

Fe<sup>2+</sup> 取代对 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿高温高压物性的影响\*吴迪<sup>1)2)</sup> 赵纪军<sup>2)†</sup> 田华<sup>2)</sup>

1) (沈阳航空航天大学理学院, 沈阳 110136)

2) (大连理工大学物理与光电工程学院, 高科技研究院, 大连 116024)

(2012年5月29日收到; 2012年9月16日收到修改稿)

(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿是下地幔中最主要的候选矿物成分之一, 关于其高温高压特性的研究对于深层地幔状态的理解和地震波变化规律的探索具有重要意义. 应用第一性原理计算了 MgSiO<sub>3</sub> 和 (Mg<sub>0.75</sub>, Fe<sub>0.25</sub>)SiO<sub>3</sub> 在 0—140 GPa 静水压范围内的晶体结构和弹性模量, 并由 Voigt-Reuss-Hill 方程计算了地震波速随压力的变化, 利用准简谐近似下的 Debye 模型模拟了高温效应, 分析了 Fe<sup>2+</sup> 取代 Mg<sup>2+</sup> 后镁铁钙钛矿弹性和热学性质的变化, 推断 Fe<sup>2+</sup> 取代行为软化了 MgSiO<sub>3</sub> 等含镁的地球深部矿物的地震波速. 为解释地幔中某些区域的地震波速软化现象提供了一个有力的理论依据.

关键词: 钙钛矿, 铁, 高压, 波速

PACS: 91.35.Lj, 91.60.Gf, 91.60.Ki, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.62.049101

## 1 引言

深度 670—2900 km 之间的地球内部层圈被称为下地幔, 其压力范围是 24—136 GPa, 温度区间约为 1800—3150 K, 该层圈占整个地球体积的 82%, 质量的 65%. 斜方晶系钙钛矿结构的 (Mg<sub>x</sub>, Fe<sub>1-x</sub>)SiO<sub>3</sub> 被认为是下地幔中最主要的矿物成分之一<sup>[1,2]</sup>, 可能占下地幔总质量的 70%—90%. 因此, 深入了解镁铁钙钛矿的物理性质对地球物理学和地震学的发展具有重要意义.

1981 年 Dziewonski 和 Anderson<sup>[3]</sup> 根据当时已确认的大量地震学观测数据, 应用反演方法求出地球内部弹性和密度等参数随着地球半径和压力的分布, 称之为初步参考地球模型 (preliminary reference earth model, PREM). PREM 是地球深部物理研究的主要参考依据, 各种候选矿物的物理性质与 PREM 约束的地震波波速和密度等数据剖面对比, 是目前限定地球径向深部矿物组成和完善地球深部物性数据的主要方法<sup>[4]</sup>. 因此, 人们不仅关注镁铁钙钛矿的相变和状态方程<sup>[5]</sup>, 而且更重视其弹性模量、泊松比和波速等弹性力学性质及其随压强

(或深度) 的变化<sup>[6]</sup>.

实验上, 通过动高压<sup>[7]</sup> 和静高压技术<sup>[8–12]</sup> 来研究高温高压环境下的材料性质, 比如, 激光加热金刚石压砧 (laser heating diamond anvil cell, LH-DAC) 可能达到大约 550 GPa 的压力或者 4000 K 以上的温度<sup>[13]</sup>. 理论研究中, 计算机模拟不但可以覆盖整个下地幔的温压范围, 而且研究成本相对较低, 已经成为探索极端条件下材料行为的有效手段之一<sup>[14–17]</sup>. 比如, Karki 等<sup>[5]</sup> 和 Oganov 等<sup>[18,19]</sup> 分别应用密度泛函微扰理论和从头算分子动力学方法研究了化学纯的 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿在 0—140 GPa 范围内的静水压状态方程. 但是, 温度效应的模拟目前仍然是理论计算的一个瓶颈.

下地幔的大多数成分是含 Mg 摩尔比  $x$  接近于 0.7—0.9<sup>[20,21]</sup> 的镁铁钙钛矿和镁方铁矿. McCammon<sup>[22]</sup> 和 Badro 等<sup>[23]</sup> 的研究表明, 在镁铁钙钛矿中, Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 有可能同时存在, 在不含 Al 的钙钛矿中, Fe<sup>2+</sup>/Σ Fe ≈ 75%—84%; 在含 Al 的钙钛矿中, Fe<sup>2+</sup>/Σ Fe ≈ 25%—50%. 因此, 在地幔深部环境下, Fe<sup>2+</sup> 取代钙钛矿中的 Mg<sup>2+</sup> (或者说 FeSiO<sub>3</sub> 掺杂) 对 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿高温高压物性的影

\* 国家自然科学基金 (批准号: 40874039) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhaojj@dlut.edu.cn

响,具有不可忽视的地质参考价值.

本文应用第一性原理方法,结合 Blanco 等<sup>[24]</sup>发展的准简谐 Debye 模型,模拟了  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿 ( $\text{MgSiO}_3$  perovskite, Mg-Pv) 于 0—2000 K 温度区间和 0—140 GPa 静水压范围内的热力学性质<sup>[25,26]</sup>,在此基础上计算了  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  钙钛矿 (简称 Pv25) 的高温高压物理性质. 结合前人的工作,通过分析和比较,发现  $\text{Fe}^{2+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  会产生  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿等地幔中含镁矿物质的地震波速软化和剪切模量下降等影响.

## 2 模型和计算方法

在基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的 CASTEP 软件包中,采用平面波赝势方法结合广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 的第一性原理计算. 电子间的交换关联作用选取 PW91 泛函<sup>[27,28]</sup>,价电子和离子间的相互作用选取模守恒赝势描述<sup>[29]</sup>. 几何结构优化算法采用 BFGS 算法<sup>[30]</sup>. 平面波基组展开的截断能为 1000 eV,采用 Monkhorst-Pack 形式的  $K$  点抽样描述倒格子空间的布里渊区,网格参数取样为  $3 \times 3 \times 2$ . 测试计算表明,选取更大的截断能和更多的  $K$  点对计算结果几乎没有影响.

在计算过渡金属氧化物时,针对 d 或者 f 轨道存在强烈的在位库仑排斥作用,采用 DFT +  $U$  方法可以修正对电子能带结构的描述. 例如, Zhang 和 Oganov<sup>[31]</sup> 及 Huang 和 Pan<sup>[32]</sup> 用 GGA +  $U$  的方法研究了  $\text{Fe}^{2+}$  或者  $\text{Fe}^{3+}$  在镁铁钙钛矿中的自旋态. 然而,本文基于 CASTEP 软件包进行了 LDA +  $U$  (局域密度近似, local density approximation, LDA) 测试计算,分析表明,本文关于  $\text{Fe}^{2+}$  自旋态等电子结构性质的 DFT 计算得到了与 LDA +  $U$  计算以及前人绝大多数工作一致的结论,并且  $U$  值取值具有一定任意性, +  $U$  与否对弹性影响不那么显著,因此本文没有采用 DFT +  $U$  计算.

实验研究表明,  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  和  $\text{MgSiO}_3$  均属于斜方晶系 (orthorhombic, 也称作正交晶系) 的  $Pbnm$  空间群<sup>[33,34]</sup>. 每个钙钛矿晶胞内含有 4 个分子、20 个原子, Mg 原子位于由八个  $\text{SiO}_6$  八面体构成的十二面体间隙位. 将其中一个  $\text{Mg}^{2+}$  用  $\text{Fe}^{2+}$  取代,相当于将 1 个  $\text{FeSiO}_3$  分子和 3 个  $\text{MgSiO}_3$  分子掺杂,得到与  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿对称性几乎完全一致的  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  钙钛矿晶胞 (如图 1 所示). 在前人的 X 射线衍射 (XRD) 等实验研究中,也基

本观测不到  $\text{FeSiO}_3$  掺杂后对钙钛矿晶胞对称性的细微影响<sup>[6,8,35]</sup>.

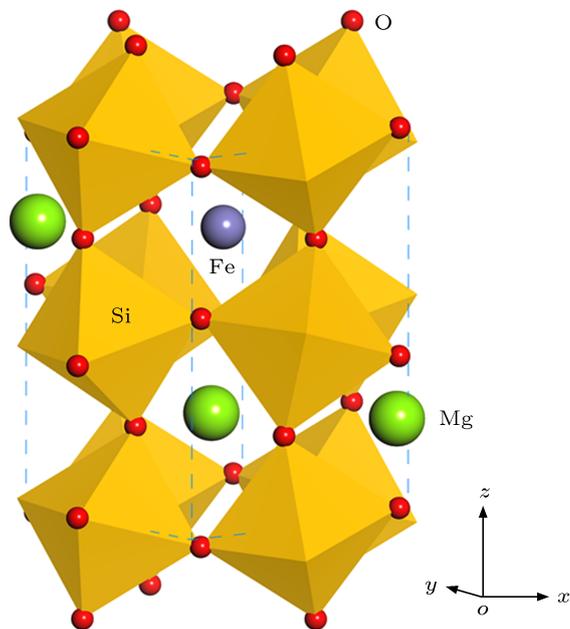


图 1  $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  钙钛矿晶胞结构 其中八面体为 Si, 小球按半径从大到小的顺序依次表示 Mg, Fe, O 三种原子

对于斜方晶系,由 9 个独立的弹性常数可以完整描述晶胞的弹性性质. 由 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 方程<sup>[36]</sup>可得到体积模量 ( $B$ ) 和剪切模量 ( $G$ ).

由 Voigt 近似有

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{23} + C_{13}), \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) - \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (2)$$

由 Reuss 近似有

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13})}, \quad (3)$$

$$G_R = 15 \left[ 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{13}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \right]^{-1}, \quad (4)$$

这里  $C_{ij}$  是弹性常数 (或者称弹性刚度常数),  $S_{ij}$  是弹性顺度系数. 对于多晶体系,在 VRH 近似下有

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (5)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (6)$$

对于结晶矿物,地震波速与体积模量、剪切模量等基本弹性参数密切相关:

$$V_P = \sqrt{(3B + 4G)/3\rho}, \quad (7)$$

$$V_S = \sqrt{G/\rho}, \quad (8)$$

$$V_B = \sqrt{B/\rho}, \quad (9)$$

其中  $V_P$  为压缩波速,  $V_S$  为剪切波速,  $V_B$  为体波波速.

三阶 Birch-Murnaghan 物态方程非常好地表述了体积模量与压力、体积等参数之间的关系<sup>[37]</sup>, 如下式所述:

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left( \eta^{-7/3} - \eta^{-5/3} \right) \times \left[ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left( \eta^{-2/3} - 1 \right) \right], \quad (10)$$

这里令  $\eta = V/V_0$ , 将  $P$ - $V$  关系代入 (10) 式可以计算出  $B_0$  和  $B'_0$ .

基于准简谐 Debye 模型的 Gibbs 程序<sup>[24]</sup> 是一种快速有效的温度效应模拟手段<sup>[38-40]</sup>, 它通过特定正负压力区间内晶胞的总能 - 体积 ( $E$ - $V$ ) 关系计算出 Debye 温度  $\Theta_D$  和热平衡状态方程等, 简化了声子振动谱的复杂计算, 避免了计算第一布里渊区所有态的晶格热振动频率, 能够以相对较低的计算代价模拟出晶胞的热效应.

虽然准简谐 Debye 模型近似具有一定的局限性, 但是该方法可以很好地模拟高于  $\Theta_D$  不太多的温度范围内固体的热力学性质, 非常适合研究  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿、 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  橄榄石等计算量较大的复杂矿物晶体的高温高压特性<sup>[25,26,41]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 镁铁钙钛矿中亚铁离子的自旋态

自旋极化计算取决于亚铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 的磁性. 根据能量最小原理和 Hund 定则,  $\text{Fe}^{2+}$  离子处于高自旋态时更稳定, 此时其最外层有 4 个未成对电子. 然而, Badro 等<sup>[23,42]</sup> 基于 X 射线发射谱 (X-ray emission spectra, XES) 发现,  $(\text{Mg}_{0.9}, \text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$  中  $\text{Fe}^{2+}$  的自旋磁矩首先在 70 GPa 由高自旋态 (high-spin, HS) 向混合自旋态 (mixed state, 简称 MS, 一部分 Fe 处于低自旋态 (low-spin, LS), 其余部分 Fe 处于 HS 态) 跃迁, 然后在 120 GPa 向 LS 态转变, 在 120 GPa 以上压力, 钙钛矿中的 Fe 全部处于 LS 态. 由此, 下地幔矿物中 Fe 元素的自旋态成为研究热点之一<sup>[23,42-45]</sup>.

Li 等<sup>[44]</sup> 基于 XES 认为, 无论钙钛矿是否含 Al, 钙钛矿中的 Fe 不到 100 GPa 就会发生从 HS 向

LS 逐渐自旋跃迁. Jackson 等<sup>[46]</sup> 的实验研究提出, 在 70 GPa 附近  $\text{Fe}^{3+}$  会发生自旋态跃迁. McCammon 等<sup>[47]</sup> 和 Lin 等<sup>[48]</sup> 的实验工作提出  $\text{Fe}^{2+}$  可能会发生 HS  $\rightarrow$  IS (IS 是 intermediate spin 的简称, 称为中间自旋态, 未成对电子数为 2) 跃迁.

Zhang 和 Oganov<sup>[31]</sup> 及 Stackhouse 等<sup>[49]</sup> 的理论研究认为, 在钙钛矿中, 若  $\text{Fe}^{3+}$  位于八面体中 (称为 B 位, 取代 Si), 在下地幔压力范围内,  $\text{Fe}^{3+}$  处于 LS 态; 若  $\text{Fe}^{3+}$  位于十二面体中 (称为 A 位, 取代 Mg), 在 60—150 GPa,  $\text{Fe}^{3+}$  会发生 HS  $\rightarrow$  LS 自旋跃迁, 从而指出跃迁压力高度依赖于在晶体中所处的结构位置. 一些研究团队<sup>[31,49-51]</sup> 的计算研究一致认为  $\text{Fe}^{2+}$  在地幔压力范围内一直处于 HS 态. Umemoto 等<sup>[52]</sup> 的研究工作指出  $\text{Fe}^{2+}$  的自旋跃迁可能仅仅受限于钙钛矿特殊的晶体结构. 此外, 文献<sup>[31, 51, 53, 54]</sup> 的计算研究结论不支持  $\text{Fe}^{2+}$  的 IS 稳定性.

因此, 下地幔中镁铁钙钛矿的  $\text{Fe}^{2+}$  自旋态尚不十分确定. 并且, 前人对于 Fe 自旋态的理论计算研究多数没有考虑温度的影响. 高温高压条件下, 对钙钛矿中  $\text{Fe}^{2+}$  自旋态的研究是十分必要的. 本文首先要确定在 0—140 GPa 和 0—2000 K 条件下,  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  中  $\text{Fe}^{2+}$  的自旋态, 在此基础上, 研究  $\text{Fe}^{2+}$  对于镁铁钙钛矿基本物性的影响.

在 20 个原子的  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  超晶胞中, 低自旋态时  $\text{Fe}^{2+}$  离子的最外层电子全部配对, 即未成对电子数为 0. 如图 2 所示, 分别设置  $\text{Fe}^{2+}$  的高、低自旋态, 比较了两种自旋态时晶胞的焓 - 压力关系.

如图 2 所示, 高自旋态具有更低的焓值, 更加稳定. 高低自旋态的焓差在零压时为 2.4 eV, 在 140 GPa 的高压下 (对应于下地幔底部压强) 降为 1.96 eV, 随着压力增大二者的焓越来越接近. 但总体上, 处于零温度和 140 GPa 以下,  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  晶胞中  $\text{Fe}^{2+}$  处于高自旋态仍然比低自旋态更稳定.

为了进一步确认钙钛矿中亚铁离子在高温下的自旋态, 借助准简谐 Debye 近似计算了比热、热膨胀系数等温度效应, 并由  $\partial H = C_p \partial T$  推得焓随温度变化量为  $\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ , 结合 0 K 下的焓数据得到焓 - 压力 - 温度曲线方程.

在 0—2000 K 范围内,  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  晶胞中  $\text{Fe}^{2+}$  的自旋态与温度关系不大, 主要与压力相关. 随着压力增大, 高低自旋态的晶胞焓差有逐

渐减小的趋势. 例如, 零压下, 300 K 常温时焓差为 2.41 eV, 2000 K 高温时焓差为 2.69 eV; 140 GPa 压力下, 300 K 时焓差为 1.96 eV, 2000 K 时焓差为 2.05 eV, 即等压线上, 由温度升高引起的焓差的变化并不是很明显; 而等温线上, 压力升高导致的焓差的变化相对显著一些. 整体来说, 在下地幔环境中,  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  晶胞中亚铁离子处于高自旋态时更稳定, 没有发现自旋态跃迁的现象.

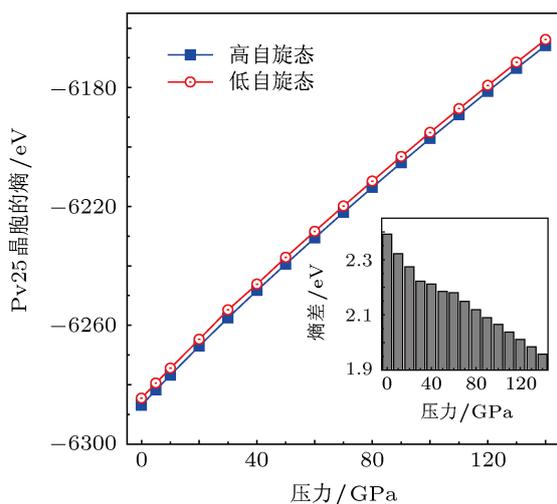


图2 在 0 K 温度下,  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  晶胞高、低自旋态的焓-压力曲线比较

我们还发现, 对于 40 个原子超晶胞的  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$ , 0 GPa 时两态焓差是 4.78 eV, 200 GPa 时焓差是 3.6 eV; 将 Fe 的摩尔百分比降低到 0.125, 同样含 40 个原子的  $(\text{Mg}_{0.875}, \text{Fe}_{0.125})\text{SiO}_3$  晶胞在零压力下两态焓差为 2.38 eV, 200 GPa 时的焓差是 2.3 eV. 可见, 同等温度下, 无论 Fe 含量如何, 压力增大都会引起焓差减小; 显然, Fe 含量变化所引起的  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{SiO}_3$  高低自旋态焓差的变化幅度更大些.

因此, 在 0—2000 K 和 0—140 GPa 条件下,  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  晶胞中  $\text{Fe}^{2+}$  的高自旋态更稳定, 这一结论与文献 [31, 49—51] 的结论基本一致. 因此, 在后续  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  物理性质研究中,  $\text{Fe}^{2+}$  被设置为高自旋态.

### 3.2 $\text{Fe}^{2+}$ 对镁铁钙钛矿弹性的影响

表 1 显示, 第一性原理计算得到的 Mg-Pv 晶格参数和实验 [33] 符合得很好, 相对误差均在 0.2% 以内. Mao 等 [55] 认为  $\text{Fe}^{2+}$  含量不同的钙钛矿晶胞体积并无明显区别. 但事实上, 如图 3(a) 所示,  $\text{Fe}^{2+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  后, 镁铁钙钛矿晶胞体积增大 0.4%—

1.9%, 与 Kiefer 等 [56] 的结论基本一致, 晶胞体积的改变尽管较小, 却是不可忽视的.

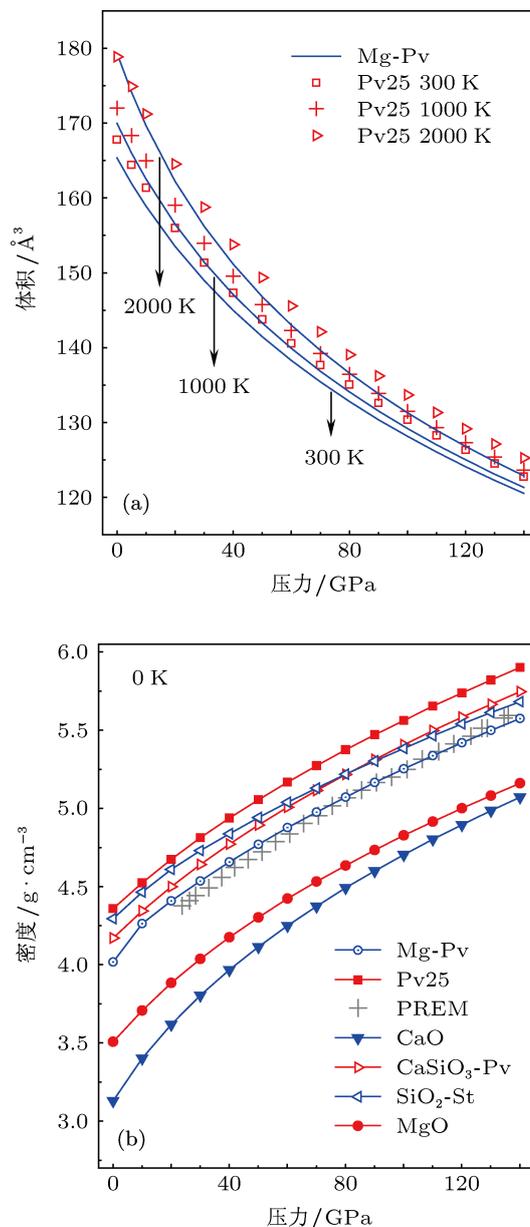


图3 (a)  $\text{Fe}^{2+}$  取代前后钙钛矿晶胞体积比较; (b) 0 K 温度, 理论计算得到的下地幔各组分密度比较, 其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比  $\text{SiO}_2\text{-St}$  的密度略小并且十分接近, 相差仅为 0.05%—0.49%, 所以图中没有标注  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Fe}^{2+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  后, 钙钛矿密度增大的相对幅度为 5.8%—8.5%, 变化较为明显, 如图 3(b) 所示, 随着压力增大, 密度增大的差值有逐渐略微增大的趋势. Pv25 的密度稍大于 PREM 地震波数据, 并且, 温度越高, 两者密度就越接近; 而 Mg-Pv 的密度略小于 PREM 的密度值, 这主要因为下地幔环境中  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{SiO}_3\text{-Pv}$  钙钛矿可能占 70%—90% 以上 [2],  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{O}$  magnesiowustite [简称

(Mg<sub>x</sub>, Fe<sub>1-x</sub>) O-Mw] 镁方铁矿大概占 20%, 同时斯石英 (SiO<sub>2</sub> stishovite, SiO<sub>2</sub>-St), CaSiO<sub>3</sub> 钙钛矿 (Ca-Pv), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO 四种少量组分约占 3%—7%.

采用相同的计算方法分析和比较了下地幔各组分的密度 - 压力曲线, 如图 3(b) 所示, 在 140 GPa 以下压力范围内, SiO<sub>2</sub>-St, Ca-Pv 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度都略大于 Mg-Pv, 而 MgO 的密度小于 Mg-Pv 7.4%—12.7%, CaO 的密度小于 Mg-Pv 9%—22.1%; 随着压力增大, 各组分的密度逐渐接近. 因此, 由地震波观测数据得到的 PREM 密度参数正是下地幔中各组分的综合效果.

计算得到 MgSiO<sub>3</sub> 的 9 个弹性常数基本上与实验数据相近 (见表 1), C<sub>12</sub>, C<sub>66</sub>, C<sub>13</sub> 的偏差稍大些. 作为固体弹性的整体描述, 体积模量 B<sub>0</sub> 的值略低于实验值. 也就是说, 本文采用的基于广义梯度近似的第一性原理总能模型过高估算了晶格体积, 所描述的晶体弹性较真实晶体偏软, 这一由计算方法带来的系统误差, 将在后面的分析讨论中多次体现. 此外, 由于我们采用相同的计算方法和参数设置来研究 Mg-Pv 和 Pv25 两种体系, 由计算方法带来的系统误差基本可以相互抵消, 并不影响定性地比较和分析物理性质的变化规律.

图 4 描述了下地幔压力范围内 FeSiO<sub>3</sub> 掺杂对 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿 9 个弹性常数的影响, 显然钙钛矿晶胞的弹性模量都随着压力增大而增大, 其中 C<sub>22</sub> 增大较为明显, C<sub>11</sub>, C<sub>13</sub> 略有增大, C<sub>44</sub>, C<sub>66</sub> 略有减小, 其余 4 个量变化很小. 分析差分电荷密度的等值线图 (如图 5) 可知, Fe<sup>2+</sup> 取代 Mg<sup>2+</sup> 后, 在 Fe—O 之间电荷密度明显高于 Mg—O 之间, 晶胞中局部键合作用显著增强, 从而提高了晶体的弹性模量.

Mao 等 [55] 认为 (Mg<sub>x</sub>, Fe<sub>1-x</sub>)SiO<sub>3</sub> 的体积模量与镁含量 x 无关. 然而, 结合三阶 Birch-Murnaghan 物态方程, 我们分别计算了 0 K 下 MgSiO<sub>3</sub> 和 (Mg<sub>0.75</sub>, Fe<sub>0.25</sub>)SiO<sub>3</sub> 晶胞的体积模量 B<sub>0</sub> 和 0 GPa 下体积模量对压力的一阶导数 B'<sub>0</sub>. FeSiO<sub>3</sub> 掺杂后, B'<sub>0</sub> 变化很小, 均在 4.0 左右, 这与 Karki 等 [5] 应用完全晶格动力学方法得到 B'<sub>0</sub> 为 3.9—4.0 的结论符合得很好. 在下地幔压力范围内 (如图 6 所示), Pv25 的体积模量增大幅度为 0.34%—3.64%. 由此可见, 虽然 Fe<sup>2+</sup> 取代使钙钛矿晶胞体积模量增大的影响不是很大, 但这一效应却是不可忽视的.

表 1 理论计算得到的斜方晶系 Pbnm 空间群的 MgSiO<sub>3</sub> 和 (Mg<sub>0.75</sub>, Fe<sub>0.25</sub>)SiO<sub>3</sub> 晶胞在零温零压下的晶格参数、弹性常数、体积模量 B<sub>0</sub> 及对压力的一阶导数 B'<sub>0</sub> 与 1 个标准大气压和 300 K 条件下 MgSiO<sub>3</sub> 实验值的比较

	MgSiO <sub>3</sub>	(Mg <sub>0.75</sub> , Fe <sub>0.25</sub> )SiO <sub>3</sub>	MgSiO <sub>3</sub> (实验值)
a/Å	4.7859	4.8221	4.7754 <sup>[33]</sup>
b/Å	4.9180	4.9470	4.9292 <sup>[33]</sup>
c/Å	6.8989	6.9159	6.8969 <sup>[33]</sup>
晶胞体积/Å <sup>3</sup>	162.378	164.977	162.345 <sup>[33]</sup>
C <sub>11</sub> /GPa	467	472	482 <sup>[57]</sup>
C <sub>22</sub> /GPa	498	512	537 <sup>[57]</sup>
C <sub>33</sub> /GPa	429	425	485 <sup>[57]</sup>
C <sub>44</sub> /GPa	191	191	204 <sup>[57]</sup>
C <sub>55</sub> /GPa	175	165	186 <sup>[57]</sup>
C <sub>66</sub> /GPa	131	126	147 <sup>[57]</sup>
C <sub>12</sub> /GPa	119	110	144 <sup>[57]</sup>
C <sub>13</sub> /GPa	132	145	147 <sup>[57]</sup>
C <sub>23</sub> /GPa	151	154	146 <sup>[57]</sup>
B <sub>0</sub> /GPa	244	248	264 <sup>[57]</sup> , 246—272 <sup>[5]</sup>
B' <sub>0</sub>	4.0	4.03	3.9—4.0 <sup>[5]</sup>

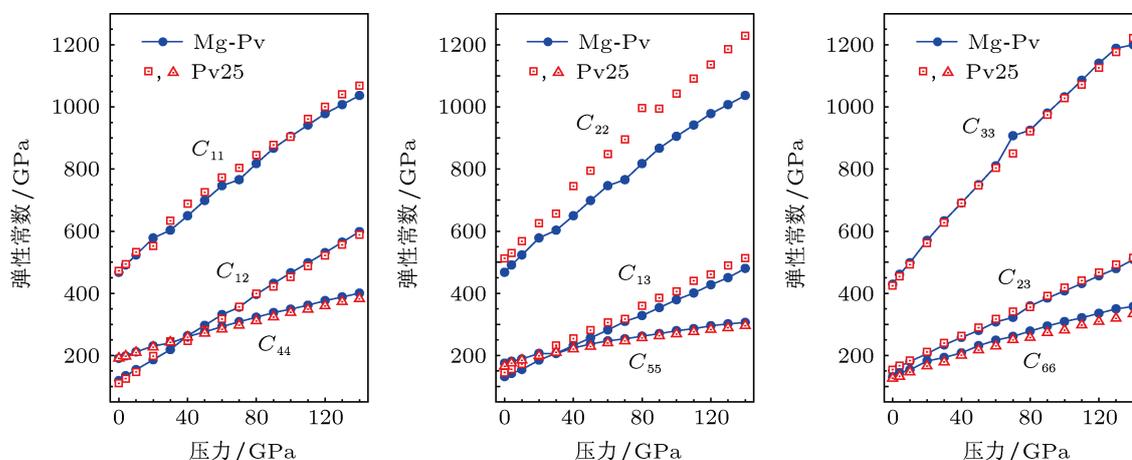


图 4 FeSiO<sub>3</sub> 掺杂前后镁铁钙钛矿 9 个弹性常数 C<sub>ij</sub> 的比较

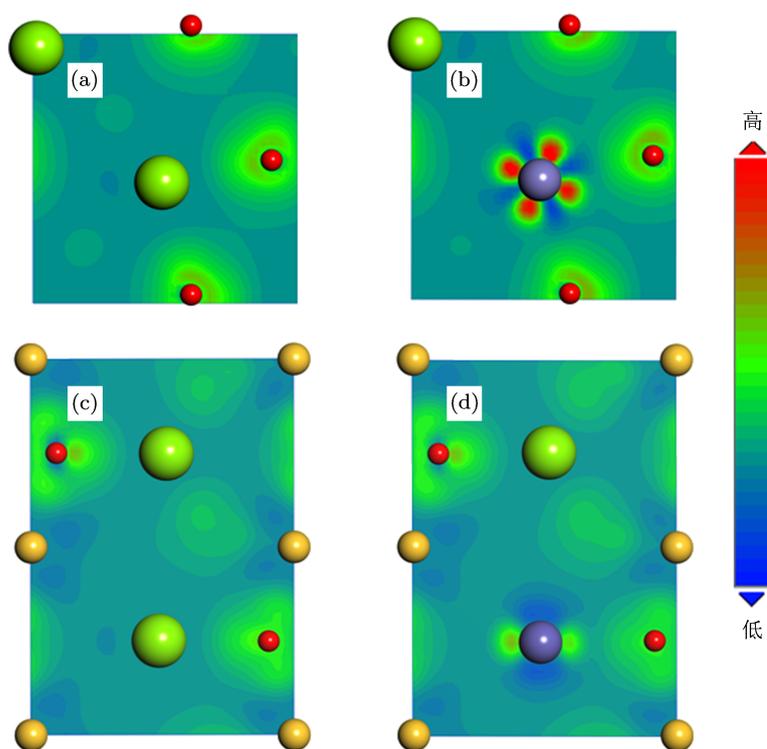


图5 晶胞的差分电荷密度变化 (a), (b) (001) 晶面; (c), (d) (010) 晶面; 其中小球按半径从大到小的顺序依次表示 Mg, Fe, Si, O 四种原子

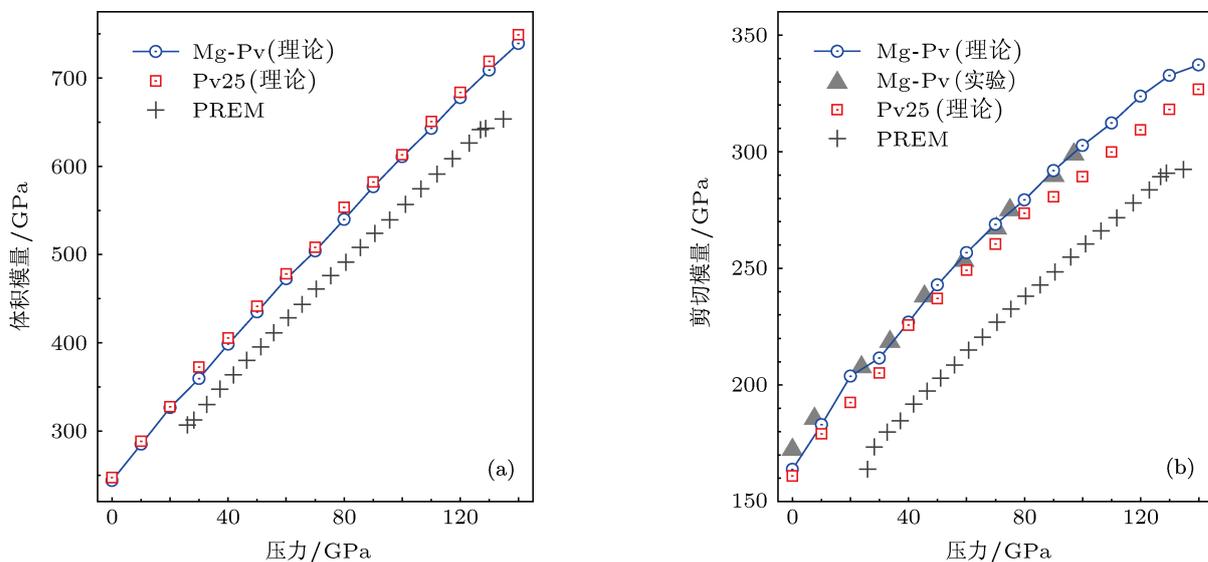


图6 在 0 K 温度下, 本文理论计算得到的体积模量 (a) 和剪切模量 (b) 与 PREM<sup>[3,58]</sup> 以及前人实验数据的比较, 其中实验数据 0 GPa 下为 Sinogeikin 等<sup>[59]</sup> 的数据, 其余为 Murakami 等<sup>[60]</sup> 的数据

借助准简谐 Debye 模型拟合了 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿的  $B_S$ - $T$  曲线, 在实验研究中, 根据  $(\partial B_S/\partial T)_P$  可以得到热膨胀系数等热学性质<sup>[55]</sup>. 在零压下, 0—400 K 温度区间内,  $(\partial B_S/\partial T)_P = -0.008$ — $-0.013$  GPa·K<sup>-1</sup>, 与 Gillet 等<sup>[61]</sup> 在金刚石压砧内的拉曼光谱实验结论一致; 在 500—2000 K 温度

区间内,  $(\partial B_S/\partial T)_P = -0.0208$  GPa·K<sup>-1</sup>, 与 Fiquet 等<sup>[62]</sup> 在金刚石压砧内的 XRD 实验和 Yeganeh-Haeri<sup>[57]</sup> 的合成与 X 射线分析实验结论一致. 从而解释了很多前人的实验研究中得到的  $(\partial B_S/\partial T)_P$  值的差异是由于温度和压力环境不同导致的.

本文的 Mg-Pv 剪切模量与 Murakami 等<sup>[60]</sup> 和

Sinogeikin 等<sup>[59]</sup> 的实验研究结论基本一致, Pv25 的剪切模量相对减小了 0.54%—5.53%. 这是因为 FeSiO<sub>3</sub> 掺杂后, 由于质量分布和电子结构的改变, 晶胞的各向异性增大, 单位剪切力作用下发生的切应变会增大, 也就是剪切柔量增大, 与其呈倒数关系的剪切模量相应减小.

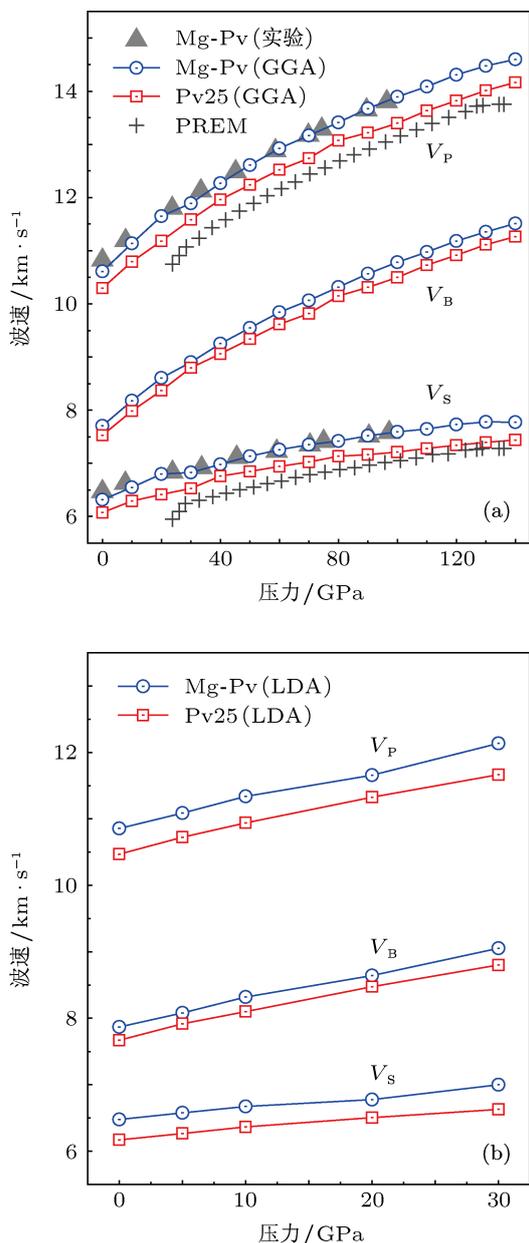


图7 (a) GGA 计算得到的地震波速与 PREM<sup>[3,58]</sup> 以及前人实验数据的比较, 其中实验数据在 0 GPa 为 Sinogeikin 等<sup>[59]</sup> 的数据, 其余为 Murakami 等<sup>[60]</sup> 的数据; (b) 由 LDA 计算得到的 Mg-Pv 和 Pv25 的地震波速

与下地幔的 PREM 数据相比, Mg-Pv 和 Pv25 的体积模量和剪切模量均稍大些, 这是因为在下地幔中还有 (Mg, Fe)O-Mw 镁方铁矿等其他少量组分. 除了 (Mg, Fe)O-Mw, Ca-Pv 与 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-Pv

的弹性相近以外, 其他成分的弹性差异较大<sup>[63]</sup>, 而 PREM 的弹性模量数据是所有组分的综合效果.

Mg-Pv 和 Pv25 的波速与 PREM 有非常一致的 V-P (波速 - 压力) 走向 (如图 7(a) 所示). 但是, 由于下地幔中其他少量组分的影响, PREM 的波速略小些. 与 Mao 等<sup>[6]</sup> 的结论不同的是, FeSiO<sub>3</sub> 掺杂导致 Pv25 的压缩波速 V<sub>P</sub>, 剪切波速 V<sub>S</sub> 以及体波速 V<sub>B</sub> 均小于 Mg-Pv, 即三种波速都被“软化”了. 这一结论与 Liu 等<sup>[64]</sup> 关于含铁橄榄石的研究和 Jacobs 等<sup>[65]</sup> 对地幔过渡区域橄榄石和辉石等镁盐矿物的研究结论非常一致. 为了确认这一规律不是来源于计算方法的选择, 我们采用 LDA 下的 Perdew-Zunger 交换关联泛函<sup>[66,67]</sup> 以及模守恒赝势<sup>[29]</sup> 研究了同一问题, 得到了相同的规律 (如图 7(b) 所示).

在下地幔环境中, Fe<sup>2+</sup> 取代 Mg<sup>2+</sup> 后, 由于镁铁钙钛矿弹性模量的增强幅度很小, 而密度和各向异性程度增大较为明显, 导致地震波速的软化. 由此, 我们推断 Fe<sup>2+</sup> 取代 Mg<sup>2+</sup> 会“软化” MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 镁橄榄石和 MgO 镁方铁矿等地幔中含镁矿物质的地震波速, 这一推断为地幔中某些区域地震波速“软化”现象的成因解释提供了有力判据.

通过地震波数据反演岩石层结构时, 构成岩石层的很多典型岩石具有相似的纵波速度, 因此, 用纵波速度来确定地球内部物质结构的方法有很大的局限性. 利用剪切波速和泊松比数据提供更强的约束条件显得十分重要, 在下地幔压力范围内, MgSiO<sub>3</sub> 晶胞的泊松比  $\nu$  为 0.22—0.25, 而 (Mg<sub>0.75</sub>, Fe<sub>0.25</sub>)SiO<sub>3</sub> 泊松比  $\nu$  为 0.23—0.32, FeSiO<sub>3</sub> 的掺杂略微增大了钙钛矿晶胞的各向异性程度和延展性.

### 3.3 Fe<sup>2+</sup> 取代对钙钛矿热力学性质的影响

应用准简谐近似下的 Debye 模型, 计算了常压下 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿等压比热 C<sub>p</sub> 与温度 T 的关系, 与 Gillet 等<sup>[61]</sup> 的实验结论的变化规律非常一致, 如图 8 所示, 这为理论研究 2000 K 以下温度范围的矿物性质提供了可靠手段. 较低温度下, 含 Fe<sup>2+</sup> 的与化学纯钙钛矿的 C<sub>p</sub> 非常相近, 并且 Pv25 的 C<sub>p</sub> 略高一些, 900 K 以上 Mg-Pv 的 C<sub>p</sub> 明显增幅较快些.

等温体积模量 B<sub>T</sub> 与等熵体积模量 B<sub>S</sub> 的关系为<sup>[2]</sup>:  $B_S = B_T(1 + \gamma\alpha_v T)$ , 这里  $\gamma$  是格林艾森 (Grüneisen) 参数,  $\alpha_v$  是体积热膨胀系数, 由体积模量可以反演体波波速, 在地震学和与 PREM 模型的对比研究中  $\alpha_v$  具有关键作用.

由  $\alpha_v = \frac{\partial V}{V \partial T}$  得到了体积热膨胀系数  $\alpha_v$  以及  $\alpha_v$ - $T$ - $P$  关系 ( $T$  为开尔文温度;  $P$  为压力), 获得了与 Mao 等 [55] 和 Gillet 等 [61] 的实验结论基本一致的变化规律 (见图 9). 在 0 GPa 压力下, 借助准简谐 Debye 模型得到的  $\alpha_v$  比 Mao 等 [55] 的实验数据平均高  $0.21 \times 10^{-5}/\text{K}$ ; 在 100 GPa 压力下, 理论值比 Gillet 等 [61] 的实验数据平均低  $0.21 \times 10^{-5}/\text{K}$ . 由此可见, 在 0—2000 K 温度范围内, 第一原理结合准简谐近似下的 Debye 模型较好地模拟了 Mg-Pv 在地下幔高温高压环境的热力学性质.

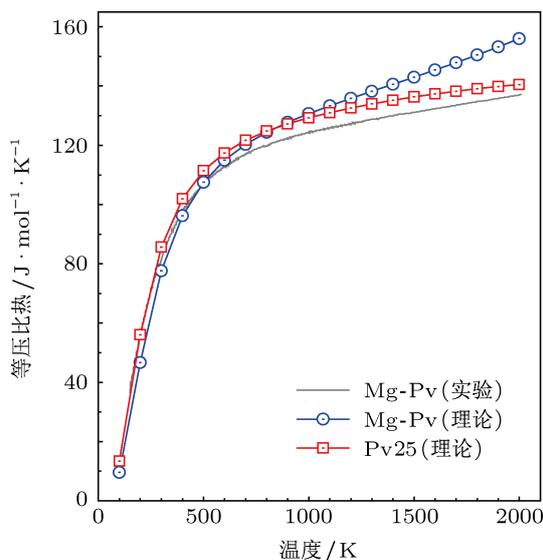


图 8 镁铁钙钛矿的等压比热  $C_p$  理论数据为 0 GPa 的  $C_p$ , 实验数据为 Gillet 等 [61] 在室内压力下的数据

如图 10 所示, 在相同压力下, 500 K 以下较低温度时, 钙钛矿晶胞的体积膨胀系数随着温度升高而迅速增大,  $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$  梯度较大; 当温度高于 500 K 时, 体积膨胀系数随温度升高逐渐趋于饱和. 并且压力越大,  $\alpha_v$  上升到稳定值的临界温度相对越小, 即压力增大能促进  $\alpha_v$  尽快达到一个稳定值. 相同温度下, 钙钛矿晶胞体积膨胀系数随着压力的增大而逐渐减小并逐渐趋于常数.

在压力增大过程中, Pv25 和 Mg-Pv 的体积膨胀系数差值逐渐减小至几乎为 0 (见图 10). 值得注意的是, 在 400 K 温度以下, FeSiO<sub>3</sub> 掺杂后, 镁铁钙钛矿体积热膨胀系数有所增大, 增大幅度约为 2.2%—42.5%; 当温度高于 400 K 时, 低压条件下, 出现  $\alpha_v$  受 FeSiO<sub>3</sub> 掺杂影响显著变小的现象. 将等温面上两种晶胞的  $\alpha_v$ - $P$  曲线相交的临界压力值定义为  $P_{\alpha c}$ , 若压力小于  $P_{\alpha c}$ , Pv25 的  $\alpha_v$  明显低于 Mg-Pv; 若压力大于  $P_{\alpha c}$ , Pv25 的  $\alpha_v$  略高于 Mg-Pv, 粗略看两者几乎是一致的. 同时, 从  $P_{\alpha c}$  这一拐点

开始,  $\alpha_v$  随着压力增大而降低的梯度明显变小, 逐渐趋于平稳. 随着温度上升,  $P_{\alpha c}$  逐渐增大. 比如, 1000 K 时,  $P_{\alpha c}$  为 25 GPa; 2000 K 时,  $P_{\alpha c}$  为 40 GPa. 总体来看, FeSiO<sub>3</sub> 掺杂对镁铁钙钛矿体积热膨胀系数的影响不是很大, 但不可忽略.

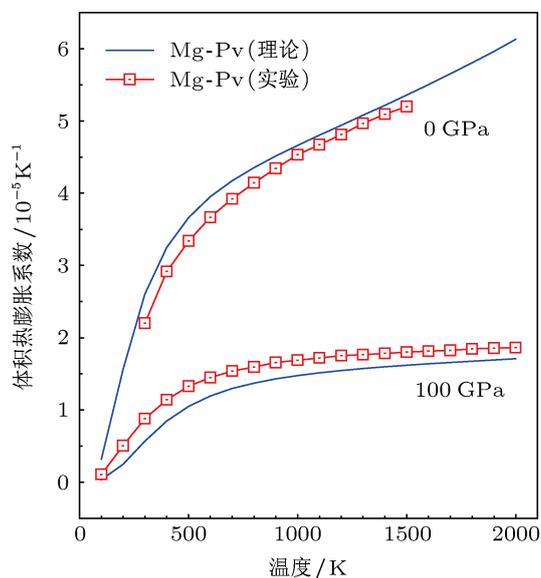


图 9 应用准简谐近似下的 Debye 模型得到的 Mg-Pv 的  $\alpha_v$  与实验数据的比较 其中处于 0 GPa 下的实验数据为 Mao 等 [55] 的数据, 处于 100 GPa 下的实验数据为 Gillet 等 [61] 的数据

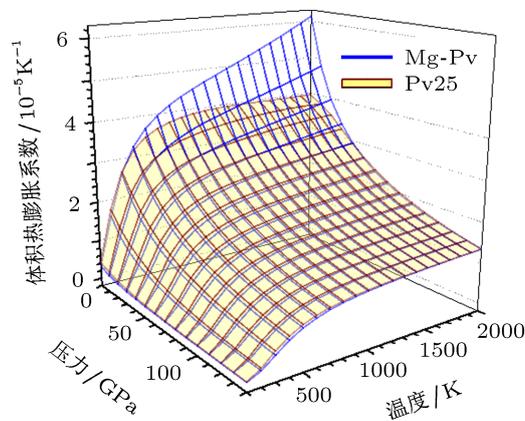


图 10 Pv25 与 Mg-Pv 的  $\alpha_v$ - $T$ - $P$  关系比较

## 4 结论

我们的研究表明, 在 0—2000 K 和 0—140 GPa 条件下, (Mg<sub>0.75</sub>, Fe<sub>0.25</sub>)SiO<sub>3</sub> 晶胞中 Fe<sup>2+</sup> 处于高自旋态. 由于质量分布和电子结构的改变, Fe<sup>2+</sup> 取代显著增大了镁铁钙钛矿的密度, 晶胞体积和体积模量增大幅度相对较小, 而剪切模量随之变小. 我们的计算结果从理论上较好地解释了众多实验文献中  $(\partial B_S / \partial T)_P$  不同的原因. 由理论结果推论 Fe<sup>2+</sup>

含量的增加会“软化” $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿等含镁的地球深部矿物的地震波速, 为人们解释地球内部某些区域地震波速异常变化的现象提供了一个可能的解释. 比较了  $\text{FeSiO}_3$  掺杂引起的热力学特性变化, 并建立了下地幔环境中镁铁钙钛矿的  $\alpha_v$ - $T$ - $P$

模型, 丰富了 PREM 数据模型. 在更高的温度下,  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{SiO}_3$  的相变和热弹性将无法采用准简谐 Debye 模型, 必须采用第一性原理分子动力学等方法, 相关的理论研究正在进行中.

- [1] Liu L 1974 *Geophys. Res. Lett.* **1** 277
- [2] Gong Z Z, Xie H S, Fei Y W, Zhang L, Deng L W, Jing F Q 2005 *Earth Science Frontiers* **12** 3 (in Chinese) [龚自正, 谢鸿森, 费英伟, 张莉, 邓力维, 经福谦 2005 地学前缘 **12** 3]
- [3] Dziewonski A M, Anderson D L 1981 *Phys. Earth Planet In.* **25** 297
- [4] Huang H J, Fei Y W, Cai L C, Jing F Q, Hu X J, Xie H S, Zhang L M, Gong Z Z 2011 *Nature* **479** 513
- [5] Karki B B, Wentzcovitch R M, de Gironcoli S, Baroni S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14750
- [6] Mao Z, Lin J F, Scott H P, Watson H C, Prakapenka V B, Xiao Y, Chow P, McCammon C 2011 *Earth Planet Sci. Lett.* **309** 179
- [7] Gong Z Z, Fei Y W, Dai F, Zhang L, Jing F Q 2004 *Geophys. Res. Lett.* **31** L04614
- [8] Knittle E, Jeanloz R 1987 *Science* **235** 668
- [9] Funamori N, Yagi T, Utsumi W, Kondo T, Uchida T, Funamori M 1996 *J. Geophys. Res.* **101** 8257
- [10] Saxena S K, Dubrovinsky L S, Tutti F, Le Bihan T 1999 *Am. Mineral.* **84** 226
- [11] Fiquet G, Dewaele A, Andraut D, Kunz M, Le Bihan T 2000 *Geophys. Res. Lett.* **27** 21
- [12] Wu X, Qin S, Gu T T, Yang J, Manthilake G 2011 *Phys. Earth Planet In.* **189** 151
- [13] Karki B B 2000 *Am. Mineral.* **85** 1447
- [14] Zhou L X, Hardy J R, Xu X 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 444
- [15] Karki B B, Wentzcovitch R M, de Gironcoli S, Baroni S 2001 *Geophys. Res. Lett.* **28** 2699
- [16] Deng L W, Zhao J J, Ji G F, Gong Z Z, Wei D Q 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 2334
- [17] Zhu F, Wu X, Qin S 2012 *Solid. State. Commun.* **152** 984
- [18] Oganov A R, Brodholt J P, Price G D 2000 *Phys. Earth Planet In.* **122** 277
- [19] Oganov A R, Brodholt J P, Price G D 2001 *Earth Planet Sci. Lett.* **184** 555
- [20] Speziale S, Milner A, Lee V E, Clark S M, Pasternak M P, Jeanloz R 2005 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 17918
- [21] Jeanloz R, Knittle E 1989 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **328** 377
- [22] McCammon C 1997 *Nature* **387** 694
- [23] Badro J, Rueff J P, Vankó G, Monaco G, Fiquet G, Guyot F 2004 *Science* **305** 383
- [24] Blanco M A, Francisco E, Luana V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [25] Wu D, Zhao J J, Ji G F, Liu H, Gong Z Z, Guo Y X 2009 *J. At. Mol. Phys.* **26** 1123 (in Chinese) [吴迪, 赵纪军, 姬广富, 刘红, 龚自正, 郭永新 2009 原子与分子物理学报 **26** 1123]
- [26] Liu L, Du J G, Zhao J J, Liu H, Wu D, Zhao F L 2008 *Comput. Phys. Commun.* **179** 417
- [27] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [28] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [29] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [30] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233
- [31] Zhang F, Oganov A R 2006 *Earth Planet Sci. Lett.* **249** 436
- [32] Huang D, Pan Y 2012 *High Pressure Res.* **32** 270
- [33] Horiuchi H, Ito E, Weidner D J 1987 *Am. Mineral.* **72** 357
- [34] Kudoh Y, Prewitt C T, Finger L W, Darovskikh A, Ito E 1990 *Geophys. Res. Lett.* **17** 1481
- [35] Wang Y, Weidner D J, Liebermann R C, Zhao Y 1994 *Phys. Earth Planet In.* **83** 13
- [36] Hill R 1952 *PPSL. Sect. A* **65** 349
- [37] Gan C K, Sewell T D, Challacomb M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 035116
- [38] Wang H Y, Cui H B, Li C Y, Li X S, Wang K F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5598 (in Chinese) [王海燕, 崔红保, 历长云, 李旭升, 王狂飞 2009 物理学报 **58** 5598]
- [39] Wang B, Liu Y, Ye J W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 186501 (in Chinese) [王斌, 刘颖, 叶金文 2012 物理学报 **61** 186501]
- [40] Yang Z J, Guo Y D, Linghu R F, Yang X D 2012 *Chin. Phys. B* **21** 036301
- [41] Zhao F L, Zhao J J, Liu H, Wu D, Liu L, Guo Y X 2009 *J. At. Mol. Phys.* **26** 57 (in Chinese) [赵福亮, 赵纪军, 刘红, 吴迪, 刘雷, 郭永新 2009 原子与分子物理学报 **26** 57]
- [42] Badro J, Struzhkin V V, Shu J F, Hemley R J, Mao H K, Kao C C, Rueff J P, Shen G Y 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4101
- [43] Badro J, Fiquet G, Guyot F, Rueff J P, Struzhkin V V, Vanko G, Monaco G 2003 *Science* **300** 789
- [44] Li J, Struzhkin V V, Mao H K, Shu J F, Hemley R J, Fei Y W, Mysen B, Dera P, Prakapenka V, Shen G Y 2004 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **101** 14027
- [45] Gong Z Z, Xie H S, Liu Y G, Huo H, Jing F Q, Guo J, Xu J A 1999 *Chin. Phys. Lett.* **16** 695
- [46] Jackson J M, Sturhahn W, Shen G Y, Zhao J Y, Hu M Y, Errandonea D, Bass J D, Fei Y W 2005 *Am. Mineral.* **90** 199
- [47] McCammon C, Kantor I, Narygina O, Rouquette J, Ponkratz U, Sergeev I, Mezouar M, Prakapenka V, Dubrovinsky L 2008 *Nat. Geosci.* **1** 684
- [48] Lin J F, Watson H, Vanko G, Alp E E, Prakapenka V B, Dera P, Struzhkin V V, Kubo A, Zhao J, McCammon C, Evans W J 2008 *Nat. Geosci.* **1** 688
- [49] Stackhouse S, Brodholt J P, Price G D 2007 *Earth Planet Sci. Lett.* **253** 282
- [50] Cohen R E, Mazin I I, Isaak D G 1997 *Science* **275** 654
- [51] Li L, Brodholt J P, Stackhouse S, Weidner D J, Alfredsson M, Price G D 2005 *Geophys. Res. Lett.* **32** L17307
- [52] Umemoto K, Wentzcovitch R M, Yu Y G, Requist R 2008 *Earth Planet Sci. Lett.* **276** 198
- [53] Bengtson A, Persson K, Morgan D 2008 *Earth Planet Sci. Lett.* **265** 535
- [54] Bengtson A, Li J, Morgan D 2009 *Geophys. Res. Lett.* **36** L15301

- [55] Mao H K, Hemley R J, Fei Y, Shu J F, Chen L C, Jephcoat A P, Wu Y, Bassett W A 1991 *J. Geophys. Res.* **96** 8069
- [56] Kiefer B, Stixrude L, Wentzcovitch R M 2002 *Geophys. Res. Lett.* **29** 34
- [57] Yeganehhaeri A 1994 *Phys. Earth Planet In.* **87** 111
- [58] Wentzcovitch R M, Karki B B, Cococcioni M, de Gironcoli S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 018501
- [59] Sinogeikin S V, Zhang J, Bass J D 2004 *Geophys. Res. Lett.* **31** L06620
- [60] Murakami M, Sinogeikin S V, Hellwig H, Bass J D, Li J 2007 *Earth Planet Sci.: Lett.* **256** 47
- [61] Gillet P, Daniel I, Guyot F, Matas J, Chervin J C 2000 *Phys. Earth Planet In.* **117** 361
- [62] Fiquet G, Dewaele A, Andrault D, Kunz M, Le Bihan T 2000 *Geophys. Res. Lett.* **27** 21
- [63] Karki B B, Stixrude L, Wentzcovitch R M 2001 *Rev. Geophys.* **39** 507
- [64] Liu L, Du J G, Liu W, Zhao J J, Liu H 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 1094
- [65] Jacobs M H G, van den Berg A P 2011 *Phys. Earth Planet In.* **186** 36
- [66] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [67] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048

# Effect of substitution $\text{Fe}^{2+}$ on physical properties of $\text{MgSiO}_3$ perovskite at high temperature and high pressure\*

Wu Di<sup>1)2)</sup> Zhao Ji-Jun<sup>2)†</sup> Tian Hua<sup>2)</sup>

1) (School of Science, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

2) (School of Physics and Optoelectronic Technology, College of Advanced Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 29 May 2012; revised manuscript received 16 September 2012)

## Abstract

(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-perovskite is currently considered to be the most abundant mineral in the earth's lower mantle. Its behavior at high temperature and high pressure is crucial for interpreting conditions at the deep level of the mantle, variations of seismic waves, and so on. Equilibrium crystal structures and mechanics properties of MgSiO<sub>3</sub> and (Mg<sub>0.75</sub>, Fe<sub>0.25</sub>)SiO<sub>3</sub> are determined using first-principles calculations in a series of hydrostatic pressures up to 140 GPa. Seismic wave velocity as a function of pressure is derived from the Voigt-Reuss-Hill scheme. Their thermodynamic quantities under the conditions of the lower mantle's pressures and temperatures are computed by means of the Debye model within the quasi-harmonic approximation. The substitution effect of Fe<sup>2+</sup> on the thermoelastic property for silicate perovskite is discussed. Substitution of Fe<sup>2+</sup> for Mg<sup>2+</sup> can provoke softening wave velocity phenomenon arising from the minerals containing Mg element located in the earth interior. The present theoretical results are useful for interpreting seismic wave velocity softened in certain areas of the mantle.

**Keywords:** perovskite, iron, high pressure, wave velocity

**PACS:** 91.35.Lj, 91.60.Gf, 91.60.Ki, 63.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.62.049101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 40874039).

† Corresponding author. E-mail: zhaojj@dlut.edu.cn