



科研进展

固体所在柯石英高压相变研究中取得重要进展

文章来源：刘伟 发布时间：2017-12-15

近期，固体所刘长松研究员课题组的刘伟助理研究员、吴学邦研究员、梁云峰特聘研究员与巴西圣保罗大学的Miranda教授、意大利国际理论物理研究中心的Scandolo教授合作，在柯石英高压相变研究中取得重要进展，相关成果以Multiple pathways in pressure-induced phase transition of coesite为题，通过直接投稿 (Direct Submission) 发表在《美国国家科学院院刊》(Proceedings of the National Academy of Sciences of USA, 114(49), 12894-12899 (2017))上。

二氧化硅是地壳和地幔的主要成分，也是人类使用最广泛的材料之一。和水类似，二氧化硅在不同压强和温度条件下呈现非常多的热力学稳定相和亚稳相。在小于7GPa的压强下，二氧化硅的所有稳定晶相都具有SiO<sub>4</sub>四面体共顶点连接而成的空间网络结构，不同晶相之间的差别主要表现为SiO<sub>4</sub>四面体之间的相对方位的不同，它们统称为低压四面体相，如α-石英、方石英与柯石英等。当压强高于7GPa时，它的所有稳定晶相中氧原子形成六角密排子晶格，硅原子占据氧原子六角密排面间的半数的八面体间隙，形成SiO<sub>6</sub>八面体；硅原子在八面体间隙位置排布方式的不同可导致其空间对称性差别极大，它们统称为高压八面体相，如超石英、CaCl<sub>2</sub>型与α-PbO<sub>2</sub>型晶相等。这些不同的高压八面体相也可以看做是由SiO<sub>6</sub>八面体间的共棱连接方式不同而形成的 (Teter et al., Physical Review Letters 80, 2145-2148 (1998))。

二氧化硅的相变行为，尤其是高压条件下低压四面体相的相变行为，是地球物理、凝聚态物理和材料科学领域的重要研究课题。截至目前，已有大量的实验结果报道了低压四面体相的高压相变行为。由于加压条件、样品等存在着差别，许多高压实验结果是完全不同的。Hemley等人报道了α-石英和柯石英分别在30.3GPa和34.0GPa压强下发生完全非晶化转变 (Hemley et al., Nature 334, 52 (1988))。Tsuchida等人报道了方石英、α-石英分别在30GPa和60GPa转变为高压八面体相 (Tsuchida et al., Nature 347, 267 (1990))。Haines等人发现α-石英在高压非晶化过程中同时伴随着转变为高压八面体相 (Haines et al., Physical Review Letters 87, 155503 (2001))。最近，Dubrovinsky课题组报道了柯石英在高压下转变为柯石英II和III晶相 (Černok et al., American Mineralogist 99, 755 (2014))。毛河光课题组报道了柯石英在高压下转变为具有更高对称性的高压八面体晶相 (单斜晶胞，P2/c空间群，含4个SiO<sub>2</sub>单元) (Hu et al., Nature Communications 6, 6630 (2015))。这些不同的实验结果表明低压四面体相在高压下存在多条相变路径。但是，由于高压实验中压强的等静压性 (pressure hydrostaticity) 无法精确控制，一次实验中多种相变可能同时发生，以及某些中间相、相变产物的晶体质量不高导致难于检测等原因，很难从实验中进一步获得其中的相变路径、相变机制与规律。因此，关于二氧化硅的低压四面体相在高压下的相变行为至今还存在不少争议。其中一种较为普遍的观点认为这些低压相在高压下并未发生非晶化，而是转变为低对称性的中间相和高压八面体相，在实验上由于检测信号弱而被误认为是非晶态。

在高压物理学中，采用原子水平的计算模拟方法研究相变过程可以准确控制不同方向的压强，保持样品的相变沿单一路径进行，并且可以直接进行结构分析，从而有利于发现相变路径和揭示相变机制与规律。通过基于第一性原理拟合力场的分子动力学模拟，梁云峰等人发现方石英在不同偏压条件下可转变为多种高压八面体相：超石英、CaCl<sub>2</sub>型与α-PbO<sub>2</sub>型八面体相，但不会发生高压非晶化转变 (Liang et al., Physical Review Letters 99, 214504 (2007))。在高压下α-石英首先形成氧原子的体心立方子晶格，进一步加压，由于“软模化”效应氧原子会形成面心立方和六角密排的混合结构，当压力释放后，发生完全玻璃化，这证实了α-石英存在高压非晶化相变路径；如果“软模化”效应得到抑制，氧原子也可以形成完全的六角密排子晶格，从而得到高压八面体相 (Liang et al., Physical Review B 92, 134102 (2015))。这些结果合理解释了以前实验观察到的方石英和α-石英复杂相变行为。

但是，柯石英复杂的相变行为之谜依然未解。它作为二氧化硅在2 GPa压强下的稳定晶相，与其它低压四面体相比较，空间对称性更低 (单斜晶胞，C2/c空间群，含16个SiO<sub>2</sub>单元)，结构更复杂。自1988年Hemley等人的实验结果在Nature上报道以来，柯石英一直被认为是一种高压非晶化的典型低压四面体相，却与最近Dubrovinsky课题组 (转变为柯石英II和III晶相) 以及毛河光课题组 (转变高压八面体晶相) 观察的实验结果不一致。为此，我们通过基于第一性原理拟合力场的分子动力学模拟系统地研究了柯石英在高压下的相变行为。研究发现，柯石英在22 GPa压强下转变为对称性更低的柯石英II晶相，柯石英II中的硅原子依然为四配位，属于单斜晶系，晶胞b轴长度是柯石英的两倍，这与实验结果完全符合 (Černok et al., Zeitschrift für Kristallographie 229, 761 (2014))；进一步加压，柯石英II晶相转变为部分硅原子六配位的系列三斜相，对称性不断降低，并在36 GPa发生非晶化 (定义为第I路径)，如图1(B)所示。为了寻找其它相变路径，我们采用了b轴长度与柯石英相等的超胞进行模拟 (以抑制样品沿第I

科学岛报



科学岛视讯



路径发生非晶化)，发现柯石英在22 GPa压强下转变为对称性更低的硅原子四配位 $P-1(\text{II}-1)$ 三斜相，继续加压到28 GPa转变为部分硅原子六配位的三斜相 $P-1(\text{II}-2)$ ，并在48 GPa发生非晶化(定义为第II路径)。仔细分析发现，在 $P-1(\text{II}-1)$ 相转变为 $P-1(\text{II}-2)$ 过程中，相变产生的切应力使超胞外形发生较大畸变，最终导致模拟中压强的等静压性变差；如果限制相变切应力的作用，超胞仍将保持近立方外形且压强将继续保持良好的等静压性(Liu et al., Physical Review B 84, 224101(2011))。于是，研究人员进行了限制相变切应力作用的模拟，发现 $P-1(\text{II}-1)$ 相在34 GPa转变为另一种部分硅原子六配位的三斜相 $P-1(\text{III})$ 。进一步的分析表明，实验上观察到的柯石英III“晶相”正是 $P-1(\text{II}-2)$ 与 $P-1(\text{III})$ 两相的混合物。继续加压， $P-1(\text{III})$ 转变为一种低对称性的高压八面体相 $P1(2)$ (三斜晶胞， $P1$ 空间群，含64个 $\text{SiO}_2$ 单元)，定义为第III路径，见图1(B)。该高压八面体新相 $P1(2)$ 与其它高压八面体相一样，氧原子形成完全的六角密排子晶格。它的X射线谱在 $6^\circ$ 有一小峰，与实验完全符合，而已报道的 $P2/c$ 与 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型高压八面体相的X射线谱都没有 $6^\circ$ 峰，见图2(G)，这说明实验中观察到柯石英的高压八面体相产物更可能是 $P1(2)$ 。至此，我们清楚地给出了柯石英的三条高压相变路径，使人们对其高压相变行为有了清晰的认识。既证实了柯石英存在高压非晶化路径，也揭示了柯石英转变为高压八面体相的路径，给出了高压八面体新相的结构，并阐明了相变机制：柯石英在高压相变过程中具有对称性不断降低的规律，高压八面体新相中氧原子形成六角密排子晶格，高压非晶态中氧原子形成面心立方和六角密排的混合结构。

该研究工作得到审稿人的积极评价。第一位审稿人评价认为，“该文在澄清柯石英在不同加压条件下的相变机制方面做出了出色的工作，增进了人们对复杂材料体系的高压相变行为的认识。从这一角度来说，该文非常适合在PNAS上发表”(The paper did a nice job of explaining the discrepancies of various structural transition mechanisms of coesite under different compression conditions, moving one step further toward the true understanding of a complex material system. From this perspective, the paper is highly suitable for publication in PNAS)。第二个审稿人评价：“我非常支持该研究工作的发表，因为它会唤起学术界进一步富有成效的讨论”(I enthusiastically support publication of this work because it should provoke further fruitful discussions in the community)。

该研究得到了国家自然科学基金、中科院青年创新促进会和中美合作研究项目的资助。

文章链接：<http://www.pnas.org/content/114/49/12894.abstract>

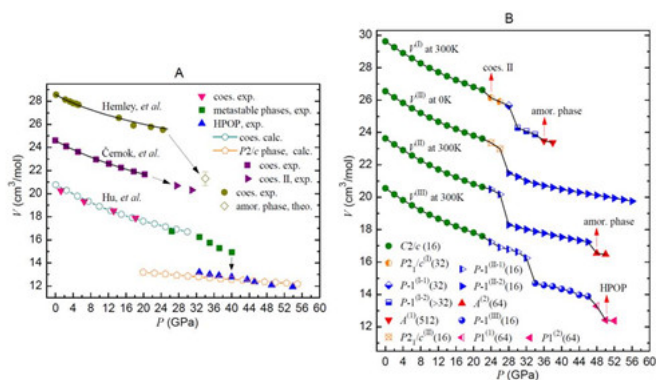


图1. (A)已报道的柯石英常温高压相变实验与模拟的体积对压强变化关系的总结。(B)高压下柯石英沿三条相变路径的体积对压强变化： $V(\text{I})$ ,  $V(\text{II})$ ,  $V(\text{III})$ 。HPOF是高压八面体相的英文字头缩写；Černok、Hemley等人的结果以及 $V(\text{I})$ ,  $V(\text{II})$ 曲线均分别向上做了平移；图标给出各种相的对称性，括号内整数是晶胞内 $\text{SiO}_2$ 单元的数目；重要的相变用红色箭头标出。

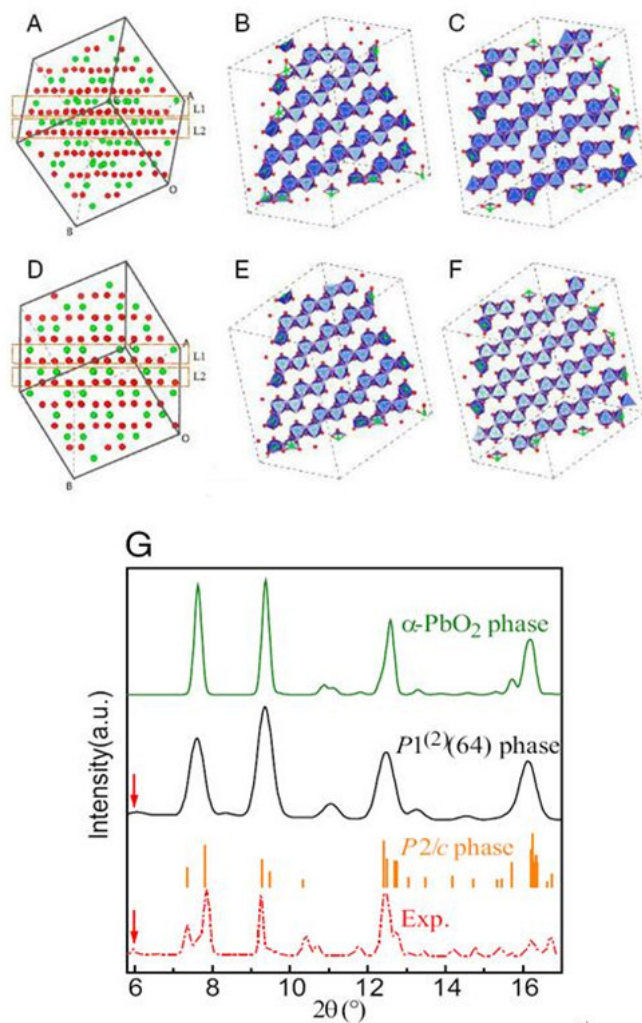


图2. (A)高压八面体新相 $P1(2)$ 晶胞的结构照片, (B)与(C)分别对应此超胞L1、L2层的八面体图像; (D)  $P1(2)$ 新相转变为 $\alpha$ - $PbO_2$ 型高压八面体相之后超胞的结构照片, (E)与(F)分别对应此超胞的L1、L2层的八面体图像。其中, 红球与绿球分别代表氧原子与硅原子, 蓝色八面体以绿色硅原子为体心, 以红色氧原子为顶点。(G)  $P1(2)$ 新相与 $\alpha$ - $PbO_2$ 型、 $P2/c$ 高压八面体相的理论X射线谱和实验结果的比较: 红色箭头指明 $P1(2)$ 新相在 $6^\circ$ 的小峰, 和实验结果对应。

子站

内部信息 | 院长办公室 | 监督与审计处 | 人事处 | 财务处 | 资产处 | 科研处 | 高技术处 | 国际合作处 | 科发处 | 科学中心处 | 研究生处 | 安全保密处 | 离退休 | 基建管理 | 质量管理 | 后勤服务 | 信息中心 | 河南中心 | 健康管理中心 | 科院附中 | 供应商竞价平台 | 职能部门 |

友情链接



版权保护 | 隐私与安全 | 网站地图 | 常见问题 | 联系我们

Copyright © 2016 hfcas.ac.cn All Rights Reserved 中国科学院合肥物质科学研究院 版权所有 皖ICP备 050001008

地址: 安徽省合肥市蜀山湖路350号 邮编: 230031 电话: 0551-65591245 电邮: yzxx@hfcas.ac.cn

