

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.023

铁的电子自旋相变对下地幔方镁铁矿光学性质的影响

曾明凤¹, 舒文路², 何林¹

(1. 成都职业技术学院基础部, 成都 610041;

2. 四川师范大学物理与电子工程学院固体物理研究所, 成都 610068)

摘要: 本文采用第一性原理方法, 计算了($Mg_{0.8125}Fe_{0.1875}$)O方镁铁矿理想晶体和含氧离子空位点缺陷晶体在下地幔压力范围内的光学性质. 理想晶体吸收谱数据表明, 与晶体场理论预测的结果一致, 铁在高压下的电子自旋相变将导致方镁铁矿吸收光谱显著蓝移, 从而使得近红外区域出现了透明的现象. 然而, 令人感兴趣的是, 含空位缺陷晶体的结果与晶体场理论的结果有本质差别, 却与实验观测一致: 电子自旋相变将使得近红外区的吸收性显著增强. 同时, 含空位缺陷晶体的折射率结果显示, 压力、波长以及电子自旋相变对下地幔方镁铁矿的折射率有较明显地影响.

关键词: 下地幔方镁铁矿; 高压; 第一性原理计算; 光学性质

中图分类号: O521 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)03-0554-05

Effects of the electronic spin-transition in iron on optical properties of lower-mantle ferroperriclinite

ZENG Ming-Feng¹, SHU Wen-Lu², HE Lin²

(1. Department of Fundamental Education, Chengdu Vocation and Technical College, Chengdu 610041, China;

2. Institute of Solid Physics, College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

Abstract: The optical properties of ($Mg_{0.8125}Fe_{0.1875}$)O ferroperriclinite without and with O ionic vacancy at the pressure of the earth's lower mantle are studied by using the first-principles calculations. The perfect-crystal absorption data indicate that, similar to predictions from the crystal-field theory, the electronic spin transition of iron in ferroperriclinite under high pressure causes the evident blue-shift of its optical-absorption spectrum, leaving the near-infrared region transparent. However, interestingly, the optical-absorption results calculated in defective crystal are consistent with experimental observations (unlike predictions from the crystal field theory): the spin transition causes the enhancement in the optical absorption at the near-infrared region. Meanwhile, refractive-index data in defect crystal show that the effects of pressure, wavelength, and spin-transition on the high-pressure refractive-index of lower-mantle ferroperriclinite are relatively evident.

Keywords: Lower-mantle ferroperriclinite; High pressure; First-principles calculations; Optical properties

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 中国工程物理研究院规划项目(TCGH11201); 国家自然科学基金(11602245)

作者简介: 曾明凤(1968-), 女, 副教授, 主要从事计算物理的教学和研究工作. E-mail: 1006892502@qq.com

通讯作者: 何林. E-mail: linhe63@163.com

1 引言

(Mg, Fe)O 方镁铁矿(含铁量约为 15%~20%)是地球下地幔中一种重要的矿物材料^[1-2]. 因此,探究该材料在下地幔温压条件下(1900~3000 K 及 24~136 GPa^[3-4])的物化性质具有重要的地球物理学意义^[5-6]. 近年来,下地幔矿物辐射热输运性质的研究已成为高压物理学中的一个重要课题. 因为下地幔物质如果具有较高的辐射热导率,将有助于稳定超级地幔柱结构,并对地幔的动力学过程产生重大影响^[7-8]. 为了获得下地幔矿物的辐射热导率数据,(Mg, Fe)O 方镁铁矿在下地幔温压条件下的吸收谱信息是必不可少的^[8-10]. 早期实验结果认为,含有高自旋 Fe 的下地幔矿物在近红外区存在强的光吸收,于是认为在下地幔中辐射效应对热运输的贡献几乎可以忽略^[11]. 然而,近年来随着方镁铁矿中 Fe 的自旋态转变现象的发现(在约 60 GPa 处,方镁铁矿中的 Fe 将从高自旋态(HS, $S=2$)向低自旋态(LS, $S=0$)转变^[12]),对下地幔矿物辐射热导率性质的研究热情又被重新点燃. 按照晶体场等理论的观点,Fe 自旋态在高压下的转变将引起方镁铁矿吸收谱明显地蓝移,且在近红外区域出现透明的现象^[13-14],从而使得方镁铁矿的辐射热导率显著升高. 尽管如此,目前在常温和高压下的吸收谱测量结果却表明^[8-9,15],Fe 自旋态的转变将导致方镁铁矿在近红外区的吸收性明显增强. 这意味着,高压实验得出的结论与理论预测存在本质上的差别. 如何解释产生该差异的原因是值得探究的问题^[16]. 最近,基于(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O 方镁铁矿的计算数据,高敏等人认为,方镁铁矿实验样品中存在的空位点缺陷可能是引起理论预测与实验结果出现差异的一个重要原因^[16]. 然而,计算模型中 3%的含铁量与下地幔方镁铁矿的含铁量(15%~20%)以及实验样品中的含铁量(12.5%~25%)均存在较大差异^[2,8-9,15-16],所以得出的结论是否准确需要进一步地探究.

为了获取下地幔矿物的辐射热输运性质,不仅需要下地幔方镁铁矿的吸收谱数据,还需得到该矿物在可见光和红外光波段范围内的折射率信息. 遗憾的是,虽然(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O 方镁铁矿的折射率信息可获得^[16],但下地幔方镁铁矿的折射率信息还是未知的^[17-18]. 因此,目前通常的做法是,忽略折射率随压力和波长变化的效应,用常

态下得到的折射率信息去估算下地幔方镁铁矿的辐射热导率^[17-18]. 然而,这种做法可能不准确^[16]. 如何较准确地预测下地幔方镁铁矿折射率在高压下的变化行为有其重要的科学意义. LiF 的研究结果表明:如果采用一种模型获得了与实验观测到的高压吸收光谱特征基本相符的结果,那么用该模型也可以较准确地预测其折射率在高压下的变化规律^[19-20]. 基于这个观点,进一步研究吸收谱实验结果与理论预测出现本质差异的原因,对准确获取下地幔方镁铁矿折射率性质显得至关重要. 需要注意的是,下地幔矿物是处于一种高温和高压的环境,模拟计算时除压力因素外还应考虑温度因素. 然而,理论和实验研究都表明,高温对高压下方镁铁矿光吸收和折射率性质的影响是微小的,因此在探讨本文关注的问题时,忽略温度因素^[19,21-22]. 另外,研究表明,氧离子空位点缺陷对 MgO 方镁石在高压下的光吸收性质有较大影响(镁离子空位的影响非常微弱),并已成功解释了实验观测的结果^[21]. 同时,考虑到下地幔方镁铁矿中的含铁量、实验样品中的含铁量以及计算建模等因素,本文选择了(Mg_{0.8125}, Fe_{0.1875})O 方镁铁矿作为研究对象,并采用第一性原理方法在下地幔压力范围内计算了该方镁铁矿理想晶体和含氧空位缺陷晶体的光吸收和折射率性质,获得了在不同压力下以及铁杂质在不同自旋状态下其光吸收系数和折射率随波数(Wavenumber)或波长(Wavelength)的变化规律.

2 计算方法

(Mg, Fe)O 方镁铁矿是由在 MgO 方镁石中掺入二价铁而形成的. MgO 方镁石是立方晶系结构,空间群为 Fmm. 本文在 MgO 晶体的原胞模型基础上进行扩展得到了含 64 个原子的超原胞模型. 为了得到(Mg_{0.8125}, Fe_{0.1875})O 方镁铁矿理想晶体模型,超原胞中 6 个 Mg²⁺ 被 6 个 Fe²⁺ 替换. 在该模型基础上,为了进一步得到含氧离子空位点缺陷的晶体模型,需在方镁铁矿理想晶体的中央位置去掉一个氧离子,经过这些过程我们就得到了含氧离子空位缺陷浓度为 1.56%的(Mg_{0.8125}, Fe_{0.1875})O 方镁铁矿缺陷晶体模型. 需要说明的是,该空位缺陷浓度应该是高于真实实验样品中的浓度(例如,文献^[16]和^[23]). 不过,由于本文只是定性地探究空位缺陷对方镁铁矿光学性质的影响,因此,更低缺陷浓度的计算是不需要的.

计算工作是在 Materials Studio 5.0 下的 CASTEP 模块中完成的^[24-26], 并采用基于密度泛函理论(DFT)框架下的第一性原理方法来计算方镁铁矿在高压下的光学性质^[27]. 离子实和价电子之间的相互作用采用超软赝势来描述^[28]. 用局域密度近似(LDA)的 CA-PZ 来处理电子间的交换关联势^[29], 几何优化采用 BFGS 算法^[30]. 优化计算的精确度由下面的条件控制: 最大位移偏差为 0.002 Å, 最大应力偏差为 0.1 GPa, 原子间相互作用力的收敛标准是 0.05 eV/Å, 自洽收敛精度取为 2×10^{-5} eV/atom. 为了证实计算的收敛, 平面波截断能设置为 310 eV, K 点设置为 $2 \times 2 \times 2$, 空带数选取为 166. 同时, 方镁铁矿中的铁离子含有强关联的局域 d 电子, 对这些材料的计算, 采用方法是 LDA+U, 这里的 U 是指电子之间的库伦相互作用, 也叫哈伯德能(Hubbard U), U 值是由铁离子的自旋态和压力来决定的, 本文所有 U

参数值均来自于文献^[31].

3 结果与讨论

3.1 吸收谱

图 1(a)和(b)分别给出了 $(\text{Mg}_{0.8125}, \text{Fe}_{0.1875})\text{O}$ 方镁铁矿理想晶体和含氧离子空位缺陷晶体在高压下的吸收光谱. 从图 1(a)可以看出, 方镁铁矿中铁的自旋态转变将导致其吸收谱显著的蓝移, 并在近红外区出现了透明的现象. 这个结果与晶体场等理论预测的结果一致^[13-14]. 然而, 当方镁铁矿中含空位缺陷时, 计算结果却指明, 电子自旋相变将引起方镁铁矿在近红外区的吸收性增强(见图 1(b)). 这一切与理想晶体的结果有本质的差别, 但与实验观测得出的结论一致^[6-7, 13]. 该结果不仅证实了高敏等人提出的猜测^[16], 而且还进一步说明了方镁铁矿高压吸收光谱的测量的确是获取铁自旋态转变信息一个好的方法.

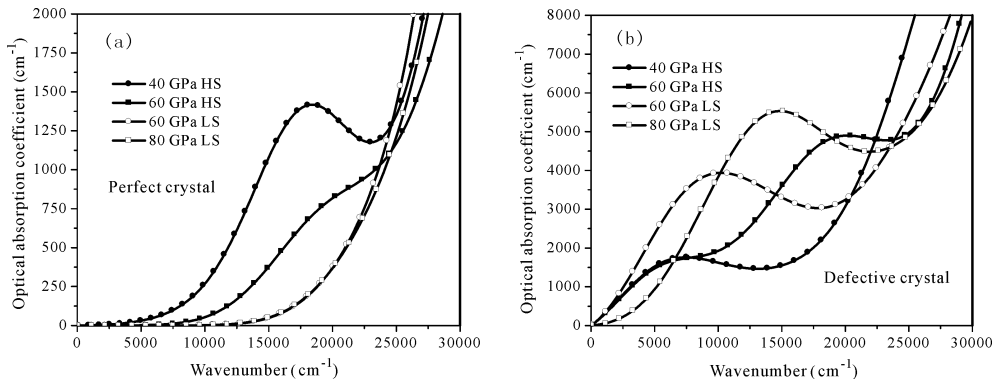


图 1 $(\text{Mg}_{0.8125}, \text{Fe}_{0.1875})\text{O}$ 方镁铁矿吸收光谱随压力的变化规律: (a)理想晶体; (b)含 1.56% 氧离子空位缺陷的晶体

Fig. 1 The pressure dependence of absorptive spectra in $(\text{Mg}_{0.8125}, \text{Fe}_{0.1875})\text{O}$ ferropericlaase: (a) perfect crystal; (b) defective crystal with 1.56% O ionic vacancy

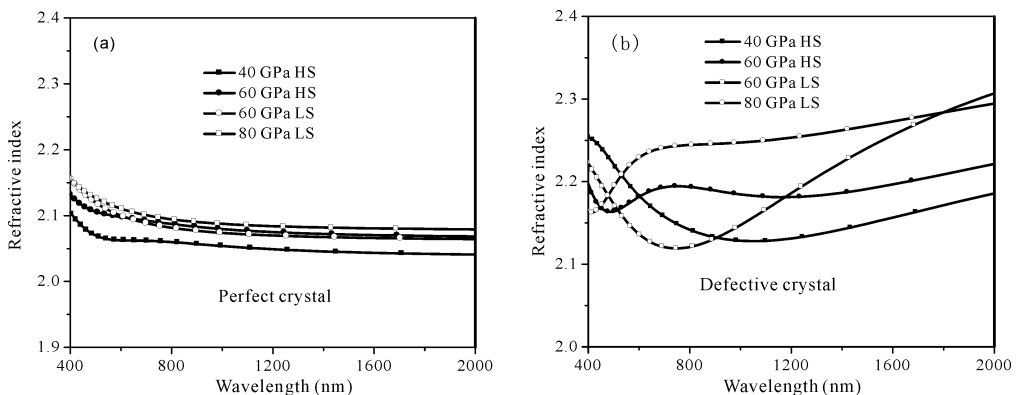


图 2 $(\text{Mg}_{0.8125}, \text{Fe}_{0.1875})\text{O}$ 方镁铁矿折射率曲线随压力的变化规律: (a)理想晶体; (b)含 1.56% 氧离子空位缺陷的晶体

Fig. 2 The pressure dependence of refractive-index curves in $(\text{Mg}_{0.8125}, \text{Fe}_{0.1875})\text{O}$ ferropericlaase: (a) perfect crystal; (b) defective crystal with 1.56% O ionic vacancy

3.2 折射率

图2(a)和(b)分别给出了($\text{Mg}_{0.8125}\text{Fe}_{0.1875}$)O方镁铁矿理想晶体和含氧离子空位缺陷晶体在高压下的折射率曲线。理想晶体的计算结果表明(图2(a)):波长、压力以及铁自旋态转变等因素对折射率的影响相对较弱。然而,当方镁铁矿中存在氧离子空位缺陷时,其高压折射率受波长、压力以及铁自旋态转变等因素的影响相对较明显。本文吸收谱的计算数据表明,相比理想晶体的结果,含氧离子空位缺陷晶体的结果应该与实验结果更加符合(见图1(a)和(b))。LiF的计算数据也建议^[19-20],如果采用一种模型获得了与实验观测到的高压吸收光谱特征基本相符的结果,那么用该模型也可以较准确地预测其折射率在高压下的变化行为。这意味着,含氧离子空位方镁铁矿的高压折射率数据可能更接近真实情况,并对认识下地幔方镁铁矿的折射率在高压下的变化行为有更重要的参考价值。

4 结论

本文选择下地幔方镁铁矿作为研究对象,采用第一性原理方法,并在下地幔的压力范围内计算了该材料的吸收光谱和折射率性质,结论如下。

1)理想晶体吸收数据表明,压力诱导的铁自旋态相变将导致方镁铁矿吸收谱有显著地蓝移,并在近红外区出现了透明的现象,这一点与晶体场等理论预测的结果相似。然而,在方镁铁矿中含有点缺陷时,铁自旋态的转变将导致在近红外区的吸收性显著增强,其结果与实验观测一致,但与晶体场等理论预测结果存在本质差异。2)这些结果不仅证实了高敏等人的观点,而且还进一步说明了方镁铁矿高压吸收光谱的测量的确是获取铁自旋态转变信息的好办法。3)理想晶体的折射率数据指明,压力、波长以及铁的自旋态相变对方镁铁矿的高压折射率影响较弱;而含点缺陷晶体折射率的计算结果却指明,这三个因素对方镁铁矿的高压折射率有较明显的影响。4)由于缺陷晶体的吸收谱结果与实验观测相符,因此,含氧离子空位方镁铁矿的高压折射率数据可能与真实情况更加符合。

参考文献:

[1] 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]. *Rev Geophys*, 2013, 51: 244.

[2] Ammann M W, Brodholt J P, Dobson D P. Ferrous iron diffusion in ferro-periclae across the spin transition [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2011, 302: 393.

[3] He L, Gong Z Z, Jing F Q. A strength softening phase transition observed in shocked ($\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$) SiO_3 perovskite at about 83 GPa [J]. *Chin Phys Lett*, 2008, 25: 332.

[4] 何林. 高温高压下(Mg, Fe) SiO_3 和 Al_2O_3 的物性研究[D]. 成都:西南交通大学,2008.

[5] 舒文路,曾鸣凤,唐士惠,等. 下地幔硅酸盐矿物的结构和电子相变对其高压下光学性质的影响[J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 34: 303.

[6] 叶强,曾鸣凤,操秀霞,等. (Mg, Fe) SiO_3 钙钛矿在高压下光学性质的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 34: 169.

[7] Anderson D L. 地球动力学中的简单尺度关系:压力在地幔对流和地幔柱形成中的作用 [J]. *科学通报*, 2004, 49: 2025.

[8] Goncharov A F, Struzhkin V V, Jacobsen S D. Reduced radiative conductivity of low-spin (Mg, Fe) O in the lower mantle [J]. *Science*, 2006, 312:1205.

[9] Goncharov A F, Struzhkin V V, Montoya J A, *et al.* Effect of composition, structure, and spin state on the thermal conductivity of the earth's lower mantle [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2010, 180: 148.

[10] Murakami M, Goncharov A F, Hirao N, *et al.* High-pressure radiative conductivity of dense silicate glasses with potential implications for dark magmas [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 5428.

[11] Badro J, Rueff J P, Vankó G, *et al.* Electronic transitions in perovskite: possible non-convecting layers in the lower mantle [J]. *Science*, 2004, 305: 383.

[12] Badro J, Fiquet G, Guyot F, *et al.* Iron partitioning in Earth's mantle: toward a deep lower mantle discontinuity [J]. *Science*, 2003, 300: 789.

[13] Sherman D M. The high-pressure electronic structure of magnesiowustite (Mg, Fe) O: applications to the physics and chemistry of the lower mantle[J]. *J Geophys Res: Solid Earth*, 1991, 96: 14299.

[14] Burns R G. *Mineralogical applications of crystal field theory* [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1993: 146.

[15] Keppler H, Kantor I, Dubrovinsky L S. Optical absorption spectra of ferropericlae to 84 GPa [J]. *Am Miner*, 2007, 92: 433.

- [16] 高敏, 舒文路, 叶强, 等. 下地幔压力条件下 ($\text{Mg}_{0.97}, \text{Fe}_{0.03}$)O 方镁铁矿的光学性质[J]. 物理学报, 2015, 64: 119101.
- [17] Keppler H, Dubrovinsky L S, Narygina O, *et al.* Optical absorption and radiative thermal conductivity of silicate perovskite to 125 gigapascals [J]. *Science*, 2008, 322: 1529.
- [18] Hofmeister A M. Dependence of diffusive radiative transfer on grain-size, temperature, and Fe-content; implications for mantle processes [J]. *J Geodynamics*, 2005, 40: 51.
- [19] He L, Tang M J, Yin J, *et al.* Effects of the vacancy point-defect on the refractive index and equation of state (EOS) of LiF at high pressure: a first principles investigation [J]. *Phys B: Condens Matter*, 2012, 407: 694.
- [20] 何旭, 何林, 唐明杰, 等. 第一性原理研究空位点缺陷对高压下 LiF 的电子结构和光学性质的影响 [J]. 物理学报, 2011, 60: 026102.
- [21] He L, Tang M J, Zeng M F, *et al.* First-principles calculations of optical properties of perfect and defective MgO crystals at high pressure [J]. *Physica B: Condens Matter*, 2013, 410: 137.
- [22] Goncharov A F, Haugen B D, Struzhkin V V, *et al.* Radiative conductivity in the earth's lower mantle [J]. *Nature*, 2008, 456: 231.
- [23] Van Orman J A, Fei Y, Hauri E H, *et al.* Diffusion in MgO at high pressures: constraints on deformation mechanisms and chemical transport at the core-mantle boundary [J]. *Geophys Res Lett*, 2003, 30: 1056.
- [24] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J Phys: Condens Matt*, 2002, 14: 2717.
- [25] 敖特根, 迎春, 赵二俊, 等. 高压下 ZrB_3 与 NbB_3 力学性质的第一性原理研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 547.
- [26] 王静楠, 杨坤. CrN 电子和光学性质的第一性原理研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 568.
- [27] Kohn W, Sham L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys Rev A*, 1965, 140: 1133.
- [28] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892.
- [29] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. *Phys Rev B*, 1981, 23: 5048.
- [30] Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization [J]. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9768.
- [31] Tsuchiya T, Wentzcovitch R M, Da S C, *et al.* Spin transition in magnesiowüstite in earth's lower mantle [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 198501.