

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

高敏 舒文路 叶强 何林 祝文军

Optical properties of ($\text{Mg}_{0.97}, \text{Fe}_{0.03}$)O ferropericlae under the pressure of the Earth's lower mantle

Gao Min Shu Wen-Lu Ye Qiang He Lin Zhu Wen-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 119101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.119101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.119101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种直接测量 W-J 参数的实验方法

An experimental method to measure W-J parameters

物理学报.2013, 62(7): 079102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.079102>

Al, Fe, Mg 掺杂 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电子结构和电化学性能的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al, Fe and Mg doped $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

物理学报.2015, 64(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087101>

(TiO_2)₁₂ 量子环及过渡金属化合物掺杂对其电子性质影响的密度泛函理论研究

Density functional theory studies of (TiO_2)₁₂ quantum ring and its electronic properties when doped with transition metal compounds

物理学报.2015, 64(7): 077102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077102>

Cr, Mo, Ni 在 $\alpha\text{-Fe}(\text{C})$ 中占位、键合性质及合金化效应的第一性原理研究

First principles calculation of occupancy, bonding characteristics and alloying effect of Cr, Mo, Ni in bulk $\alpha\text{-Fe}$?

物理学报.2014, 63(19): 197101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197101>

V 高掺杂量对 ZnO(GGA+U) 导电性能和吸收光谱影响的研究

Effects of V-heavy-doped ZnO on electric conductivity performance and absorption spectrum

物理学报.2014, 63(19): 197102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197102>

下地幔压力条件下 $(\text{Mg}_{0.97}, \text{Fe}_{0.03})\text{O}$ 方镁铁矿的 光学性质*

高敏¹⁾ 舒文路¹⁾ 叶强¹⁾ 何林^{1)†} 祝文军²⁾

1) (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)

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, 绵阳 621900)

(2014年10月28日收到; 2015年1月4日收到修改稿)

本文采用第一性原理方法, 计算了 $(\text{Mg}_{0.97}, \text{Fe}_{0.03})\text{O}$ 方镁铁矿的理想晶体和含镁-氧离子双空位点缺陷晶体在下地幔压力条件下的光学性质. 吸收光谱数据表明, 方镁铁矿理想晶体的结果与晶体场等理论预测的结果相似: 压力诱导铁自旋态的转变将导致方镁铁矿吸收谱有巨大蓝移, 并在近红外光区出现了透明现象. 然而, 在方镁铁矿中含有点缺陷时, 其结果与晶体场等理论预测结果存在本质差异: 铁自旋态的转变将导致在近红外光区的吸收性显著增强. 含点缺陷晶体折射率的计算结果表明, 压力、波数及铁自旋态的转变对 $(\text{Mg}_{0.97}, \text{Fe}_{0.03})\text{O}$ 方镁铁矿的折射率有较明显地影响. 本文结果不仅对探索下地幔方镁铁矿在高压下的光学性质有重要的参考价值, 而且还指明高压吸收光谱的测量可能是准确获得铁自旋态信息一个好的手段.

关键词: 高压, 第一性原理计算, 光学性质, 方镁铁矿**PACS:** 91.60.Gf, 71.15.-m, 91.60.Mk, 91.60.Ed**DOI:** 10.7498/aps.64.119101

1 引言

$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ 方镁铁矿 (含铁量约为 15%—20%) 是下地幔中主要的矿物相^[1,2], 探索该材料在下地幔温压条件下的物理性质具有重要的科学意义 (下地幔的温度和压力范围为: ~ 1900 — 3000 K 以及 ~ 24 — 136 GPa^[3,4]). 近年来, 方镁铁矿的辐射热输运性质已成为高压科学领域中一个重要的研究课题. 其原因是: 1) 热辐射的作用会对地幔的热结构和地幔的对流方式产生重大影响; 下地幔材料如果具有较高的辐射热导率将有助于稳定超级地幔柱的结构^[5,6]. 2) 为了获得下地幔的辐射热导率数据, 方镁铁矿在下地幔温压条件下的吸收光谱信息是需要的^[6-8]. 早期实验研究认为, 含高自旋铁的下地幔矿物在近红外光区有强的吸收性, 以至于在下地幔中辐射对热输运的贡献可以忽略^[9]. 随着

方镁铁矿中的铁自旋态转变现象的发现 [在大约 60 GPa 的压力下, 方镁铁矿中的铁将从高自旋态 (HS, $S = 2$) 向低自旋态 (LS, $S = 0$) 转变]^[10], 重新激发了人们对下地幔辐射热导率的研究兴趣. 因为晶体场等理论预测压力诱导铁的电子自旋相变将导致下地幔方镁铁矿的光吸收谱有巨大蓝移, 并在近红外光区域出现了透明的现象^[11,12], 从而使得下地幔方镁铁矿的辐射热导率显著提高. 然而, 目前来自不同研究小组在室温和高压下的实验结果却得出与理论预测截然不同的结论: 即二价铁自旋态的转变将引起下地幔方镁铁矿在近红外区的吸收性增强以及辐射热导率降低^[6,7,13]. 为什么理论预测与实验结果存在本质差异, 这是一个值得研究的问题. 因为: 1) 该问题的研究对深入认识方镁铁矿在高压下的吸收机理有重要作用. 2) 为了探讨方镁铁矿的辐射热输运性质, 不仅需要方镁铁矿的高压吸收光谱数据, 还需获得该矿物材料在可见光和红

* 国家自然科学基金 (批准号: 10299040)、四川省教育厅科研基金 (批准号: 13ZA0152) 和中国工程物理研究院科学基金 (批准号: 2010A0201005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: linhe63@163.com

外光波段范围内的高压折射率随波数连续变化的信息. 然而, 目前为止, 这些信息还不能获得^[14,15]. 在这种情况下, 通常的做法是, 忽略折射率随压力和波数变化的效应, 用常态下得到的折射率数据去估算方镁铁矿的辐射热导率^[14,15]. 这个做法是否合理不清楚. 从何林等计算获得的MgO和LiF在波长为532 nm处的高压折射率数据来看, 在100 GPa的压力范围内, 其折射率随压力的变化不应该被忽略^[16,17]. 对于方镁铁矿, 存在三个可能引起其折射率变化的因素: 压力、波数及铁自旋态的转变. 现在的问题是如何比较准确地预测这些因素对方镁铁矿折射率的影响. LiF的计算结果表明, 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行为^[17,18]. 因此, 探究导致方镁铁矿高压吸收谱的理论和实验结果存在本质差异的原因对预测该矿物相在高压下的折射率变化行为有关键作用. 3) 目前探测下地幔矿物中的铁在高压下的自旋态信息的主要实验手段是X射线发射谱和穆斯堡尔谱^[1]. 然而, 这些实验手段仅仅是间接地探测铁的自旋态, 所获得的信息可能存在不确定性^[13]. 在这种情况下, 能直接探测铁自旋态的实验手段是需要的. 高压下吸收光谱的测量是现在较为理想的一个候选实验手段^[13], 但要获得明确的自旋态信息还需要计算结果来帮助解读实验数据. 从目前的情况来看, 方镁铁矿中的铁在高压下其自旋态的转变现象已得到实验和理论数据的强力支持^[1,19,20]. 这实际上提供了一次检验高压吸收光谱方法是否有效的机会. 而探究导致方镁铁矿高压吸收谱的理论和实验结果有本质差异的原因是该项工作实施中的一个重要环节.

为了探索理论和实验结果出现差异的原因, 本文的思路是: 晶体场等理论只考虑了在MgO理想晶体中掺铁杂质元素的情况^[11,12], 而在真实的实验样品和下地幔的矿物中应该还含有许多空位和位错等缺陷(特别在高压环境下)^[21,22]. 这些缺陷的存在可能对方镁铁矿的光学性质产生重要影响^[16]. 缺陷因素是否是引起方镁铁矿高压吸收谱的理论和实验结果有本质差异的原因值得探索. 目前, 采用第一性原理计算是获得这些信息一个好的途径^[16-18]. 本文计算了镁-氧离子双空位或空位对点缺陷对方镁铁矿高压光学性质的影响, 其理由是: 1) 研究表明, 镁-氧离子双空位或空位对(Schottky缺陷)是MgO晶体中最主要点缺陷^[23].

2) 何林等的第一性原理计算研究表明, 氧离子空位点缺陷对MgO方镁石和Al₂O₃蓝宝石在高压下的光吸收性质有较大影响^[16,24]. 这些结果已成功解释了周显明等以及李俊等的实验观测结果^[25,26]. 3) 按照我们目前的计算资源, 比双空位更复杂缺陷的计算还难于实施. 4) 作为材料内部比较简单的缺陷, 双空位点缺陷对材料光学性质影响信息的获得将是未来探讨其他复杂缺陷效应的基础. 同时, 为了降低计算难度以及较准确地获得双空位点缺陷对方镁铁矿光学性质影响的信息, 本文仅计算了(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O组分的方镁铁矿在高压下的光学性质. 虽然该方镁铁矿的含铁量是低于下地幔方镁铁矿中的含铁量(约为15%—20%), 但实验研究表明, 不同含铁量的方镁铁矿在高压下的吸收光谱具有相似的特征(其主要差别是吸收系数大小发生了变化, 即含铁量的升高将导致吸收系数显著增大)^[1,7,13]. 这意味着(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O组分方镁铁矿的计算结果可以用于推测下地幔方镁铁矿在高压下光学性质的变化行为以及回答本文提出的问题. 另外, 需要说明的是, 下地幔中除压力因素外, 还同时存在温度因素. 在下地幔的温度和压力条件下, 方镁铁矿光吸收和折射率性质的信息是需要的. 然而, 从目前的理论和实验结果来看, 高温对方镁铁矿在高压下的光吸收和折射率性质的影响是不明显的^[16,17,27]. 并且探讨本文关注的问题也不需要考虑温度因素. 总之, 本文采用第一性原理方法, 通过计算(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿理想晶体和含镁-氧离子空位对缺陷晶体在下地幔压力条件下的光学性质, 推断: 1) 导致下地幔方镁铁矿高压吸收谱的理论和实验结果有本质差异的原因, 2) 压力、波数及铁的自旋态转变是否对下地幔方镁铁矿的折射率有明显地影响, 3) 高压吸收光谱的测量是否是获得高压下铁的自旋态信息一个好的实验手段.

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离子而构成的. MgO方镁石是NaCl型立方晶系结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$. 我们在MgO晶体的原胞模型基础上进行扩展得到含64个原子的超原胞模型. 为了得到(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿理想晶体模型, 该超原胞中一个Mg²⁺被一个Fe²⁺取代. 在此模型基础上, 为了进一步得到含镁-氧离

子空位对点缺陷的晶体模型,需要在方镁铁矿理想晶体模型中去掉一个镁-氧离子对. 经过该过程就得到了含镁-氧离子双空位缺陷浓度为3.125%的(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿晶体模型. 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[21,22,28]. 不过,由于我们只需要定性地研究空位点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.

本文研究是在Material Studio 5.0下的CASTEP模块中完成的[29]. 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[30]. 离子实和价电子之间的相互作用采用超软赝势来描述[31]. 用广义梯度近似(GGA)的PBE计算方案来处理电子间的交换关联势[32]. 方镁铁矿中的铁离子含有强关联的局域d电子,对这样材料的第一性原理计算,采用方法是:GGA+*U*,这里的*U*指的是电子之间库仑相互作用,也叫做哈伯德能(Hubbard *U*) [20,33–35]. 在本文计算中,与压力和自旋有关的*U*参数取值方法请参看文献[20]. 根据BFGS算法[36],对超晶胞的结构模型实施几何优化. 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,原子间的相互作用力的收敛精度为0.05 eV/Å,自洽收敛精度为 2×10^{-5} eV/atom. 为了证实计算的收敛,平面波截断能取为310 eV,*K*点的设置为 $2 \times 2 \times 2$. 在本文的光学性质计算中,空带数选取为166[16].

为了说明计算结果的合理性,我们做了如下分析: 1) 前人采用DFT+*U*方法已成功研究了方镁铁矿中的铁自旋态转变的现象以及对其弹性的影响[20,37],本文也采用该方法来研究方镁铁矿光学性质在高压下的变化行为,而且*U*参数数据也来自前人文献中的数据. 2) 本文也采用了LDA+*U*的方法以及选取了不同的截断能、*K*点和空带数进行了检验计算,结果是:采用不同的近似方法、更大的截断能、更多的*K*点以及更高的空带数来实施计算不会影响本文的结论.

3 结果与讨论

3.1 高压吸收谱

图1(a)给出了(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿理想晶体在高压下的吸收光谱. 由该图可知,方镁铁矿中的铁从高自旋态向低自旋态的转变将导致其

吸收谱出现了巨大的蓝移,并在近红外光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[11,12]. 然而,当方镁铁矿中含有镁-氧离子双空位缺陷时,铁自旋态的转变对其吸收谱的影响却与理想晶体的结果有很大的差别(见图1(b)):即铁自旋态的转变将引起方镁铁矿在近红外光区的吸收性增大. 令人感兴趣的是,这一点与目前静态高压实验测得的方镁铁矿吸收光谱结果一致[6,7,13]. 对比分析表明,计算得到的(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿缺陷晶体高压吸收谱的特征与静态高压实验测得的(Mg_{0.88}, Fe_{0.12})O和(Mg_{0.795}, Fe_{0.205})O方镁铁矿吸收谱的特征相似. 研究表明,不同含铁量的方镁铁矿在高压下的吸收光谱定性上是一致的(具有相似的特征),它们的差别主要是吸收系数的大小发生了变化,即含铁量升高将导致方镁铁矿吸收性显著增强[1,7,13]. 以上分析表明,(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿的计算结果可以用于推测下地幔方镁铁矿高压吸收光谱的实验结果与晶体场等理论预测的结果有本质差异的原因:即实验样品中存在的空位点缺陷可能是导致其差异出现的原因. 另外,本文的计算结果还表明,在真实的

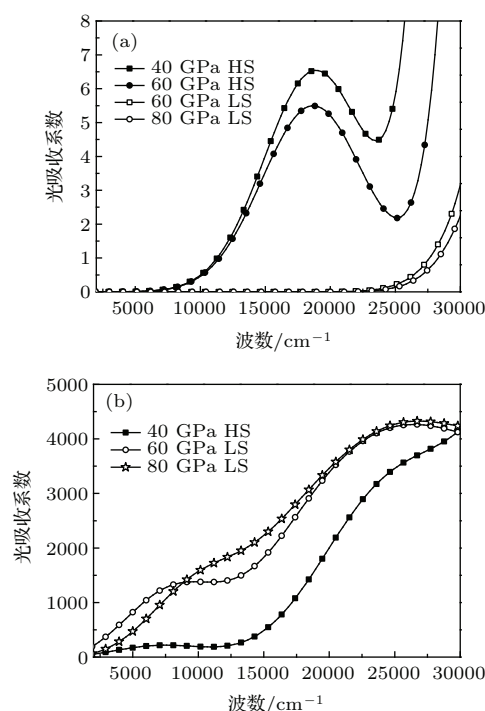


图1 (Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿的高压吸收谱 (a) 理想晶体; (b) 含3.125%镁-氧离子双空位晶体

Fig. 1. The high-pressure optical-absorption spectrum for (Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O ferropericlae: (a) perfect crystal; (b) defective crystal with 3.125% Mg²⁺ and O²⁻ divacancy.

方镁铁矿实验样品中存在的空位缺陷将导致铁自旋态的转变对方镁铁矿吸收谱影响的本征信息被掩盖。尽管如此, 通过对比分析实验和计算获得的方镁铁矿吸收谱, 还是能辨认出铁自旋态转变效应的信息, 例如, 铁自旋态的转变将引起吸收带的峰值位置蓝移(见文献[13]以及图1(b)). 因此, 方镁铁矿高压吸收光谱的测量可能是准确获得其铁自旋态信息一个好的途径. 这一点对探索其他材料的电子自旋相变提供了一个好启示.

3.2 高压下的折射率

图2(a)给出了(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿理想晶体的折射率随压力和波数变化规律. 从该图可以看出, 压力、波数及铁自旋态的转变对方镁铁矿折射率的影响较弱. 然而, 含镁-氧离子双空位(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿的折射率随压力和波数变化规律与理想晶体的结果不同(见图2(a)和(b)): 即当(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿中含空位点缺陷时, 压力、波数及铁自旋态的转变对方镁铁矿折射率的影响相对较强. (Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿高压吸收光谱的计算数据表明, 相比理想晶体的结果, 含镁-氧离子双空位缺陷晶体的结果应该与

实验结果更加符合(见文献[7, 13]以及图1(a)和(b)). LiF的计算结果表明, 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行为[17,18]. 这意味着, 含镁-氧离子双空位(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿的高压折射率数据或许是更接近真实情况. 这些数据对认识下地幔方镁铁矿的折射率在高压下的变化行为有重要的参考价值.

4 结 论

本文采用第一性原理方法, 计算了(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿的理想晶体和含镁-氧离子双空位点缺陷晶体在下地幔压力条件下的光学性质. 获得了如下认识: 1) 吸收光谱数据表明, 方镁铁矿理想晶体的结果与晶体场等理论预测的结果相似: 压力诱导铁自旋态的转变将导致方镁铁矿吸收谱有巨大蓝移, 并在近红外光区出现了透明现象. 然而, 在方镁铁矿中含有点缺陷时, 其结果与晶体场等理论预测结果存在本质差异: 铁自旋态的转变将导致在近红外光区的吸收性显著增强. 2) 理想晶体的折射率的计算结果指明, 压力、波数及铁的自旋态转变对(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O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表明, 这些因素对(Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿的高压折射率有较明显的影响. 3) 本文结果不仅对探索下地幔方镁铁矿在高压下的光学性质有重要的参考意义, 而且还指明高压吸收光谱的测量可能是准确获得铁自旋态信息一个好的实验手段.

感谢四川师范大学高性能计算中心提供的计算支持.

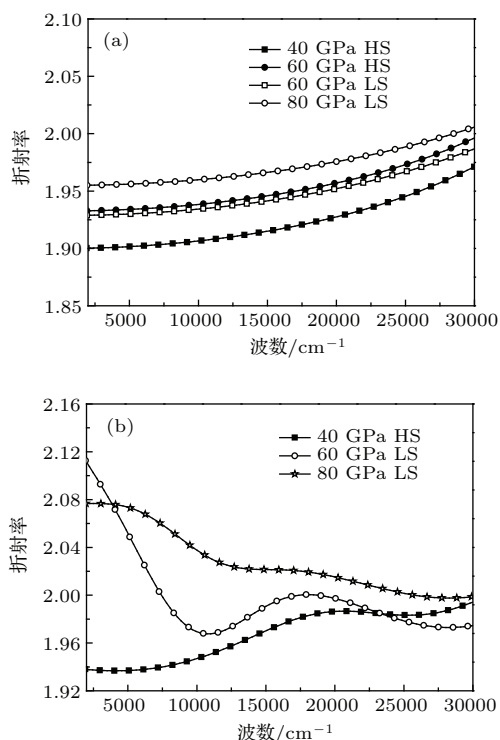


图2 (Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O方镁铁矿的高压折射率 (a) 理想晶体; (b) 含3.125%镁-氧离子双空位晶体
Fig. 2. The high-pressure refractive-index for (Mg_{0.97}, Fe_{0.03}) O ferropicroclase: (a) perfect crystal; (b) defective crystal with 3.125% Mg²⁺ and O²⁻ divacancy.

参考文献

- [1] Lin J F, Speziale S, Mao Z, Marquardt S 2013 *Rev. Geophys.* **51** 244
- [2] Ammann M W, Brodholt J P, Dobson D P 2011 *Earth Planet. Sci. Lett.* **302** 393
- [3] He L 2008 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [何林 2008 博士学位论文(成都: 西南交通大学)]
- [4] He L, Gong Z Z, Jing F Q 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 332
- [5] Anderson D L 2004 *科学通报* **49** 2825
- [6] Goncharov A F, Struzhkin V V, Jacobsen S D 2006 *Science* **312** 1205

- [7] Goncharov A F, Struzhkin V V, Montoya J A, Kharlamova S, Kundargi R, Siebert J, Badro J, Antonangeli D, Ryerson F J, Mao W 2010 *Phys. Earth Planet. Inter.* **180** 148
- [8] Murakami M, Goncharov A F, Hirao N, Masuda R, Mitsui T, Thomas S M, Bina C R 2014 *Nat. Commun.* **5** 5428
- [9] Badro J, Rueff J P, Vanko G, Monaco G, Fiquet G, Guyot F 2004 *Science* **305** 383
- [10] Badro J, Fiquet G, Guyot F, Rueff J P, Struzhkin V V, Vanko G, Monaco G 2003 *Science* **300** 789
- [11] Burns R G 1993 *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory* (2nd ed) (Cambridge: Cambridge University Press) pp146–239
- [12] Sherman D M 1991 *J. Geophys. Res.* **96** 14299
- [13] Keppler H, Kantor I, Dubrovinski L S 2007 *Am. Miner.* **92** 433
- [14] Keppler H, Dubrovinsky L S, Narygina O, Kantor I 2008 *Science* **322** 1529
- [15] Hofmeister A M 2005 *J. Geodyn.* **40** 51
- [16] He L, Tang M J, Zeng M F, Zhou X M, Zhu W J, Liu F S 2013 *Physica B* **410** 137
- [17] He L, Tang M J, Yin J, Zhou X M, Zhu W J, Liu F S, He D W 2012 *Physica B* **407** 694
- [18] He X, He L, Tang M J, Xu M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 026102 (in Chinese) [何旭, 何林, 唐明杰, 徐明 2011 物理学报 **60** 026102]
- [19] Lin J F, Struzhkin V V, Jacobsen S D, Hu M, Chow P, Kung J, Liu H, Mao H K, Hemley R J 2005 *Nature* **436** 377
- [20] Tsuchiya T, Wentzcovitch R M, da Silva C R S, de Gironcoli S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 198501
- [21] Zhang F W, Walker A M, Wright K, Gale J D 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 10445
- [22] Van Orman J A, Fei Y W, Hauri E H, Wang J H 2003 *Geophys. Res. Lett.* **30** 1056
- [23] Karaki B B, Khanduja G 2006 *Am. Mineral.* **91** 511
- [24] He L, Tang M J, Fang Y, Jing F Q 2008 *Europhys. Lett.* **83** 39001
- [25] Zhou X M, Wang X S, Li S N, Li J, Li J B, Jing F Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4965 (in Chinese) [周显明, 汪小松, 李赛男, 李俊, 李加波, 经福谦 2007 物理学报 **56** 4965]
- [26] Li J, Zhou X M, Li J B 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 123107
- [27] Goncharov A F, Haugen B D, Struzhkin V V, Beck P, Jacobsen S D 2008 *Nature* **456** 231
- [28] Van Orman J A, Crispin K L 2010 *Rev. Mineral. & Geochem.* **72** 757
- [29] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [30] Kohn W, Sham L 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [31] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Bengtson A, Persson K, Morgan D 2008 *Earth Planet. Sci. Lett.* **265** 535
- [34] Wu D, Zhao J J, Tian H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 049101 (in Chinese) [吴迪, 赵纪军, 田华 2013 物理学报 **62** 049101]
- [35] Song C L, Yang Z H, Su T, Wang K K, Wang J, Liu Y, Han G R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057101
- [36] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [37] Wu Z Q, Justo J F, Wentzcovitch R M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 228501

Optical properties of $(\text{Mg}_{0.97}, \text{Fe}_{0.03})\text{O}$ ferropericlase under the pressure of the Earth's lower mantle*

Gao Min¹⁾ Shu Wen-Lu¹⁾ Ye Qiang¹⁾ He Lin^{1)†} Zhu Wen-Jun²⁾

1) (*Institute of Solid State Physics, College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China*)

2) (*National Key Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 28 October 2014; revised manuscript received 4 January 2015)

Abstract

The optical-absorption and refractive-index properties of $(\text{Mg}_{0.97}, \text{Fe}_{0.03})\text{O}$ ferropericlase crystals without and with Mg and O ionic divacancy point-defect under the pressure of the Earth's lower mantle are investigated using the first-principles calculations. Optical-absorption data show that the perfect-crystal results are similar to the predictions from the crystal-field theory: the pressure-induced spin transition of iron in ferropericlase causes a large blue-shift in its optical-absorption spectrum, leaving the near-infrared region transparent. However, when there are point defects in ferropericlase, the calculated optical-absorption results are completely inconsistent with predictions from the crystal-field theory, the spin transition causes the enhancement in the optical absorption in the near-infrared region. Refractive-index data of defect crystal indicate that the effects of pressure, wavenumber, and spin-transition on the high-pressure refractive-index of $(\text{Mg}_{0.97}, \text{Fe}_{0.03})\text{O}$ ferropericlase are obvious, but perfect-crystal results show that those effects should be relatively weak. The $\sim 15\%$ – 20% iron-bearing ferropericlase is currently considered as an important mineral in the Earth's lower mantle. Due to similar characteristics of the observed high-pressure optical-absorption spectrum in ferropericlase with different iron content, we suggest that: (1) the above-mentioned calculated results is conducive to the understanding of high-pressure optical properties of lower-mantle ferropericlase and the exploring of the origin of discrepancies in its high-pressure optical-absorption spectrum between experiment and crystal-field theory; (2) the high-pressure optical-absorption spectrum measurements may be a good approach for probing iron spin state.

Keywords: high pressure, first-principles calculations, optical properties, ferropericlase

PACS: 91.60.Gf, 71.15.-m, 91.60.Mk, 91.60.Ed

DOI: [10.7498/aps.64.119101](https://doi.org/10.7498/aps.64.119101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10299040), the Scientific Research Foundation of the Education Department of Sichuan Province, China (Grant No. 13ZA0152), and the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics, China (Grant No. 2010A0201005).

† Corresponding author. E-mail: linhe63@163.com