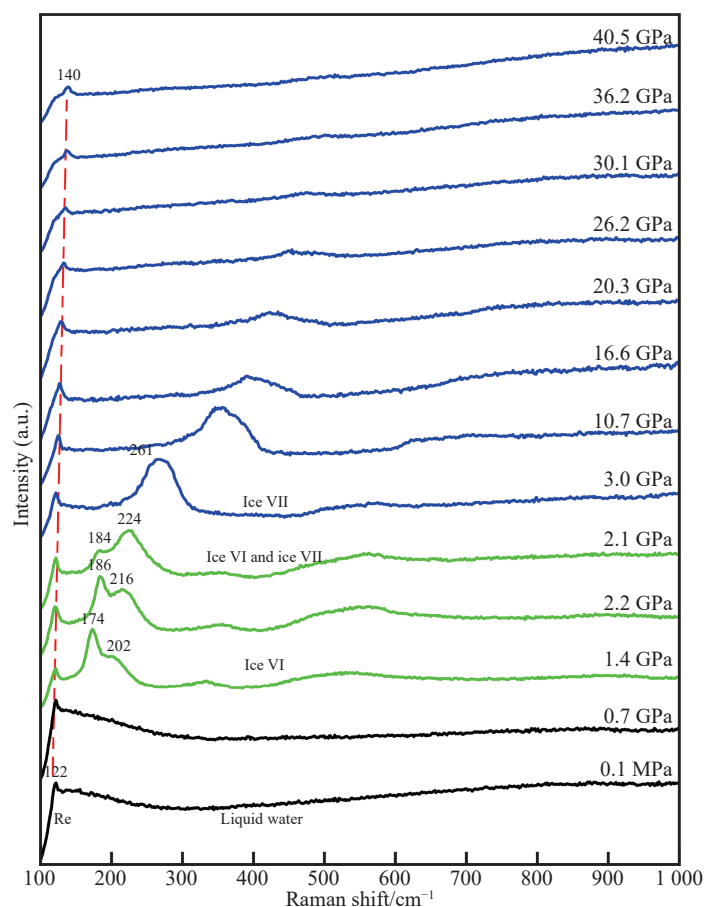
显微激光拉曼光谱是原位、快速、非破坏性探测高压环境中分子相互作用、晶体结构及其相变的有效手段。实验用到的 Renishaw 2000 型显微共聚焦拉曼光谱仪配置激发光源波长为 532 nm、功率为 20 mW、光栅为 1 800 l/mm、狭缝宽度为 15 μm 、分辨率为 1 cm^{-1} 和风冷式 CCD 探测器。在 100~1 000 cm^{-1} 和 2 000~4 500 cm^{-1} 两段范围分别采集 Re-H₂O 体系的常温加压与卸压数据,每段累计谱图收集时间为 60 s。显微共聚焦拉曼光谱仪同时配置 20 $\times$ 长焦距镜头的成像系统,对腔体内样品进行原位显微观察。

2 实验结果和讨论

2.1 Re-H₂O 体系常温高压拉曼光谱

在室温下对 Re-H₂O 体系缓慢加压,原位测量体系的常压和高压拉曼光谱。图 1 所示的代表性拉曼光谱显示 Re 在常压存在一个尖峰,波数为 122 cm^{-1} 。该峰为 Re 的 E_{2g} 振动模,由相邻 Re 原子在 ab 平面内互为反向极化运动引起^[19]。Re 的 E_{2g} 振动模随着压力增加向高波数方向连续移动即蓝移,至最高实验压力 40.5 GPa, E_{2g} 振动模波数为 140 cm^{-1} 。拉曼频率 $\omega(\text{cm}^{-1})$ 和压力 $p(\text{GPa})$ 的关系通过二阶多项式拟合为 $\omega = 0.004\,7p^2 + 0.284\,2p + 122$ 。

图 1 所示的代表性拉曼光谱同时显示, H₂O 在常压至 1.7 GPa 的压力区间, 100~1 000 cm^{-1} 波数范围没有明显拉曼峰。继续加压,腔体压力不升反降,压力变为 1.4 GPa,此时在 100~1 000 cm^{-1} 波数范围出现由两个强度不同的拉曼峰形成的尖峰,其中强峰读数为 174 cm^{-1} ,弱峰读数为 202 cm^{-1} 。根据文献^[20-24]报道的 H₂O 相图、相变压力值和冰相拉曼谱特征,此时发生了流体水到冰 VI 相的相变。继续加压,压力持续升高到 2.23 GPa, 100~1 000 cm^{-1} 波段的拉曼尖峰强度反转,两个拉曼峰波数随着压力增加而增加,分别为 186 和 216 cm^{-1} 。继续加压,腔体压力下降至 2.06 GPa, 100~1 000 cm^{-1} 波数范围第 1 个拉曼峰强度明显减弱,波数为 184 cm^{-1} ;第 2 个拉曼峰强度明显增强,波数为 224 cm^{-1} 。根据文献^[20-24]报道,此时水相发生相变,由冰 VI 相转变为冰 VII 相。继续加压至最高实验压力 40.5 GPa, 100~1 000 cm^{-1} 的拉曼宽峰向高波数连续移动,波数为 495 cm^{-1} 。Re-H₂O 体系常温高压拉曼光谱显示,金属铼与水之间未发生化学反应,金属铼保持初始的六方相直到最高实验压力 40.5 GPa;流体水先转变为冰 VI 相(约 1.4 GPa)再转变为冰 VII 相(约 2.1 GPa)。水在两次相变中不断生成硬度更大的冰相,导致红宝石局部应力减小,两次出现压力读数不升反降的异常现象。

图 1 常温常压和常温高压下 Re-H₂O 体系的代表性拉曼光谱Fig. 1 Representative Raman spectra of Re-H₂O system at ambient and high pressure and room temperature

2.2 Re-H₂O 体系高温高压拉曼光谱

Re-H₂O 体系经激光双面加温处理后,样品压力从 40.5 GPa 变为 40.8 GPa。加温处理后样品的冰/铼/冰夹心三明治式组装遭到破坏,腔体黑色不透光区域出现了 14 个新拉曼峰,原金属铼和冰的拉曼峰仅在少数几个点测到极弱信号。为了对比表征 Re-H₂O 体系高温高压化学反应前后的样品形态变化、反应产物及其与腔体内物质可能的相互作用,在腔体内黑色样品中心和边缘分别采集加压和卸压拉曼数据及腔体图像。图 2 为黑色样品中心点的卸压拉曼数据。

图 2 所示的代表性拉曼光谱中,黑色样品区金属 Re 的特征拉曼单峰消失,14 个新的拉曼峰出现在 100~1 000 cm⁻¹ 波数范围,新拉曼峰随着压力卸载向低波数方向移动并最终稳定于常压。14 个新拉曼峰在代表性压力点的拉曼频率(ω)及拉曼峰与压力的关系如表 1 所示。常压时,拉曼新峰的波数分别为 166、170、199、240、287、359、373、437、513、561、577、688、722 和 751 cm⁻¹,观察到的拉曼峰与文献 [16] 观察到的 β -ReO₂ 相拉曼峰峰位完全吻合,并同时满足其理论预测结果,即 Re-H₂O 体系反应的氧化产物为 β -ReO₂。理论预测 β -ReO₂ (*Pbcn*, $Z=4$) 有 18 个拉曼振动模(即 $\Gamma=4A_g+5B_{1g}+4B_{2g}+5B_{3g}$),本实验中观察到了 14 个明显的拉曼峰。14 个新拉曼峰与压力的关系 $d\omega/dp$ (cm⁻¹/GPa) 呈现了 3 个不等性的压缩区间:低波数 4 个拉曼峰(166、170、199 和 240 cm⁻¹), $d\omega/dp$ 值为 0.6~0.9 cm⁻¹/GPa;中间波数 7 个拉曼峰(287、359、373、437、513、561 和 577 cm⁻¹), $d\omega/dp$ 值为 1.1~2.6 cm⁻¹/GPa;高波数 3 个拉曼峰(688、722 和 751 cm⁻¹), $d\omega/dp$ 值为 4.4~4.9 cm⁻¹/GPa。除第 6、7 个拉曼峰(359 和 373 cm⁻¹)的相对强度在约 22.5 GPa 时出现反转外,其他所有拉曼峰的相对强度保持不变。14 个拉曼新峰的常压和高压数据揭示腔内黑色样品区的主要物相为氧化产物 β -ReO₂, 没有观察到 ReH 和 HReO₄ 的特征拉曼信号^[25-26]。

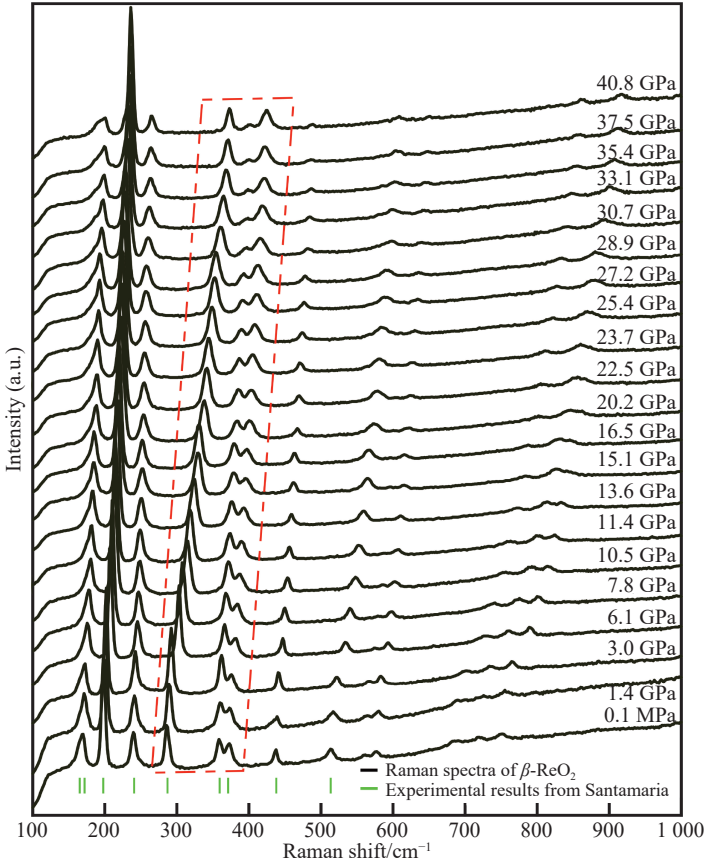


图 2 常温常压和常温高压下黑色样品中心 $\beta\text{-ReO}_2$ 的代表性拉曼光谱

Fig. 2 Representative Raman spectra of $\beta\text{-ReO}_2$ locating in the center of the black sample at ambient and high pressure and room temperature

表 1 $\beta\text{-ReO}_2$ 的拉曼频率及其与压力的关系

Table 1 Raman frequencies and their pressure dependence $d\omega/dP$ of the $\beta\text{-ReO}_2$

No.	ω/cm^{-1}					$(d\omega/dp)/(\text{cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1})$
	0.1 MPa	10.5 GPa	20.2 GPa	30.7 GPa	40.8 GPa	
1	166	177	182	189	194	0.7
2	170	181	190	199	201	0.8
3	199	214	223	231	237	0.9
4	240	249	255	261	265	0.6
5	287	315	342	361	372	2.2
6	359	372	385	390	401	1.1
7	373	388	404	416	424	1.3
8	437	454	470	482	488	1.3
9	513	548	578	596	607	2.4
10	561	586				2.6
11	577	602	625	640	650	1.8
12	688	747	807	841	869	4.4
13	722	784	850	891	917	4.9
14	751	809	864	904	929	4.4

图 3 和图 4 为黑色样品边缘水的加压拉曼数据(黑色曲线)和卸压拉曼数据(红色曲线)以及腔体加压显微图像(未加边框)和卸压图像(红色边框),在 3.0~40.8 GPa 压力区间内卸压和加压的冰相拉曼谱完全相同。在 100~1 000 cm⁻¹ 波长范围内冰相拉曼峰随着压力卸载向低波数方向连续移动,从 40.8 GPa 时的 496 cm⁻¹ 降至 3.0 GPa 时的 274 cm⁻¹。在 2 000~4 500 cm⁻¹ 波长范围内 3 个拉曼宽峰随着压力卸载向高波数方向连续移动。卸压至 22.5 GPa 时,3 个与金刚石二级拉曼峰完全重叠的拉曼峰漂移出来;卸压至 3.0 GPa 时,3 个峰分别为 3 267、3 367 和 3 409 cm⁻¹。参考文献 [20–24] 中的压力数据和谱图特征,该冰相为冰 VII 相。

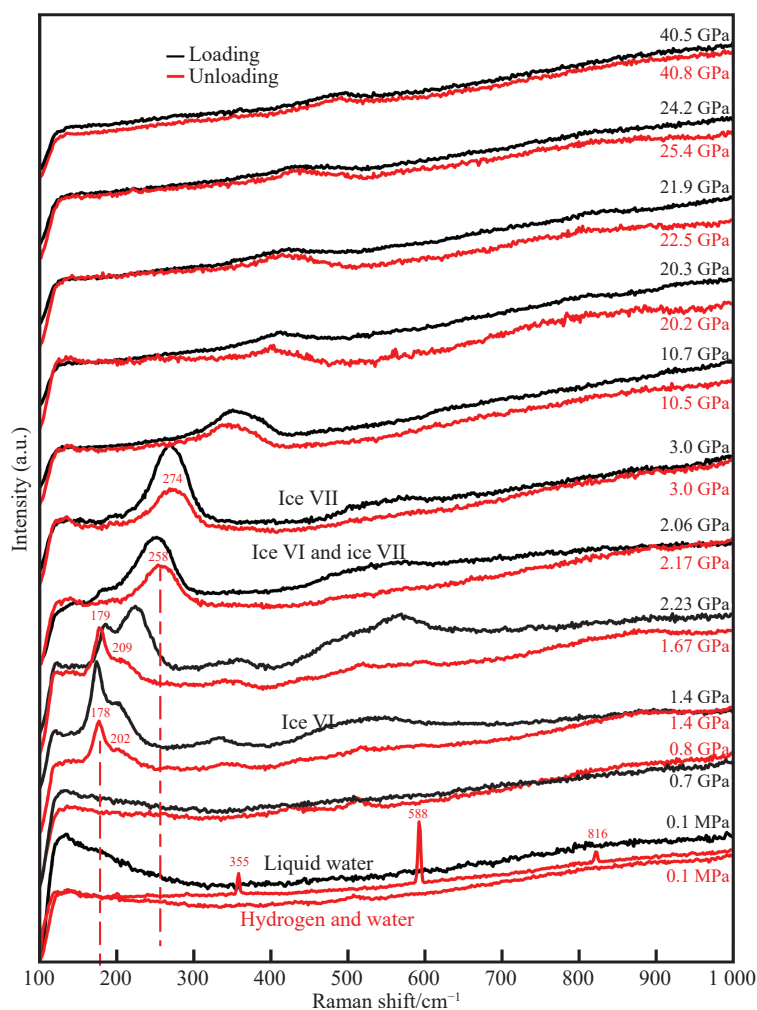


图 3 加压(黑色曲线)和卸压(红色曲线)过程 100~1 000 cm⁻¹ 范围黑色样品边缘水的代表性拉曼光谱

Fig. 3 Representative Raman spectra of water locating on the edge of black sample in the range of 100–1 000 cm⁻¹ under loading (black curves) and unloading (red curves)

0.8~3.0 GPa 压力区间内,水在卸压和加压过程均发生了两次结构相变。图 4 中的显微图像显示,卸压至 2.17 GPa 后,腔体内冰相透光性明显变弱,同时出现多相界面(与加压时 2.06 GPa 的显微图像相似)。在 100~1 000 cm⁻¹ 波数范围的拉曼宽峰读数为 258 cm⁻¹; 2 000~4 500 cm⁻¹ 波数范围内 3 个拉曼宽峰读数分别为 3 301、3 391 和 3 429 cm⁻¹。继续卸压至 1.67 GPa,腔体内冰相透光性恢复。100~1 000 cm⁻¹ 波数范围内,在较低波数出现一个新的拉曼强峰,读数为 179 cm⁻¹。前一个压力点的冰 VII 相拉曼峰强度明显减弱,读数为 209 cm⁻¹。2 000~4 500 cm⁻¹ 波数范围时,前一个压力点的冰 VII 相 3 个峰完全消失,在更低波数出现 3 个新峰,读数分别为 3 155、3 282 和 3 413 cm⁻¹,此时冰 VII 相在卸压过程发生第

一次结构相变。继续卸压至 1.4 GPa, $100\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围拉曼峰向低波数移动, 读数为 178 和 202 cm^{-1} ; 在 $2\,000\sim 4\,500\text{ cm}^{-1}$ 波数范围拉曼峰向高波数方向移动, 3 个拉曼峰读数分别为 3 156、3 297 和 $3\,415\text{ cm}^{-1}$ 。卸压至 0.8 GPa, $100\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内新出现的拉曼峰完全消失, $2\,000\sim 4\,500\text{ cm}^{-1}$ 波数范围 3 个拉曼宽峰向高波数方向移动, 分别为 3 190、3 306 和 $3\,417\text{ cm}^{-1}$ 。此时冰 VII 相在卸压过程发生第二次结构相变。根据文献 [20–24] 报道, 卸压过程的两级结构相变分别为冰 VII 相到冰 VI 相转变(相变压力区间为 2.1~1.7 GPa)和冰 VI 相到流体的相转变(相变压力区间为 1.4~0.8 GPa)。卸压过程相变序列(冰 VII 相→冰 VI 相→流体水)与加压过程相变序列(流体水→冰 VI 相→冰 VII 相)完全对应。腔体内黑色样品中心和边缘的拉曼测试没有发现 H_2 分子和 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合物的拉曼信号 [27–28], 在腔体显微图像中也没有发现黑色样品中心透光亮点以确认气体相的聚集。

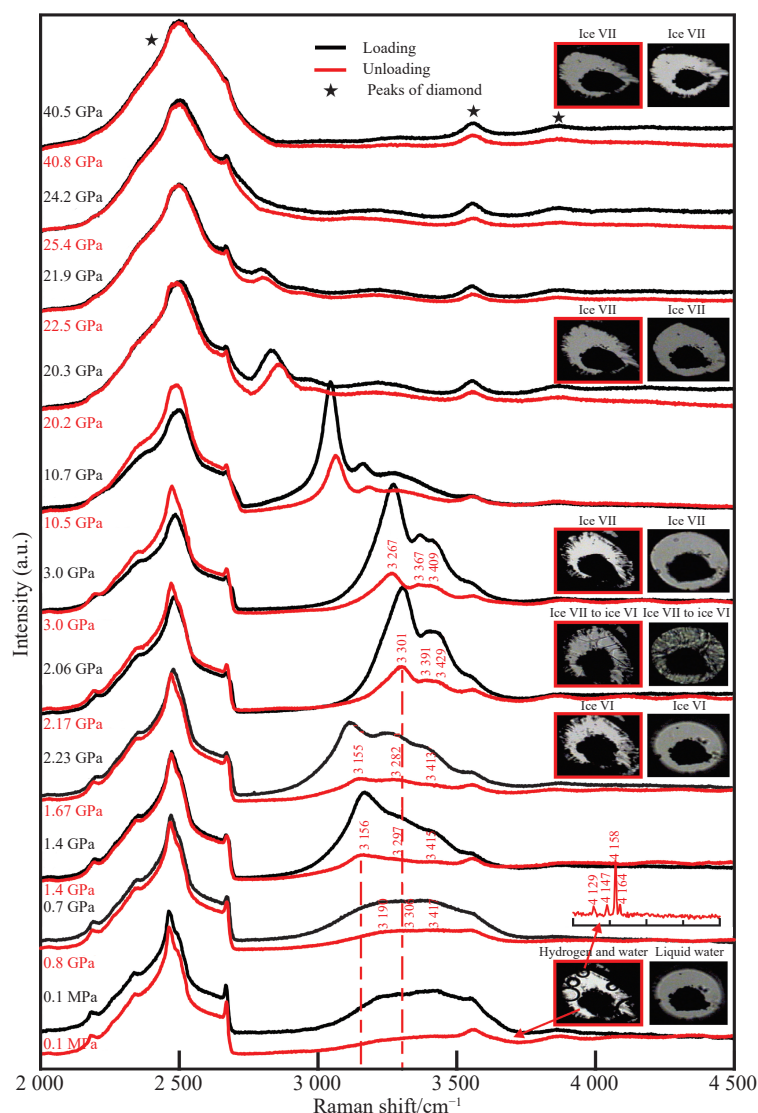


图4 加压(黑色曲线)和卸压(红色曲线)过程 $2\,000\sim 4\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围黑色样品边缘水的代表性拉曼光谱
(星形标注峰为金刚石特征拉曼峰, 插图卸压(红色外框)和加压过程腔体的显微图像)

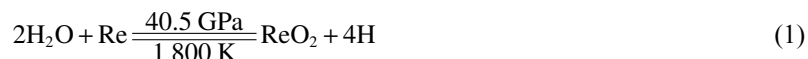
Fig. 4 Representative Raman spectra of water locating on the edge of black sample in the range of $2\,000\sim 4\,500\text{ cm}^{-1}$ under loading (black curves) and unloading (red curves) (Characteristic Raman peaks of diamond are marked with the stars, and the microscopic images of loading and unloading (with red borders) were inserted.)

继续卸压至接近常压,腔体出现多个无色透明的小气泡,小气泡在放置过程中逐渐长大,最终聚集成大气泡。在 100~1 000 cm⁻¹ 波数范围内检测到 356、588 和 816 cm⁻¹ 3 个拉曼尖峰;在 2 000~4 500 cm⁻¹ 波数范围内测量到 4 129、4 147、4 158 和 4 164 cm⁻¹ 4 个拉曼尖峰。上述 7 个拉曼尖峰的相对强度和读数与 H₂ 分子拉曼数据完全一致^[29-30],即 Re-H₂O 体系的还原产物在接近常压下形成 H₂ 气泡。

待接近常压,腔体析出大量氢气泡后,快速加压少许使氢气泡封闭在腔体内,对样品腔进一步加压以观察氢气分子在水中溶解的拉曼谱信息。图 5 所示的 H₂-H₂O 混合物常压和高压代表性拉曼光谱显示,常压下氢气分子在 4 000~4 500 cm⁻¹ 波数范围有 4 个尖峰,分别为 4 129、4 147、4 158 和 4 164 cm⁻¹。随着压力增加,氢分子全部溶于水形成 H₂-H₂O 混合物拉曼宽峰,原来的氢分子拉曼谱消失(如图 5 中 5.5 和 12.0 GPa 的拉曼谱)。继续增加压力至 21.7 GPa, H₂-H₂O 混合物开始析出氢分子,出现氢分子与 H₂-H₂O 混合物的两组拉曼峰。实验结果与 Machida 等^[27-28] 报道的 H₂ 在水中的高压行为完全相同。将氢分子溶于水的加压(0.1 MPa→27.6 GPa)拉曼光谱与高温高压反应后的卸压(40.8 GPa→0.1 MPa)拉曼光谱对比,分析认为 Re-H₂O 体系在高温、高压下的反应产物中没有生成 H₂ 分子和 H₂-H₂O 混合物,反应产生的氢在高压环境可能仍然以原子态存在。

2.3 Re-H₂O 体系高温高压化学反应机制及地学意义

Re-H₂O 体系高温高压金刚石压砧原位显微观察和拉曼测试结果表明:在高压同时高温条件下,黑色金属 Re 吸收热量,使 Re-H₂O 体系得到充分反应。足够长时间的高温高压处理使得原来样品的冰-铯-冰“夹心三明治”式组装遭到破坏,Re 原子与 H₂O 分子充分接触并发生氧化还原反应,生成黑色氧化物 β-ReO₂ 和氢原子。淬火后,β-ReO₂ 均匀分布在压砧表面,成为黑色样品区拉曼光谱能够测量到的主要物相;反应生成的氢原子在铯仍然存在的还原环境下快速扩散,淬火后稳定存在于 ReO₂-Re-H₂O 体系,高压凝聚的固体物相阻隔氢原子进一步快速扩散或聚集,最终在常温高压环境中没有形成分子态的氢气。黑色样品区在强透射光照射下未能观察到透亮点,也能够佐证水裂解生成的氢原子在高压下没有大量聚集形成分子态的氢气。因此,Re-H₂O 体系在高温高压下的反应可能是水得到铯提供的电子由氢离子还原为氢原子,铯失去电子与水中的氧原子结合生成 ReO₂, 化学反应方程式为



水与金属铯在地球深部温度和压力环境下的裂解反应揭示,在高温、高压、有还原性物质存在的地球深部环境,深部结构水(OH/H₂O)极不稳定、容易分解产生扩散性和化学活性更强的氢原子。析出的氢原子在地球深部(地幔和核幔边界)可能出现 3 种情况。(1)生成的氢原子在由热不均驱动的全球性地幔对流中快速聚合形成氢分子。低密度态氢气分子不断聚集和上涌,打通挥发性物相从深部通向浅部的通道,最后以温和的形式缓慢地泄漏氢或以剧烈的地震/火山喷发的形式急促地排放氢。(2)生

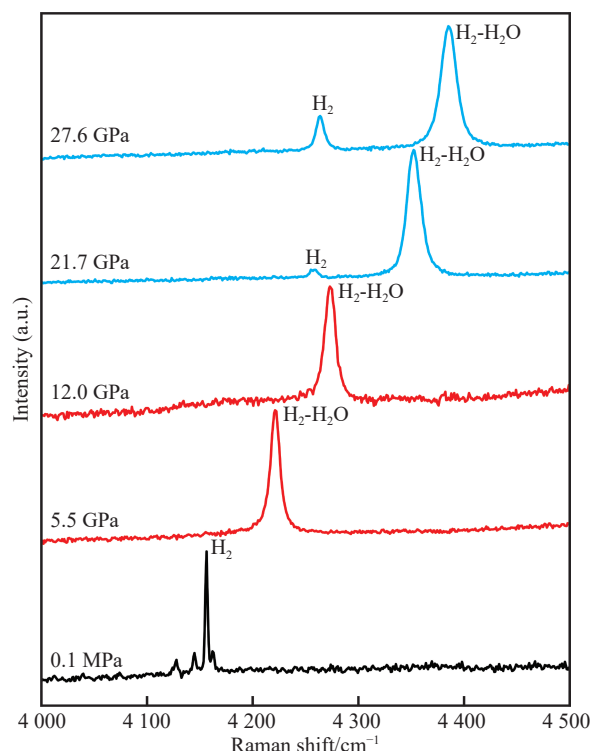


图 5 常压和高压下 H₂-H₂O 混合物的代表性拉曼光谱

Fig. 5 Representative Raman spectra of H₂-H₂O mixtures at atmospheric pressure and high pressure

成的氢原子在高压下向地球深部扩散,与外核金属铁结合形成铁氢化物。铁氢化物中由于间隙氢聚集量的差异,出现结构完全相同、体积却差异极大的等结构铁氢化物多相,不同密度铁氢化物多相直接影响地核的磁场强度和分布、地温梯度和地震波速。(3)生成的氢原子在扩散中可能进入较氧化环境,与高价态的金属氧化物发生氢化反应,如将三价铁还原生成较低价态的亚铁或单质铁,铁价态的变化直接影响地幔主要物相如方铁矿和钙钛矿中铁的分布及其自旋态的变化。综上所述,水在地球深部环境(如地幔和核幔边界)转化为氢原子的实验事实将开启地球深部科学研究的大门,为解决深部地球化学重大科学问题提供新的研究思路。

3 结 论

Re-H₂O 体系在 40.5 GPa、(1 800 ± 200) K 的压力和温度条件下发生氧化还原反应,铼氧化生成 4 价态的 β -ReO₂, 水还原生成零价态的原子 H。原位显微观察和拉曼测试结果显示: β -ReO₂ 稳定存在于完整的实验压力区间;氢原子在高压下与 Re、H₂O、ReO₂ 和 H 原子没有明显的相互作用;卸压至接近常压时,氢原子聚合形成分子氢 H₂。水与金属铼在地球深部温度和压力环境下的裂解反应揭示,在高温、高压并具有还原性物质存在的地球深部环境,结构水(OH/H₂O)极不稳定,容易分解产生扩散性和化学活性更强的氢原子。氢原子在地球深部的生成为解决深部地球化学问题提供了新的研究思路。

感谢中国科学院广州地球化学研究所的唐红梅、王星、林翰志在实验前处理方面提供的帮助!

参考文献:

- [1] MARTIN R F, DONNAY G. Hydroxyl in the mantle [J]. *American Mineralogist*, 1972, 57(3/4): 554-570.
- [2] HIRSCHMANN M M. Water, melting, and the deep Earth H₂O cycle [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2006, 34: 629-653.
- [3] GREEN D H, HIBBERSON W O, KOVÁCS I, et al. Water and its influence on the lithosphere-aesthenosphere boundary [J]. *Nature*, 2010, 467(7314): 448-451.
- [4] HIRSCHMANN M M, AUBAUD C, WITHERS A C. Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 236(1/2): 167-181.
- [5] OHTANI E. Water in the mantle [J]. *Elements*, 2005, 1(1): 25-30.
- [6] OHTANI E. The role of water in Earth's mantle [J]. *National Science Review*, 2020, 7(1): 224-232.
- [7] 夏群科, 杨晓志, 郝艳涛, 等. 深部地球中水的分布和循环 [J]. *地学前缘*, 2007, 14(2): 10-23.
XIA Q K, YANG X Z, HAO Y T, et al. Water: distribution and circulation in the deep Earth [J]. *Earth Science Frontiers*, 2007, 14(2): 10-23.
- [8] YANG X, KEPPLER H, LI Y. Molecular hydrogen in mantle minerals [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2016, 2(2): 160-168.
- [9] HU Q Y, KIM D Y, LIU J, et al. Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(7): 1498-1501.
- [10] HU Q Y, KIM D Y, YANG W G, et al. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles [J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 241-244.
- [11] ZHANG L, YUAN H S, MENG Y, et al. Discovery of a hexagonal ultradense hydrous phase in (Fe, Al)OOH [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(12): 2908-2911.
- [12] OHTANI E, HIRAO N, KONDO T, et al. Iron-water reaction at high pressure and temperature, and hydrogen transport into the core [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, 32(1): 77-82.
- [13] VOHRA Y K, DUCLOS S J, RUOFF A L. High-pressure x-ray diffraction studies on rhenium up to 216 GPa (2.16 Mbar) [J]. *Physical Review B*, 1987, 36(18): 9790-9792.
- [14] BONDARENKO Y A, KABLOV E N, SUROVA V A, et al. Effect of high-gradient directed crystallization on the structure and

- properties of rhenium-bearing single-crystal alloy [J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 2006, 48(7/8): 360–363.
- [15] NAUMOV A V. Rhythms of rhenium [J]. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2007, 48(6): 418–423.
- [16] SANTAMARÍA-PÉREZ D, MCGUIRE C, MAKHLUF A, et al. Exploring the chemical reactivity between carbon dioxide and three transition metals (Au, Pt, and Re) at high-pressure, high-temperature conditions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(20): 10793–10799.
- [17] CHELLAPPA R S, SOMAYAZULU M, HEMLEY R J. Rhenium reactivity in H₂O-O₂ supercritical mixtures at high pressures [J]. *High Pressure Research*, 2009, 29(4): 792–799.
- [18] 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.
- [19] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, STRUZHNIKIN V V, et al. Raman scattering of metals to very high pressures [EB/OL]. arXiv: cond-mat/0112404. (2001-12-20)[2020-03-01]. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0112404>.
- [20] PRUZAN P, CHERVIN J C, GAUTHIER M. Raman spectroscopy investigation of ice VII and deuterated ice VII to 40 GPa: disorder in ice VII [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 1990, 13(1): 81–87.
- [21] WALRAFEN G E, ABEBE M, MAUER F A, et al. Raman and x-ray investigations of ice VII to 36.0 GPa [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 77(4): 2166–2174.
- [22] CAREY D M, KORENOWSKI G M. Measurement of the Raman spectrum of liquid water [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 108(7): 2669–2675.
- [23] DUNAEVA A N, ANTYSYSHKIN D V, KUSKOV O L. Phase diagram of H₂O: thermodynamic functions of the phase transitions of high-pressure ices [J]. *Solar System Research*, 2010, 44(3): 202–222.
- [24] HSIEH W P, CHIEN Y H. High pressure Raman spectroscopy of H₂O-CH₃OH mixtures [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 8532.
- [25] OTTO J W, VASSILIOU J K, PORTER R F, et al. Raman study of AgReO₄ in the scheelite structure under pressure [J]. *Physical Review B*, 1991, 44(17): 9223–9227.
- [26] KLUG D D, SIM P G, BROWN R J C. Raman spectrum of NH₄ReO₄ at high pressure [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1982, 13(1): 53–55.
- [27] MACHIDA S I, HIRAI H, KAWAMURA T, et al. Raman spectra for hydrogen hydrate under high pressure: intermolecular interactions in filled ice Ic structure [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(9): 1324–1328.
- [28] MACHIDA S, HIRAI H, KAWAMURA T, et al. Structural changes and intermolecular interactions of filled ice Ic structure for hydrogen hydrate under high pressure [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 215(1): 012060.
- [29] STOICHEFF B P. High resolution Raman spectroscopy of gases: IX. spectra of H₂, HD, and D₂ [J]. *Canadian Journal of Physics*, 1957, 35(6): 730–741.
- [30] SHARMA S K, MAO H K, BELL P M. Raman measurements of hydrogen in the pressure range 0.2–630 kbar at room temperature [J]. *Physical Review Letters*, 1980, 44(13): 886–888.

Raman Evidences of Chemical Reaction of Re-H₂O System at High Pressure and High Temperature

ZHAO Huifang^{1,2,3}, TAN Dayong^{1,2}, JIANG Feng^{1,2,3}, XIE Yafei^{1,2,3},
JIANG Changguo^{1,2,3}, LUO Xingli^{1,2,3}, XIAO Wansheng^{1,2}

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

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

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

Abstract: Rhenium tablet is a frequently used gasket material at the ultra-high pressures in Diamond anvil cell (DAC) experiment. Water in deep Earth is the link between material exchange and energy circulation in the Earth's interior. It is greatly scientific and technical significance on the study of chemical reaction of Re-H₂O system at high pressures and temperatures. Microscopic observations and Raman measurements show that the Re-H₂O system takes place the redox reaction $2\text{H}_2\text{O} + \text{Re} \xrightarrow[1800\text{ K}]{40.5\text{ GPa}} \text{ReO}_2 + 4\text{H}$ under the conditions of high pressures and high temperatures, and produce rhenium oxide ($\beta\text{-ReO}_2$) with Re^{4+} and atomic hydrogen (H). Observed fourteen characteristic Raman peaks of oxidation product ReO_2 have a continuous unequal shift to lower Raman frequencies with the release of pressure. Reduction product H does not further take place interreaction with the water molecules, rhenium metals and their reaction products $\beta\text{-ReO}_2$ and atomic H under high pressures. But the hydrogen molecules are formed when the pressure is released to near atmospheric pressure. The chemical reaction of Re-H₂O system under the conditions of high-pressure and temperature reveals that water (hydroxyl) can decompose to produce atomic hydrogen in the Earth's interior with the high pressure, high temperature and reductive material. This discovery not only provides a new experimental evidence for the conversion of water to hydrogen in deep Earth, but also gives important basis for exploring the possible geochemical behaviors of water in the Earth's interior.

Keywords: Re-H₂O system; water in deep Earth; water splitting; DAC; Raman spectra

自旋-轨道耦合型莫特绝缘体 Sr_2IrO_4 的高压拉曼光谱

尹霞, 张建波, 丁阳

(北京高压科学研究中心, 北京 100096)

摘要: $5d$ 过渡金属化合物内部的电子相互作用 (U)、自旋-轨道耦合 (SOC)、晶体场效应呈现既耦合又竞争的复杂关系。这些耦合竞争关系可以在温度、磁场或压力调控下诱发许多新奇的电磁性质, 成为当前凝聚态物理的研究热点之一。通过对目前研究最多的化合物 Sr_2IrO_4 单晶进行常温高压下的拉曼光谱分析发现, 加压至 19.6~22.2 GPa 时, 拉曼光谱在波数为 199 cm^{-1} 处出现新峰, 清楚表明结构发生了相变, 而该相变在此前一直无法确认。进一步的研究表明: 这种结构相变的发生独立于低温下的磁性相变, 可以通过自旋-轨道耦合对高压下 Sr_2IrO_4 的磁有序消失起到决定性作用。实验结果揭示了利用莫特绝缘体晶格变化来调控其电磁特性的新途径, 也为未来设计新型功能材料提供了新思路。

关键词: 莫特绝缘体; 铱酸盐; 拉曼散射; 高压

中图分类号: O469; O521.2

文献标识码: A

$5d$ 过渡金属氧化物体系内的相互作用机制比较复杂, 电子相互作用 (U)、自旋-轨道耦合 (SOC)、晶体场效应等呈现耦合的竞争关系^[1]。这种复杂的关系会诱发诸如自旋液体^[2-3]、拓扑绝缘体^[4-5]、超导体^[6-7]等奇异量子态, 该领域成为近年来凝聚态物理学研究的热点之一。

铱酸盐 Sr_2IrO_4 是目前研究最多最深的 $5d$ 过渡金属氧化物之一。一方面, 由于其与铜氧超导母体 La_2CuO_4 有相似的晶体和电子结构, 具备实现超导的可能性, 引起了本领域研究人员的极大兴趣; 另一方面, Sr_2IrO_4 被视为 $5d$ 过渡金属氧化物的一个典型代表, 这主要归功于 Sr_2IrO_4 有一个由强自旋-轨道耦合、晶体场及电子-电子相互作用诱发的著名莫特型绝缘基态^[8]。因其具有强自旋-轨道相互作用, 导致 t_{2g} 轨道再次分裂为能量较低的轨道 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 和能量较高的轨道 $J_{\text{eff}} = 1/2$, 而 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 的电子特性使其表现为具有赝自旋 $S = 1/2$ 的绝缘基态^[8-11]。研究伊始, 大家普遍认为, 与 $3d$ 过渡金属氧化物类似, $5d$ 氧化物中的晶格和轨道动力学耦合对其物性的影响也许微不足道。但近年来常压下的一些研究表明, 赝自旋-晶格耦合对铱酸盐物理性质可能会产生较大影响^[1, 12]。2016年, Gretarsson 等^[13]在 Sr_2IrO_4 的拉曼散射实验中发现, 其具有二阶磁振子信号, 且低能声子模具有明显的 Fano 线形, 反映出 Sr_2IrO_4 中可能具有特殊的赝自旋-晶格相互作用。2018年, Cao 等^[14]对反铁磁相的 Sr_2IrO_4 进行电输运研究, 认为强自旋-轨道耦合使倾斜的 $S = 1/2$ 赝自旋被锁定在八面体 IrO_6 上, 赝自旋取向与八面体受到电流影响可能会一同旋转。2019年, Liu 等^[15]发现在 Sr_2IrO_4 中, 赝自旋-晶格耦合有可能通过伪姜-泰勒 (Jahn-Teller, JT) 效应, 在磁有序性相变发生的同时, 使晶体从四方对称转变为正交对称。由于自旋-晶格耦合

* 收稿日期: 2019-12-05; 修回日期: 2019-12-10

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFA0305703); 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院 NSAF 联合基金(U1930401); 国家自然科学基金(11874075); 科学挑战专题(TZ2016001)

作者简介: 尹霞(1993—), 女, 硕士研究生, 主要从事高压凝聚态物理研究. E-mail: xia.yin@hpstar.ac.cn

通信作者: 丁阳(1968—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压凝聚态物理研究.

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

现象在外场(尤其是压力)调控下会表现得更为显著,近来已有一些针对 Sr_2IrO_4 高压研究的报道。2012年, Haskel 等^[16] 发现在低温 11 K、高压 17 GPa 的条件下, Sr_2IrO_4 的反铁磁序磁性消失, 且电阻降低了 3 个数量级, 而其 X 射线衍射(XRD)结果却未显示发生结构相变。2018年, Samanta 等^[17] 对粉晶样品进行了高压拉曼和 XRD 研究, 发现在 17 GPa 左右, 波数约为 180 和 260 cm^{-1} 处的拉曼峰强度迅速减弱, 而波数 390 cm^{-1} 处拉曼峰出现非对称的 Fano 峰形, 这些现象都显示出电子与声子激发耦合的特征。他们推测: 在该压力下存在结构相变, 并和 Haskel 等发现的 17 GPa 前后的磁性相变有关联。2019年, Chen 等^[18] 利用拉曼和同步辐射技术研究发现, 在 20 GPa 附近, 四方对称 Sr_2IrO_4 的 c/a 值有明显变化, 同时, 波数 180 cm^{-1} 处的拉曼峰显著变宽, 暗示出现了微弱的相变。由上述研究可知^[16-18], 实验仍未证实在 17~20 GPa 附近有结构相变, 这是理解 17 GPa 发生的磁相变以及是否有强赝自旋-晶格耦合的关键, 也是本研究的重点问题。据此, 通过原位拉曼光谱详细研究了 Sr_2IrO_4 单晶在室温高压下的晶格振动模式。在 19.6~22.2 GPa 压力区间, 199 cm^{-1} 处发现一个新峰, 为此压力下 Sr_2IrO_4 的结构相变找到了直接和确凿的证据。通过进一步阐明此结构相变在 Sr_2IrO_4 磁相变中扮演的重要角色, 为探索高压下晶格自由度对 5d 化合物奇异物性的重要影响提供了新思路。

1 实验方法

1.1 单晶材料 Sr_2IrO_4 的合成

将高纯度原料 SrCO_3 、 IrO_2 和 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末以摩尔比 4 : 1 : 2 混合置于铂坩埚中, 加热坩埚至 1478 K, 保持 9 h, 然后缓慢冷却至室温。静置 3 h 后, 将合成产物分离, 并用去离子水洗涤以获得高纯度单晶。单晶的典型尺寸为 0.8 mm × 0.8 mm × 0.3 mm。单晶衍射证实合成 Sr_2IrO_4 的空间群为 $I4_1/acd$ 。

1.2 原位拉曼实验方法

实验使用的加压装置为 Mao-Bell 型金刚石对顶压砧, 所使用的超低荧光金刚石台面直径为 300 μm , 高压密封垫片材料为 T301 钢, 预压厚度约为 30 μm , 样品腔孔径约为 160 μm 。样品尺寸为 60 μm × 60 μm × 15 μm , 传压介质为高纯度氖气(Ne), 以红宝石为压标物质^[19]。

通常 X 射线衍射(XRD)是获得晶体结构的重要技术之一, 但高压粉晶在开展衍射实验过程中受到诸多限制, 如衍射峰数目有限、衍射峰强度易受较复杂背景的影响, 所以对微小的结构变化(如八面体的旋转、倾斜或拉长、缩短)并不敏感。而这些变化可以引起声子振动模式改变, 从而被拉曼光谱测得, 所以研究这类细微的高压结构相变, 拉曼技术较高压粉晶衍射技术更加适合。本实验在北京高压科学研究中心的显微共聚焦拉曼光谱仪上完成。激光器波长为 488 nm; 谱仪采用 1800 gr/mm 光栅, 激光功率约为 2 mW; 聚焦在样品上的光斑直径约为 5 μm 。实验前以硅单晶标样对仪器进行校准。每个拉曼谱采集时间为 300 s, 最终数据为 5 个谱的平均结果。

2 结果与讨论

常温常压下 Sr_2IrO_4 具有空间群 $I4_1/acd$ 。根据理论分析, 该材料有 32 种不同的拉曼振动模式^[20], 其组成为 $\Gamma_{\text{Raman}} = 4A_{1g} + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 16E_g$ 。由于样品的各向异性和对拉曼激光的响应不同, 当前只能探测到部分振动模式, 而本次实验所探测到的拉曼振动模式较以往的报道更为丰富^[17-18]。

图 1 为常温常压条件下以不同激光波长、功率、极化方向测得的 Sr_2IrO_4 拉曼光谱, 通过对比选取最佳测试条件。图 1(a) 为不同波长测得的拉曼谱, 其中拉曼峰位均一致。波长为 488 和 532 nm 的激光给出的信号最强, 可分辨出较多振动模式的拉曼峰; 而 488 nm 的激光测到的信噪比最高, 背底相对平滑。Cetin 等^[21] 在低温 3 K 下分别采用 457、476、488、532、561 和 632 nm 波长的激光进行了类似测量, 结果证明 488 和 532 nm 的激光信噪比较好。图 1(b) 为不同功率条件下测得的 Sr_2IrO_4 拉曼光谱。由图 1(b) 可知, 在功率调至仪器最高输出功率 7.3 mW 时, 拉曼峰位保持不变, 说明样品性质仍然稳定且不存在热激发效应。此外, 还对样品 Sr_2IrO_4 进行了极化测试, 结果见图 1(c) 和图 1(d), 在 0°、

90°及 180°时拉曼峰强度较高且峰位相同。本实验结果和文献 [21] 都表明, 非极化拉曼能得到更强的信号。通过对不同波长、功率、极化的一系列测试筛选, 确定了 Sr_2IrO_4 高压拉曼实验的最佳条件。

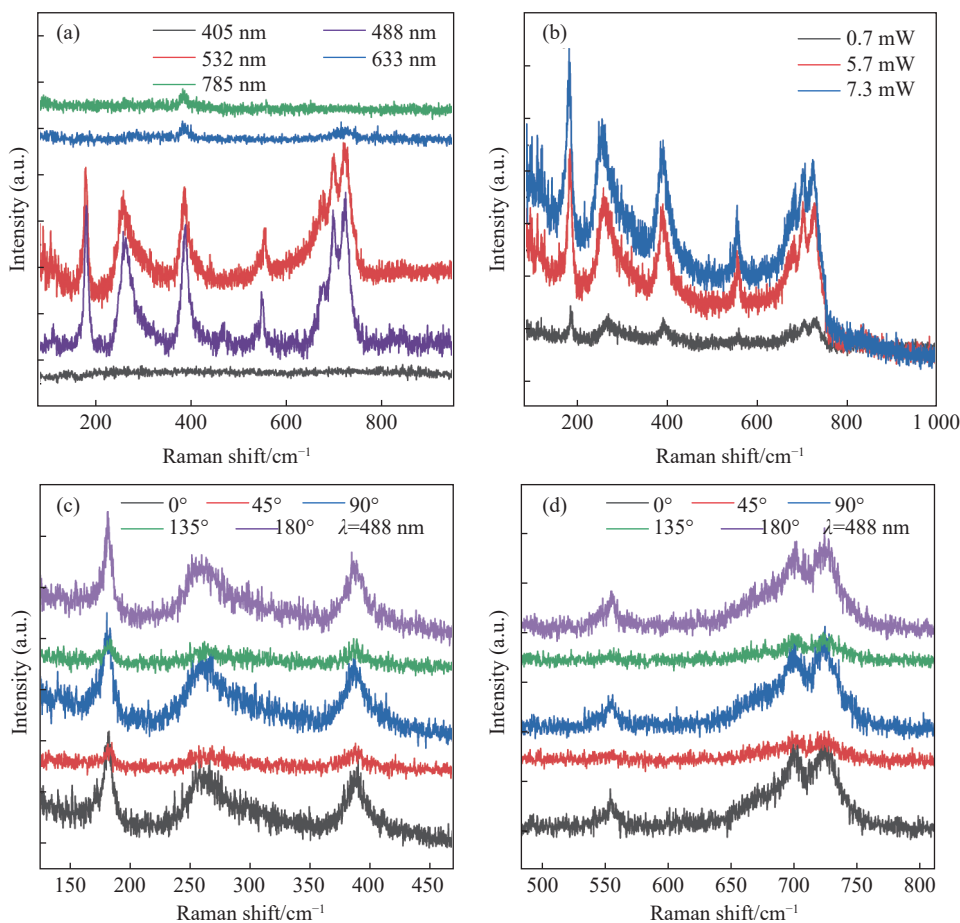


图 1 常温常压下不同波长、功率、极化角度的 Sr_2IrO_4 拉曼峰

Fig. 1 Raman peaks of Sr_2IrO_4 measured at different wavelengths, powers and polarization angles at ambient condition

图 2 为常温常压下拉曼振动模式的标定。在 488 nm 激光 3 mW 功率的测试中, 可观察到在 181、263、387、556、675、699、723、1 476 cm^{-1} 等处的主要振动模式: (1) 181 $\text{cm}^{-1}(\nu_1)$ 处的 A_{1g} 模式, 对应于

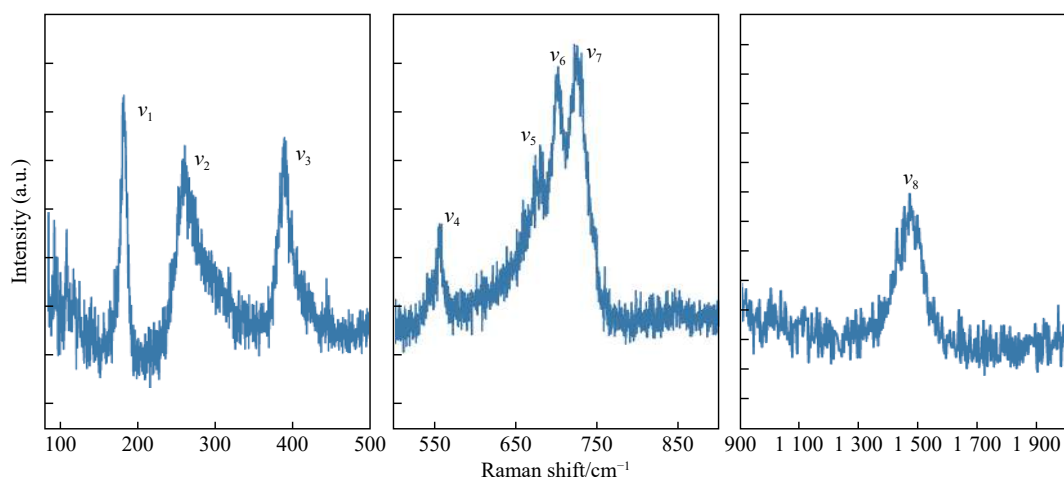


图 2 常温常压下测得的单晶 Sr_2IrO_4 的拉曼峰

Fig. 2 Raman peaks of single crystal Sr_2IrO_4 at ambient condition

Sr 离子对 IrO_6 八面体的伸缩振动; (2) $263\text{ cm}^{-1}(\nu_2)$ 处的 A_{1g} 模式, 对应于 Ir—O—Ir 键的弯曲振动; (3) $387\text{ cm}^{-1}(\nu_3)$ 和 $556\text{ cm}^{-1}(\nu_4)$ 处的 A_{1g} 模式, 对应于氧原子的振动; (4) $675\text{ cm}^{-1}(\nu_5)$ 和 $699\text{ cm}^{-1}(\nu_6)$ 处的 B_{1g} 模式, 对应于顶端氧原子振动; (5) $723\text{ cm}^{-1}(\nu_7)$ 处的 B_{1g} 模式, 对应于顶端氧原子的呼吸振动; (6) $1\,476\text{ cm}^{-1}(\nu_8)$ 处的二阶声子振动模式, 是 $723\text{ cm}^{-1}(\nu_7)$ 处声子散射过程引发的二阶拉曼峰。表 1 列出了实验测得的 Sr_2IrO_4 振动峰与已报道的结果对比^[20,22], 本次实验测得的拉曼振动模式更加丰富^[17-18]。

表 1 常温常压下单晶 Sr_2IrO_4 的拉曼峰振动模式指认与文献对比

Table 1 Frequencies and assignments about Raman modes of single crystal Sr_2IrO_4 at ambient condition

Mode	Assignment	Frequency/ cm^{-1}	
		This work	Ref.[20-21]
A_{1g} (Sr against IrO_6)	ν_1	181	187
A_{1g} (Ir—O—Ir bending)	ν_2	263	277
A_{1g} (Oxygen)	ν_3	387	392
A_{1g} (Oxygen)	ν_4	556	560
B_{1g} (Oxygen)	ν_5	675	666
B_{1g} (Oxygen)	ν_6	699	690
B_{1g} (Oxygen, breathing)	ν_7	723	728
Two-phonon of 728 cm^{-1}	ν_8	1 476	1 467

高压拉曼实验采用 488 nm^{-1} 波长激光在室温下进行, 压力范围为 $0.8\sim39.0\text{ GPa}$ 。图 3~图 5 分别给出了拉曼振动峰位、频移、强峰的半高宽随压力的变化。

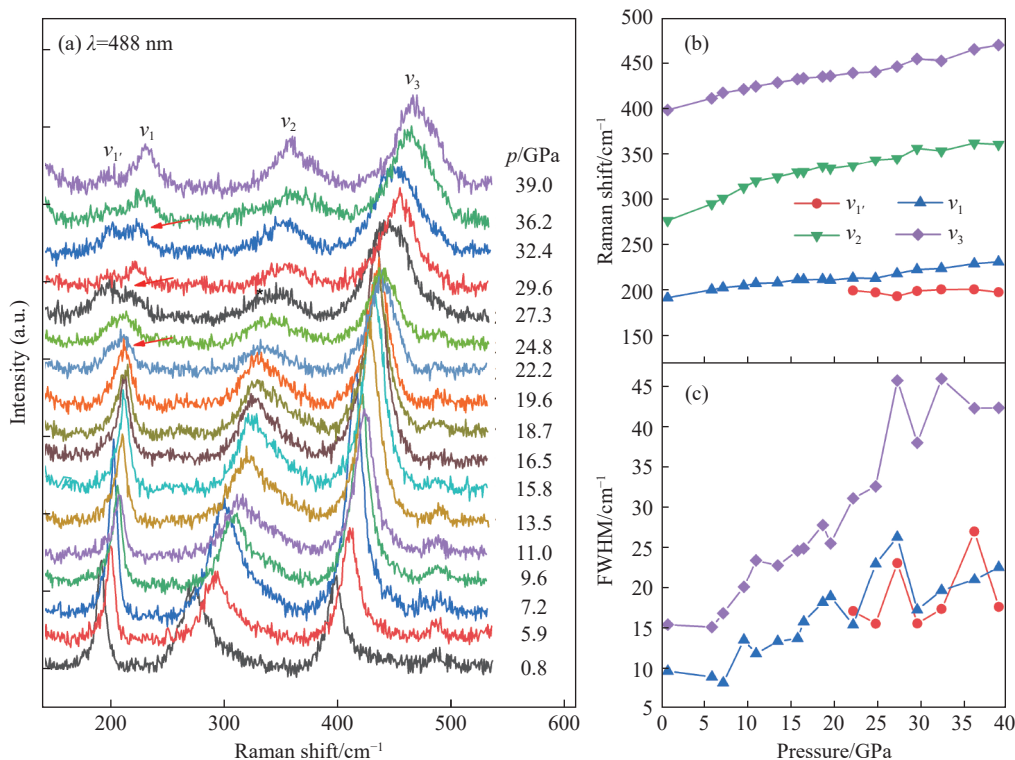


图 3 Sr_2IrO_4 在 $80\sim580\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰及其频移、最强峰半高宽(FWHM)随压力的变化

Fig. 3 Variation of Raman peak of Sr_2IrO_4 at $80\sim580\text{ cm}^{-1}$ with Raman shift and FWHM under high pressure

由图 3 可知, 波数 $80\sim 580\text{ cm}^{-1}$ 之间的拉曼峰随压力上升而宽化, 当压力升高至 19.6 GPa 时, 拉曼峰 $\nu_1(181\text{ cm}^{-1})$ 突然展宽, 且在 22.2 GPa 时出现一个新峰 ν_1 , 其峰位经过高斯拟合确定为 199 cm^{-1} 。高压下拉曼峰 $\nu_2(263\text{ cm}^{-1})$ 的强度减弱。对压力下拉曼峰 ν_1 、 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 的分析表明, 随着压力升高, 峰位出现蓝移, 且半高宽变宽, 而 ν_3 的宽化情况最明显。据此, 实验结果清晰地证明, 在 $19\sim 22\text{ GPa}$ 压力区间 Sr_2IrO_4 确实发生了结构相变。

迄今为止, 首次观察到该结构的相变。Samanta 等^[17] 的研究中, 高压下 ν_1 、 ν_2 处的拉曼峰强度较弱, 在 17 GPa 前已经消失, 所以无法判断是否存在结构相变。最近 Chen 等^[18] 所做的拉曼实验, 在 $19.6\sim 21.9\text{ GPa}$ 之间同样观察到 ν_1 拉曼模的突然展宽, 但未观察到新峰出现。而在本次实验中这些拉曼峰一直存在, 并且出现了新峰, 这些变化成为确凿的相变判据。

图 4 显示了波数在 $580\sim 980\text{ cm}^{-1}$ 区间的 ν_4 、 ν_6 、 ν_7 拉曼模式, 拉曼峰 ν_5 太弱无法观察到。从图 4 可以看出, 所有拉曼峰随压力出现蓝移, 且在相变点 19.6 GPa 前后没有明显突变。但 ν_6 的半高宽在相变点前后出现突变。相变之后, ν_6 的半高宽急剧上升, 且信号强度迅速减弱。此外, ν_7 的信号强度在相变后也急剧降低。

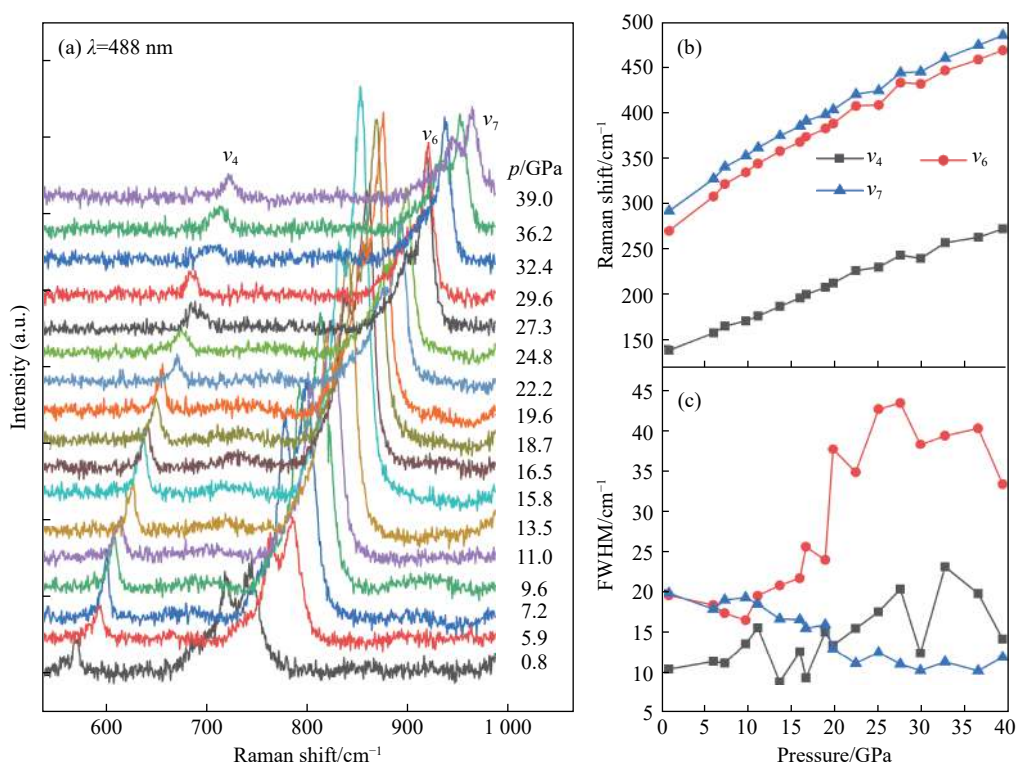
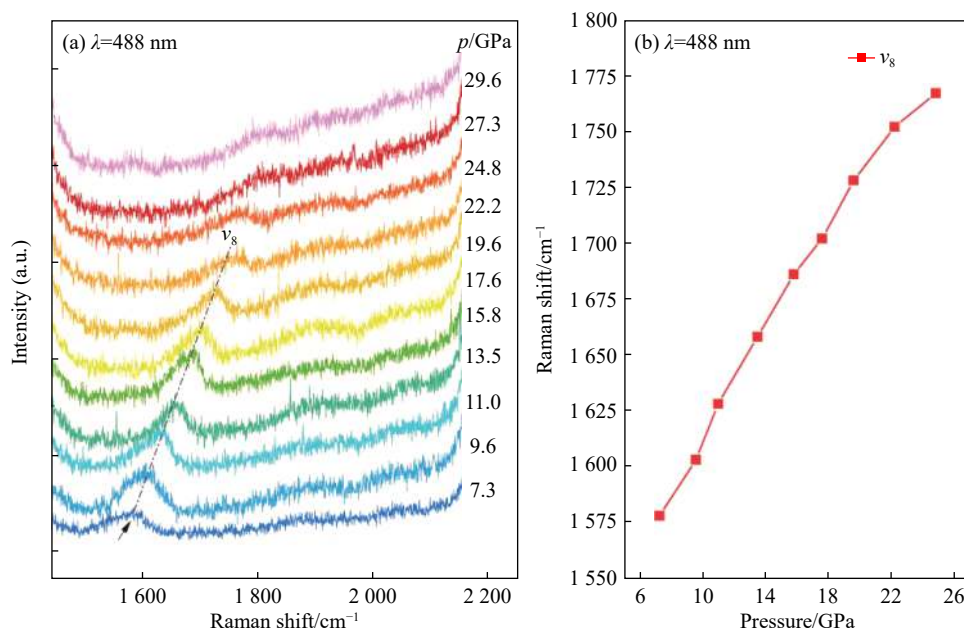


图 4 Sr_2IrO_4 在 $580\sim 980\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰及其频移、最强峰半高宽随压力的变化

Fig. 4 Variation of Raman peak of Sr_2IrO_4 at $580\sim 980\text{ cm}^{-1}$ with Raman shift versus and FWHM under high pressure

图 5 显示了高波数 1476 cm^{-1} 处的二阶声子振动模 ν_8 随压力变化的趋势。声子振动模 ν_8 是 ν_7 的二阶声子散射峰, 所以其强度变化与 ν_7 呈现一定相关性, 同样在相变后急剧减弱。上述现象可以佐证晶体发生了结构相变^[17]。

综上所述, 对高压拉曼测试结果进行分析发现, 在 19.6 GPa 拉曼谱发生异常变化: 拉曼峰 ν_1 附近出现了新峰 ν_1 , 拉曼峰 ν_6 急剧展宽, 拉曼峰 ν_6 、 ν_7 、 ν_8 的信号强度迅速减弱。这些异常变化均表示晶体发生对称性破缺, 产生了结构相变。虽然拉曼光谱不能直接提供新相的晶体结构信息, 但是根据 Samanta 等^[17] 的 XRD 结果, Sr_2IrO_4 晶体的 c/a 值随压力上升的速率在相变后突然变缓。据此, Samanta 等^[17] 认为 Sr_2IrO_4 可能产生了从 $I4_1/acd$ 空间群到 $I4/mmm$ 空间群的结构相变。

图 5 Sr_2IrO_4 在 1476 cm^{-1} 处的拉曼峰及其频移随压力的变化Fig. 5 Variation of Raman peak of Sr_2IrO_4 at 1476 cm^{-1} with Raman shift versus under high pressure

由于轨道-自旋耦合的强相互作用,在压力下 $5d$ 氧化物的晶格变化会借由轨道传递给自旋,从而改变磁结构^[23]。在 Sr_2IrO_4 中 IrO_6 呈略微拉长的八面体结构,并围绕 c 轴发生旋转角为 11° 的畸变^[24-25]。奈尔温度 T_N 在 240 K 以下时, Sr_2IrO_4 呈反铁磁序,磁矩排布于 ab 面内,但有微小的倾斜角,使其有 $0.06\mu_B/\text{Ir} \sim 0.14\mu_B/\text{Ir}$ 的弱铁磁矩。正是由于自旋-轨道耦合的缘故, Sr_2IrO_4 的磁性对磁矩倾斜角和自旋旋转角非常敏感。即使晶体结构在高压下的转变引起微小的角度变化,也会显著影响其磁结构^[8, 26]。实际上 Samanta 等^[17] 在密度泛函理论(DFT)计算中,也预测了 IrO_6 八面体旋转角与磁矩倾斜角存在高度耦合,体积压缩时磁有序会变得不稳定。最近, Zhang 等^[23] 在研究 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 时通过磁振子和声子之间的耦合,证实了 IrO_6 八面体形状拉长和缩短对磁结构的变化有决定性影响。上述理论和实验结果表明:本研究在室温下发现 Sr_2IrO_4 结构相变的临界压力 19.6 GPa 与 Haskel 等^[16] 报道的低温下 (11 K) 磁性相变的压力 (17 GPa) 非常吻合,说明结构相变独立于磁性相变,但却极有可能是导致 Sr_2IrO_4 发生磁性变化和消失的主要原因。与 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 不同, Sr_2IrO_4 的磁性变化可能与 IrO_6 八面体的倾斜角关联性更强,进一步的证据还有待对 Sr_2IrO_4 磁振子和声子耦合效应做更深入的拉曼研究。另外,在压力下电阻降低了 3 个数量级,说明结构相变一直影响着电输运特性^[16]。

3 结 论

通过对室温下 Sr_2IrO_4 的高压拉曼光谱研究,于 19.6 GPa 在波数约 199 cm^{-1} 处发现了新的拉曼峰,并伴有其他拉曼峰的异常变化。相变压力与低温下磁结构变化压力吻合,揭示了该结构相变独立发生且会影响磁性相变,说明由于强自旋-轨道耦合, $5d$ 化合物的晶体结构变化可以通过耦合的轨道-自旋传递,影响其电磁特性。

感谢北京高压科学研究中心束海云老师在充气实验中给予的支持。

参考文献:

- [1] WITCZAK-KREMPA W, CHEN G, KIM Y B, et al. Correlated quantum phenomena in the strong spin-orbit regime [J]. [Annual Review of Condensed Matter Physics](#), 2014, 5(1): 57–82.
- [2] WANG F, SENTHIL T. Twisted hubbard model for Sr_2IrO_4 : magnetism and possible high temperature superconductivity [J]. [Physical Review Letters](#), 2011, 106(13): 136402.
- [3] KITAGAWA K, TAKAYAMA T, MATSUMOTO Y, et al. A spin-orbital-entangled quantum liquid on a honeycomb lattice [J]. [Nature](#), 2018, 554(7692): 341–345.
- [4] PRICE C C, PERKINS N B. Critical properties of the Kitaev-Heisenberg model [J]. [Physical Review Letters](#), 2012, 109(18): 187201.
- [5] CHALLOUPKA J, JACKELI G, KHALIULLIN G. Zigzag magnetic order in the iridium oxide Na_2IrO_3 [J]. [Physical Review Letters](#), 2013, 110(9): 097204.
- [6] WATANABE H, SHIRAKAWA T, YUNOKI S. Monte carlo study of an unconventional superconducting phase in iridium oxide $J_{\text{eff}} = 1/2$ mott insulators induced by carrier doping [J]. [Physical Review Letters](#), 2013, 110: 027002.
- [7] YONEZAWA S, MURAOKA Y, MATSUSHITA Y, et al. Superconductivity in a pyrochlore-related oxide KOs_2O_6 [J]. [Journal of Physics: Condensed Matter](#), 2004, 16(3): L9–L12.
- [8] KIM B J, JIN H, MOON S J, et al. Novel $J_{\text{eff}} = 1/2$ mott state induced by relativistic spin-orbit coupling in Sr_2IrO_4 [J]. [Physical Review Letters](#), 2008, 101(7): 076402.
- [9] RAU J G, LEE K H, KEE H Y. Spin-orbit physics giving rise to novel phases in correlated systems: iridates and related materials [J]. [Condensed Matter Physics](#), 2015, 7(7).
- [10] ARITA R, KUNEŠ J, KOZHEVNIKOV A V, et al. *Ab initio* studies on the interplay between spin-orbit interaction and coulomb correlation in Sr_2IrO_4 and Ba_2IrO_4 [J]. [Physical Review Letters](#), 2012, 108(8): 086403.
- [11] LI Q, CAO G, OKAMOTO S, et al. Atomically resolved spectroscopic study of Sr_2IrO_4 : experiment and theory [J]. [Scientific Reports](#), 2013: 3.
- [12] CAO G, SCHLOTTMANN P. The challenge of spin-orbit-tuned ground states in iridates: a key issues review [J]. [Reports on Progress in Physics Physical Society](#), 2018, 81(4): 042502.
- [13] GRETARSSON H, SUNG N H, HOEPPNER M, et al. Two-magnon Raman scattering and Pseudospin-Lattice interactions in Sr_2IrO_4 and $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ [J]. [Physical Review Letters](#), 2016, 116(13): 136401.
- [14] CAO G, TERZIC J, ZHAO H D, et al. Electrical control of structural and physical properties via strong spin-orbit interactions in Sr_2IrO_4 [J]. [Physical Review Letters](#), 2017, 120(1): 017201.
- [15] LIU H, KHALIULLIN G. Pseudo Jahn-Teller effect and magnetoelastic coupling in spin-orbit mott insulators [J]. [Physical Review Letters](#), 2019, 122(5): 057203.
- [16] HASKEL D, FABBRIS G, ZHERNENKOV M, et al. Pressure tuning of the spin-orbit coupled ground state in Sr_2IrO_4 [J]. [Physical Review Letters](#), 2012, 109(2): 027204.
- [17] SAMANTA K, ARDITO F M, SOUZA-NETO N M, et al. First-order structural transition and pressure-induced lattice/phonon anomalies in Sr_2IrO_4 [J]. [Physical Review B](#), 2018, 98: 094101.
- [18] CHEN C, ZHOU Y, CHEN X, et al. Persistent insulator: avoidance of metallization at megabar pressures in strongly spin-orbit-coupled Sr_2IrO_4 [EB/OL]. arXiv: 1910. 10291 [2019-12-05].
- [19] CHIJIOKE A D, NELLIS W J, SOLDATOV A, et al. The ruby pressure standard to 150 GPa [J]. [Journal of Applied Physics](#), 2005, 98(11): 094112.
- [20] AROYO, MOIS ILIA, PEREZ-MATO, et al. Bilbao crystallographic server: I. databases and crystallographic computing programs [J]. [Zeitschrift Für Kristallographie](#), 2006, 221(1): 15.
- [21] CETIN M F, LEMMENS P, GNEZDILOV V, et al. Crossover from coherent to incoherent scattering in spin-orbit dominated Sr_2IrO_4 [J]. [Physical Review B](#), 2012, 85(19): 195148.
- [22] MOON S J, JIN H, CHOI W S, et al. Temperature dependence of the electronic structure of the $J_{\text{eff}} = 1/2$ mott insulator Sr_2IrO_4 studied by optical spectroscopy [J]. [Physical Review B](#), 2009, 80(19): 195110.
- [23] ZHANG J B, YAN D Y, SORB Y A, et al. Lattice frustration in spin-orbit mott insulator $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ at high pressure [J]. [NPJ Quantum Mater](#), 2019, 4(23).

- [24] CRAWFORD M K, SUBRAMANIAN M A, HARLOW R L, et al. Structural and magnetic studies of Sr_2IrO_4 [J]. *Physical Review B*, 1994, 49(13): 9198–9201.
- [25] YE F, CHI S, CHAKOUMAKOS B C, et al. The magnetic and crystal structures of Sr_2IrO_4 : a neutron diffraction study [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(14): 545–579.
- [26] KIM B J, OHSUMI H, KOMESU T, et al. Phase-sensitive observation of a spin-orbital mott state in Sr_2IrO_4 [J]. *Science*, 2009, 323(5919): 1329–1332.

Raman Scattering of Spin-Orbit Mott Insulator Sr_2IrO_4 at High-Pressure

YIN Xia, ZHANG Jianbo, DING Yang

(Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research, Beijing 100096, China)

Abstract: The interplays of electron-electron interaction (U), spin-orbit coupling (SOC), and crystal field effects in the $5d$ transition metal oxides are complex, which can be turned by external fields to induce many novel electromagnetic phenomena and become one of hot topics in condensed matter physics. In this study, the Raman spectroscopy is carried out on single crystals of Sr_2IrO_4 at room temperature. We discover that when pressure reaches 19.6 GPa to 22.2 GPa, a new peak appears at a wavenumber of 199 cm^{-1} in the Raman spectra, accompanied with some anomalous changes of other Raman peaks. This result clearly evidences a structural phase transition occurs, although the existence of the such a transition has been long debated. The structural phase transition is independent of the magnetic phase transition at low temperature, but plays a dominant role in the magnetic ordering transition, owing to the strong spin-orbit coupling. This discovery promises a new way tune electromagnetic properties in the $5d$ Mott insulators and also provides a new idea to design novel functional materials in the future.

Keywords: Mott insulator; iridate; Raman scattering; high pressure

CuS₂ 的高压拉曼光谱和 X 射线衍射

姜峰^{1,2,3}, 赵慧芳^{1,2,3}, 谢亚飞^{1,2,3}, 姜昌国^{1,2,3}, 谭大勇^{1,2}, 肖万生^{1,2}

(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: 利用金刚石压腔在高温高压条件下合成了黄铁矿结构 CuS₂, 结合显微拉曼光谱和同步辐射 X 射线衍射实验, 发现黄铁矿结构 CuS₂ 在低于 30 GPa 的压力范围内保持稳定, 无结构相变发生。高压拉曼光谱研究结果显示, CuS₂ 的所有拉曼模频率随压力升高呈连续单调线性增加。对 X 射线衍射实验获得的 CuS₂ 体积随压力变化关系进行 Birch-Murnaghan 状态方程拟合, 得到零压晶胞体积 $V_0 = 193.8(5) \text{ \AA}^3$, 体积模量 $K_0 = 99(2) \text{ GPa}$, $K_0' = 4$ (固定)。运用第一性原理理论计算, 得到 CuS₂ 的拉曼模频率和晶胞体积随压力变化关系均与实验观测结果保持一致。与其他黄铁矿结构过渡金属二硫化物 MS₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni) 对比, 发现 MS₆ 配位八面体大小 (M—S 键长) 主导晶胞的体积大小和晶体的压缩性, 并推测 CuS₂ 中 Cu 离子可能以 +2 价形式存在。研究结果弥补了黄铁矿结构 CuS₂ 高压拉曼光谱和 X 射线衍射研究的缺失, 证实其在高温高压下的结构稳定性, 对全面认识 CuS₂ 的物理化学性质及黄铁矿结构物质的统一规律具有重要价值, 对于探索 Cu 在地球深部的价态和赋存形式也具有指示意义。

关键词: 黄铁矿结构; CuS₂; 拉曼光谱; X 射线衍射; 高压

中图分类号: O521.2; P311.9

文献标识码: A

黄铁矿结构 ($Pa\bar{3}$, $Z=4$) 是 MX₂ 型化合物的一种典型结构, 原型为天然矿物黄铁矿 (FeS₂)。在该立方结构中, M 原子占据 $4a(0, 0, 0)$ 位置, X 原子占据 $8c(u, u, u)$ 位置, 形成共角顶的 AB₆ 配位八面体^[1], 如图 1 所示。一些二硫化物 MS₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Os 等)^[2-4] 和二氧化物 MO₂ (M = Be, Mg, Zn, Cd, Na 等)^[5-6] 均能够结晶成黄铁矿结构。另外, 黄铁矿结构也是许多二氧化物和二氮化物在高压下的稳定多形, 如 SiO₂、GeO₂、SnO₂、PbO₂、FeO₂、RuO₂、OsO₂、IrO₂、PtO₂、PtN₂、PdN₂ 等^[7-9]。由于 Fe 和 SiO₂ 是地球内部的重要组成元素和化合物, 深入研究高压下黄铁矿型结构在地球科学和材料科学的发展过程中具有重要意义。例如, 近期黄铁矿型结构 FeO₂ 和 FeO₂H_x 的高温高压实验和理论研究进展^[10-11] 为理解下地幔环境中各种元素的化学性质和原子间的相互作用提供了新视角。

作为黄铁矿结构的典型代表, 过渡金属二硫化物 MS₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等) 由于具有良好的光电性质和催化性能被广泛地研究和应用, 其高压行为 (如高压稳定性、结构相变和金属-绝缘体转变等) 也受到高度关注^[12-16]。同时, 过渡金属二硫化物还可以成为地球深部和气态巨行星内部 SiO₂ 等重要矿物的类比研究对象^[17], 有利于发现 SiO₂ 等黄铁矿结构的高压多形, 并了解这些高压多形的物理化学性质。

与其他黄铁矿结构二硫化物不同, CuS₂ 需要在高温高压条件下才能合成^[18-19], 导致相关研究相对较少。以 CuS₂ 为主要组成成分的天然矿物黑硫铜镍矿 (Cu, Ni, Fe)S₂ 需要 Ni、Fe 等类质同像替代进入

* 收稿日期: 2020-02-17; 修回日期: 2020-02-26

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: 姜峰 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压矿物学研究. E-mail: fengjiang@gig.ac.cn

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

晶格才能保持稳定^[20]。CuS₂ 是一种深紫色晶体, 具有金属导电性^[21], 并在低温下显示超导电性^[22], King 等^[23] 对高温高压合成的 CuS₂ 单晶进行了详细的晶体结构研究, 并与 MS₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni) 等晶体结构参数和 MS₆ 八面体畸变程度进行比较, 认为 CuS₂ 中 Cu 的价态为 +2 价。然而, CuS₂ 的多种光谱和理论研究认为 Cu 为 +1 价态^[21, 24-26]。晶体化学与光谱学测量结果之间的矛盾或许隐含有价值的科学信息。

据相关研究报道, 迄今只有 Hupen 等^[27] 对 CuS₂ 开展过高压原位研究工作。Hupen 等利用同步辐射能量色散 X 射线衍射技术在 0~6 GPa 压力范围对 CuS₂ 开展原位测量, 认为黄铁矿型 CuS₂ 在约 1 GPa 压力下会发生向白铁矿结构 (*Pnnm*) 的可逆相变。白铁矿结构与文献中常见的 CaCl₂ 结构等型^[4, 28], 而对于大多数 MX₂ 化合物的高压结构演化来说, CaCl₂ 结构是黄铁矿结构的低压相^[7, 29]。因此, CuS₂ 相变还需要更高精度的高压 X 射线衍射及其他高压测量方法证实。

本研究利用金刚石压腔高压装置开展了 CuS₂ 的高温高压合成及其高压拉曼光谱和 X 射线衍射测试。黄铁矿结构 CuS₂ 可在 6~33 GPa 压力范围, 通过电阻外加热方式 (800 K) 和激光加热方式 (1 500~2 000 K) 合成, 并对其开展高压拉曼光谱和 X 射线衍射测试, 探索黄铁矿结构 CuS₂ 在 0~30 GPa 压力范围的结构稳定性。同时, 对黄铁矿结构 CuS₂ 开展第一性原理理论计算, 并将计算结果与实验结果进行对比验证。研究结果对于认识 Cu 在地球深部环境中的价态和赋存形式具有重要意义。

1 实验技术和理论计算方法

将分析纯化学试剂 Cu、S 以及 CuS、S 分别按化学计量比 1 : 2 和 1 : 1 称量, 并在玛瑙研钵中研磨 1.5 h 充分混合, 作为合成 CuS₂ 的初始反应物。高温高压合成实验采用两种类型的金刚石压腔 (DAC) 装置: 一种为可与显微激光加热系统连接的对称型 DAC 装置 (LH-DAC), 光谱仪接收样品热辐射谱, 并用黑体辐射公式拟合实验温度; 另一种为电阻丝加热的 DAC 装置 (RH-DAC), 用 NiCr-NiAl 热电偶测量实验温度。两种 DAC 装置的金刚石对顶砧面直径均为 300 μm。实验采用 T301 不锈钢片封垫, 预压厚度约 35 μm, 用电火花打孔器在中心钻一个直径 105 μm 的小孔作为样品腔。共进行了 4 组 CuS₂ 的合成实验。激光加热实验 (Exp1 和 Exp2) 初始样品均为 Cu+2S 混合物, 隔热层和压力介质为 KCl, 采用“三明治”方式装样, 并加入红宝石微粒用于测压^[30], 实验压力分别为 7.0 和 34.1 GPa, 实验温度 1 500~2 000 K。电阻丝加热实验的装样方法与激光加热实验相同, 实验样品分别为 Cu+2S (Exp3) 和 CuS+S (Exp4), 采用 SrB₄O₇ : Sm²⁺ 作压标^[31], 实验压力分别为 12.4 和 16.6 GPa, 实验温度为 800 K, 恒温约 1 h。通过拉曼光谱鉴定 4 组实验合成产物。

拉曼光谱测试采用 Renishaw 2000 型显微共聚焦拉曼光谱仪。选用波长为 532 nm 的激光作为激发光源, 用 20× 物镜聚焦激光光斑, 样品处光斑大小为 3 μm × 3 μm。采用背反射方式收集样品信号, 通过 1 800 线每毫米光栅分光, 由热电冷却的 CCD 探测器采集信号。采谱波段范围 100~800 cm⁻¹, 光谱分辨率 1 cm⁻¹, 采谱时间 40 s。高压原位角散射 X 射线衍射实验在中国科学院高能物理研究所同步辐射装置 4W2 线站开展。入射 X 射线波长 λ 为 0.619 9 Å, 光束被聚焦到约 60 μm × 20 μm 大小。Pilatus 探测器收集衍射图谱, 样品到探测器的距离由 CeO₂ 标定。利用 Fit2D 软件^[32] 对采集的二维衍射图进行积分处理。Birch-Murnaghan 状态方程参数由 EosFit7 程序^[33] 拟合得到。运用 GSAS-II 软件^[34] 对 6.2 GPa 压力点的粉末衍射谱进行 Rietveld 结构精修。

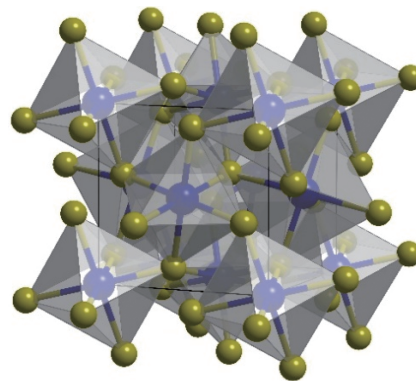


图 1 黄铁矿 (*Pa3*) MX₂ 晶体结构示意图 (蓝色大球和黄色小球分别表示 M 和 X 原子)

Fig. 1 Pyrite-type (*Pa3*) MX₂ crystal structure (M and X atoms are shown as big blue and small yellow spheres, respectively.)

CuS₂ 的第一性原理理论计算采用 Material Studio 软件的 CASTEP 计算模块。运用 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函的广义梯度近似 (GGA) 方法估算交换相关能^[35]。赝势选择 OTFG 超软赝势, 截断能设置为 700 eV, 第一布里渊区 k 点取样为 $6 \times 6 \times 6$ 网格。为确保较好的收敛, 能量、最大力场、最大应力和最大位移分别为 5.0×10^{-6} eV/atom、0.01 eV/Å、0.02 GPa 和 5.0×10^{-4} Å。

2 结果和讨论

2.1 黄铁矿结构 CuS₂ 的高温高压合成

图2为4组合成实验高温处理前后的拉曼光谱。加热前, 由于 CuS 高压非晶化, 在约 15 GPa 实验压力下基本难以观测到拉曼峰, 而 Cu 单质无拉曼活性峰, 因此 4 组实验在反应前测得的拉曼光谱均属于单质 S 的高压相^[36-37]。加热后, 4 组实验都得到由 3 个拉曼峰组成的全新谱图, 表明实验样品在不同压力经不同温度处理后得到了相同的新相。新相在常温常压下的 3 个拉曼峰频率 (ω_0) 在表1列出, 与 Anastassakis 等^[38] 给出的黄铁矿结构 CuS₂ 的拉曼峰位和峰形特征基本一致, 可初步确认实验合成的新相为黄铁矿结构 CuS₂, 后述同步辐射 X 射线衍射实验结果将进一步证实。已有的 CuS₂ 合成实验条件基本均在 7.0 GPa、1 500 K 温压范围以内^[2, 18-19, 21], 本次 4 组实验在更宽范围的温压条件下均合成出黄铁矿结构 CuS₂, 拓展了 CuS₂ 的合成温压范围, 同时说明了 CuS₂ 在 34.1 GPa、2 000 K 温压范围内是热力学稳定态。

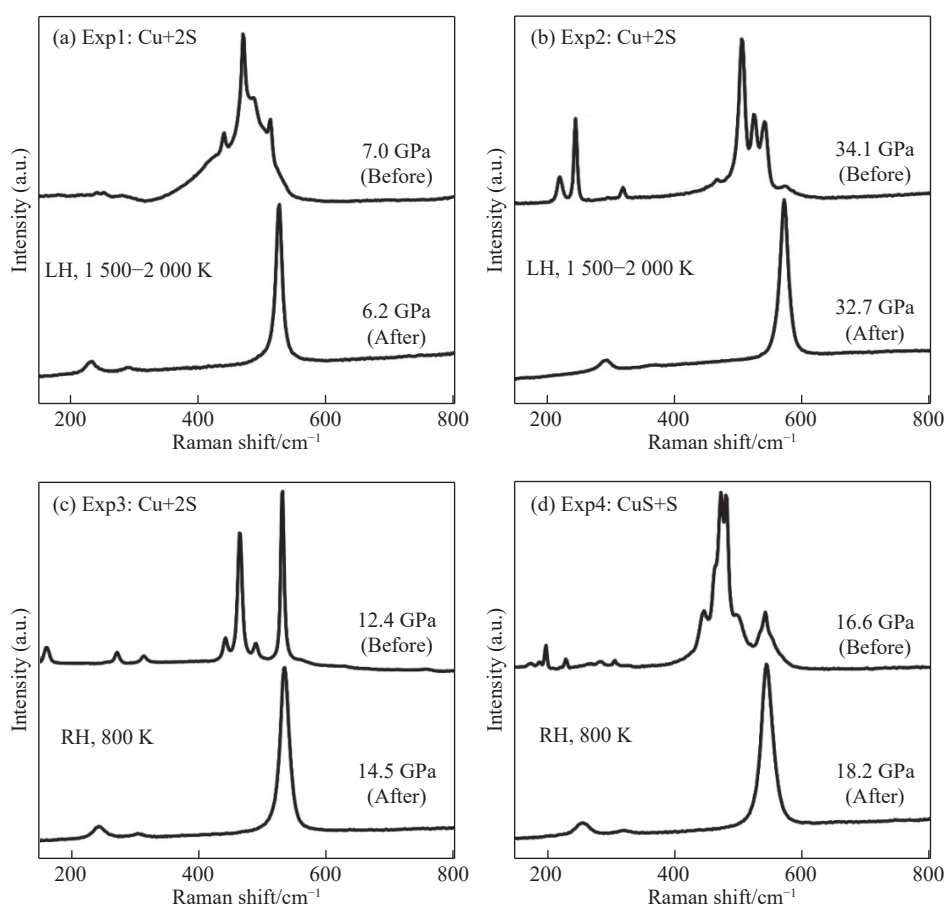


图2 不同条件下4组实验反应前后的特征拉曼光谱(LH和RH分别代表激光加温和电阻丝加温, 4组实验中加温前所测拉曼信号均为单质硫的高压相, 加温后产物为黄铁矿结构 CuS₂)

Fig. 2 Raman spectra of the four experiments at different conditions before and after reaction (LH and RH represent laser heating and resistance heating, respectively. Before heating, all the Raman peaks in four experiments belong to the high-pressure phase of elemental sulfur. After heating, the reaction products are pyrite structure CuS₂.)

表 1 黄铁矿结构 CuS₂ 的拉曼频率随压力变化及格临爱森参数 (γ)Table 1 Pressure dependences of Raman modes and the Grüneisen parameters (γ) of pyrite-type CuS₂

Symmetry classification	ω_0/cm^{-1}		$(d\omega/dp)/(\text{cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1})$	γ	Method
	This work	Ref.[38]			
$E_g + T_g(1)$	213	207	2.45	1.14	Exp.
$T_g(2)$	266	264	3.06	1.14	
$A_g + T_g(3)$	512	512	1.75	0.34	
$T_g(1)$	206		2.33	0.97	Calc.
E_g	207		2.31	0.96	
$T_g(2)$	257		3.11	1.04	
$T_g(3)$	495		1.80	0.31	
A_g	499		1.41	0.24	

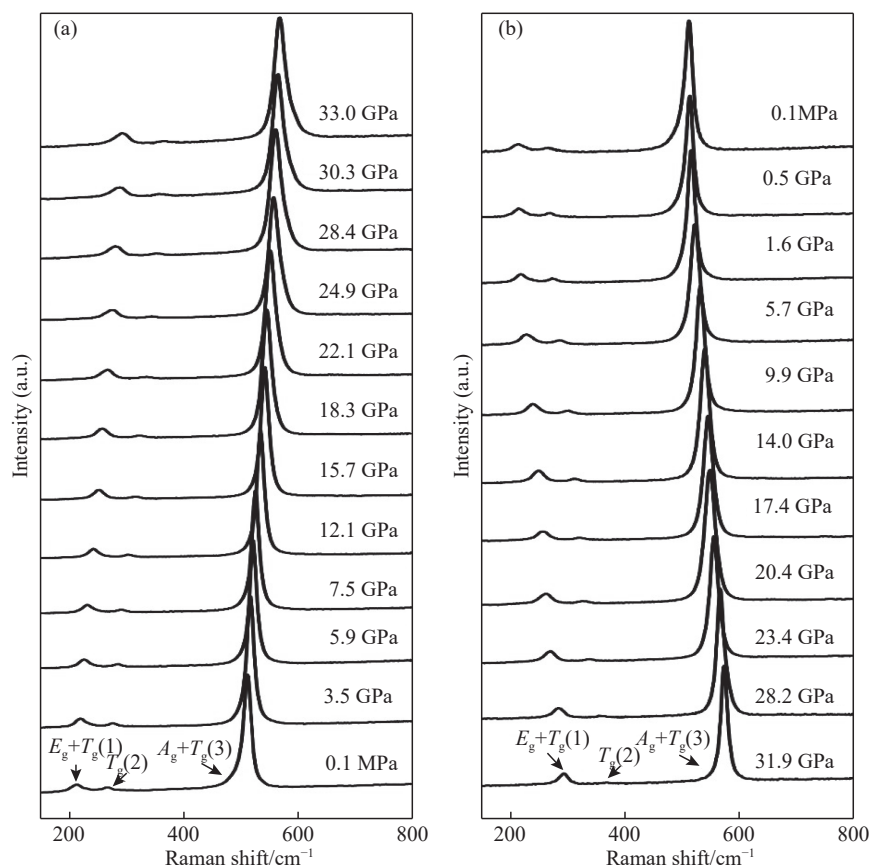
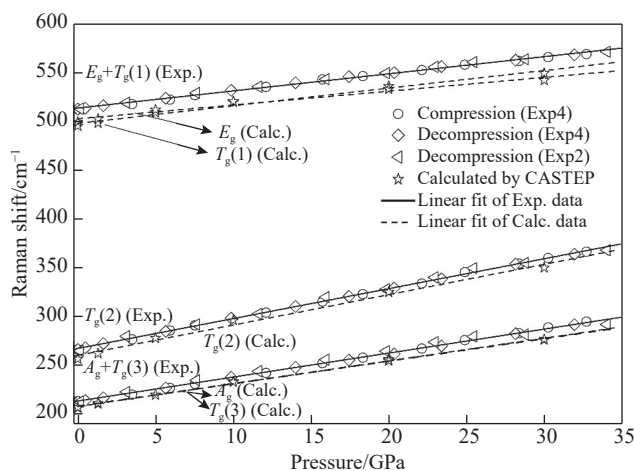
Note: The $K_0(\text{Exp.}) = 99$ and $K_0(\text{Calc.}) = 85.6$ are used respectively to calculate the Grüneisen parameters. They are obtained from the fitted Birch-Murnaghan EOS in this work.

群论分析结果表明, 黄铁矿结构 CuS₂ 振动模式的不可约表示为 $\Gamma = A_g + E_g + 3T_g + 2A_u + 2E_u + 6T_u$ 。其中 $A_g + E_g + 3T_g$ 为 5 个拉曼活性模, A_g 为完全对称模, E_g 为二重简并模, T_g 为三重简并模。 A_g 和 $T_g(2)$ 分别对应 S—S 原子对同向和反向伸缩振动, E_g 摆动模反映 S 原子在垂直于 S—S 键轴方向的位移, $T_g(1)$ 和 $T_g(3)$ 则对应伸缩模和摆动模的多种组合^[39–40]。利用第一性原理计算黄铁矿结构 CuS₂ 的声子谱, 得到 5 个拉曼峰, 它们的常压振动频率也在表 1 中列出。可以清楚地发现, $T_g(1)$ 与 E_g 以及 $T_g(3)$ 与 A_g 之间的波数差在 5 cm^{-1} 以内, 使得在非偏振拉曼光谱中难以分辨^[39–40], 导致本次实验和 Anastassakis 等^[38] 的拉曼光谱实验中仅观测到 $T_g(1) + E_g$ 、 $T_g(2)$ 和 $T_g(3) + A_g$ 共 3 组拉曼峰。此外, 本研究的实验值和计算值以及 Anastassakis 等^[38] 的实验结果三者高度吻合, 准确地描述了黄铁矿结构 CuS₂ 的常压拉曼振动特征。

2.2 黄铁矿结构 CuS₂ 常温高压拉曼光谱

黄铁矿结构 CuS₂ 由常压加压到 33.0 GPa, 并随后卸压至常压过程的拉曼光谱变化特征如图 3 所示。图 3(a) 中, 随着压力增加, 3 个拉曼峰均向高频方向连续移动, 至 33.0 GPa 没有拉曼峰增加或消失; 卸压过程(图 3(b))则保持与加压过程可逆的变化特征。该现象表明, 高压仅使 CuS₂ 晶体结构致密化, S—S 键和 Cu—S 键压缩引起的振动频率增大, 没有导致结构相变, 反映黄铁矿结构 CuS₂ 在 0~33.0 GPa 压力范围内具有结构稳定性。

图 4 展示了拉曼光谱实验测得的 3 组 CuS₂ 拉曼模 $T_g(1) + E_g$ 、 $T_g(2)$ 、 $T_g(3) + A_g$ 和第一性原理理论计算得到的 5 个拉曼模 E_g 、 $T_g(1)$ 、 $T_g(2)$ 、 $T_g(3)$ 、 A_g 的频率随压力的变化关系。可以看出, 拉曼实验值与理论计算值在对应压力下非常接近, 两者的最大频率相差小于 4%, 反映理论计算能很好地描述实验结果。拉曼实验和理论计算数据显示, 所有拉曼模的振动频率随压力升高呈线性增加, 对拉曼模分别进行线性拟合, 拟合给出的频率随压力变化 $(d\omega/dp)$ 在表 1 中列出, 实验和拟合计算结果一致。理论计算数据的拟合结果显示, E_g 和 $T_g(1)$ 模的频率变化速率 $(d\omega/dp)$ 非常接近, 且常压频率相近, 对应拉曼光谱中始终难以分离的情况。而 A_g 和 $T_g(3)$ 的频率变化速率略有差异, 但 A_g 模的强度远大于 $T_g(3)$ 模, 在拉曼光谱中基本表现为 A_g 模信号。

图 3 CuS_2 常温加压(a)、卸压(b)过程的代表性拉曼光谱Fig. 3 Representative Raman spectra of CuS_2 in the process of increasing pressure (a) and releasing pressure (b)图 4 实验和理论计算 CuS_2 的拉曼频率随压力变化关系(黑色圆形和菱形分别对应 Exp4 合成的 CuS_2 在常温加压和卸压过程的结果, 三角形表示 Exp2 合成 CuS_2 卸压过程的数据, 星形为理论计算值, 实线和虚线分别为实验和计算数据线性拟合结果)Fig. 4 Experimental and theory calculated pressure dependence of Raman vibrational modes of CuS_2 (Black spheres and diamonds correspond to the results of compression process and decompression process of CuS_2 synthesised at Exp4, respectively. Black triangles are data of decompression process of CuS_2 synthesised at Exp2. The stars represent theory calculated points. Solid line and dotted line are linnear fitted with all experimental and calculated data, respectively.)

2.3 黄铁矿结构 CuS_2 常温高压 X 射线衍射

图 5 所示为 6.2 GPa 压力下 (Exp1 温度处理后) 产物的同步辐射 X 射线衍射谱, 黑色圆形、红色实

线和黑色实线分别对应观测值、计算值和误差曲线,在图中以相同比例显示,衍射谱下方黑色垂直短棒为计算 $\text{CuS}_2(Pa3)$ 和 $\text{KCl}(Pm3m)$ 的衍射峰位。除去传压介质 $\text{KCl}(B2)$ 相的衍射峰外,剩余的衍射峰可以指标化为 $Pa3$ 结构。随后选择 $\text{KCl}(Pm3m)$ 和 $\text{CuS}_2(Pa3)$ 作为初始结构模型,利用 GSAS-II 软件对衍射谱进行结构精修。精修结果如图 5 所示,可见实验和计算结果的 X 射线衍射谱吻合较好,误差因子 $R_p = 1.65\%$ 、 $R_{wp} = 2.85\%$ 。因此,确定本次高温高压实验中合成了黄铁矿结构 $\text{CuS}_2(Pa3)$,与拉曼光谱测试结果一致。通过结构精修,得到黄铁矿结构 CuS_2 在 6.2 GPa 压力下的晶胞参数 $a = 5.6573(6) \text{ \AA}$,其中原子占位情况为 $\text{Cu}(0, 0, 0)$ 、 $\text{S}(0.3974, 0.3974, 0.3974)$ 。

图 6 展示了 CuS_2 由 6.2 GPa 加压至 29.6 GPa,随后卸至常压过程中的代表性 X 射线衍射谱。随着压力增加,传压介质 KCl 和产物 CuS_2 的衍射峰均逐渐宽化,反映了非静水压力效应及其导致的样品结晶度降低。然而,直到达到最高压力 29.6 GPa,仍可以辨识出黄铁矿结构 CuS_2 的(111)、(200)、(210)、

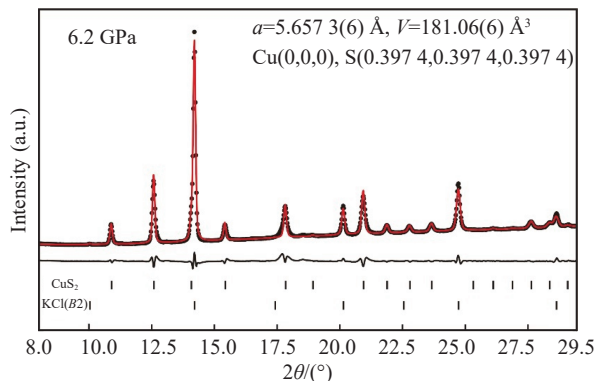


图 5 6.2 GPa 压力 X 射线粉末衍射谱
Rietveld 结构精修结果

Fig. 5 Rietveld refinement analyses of the powder
XRD pattern at 6.2 GPa

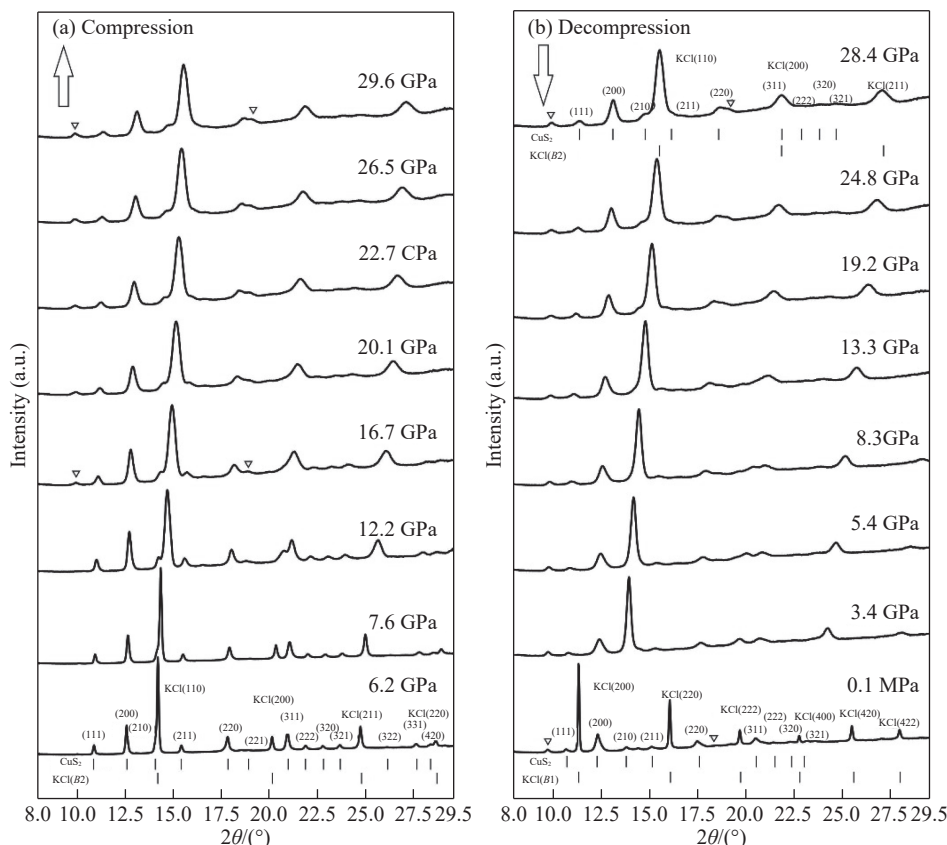


图 6 在加压(a)和卸压(b)过程中 CuS_2 在不同压力下的 X 射线衍射图谱(下三角指示产物中的杂质峰,黄铁矿结构 CuS_2 和传压介质 KCl 的衍射峰位在图中用短棒标出)

Fig. 6 X-ray powder diffraction patterns at different pressures on compression (a) and decompression (b)
(The inverted triangles indicate impurity peaks. The diffraction peaks of pyrite structure CuS_2 and pressure transmitting medium KCl are represented with vertical bars.)

(211)、(220)、(222)、(320)、(321)等衍射峰,表明 CuS₂ 依然保持黄铁矿结构。卸压至常压过程中, CuS₂ 的衍射峰仍保持宽状态直到常压,没有再次显现出类似 6.2 GPa 激光加热后的尖锐峰形,所以压力对样品结晶度变差的影响是不可恢复的。此外,16.7 GPa 时开始出现两个杂峰(图 6 中下三角指示),但它们与其他衍射峰之间无明确几何关系,不能指认为同一种结构。因此,两个杂峰可能对应于激光高温下可能产生的其他铜硫化物(如 CuS 等)杂质。黄铁矿结构 CuS₂ 在低于 29.6 GPa 压力范围内 X 射线衍射谱的变化特征说明其在低于 30.0 GPa 压力范围内具有结构稳定性,不发生结构相变,与上述拉曼实验结果保持一致,与 Hupen 等^[27]发现的结构相变结论不同。

2.4 体积-压力状态方程和格临爱森参数

同步辐射 X 射线衍射实验和第一性原理理论计算得到的黄铁矿结构 CuS₂ 的晶胞体积随压力变化关系如图 7 所示。实验和计算得到的晶胞体积在对应压力下非常接近,对应压力最大体积差小于 2%。运用 Birch-Murnaghan 状态方程分别对衍射实验数据和理论计算数据进行拟合。将压力导数 K_0' 均固定为 4,拟合得到黄铁矿结构 CuS₂ 零压晶胞体积 V_0 和体积模量 K_0 分别为: $V_0(\text{Exp.}) = 193.8(5) \text{ \AA}^3$, $K_0(\text{Exp.}) = 99(2) \text{ GPa}$, $V_0(\text{Calc.}) = 196.5(2) \text{ \AA}^3$, $K_0(\text{Calc.}) = 85.6(7) \text{ GPa}$ 。而 Hupen 等^[27]通过 CuS₂ 高压衍射实验给出黄铁矿结构 CuS₂ 的状态方程参数为 $V_0(\text{Hupen}) = 194.1(2) \text{ \AA}^3$, $K_0(\text{Hupen}) = 98.8(6) \text{ GPa}$ 且 $K_0' = 4$ (固定)。所有状态方程参数在表 2 中列出。可以看出,本次实验所得零压体积和体积模量值与 Hupen 等^[27]给出的结果基本一致,而第一性原理理论计算值与两个衍射实验值之间有少许差异。此外,依据格临爱森参数计算公式

$$\gamma = -\frac{d \ln \omega}{d \ln p} = \frac{K_0}{\omega_0} \frac{d \omega}{d p} \quad (1)$$

式中: ω 和 ω_0 分别为各拉曼模在高压和常压的波数; p 为压力; $d\omega/dp$ 为各拉曼模频率随压力的变化; K_0 选择本研究中状态方程拟合结果 $K_0(\text{Exp.}) = 99(2) \text{ GPa}$ 和 $K_0(\text{Calc.}) = 85.6(7) \text{ GPa}$ 。计算得到的各振动模的格临爱森参数值(γ)在表 1 中给出。

作为对比,一些黄铁矿结构二硫化物 MS₂(M = Mn, Fe, Co, Ni)的体积随压力变化曲线也在图 7 中给出,它们的状态方程参数^[14, 27, 41-43]列于表 2 中。对应压力下,5 种黄铁矿结构二硫化物的体积大小关系为 $V_{\text{Fe}} < V_{\text{Co}} < V_{\text{Ni}} < V_{\text{Cu}} < V_{\text{Mn}}$,与 King 等^[23]给出的 M—S 键长序列 $L_{\text{Fe-S}} < L_{\text{Co-S}} < L_{\text{Ni-S}} < L_{\text{Cu-S}} < L_{\text{Mn-S}}$ 一致。5 种物质的体积模量中, FeS₂ 的体积模量最大, MnS₂ 的体积模量最小,而 CoS₂、NiS₂ 和 CuS₂ 的体积模量之间相差不大。体积模量大小同样与 M—S 键长关系密切,往往 M—S 键长越长体积模量越小,则压缩性越强。说明在黄铁矿结构二硫化物 MS₂(M = Mn, Fe, Co, Ni)中, MS₆ 配位八面体(M—S 键长)主导着晶胞体积大小和晶体压缩性, S—S 键长的影响较小,而 S—S 键对拉曼振动频率影响更大。根据 CuS₂ 与其他黄铁矿结构二硫化物之间的相似性推测, Cu 与其他二硫化物中过渡金属阳离子(Mn²⁺, Fe²⁺等)类似,以 +2 价形式存在。

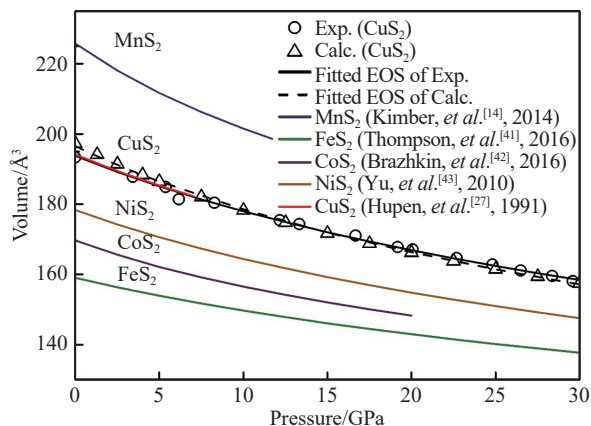


图 7 理论计算和衍射实验的 CuS₂ 及其它过渡金属二硫化物 MS₂(M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 的体积-压力变化关系(黑色圆形和黑色三角形分别对应 X 射线衍射实验和第一性原理理论计算结果。黑色实线和黑色虚线是对实验和计算数据进行 Birch-Murnaghan 状态方程拟合结果。蓝色、绿色、紫色、棕色和红色实线分别为文献给出的黄铁矿结构 MnS₂、FeS₂、CoS₂、NiS₂ 和 CuS₂ 状态方程结果。)

Fig. 7 Pressure-volume relationship of experimental and calculated CuS₂ and other transition metal disulfides MS₂(M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) (The black circles and triangles represent the experimental and observed data of the CuS₂, respectively. The solid black line and dotted black line are the Birch-Murnaghan equation of state fit respectively with listed parameters. The blue, green, purple, yellow, and red line shows the equation of state of the pyrite structure MnS₂, FeS₂, CoS₂, NiS₂, and CuS₂ in references.)

表 2 黄铁矿结构 CuS_2 与其他黄铁矿结构过渡金属二硫化物的零压体积模量和晶胞体积对比Table 2 Comparison of zero-pressure bulk modulus (K_0) and unit formula volume (V_0) of CuS_2 with that of other pyrite structure transition-metal disulfides

Compositions	Pressure range/GPa	$V_0/\text{\AA}^3$	K_0/GPa	K'_0	Reference
MnS_2	0–11.7	225.74(0)	65.9(3)	5.1(2)	Ref.[14]
FeS_2	0–80	159.00(7)	140.2(15)	5.52(19)	Ref.[41]
CoS_2	0–20	169.68(1)	94(2)	6.9(5)	Ref.[42]
NiS_2	0–150	178.32	102.1	4.6	Ref.[43]
CuS_2	0–7	194.10(10)	98.8(6)	4(fix)	Ref.[27]
CuS_2	0–29.6	193.8(5)	99(2)	4(fix)	This study (Exp.)
CuS_2	0–30	196.5(2)	85.6(7)	4(fix)	This study (Calc.)

Note: All MS_2 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) are pyrite structure ($Pa3$) in p -range. All the V_0 are uniformly transformed to same units for comparison purposes.

3 结 论

利用金刚石压腔在不同温压条件下合成了黄铁矿结构 CuS_2 , 拓展了已知的 CuS_2 热力学稳定区间。通过显微拉曼光谱和高压同步辐射 X 射线衍射实验并结合第一性原理理论计算, 发现了 CuS_2 在低于 30.0 GPa 压力范围内保持结构稳定, 不发生结构相变, 与已知的 Hupen 等^[27] 所给结论不同。拉曼光谱研究表明, CuS_2 所有拉曼模均随压力呈连续单调线性变化, 并给出了各个模的线性关系。利用 Birch-Murnaghan 状态方程对同步辐射 X 射线衍射实验和第一性原理计算得到的晶胞体积随压力变化数据进行拟合得到, $V_0(\text{Exp.}) = 193.8(5) \text{ \AA}^3$, $K_0(\text{Exp.}) = 99(2) \text{ GPa}$, $V_0(\text{Calc.}) = 196.5(2) \text{ \AA}^3$, $K_0(\text{Calc.}) = 85.6(7) \text{ GPa}$, K'_0 均固定为 4, 与 Hupen 等^[27] 研究给出的黄铁矿结构 CuS_2 状态方程参数基本吻合。通过和其他黄铁矿结构二硫化物 MS_2 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) 对比发现, MS_6 配位八面体大小 ($\text{M}-\text{S}$ 键长) 主导着晶胞体积大小和晶体压缩性。它们之间的一致性变化规律似乎指示黄铁矿结构 CuS_2 中的 Cu 为 +2 价。黄铁矿结构 CuS_2 的高温高压稳定性对于认识 Cu 在地球深部环境中的价态和赋存形式具有重要指示意义。

参考文献:

- [1] BROSTIGEN G, KJEKSHUS A. Redetermined crystal structure of FeS_2 (Pyrite) [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1969, 23(6): 2186–2188.
- [2] BITHER T A, BOUCHARD R, CLOUD W, et al. Transition metal pyrite dichalcogenides. High-pressure synthesis and correlation of properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 1968, 7(11): 2208–2220.
- [3] NOWACK E, SCHWARZENBACH D, HAHN T. Charge densities in CoS_2 and NiS_2 (pyrite structure) [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1991, 47(5): 650–659.
- [4] MAKOVICKY E. Crystal structures of sulfides and other chalcogenides [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, 61(1): 7–125.
- [5] TEMPLETON D H, DAUBEN C H. The crystal structure of sodium superoxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72(5): 2251–2254.
- [6] KJEKSHUS A, RAKKE T. Preparation and properties of magnesium, copper, zinc and cadmium dichalcogenides [J]. *Acta Chemica Scandinavica A*, 1979, 33(8): 617–620.
- [7] KUWAYAMA Y, HIROSE K, SATA N, et al. The pyrite-type high-pressure form of silica [J]. *Science*, 2005, 309(5736): 923–925.
- [8] SHIRAKO Y, WANG X, TSUJIMOTO Y, et al. Synthesis, crystal structure, and electronic properties of high-pressure PdF_2 -type oxides MO_2 ($\text{M} = \text{Ru, Rh, Os, Ir, Pt}$) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(21): 11616–11625.

- [9] YU R, ZHAN Q, DE JONGHE L C. Crystal structures of and displacive transitions in OsN₂, IrN₂, RuN₂, and RhN₂ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(7): 1136–1140.
- [10] HU Q, KIM D Y, YANG W, et al. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles [J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 241–244.
- [11] LIU J, HU Q Y, BI W L, et al. Altered chemistry of oxygen and iron under deep Earth conditions [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 153.
- [12] KLEPPE A K, JEPHCOAT A P. High-pressure Raman spectroscopic studies of FeS₂ pyrite [J]. *Mineralogical Magazine*, 2004, 68(3): 433–441.
- [13] HARRAN I, CHEN Y Z, WANG H Y, et al. High-pressure induced phase transition of FeS₂: electronic, mechanical and thermoelectric properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 710: 267–273.
- [14] KIMBER S A J, SALAMAT A, EVANS S R, et al. Giant pressure-induced volume collapse in the pyrite mineral MnS₂ [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(14): 5106–5110.
- [15] FUJII T, TANAKA K, MARUMO F, et al. Structural behaviour of NiS₂ up to 54 kbar [J]. *Mineralogical Journal*, 1987, 13(7): 448–454.
- [16] ELGHAZALI M A, NAUMOV P G, MU Q, et al. Pressure-induced metallization, transition to the pyrite-type structure, and superconductivity in palladium disulfide PdS₂ [J]. *Physical Review B*, 2019, 100(1): 014507.
- [17] HUANG S X, WU X, QIN S. Ultrahigh-pressure phase transitions in FeS₂ and FeO₂: implications for super-earths' deep interior [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2018, 123(1): 277–284.
- [18] BITHER T A, PREWITT C T, GILLSON J L, et al. New transition metal dichalcogenides formed at high pressure [J]. *Solid State Communications*, 1966, 4(10): 533–535.
- [19] MUNSON R A. The synthesis of copper disulfide [J]. *Inorganic Chemistry*, 1966, 5(7): 1296–1297.
- [20] BAYLISS P. Crystal chemistry and crystallography of some minerals within the pyrite group [J]. *American Mineralogist*, 1989, 74(9/10): 1168–1176.
- [21] UEDA H, NOHARA M, KITAZAWA K, et al. Copper pyrites CuS₂ and CuSe₂ as anion conductors [J]. *Physical Review B*, 2002, 65(15): 155104.
- [22] KAKIHANA M, MATSUDA T D, HIGASHINAKA R, et al. Superconducting and fermi surface properties of pyrite-type compounds CuS₂ and CuSe₂ [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2019, 88(1): 014702.
- [23] KING H E, PREWITT C T. Structure and symmetry of CuS₂ (pyrite structure) [J]. *American Mineralogist*, 1979, 64(11/12): 1265–1271.
- [24] MOSSELMANS J F W, PATTRICK R A D, VAN DER LAAN G, et al. X-ray absorption near-edge spectra of transition metal disulfides FeS₂ (pyrite and marcasite), CoS₂, NiS₂ and CuS₂, and their isomorphs FeAsS and CoAsS [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1995, 22(5): 311–317.
- [25] FOLMER J C W, JELLINEK F, CALIS G H M. The electronic structure of pyrites, particularly CuS₂ and Fe_{1-x}Cu_xSe₂: an XPS and Mössbauer study [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 72(1): 137–144.
- [26] TOSSELL J A, VAUGHAN D J, BURDETT J K. Pyrite, marcasite, and arsenopyrite type minerals: crystal chemical and structural principles [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1981, 7(4): 177–184.
- [27] HÜPEN H, WILL G, HÖFFNER C, et al. X-ray diffraction of CuS₂ under high pressure [J]. *Materials Science Forum*, 1991, 79/80/81/82: 697–702.
- [28] NIWA K, TERABE T, SUZUKI K, et al. High-pressure stability and ambient metastability of marcasite-type rhodium pernitride [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119(6): 065901.
- [29] TSE J S, KLUG D D, UEHARA K, et al. Elastic properties of potential superhard phases of RuO₂ [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(15): 10029–10034.
- [30] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1986, 91(B5): 4673–4676.
- [31] DATCHI F, LETOULLEC R, LOUBEYRE P. Improved calibration of the SrB₄O₇: Sm²⁺ optical pressure gauge: advantages at very high pressures and high temperatures [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(8): 3333–3339.
- [32] HAMMERSLEY A P, SVENSSON S O, HANFLAND M, et al. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan [J]. *High Pressure Research*, 1996, 14(4/5/6): 235–248.
- [33] GONZALEZ-PLATAS J, ALVARO M, NESTOLA F, et al. EosFit7-GUI: a new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2016, 49(4): 1377–1382.
- [34] TOBY B H, VON DREELE R B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package

- [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2013, 46(2): 544–549.
- [35] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [36] ECKERT B, SCHUMACHER R, JODL H J, et al. Pressure and photo-induced phase transitions in sulphur investigated by Raman spectroscopy [J]. *High Pressure Research*, 2000, 17(2): 113–146.
- [37] PEIRIS S M, SWEENEY J S, CAMPBELL A J, et al. Pressure-induced amorphization of covellite, CuS [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(1): 11–16.
- [38] ANASTASSAKIS E, PERRY C H. Light scattering and ir measurements in XS_2 pyrite-type compounds [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1976, 64(9): 3604–3609.
- [39] VOGT H, CHATTOPADHYAY T, STOLZ H J. Complete first-order Raman spectra of the pyrite structure compounds FeS_2 , MnS_2 and SiP_2 [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1983, 44(9): 869–873.
- [40] SOURISSEAU C, CAVAGNAT R, FOUASSIER M. The vibrational properties and valence force fields of FeS_2 , RuS_2 pyrites and FeS_2 marcasite [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1991, 52(3): 537–544.
- [41] THOMPSON E C, CHIDESTER B A, FISCHER R A, et al. Equation of state of pyrite to 80 GPa and 2 400 K [J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(5): 1046–1051.
- [42] BRAZHKIN V V, DZHAVADOV L N, EL'KIN F S. Study of the compressibility of FeSi , MnSi , and CoS_2 transition-metal compounds at high pressures [J]. *JETP Letters*, 2016, 104(2): 99–104.
- [43] YUY G, ROSS N L. Prediction of high-pressure polymorphism in NiS_2 at megabar pressures [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, 22(23): 235401.

High Pressure Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction of CuS_2

JIANG Feng^{1,2,3}, ZHAO Huifang^{1,2,3}, XIE Yafei^{1,2,3}, JIANG Changguo^{1,2,3},
TAN Dayong^{1,2}, XIAO Wansheng^{1,2}

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

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

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

Abstract: Pyrite structure CuS_2 was synthesized in diamond anvil cell at high pressures and high temperatures. Using Raman spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction, the pyrite-type CuS_2 was found to be stable in 0–30 GPa without any phase transition. Raman spectroscopy show that all observed Raman frequencies increase monotonously with increasing pressures. Fitting experimental pressure and volume data of X-ray diffraction with Birch-Murnaghan equation of state, gives $V_0 = 193.8(5) \text{ \AA}^3$, $K_0 = 99(2) \text{ GPa}$ and $K'_0 = 4$ (fix). The dependencies of Raman frequencies and unit-cell volumes with pressures are coincident with the results of first-principles calculation. The results of calculation properly depict that of experiments. Compared with other pyrite structure transition-metal disulfides MS_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), the length of M—S dominates the unit-cell volume and compressibility of MS_2 , and the Cu cation tends to be +2 valance in the CuS_2 . This study makes up for the lack of high-pressure Raman and XRD research of CuS_2 , and confirms structural stability of pyrite-type CuS_2 at high pressures and high temperatures. The results are important for comprehending the physical and chemical properties of CuS_2 and realizing the unified law of pyrite structure materials. It's also meaningful in discussion of the valance and distribution of copper in deep Earth.

Keywords: pyrite structure; CuS_2 ; Raman spectroscopy; X-ray diffraction; high pressure

高温高压下花岗岩部分熔融时的电导率

王双杰¹, 易 丽¹, 王多君², 申珂玮², 韩珂楠¹

(1. 中国地震局地震预测研究所, 北京 100036;

2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049)

摘要: 大地电磁测深结果显示青藏高原中上地壳存在高导层, 而花岗岩是地壳岩石的主要组成部分, 在地壳演化过程中发挥着重要作用。在高温高压下开展花岗岩部分熔融时电导率实验对认识青藏高原地壳电性结构及地壳演化过程具有重要意义。在 0.5~2.0 GPa 压力、773~1 373 K 温度条件下测量花岗岩的电导率。实验结果表明: 在温度为 773~1 223 K 时, 样品的活化焓为 1.01~1.09 eV; 在温度为 1 223~1 373 K 时, 样品的活化焓为 2.16~2.97 eV。不同温度段内活化焓的变化可能与花岗岩样品中黑云母的脱水熔融有关, 推断花岗岩部分熔融时导电机制为离子导电, Na^+ 起主导作用。将实验测得的电导率与西藏高导层地壳温度背景结合发现: 在 973~1 223 K 范围内实验电导率值在 0.016~0.310 S/m 范围内, 与大地电磁测深数据吻合较好, 表明西藏地壳高导层的成因与花岗岩部分熔融关系较为密切。

关键词: 高温高压; 电导率; 花岗岩; 部分熔融

中图分类号: O732; P574.1

文献标识码: A

电导率对矿物和岩石成分的变化以及体系内熔体/流体的存在和分布非常敏感, 因此高温高压原位测量矿物岩石电导率实验可以用来探究地球内部的物质组成、热结构、水分布及部分熔融等信息^[1-3]。通过大地电磁测深技术在青藏高原南部地壳发现了很多高导层^[4-6], 高温高压下地壳岩石电导率实验对合理解释这些电磁探测数据具有重要意义。

目前, 青藏高原地壳中产生高电导率异常的原因尚不清楚, 引起了很多研究者的兴趣。部分学者认为花岗岩发生部分熔融是电导率异常的重要原因^[7-9], 因此对花岗岩电导率的研究也受到了重视。Olhoeft^[10] 的早期研究认为花岗岩的导电性主要由花岗岩中自由水含量和温度控制, 受静水压、结构束缚水、氧逸度及其他参数影响较小; Shanov 等^[11] 研究了保加利亚南部地区花岗岩的电导率, 认为花岗岩电导率的最大值在 1 023~1 093 K 温度范围内, 这与 β -石英向 β -磷灰石转化有关; 柳江琳等^[12] 在 1.0 GPa、563~1 133 K 条件下研究了花岗岩的电导率, 发现花岗岩在该温度范围内变化了约 4 个数量级; 郭颖星等^[13] 发现黑云母和白云母脱水导致花岗岩的电导率升高; Guo 等^[14] 和 Chen 等^[15] 研究了不同含水量熔体的电导率, 发现含水情况下花岗岩熔体的电导率可以达到 1 S/m。目前, 不同实验室测得的花岗岩电导率结果存在一定差异, 因此有必要进一步开展更多花岗岩电导率工作, 规范、精确数据。考虑到天然样品的复杂性, 本研究以淡色花岗岩为研究对象, 在高温高压条件下对粒度均匀的不同矿物进行热压成岩, 然后在不同压强条件下测量花岗岩的电导率, 通过实验结果解释藏南地区的电磁异常效应。

* 收稿日期: 2020-01-06; 修回日期: 2020-02-18

基金项目: 国家自然科学基金(41373060); 中央高校基本科研业务费专项资金(Y954012)

作者简介: 王双杰(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事矿物电学性质研究. E-mail: 1193938748@qq.com

通信作者: 王多君(1974—), 男, 博士, 教授, 主要从事矿物物理、地球内部物理研究.

E-mail: duojunwang@ucas.edu.cn

1 实验方法

1.1 样品准备

实验样品采自西藏地区的黑云母花岗岩, 样品表面新鲜, 结构紧密, 呈黑白色, 主要由 50% 长石、40% 石英和 10% 黑云母构成, 样品的组成成分如表 1 所示。

表 1 花岗岩样品的矿物成分及含量
Table 1 Compositions of the minerals in granite

Compounds	Content/%			
	Quartz	K-feldspar	Albite	Biotite
Na ₂ O	0.008	0.774	10.887	0.319
MgO	0.002	0	0	2.694
Al ₂ O ₃	0.113	18.771	22.019	20.368
SiO ₂	97.196	67.117	65.805	40.506
SrO	0.288	0.639	0.240	0
K ₂ O	0.026	15.175	0.144	8.342
CaO	0.016	0.003	1.550	0.084
MnO	0.023	0.072	0	0.470
FeO	0.087	0.096	0.016	24.901
TiO ₂	0.069	0.103	0	2.147
Total	97.828	102.750	100.661	99.831

实验前将新鲜岩石样品在石英研钵中磨成粒径小于 100 μm 的粉末, 然后在压强为 1.0 GPa、温度为 773 K 的条件下进行 3 h 热压合成粉末, 制成 $\varnothing 8\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的标准圆柱体。

1.2 实验过程

高压样品的电阻抗测量组装如图 1 所示。为了避免实验过程中叶蜡石传压介质脱水对测量结果的影响, 样品组装前将立方体叶蜡石块 (32.5 mm $\times$ 32.5 mm $\times$ 32.5 mm) 和叶蜡石堵头在 1 073 K 下煅烧 10 h。绝缘管为氧化铝管, 实验前也将其在 1 073 K 高温下煅烧除去吸附水, 将 Al₂O₃ 绝缘管置于加热器中部以减少温度梯度的影响。使用金属 Mo 作为测量电极, 并控制样品腔内的氧逸度。加热器由双层不锈钢片制成, 样品腔内温度通过 NiGr-NiAl 热电偶测量, 热电偶紧靠花岗岩样品, 温度的测量误差为 $\pm 10\text{ K}$ 。

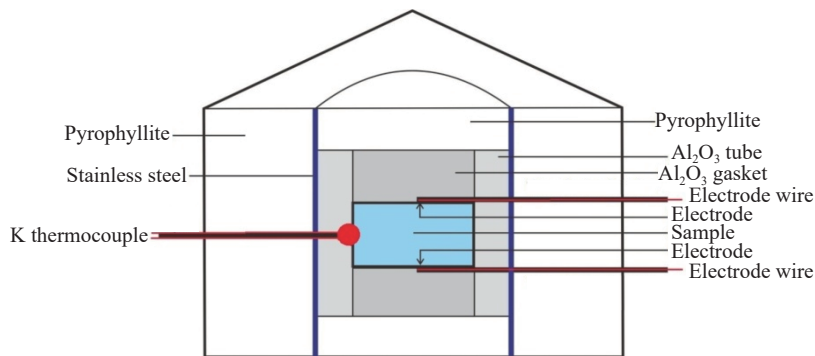


图 1 样品高压电导率测量组装示意图

Fig. 1 Sample assembly for high pressure conductivity measurement

高温高压实验在中国科学院大学地球与行星科学学院六面顶压机上完成, 实验时先将压强升到预定值, 然后加热升温, 在测量开始前先恒压 12 h, 温度维持在 1 223 K, 使样品内部处于部分熔融状态。测量过程中每个温度点间隔 50 K, 电阻测量装置为 Solartron1260 阻抗/增益相位分析仪, 采用多轮升降温循环测量, 测量各温度点在每个频率下的模值 $|Z|$ 和相角 θ , 测量频率范围为 $1 \sim 10^6$ Hz, 电压 0.1 V, 有关交流阻抗谱法的相关原理参考文献 [16]。

2 实验结果与分析

在压强为 0.5~2.0 GPa、温度为 773~1 373 K 的条件下, 通过实验获得了花岗岩样品复阻抗的波特 (Bode) 图。图 2 分别给出了不同温度下样品的相角 θ 和模值 $|Z|$ 随频率的变化。由复阻抗模与频率的关系曲线(图 2(b))可以看出, 模值 $|Z|$ 对频率 f 有很强的依赖性, 在高频阶段($10^3 \sim 10^6$ Hz)随着频率降低 $|Z|$ 值迅速增大, 当频率达到 10^3 Hz 左右时 $|Z|$ 基本趋于稳定, 并且随着温度降低这种趋势逐渐向低频段过渡。从图 2(a)可知: 相角同样对频率有较强的依赖性, 即随着扫描频率降低, 相角由高频近 0° 逐渐增大, 当频率高于 10^6 Hz 时相角趋于 90° , 并且随着温度降低, 这种趋势向低频段过渡, 在相同频率下温度越高, 相角的值越小, 表明花岗岩的导电性对频率也具有依赖性。

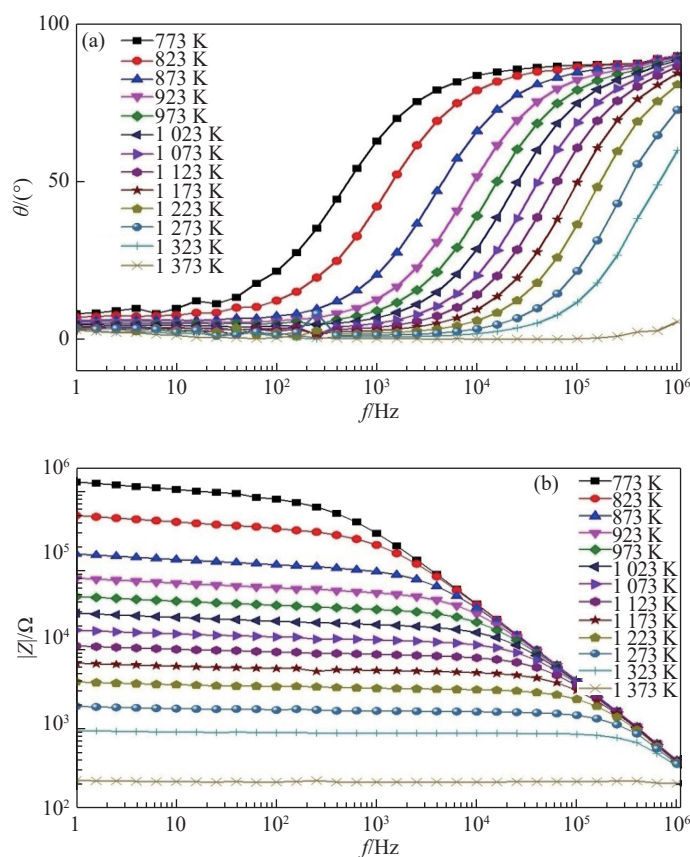


图 2 压强 1.0 GPa、温度 773~1 373 K 条件下花岗岩样品相角和模随频率的变化

Fig. 2 Respectively changes of phase angle and modulus of impedance as the function of frequency for granite at 1.0 GPa and 773–1 373 K

图 3 给出了 1.0 GPa、773~1 373 K 条件下, 在 $1 \sim 10^6$ Hz 频率范围内, 实验得到的花岗岩样品复阻抗谱 Nyquist 图, 横坐标 Z' 为阻抗的实部, 纵坐标 Z'' 为阻抗的虚部, 单位为 k Ω 。从图 3 可以看出 4 个温度段内阻抗的实部 Z' 和虚部 Z'' 随频率的变化规律: 在低温 773~873 K 时, 复阻抗谱主要体现了高频段样品颗粒内部的信息, 相对低频段颗粒边界的信息较少, 如图 3(a) 所示; 在 923~1 023 K 和 1 073~

1 173 K 温度区间内, 阻抗谱体现了样品颗粒内部和颗粒边界较完整的信息, 高频段均出现了过原点的半圆弧, 而低频段出现了一条长尾, 如图 3(b) 和图 3(c) 所示; 图 3(d) 中可以看到, 在高温区间 1 223~1 373 K 时, 高频段的阻抗弧没有过原点, 与图 3(b) 和图 3(c) 相比, 颗粒边界信息较少。在 0.5 GPa 和 2.0 GPa 条件下复阻抗谱表现出相似的变化规律。复阻抗图中的半圆弧代表样品颗粒内部的传导机制, 其直径对应样品的电阻, 小尾巴代表颗粒边界的传导机制^[17-18]。随着温度升高, 半圆弧的直径迅速减小, 即电阻迅速降低、电导率增大, 表明样品的电阻对温度有很强的依赖性, 在温度由低到高过程中样品呈现出半导体性质。

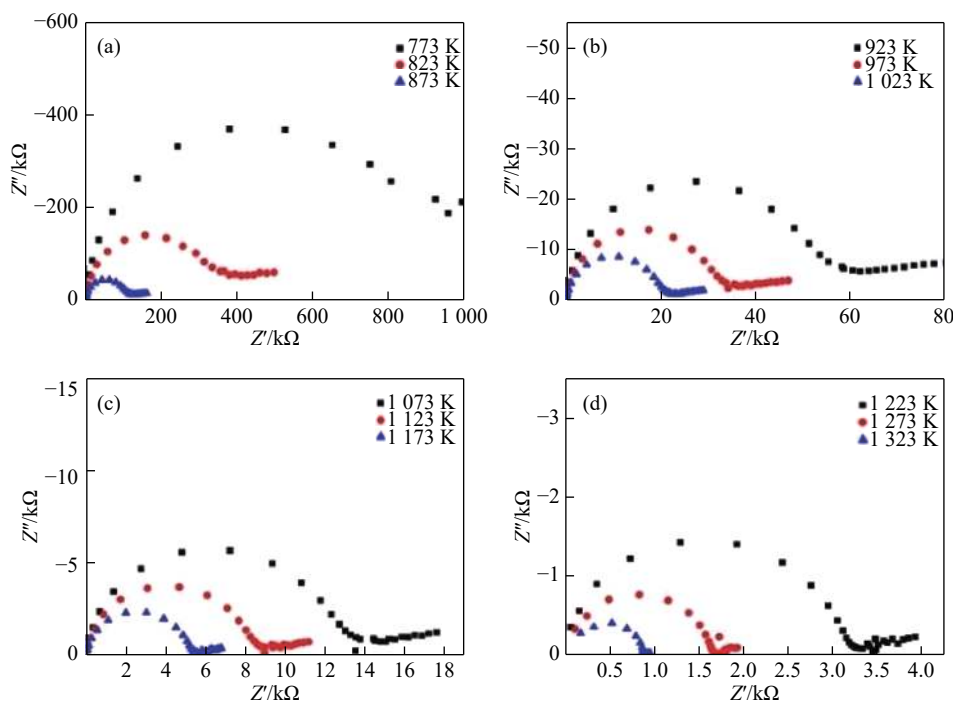


图 3 1.0 GPa、773~1 373 K 条件下样品的复阻抗谱

Fig. 3 Complex impedance spectra of the samples at 1.0 GPa and 773—1 373 K

利用电阻与电容并联的等效电路对图 3 中的阻抗弧进行 ZVIEW 程序拟合, 得到样品的电阻和电容。分别在 0.5、1.0 和 2.0 GPa 压强下拟合得到电阻和电容, 求出样品的电导率 σ 。由图 4 可以看出, 在 0.5~2.0 GPa 压强下电导率循环测量结果有较好的重复性, 说明在测量时样品内部已经达到稳定状态。不同温度段的电导率与温度的倒数基本呈线性分布, 说明测量结果满足 Arrhenius 关系式

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (1)$$

式中: σ_0 为指前因子, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, ΔH 为激活焓。

将不同压强下样品的测量结果拟合得出电导率随温度的变化, 如图 4 所示。样品电导率在 1 173~1 223 K 时出现测量结果显著增大的现象, 该显著变化可能预示样品内部导电机制发生了变

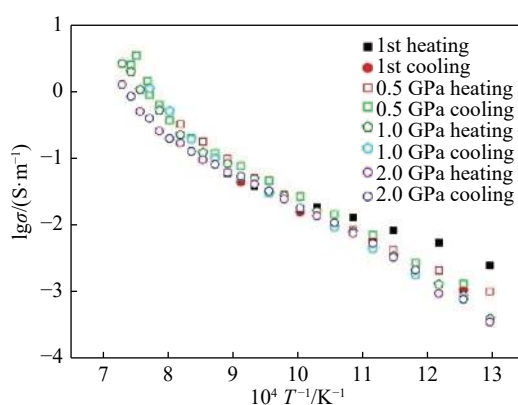


图 4 0.5~2.0 GPa 压强下电导率随温度的变化

Fig. 4 Electrical conductivity as the function of temperatures at 0.5—2.0 GPa

化。通过电镜和能谱分析,发现实验后样品的矿物成分发生了变化,黑云母(Bt)、石英(Qtz)、钠长石(Ab)明显减少而钾长石(K-feldspar)含水量增加,如图 5 所示(Mgt 表示磁铁矿)。

从图 4 可以看出:温度对电导率有很大影响,随着温度升高,电导率逐渐增大;压力对电导率的影响比较微弱,3 种压力条件下电导率结果比较接近,随着压力升高,电导率略微降低。利用线性回归得到的斜率和截距值求出样品在不同压力条件下的活化焓和指前因子,计算结果见表 2。由表 2 可知,在 773~1 223 K 温度阶段、0.5~2.0 GPa 范围内,活化焓的变化范围为 1.01~1.09 eV;在 1 223~1 373 K 温度阶段,活化焓变化范围为 2.97~2.16 eV,活化焓随压强的变化并不明显。Duba^[19] 研究认为电导率对样品化学成分、均匀性及温度具有很强的依赖性,而对压力并不具有很强的敏感性。本实验中,773~1 223 K 和 1 223~1 373 K 条件下电导率范围分别在 $10^{-3.5} \sim 10^{-0.75}$ S/m 和 $10^{-0.75} \sim 10^{0.5}$ S/m 之间变化。随着压强升高,电导率降低,在 773~1 223 K 阶段活化焓由 1.01 eV 增加到 1.09 eV;在 1 223~1 373 K 温度段活化焓由 2.97 eV 下降到 2.16 eV,但压强对电导率的影响远小于温度的影响。压强对电导率的影响可以用活化焓来表征,活化焓与压强之间存在关系

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2)$$

式中: ΔU 为活化能; p 为压强; ΔV 为活化体积,单位 cm^3/mol 。通过计算获得低温和高温段的活化能 ΔU ,分别为 1.01 eV 和 2.10 eV,活化体积 ΔV 分别为 $1.63 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 和 $6.64 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

表 2 不同压力下花岗岩样品电导率的 Arrhenius 关系拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Arrhenius relationship of the conductivity of granite samples under different pressures

p/GPa	T/K	$\lg \sigma_0/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$\Delta H/\text{eV}$
0.5	773—1 223	3.53 ± 0.08	1.01 ± 0.01
	1 223—1 373	11.66 ± 1.00	2.97 ± 0.26
1.0	773—1 223	3.82 ± 0.09	1.09 ± 0.02
	1 223—1 373	8.38 ± 0.63	2.16 ± 0.16
2.0	773—1 223	3.64 ± 0.09	1.06 ± 0.02
	1 223—1 373	8.22 ± 0.59	2.21 ± 0.13

3 讨 论

3.1 导电机制

通常情况下,随着温度升高,绝大多数硅酸盐矿物的电学性质由绝缘体变为半导体。从图 4 中可以看出,电导率与 $10^4/T$ 在两个温度段内斜率发生了变化,说明样品内部导电机制也发生了变化。小极化子导电是含铁矿物的主要导电机制,前人的研究表明,小极化子导电受氧逸度和铁含量控制^[20],花岗岩样品中的黑云母含有大量 FeO,在氧逸度较高的环境下黑云母中的 Fe^{2+} 很有可能被氧化成 Fe^{3+} ,因此

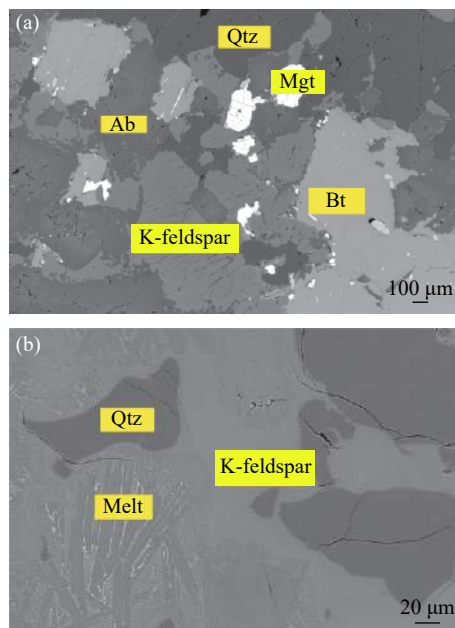


图 5 高压实验前(a)、后(b)样品的扫描电镜图像
Fig. 5 Images of scanning electron microscope for the samples before (a) and after (b) the experiment

在低温阶段样品内部的导电机制可能是小极化子导电。在高温阶段压力对电导率的影响较小,随着压力增加电导率微弱下降,与以往的研究结果^[21]较为一致,随着压强增加,电导率下降也反映了离子导电特征。Ni等^[22]研究认为硅酸盐熔体的导电机制是离子导电,而离子导电一般是通过产生阳离子空穴实现的,其微观机制为“载流子-离子”的扩散。很多实验研究^[23-24]表明硅酸盐熔体中 Na^+ 的活动性与电导率大小直接相关,本研究结果的活化焓较大,可以认为样品部分熔融时的导电机制也应该是离子导电。Jambon^[25]研究发现 K^+ 的扩散率比 Na^+ 的扩散率低了近2个数量级,说明 Na^+ 是熔体导电的主要载流子,该结论也与文献^[26-27]的研究结果一致。

3.2 与前人的研究对比

高压下花岗岩的电导率变化与黑云母脱水密切相关,本研究中先将压力升至预定值,并将温度维持在1 223 K长达12 h,在该温度条件下,黑云母发生脱水反应并使样品内部处于部分熔融状态。郭颖星等^[13]在1.0 GPa、587~1 382 K温度范围内研究黑云母花岗岩的电导率,认为在高温阶段电导率主要由黑云母脱水反应控制,脱水温度在993 K左右。黄晓葛等^[28]研究了西藏地区黑云斜长片麻岩的电导率,认为在973~1 023 K之间黑云母发生了脱水,导致电导率突然增加。Skjerlie等^[29]曾在1.0 GPa压力下进行富F英云闪长片麻岩的脱水熔融实验,研究发现:在1 148~1 223 K之间有少量熔体产生,样品的黑云母略有减少;在1 223~1 248 K之间有大量熔体产生,样品中黑云母大量消失;而在1 248~1 323 K间熔体略有增加;温度高于1 298 K后,样品中的黑云母才完全消失。Gardien等^[30]认为黑云母脱水熔融的温度区间在1 123~1 223 K,吴宗絮等^[31]认为熔融温度区间在1 085~1 110 K,而杨晓松等^[32]的研究认为在1 173 K左右。根据图4电导率随温度的变化可知,电导率的突变温度在1 223 K左右,实验前后样品扫描电镜照片显示黑云母在实验后消失,所以根据本次实验,我们认为黑云母脱水熔融温度在1 173~1 223 K附近,与Skjerlie等(1 223~1 248 K)、杨晓松等(1 173 K)和Gardien等(1 123~1 223 K)的实验结果较为接近。本研究中电导率在1 173~1 223 K附近显著增加,可能与岩石熔融程度增大导致熔体相互连通有关。

图6对比了不同条件下的花岗岩电导率。郭颖星等^[13]在1.0 GPa、990~1 382 K条件下获得青藏高原周边黑云母花岗岩的电导率为 $10^{-3.7} \sim 10^{-1.8} \text{ S/m}$,与本实验在相近温压条件下得到的电导率 $10^{-2} \sim 10^{-0.5} \text{ S/m}$ 相差1.5个数量级左右。Chen等^[15]做了无水花岗质熔体电导率实验,通过对比数据发现,在相近温度下本研究的电导率略高于花岗质熔体。Guo等^[14]在高温高压下测量不同含水量花岗质熔体的电导率发现,随着含水量增加,电导率也随之增大,当含水量大于8.4%时,电导率整体高于本实验测量的结果。对比4种花岗质岩石的电导率结果,总结出下述3个主要原因导致电导率测量结果差别较大。

(1)样品制备不同。郭颖星等^[13](2017)的实验样品为天然柱状黑云母花岗岩,Guo等^[14](2018)和Chen等^[15](2018)所用样品均为花岗质熔体玻璃,而本实验的初始样品为花岗岩粉末样品。

(2)实验条件不同。郭颖星等(2017)对黑云母花岗岩在587~1 382 K温度下采取直接测量,本研究则先让样品在腔体内1 223 K条件下反应12 h,使含水矿物完全脱水,再测量其电导率,这也是本实验结果与郭颖星等(2017)结果存在差异的主要原因。即使黑云母在973~1 023 K范围内脱出层间水,但是否会立刻有熔体产生,产生的熔体是否连通?根据我们的研究结果推测,即使在973~1 023 K时黑云母开始脱水,但样品并没有发生熔融,随着温度继续升高,在1 023 K时样品内熔体累积到一定程度,达到连通导致电导率发生突变。

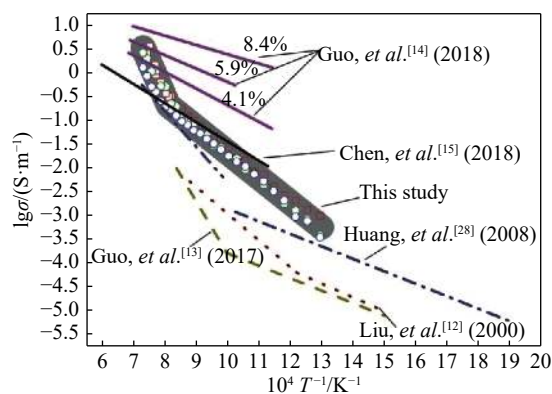


图6 花岗岩电导率实验结果对比

Fig. 6 Comparison of the conductivity results in this work with previous data

(3) 花岗岩中的矿物含量、成分以及含水量也会导致电导率结果产生一定的差异。

3.3 对西藏地壳高导层的解释

目前大地电磁检测数据显示喜马拉雅造山带上地壳部分地区存在高导异常点^[33], 从地震波速资料结果中也发现, 在高导异常区域往往有地震波低速异常点出现^[34]。Arora 等^[4]在喜马拉雅山脉西北部的大地电磁(MT)剖面中发现雅鲁藏布江缝合带南部 15~20 km 至北部 25 km 深度范围内存在高导层, 其电导率分别为 0.03 S/m 左右和 0.1~0.2 S/m。Unsworth 等^[35]得到的西藏南部的 MT 剖面结果也显示, 雅鲁藏布江以南上地壳(18~20 km)和上地壳浅部(10~13 km)的深度范围内存在高导层, 其电导率分别可达 0.3 S/m 左右和 0.05~0.1 S/m。是什么因素导致青藏高原地壳具有高导性? Nelson 等^[36]认为藏北中地壳部分熔融广泛发育, 凡是低速带明显、电导率高的地方地壳中部分熔融所占据的比例越大; Spratt 等^[37]认为壳内物质局部熔融是藏南高导层存在的原因; 魏文博等^[38]认为藏北高导层成因是部分熔融形成的, 而藏南则是部分熔融和构造破坏作用导致流体共同作用的结果; Fu 等^[39]通过花岗岩热物理性质测量也认为藏南高导层是由部分熔融所致。虽然对青藏高原地壳高导层的成因目前还存在不同看法, 但是研究表明, 地壳的低阻层与地下介质的部分熔融、塑变、流变等物质状态的改变等有密切关系。为了验证这些高导层是否可以用花岗岩的部分熔融来解释, 需要确定青藏高原地壳高导层对应的温度区间, 部分地球物理和岩石学研究^[40-42]表明青藏高原中部和北部的地壳温度分别为 $(1\ 173 \pm 50)$ K 和 $(1\ 123 \pm 50)$ K。根据最近的一个地球动力学模型^[43], 西藏南部地壳的最高温度可能是 (973 ± 50) K。因此, 将高导层区域的地壳温度区间模型限定在 973~1223 K 范围内, 而在该温度区间内本次实验电导率值在 0.016~0.310 S/m 之间, 与大地电磁测深数据较好地吻合, 如图 7 所示。该结果预示西藏地区地壳高导层的成因与部分熔融有着密切关系, 花岗岩熔体可能是高导层的主要物质成分。

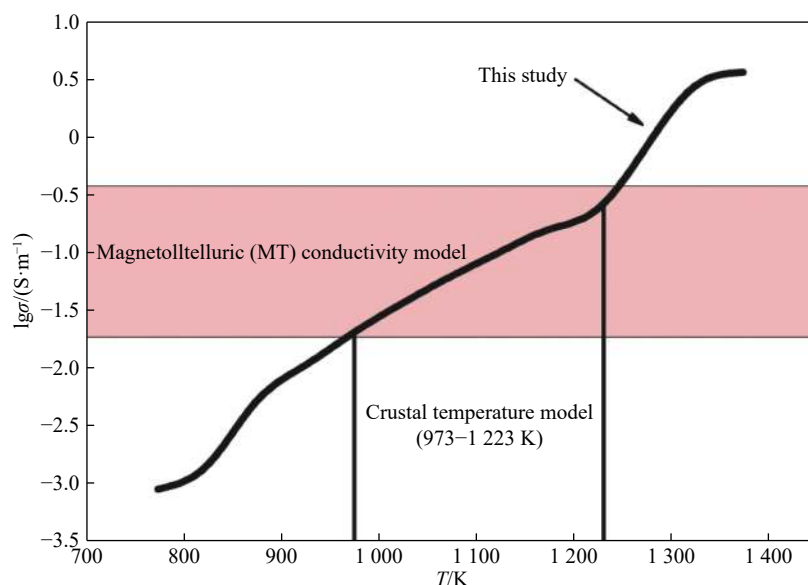


图 7 基于实验室电导率模型与大地电磁结果对比

Fig. 7 Comparison of laboratory-based conductivity profile established with the result of the upper crust derived from MT conductivity model

4 结 论

利用交流阻抗谱法在 0.5~2.0 GPa、773~1 373 K 条件下对花岗岩的电导率进行实验分析, 实验结果表明: 阻抗对频率有很强的依赖性, 样品电阻随温度升高而减小, 表现出半导体的导电性质。花岗岩电导率的对数值与 $10^4/T$ 表现出较好的线性关系, 二者满足 Arrhenius 关系式, 说明随着温度升高花岗岩电导率值不断增加, 随着压强增加电导率微弱下降。我们认为花岗岩部分熔融的导电机制由离子主导

(主要是 Na^+ 的迁移)。通过与大地电磁观测数据对比发现,实验所得花岗岩部分熔融时的电导率数据与西藏地壳温度在 973~1 223 K 时的电导率值吻合较好,说明该区域的地壳高导异常可能是由于花岗岩部分熔融引起的。

参考文献:

- [1] LAŠTOVIČKOVÁ M. A review of laboratory measurements of the electrical conductivity of rocks and minerals [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1991, 66(1/2): 1–11.
- [2] YANG X Z, KEPLER H, MCCAMMON C, et al. Effect of water on the electrical conductivity of lower crustal clinopyroxene [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2011, 116(B4): B04208.
- [3] HUANG X G, XU Y S, KARATO S I. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite [J]. *Nature*, 2005, 434(7043): 746–749.
- [4] ARORA B R, UNSWORTH M J, RAWAT G. Deep resistivity structure of the northwest Indian Himalaya and its tectonic implications [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(4): L04307.
- [5] CALDWELL W B, KLEMPERER S L, RAI S S, et al. Partial melt in the upper-middle crust of the northwest Himalaya revealed by Rayleigh wave dispersion [J]. *Tectonophysics*, 2009, 477(1/2): 58–65.
- [6] WEI W B, UNSWORTH M, JONES A, et al. Detection of widespread fluids in the Tibetan crust by magnetotelluric studies [J]. *Science*, 2001, 292(5517): 716–719.
- [7] GUO Z F, WILSON M. The Himalayan leucogranites: constraints on the nature of their crustal source region and geodynamic setting [J]. *Gondwana Research*, 2012, 22(2): 360–376.
- [8] SEARLE M P, COTTLE J M, STREULE M J, et al. Crustal melt granites and migmatites along the Himalaya: melt source, segregation, transport and granite emplacement mechanisms [J]. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 2010, 100(1/2): 219–233.
- [9] STREULE M J, SEARLE M P, WATERS D J, et al. Metamorphism, melting, and channel flow in the Greater Himalayan Sequence and Makalu leucogranite: constraints from thermobarometry, metamorphic modeling, and U-Pb geochronology [J]. *Tectonics*, 2010, 29(5): TC5011.
- [10] OLHOEFT G R. Electrical properties of granite with implications for the lower crust [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1981, 86(B2): 931–936.
- [11] SHANOV S, YANEV Y, LASTOVICKOVA M. Temperature dependence of the electrical conductivity of granite and quartz-monzonite from South Bulgaria: geodynamic inferences [J]. *Journal of the Balkan Geophysical Society*, 2000, 3(2): 13–19.
- [12] 柳江琳, 白武明, 孔祥儒, 等. 高温高压下花岗岩、玄武岩和辉橄岩电导率的变化特征 [J]. *地球物理学报*, 2001, 44(4): 528–533.
LIU J L, BAI W M, KONG X R, et al. Electrical conductivity of granite, basalt and pyroxene peridotite under high temperature-high pressure conditions [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2001, 44(4): 528–533.
- [13] 郭颖星, 王多君, 周永胜, 等. 青藏高原南部花岗岩电导率研究及地球物理应用 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2017, 60(8): 1522–1532.
GUO Y X, WANG D J, ZHOU Y S, et al. Electrical conductivities of two granite samples in southern Tibet and their geophysical implications [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2017, 60(8): 1522–1532.
- [14] GUO X, ZHANG L, SU X, et al. Melting inside the Tibetan crust? Constraint from electrical conductivity of peraluminous granitic melt [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(9): 3906–3913.
- [15] CHEN J Y, GAILLARD F, VILLAROS A, et al. Melting conditions in the modern Tibetan crust since the Miocene [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3515.
- [16] 王多君, 易丽, 谢鸿森, 等. 交流阻抗谱法及其在地球深部物质科学中的应用 [J]. *地学前缘*, 2005, 12(1): 123–129.
WANG D J, YI L, XIE H S, et al. Impedance spectroscopy and its application to material science of the Earth's interior [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(1): 123–129.
- [17] DAI L D, KARATO S I. Electrical conductivity of wadsleyite at high temperatures and high pressures [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 287(1/2): 277–283.

- [18] XIE H S, ZHOU W G, ZHU M X, et al. Elastic and electrical properties of serpentinite dehydration at high temperature and high pressure [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(44): 11359–11363.
- [19] DUBA A. Electrical conductivity of olivine [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1972, 77(14): 2483–2494.
- [20] ROBERTS J J, TYBURCZY J A. Frequency dependent electrical properties of dunite as functions of temperature and oxygen fugacity [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1993, 19(8): 545–561.
- [21] 徐有生. 地幔矿物岩石的电导率研究进展 [J]. *地学前缘*, 2000, 7(1): 229–237.
XU Y S. A review on the electrical conductivity of mantle minerals and rocks [J]. *Earth Science Frontiers*, 2000, 7(1): 229–237.
- [22] NI H W, HUI H J, STEINLE-NEUMANN G. Transport properties of silicate melts [J]. *Reviews of Geophysics*, 2015, 53(3): 715–744.
- [23] GAILLARD F. Laboratory measurements of electrical conductivity of hydrous and dry silicic melts under pressure [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 218(1/2): 215–228.
- [24] LAUMONIER M, GAILLARD F, SIFRE D. The effect of pressure and water concentration on the electrical conductivity of dacitic melts: implication for magnetotelluric imaging in subduction areas [J]. *Chemical Geology*, 2015, 418: 66–76.
- [25] JAMBON A. Tracer diffusion in granitic melts: experimental results for Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ce, Eu to 1 300 °C and a model of calculation [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1982, 87(B13): 10797–10810.
- [26] GUO X, ZHANG L, BEHRENS H, et al. Probing the status of felsic magma reservoirs: constraints from the P - T - H_2O dependences of electrical conductivity of rhyolitic melt [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 433: 54–62.
- [27] POMMIER A, GAILLARD F, PICHAVANT M, et al. Laboratory measurements of electrical conductivities of hydrous and dry Mount Vesuvius melts under pressure [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2008, 113(B5): B05205.
- [28] 黄晓葛, 白武明, 周文戈. 高温高压下黑云斜长片麻岩的电性研究 [J]. *高压物理学报*, 2008, 22(3): 237–244.
HUANG X G, BAI W M, ZHOU W G. Experimental study on electrical conductivity of biotite-and plagioclase-bearing gneiss at high temperature and high pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2008, 22(3): 237–244.
- [29] SKJERLIE K P, JOHNSTON A D. Fluid-absent melting behavior of an F-rich tonalitic gneiss at mid-crustal pressures: implications for the generation of Anorogenic Granites [J]. *Journal of Petrology*, 1993, 34(4): 785–815.
- [30] GARDIEN V, THOMPSON A B, GRUJIC D, et al. Experimental melting of biotite+plagioclase+quartz+muscovite assemblages and implications for crustal melting [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1995, 100(B8): 15581–15591.
- [31] 吴宗絮, 邓晋福, WYLLIE P J. 冀东黑云母片麻岩在 1 GPa 压力下脱水熔融实验 [J]. *地质科学*, 1995(1): 12–18.
WU Z X, DENG J F, WYLLIE P J, et al. Dehydration-melting experiment of the biotite-gneiss, eastern Hebei, at 1 GPa pressure [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1995(1): 12–18.
- [32] 杨晓松, 金振民, HUENGES E, et al. 高喜马拉雅黑云斜长片麻岩脱水熔融实验: 对青藏高原地壳深熔的启示 [J]. *科学通报*, 2001, 46(10): 867–871.
YANG X S, JIN Z M, HUENGES E, et al. Dehydration and melting experiment of high Himalayan biotite and plagioclase bearing gneiss: implications for deep crustal melting on the Tibetan plateau [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(10): 867–871.
- [33] PHAM V N, BOYER D, THERME P, et al. Partial melting zones in the crust in southern Tibet from magnetotelluric results [J]. *Nature*, 1986, 319(6051): 310–314.
- [34] BROWN L D, ZHAO W J, NELSON K D, et al. Bright spots, structure, and magmatism in southern Tibet from INDEPTH seismic reflection profiling [J]. *Science*, 1996, 274(5293): 1688–1690.
- [35] UNSWORTH M J, JONES A G, WEI W, et al. Crustal rheology of the Himalaya and Southern Tibet inferred from magnetotelluric data [J]. *Nature*, 2005, 438(7064): 78–81.
- [36] NELSON K D, ZHAO W J, BROWN L D, et al. Partially molten middle crust beneath southern Tibet: synthesis of project INDEPTH results [J]. *Science*, 1996, 274(5293): 1684–1688.
- [37] SPRATT J E, JONES A G, NELSON K D, et al. Crustal structure of the India-Asia collision zone, southern Tibet, from INDEPTH MT investigations [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2005, 150(1/2/3): 227–237.
- [38] 魏文博, 金胜, 叶高峰, 等. 西藏高原中、北部断裂构造特征: INDEPTH(III)-MT 观测提供的依据 [J]. *地球科学*, 2006, 31(2): 257–265.
WEI W B, JIN S, YE G F, et al. Features of the faults in center and North Tibetan Plateau: based on results of INDEPTH (III)-MT [J]. *Earth Science*, 2006, 31(2): 257–265.

- [39] FU H F, ZHANG B H, GE J H, et al. Thermal diffusivity and thermal conductivity of granitoids at 283—988 K and 0.3—1.5 GPa [J]. *American Mineralogist*, 2019, 104(11): 1533–1545.
- [40] HACKER B R, RITZWOLLER M H, XI E J. Partially melted, mica-bearing crust in Central Tibet [J]. *Tectonics*, 2014, 33(7): 1408–1424.
- [41] MECHIE J, SOBOLEV S V, RATSCHBACHER L, et al. Precise temperature estimation in the Tibetan crust from seismic detection of the α - β quartz transition [J]. *Geology*, 2004, 32(7): 601–604.
- [42] WANG Q, HAWKESWORTH C J, WYMAND, et al. Pliocene-Quaternary crustal melting in central and northern Tibet and insights into crustal flow [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11888.
- [43] WANG C Y, CHEN W P, WANG L P. Temperature beneath Tibet [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 375: 326–337.

Experimental Conductivity of Partial Melt Granite at High Temperature and Pressure

WANG Shuangjie¹, YI Li¹, WANG DuoJun², SHEN Kewei², HAN Kenan¹

(1. *Institute of Earthquake Forecasting, CEA, Beijing 100036, China;*

2. *School of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: Magnetotelluric (MT) surveys reveal that high conductivity layer appear in the upper crust beneath Tibet. Granite is the main rocks composed of upper crust, playing an important role in the process of crustal evolution. Electrical conductivity of granite during partial melting is of great significance to understanding the conductivity structure of Tibetan Plateau crust and the crustal evolution process. Electrical conductivity of granite collected from the Tibet was conducted under the conditions of 0.5 – 2.0 GPa and 773 – 1 373 K. The activation enthalpies of 1.01 – 1.09 eV and 2.16 – 2.97 eV are derived from 773 to 1 223 K and from 1 223 to 1 373 K, respectively. The change of activation enthalpy in different temperature zones may be related to the partial melting of granite induced by the biotite dehydration. Combining the experimental results and geothermal gradient of Tibet, we found that the experimental conductivity values fell between 0.016 S/m and 0.310 S/m in the temperature range of 973 – 1 223 K, which was in good agreement with the magnetotelluric sounding data. This may indicate that there is a close relationship between the genesis of the high conductivity layer and the partial melting of granite.

Keywords: high temperature and high pressure; conductivity; granite; partial melting

铁的自旋转变对菱镁矿热力学性质的影响

马超杰¹, 吴 潇¹, 马阳阳¹, 何开华¹, 姬广富²

(1. 中国地质大学(武汉)数学与物理学院, 湖北 武汉 430074;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 四川 绵阳 621999)

摘要: 含铁菱镁矿 $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ 是碳进入地球深部的主要载体之一, 铁的进入会引起矿物物理性质的变化。采用第一性原理计算方法, 研究了菱镁矿含铁及铁的自旋转变对菱镁矿热力学性质的影响。含铁菱镁矿的低自旋态体积比不含铁菱镁矿小; 高自旋态在低温端的体积比不含铁菱镁矿略微增大, 在高温端却减小; 在所研究的温压范围内, 低自旋态的体积始终比高自旋态的体积小。含铁菱镁矿高自旋态的热膨胀系数减小, 而自旋转变会导致热膨胀系数增加。考虑高低两种自旋态共存时的热力学性质时, 计算结果表明: 自旋态共存时的热膨胀系数、速度在自旋共存区间内分别呈现异常增大峰和异常减小峰, 并且这些异常变化峰随着温度的升高向高压方向移动。

关键词: 菱镁矿 $[(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3]$; 自旋转变; 热力学性质; 混合自旋态; 第一性原理

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

含碳固溶体的存在会影响地球内部的物理和化学性质^[1-4]。近年来, 菱镁矿 (MgCO_3) 被认为是碳进入地球深部的主要载体之一, 因其在地球深部碳循环中的关键作用而引起广泛关注^[5-13]。Isshiki 等^[14]、Oganov 等^[15] 的研究表明, 菱镁矿在下地幔的温压条件下能够稳定存在; Hazen 等^[13]、Oganov 等^[15] 开展的高温高压实验研究揭示, 菱镁矿和菱铁矿的固溶体 $[(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3]$ 可以在低于 100 GPa 的压力条件下稳定存在。

铁是多价态的过渡金属, 会对菱镁矿和菱铁矿固溶体的性质产生非常重要的影响。此外, 铁的自旋在一定的压力和温度条件下可以发生转变, 引起物理性质变化^[16]。国内外学者对铁方镁石 $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ 的自旋转变开展了大量研究, 结果表明, 铁方镁石中的铁(Fe^{2+})在 40~50 GPa 范围内会从高自旋(High spin, HS)态向低自旋(Low spin, LS)态转变, 并伴随着结构、电子、光学、弹性和热力学性质的异常变化^[16-28]。对于含铁的菱镁矿, 已有的高压穆斯堡尔光谱^[29]、X 射线发射光谱^[30]、激光拉曼光谱^[10]、X 射线衍射^[5, 8, 11] 等实验研究和第一性原理计算研究^[31-32] 都证实, $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ 中的铁在约 45 GPa 时从 HS 态向 LS 态转变, 导致 $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ 的体积比 MgCO_3 减小 6%~10%^[11]。Liu 等^[11]、Hsu 等^[32]、Fu 等^[33] 利用理论计算和实验相结合的方法, 详细讨论了弹性和地震波速在自旋转变时的变化, 得到了非常有意义的结果。其他热力学参数如热膨胀系数、格临爱森常数和比热容等在自旋转变条件下的性质尚缺少报道。

本研究利用第一性原理计算方法, 开展高温高压下 $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ 在 HS、LS 及 HS 和 LS 态共存时的混合自旋(Mixed spin, MS)态的热力学性质(热膨胀系数、体变模量、体积、速度等热力学参数)研究, 并与不含铁的 MgCO_3 的相关性质进行对比, 分析引起 $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ 热力学性质变化的机制。研究结果可为研究地幔深部碳的行为以及地幔在全球碳循环中的作用提供制约因素。

* 收稿日期: 2019-12-06; 修回日期: 2019-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(41474067)

作者简介: 马超杰(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事高温高压材料的模拟计算研究。

E-mail: machaojie1994@126.com

通信作者: 何开华(1978—), 男, 副教授, 主要从事纳米材料和矿物材料的模拟计算研究。

E-mail: khhe@cug.edu.cn

1 研究方法 with 理论

1.1 含铁菱镁矿的结构和计算参数

菱镁矿 MgCO_3 属于三角晶系, 其空间群为 $R\bar{3}c$, 原胞中包含 10 个原子 (2 个 Mg 原子、2 个 C 原子和 6 个 O 原子)。为了讨论铁及其在高温高压下的自旋转变对菱镁矿物理性质的影响, 本研究选择用 1 个 Fe 原子替换 1 个 Mg 原子, 得到 Fe 和 Mg 的摩尔比为 1 : 1, 分子式为 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 。

几何结构优化和相关能量的计算^[34] 采用基于密度泛函理论 (Density of functional theory, DFT) 的第一性原理分子动力学计算软件 VASP 完成。由于结构中有铁存在, 需要考虑强关联作用, 因此计算中考虑了 Hubbard 参数 U 的影响, 即 LDA+ U 。已有的研究表明, U 值会随自旋转变而改变, 本研究选取 Tsuchiya 等^[18]、Krukau 等^[35] 通过线性响应理论计算得到的 U 值, 分别为 $U_{\text{LS}} = 5.3 \text{ eV}$, $U_{\text{HS}} = 4.0 \text{ eV}$ 。K 点采用 Monkhorst-Pack 方法生成以 Γ 点为中心的 $15 \times 15 \times 15$ 网格, 截断能设置为 1000 eV ^[36]。总能量的收敛阈值设置为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/cell}$, 原子力的收敛阈值为 $1 \times 10^{-3} \text{ eV/cell}$ 。采用基于准谐近似的 PHONOPY 软件计算得到二阶原子间力常数 (IFCs)、声子谱和其他热力学参数^[37]。构造求解高对称 q 点声子频率本征值的动力学矩阵, 然后利用倒空间中动力学矩阵的傅里叶变换, 计算其他一般 q 点的声子频率。所有计算中, 以 Γ 为中心的 q 点网格选取为 $30 \times 30 \times 30$ 。计算热力学参数之前, 用 VASP 软件完成不同位移或不同体积下结构的能量计算, 计算过程中的参数设置与上述几何优化参数设置相同。

1.2 MS 态热力学参数

根据已有的研究结果, MS 态时的吉布斯自由能可表示为

$$G(n, p, T) = nG_{\text{LS}}(p, T) + (1 - n)G_{\text{HS}}(p, T) + G_{\text{mix}} \quad (1)$$

式中: n 为 LS 态在 MS 态中所占的百分比, p 为压力, T 为温度, G_{HS} 、 G_{LS} 分别为 HS 态和 LS 态的吉布斯自由能, G_{mix} 为 HS-LS 混合态的吉布斯自由能。 G_{mix} 可以表示为

$$G_{\text{mix}}(n) = k_{\text{B}} T X_{\text{Fe}} [n \ln n + (1 - n) \ln (1 - n)] \quad (2)$$

式中: X_{Fe} 为铁在含铁菱镁矿中的摩尔分数, k_{B} 为玻尔兹曼常数。在给定的压力和温度条件下, 通过求最小化 MS 态吉布斯自由能得到 LS 态的占比 n

$$n = [1 + m(2s + 1) \exp(\Delta G_{\text{LS-HS}} / X_{\text{Fe}} k_{\text{B}} T)]^{-1} \quad (3)$$

式中: $\Delta G_{\text{LS-HS}}$ 为 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 在 LS 态和 HS 态的吉布斯自由能之差。对于 Fe^{2+} 来说, 自旋和轨道简并量子数分别为 $s = 2$, $m = 3$ 。得到 n 后可以推导出 MS 态的热膨胀系数 $\alpha(n)$ 和等温体积模量 $K_T(n)$ 分别为

$$\alpha(n) = \frac{nV_{\text{LS}}\alpha_{\text{LS}} + (1 - n)V_{\text{HS}}\alpha_{\text{HS}} + (V_{\text{LS}} - V_{\text{HS}}) \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p}{V(n)} \quad (4)$$

$$K_T(n) = \frac{V(n)}{\frac{nV_{\text{LS}}}{K_{T,\text{LS}}} + (1 - n) \frac{V_{\text{HS}}}{K_{T,\text{HS}}} - (V_{\text{LS}} - V_{\text{HS}}) \left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T} \quad (5)$$

式中: $\left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T$ 和 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 为 LS 态占比的导数。根据式 (4) 和式 (5) 导出其他参数的表达式

$$K_S = K_T(1 + \alpha^2 K_T V / C_{V,m}) \quad (6)$$

$$\gamma = \alpha K_T V / C_{V,m} \quad (7)$$

$$v = \sqrt{K_S / \rho} \quad (8)$$

式中: K_S 为绝热体积模量, $C_{V,m}$ 为定容比热容, ρ 为密度。根据上述公式可以计算出 MS 态下的体积 V 、速度 v 和格临爱森常数 γ 。

2 结果与讨论

2.1 Fe^{2+} 的自旋转变

含铁菱镁矿 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的 LS 态与 HS 态的焓差 $\Delta H(H_{\text{HS}}-H_{\text{LS}})$ 随压力的变化趋势如图 1 所示。由图 1 可知: 在低压时, $\Delta H < 0$, HS 态的焓值小, 因此 HS 态更稳定; 在高压时, $\Delta H > 0$, LS 态的焓值变小, LS 态变得更稳定。本研究计算得到的自旋转变压力为 44.5 GPa, 与实验观察得到的结果 (40~52 GPa) 很好地符合 [5, 10-11, 29-30], 与 Hsu 等 [32] 的计算结果 (48 GPa) 也符合较好, 较小的差异源于铁在含铁菱镁矿中的摩尔分数不同。

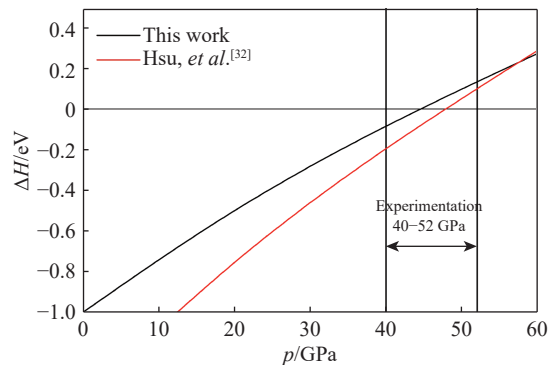


图 1 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的 LS 态与 HS 态的焓差 $\Delta H(H_{\text{HS}}-H_{\text{LS}})$ 随压力的变化

Fig. 1 Pressure dependence of the enthalpy difference (ΔH) between LS state and HS state ($H_{\text{HS}}-H_{\text{LS}}$) for $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$

2.2 含铁菱镁矿 HS 态与 LS 态的热力学性质

图 2(a) 给出了菱镁矿含铁前后的体积对比。由图 2(a) 可以看出, 菱镁矿含铁后 HS 态对应的体积比 LS 态对应的体积大, 在 30 GPa、300 K 的温压条件下, $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 在 HS 和 LS 态下的体积分别为 $77.138 \times 10^{-3} \text{ Å}^3$ 和 $73.366 \times 10^{-3} \text{ Å}^3$, 自旋转变后体积减小 5.0% 左右。对比含铁菱镁矿与不含铁菱镁矿的体积可知, 含铁菱镁矿 LS 态的体积减小, HS 态的体积则在低温端增大, 在高温端减小, 说明含铁菱镁矿的 HS 态对应的热膨胀系数小于不含铁菱镁矿。本研究中自旋转变导致的体积变化幅度比 Liu 等 [11] 实验测量得到的变化幅度稍小, 这是由于实验所用样品为 $(\text{Mg}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})\text{CO}_3$, 体积变化幅度的差异源于测量样品中铁的摩尔分数不同。

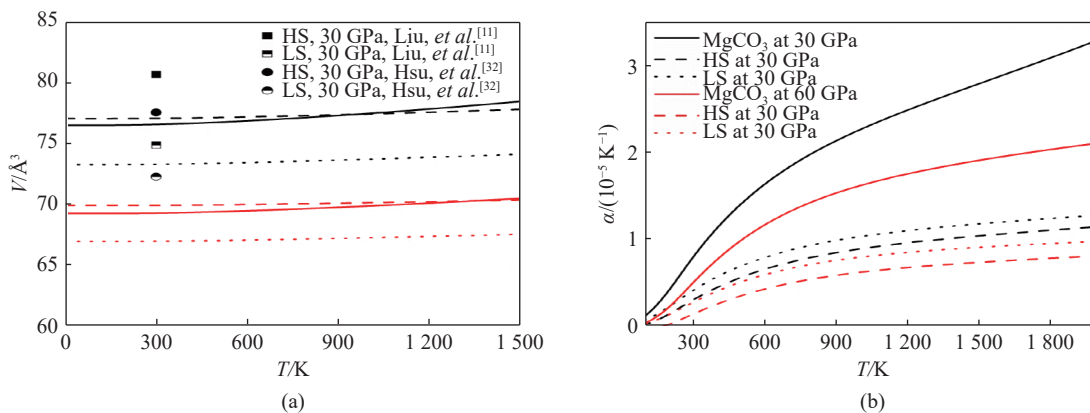


图 2 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的 HS 态与 LS 态的体积 V (a) 和热膨胀系数 α (b) 随温度的变化关系

Fig. 2 Temperature dependence of the (a) volume V , (b) thermal expansion coefficient α for both the HS and LS state of $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$

热膨胀系数是研究矿物热力学性质的重要参数, 本研究计算了含铁对菱镁矿热膨胀系数的影响。图 2(b) 分别给出了含铁菱镁矿的 HS、LS 态在 30 GPa 和 60 GPa 时的热膨胀系数, 为了便于比较, 图 2(b) 中给出了对应压力下 MgCO_3 的热膨胀系数以及部分前人的结果 [11, 32]。由图 2(b) 可知, 在相同的温压条件下, $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的 HS 与 LS 两种自旋态的热膨胀系数均小于 MgCO_3 , 即含铁会导致菱镁矿的热膨胀系数急剧减小。在 30 GPa、300 K 的温压条件下, 计算得到 MgCO_3 与 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的热膨胀系数分别为 $8.05 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $3.13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 减小幅度为 61.0%; $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的 HS 和 LS 态的热膨胀系数分别为 $3.13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $4.22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 铁的自旋转变导致的热膨胀系数增加幅度为 34.8%。此外, 热膨胀系数会随着压力的增加而减小, 并且对温度的依赖性减弱。这与含铁方镁石在低压下 HS 态的热膨胀系数比 LS 态大, 而在高压下 HS 态的热膨胀系数反而比 LS 态小的变化趋势有所差别 [28]。根据格临爱森定律

$$\alpha = \gamma C_{V,m} / K_T V \quad (9)$$

由于影响热膨胀系数的主要物理量为格临爱森常数 γ 、定容比热容 $C_{V,m}$ 、体积模量 K_T 及体积 V ，因此可以从上述热力学参数的变化来解释含铁菱镁矿热膨胀系数的变化机制。

图3给出了 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的热力学参数随温度和压力的变化关系。由图3可知，定容比热容在低温段先随温度升高而急剧增大，随后趋于饱和， MgCO_3 的定容比热容为 $231.75 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ， $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 在 HS、LS 态时的定容比热容分别为 $232.99 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 和 $231.58 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ，彼此之间的差异很小，因此定容比热容对热膨胀系数的影响可以忽略不计。由1.2节的研究结果可知，菱镁矿含铁及铁的自旋转变引起的体积变化在5.0%左右，无法成为热膨胀系数剧烈变化的决定性因素。由图3(b)和图3(c)可知，菱镁矿含铁后格临爱森常数明显减小，由 HS 态转变为 LS 态后明显增大，与热膨胀系数的变化趋势很好地符合。需要注意的是，含铁菱镁矿 LS 态的格临爱森常数 γ 比不含铁时大，而热膨胀系数却比不含铁时小，由此可以推断，体变模量 K_T 对热膨胀系数的变化也起到至关重要的作用。因此，菱镁矿含铁及铁的自旋转变导致的热膨胀系数变化是由格临爱森常数 γ 与体变模量 K_T 共同决定的。

2.3 含铁菱镁矿 MS 态的热力学性质

Liu 等^[11]、Hsu 等^[32]、Fu 等^[33] 的研究表明，含铁菱镁矿的 MS 态在高温高压下会引起弹性及声速的异常变化。研究 MS 态热力学参数的前提是计算出自旋共存时 LS 态的占比 n 。根据式(1)~式(8)计算出 MS 态下 LS 的占比 n ， n 对 p 和 T 的一阶导数 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 、 $\left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T$ ，以及 α 、 V 、 v 等热力学参数。

图4给出了不同温度下 n 随压力的变化关系。由图4可知：在低温时， n 急剧增大到1，即 HS 态与 LS 态共存的压力区间很窄；随着温度升高，HS 态与 LS 态共存的压力区间明显增大；当温度为 300 K 时，HS 态与 LS 态共存的压力区间约为 5 GPa；温度为 1 500 K 时，两者共存的压力区间增大到约 15 GPa，与 Liu 等^[11]、Hsu 等^[32] 通过实验和理论计算得到的趋势一致。同时，通过计算发现：自旋转变的压力随温度的升高而增加；温度为 300 K 时，自旋转变发生在约 40 GPa；而温度为 3 000 K 时，自旋转变发生在约 60 GPa。该自旋转变行为在铁方镁石的理论计算和实验研究中也有报道^[18, 20, 22, 38-40]。HS 态与 LS 态共存区间和自旋转变随压力的变化关系决定了 n 对温度和压力的一阶导数，如图5所示。计算表明：当压力为 50 GPa 时， $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 异常变化的起始温度为 500 K 左右；70 GPa 时， $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 异常变化的起始温度为 1 500 K 左右。同时 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 峰的

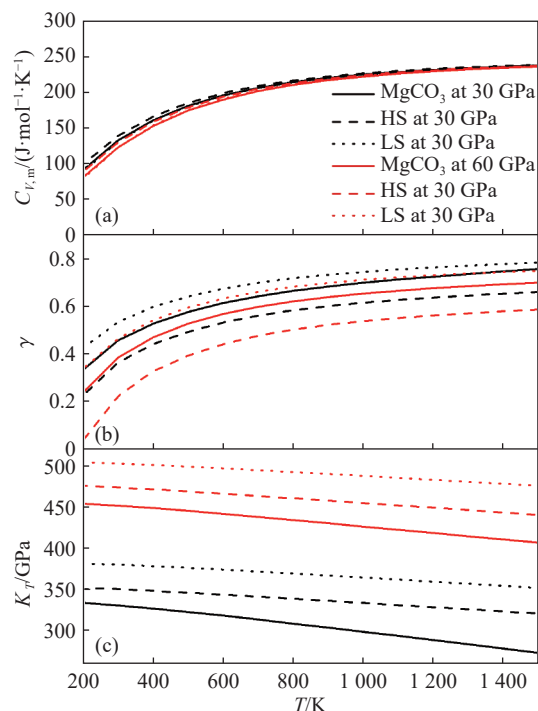


图3 MgCO_3 与 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的定容比热容 $C_{V,m}$ (a)、格临爱森常数 γ (b)、体变模量 K_T (c) 与温度的关系

Fig. 3 Temperature dependence of the (a) specific heat capacity of constant volume $C_{V,m}$, (b) Grüneisen parameter γ , (c) bulk modulus K_T of MgCO_3 and $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$

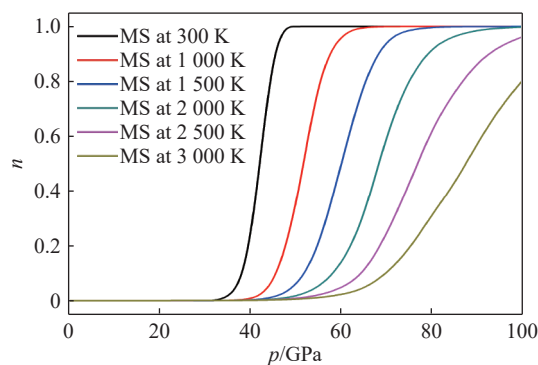


图4 n 随温度和压力的变化关系

Fig. 4 Ratio n as the function of pressure at different temperature

宽度也由 50 GPa 时的 1 000 K 增大到 70 GPa 时的 1 700 K, 由此可知, 自旋转变引起的 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 峰随着压强的增加向高温方向移动, 同时峰的宽度也随之增加。图 5(b) 给出了 $\left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T$ 随压强的变化关系, 其峰高和峰宽随压力的变化趋势与 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 类似。

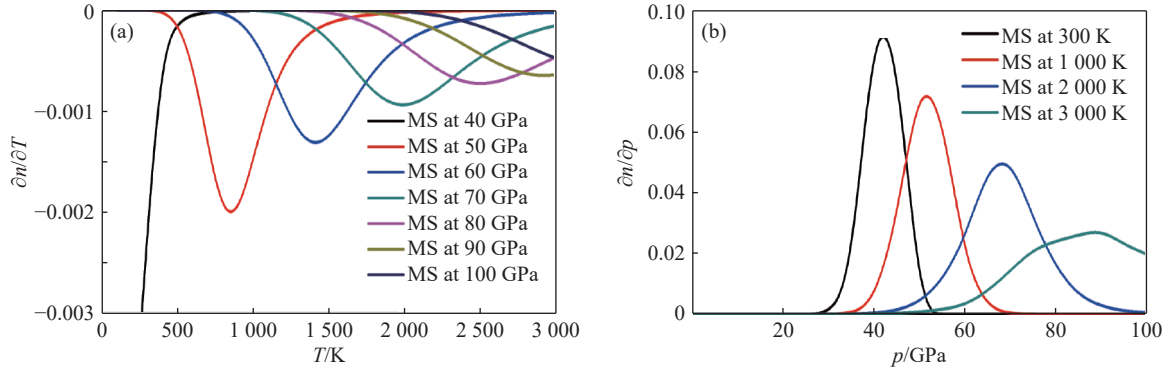


图 5 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 随温度的变化关系 (a) 及 $\left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T$ 随压力的变化关系 (b)

Fig. 5 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ as the function of temperature (a) and $\left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T$ as the function of pressure (b)

因为 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 与 $\left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T$ 可以不等于零, 由式(4)和式(5)可知, 等温体弹模量 $K_T(n)$ 和热膨胀系数 $\alpha(n)$ 受 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 和 $\left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T$ 的影响。本研究计算了 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 在 MS 态下的体积、热膨胀系数和声速等热力学参数, 并与 MgCO_3 、 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的 HS 态的参数及前人的研究结果进行了对比。首先是体积的变化, 由于 $V(n) = \left. \frac{\partial G(n)}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial G(n)}{\partial p} \right|_{T,n} + \left. \frac{\partial G(n)}{\partial n} \right|_{T,p} \left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T$, 在平衡时, $\left. \frac{\partial G(n)}{\partial n} \right|_{T,p} = 0$, 因此, $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 在 MS 态的体积为 $V(n) = nV_{\text{LS}}(p, T) + (1-n)V_{\text{HS}}(p, T)$, 其中 V_{LS} 和 V_{HS} 分别为 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 在 LS 态与 HS 态时的体积。由于在相同压力下, $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的 HS 态体积比 LS 态体积大, 因此, 由图 6(a) 可以看出, 在压力转变区间内, MS 态的体积比 HS 态体积小, 与前人的理论和实验结果是相符的。

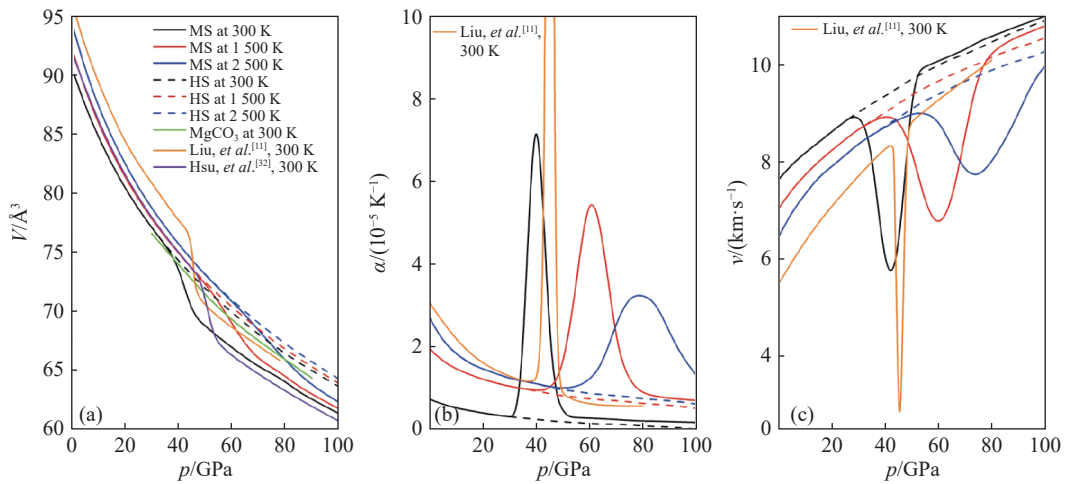


图 6 MS 态的体积 V (a)、热膨胀系数 α (b)、速度 v (c) 随压力的变化关系

Fig. 6 Volume V (a), thermal expansion coefficient α (b), velocity v (c) of MS state as the function of pressure

图 6(b) 和图 6(c) 分别给出了热膨胀系数 α 和速度 v 随压力的变化关系。由 MS 态时热膨胀系数的计算公式(4)可知, α 主要受到 LS 态的占比 n 对温度的一阶导数 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 的影响, 其中 α 与 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 成反比, 由图 5(a)

可知,随着 HS 态向 LS 态发生自旋转变,在自旋共存区间内, $\left.\frac{\partial n}{\partial T}\right|_p$ 的变化趋势为先突然减小然后增大,因此热膨胀系数 α 的变化趋势为先突然增大然后减小,这与体积的变化趋势不同;由式(5)、式(6)、式(8)可知,MS 态的速度主要由 LS 态的占比 n 对压强的一阶导数 $\left.\frac{\partial n}{\partial p}\right|_T$ 决定,且 v 与 $\left.\frac{\partial n}{\partial p}\right|_T$ 成反比,由图 5(b)可知,在自旋共存区间内, $\left.\frac{\partial n}{\partial p}\right|_T$ 的变化趋势为先突然增大后减小,因此速度 v 在自旋共存区间的变化趋势为先突然减小然后增大。在 300 K 时,MS 态 ($\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CO}_3$) 在约 40 GPa 时产生异常变化,而在 1 500 K 时,这类异常变化出现在约 50 GPa,该变化趋势与 $\left.\frac{\partial n}{\partial T}\right|_p$ 和 $\left.\frac{\partial n}{\partial p}\right|_T$ 的变化一致,表明热力学参数的变化受 n 的影响。 α 、 V 、 v 由于自旋转变引起的异常随温度的增大向高压方向移动,并且变得更加平滑,但在 2 500 K 左右时, α 、 V 、 v 的异常仍然比较明显。本研究计算结果与前人的实验研究均符合较好,在相同温度下,仅峰的位置存在较小的偏差,这是由于实验中 Fe^{2+} 的浓度较高,其自旋转变的压力也随之相应地提高。 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CO}_3)$ 的 MS 态体积和速度的异常变化也会影响其在地球深部条件下的热传导特征。

3 结 论

采用第一性原理计算方法研究了含铁菱镁矿 ($\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CO}_3$) 中铁的掺入以及自旋转变对其热力学性质的影响,得出以下主要结论。

(1) 含铁后菱镁矿晶体的体积发生明显变化,HS 态在低温端体积增大,而在高温端体积比不含铁时减小,LS 态的体积明显减小,表明铁的自旋转变会导致含铁菱镁矿晶体体积减小。

(2) 含铁后菱镁矿的热膨胀系数显著减小,但是铁的自旋转变导致热膨胀系数有所增大,但仍然比不含铁时要小;格临爱森常数与体变模量的变化是热膨胀系数变化的主要决定因素。

(3) 含铁菱镁矿的 HS 态与 LS 态两种自旋共存时, $\left.\frac{\partial n}{\partial T}\right|_p$ 、 $\left.\frac{\partial n}{\partial p}\right|_T$ 在自旋共存区间内不等于零,并在自旋过渡区域出现异常变化,此特征会导致含铁菱镁矿的体积在自旋共存压力区间突然减小至接近 LS 态时的体积;而热膨胀系数、速度也因受 $\left.\frac{\partial n}{\partial T}\right|_p$ 、 $\left.\frac{\partial n}{\partial p}\right|_T$ 的影响,分别在自旋转变过程中出现异常增大峰和异常减小峰,并且这些异常变化峰随着温度的升高向高压方向移动。

若要进一步明确含铁菱镁矿的热力学性质对地幔在碳循环中的作用,还需全面考虑地幔中其他矿物对菱镁矿的影响,如铁方镁石和钙钛矿等在地球深部同时存在时所表现出的物理化学性质。

参考文献:

- [1] MANNING C E, SHOCK E L, SVERJENSKY D A. The chemistry of carbon in aqueous fluids at crustal and upper-mantle conditions: experimental and theoretical constraints [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2013, 75(1): 109–148.
- [2] DASGUPTA R, HIRSCHMANN M M. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide [J]. *Nature*, 2006, 440(7084): 659–662.
- [3] ROHRBACH A, SCHMIDT M W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling [J]. *Nature*, 2011, 472(7342): 209–212.
- [4] WALTER M J, KOHN S C, ARAUJO D, et al. Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions [J]. *Science*, 2011, 334(6052): 54–57.
- [5] LAVINA B, DERA P, DOWNS R T, et al. Siderite at lower mantle conditions and the effects of the pressure-induced spin-pairing transition [J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36(23): 23306.
- [6] LAVINA B, DERA P, DOWNS R T, et al. Effect of dilution on the spin pairing transition in rhombohedral carbonates [J]. *High Pressure Research*, 2010, 30(2): 224–229.
- [7] LAVINA B, DERA P, DOWNS R T, et al. Structure of siderite FeCO_3 to 56 GPa and hysteresis of its spin-pairing transition [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(6): 064110.
- [8] NAGAI T, ISHIDO T, SETO Y, et al. Pressure-induced spin transition in FeCO_3 -siderite studied by X-ray diffraction

- measurements [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 215(1): 012002.
- [9] FARFAN G, WANG S B, MA H W, et al. Bonding and structural changes in siderite at high pressure [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(8/9): 1421–1426.
- [10] LIN J F, LIU J, JACOBS C, et al. Vibrational and elastic properties of ferromagnesite across the electronic spin-pairing transition of iron [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(4): 583–591.
- [11] LIU J, LIN J F, MAO Z, et al. Thermal equation of state and spin transition of magnesiosiderite at high pressure and temperature [J]. *American Mineralogist*, 2014, 99(1): 84–93.
- [12] LIU J, LIN J F, PRAKAPENKA V B. High-pressure orthorhombic ferromagnesite as a potential deep-mantle carbon carrier [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 07640.
- [13] HAZEN R M, JONES A P, BAROSS J A. Carbon in Earth [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2013, 75(1).
- [14] ISSHIKI M, IRIFUNE T, HIROSE K, et al. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle [J]. *Nature*, 2004, 427(6969): 60–63.
- [15] OGANOV A R, ONO S, MA Y M, et al. Novel high-pressure structures of MgCO_3 , CaCO_3 and CO_2 and their role in Earth's lower mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 273(1/2): 38–47.
- [16] LIN J F, SPEZIALE S, MAO Z, et al. Effects of the electronic spin transitions of iron in lower mantle minerals: implications for deep mantle geophysics and geochemistry [J]. *Reviews of Geophysics*, 2013, 51(2): 244–275.
- [17] SPEZIALE S, MILNER A, LEE V E, et al. Iron spin transition in Earth's mantle [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(50): 17918–17922.
- [18] TSUCHIYA T, WENTZCOVITCH R M, DA SILVA R S, et al. Spin transition in magnesiowüstite in Earth's lower mantle [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(19): 198501.
- [19] GONCHAROV A F, STRUZHNIKIN V V, JACOBSEN S D. Reduced radiative conductivity of low-spin (Mg, Fe)O in the lower mantle [J]. *Science*, 2006, 312(5777): 1205–1208.
- [20] LIN J F, VANKÓ G, JACOBSEN S D, et al. Spin transition zone in Earth's lower mantle [J]. *Science*, 2007, 317(5845): 1740–1743.
- [21] CROWHURST J C, BROWN J M, GONCHAROV A F, et al. Elasticity of (Mg, Fe)O through the spin transition of iron in the lower mantle [J]. *Science*, 2008, 319(5862): 451–453.
- [22] WENTZCOVITCH R M, JUSSTO J F, WU Z, et al. Anomalous compressibility of ferropericlase throughout the iron spin cross-over [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(21): 8447–8452.
- [23] MARQUARDT H, SPEZIALE S, REICHMANN H J, et al. Elastic shear anisotropy of ferropericlase in Earth's lower mantle [J]. *Science*, 2009, 324(5924): 224–226.
- [24] HSU H, UMEMOTO K, WU Z Q, et al. Spin-state crossover of iron in lower-mantle minerals: results of DFT+U investigations [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2010, 71(1): 169–199.
- [25] ANTONANGELI D, SIEBERT J, ARACNE C M, et al. Spin crossover in ferropericlase at high pressure: a seismologically transparent transition? [J]. *Science*, 2011, 331(6013): 64–67.
- [26] WU Z Q, JUSTO J F, WENTZCOVITCH R M. Elastic anomalies in a spin-crossover system: ferropericlase at lower mantle conditions [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(22): 228501.
- [27] HOLMSTRÖM E, STIXRUDE L. Spin crossover in ferropericlase from first-principles molecular dynamics [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(11): 117202.
- [28] SONG Y L, HE K H, SUN J, et al. Effects of iron spin transition on the electronic structure, thermal expansivity and lattice thermal conductivity of ferropericlase: a first principles study [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 4172.
- [29] CERANTOLA V, MCCAMMON C, KUPENKO I, et al. High-pressure spectroscopic study of siderite (FeCO_3) with a focus on spin crossover [J]. *American Mineralogist*, 2015, 100(11/12): 2670–2681.
- [30] MATTILA A, PYLKKÄNEN T, RUEFF J-P, et al. Pressure induced magnetic transition in siderite FeCO_3 studied by X-ray emission spectroscopy [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19(38): 386206.
- [31] SHI H, LUO W L, JOHANSSON B, et al. First-principles calculations of the electronic structure and pressure-induced magnetic transition in siderite FeCO_3 [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(15): 155119.
- [32] HSU H, HUANG S C. Spin crossover and hyperfine interactions of iron in (Mg, Fe) CO_3 ferromagnesite [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(6): 060404.

- [33] FU S, YANG J, LIN J F. Abnormal elasticity of single-crystal magnesiosiderite across the spin transition in Earth's lower mantle [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(3): 036402.
- [34] KRESSE G, FUTHMÜLLER 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.
- [35] KRUKAU A V, VYDROV O A, IZMAYLOV A F, et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functional [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(22): 224106.
- [36] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [37] TOGO A, OBA F, TANAKA I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(13): 4106.
- [38] WU Z, JUSTO J F, DA SILVA R S, et al. Anomalous thermodynamic properties in ferropericlase throughout its spin crossover [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(1): 014409.
- [39] KOMABAYASHI T, HIROSE K, NAGAYA Y, et al. High-temperature compression of ferropericlase and the effect of temperature on iron spin transition [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 297(3/4): 691–699.
- [40] MAO Z, LIN J F, LIU J, et al. Thermal equation of state of lower-mantle ferropericlase across the spin crossover [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(23): 23308.

Effect of Spin Transition of Iron on Thermodynamic Properties of Magnesiosiderite

MA Chaojie¹, WU Xiao¹, MA Yangyang¹, HE Kaihua¹, JI Guangfu²

(1. Faculty of Maths and Physics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;

2. National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, Sichuan, China)

Abstract: Magnesiosiderite $[(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3]$ is one of the main carriers for carbon to enter the deep Earth, and the presence of iron will cause great change of mineral physical properties. The effects of ferrous iron's spin transition on the thermodynamic properties of magnesiosiderite have been studied by first principle calculations. The volume of $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ low spin state (LS) decreases, while the volume of $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ high spin state (HS) decreases slightly at lower temperature and increases at higher temperature, as compared with that of MgCO_3 . In the whole range of temperature and pressure studied in this work, the volume of LS state is smaller than that of HS state. The thermal expansions of HS and LS magnesiosiderite reduce with respect to that of MgCO_3 , respectively. The effects of coexistence of HS and LS have been considered, in which the calculations show that the thermal expansion and velocity present abnormal increase and decrease, respectively. Meanwhile, the abnormal change peaks could move to high pressure as the increasing of temperature.

Keywords: magnesiosiderite $[(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3]$; spin transition; thermodynamic property; mixed spin state; first principle

快速压缩作用下橄榄石的结构稳定性

何亚丽¹, 王君龙¹, 邓力维², 王志飞¹, 刘秀茹¹

(1. 西南交通大学物理科学与技术学院, 材料先进技术教育部重点实验室, 四川 成都 610031;

2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要: 结合不同的温度效应, 研究了快速压缩过程对橄榄石结构稳定性的影响。分别在 293、373、473、573、673、773 K 下将橄榄石快速加压至 3 GPa, 在 873、973、1 073、1 173 K 下烧结橄榄石样品 2 h 后再在室温下快速加压至 3 GPa。采用同步辐射 X 射线衍射、拉曼光谱、红外吸收光谱以及扫描电镜等技术分析了回收样品的结构和微观形貌。结果表明, 上述过程中橄榄石结构均稳定, 未发生由压力和温度导致的相变。橄榄石回收样品的微观形貌发生变化, 晶粒细化。由于回收样品中存在残余应力以及晶粒细化, 橄榄石的 822 cm^{-1} 和 854 cm^{-1} 拉曼特征峰出现了展宽和偏移。

关键词: 橄榄石; 快速压缩; 拉曼光谱; 同步辐射 X 射线衍射

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

橄榄石在上地幔和俯冲带中的质量分数超过 50%, 是俯冲带和上地幔中最主要的组分^[1-2]。研究橄榄石相变过程不仅可以了解地球内部特征, 还有助于揭示地震发生机制。板块俯冲是两个构造板块汇聚时在其边界上发生的、伴有板块消亡的地质过程, 是板块构造理论的重要内容之一。每年有 $80\sim 120\text{ km}^2$ 的岩石圈层俯冲到 350 km 以下的界面, 并在俯冲过程中被逐渐加压加热^[3]。由于下降岩石板块既厚又是热的不良导体, 故能在俯冲过程中保持较冷的状态。在正常地幔条件下, α 相橄榄石在大约 410 km 深度的温压条件下变得不稳定, 开始转变为 β 相, 标志着地幔转换带的开始^[4]; 在约 520 km 深度的温压条件下, β 相橄榄石转变为 γ 相橄榄石^[5]; 在约 660 km 深度处, γ 相橄榄石分解成钙钛矿和镁方铁矿, 标志着下地幔的开始^[4]。但是在岩石圈俯冲板块内, 由于俯冲岩石层内部温度低, 在约 400 km 的深度 α 相橄榄石不发生相变, 低压相的橄榄石以亚稳态的形式进入更深的深度^[3]。Sung 等^[6] 用金刚石压腔研究了天然组分橄榄石粉末样品, 认为在低于 973 K 的较冷俯冲板块内部, 橄榄石处于亚稳态。韩鹏等^[7] 研究发现, 俯冲带的板块边界内板块运动与地震各向异性及应力场等存在相关性。刘雷等^[3] 提出, 在地球深部岩石脆性行为失效的情况下, 橄榄石等矿物的亚稳态相变可能是诱发深源地震的因素之一, 在亚稳态条件下橄榄石等矿物发生相变会包含一个小的体积变化, 形成一个狭长弱剪切带, 同时快速释放大剪能, 即相变破裂诱发深源地震的机制。

对橄榄石高温高压结构及物理性质的实验研究主要采用静高压方法^[5, 8-11]。1962 年, Bragg 和 Brown 测定了橄榄石的晶体结构, 空间群为 $Pbnm$ (α 相), 斜方晶系, 化学通式为 $(M(1)M(2))_2\text{SiO}_4$, 对于天然橄榄石, M 代表 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 且完全类质同相^[12]。 β 相和 γ 相是橄榄石的高温高压相, 空间群分别为 $Imma$ 和 $Fd\bar{3}m$ ^[13-14]。关于亚稳态的橄榄石, 马艳梅等^[12, 15] 利用同步辐射 X 射线衍射和拉曼光谱研究发现, 在常温高压 (低于 40 GPa) 和常压高温 (377~1 113 K) 两种条件下, α 相橄榄石结构均稳定, 未发生

* 收稿日期: 2019-06-02; 修回日期: 2019-08-29

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (2682018ZT29)

作者简介: 何亚丽 (1992—) 女, 硕士研究生, 主要从事高温高压材料合成与改性研究。

E-mail: ylhe@my.swjtu.edu.cn

通信作者: 刘秀茹 (1981—) 女, 博士, 副教授, 主要从事高温高压材料合成与改性研究。

E-mail: xrlu@swjtu.edu.cn

由压力或温度导致的相变。在实际的俯冲板块和上地幔地质环境中,矿物脱水反应和板块俯冲带入的水是大量存在的^[16-18],一般认为水对橄榄石相变过程产生很大的影响^[19-23]。Hosoya等^[24]和Kubo等^[25]研究了水对亚稳态橄榄石存在范围的影响,结果表明, Mg_2SiO_4 橄榄石 α - β 相变速率与OH含量成正比,并且水含量的增加会大大降低亚稳态橄榄石的存在范围。本研究结合拉曼光谱和同步辐射X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术,对河北阳原捕虏体中的橄榄石进行较低温度下的快速压缩实验,探索快速压缩是否促进橄榄石结构相变和脱水等反应,为研究地震发生瞬间橄榄石的结构变化提供参考。

1 实验

采用河北阳原玄武岩包裹体中的橄榄岩,利用高倍显微镜挑选出透明无杂质的新鲜橄榄石。高压实验在快速增压装置^[26]上进行,高压模具为硬质合金平面对顶压砧,砧面直径为26 mm,样品组装如图1所示。快速加压过程中样品压力上升时间约为120 ms,样品压力由铍相变标定的压机油压与样品腔实际压力的关系推算得到^[27]。受快速增压实验装置(含油压系统、压力和温度传感器等)自身精度的限制,压力测量结果存在误差。在相同设置下多次重复实验数据表明,快速压缩引起的压力增幅的相对误差约为4.4%^[27]。本实验主要分两部分。第一部分是将研磨后的粉末初始样品放入高压模具中,将5个样品分别加热到373、473、573、673、773 K时,在约120 ms的时间内快速加压至3 GPa,加压完成后随即切断加热电路降温,由于压砧等的导热性良好,样品温度瞬间下降至室温,随后缓慢卸压并回收样品。样品温度通过夹在两片样品中间的K型热电偶及温度记录仪(Graphtec GL900)测量,误差约为0.1 K。第二部分是将研磨后的粉末初始样品放入马弗炉中,分别在873、973、1073、1173 K下焙烧2 h,将焙烧后的橄榄石样品放入高压模具中,在室温下快速加压至3 GPa,卸压并回收样品。

对回收样品进行同步辐射XRD、拉曼光谱和红外吸收光谱测试,并通过扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)观察微观形貌,分析快速加压过程对橄榄石晶体结构及分子振动模式的影响。研磨后的初始样品和回收样品的拉曼光谱测量采用光谱分辨率为 1.0 cm^{-1} 的背散射拉曼光谱仪(in-Via, Renishaw),激发光源采用波长为532 nm的单色光,拉曼光谱测量范围为 $0\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 。研磨后的橄榄石初始样品的常规XRD分析(X'Pert.PRO.MPD.Philips)采用Cu靶 K_α 激发线,波长 $1.54\text{ \AA}$ 。研磨后的初始样品和回收样品的同步辐射XRD实验在上海同步辐射光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF)的高压衍射线站15 U1完成。该线站所使用的能量为20 keV, X射线衍射波长为 $0.619\,9\text{ \AA}$ 。实验过程中光斑尺寸(半高宽)为 $2\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}$ 。采用面探测器收集衍射信息,然后使用FIT2D软件积分得到衍射曲线^[28]。采用扫描电镜(FEI Inspect F50)观察研磨后的初始样品和回收样品微观形貌。采用傅里叶变换红外光谱(Nicolet iS10)对室温快压、1073 K焙烧后快压至3 GPa、升温773 K后快压至3 GPa的橄榄石回收样品进行红外光谱分析。

2 结果和讨论

2.1 橄榄石晶体结构及微观形貌

图2是橄榄石初始样品的常温常压XRD谱,与 Mg_2SiO_4 标准谱比较,确定橄榄石样品的晶体结构为 α 相,即空间群为 $Pbnm$ 。橄榄石初始样品的晶胞参数: $a = 5.982\text{ \AA}$, $b = 10.198\text{ \AA}$, $c = 4.755\text{ \AA}$ 。

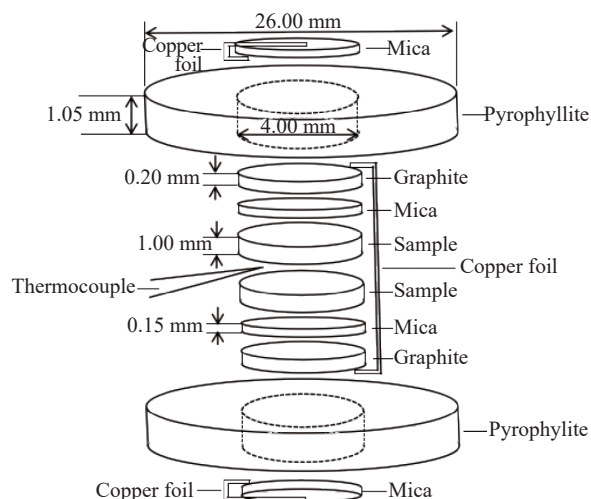


图1 样品组装示意图

Fig. 1 Schematic of sample assembly

通过 SEM 能谱分析, 测得初始样品中 Mg 和 Fe 的质量分数分别约为 32.0% 和 6.5%, 化学式为 $(\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_2\text{SiO}_4$ 。快速压缩实验回收的橄榄石样品量少, 结晶性变差, 衍射信号弱且有展宽, 细聚焦同步辐射 X 射线的能量高、波长短、分辨率高, 有助于分析橄榄石回收样品的微观结构。图 3 和图 4 分别为升温快压和焙烧快压后回收的橄榄石同步辐射 XRD 谱。与初始样品的 XRD 谱对比可得, 在升温快压(上升温度 373~773 K, 快压至 3 GPa)和焙烧后室温快压(焙烧温度 873~1 173 K, 快压至 3 GPa)两种实验条件下, 橄榄石衍射峰的位置并未发生改变, 也没有出现新的衍射峰, 说明在上述过程中 α 相橄榄石晶体的结构稳定, 未发生因快速压缩、升温或焙烧共同作用而导致的 α - β 相变。

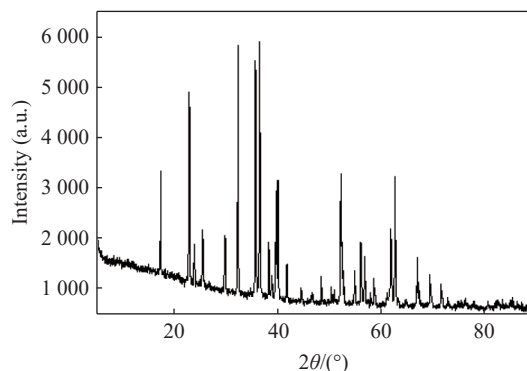


图 2 常温常压下橄榄石初始样品的常规 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of initial olivine sample

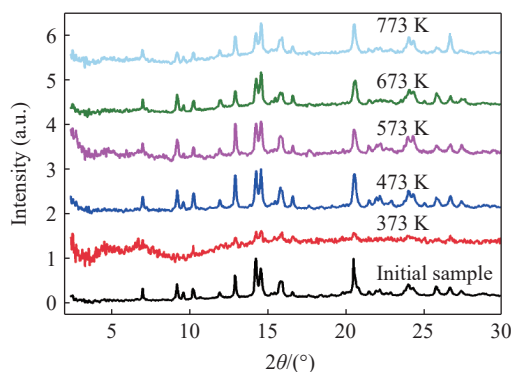


图 3 初始样品和不同温度下快压后回收橄榄石样品的同步辐射 XRD 谱

Fig. 3 Synchrotron XRD patterns of initial sample and recovered olivine samples after rapid compression at various temperatures

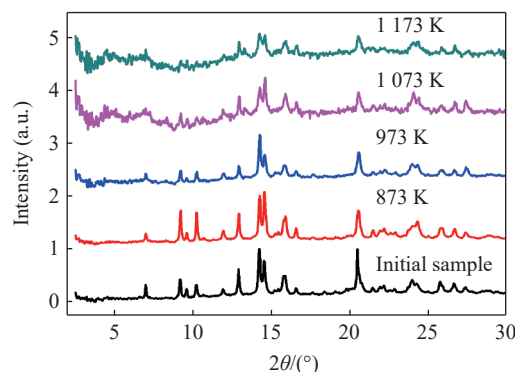


图 4 不同温度下焙烧随即室温快压后回收的橄榄石样品同步辐射 XRD 谱

Fig. 4 Synchrotron XRD patterns of recovered olivine samples after calcination and rapid compression at room temperature

图 5 显示了由 SEM 观察到的不同条件下回收橄榄石样品的微观形貌。图 5(a) 和图 5(b) 中, 初始样品和室温(293 K)下快压后的橄榄石样品中都包含较大的块状结构, 且表面较光滑。图 5(c)~图 5(f) 中, 在升温快压和焙烧后快压两种条件下, 橄榄石表面更加粗糙, 附着较小的颗粒, 并且颗粒间距变小, 推测是由温度和压力共同作用而导致的, 在较高温度下或者较高温度焙烧后橄榄石的硬度降低, 可碎性提高, 快速压缩过程使橄榄石颗粒细化。

2.2 橄榄石分子振动模式

橄榄石是岛状的硅酸盐矿物, 其晶体结构是不共用氧原子的, 晶体结构中孤立的 SiO_4 四面体彼此不直接连接, 由位于八面体空隙中的阳离子(Mg^{2+} 、 Fe^{2+})连接起来, 属于 T_d 对称^[29]。然而由于在阳离子晶体场的作用下, 硅氧四面体发生很大的畸变, 所以其对称性降低为 C_s 对称。橄榄石的拉曼特征峰是由于 Si—O 键的振动造成的, 拉曼特征峰的变化反映了橄榄石硅氧四面体中 Si—O 键的振动变化。基于简并的原因, 硅氧四面体的振动模式在 0~1 000 cm^{-1} 波数范围内被分为: 高于 800 cm^{-1} 的 Si—O 伸缩振动模(对称伸缩振动模 ν_1 和反对称伸缩振动模 ν_3)、400~700 cm^{-1} 的 Si—O 弯曲振动模(对称弯曲振动模 ν_2 和反对称弯曲振动模 ν_4)、低于 400 cm^{-1} 的旋转振动模(R)和金属-氧的平移振动模(T)。另外, 橄榄石晶格振动光谱理论研究表明, 硅氧四面体的振动模式共有 84 个, 对称性分类为 $11A_g + 7B_{1g} + 11B_{2g} + 7B_{3g} + 10A_u + 14B_{1u} + 10B_{2u} + 14B_{3u}$, 其中具有拉曼振动活性的振动模式为 $A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$, 共 36 个^[9, 30]。

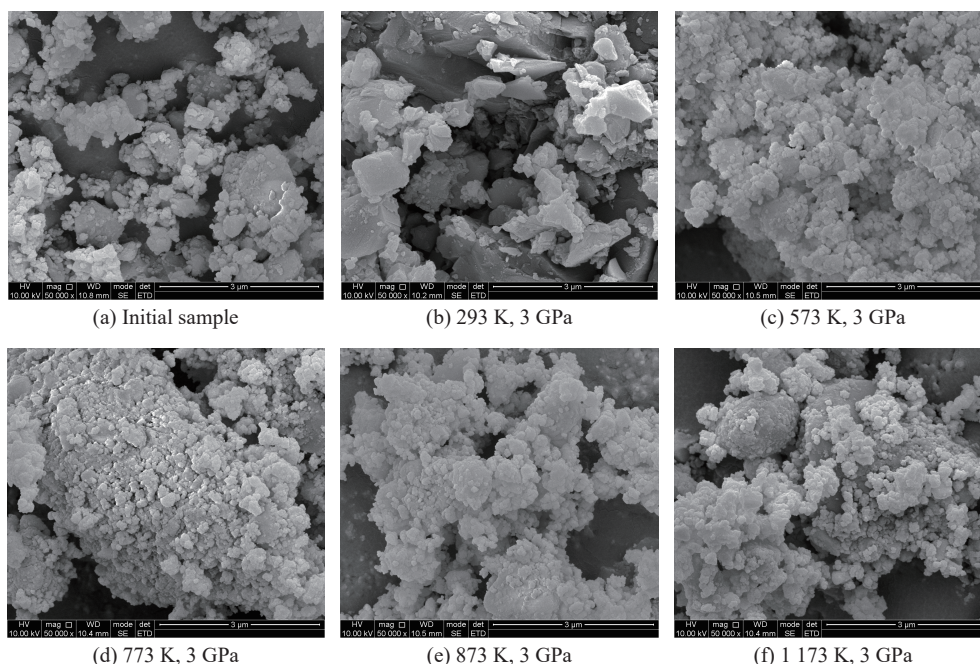


图 5 不同条件下回收橄榄石的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of recovered olivine samples at different conditions

橄榄石初始样品的常温常压拉曼光谱如图 6 所示,主要观测到 467、822、854、881、919、960 cm^{-1} 6 个拉曼峰。在橄榄石的晶体结构中,硅氧四面体内部原子之间的键合力远远大于基团之间的结合力,而拉曼光谱中最强的两个拉曼特征峰 822 cm^{-1} 和 854 cm^{-1} 就来源于硅氧四面体的对称伸缩振动和反对称伸缩振动。将本实验中观测到的橄榄石拉曼光谱与文献中镁橄榄石的拉曼光谱进行了对比,如表 1^[30-31] 所示。

通过分析橄榄石拉曼特征峰的变化可以获得 Si—O 键的振动模式变化。拉曼位移可以表示为

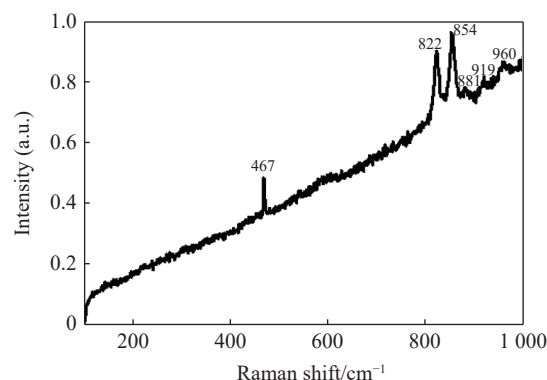


图 6 常温常压下橄榄石初始样品的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectrum of initial olivine sample

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1)$$

式中: c 为光速, μ 为折合质量, K 为振动键的力常数。在共价键分子中

$$K = aN \left(\frac{\chi_A \chi_B}{r^2} \right) + b \quad (2)$$

式中: N 为阿伏伽德罗常数, r 为 A、B 原子间的距离, a 、 b 为常数, χ_A 、 χ_B 为 A、B 原子的参数。对于硅氧四面体而言, c 、 μ 为常数, 由式(1)可以得到影响硅氧四面体拉曼位移的因素只有 K 值的大小。除此之外, 原子 A 和 B 是确定的, 通过式(2)分析可得, K 值的大小只取决于 A、B 两原子间的距离 r 。因此, 通过式(1)和式(2)可以分析得到橄榄石硅氧四面体中硅氧原子间距离的变化趋势。

图 7 为不同温度焙烧并在室温下快压后回收橄榄石的拉曼光谱。与橄榄石初始样品的拉曼光谱相比, 873 K 和 973 K 焙烧后快压回收样品的 822 cm^{-1} 和 854 cm^{-1} 振动峰的位置基本不变, 1 073 K 和 1 173 K 焙烧后快压回收样品的 822 cm^{-1} 和 854 cm^{-1} 振动峰强度明显变弱, 并且 822 cm^{-1} 振动峰向高波

表 1 镁橄榄石和橄榄石(阳原)常温常压拉曼振动模及对称性和归属^[30-31]Table 1 Comparison of the Raman shifts, symmetries and assignments between forsterite (Mg_2SiO_4) and olivine (Yangyuan)^[30-31] (All data refer to room temperature and ambient pressure.)

No.	Symmetry	Assignment	ν/cm^{-1}		No.	Symmetry	Assignment	ν/cm^{-1}	
			Forsterite	Olivine				Forsterite	Olivine
1	A_g	T	183		10	B_{1g}	ν_2	435	467
2	B_{1g}	T	192		11	A_g	ν_4	546	
3	A_g	T	226		12	B_{3g}	ν_4	593	
4	B_{2g}	T	243		13	B_{1g}	ν_4	632	
5	A_g	T	305		14	A_g	$0.6\nu_1 + 0.4\nu_3$	825	822
6	B_{2g}	R	324		15	A_g	$0.4\nu_1 + 0.6\nu_3$	856	854
7	A_g	T	330		16	B_{2g}	ν_3	882	881
8	B_{2g}	R	366		17	B_{3g}	ν_3	921	919
9	B_{3g}	R	375		18	A_g	ν_3	966	960

数移动, 854 cm^{-1} 振动峰向低波数移动。李月等^[32]的实验结果显示, α 相橄榄石的 822 cm^{-1} 和 854 cm^{-1} 拉曼特征峰在室温下随压力的升高向高波数方向偏移, 两个拉曼峰之间的波数差减小, 半峰宽增大。 α 相橄榄石原位高温拉曼光谱研究发现, 常压下 822 cm^{-1} 和 854 cm^{-1} 拉曼特征峰随着温度的增加向低波数方向移动。压力和温度单一变量作用主要改变 Si—O 键的键长。压力作用下, 键长变短, 力常数增加, 拉曼振动峰移向高波数。温度作用下, 晶体膨胀, 键长变长, 力常数减小, 振动峰移向低波数^[15]。上述变化在卸压或降温后通常都是可逆的^[15,32]。本工作中, $1\,073\text{ K}$ 以上温度焙烧并快压后振动峰位发生不可逆变化, 可能与残余应力作用下硅氧四面体畸变有关。

图 8 为不同温度下快压后回收橄榄石的拉曼光谱。和高温焙烧后快压样品的拉曼光谱(见图 7)相比, 图 8 所示拉曼特征峰峰位未发生明显移动, 间接说明 $1\,073\text{ K}$ 温度以上的高温经历对橄榄石的结构稳定性产生重要影响。值得注意的是, 回收样品的 467 、 881 、 919 、 960 cm^{-1} 拉曼峰强度随快压时样品温度上升而逐渐减小以致消失。同时, Si—O 对称伸缩和反对称伸缩的混合振动模对应的拉曼峰(常温下位于 822 cm^{-1} 和 854 cm^{-1})展宽。推测这些变化与升温快压后样品晶格破坏有关, 结合图 5 中的微观形貌发现, 快压后样品颗粒变小、晶粒细化是拉曼峰展宽的主要原因。

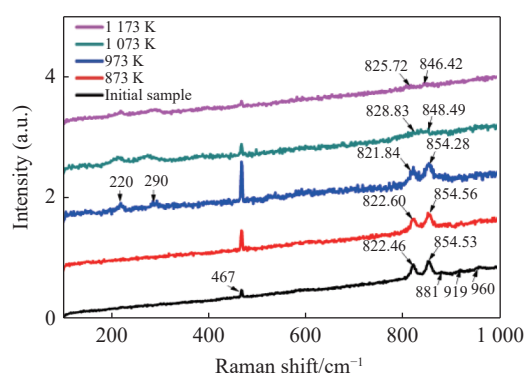


图 7 不同温度下焙烧并室温快压后回收橄榄石样品的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of recovered olivine samples after calcination and rapid compression at room temperature

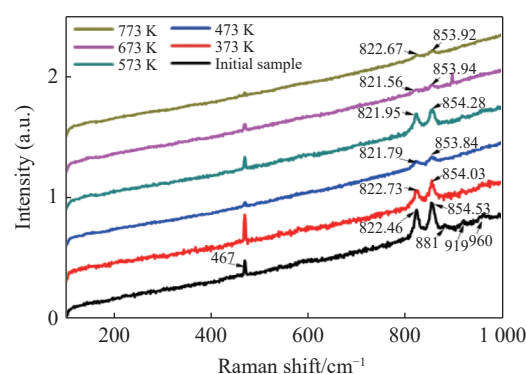


图 8 不同温度下快压后橄榄石回收样品的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectra of recovered olivine samples after rapid compression under different temperatures

2.3 橄榄石晶体的红外光谱

朱蓓蓓等^[33]研究发现,阳原捕虏体中橄榄石结构水含量明显较高,可能与阳原橄榄岩经历的上地幔交代作用有关。扩散进入橄榄石中的水以羟基(质子H与硅酸盐骨干中的O原子结合)为主要存在形式,羟基的红外吸收峰主要位于 $3\,200\sim 3\,620\text{ cm}^{-1}$ 波数^[23]。

为了了解温度和快压共同作用对橄榄石样品中水含量的影响,对室温快压、焙烧 $1\,073\text{ K}$ 后室温快压、升温到 773 K 快压后回收的3个橄榄石样品研磨后进行红外光谱分析,光谱采集的波数范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,光谱归一化后如图9所示。从图9中可以看到:3种实验条件下回收的橄榄石红外光谱基本一致。 $400\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的吸收峰主要是阳离子晶体场作用下的硅氧四面体振动吸收峰^[9]。 $3\,200\sim 3\,620\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内羟基吸收峰的位置和相对强度均未发生明显的改变,推测较低压力和温度下的快速增压过程对橄榄石中结构水含量未产生明显影响。

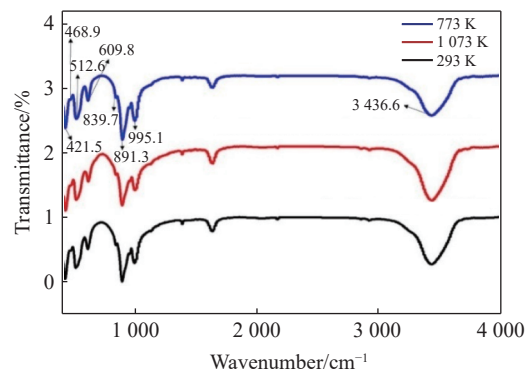


图9 不同条件下回收橄榄石样品的红外吸收光谱

Fig. 9 Infrared spectra of recovered olivine samples at different conditions

3 结 论

传统静高压实验的压力加载时间长,无法研究地震瞬间俯冲带内亚稳橄榄石的结构演变;冲击压缩实验的压力加载时间短,但常常伴随着温度的大幅升高,无法满足俯冲带较冷环境下亚稳橄榄石的快速压缩实验研究。介于静高压和动高压之间、加压时间为毫秒量级的快速压缩实验有利于研究地震发生瞬间亚稳态橄榄石的结构变化。对河北阳原捕虏体中的新鲜橄榄石在升温快压和焙烧后室温快压两种条件下的结构稳定性进行了研究,发现在 $873\sim 1\,173\text{ K}$ 焙烧 2 h 后室温快压至 3 GPa 和在 $373\sim 773\text{ K}$ 升温快压至 3 GPa 的条件下,橄榄石均未发生由温度和快压共同作用所导致的相变,晶体结构保持稳定。尽管相比于俯冲带的温压条件,本实验的压力条件较低,但是通过实验仍然观察到了快压和温度共同作用下橄榄石可碎性提高、晶粒细化以及结构水稳定等现象,对于研究地震发生瞬间橄榄石的结构变化具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] LASTOVICKOVA M. A review of laboratory measurements of the electrical conductivity of rocks and minerals [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1991, 66(1/2): 1–11.
- [2] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 87–88.
XIE H S. Introduction to deep earth material science [M]. Beijing: Science Press, 1997: 87–88.
- [3] 刘雷, 杜建国, 易丽. 亚稳态橄榄石相变与深源地震研究进展 [J]. *地震*, 2007, 27(3): 41–49.
LIU L, DU J G, YI L. An advance in metastable olivine phase transformation and deep-focus seismicity [J]. *Earthquake*, 2007, 27(3): 41–49.
- [4] 吴耀, 张艳飞, 王雁宾, 等. 地幔转换带底部橄榄石和辉石高压相变实验研究: 对 660 km 地震不连续面结构的启示 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(12): 1943–1951.
WU Y, ZHANG Y F, WANG Y B, et al. Experimental investigation of phase transformations of olivine and enstatite at the lower part of the mantle transition zone: implications for structure of the 660 km seismic discontinuity [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2013, 43(12): 1943–1951.
- [5] 秦霏, 王英, 巫翔, 等. 天然橄榄石单晶的压缩性 [J]. *高压物理学报*, 2016, 30(1): 20–26.
QIN F, WANG Y, WU X, et al. Compressibility of natural olivine single-crystals [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2016, 30(1): 20–26.

- [6] SUNG C M, BURNS R G. Kinetics of the high-pressure phase transformations: implications to the evolution of the olivine-spinel phase transition in the downgoing lithosphere and its consequences on the dynamics of the mantle [J]. *Tectonophysics*, 1976, 31: 1–32.
- [7] 韩鹏, 刘迁迁, 孙振添, 等. 全球主要俯冲带处板块运动与地震各向异性及应力场的相关性讨论 [J]. *地震*, 2014, 34(4): 1–11.
- HAN P, LIU Q Q, SUN Z T, et al. A discussion on correlation of plate motions with seismic anisotropy and stress field in global subduction zones [J]. *Earthquake*, 2014, 34(4): 1–11.
- [8] ANDRAULT D, BOUHIFD M A, ITIE J P, et al. Compression and amorphization of (Mg, Fe)₂SiO₄ olivines: an X-ray diffraction study up to 70 GPa [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1995, 22(2): 99–107.
- [9] 谢鸿森, 彭文世, 薛承林, 等. 镁铁橄榄石系列的高压合成及其 X 射线衍射和红外光谱研究 [J]. *矿物学报*, 1986(2): 103–108.
- XIE H S, PENG W S, XUE C L, et al. Synthesis, infrared spectra and X-ray diffraction of Mg-Fe olivine [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1986(2): 103–108.
- [10] KLEPPE A K, JEPHCOAT A P, SMYTH J R. Raman spectroscopic study of hydrous γ -Mg₂SiO₄ to 56.5 GPa [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2002, 29(7): 473–476.
- [11] 刘曦, 代立东, 邓力维, 等. 近十年我国在地球内部物质高压物性实验研究方面的主要进展 [J]. *高压物理学报*, 2017, 31(6): 657–681.
- LIU X, DAI L D, DENG L W, et al. Recent progresses in some fields of high-pressure physics relevant to earth sciences achieved by Chinese scientists [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2017, 31(6): 657–681.
- [12] 马艳梅, 崔启良, 刘景, 等. 橄榄石的等温状态方程 [J]. *矿物学报*, 2006, 26(4): 373–376.
- MA Y M, CUI Q L, LIU J, et al. Isothermal equation of state of olivine [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2006, 26(4): 373–376.
- [13] TSUCHIYA J, TSUCHIYA T. First-principles investigations on the elastic and vibrational properties of hydrous wadsleyite under pressure [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 2009, 73: A1350.
- [14] LI L, BRODHOLT J, ALFÈ D. Structure and elasticity of hydrous ringwoodite: a first principle investigation [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2009, 177(3/4): 103–115.
- [15] 马艳梅, 崔启良, 周强, 等. 橄榄石原位高温拉曼光谱研究 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2006, 36(3): 342–345.
- MA Y M, CUI Q L, ZHOU Q, et al. *In-situ* raman study of olivine under high temperature [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2006, 36(3): 342–345.
- [16] KOHLSTEDT D L, KEPLER H, RUBIE D C. Solubility of water in the α , β and γ phases of (Mg, Fe)₂SiO₄ [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 1996, 123(4): 345–357.
- [17] BELL D R, ROSSMAN G R. Water in Earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals [J]. *Science*, 1992, 255(5050): 1391–1397.
- [18] 余日东, 金振民. 蛇纹石脱水与大洋俯冲带中源地震 (70~300 km) 的关系 [J]. *地质前缘*, 2006, 13(2): 191–204.
- YU R D, JIN Z M. Relationship between dehydration of serpentine and intermediate-focus earthquakes in oceanic subduction zone [J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(2): 191–204.
- [19] CHEN J H, INOUE T, YURIMOTO H, et al. Effect of water on olivine wadsleyite phase boundary in the (Mg,Fe)₂SiO₄ system [J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(18): 21–22.
- [20] GROVE T L, CHATTERJEE N, PARMAN S W, et al. The influence of H₂O on mantle wedge melting [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 249(1/2): 74–89.
- [21] HIRTH G, KOHLSTEDT D L. Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 144(1/2): 93–108.
- [22] MEI S, KOHLSTEDT D L. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates: 1. diffusion creep regime [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2000, 105(B9): 21457–21469.
- [23] 谢梦雨, 鹿亚, 邹心宇, 等. 月幔条件下水在橄榄石中扩散的实验研究 [J]. *高压物理学报*, 2018, 32(1): 71–81.
- XIE M Y, LU Y, ZOU X Y, et al. Water diffusion in olivine under lunar mantle conditions [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2018, 32(1): 71–81.
- [24] HOSOYA T, KUBO T, OHTANI E, et al. Water controls the fields of metastable olivine in cold subducting slabs [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(17): 261.

- [25] KUBO T, OHTANI E, KATO T, et al. Effects of water on the alpha-beta transformation kinetics in san carlos olivine [J]. *Science*, 1998, 281(5373): 85–87.
- [26] HONG S M, CHEN L Y, LIU X R, et al. High pressure jump apparatus for measuring Grüneisen parameter of NaCl and studying metastable amorphous phase of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76(5): 53905–53906.
- [27] 王君龙, 刘秀茹, 张林基, 等. 快速增压法研究温度对铝和氯化钠 Grüneisen 参数的影响 [J]. *高压物理学报*, 2018, 32(4): 25–32.
- WANG J L, LIU X R, ZHANG L J, et al. Effect of temperature on Grüneisen parameters of aluminum and sodium chloride by rapid compression method [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2018, 32(4): 25–32.
- [28] HAMMERSLEY A P, SVENSSON S O, HANFLAND M, et al. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan [J]. *International Journal of High Pressure Research*, 1996, 14(4/5/6): 235–248.
- [29] KARKI B B, DUAN W, DA SILVA C R S, et al. *Ab initio* structure of MgSiO₃ ilmenite at high pressure [J]. *American Mineralogist*, 2000, 85(2/3): 317–320.
- [30] LAM P K, YU R, LEE M W. Structural distortions and vibrational modes in Mg₂SiO₄ [J]. *American Mineralogist*, 1990, 75(1): 109–119.
- [31] WANG S Y, SHARMA S K, COONEY T F. Micro-Raman and infrared spectral study of forsterite under high pressure [J]. *American Mineralogist*, 1993, 78(5): 469–476.
- [32] 李月, 周瑶琪, 颜世永, 等. 高压下橄榄石的激光拉曼光谱研究 [J]. *光散射学报*, 2006, 18(1): 10–15.
- LI Y, ZHOU Y Q, YAN S Y, et al. The laser raman spectroscopic study of olivine at high pressure [J]. *Journal of Light Scattering*, 2006, 18(1): 10–15.
- [33] 朱蓓蓓, 王勤, 王良书, 等. 河北阳原新生代玄武岩中橄榄岩捕虏体的含水量研究 [J]. *高校地质学报*, 2009, 15(2): 263–272.
- ZHU B B, WANG Q, WANG L S, et al. Water content of peridotite xenoliths from cenozoic basalt in Yangyuan, Hebei province [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2009, 15(2): 263–272.

Structural Stability of Olivine under Rapid Compression

HE Yali¹, WANG Junlong¹, DENG Liwei², WANG Zhifei¹, LIU Xiuru¹

(1. School of Physical Science and Technology, Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education of China, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan, China;
2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of rapid compression on the stability of olivine structure was studied in this work. In the first group, the olivine samples were rapidly compressed to 3 GPa at 293, 373, 473, 573, 673 and 773 K respectively. In the second group, the olivine samples were sintered for 2 h at 873, 973, 1 073 and 1 173 K and then were rapidly compressed to 3 GPa at room temperature. The structure of the recovered samples were analyzed by synchrotron radiation X-ray diffraction, Raman spectroscopy, infrared absorption spectrum and scanning electron microscopy. These results showed that the structure of olivine was stable and there were no phase transition caused by temperature and rapid compression. The micromorphology observation of recovered olivine indicated that the grains were refined. Due to the residual stress and grain refinement in the recovered samples, the Raman vibrational peaks of olivine (822 cm⁻¹ and 854 cm⁻¹ at room temperature) showed some broadening and displacement.

Keywords: olivine; rapid compression; Raman spectroscopy; synchrotron X-ray diffraction

钙钛矿结构 ZrBeO_3 稳定性的第一性原理研究

温新竹, 彭玉颜, 刘明真

(仰恩大学工程技术学院, 福建 泉州 362014)

摘要: 基于密度泛函理论构建了钙钛矿结构 ZrBeO_3 晶体模型, 计算了该晶体模型结合能, 表明了该构型热力学稳定性; 计算出该结构在不同压力下的弹性常数, 并据此计算了 ZrBeO_3 的体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比、 B_H/G_H (体模量/剪切模量) 等参数, 结果表明该材料具有机械稳定性, 随着等静压力增加, 材料由脆性向韧性转变; 计算了零压下 ZrBeO_3 的硬度, 为 34.5 GPa, 表明该结构晶体应为超硬材料; 计算了 ZrBeO_3 的声子能谱, 结果表明 ZrBeO_3 在低温零压下热力学不稳定, 为此分析比较了不同压力下的声子能谱、不同原子轨道及化学键布居值, 研究表明随着压力增加, Be 原子 sp 杂化后形成的 Be-O 共价键成分增强、Zr-O 键离子键成分增强, 晶格动力学趋于稳定。

关键词: ZrBeO_3 ; 稳定性; 第一性原理; 晶体结构

中图分类号: O521.2; TM911.4

文献标识码: A

钙钛矿氧化物 (ABO_3) 由于具有铁电、铁磁、超导、压电等特性, 在光波导、激光倍频、压电传感器、可调谐电容器、大容量存储单元等方面具有广泛的应用^[1-4]。Park 等^[5] 发现在电荷有序的短周期 $\text{LaVO}_3/\text{SrVO}_3$ 钙钛矿超晶格中, 通过调控钒离子价态可以形成拥有很大极化强度的亚稳态。Fennie^[6] 在寻求强磁电耦合材料的过程中发现 $\text{PbTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ 电磁耦合机制不同。Sonali 等^[3] 计算了顺电 BaTiO_3 的电子结构、化学键、光学性质, 揭示出其应用的巨大潜力。常见铅酸盐类物质 (AZrO_3 , $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 等) 一般具有高熔点、高热膨胀系数、低热导率、高化学稳定性、高辐射稳定性, 以及优良的离子导电性能, 在热障涂层材料^[7]、核材料^[8]、耐火材料^[9]、发光材料^[10-12]、高温离子传感器件^[13-14] 等诸多领域得到广泛应用。目前关于 ABO_3 结构与性能方面的计算预测研究众多, 相对于铅基功能材料的广泛应用, ABO_3 型结构的铅酸盐晶体材料的理论研究较少^[15-16], 而对于 Zr 元素与 B、O 可能构成的两种 ZrBeO_3 、 BeZrO_3 结构几乎没有任何相关报道。本研究基于密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 的第一性原理, 采用模守恒赝势平面波方法, 通过对 ZrBeO_3 的化学键 Mulliken 布居值以及声子谱、声子态密度的计算分析, 从电子结构角度出发探讨 ZrBeO_3 稳定性差的本质原因, 研究结果对于进一步优化 ZrBeO_3 的稳定性, 缩短其实验研究及应用进程, 以及开发 Zr 基多功能材料提供一定的理论参考。

1 理论模型与计算方法

1.1 理论模型建立

ABO_3 型钙钛矿的结构为简立方晶格, 空间群 $Pm\bar{3}m(221)$, 晶胞中有 5 个原子, B 占据立方晶格体心位置, A 占据 8 个顶点位置, 晶胞 6 个面心位置由 O 离子占据, O 离子与中心 B 位离子形成 BO_6 八面

* 收稿日期: 2019-07-02; 修回日期: 2019-07-25

基金项目: 国家自然科学基金(11675001); 福建省科技厅引导性项目(2018H0040); 江门市基础与理论科学研究类科技计划项目(2019030101590008821)

作者简介: 温新竹(1982—), 男, 副教授, 主要从事材料学研究. E-mail: 64412900@qq.com

体。整个晶体也可看成由 BO_6 八面体共顶点连接而成,各八面体之间的空隙位置由 A 位离子占据, A、B 离子与 O 离子的配位数分别为 12 和 6, 一般而言,若要组成 ABO_3 型钙钛矿结构, A、B、O 的离子半径应满足紧密堆积原则

$$R_A + R_O = 1.414t(R_B + R_O) \quad (1)$$

式中: R_A 、 R_B 和 R_O 分别为 A、B 和 O 离子的半径; t 为容忍因子, 一般情况下, t 介于 $0.78 \sim 1.05$ ^[17] 之间时, 可组成钙钛矿结构, 当 $t = 1$ 时, 体系为理想钙钛矿结构。

由于 Be^{2+} 、 Zr^{4+} 、 O^{2-} 离子半径分别为 0.17、0.72、1.21 Å^[18-19], 若要满足空间几何结构稳定, 根据式 (1), 几种元素只能组合成 Zr 占据晶胞顶点位置的 ZrBeO_3 钙钛矿结构, 其容忍因子为 0.989, 非常接近理想钙钛矿结构。经过多次模拟和优化, 最终建立的 ZrBeO_3 晶胞的晶格常数为 0.346 1 nm。

1.2 计算方法

计算在 Materials studio 2017 软件的 CASTEP^[20] 模块中完成。在密度泛函理论框架下^[21], 采用广义梯度近似 (General gradient approximate, GGA) 方法^[22-23], 其中交换关联函数选择 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数^[24], 几何结构优化采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 算法^[25-26], 声子能谱计算采用线性响应方法, 布里渊区的积分采用以 G 点为中心 $6 \times 6 \times 6$ 的 K 点设置。考虑过渡金属元素 Zr 的计算精确性, 计算中离子实与价电子之间的相互作用选用模守恒赝势^[27] 描述, 具体的电子组态分别为 $\text{Be}(1s^2 2s^2)$ 、 $\text{Zr}(4s^2 4p^6 4d^2 5s^2)$ 、 $\text{O}(2s^2 2p^4)$, 平面波截止能 E_{cut} 为 898.0 eV。结构的自洽优化收敛标准设置为: 最大位移 5.0×10^{-4} nm, 最大内应力收敛标准 0.02 GPa, 原子间的最大相互作用力 0.01 eV/nm, 结构的总体能量收敛小于 5×10^{-6} eV/atom。

2 计算结果及分析

2.1 晶体结构模型及热力学稳定性

到目前为止还没有形成稳定的 ZrBeO_3 晶体化合物, 因此未检索到相关实验数据, 在理论计算方面 Materials project 平台数据库中有所有元素经过高通量计算的初步结构筛选数据, 本研究在了解该平台晶体结构信息的基础上建立晶体模型, 明确 Be、Zr、O 元素在晶胞中各自占位后, 去除晶胞的所有对称性, 对晶胞常数 a 、 b 、 c 在 $0.138 \sim 0.432$ nm (晶胞中原子接近重叠至晶胞中各原子不能成键, 取值间隔 0.01 nm) 大范围内分别取任意值进行结构充分弛豫, 发现弛豫后结果均为晶格常数在 0.34 nm 附近的立方钙钛矿结构, 说明钙钛矿构型是该三元化合物中最稳定相。进一步以 $a = 0.34$ nm 为中心作钙钛矿构型 ZrBeO_3 的晶格常数 a 与总能的变化曲线, 如图 1 所示, 可得出最低能量点 -2 627.83 eV 处于晶格常数 $a = 0.347$ nm 附近, 对此晶格常数建立模型, 再次优化后得到最终模型晶格常数为 0.346 1 nm 的钙钛矿结构, 如图 2 所示, 晶胞相关参数列于表 1。

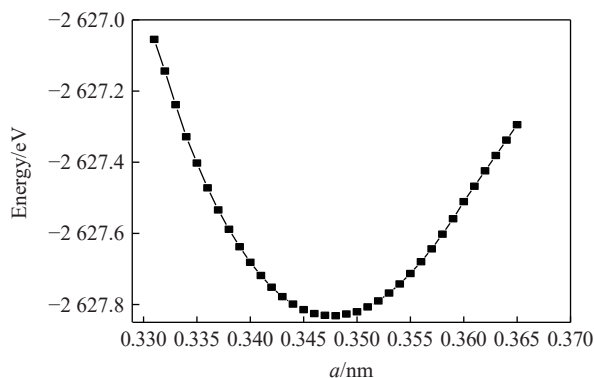


图1 ZrBeO_3 晶格常数 a 随总能 E 变化曲线

Fig. 1 Lattice constants (a) vs. total energy (E) of ZrBeO_3

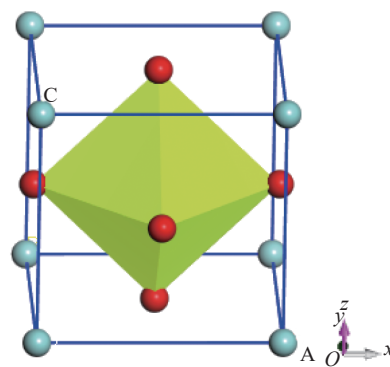


图2 ZrBeO_3 晶体模型

Fig. 2 ZrBeO_3 crystal model

表 1 ZrBeO₃ 模型晶格参数
Table 1 Lattice parameters of ZrBeO₃ model

Compound	Lattice/nm	Wyckoff coordinates	Volume/(10 ⁻³ nm ³)	Bond Length/nm	Bond population
ZrBeO ₃ cubic	0.346 1	Zr(0.00, 0.00, 0.00)a	41.447 3	Be-O 0.173 0	Be-O (3) 0.66
		Be(0.50, 0.50, 0.50)a		Zr-O 0.244 7	Zr-O (3) 0.61
		O(0.50, 0.50, 0.00)a			

定义 ZrBeO₃ 结合能^[28] 为 $E_f = E_t - E_{Zr} - E_{Be} - 3E_O$, 其中 E_t 为结构充分优化后的钙钛矿型 ZrBeO₃ 的总能量(-2 627.83 eV), E_{Zr} 、 E_{Be} 、 E_O 分别为 Zr、Be、O 的单自由原子能量, E_f 为-38.27eV(-7.65 eV/atom), 说明 ZrBeO₃ 钙钛矿构型具有较强的热力学稳定性。

2.2 ZrBeO₃ 晶体结构的弹性常数及机械稳定性

立方晶系独立弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 描述了晶体对外加应变的响应刚度, 计算了钙钛矿结构 ZrBeO₃ 在 0~300 GPa 不同压力下的弹性常数, 如表 2 所示。结合玻恩-黄稳定性判据^[29-30]

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (2)$$

进行判断, 所计算的 ZrBeO₃ 在不同压力下的钙钛矿结构在力学方面均满足稳定性要求。

表 2 不同压力下的弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比、 B_H/G_H

Table 2 Elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, B_H/G_H under different pressures

p/GPa	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_H	G_H	E	ν	B_H/G_H
0	422.45	149.33	171.48	240.37	157.55	385.86	0.232	1.53
30	582.04	212.84	222.98	335.91	206.74	514.65	0.245	1.62
50	775.37	315.82	306.78	469.01	273.25	686.43	0.256	1.72
100	1 021.29	401.25	353.07	607.94	335.17	850.86	0.267	1.81
150	1 281.55	513.85	432.03	769.75	412.76	1 049.02	0.273	1.86
200	1 515.13	614.39	500.17	914.63	479.62	1 224.67	0.277	1.91
250	1 778.26	731.79	580.32	1 080.61	556.76	1 425.47	0.280	1.94
300	2 256.08	940.80	723.01	1 379.23	696.11	1 787.60	0.284	1.98

根据 Voigt-Reuss-Hill 近似, 立方晶系体模量 B_H 、剪切模量 G_H 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 可以根据式 (3)~式 (6) 计算^[31], 结果如表 2 所示。

$$B_H = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3)$$

$$G_H = \frac{1}{10}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) + \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{8C_{44} + 6(C_{11} - C_{12})} \quad (4)$$

$$E = 9B_H G_H / (3B_H + G_H) \quad (5)$$

$$\nu = (3B_H - 2G_H) / [2(3B_H + G_H)] \quad (6)$$

从表 2 中数据可以看出, ZrBeO₃ 体弹性模量、剪切模量都比较大, 理论上物质的硬度与体弹性模型密切相关, 按一般经验理论初步判断它可能具有超硬性。Gao^[32] 基于第一性原理提出一种基于共价轨道重叠布居数的固体本征硬度值计算方法

$$H_v = \left[(H^{\text{Be-O}})^{n_1} (H^{\text{Zr-O}})^{n_2} \right]^{1/(n_1 + n_2)} \quad (7)$$

$$H_v^u = A P^u (v_b^u)^{-\frac{5}{3}} \quad (8)$$

$$v_b^\mu = \frac{(d^\mu)^3}{\sum_v [(d^v)^3 N_b^\mu]} = \frac{(d^\mu)^3}{\sum_v [(d^v)^3 N^\mu / \Omega]} = \frac{(d^\mu)^3}{\sum_v [(d^v)^3 N^\mu]} \quad (9)$$

式中: A 为常量, 取 740, 上标 Be-O/Zr-O 代表其化学键; P 为布居值, P^μ 为 μ 类型化学键的 Mulliken 重叠布居数; v_b 为键体积 ($v_b = V/n$; V 为原胞体积, n 为原胞中所含该类键的数量); v_b^μ 为 μ 类型化学键的体积; 上标 μ 、 v 表示原胞中不同价键成分; d^μ 为键长; N_b^μ 为单位体积内 μ 键的个数; Ω 为晶胞体积; N^μ 为晶胞内 μ 键的总数。代入表 2 中数据, 计算得到钙钛矿结构的 ZrBeO_3 常压下硬度约为 34.5 GPa, 超过 SiC 的硬度^[32], 在超硬应用材料方面应该有较大开发潜力。材料泊松比 ν 为固体材料最大拉伸强度与最大剪切强度之比, 表征材料受挤压或拉伸时的收缩率或膨胀率^[33], 按照断裂行为的判据, 低泊松比材料属于脆性材料, 这一点在 B_H/G_H 得到验证: 通常认为 $B_H/G_H > 1.75$ 代表材料呈韧性^[34], $B_H/G_H < 1.75$ 代表材料呈脆性 (金刚石 $B/G = 0.8$)。从表 2 中可以明显看出, 若常压下 ZrBeO_3 能稳定存在, 其应为脆性材料, 随着等静压力增大, 材料逐渐向韧性转变。

2.3 声子能谱及热力学稳定性

图 3 给出了晶胞结构优化后的 ZrBeO_3 声子能谱, 每单位晶胞有 5 个原子, 因此有 15 支晶格振动格波模式。由于钙钛矿构型的体心高对称性, 在 G 点 (体心 Be 原子位置) 15 支格波呈共 5 组简并态, 而在 Q 点 (两 Zr 原子连线中点) 格波谱线开裂间距最大^[35], 由 Be 和 Zr 原子质量差别较大所致, 很明显声学支的晶格振动格波存在较多虚频 (软化模式^[36]), 说明晶格整体在低温零压下处于热力学不稳定状态, 这可能是到目前为止实验未合成出该化合物的原因。晶胞在不同压力下的声子能谱如图 4 所示。可以看出, 随着压力增大, 声子虚频逐渐减小, 等静压加到 200 GPa 时声子虚频消失。在 273 K 的温度下, 对晶胞做了常压和 200 GPa 的动力学模拟 (模拟动画见期刊官网的资源附件), 结果显示 200 GPa 压力下晶格振动稳定, 所以可认为 ZrBeO_3 为高压生成稳定相。由于生成压力条件极高, 因此实验室条件无法人工合成, 但深层地壳或地核中可能存在该化合物。根据热力学稳定但动力学不活泼特性物质一般能形成力学强度高的材料^[37], 可以预测该化合物的力学强度很高。

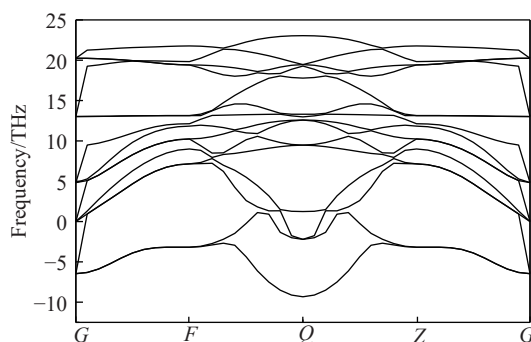


图 3 零压下的 ZrBeO_3 声子能谱

Fig. 3 ZrBeO_3 phonon spectra at zero pressure

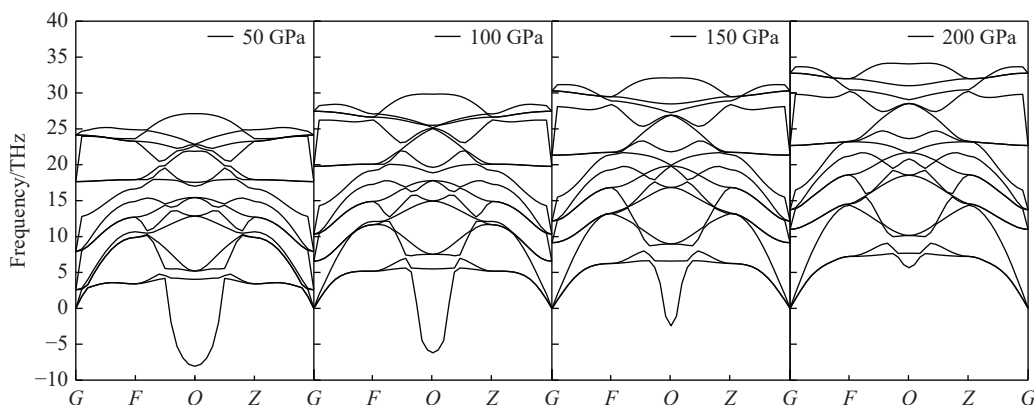


图 4 不同压力下的 ZrBeO_3 声子能谱

Fig. 4 Phonon spectra of ZrBeO_3 at different pressures

表 3 对比了不同压力下 ZrBeO_3 原子轨道及化学键布居值, 可以从化学成键上说明在加压情况下 ZrBeO_3 如何趋向于稳定。Be 原子的 s 轨道布居值随等静压力增加而逐渐减小, p 轨道布居值从 1.11 开

始随压力增大而增加,说明钙钛矿结构 ZrBeO_3 若要形成, Be 原子不能处于基态, 需要有 s 轨道的电子跃迁到 p 轨道, 形成 s - p 杂化后与 O 原子成键, 这可能是低压下 ZrBeO_3 不能稳定的根本原因; 同时随着压力增大, Be-O 键布居值逐渐增加, 键长逐渐减小, 说明共价键属性增强, Be-O 之间结合更紧密, 从而使得八面体结构更稳定。而对于 Zr 原子, 其 s 、 p 轨道布居值随压力增大而减小, d 轨道布居值增加, Zr-O 键布居值和键长均减小, 说明压力增加过程中, Zr-O 逐渐向离子键趋势转变, 电荷更多集中到 O 原子附近以 Be-O 共价键形式存在, 加强稳固 Be、O 形成的八面体结构, Zr 原子更多地起到“填隙”作用, 使得钙钛矿结构稳定。

表 3 不同压力下原子轨道和化学键的布居值分布

Table 3 Atomic orbital and chemical bond population distribution at different pressures

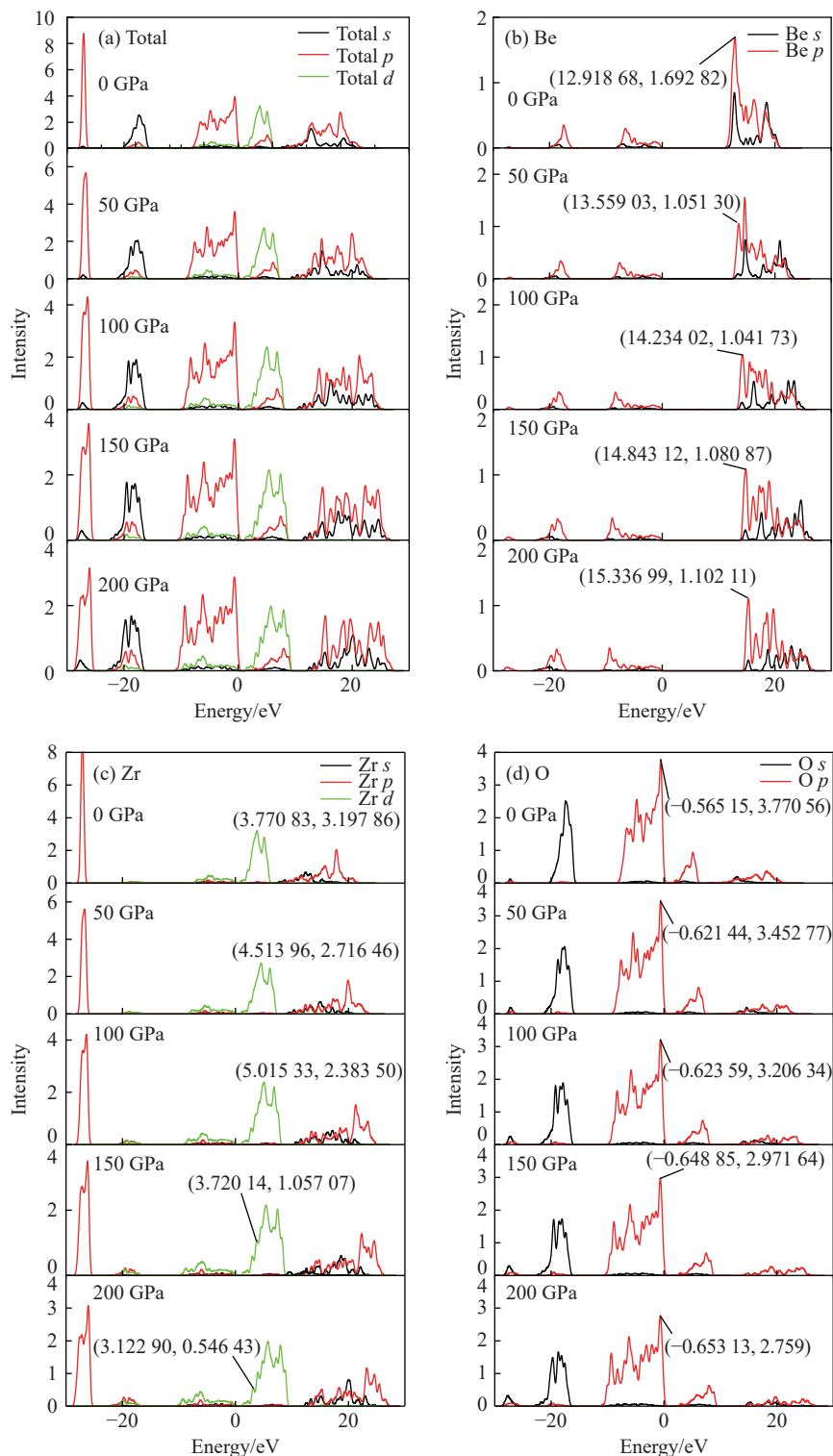
p/GPa	Atomic	s	p	d	Bond Be-O		Bond Zr-O	
					Population	Bond length/nm	Population	Bond length/nm
0	Be/Zr/O(3)	2.34/2.26/1.82	1.11/6.31/4.89	0/1.84/0	0.63	0.173 0	0.62	0.244 7
50	Be/Zr/O(3)	2.31/2.18/1.79	1.24/6.24/4.92	0/1.91/0	0.69	0.162 5	0.53	0.229 8
100	Be/Zr/O(3)	2.29/2.12/1.77	1.31/6.21/4.93	0/1.97/0	0.72	0.157 7	0.47	0.223 0
150	Be/Zr/O(3)	2.27/2.08/1.76	1.37/6.18/4.94	0/2.01/0	0.75	0.154 2	0.40	0.218 0
200	Be/Zr/O(3)	2.26/2.04/1.75	1.42/6.16/4.94	0/2.05/0	0.77	0.151 3	0.33	0.214 0

为更清楚地显示压力对原子间相互作用的影响, 给出不同压力下的电子总态密度及 Be、Zr、O 分波态密度图, 如图 5 所示。在电子总态密度图中可以很容易看出, 随着压力增大, 电子总态密度向高能态方向增加, 且每个能带宽度均逐渐增大, 尤其在能量区域(8~28 eV)的 s 和 p 电子最为明显, 说明压力增大过程中, 电子态密度有整体向高能级轨道跃迁的趋势, 电子之间的相互作用逐渐增强, 尤其是 s - p 电子之间。

从 Be 原子的电子分波态密度图中, 能观察出其高能量区域中电子 s - p 杂化随着压力增大越来越明显。O 原子分波态密度总体随压力变化不特别明显, 高能区域变化趋势与总态密度相同, 而在低能区域有个小波峰逐渐变大, 表明该能量区域的电子密度有所增加(总体来说成分较小), 可认为是 Zr-O 逐渐向离子键趋势转变促成。从过渡金属 Zr 原子分波态密度图中发现, 随着压力增大, s 轨道和 d 轨道出现分裂, 这与价壳层中存在未配对电子有关。Be-O、Zr-O 化学键的状态可以用“赝能隙”^[38](Pseudogap, 即在费米能级两侧分别有两个尖峰, 而两个尖峰之间的态密度并不为零)判断, 一般认为赝能隙宽度直接反映共价键强弱, 越宽说明共价性越强。Be-O 键的赝能隙宽度取决于 O 原子价带顶的 p 电子到 Be 原子导带底的 p 电子分布的距离, Zr-O 键宽度取决于 O 原子价带顶的 p 电子到 Zr 原子导带底的 d 电子分布的距离。从图 5(b)~图 5(d) 中数值标注可读出, Be-O 键的共价性随压力增大而明显增强; Zr-O 键共价性质却由于 Zr 的 d 轨道随着压力增大逐渐出现未配对电子情况而变得相对复杂, 其赝能隙先增大后因轨道分裂出现子峰而减小, 而轨道分裂意味着出现未配对电子, 未配对电子的出现应是 O 原子吸收了 Zr 原子外围的价电子所致(即 Zr-O 键的离子性质随压力增大而逐渐增强)。

2.4 晶体电子能带结构及光学特性

计算了优化后晶胞的电子能带结构, 能带结构图说明该化合物是具有间接能隙 1.918 eV 的半导体材料; 优化后的晶胞的光学特性计算(主要关心可见光附近波段)结果表明, 该材料在紫外段 300 nm、可见光段 500 nm、红外段 700~900 nm 有较强的吸收峰, 可见光段 600 nm 附近处有最低的反射率。计算了该材料的介电常数随入射光能量的变化频率谱线, 结果表明若能合成稳定化合物, 其在半导体器件、光传感、光催化领域均具有较大潜力。考虑到材料的极不稳定性, 相关计算结果的数据意义不大, 暂作为支撑材料附上, 见附录 A。

图 5 不同压力下 ZrBeO₃ 电子总态密度及各原子分波态密度图Fig. 5 Total density of state of ZrBeO₃ electrons and partial density of states of each atom at different pressures

3 结 论

在满足钙钛矿几何结构稳定性、热力学机械稳定性的基础上, 基于密度泛函理论(DFT)框架, 使用广义梯度近似平面波方法(GGA)构建了钙钛矿构型 ZrBeO₃ 具体的晶体模型。结合能计算表明, 该构

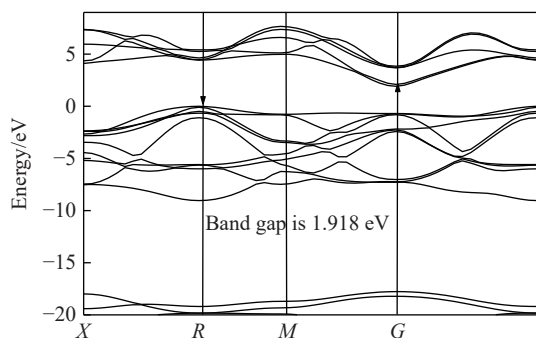
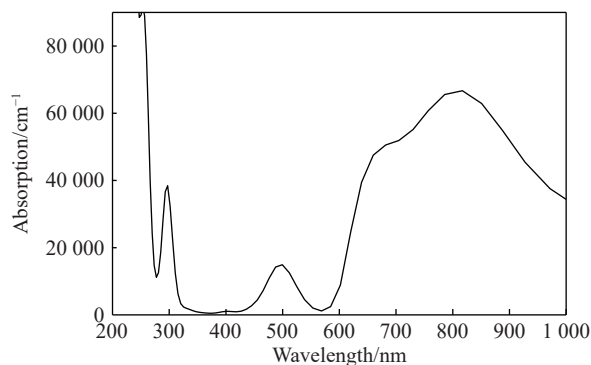
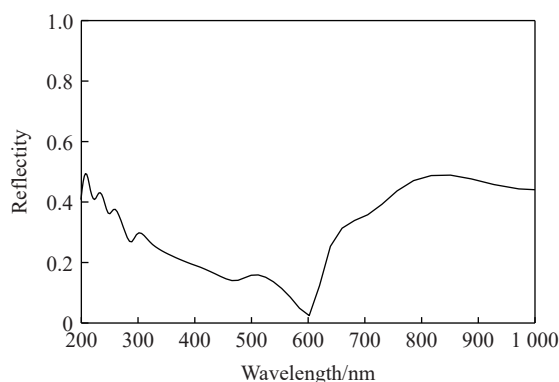
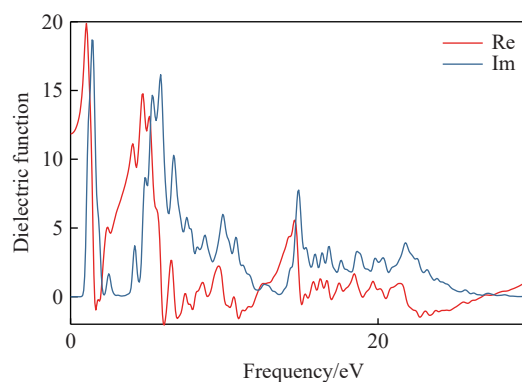
型具有热力学稳定性; 弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量的计算表明, 该晶体具备较高的力学强度; 硬度计算表明, 该结构晶体硬度可与 SiC 相比拟; 不同压力下的泊松比、 B_H/G_H 计算表明, 材料在压力增加的情况下会由脆性向韧性转变。计算了 ZrBeO_3 的声子能谱, 结果表明 ZrBeO_3 在低温零压下热力学不稳定。为此对比分析了不同压力下的声子能谱、不同原子轨道和化学键布居值, 晶胞的电子态密度及各个原子的电子分波态密度研究表明随着压力增加, Be 原子 sp 杂化后形成的 Be-O 共价键成分增强、Zr-O 键离子键成分增强, 在 200 GPa 附近时晶格动力学趋于稳定。

参考文献:

- [1] IKEGAMI K, LU M, OHON R, et al. Nonlinear electrical properties of thin films of a light-emitting perovskite type oxide $\text{Pr}_{0.002}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.997}\text{TiO}_3$ [J]. [Procedia Engineering](#), 2012, 36: 388–395.
- [2] TAKASHIMA H, SHIMADA K, MIURA N, et al. Low-driving-voltage electroluminescence in perovskite films [J]. [Advanced Materials](#), 2009, 21(36): 3699–3702.
- [3] SAHA S, SINHA T P, MOOKERJEE A. Electric structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 [J]. [Physical Review B](#), 2000, 62(13): 699–702.
- [4] 赵国栋, 杨亚利, 任伟. 钙钛矿型氧化物非常规铁电研究进展 [J]. [物理学报](#), 2018, 67(15): 60–72.
ZHAO G D, YANG Y L, REN W. Progress in unconventional ferroelectricity of perovskite-type oxides [J]. [Acta Physica Sinica](#), 2018, 67(15): 60–72.
- [5] PARK S Y, KUMAR A, RABE K. Carbon fibers from polyacrylonitrile/cellulose [J]. 2016 APS Meeting, 2016, 6(17): 160–172.
- [6] FENNIE C J. Ferroelectrically induced weak ferromagnetism by design [J]. [Physical Review Letters](#), 2008, 100(16): 167203.
- [7] DOLAN D H, AO T. Cubic zirconia as a dynamic compression window [J]. [Applied Physics Letters](#), 2008, 93(2): 021908.
- [8] RESTANI R, MARTIN M, KIVEL N, et al. Analytical investigations of irradiated inert matrix fuel [J]. [Journal of Nuclear Materials](#), 2009, 385(2): 435–442.
- [9] CONRADSON S D, DEGUELDRE C A, ESPINOSA-FALLER F J, et al. Complex behavior in quaternary zirconias for inert matrix fuel: what do these materials look like at the nanometer scale? [J]. [Progress in Nuclear Energy](#), 2001, 38(3/4): 221–230.
- [10] WANG S J, ONG C K, XU S Y, et al. Crystalline zirconia oxide on silicon as alternative gate dielectrics [J]. [Applied Physics Letters](#), 2001, 78(11): 1604–1606.
- [11] LIN Y S, PUTHENKOVELAKAM R, CHANG J P, et al. Interfacial properties of ZrO_2 on silicon [J]. [Journal of Applied Physics](#), 2003, 93(10): 5945–5952.
- [12] WILK G D, WALLACE R M, ANTHONY J M. High- κ gate dielectrics: current status and materials properties considerations [J]. [Journal of Applied Physics](#), 2001, 89(10): 5243–5275.
- [13] MCEVOY A. Thin SOFC electrolytes and their interfaces: a near-term research strategy [J]. [Solid State Ionics](#), 2000, 132(3/4): 159–165.
- [14] BILIĆ A T, GALE J D. Ground state structure of BaZrO_3 : a comparative first-principles study [J]. [Physical Review B](#), 2009, 79(17): 174107.
- [15] ZHANG H W, FU X Y, NIU S Y, et al. Synthesis and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped AZrO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) perovskite [J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2008, 459(1/2): 103–106.
- [16] DUBEY V, TIWARI N. Structural and optical analysis on europium doped AZrO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) phosphor for display devices application [C]//Bikaner, India. Author(s), 2016, 1728(1): 15–32.
- [17] RANDALL C A, BHALLA A S, SHROUT T R, et al. Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order [J]. [Journal of Materials Research](#), 1990, 5(4): 829–834.
- [18] BRADHA M, HUSSAIN S, CHAKRAVARTY S, et al. Total conductivity in Sc-doped $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ perovskites [J]. [Ionics](#), 2014, 20(9): 1343–1350.
- [19] GEPPERT B, GROENEVELD D, LOBODA V, et al. Finite-element simulations of a thermoelectric generator and their experimental validation [J]. [Energy Harvesting and Systems](#), 2015, 2(1/2): 97–103.
- [20] MUHAMMAD I D, AWANG M, MAMAT O, et al. First-principles calculations of the structural, mechanical and

- thermodynamics properties of cubic zirconia [J]. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2014, 4(2): 97–103.
- [21] BAERENDS E J. Perspective on “Self-consistent equations including exchange and correlation effects” [J]. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 2000, 103(3/4): 265–269.
- [22] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [23] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [24] JIA X F, HOU Q Y, XU Z C, et al. Effect of Ce doping on the magnetic and optical properties of ZnO by the first principle [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 465: 128–135.
- [25] FISCHER T H, ALMLOF J. General methods for geometry and wave function optimization [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(24): 9768–9774.
- [26] DING Y C, CHEN M, WU W J. Phase stability, elasticity, hardness and the minimum thermal conductivity of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ polymorphs from first principles calculations [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2014, 449: 236–245.
- [27] GONZE X, BEUKEN J M, CARACAS R, et al. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project [J]. *Computational Materials Science*, 2002, 25(3): 478–492.
- [28] DING J F, LI X M, CUI L L, et al. Electronic and optical properties of anion-doped $c\text{-ZrO}_2$ from first-principles calculations [J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(7): 2584–2589.
- [29] BORN M, HUANG K, LAX M. Dynamical theory of crystal lattices [J]. *American Journal of Physics*, 1955, 23(7): 474.
- [30] WU Z J, HAO X F, LIU X J, et al. Structures and elastic properties of OsN_2 investigated via first-principles density functional calculations [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(5): 054115.
- [31] ZHAO J J, WINEY J M, GUPTA Y M. First-principles calculations of second-and third-order elastic constants for single crystals of arbitrary symmetry [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(9): 094105.
- [32] GAO F M. Theoretical model of intrinsic hardness [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(13): 132104.
- [33] FAN C Z, ZENG S Y, LI L X, et al. Potential superhard osmium dinitride with fluorite and pyrite structure: first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(12): 125118.
- [34] 丁迎春, 肖冰. 一种超硬新材料 BeP_2N_4 的电子结构和力学性质及本征硬度 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(7): 1621–1632.
- DING Y C, XIAO B. Electronic structure, mechanical properties and intrinsic hardness of a new superhard material BeP_2N_4 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(7): 1621–1632.
- [35] SHARMA A D, SINHA M M. Lattice dynamics of protonic conductors AZrO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Sr} \& \text{Pb}$): a comparative study [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 685: 191–194.
- [36] 刘哲, 李辉, 赵鹏. $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ 与 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 结构、弹性和电子性质的第一性原理对比研究 [J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(5): 834–839.
- LIU Z, LI H, ZHAO P. A first-principles comparative study of the structure, elasticity and electronic properties of $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$, Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 [J]. *Journal of Artificial Lenses*, 2019, 48(5): 834–839.
- [37] LAI J, JIA X, WANG D. Thermodynamically stable whilst kinetically labile coordination bonds lead to strong and tough self-healing polymers [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 155–167.
- [38] GULL E, PARCOLLET O, MILLIS A J. Superconductivity and the pseudogap in the two-dimensional Hubbard model [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(21): 256–298.

附录 A

图 A1 ZrBeO_3 的电子能带结构Fig. A1 Electronic band structure of ZrBeO_3 图 A2 ZrBeO_3 的吸收谱Fig. A2 Optical absorption spectrum of ZrBeO_3 图 A3 ZrBeO_3 的反射谱Fig. A3 Optical reflectivity spectrum of ZrBeO_3 图 A4 ZrBeO_3 介电函数谱线Fig. A4 Dielectric function spectrum of ZrBeO_3 First-Principles Study on Structural Stability of Perovskite ZrBeO_3

WEN Xinzhu, PENG Yuyan, LIU Mingzhen

(Institute of Engineering and Technology, Yang-En University, Quanzhou 362014, Fujian, China)

Abstract: Based on density functional theory, a ZrBeO_3 crystal model of perovskite structure was constructed. The binding energy of the crystal model was calculated, and the thermodynamic stability of the structure was calculated. The elastic constant of the structure under different pressures was calculated, and ZrBeO_3 was calculated according to it. The bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, B_H/G_H and other parameters, the calculation results show that the material has mechanical stability, and the material changes from brittle to ductile with increasing isostatic pressure; the hardness of ZrBeO_3 under zero pressure is 34.5 GPa, which indicates that the crystal should be superhard material. The calculated phonon energy spectrum show that ZrBeO_3 is thermodynamically unstable under low temperature and zero pressure. The phonon spectrum, different atomic orbitals and chemical bond values at different pressures show that the Be-O covalent bond formed by the impurity of Be atom is enhanced and the Zr-O bond ion bond component is enhanced with the increase of pressure. The lattice dynamics tend to be stable.

Keywords: ZrBeO_3 ; stability; first principles; crystal structure