

高压物理学报

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

Effect of Spin Transition of Iron on Thermodynamic Properties of Magnesiosiderite

MA Chaojie, WU Xiao, MA Yangyang, HE Kaihua, JI Guangfu

引用本文:

马超杰, 吴潇, 马阳阳, 等. 铁的自旋转变对菱镁矿热力学性质的影响[J]. 高压物理学报, 2020, 34(2):022201. DOI: 10.11858/gywlb.20190862

MA Chaojie, WU Xiao, MA Yangyang, et al. Effect of Spin Transition of Iron on Thermodynamic Properties of Magnesiosiderite[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2020, 34(2):022201. DOI: 10.11858/gywlb.20190862

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190862>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

压力作用下 Mg_2X ($X=Si, Ge$)相热力学性质的第一性原理研究

Thermodynamic Properties of Mg_2X ($X=Si, Ge$) Phases under Pressure by First-Principles Calculations

高压物理学报. 2018, 32(3): 032201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170630>

高压下立方 BC_3 的力学和热力学性质

Mechanical and Thermodynamic Properties for Cubic BC_3 under High Pressure

高压物理学报. 2018, 32(2): 021101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170640>

Fe-3.24%Si的状态方程和声速的第一性原理计算: 地球内核Si元素的约束

First-Principles Calculations of the Equation of State and Sound Velocity of Fe-3.24%Si: Implications for the Composition of Earth's Inner Core

高压物理学报. 2019, 33(6): 060101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190781>

复杂材料高压性质的计算与模拟: 基于第一性原理方法的部分进展

Computation and Simulation of High-Pressure Properties of Complex Materials: A Brief Review on the Methods Based on First-Principles

高压物理学报. 2019, 33(3): 030102 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190710>

氦在方解石和文石中的扩散: 基于第一性原理的研究

Diffusion of Helium in Calcite and Aragonite: A First-Principles Study

高压物理学报. 2019, 33(5): 052202 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20180698>

磁驱动飞片加载下纯铁的冲击相变和层裂特性

Shock-Induced Phase Transition and Spallation in Pure Iron under Magnetically Driven Flyer Plate Loading

高压物理学报. 2015, 29(4): 248 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2015.04.002>

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。

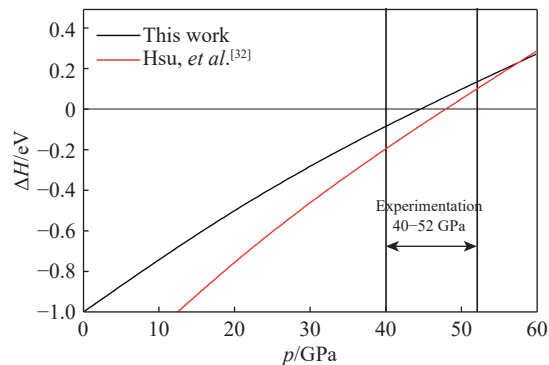


图 1 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的 LS 态与 HS 态的焓差 $\Delta H(H_{\text{HS}}-H_{\text{LS}})$ 随压力的变化

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。

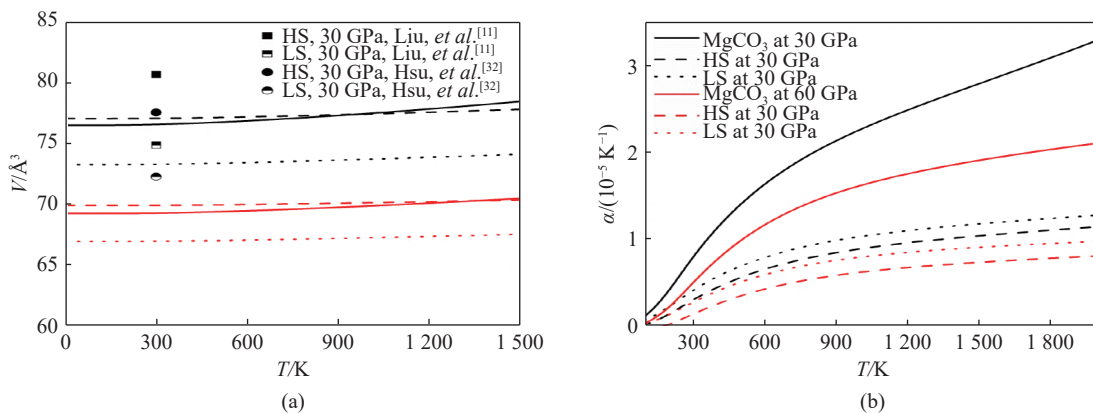


图 2 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的 HS 态与 LS 态的体积 V (a) 和热膨胀系数 α (b) 随温度的变化关系

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

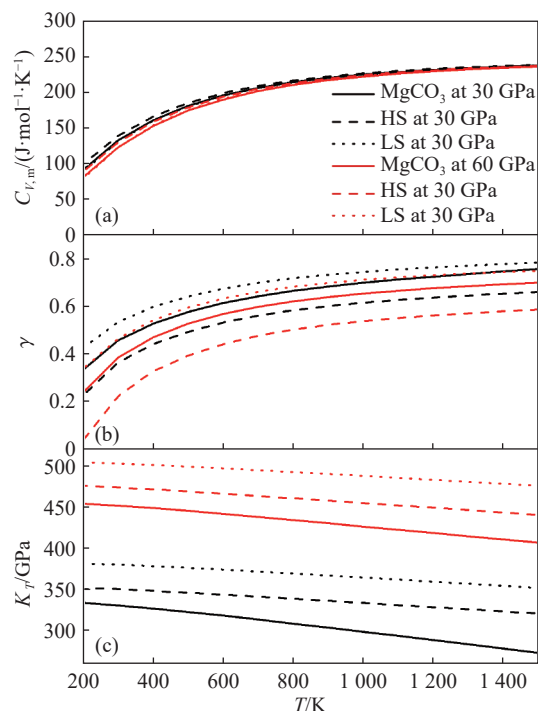


图3 MgCO_3 与 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$ 的定容比热容 $C_{V,m}$ (a)、格临爱森常数 γ (b)、体变模量 K_T (c) 与温度的关系

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 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{CO}_3$

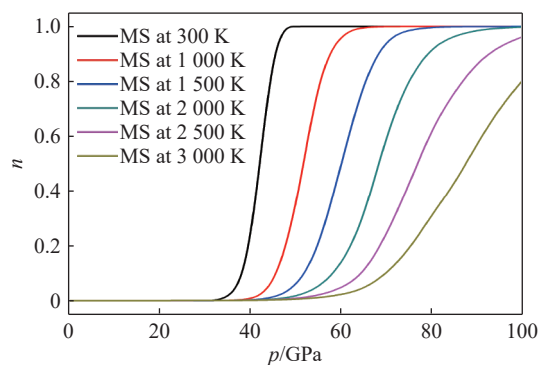


图4 n 随温度和压力的变化关系

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。

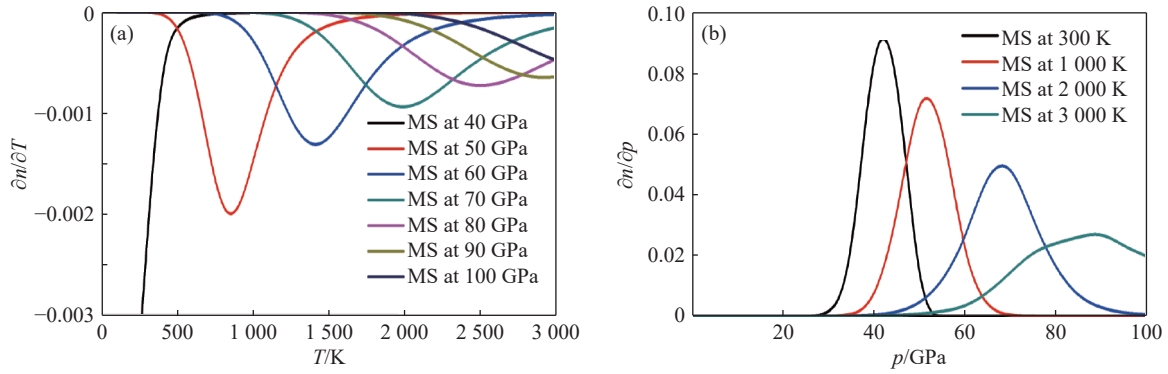


图 5 $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$ 随温度的变化关系 (a) 及 $\left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T$ 随压力的变化关系 (b)

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。

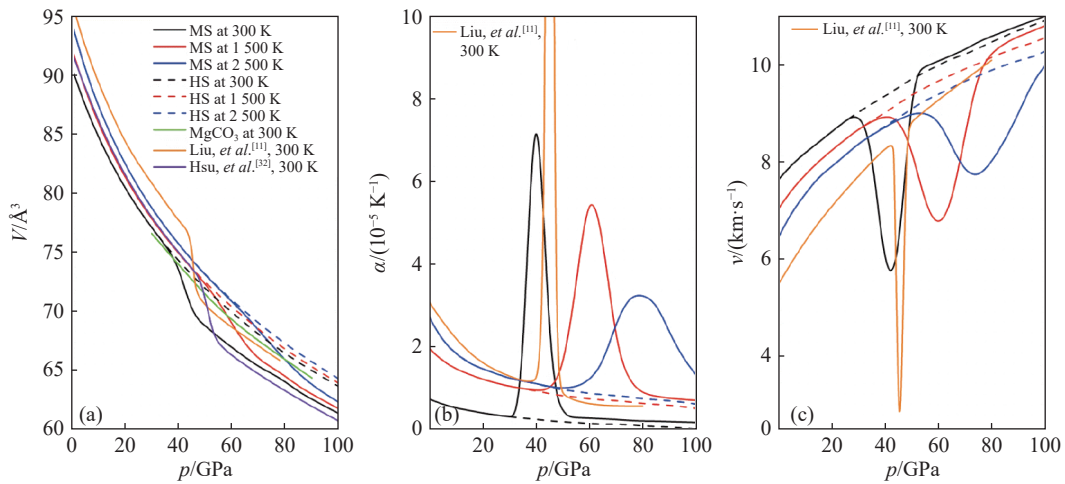


图 6 MS 态的体积 V (a)、热膨胀系数 α (b)、速度 v (c) 随压力的变化关系

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