



面向世界科技前沿, 面向国家重大需求, 面向国民经济主战场, 率先实现科学技术跨越发展, 率先建成国家创新人才高地, 率先建成国家高水平科技智库, 率先建设国际一流科研机构。

——中国科学院办院方针



官方微博



官方微信

首页 组织机构 科学研究 人才教育 学部与院士 资源条件 科学普及 党建与创新文化 信息公开 专题

搜索

首页 > 科研进展

合肥研究院柯石英高压相变研究中取得进展

文章来源: 合肥物质科学研究院 发布时间: 2017-12-15 【字号: 小 中 大】

我要分享

近日, 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所研究员刘长松课题组的助理研究员刘伟、研究员吴学邦、特聘研究员梁云峰, 与巴西圣保罗大学教授Miranda、意大利国际理论物理研究中心教授Scandolo合作, 在柯石英高压相变研究中取得进展, 相关成果以Multiple pathways in pressure-induced phase transition of coesite为题, 发表在《美国国家科学院院刊》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。与水类似, 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SiO₄四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SiO₄四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了六角密排子晶格, 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SiO₆八面体; 硅原子在八面体间隙位置排布方式的不同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、CaCl₂型与α-PbO₂型晶相等。这些不同的高压八面体相可以看做是由SiO₆八面体间的共棱连接方式不同而形成的。

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。Tsuchida等报道了方石英、α-石英分别在30GPa和60GPa转变为高压八面体相。Haines等发现, 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。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。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SiO₂单元)。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存在争议。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、CaCl₂型与α-PbO₂型八面体相, 但不会发生高压非晶化转变。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。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2GPa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SiO₂单元), 结构更复杂。1988年, Hemley等的实验结果在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, 研究人员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转变行为。研究发现, 柯石英在22GPa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; 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36GPa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, 科研人员采用了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路径发生非晶化), 发现柯石英在22GPa压强下转变为对称性更低的硅原子四配位P-1⁽¹¹⁻¹⁾三斜相, 继续加压到28GPa转变为部分硅原子六配位的三斜相P-1⁽¹¹⁻²⁾, 并在48GPa发生非晶化(定义为第II路径)。仔细分析发现, 在P-1⁽¹¹⁻¹⁾相转

热点新闻

中国科大建校60周年纪念大会举行

中科院召开党建工作推进会

驻中科院纪检监察组发送中秋国庆节期间廉...

中科院党组学习贯彻习近平总书记在全国...

国科大举行2018级新生开学典礼

中科院党组学习研讨药物研发和集成电路...

视频推荐

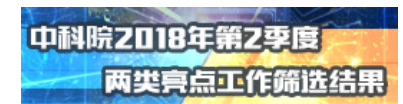


【新闻联播】“率先行动”计划 领跑科技体制改革



【新闻直播间】中国载人航天工程应用成果发布

专题推荐



变为 $P-1^{(11-2)}$ 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。研究人员进行了限制相变切应力作用的模拟,发现 $P-1^{(11-1)}$ 相在34GPa转变为另一种部分硅原子六配位的三斜相 $P-1^{(111)}$ 。进一步的分析表明,实验上观察到的柯石英III“品相”正是 $P-1^{(11-2)}$ 与 $P-1^{(111)}$ 两相的混合物。继续加压, $P-1^{(111)}$ 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 SiO_2 单元),定义为第111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° 有一小峰,与实验完全符合,而已报道的 $P2/c$ 与 $\alpha-PbO_2$ 型高压八面体相的X射线谱都没有 6° 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。

研究工作得到了国家自然科学基金、中科院青年创新促进会和中巴合作研究项目的资助。

论文链接

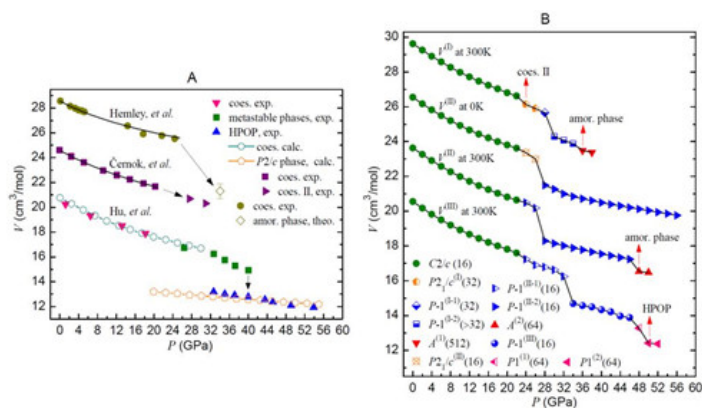


图1. (A) 已报道的柯石英常温高压相变实验与模拟的体积对压强变化关系的总结。(B) 高压下柯石英沿三条相变路径的体积对压强变化: $V^{(1)}$, $V^{(11)}$, $V^{(111)}$ 。HPOP是高压八面体相的英文字母缩写; Černok、Hemley等人的结果以及 $V^{(1)}$, $V^{(11)}$ 曲线均分别向上做了平移; 图标给出各种相的对称性, 括号内整数是晶胞内 SiO_2 单元的数目; 重要的相用红色箭头标出。

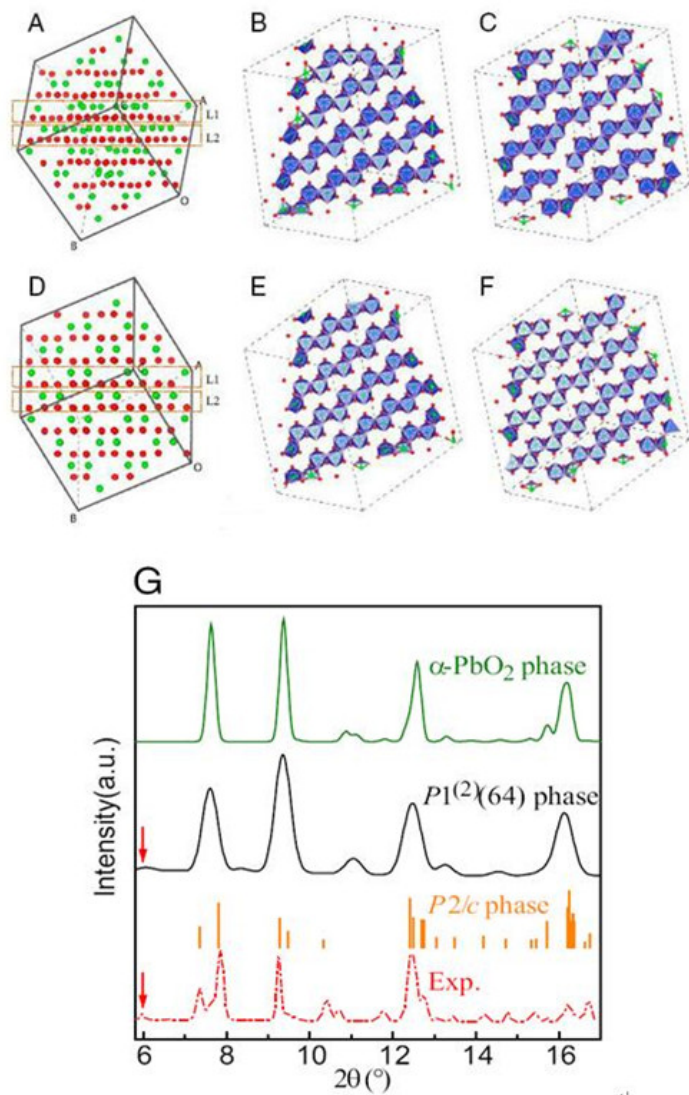


图2. (A) 高压八面体新相 $P1^{(2)}$ 晶胞的结构照片, (B) 与 (C) 分别对应此超胞L1、L2层的八面体图像; (D) $P1^{(2)}$ 新相转变为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型高压八面体相之后超胞的结构照片, (E) 与 (F) 分别对应此超胞的L1、L2层的八面体图像。其中, 红球与绿球分别代表氧原子与硅原子, 蓝色八面体以绿色硅原子为体心, 以红色氧原子为顶点。(G) $P1^{(2)}$ 新相与 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型、 $P2/c$ 高压八面体相的理论X射线谱和实验结果的比较: 红色箭头指明 $P1^{(2)}$ 新相在 6° 的小峰, 和实验结果对应。

(责任编辑: 侯茜)



© 1996 - 2018 中国科学院 版权所有 京ICP备05002857号 京公网安备110402500047号 联系我们
地址: 北京市三里河路52号 邮编: 100864