

InOOH 压致氢键对称化及其弹性性质

康端 巫翔

Pressure-induced hydrogen bond symmetrization of InOOH and its elastic properties

Kang Duan Wu Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 236201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.236201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.236201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米孪晶超硬材料的高压合成

High pressure synthesis of nanotwinned ultrahard materials

物理学报.2017, 66(3): 036201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036201>

$\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$ 固溶体电学、力学和热学性能的理论研究

Theoretical studies of electronic, mechanical and thermal properties of $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$ solid solutions

物理学报.2016, 65(20): 206201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.206201>

钝感高能炸药三氨基三硝基苯高温高压下热力学性质的分子动力学模拟研究

A molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene under high pressure and high temperature

物理学报.2016, 65(6): 066201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066201>

基于第一性原理计算 Rh 含量对 Ir-Rh 合金力学性能的影响

Effect of Rh content on the mechanical properties of Ir-Rh alloy based on the first principle

物理学报.2016, 65(15): 156201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156201>

La^{3+} 存在形式对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃性能的影响

Effect of existence form of La^{3+} on the properties of the Bayan Obo Mine tailing glass ceramics

物理学报.2015, 64(19): 196201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196201>

InOOH压致氢键对称化及其弹性性质*

康端¹⁾ 巫翔^{2)†}

1) (北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

2) (中国地质大学(武汉), 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074)

(2017年7月21日收到; 2017年8月14日收到修改稿)

利用第一性原理研究了InOOH在高压下的氢键对称化行为及其对InOOH弹性等性质的影响. 结果表明约在18 GPa时InOOH中的氢键发生了对称化转变, 导致轴比率 b/c 对压力的斜率由负值变为正值; 压缩弹性常数、非对角弹性常数、体积模量和纵波波速出现异常增加, 如体积模量增加了20%—40%. 高压下InOOH弹性性质呈现出更加明显的各向异性. 常压下InOOH呈现韧性, 且伴随着氢键对称化韧性异常增加. 对畸变金红石型 $MOOH$ ($M = \text{Al, In, Ga, Fe, Cr}$) 化合物在高压下的弹性性质转变与氢键性质转变的耦合规律进行了初探.

关键词: InOOH, 氢键对称化, 弹性性质

PACS: 62.20.-x, 82.30.Rs, 62.20.de, 62.20.dq

DOI: 10.7498/aps.66.236201

1 引言

氢键广泛存在于DNA、水、纳米材料、地球深部含水物质中, 对生命、科技、地球的演化等都具有至关重要的作用, 在生物、物理、材料、地学等领域得到了广泛的研究. 氢键在高压或高温下易发生畸变, 且高压对氢键的影响十分显著. 当压力施加于含有氢键的物质上时, 氢键的变化会使物质表现出一些新的性质, 甚至引起相变的发生. 高压下氢键对称化转变是一种典型的行为, 是指与H原子最邻近的两个O原子之间的势能面从双势阱势能面转变为单势阱势能面的过程, 即H原子从偏离两个O原子中间的位置变为两个O原子正中间的位置. 自从Holzapfel^[1]在理论上预测出氢键对称化之后, 压致氢键对称化行为就在冰、甲酸、 $MOOH$ ($M = \text{In, Al, Ga, Fe, Cr}$) 等^[2-7]物质中得到了广泛的实验和理论研究. 例如, 实验研究结果表明冰VII相会在约62 GPa压力下由于氢键的对称化变为冰X相^[8].

InOOH, δ -AlOOH, β -GaOOH, ϵ -FeOOH, β -CrOOH羟氧化物具有相似构型^[2,4,9-11], 本文统一称之为 $MOOH$ ($M = \text{In, Al, Ga, Fe, Cr}$). $MOOH$ 中O原子的排列具有畸变的金红石型结构, O原子近乎完美地平行于(101)面呈紧密排列, 共边的 MO_6 八面体沿(001)面呈链状分布, 这些链之间通过O原子共角顶相连, 如此便形成了平行于(101)面的八面体层. 大量的实验和理论研究结果表明 $MOOH$ 会在高压下发生氢键对称化, 且氢键的对称化对 $MOOH$ 的性质有重要影响. 实验结果表明 β -GaOOH, InOOH, β -CrOOD及 δ -AlOOH的轴比率对压力的斜率正负性在具有非对称氢键的相和具有对称氢键的相中不同, 表明物质在不同方向上的可压缩性相对大小在氢键非对称相和氢键对称相中有差异^[2,12,13]. 实验和第一性原理计算结果表明氢键对称化使 δ -AlOOH的体积模量、体波速以及纵波波速等参数异常增大^[14,15]. 另外, 实验和理论研究表明 ϵ -FeOOH中的氢键对称化还对Fe的自旋转变有促进作用^[4].

InOOH为带隙为3.6 eV的n型半导体材料, 是

* 国家自然科学基金(批准号: 41473056)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wuxiang@cug.edu.cn

一种能在紫外光下有效分解有机污染物的光催化剂^[16–18],吸引了大量学者对InOOH合成方法进行实验研究^[16,19,20]. 文献^[16]研究结果表明可利用溶剂热合成法加工In(NO₃)₃和乙二胺合成InOOH. 有研究人员曾通过实验和理论计算研究了畸变金红石型InOOH相变为黄铁矿型InOOH的温压条件, 第一性原理的热力学计算结果表明畸变金红石型InOOH在0 K, 15 GPa时会相变为氢键非对称的黄铁矿型InOOH^[3], 但X射线衍射(XRD)测试结果表明常温下畸变金红石型InOOH加压至35 GPa时都未相变为黄铁矿型InOOH^[2], 当加温至1300 K时需在14 GPa的压力下才能转变为黄铁矿型InOOH^[21].

研究InOOH弹性性质在高压下的变化及由高压导致的氢键对称化对InOOH弹性性质的影响, 对探索InOOH在材料领域的应用及预测氢键对称化对其他畸变金红石型MOOH性质的影响具有重要的作用, 但目前关于InOOH在高压下的弹性性质, 及氢键对称化对InOOH弹性性质影响的详细研究鲜有报道. 第一性原理计算是研究晶体结构、力学性质、热学性质的有效方法, 应用越来越广泛^[22–28]. 本文基于第一性原理方法开展了对高压下InOOH的弹性性质、氢键对称化及氢键对称化对弹性性质影响的研究, 计算结果表明氢键对称化的压力约为18 GPa, 得到了InOOH在0–40 GPa范围内的弹性性质, 以及氢键对称化对弹性性质的影响.

2 计算模型和方法

常温常压下InOOH为正交结构, 空间群为 $P2_1nm$. 晶胞参数为 $a = 5.26 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), $b = 4.56 \text{ \AA}$, $c = 3.27 \text{ \AA}$, O—H键长为 $1.08 \text{ \AA}$, O···H键长为 $1.46 \text{ \AA}$, 氢键H—O···H呈非对称构型(图1(a))^[29]. 参照 δ -AlOOH, ϵ -FeOOH等相似物的高压行为, 推测InOOH中的氢键在高压下呈对称构型, 对应的空间群为 $Pnmm$ (图1(b)). 以InOOH单胞为研究对象, 每个单胞中含有2个In原子, 4个O原子和2个H原子. 为了表述方便, 将具有非对称氢键的MOOH晶体标记为A-MOOH, 将具有对称氢键的MOOH晶体标记为S-MOOH.

第一性原理计算采用VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) 软件包完成^[30,31]. 赝势采用

投影缀加平面波(projected augmented wavefunction, PAW)描述. 电子和电子之间的交换关联采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函进行处理^[32]. 平面波的截断能量为850 eV. 布里渊区求和采用 $6 \times 6 \times 10$ 的Monkhorst-Pack型 K 点网格. 更大的平面波截断能和 K 空间采样密度对每个原子总能的影响不超过0.001 eV. 电子自洽的收敛条件为系统总能量变化小于 $1 \times 10^{-7} \text{ eV}$, 结构弛豫的收敛标准为每个离子上的最大作用力小于 $0.001 \text{ eV/\AA}$. 利用应力-应变法, 通过对晶格施加6次应变且允许离子弛豫计算得到弹性常数^[33,34].

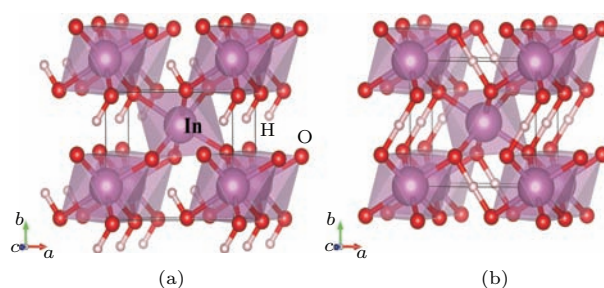


图1 (网刊彩色) (a) 具有非对称氢键的A-InOOH晶体结构, 空间群为 $P2_1nm$; (b) 具有对称氢键的S-InOOH晶体结构, 空间群为 $Pnmm$

Fig. 1. (color online) (a) Crystal structure of A-InOOH with asymmetric hydrogen bond, space group $P2_1nm$; (b) crystal structure of S-InOOH with symmetric hydrogen bond, space group $Pnmm$.

3 计算结果

基于GGA-PBE交换关联泛函计算得到InOOH, 在0 GPa时的晶胞参数为 $a = 5.385 \text{ \AA}$, $b = 4.662 \text{ \AA}$, $c = 3.352 \text{ \AA}$, 与文献^[3]采用GGA-PW91交换关联泛函得到的晶胞参数($a = 5.381 \text{ \AA}$, $b = 4.649 \text{ \AA}$, $c = 3.349 \text{ \AA}$)基本一致, 但稍大于实验得到的晶胞参数($a = 5.26 \text{ \AA}$, $b = 4.56 \text{ \AA}$, $c = 3.27 \text{ \AA}$). 这是GGA泛函会低估晶体的结合能, 因而高估晶体的晶胞参数导致的.

0 GPa时InOOH的O···H键长为 $1.519 \text{ \AA}$, O—H键长为 $1.046 \text{ \AA}$. 随着压力的增加, O···H键缩短, O—H键变长(图2(a)). 18 GPa时O···H键长为 $1.203 \text{ \AA}$, O—H键长为 $1.186 \text{ \AA}$, 两者相差 $0.017 \text{ \AA}$, 氢键O—H···O基本对称. 文献^[3]第一性原理计算结果表明InOOH中的氢键约在25 GPa时对称, 本文计算得到的氢键对称化压

力与文献[3]结果基本一致. a/c 对压力的斜率在0—40 GPa内为正且变化不大(图2(b)). b/c 对压力的斜率在18 GPa之前为负值, 在18 GPa之后为正值(图2(b)), 这表明在18 GPa时InOOH b 轴和 c 轴压缩性的相对大小发生了变化. 实验结果表明InOOH中的 a/c 对压力斜率的正负性在0—35 GPa内没有发生变化, b/c 对压力的斜率约在15 GPa时由负值变为正值. 本文计算结果与实验结果基本一致, 但 b/c 对压力斜率正负性发生变化的压力稍小于XRD实验得到的压力(15 GPa)[2], 这是由于未考虑热效应和核量子效应导致的.

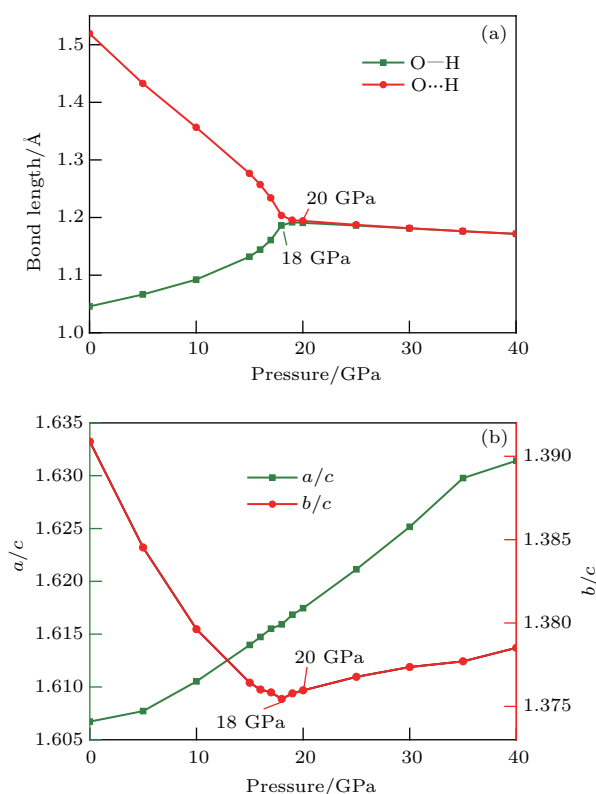


图2 (网刊彩色) (a) InOOH中O—H键和O...H键键长随压力的变化; (b) InOOH轴比率 a/c 和 b/c 随压力的变化

Fig. 2. (color online) (a) Pressure dependence of O—H and O...H bond lengths in InOOH; (b) pressure dependence of axial ratios a/c and b/c in InOOH.

A-InOOH和S-InOOH都属于正交晶系, 有9个独立的弹性常数: 压缩弹性常数 C_{11} , C_{22} , C_{33} , 剪切弹性常数 C_{44} , C_{55} , C_{66} 和非对角弹性常数 C_{12} , C_{13} , C_{23} . 由计算结果可知, InOOH在0—40 GPa内的弹性常数均满足Born稳定性判据[35], 说明0 K时InOOH在0—40 GPa内力学性能稳定.

InOOH的压缩弹性常数和反对角弹性常数在0—40 GPa内都随着压力的增加而增大, 在15 GPa之前对压力的斜率与在20 GPa之后对压力的斜率较为接近, 但在15—20 GPa之间对压力的斜率显著大于15 GPa之前和20 GPa之后的斜率(图3(a)). 这表明压缩弹性常数和反对角弹性常数在15—20 GPa内发生了突变. C_{66} 随着压力的增加而增加, 其对压力的斜率在0—40 GPa内变化不大. C_{55} 在15 GPa之前随着压力的增加稍有增大, 在20 GPa之后随着压力的增加稍有减小, 但在0—40 GPa内的变化幅度不大. C_{44} 在0—40 GPa内基本都随着压力的增加而减小, 且在20 GPa之后的减小速率比在15 GPa之前大. C_{44} 代表晶体抵抗剪切变形的能力, C_{44} 随压力变小表明压力增加时InOOH抵抗剪切变形的能力下降.

根据Voigt-Reuss-Hill近似方法[36]可以计算晶体的体积模量 B 和剪切模量 G , 进而可以算出杨氏模量 E 和泊松比 ν [37]. 压力小于15 GPa或大于20 GPa时, InOOH的体积模量 B 随压力的增加几乎都呈线性增大(图3(b)). 这是由于随着压力的增加, 晶胞体积缩小, 原子间的相互排斥力增大, InOOH更加难以被压缩. 压缩弹性常数和反对角弹性常数在15—20 GPa内的异常增加, 引起了体积模量在15—20 GPa内的突变. 15 GPa前InOOH的剪切模量随着压力的增加而增加, 但20 GPa后剪切模量随着压力的增加而减小. 这表明15 GPa前InOOH随着压力的增加抵抗剪切变形的能力增强, 20 GPa后InOOH随着压力的增加抵抗剪切变形的能力变弱.

根据体积模量 B 和剪切模量 G , 可通过公式 $V_P = \sqrt{(B + 4G/3)/\rho}$ 和 $V_S = \sqrt{G/\rho}$ 计算得到纵波波速 V_P 和横波波速 V_S , 其中 ρ 为密度. InOOH的纵波波速 V_P 随着压力的增加而增加, 且在15—20 GPa之间异常增加; 横波波速 V_S 在15 GPa之前随着压力的增加缓慢减小, 在20 GPa之后随着压力的增加而减小, 且减小的速率显著大于15 GPa之前的速率(图3(c)). 虽然InOOH的剪切模量在15 GPa前随着压力的增加而增加, 但由于剪切模量随压力增加的速率很小, 小于密度随压力的增加速率, 导致 G/ρ 随压力的增加而减小, 因此剪切波速在15 GPa之前随着压力的增加而减小.

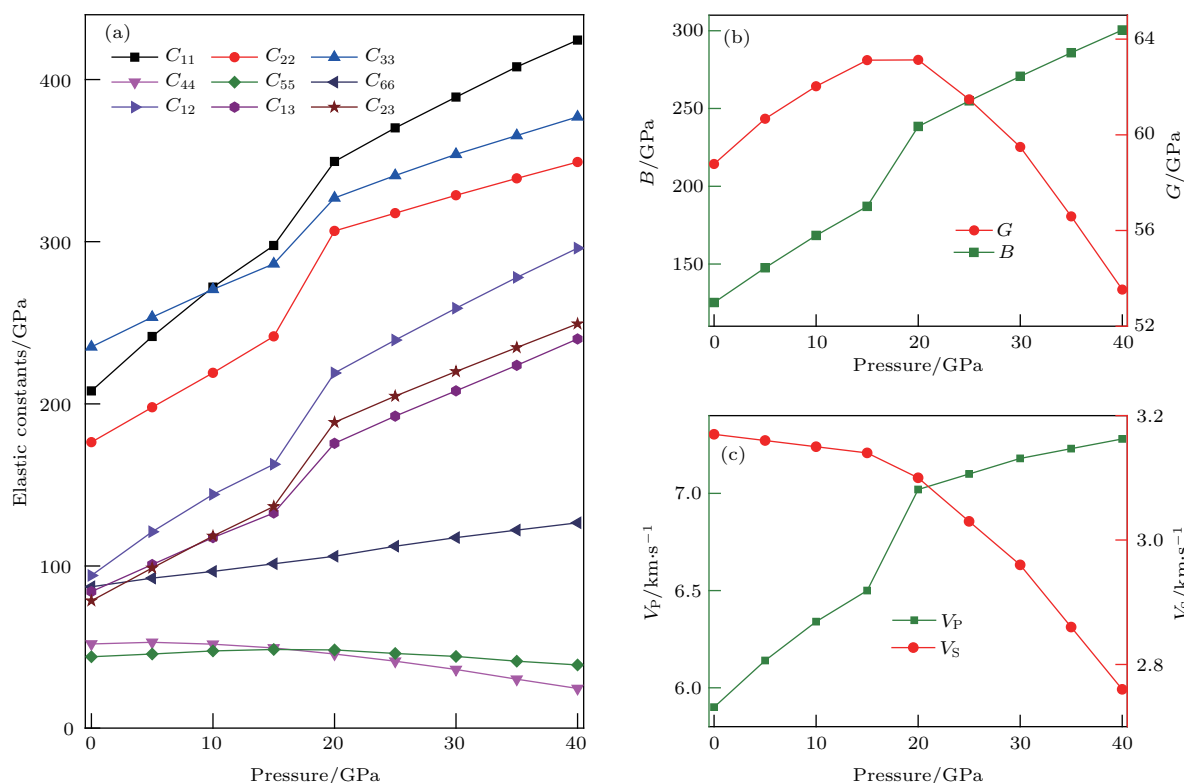


图3 (网刊彩色) InOOH在不同压力下的 (a) 弹性常数, (b) 体积模量 B 和剪切模量 G , (c) 纵波波速 V_p 和横波波速 V_s
 Fig. 3. (color online) Pressure dependence of (a) elastic constants, (b) bulk modulus B and shear modulus G , (c) longitudinal wave velocity V_p and shear wave velocity V_s in InOOH.

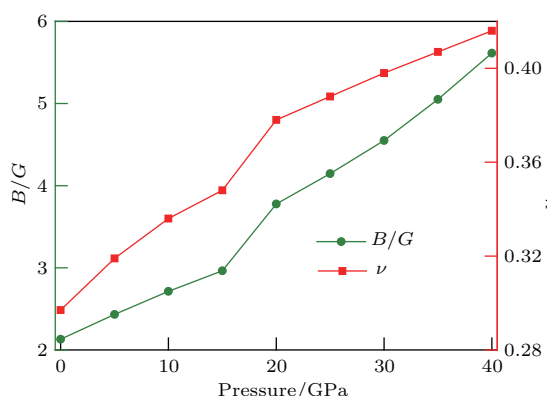


图4 InOOH在不同压力下的 B/G 和泊松比 ν
 Fig. 4. B/G and Poisson ratio ν of InOOH under different pressures.

对于固体物质, 如果其泊松比 ν 大于 0.26, 则表现为韧性; 反之则表现为脆性. 根据 Pugh 准则 [38], $B/G > 1.75$ 时物质表现为韧性; $B/G < 1.75$ 时物质表现为脆性. 由图 4 可见, InOOH 在 0—40 GPa 内的泊松比 ν 大于 0.26, B/G 值大于 1.75, 表明 InOOH 在 0—40 GPa 内都表现为韧性. 随着压力的增加, 泊松比 ν 和 B/G 值增大, InOOH 的韧性增强, 且在 15—20 GPa 内发生了韧性的异常增加.

杨氏模量 E 在 15 GPa 前随着压力的增加而

增加, 在 20 GPa 后随着压力的增加而减小, 但在 0—40 GPa 内变化幅度不大. 杨氏模量 E 在各个方向上的三维表示可以直观地用于分析晶体的弹性各向异性. 对于具有正交结构的晶体, 杨氏模量在任意方向的值可根据如下公式计算 [39]:

$$\frac{1}{E} = S_{11}l_1^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2l_2^2 + S_{22}l_2^4 + (2S_{23} + S_{44})l_2^2l_3^2 + S_{33}l_3^4 + (2S_{13} + S_{55})l_1^2l_3^2, \quad (1)$$

式中 S_{ij} 为弹性柔顺常数, l_1 , l_2 , l_3 为方向余弦. 图 5 为不同压力下 InOOH 在各个方向上的杨氏模量. 对于各向同性晶体, 杨氏模量表面为完美的球形. 在 0 GPa 时, InOOH 的杨氏模量表面不为球形, 有沿着 $[001]$, $[00\bar{1}]$, $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 6 个方向的突起, 这表明 InOOH 呈现各向异性. $[100]$, $[010]$ 和 $[001]$ 方向的杨氏模量在 0—15 GPa 内随着压力的增加而增大, 但在 20—40 GPa 内随着压力的增加而减小, 其中 $[001]$ 方向的杨氏模量随压力的增加变化最小. $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 及 $[1\bar{1}0]$ 方向的杨氏模量在 0—40 GPa 内都随着压力的增加而增大. 由图 5 可见杨氏模量表面偏离球形的程度越来越大, 表明 InOOH 的各向异性程度越来越深.

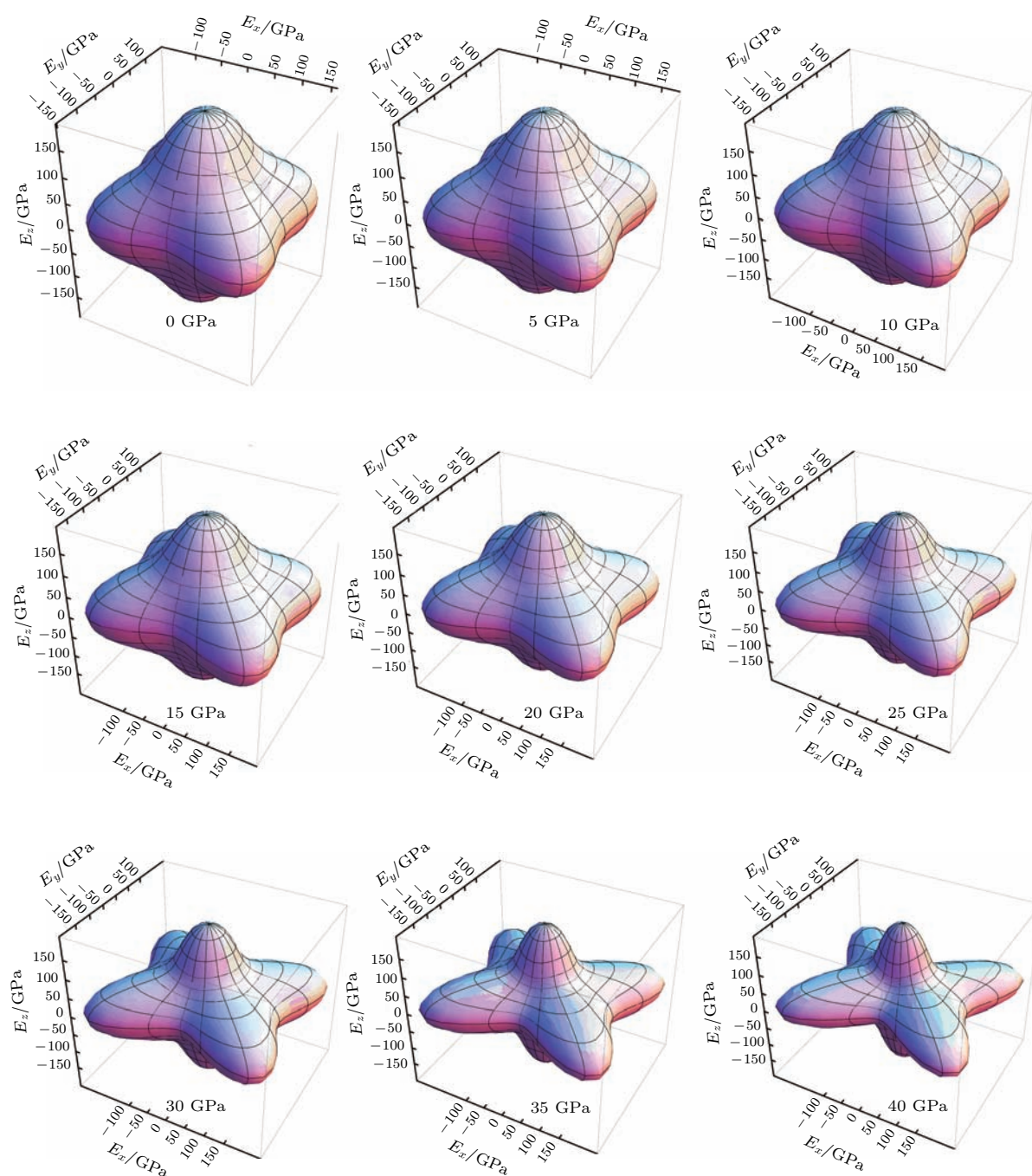


图5 (网刊彩色) InOOH在不同压力下的杨氏模量三维立体图

Fig. 5. (color online) The variation of 3D Young's modulus surface with pressure.

4 讨论

以上计算结果表明InOOH的氢键约在18 GPa时发生了对称化, 且轴比率 b/c 对压力的导数、弹性性质、波速等在15—20 GPa间发生了突变, 两种压力呈现出很好的一致性. 表明InOOH中氢键的对称化导致了15—20 GPa间部分性质的突变.

本文和前人的研究表明, 具有相似晶体结构的InOOH, δ -AlOOH和 β -GaOOH中的氢键对称化均导致 b/c 对压力的导数由负变为正^[2,13], 这说明氢键对称化对MOOH的 b/c 对压力的斜率有重要影响. MOOH中的氢键O—H $\cdots$ O位于 ab 平面内, 且在 b 轴上的投影最大, 因此氢键强度的变化对 b 轴的影响最为显著. 对称氢键的强度比非对称氢键大, 在氢键由非对称构型变为对称构型时 b 轴的可压缩性降低, 从而导致A-MOOH晶体

中 b 轴比 c 轴易压缩,但在S-MOOH晶体中 b 轴比 c 轴难压缩的现象.在A-InOOH中 a 轴本身就难以压缩,表现为 a/c 随着压力的增加而增大(图2(b)),且氢键对称化对 a 轴可压缩性的影响较小,因此氢键对称化发生时 a/c 对压力的斜率变化不大.

本文InOOH和文献[3]中 δ -AlOOH的第一性原理计算结果表明氢键的对称化会导致InOOH和 δ -AlOOH压缩和非对角弹性常数的异常增加,但不会引起剪切弹性常数的异常增加[15].据此可推测MOOH中氢键的对称化对弹性常数的影响都与此类似.由于MOOH中的氢键对称化对 b , a , c 轴的影响依次减小,因此引起的 C_{22} , C_{11} , C_{33} 增加幅度依次减小,这在InOOH及 δ -AlOOH[15]的计算结果中得到了证实. Phase D ($\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$)是一种稳定压力最高的致密含水含镁硅酸盐[40],能稳定至40 GPa.由于Phase D中的氢键平行于 c 轴,因此当Phase D中的氢键发生对称化时, C_{33} 的增加幅度最大[41].由此可知,在含有氢键的物质中,氢键对称化对各个方向上压缩弹性常数的影响取决于氢键在各轴上的投影,投影越大,影响越大.

对15 GPa前A-InOOH的体积模量 B_A 与压力 P 采用线性拟合得到的关系为 B_A (GPa) $\approx 4.126 \times P$ (GPa) + 126 (GPa); 20 GPa后S-InOOH的 B_S 与 P 的关系为 B_S (GPa) $\approx 3.101 \times P$ (GPa) + 177 (GPa).对比可知InOOH的 B_S 随压力的变化速率比 B_A 的小.这与 δ -AlOOH的计算结果一致[5],可推测MOOH的体积模量 B_S 随压力的变化速率都小于 B_A 的变化速率. A-InOOH与S-InOOH体积模量之间的差值为 $B_S - B_A$ (GPa) $\approx -1.025 \times P$ (GPa) + 51 (GPa), 20 GPa之后InOOH只能以S-InOOH的形式存在,因此本文仅讨论20 GPa之前 B_S 与 B_A 的差异. 0 GPa时 B_S 约比 B_A 大51 GPa,约为 B_A 的40%; B_S 与 B_A 之间的差异随着压力的增加而减小, 15 GPa时 B_S 比 B_A 大36 GPa,约为 B_A 的19%.以上数据表明氢键对称化是图3(b)中InOOH的体积模量在15—20 GPa内发生异常增加的原因. XRD实验结果表明当体积模量对压力的一阶导数 B'_0 固定为4时A-InOOH的零压体积模量为159 GPa[2],比S-InOOH的零压体积模量(192 GPa)约小33 GPa,约为A-InOOH零压体积模量的21%.因此由本文的第一性原理计算及XRD实验结果可知, InOOH中氢键的对称化会导致体积模量20%—40%的异常增加.

第一性原理计算结果表明S- δ -AlOOH的零压体积模量为207 GPa,比A- δ -AlOOH的零压体积模量(153 GPa)大54 GPa,增加量约为35%[15].实验结果表明氢键对称化导致 δ -AlOOH的零压体积模量由183 GPa变为226 GPa,约增加23%[42].第一性原理计算结果显示氢键的对称化导致Phase D的零压体积模量由159 GPa变为191 GPa,约增加20%[41]. InOOH, δ -AlOOH和Phase D的研究结果均表明氢键对称化会引起物质体积模量20%—40%的增加,这是由氢键对称化时压缩弹性常数的异常增加导致的.氢键的对称化不会导致剪切模量的异常增加.

实验和第一性原理计算结果均表明InOOH的体积模量小于 δ -AlOOH的体积模量. In^{3+} 的半径(0.81 Å)显著大于 Al^{3+} 的半径(0.50 Å), In^{3+} 与 O^{2-} 之间的相互作用弱于 Al^{3+} 与 O^{2-} 之间的相互作用. In—O键的强度比Al—O键弱, In—O键的键能为(346 ± 30) kJ/mol, Al—O键的键能为(502 ± 11) kJ/mol[43],这是InOOH的体积模量小于 δ -AlOOH的体积模量的原因之一. δ -AlOOH中Al—O键的平均键长为1.954 Å, AlO_6 八面体体积为9.850 Å³[15]; InOOH中In—O键的平均键长为2.230 Å, InO_6 八面体体积为14.622 Å³,比 δ -AlOOH中 AlO_6 的体积大4.772 Å³.每个MOOH单胞中含有2个 MO_6 八面体,因此InOOH和 δ -AlOOH晶体中金属八面体的体积差异为9.544 Å³. δ -AlOOH的晶胞参数为 $a = 4.788$ Å, $b = 4.275$ Å, $c = 2.877$ Å, 体积为58.888 Å³[15]; InOOH的晶胞参数为 $a = 5.385$ Å, $b = 4.662$ Å, $c = 3.352$ Å, 体积为84.151 Å³,比 δ -AlOOH的体积大25.263 Å³,远大于 MO_6 八面体的体积差异(9.544 Å³).这表明与 δ -AlOOH相比, InOOH晶体中未被 MO_6 八面体占据的空隙更大,使得InOOH更容易被压缩,这也是导致InOOH体积模量比 δ -AlOOH小的因素之一.

5 结 论

基于第一性原理研究了畸变金红石型InOOH的氢键在高压下的对称化行为,以及压力和氢键对称化对InOOH弹性性质的影响.计算结果表明InOOH的氢键约在18 GPa处对称,氢键的对称化使 b/c 对压力的斜率由负值变为正值.压

缩弹性常数和非对角弹性常数、体积模量以及纵波波速随着压力的增加而增加, 且伴随着氢键的对称化异常增加, 例如伴随着氢键对称化的发生体积模量发生了20%—40%的异常增加. 剪切模量和杨氏模量在A-InOOH中随压力的增加而增加, 在S-InOOH中随压力的增加而减小. 弹性常数 C_{44} 和横波波速 V_S 在氢键对称化前后的InOOH中都随着压力的增加而减小, 但氢键对称化使其减小速率增大. InOOH在常压时呈现韧性, 随着压力的增加韧性增强, 且伴随着氢键对称化韧性异常增加. 氢键的对称化使[100], [010]和[001]方向的杨氏模量随压力的增加而增大的变化趋势变为随压力的增加而减小. 结合其他畸变金红石型MOOH的研究结果分析可知, MOOH化合物的轴比率、弹性性质、波速等性质随压力变化的规律与InOOH相似.

参考文献

- [1] Holzapfel W B 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 712
- [2] Sano-Furukawa A, Yagi T, Okada T, Gotou H, Kikegawa T 2012 *Phys. Chem. Miner.* **39** 375
- [3] Tsuchiya J, Tsuchiya T, Sano A, Ohtani E 2008 *J. Miner. Petrol. Sci.* **103** 116
- [4] Gleason A E, Quiroga C E, Suzuki A, Pentcheva R, Mao W L 2013 *Earth Planet. Sci. Lett.* **379** 49
- [5] Goncharov A F, Manaa M R, Zaug J M, Gee R H, Friedl L E, Montgomery W B 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 065505
- [6] Lu X Z, Zhang Y, Zhao P, Fang S J 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 71
- [7] Benoit M, Marx D, Parrinello M 1998 *Nature* **392** 258
- [8] Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M, Fujihisa H 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15673
- [9] Suzuki A, Ohtani E, Kamada T 2000 *Phys. Chem. Miner.* **27** 689
- [10] Bolotina N B, Molchanov V N, Dyuzheva T I, Lityagina L M, Bendeliani N A 2008 *Crystallogr. Rep.* **53** 960
- [11] Christensen A N, Hansen P, Lehmann M S 1976 *J. Solid State Chem.* **19** 299
- [12] Kuribayashi T, Sano-Furukawa A, Nagase T 2013 *Phys. Chem. Miner.* **41** 303
- [13] Sano-Furukawa A, Kagi H, Nagai T, Nakano S, Fukura S, Ushijima D, Iizuka R, Ohtani E, Yagi T 2009 *Am. Mineral.* **94** 1255
- [14] Mashino I, Murakami M, Ohtani E 2016 *J. Geophys. Res. Sol. Ea.* **121** 595
- [15] Tsuchiya J, Tsuchiya T 2009 *Phys. Earth. Planet. In.* **174** 122
- [16] Li Z, Xie Z, Zhang Y, Wu L, Wang X, Fu X 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 18348
- [17] Zhao H, Yin W, Zhao M, Song Y, Yang H 2013 *Appl. Catal. B* **130** 178
- [18] Chen X, Lin P Y, Shi X C, Zhang Z L, Xie Z P, Li Z H 2009 *Chin. J. Inorg. Chem.* **25** 1917
- [19] Tao X J, Zhao Y B, Sun L, Zhou S M 2015 *Mater. Chem. Phys.* **149** 275
- [20] Muruganandham M, Lee G J, Wu J J, Levchuk I, Silanpaa M 2013 *Mater. Lett.* **98** 86
- [21] Sano A, Yagi T, Okada T, Gotou H, Ohtani E, Tsuchiya J, Kikegawa T 2008 *J. Miner. Petrol. Sci.* **103** 152
- [22] Wang X F, Ma J J, Jiao Z Y, Zhang X Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 206201 (in Chinese) [王雪飞, 马静婕, 焦照勇, 张现周 2016 物理学报 **65** 206201]
- [23] Wang H Y, Hu Q K, Yang W P, Li X S 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 077101 (in Chinese) [王海燕, 胡前库, 杨文朋, 李旭升 2016 物理学报 **65** 077101]
- [24] Hao J, Zhou G G, Ma Y, Huang W Q, Zhang P, Lu G W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 113101 (in Chinese) [郝娟, 周广刚, 马跃, 黄文奇, 张鹏, 卢贵武 2016 物理学报 **65** 113101]
- [25] Pan X D, Wei Y, Cai H Z, Qi X H, Zheng X, Hu C Y, Zhang X X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 156201 (in Chinese) [潘新东, 魏燕, 蔡宏中, 祁小红, 郑旭, 胡昌义, 张翔翔 2016 物理学报 **65** 156201]
- [26] Yao B D, Hu G Q, Yu Z S, Zhang H F, Shi L Q, Shen H, Wang Y X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 026202 (in Chinese) [姚宝殿, 胡桂青, 于治水, 张慧芬, 施立群, 沈皓, 王月霞 2016 物理学报 **65** 026202]
- [27] Wu R X, Liu D J, Yu Y, Yang T 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 027101 (in Chinese) [吴若熙, 刘代俊, 于洋, 杨涛 2016 物理学报 **65** 027101]
- [28] Huang A, Lu Z P, Zhou M, Zhou X Y, Tao Y Q, Sun P, Zhang J T, Zhang T B 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 016103 (in Chinese) [黄鳌, 卢志鹏, 周梦, 周晓云, 陶应奇, 孙鹏, 张俊涛, 张廷波 2017 物理学报 **66** 016103]
- [29] Lehmann M S, Larsen F K, Poulsen F R, Christensen A N, Rasmussen S E 1970 *Acta. Chem. Scand.* **24** 1662
- [30] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [31] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Page Y L, Saxe P 2002 *Phys. Rev. B* **64** 104104
- [34] Liu L L, Wu X Z, Wang R, Nie X F, He Y L, Zou X 2017 *Crystals* **7** 111
- [35] Wu Z, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [36] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **65** 349
- [37] Wen Y F, Wang L, Liu H L, Song L 2017 *Crystals* **7** 39
- [38] Pugh S F 1954 *The London, Edinburgh, and Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45** 823
- [39] Nye J F 1985 *Clarendon* **45** 391
- [40] Wu X, Wu Y, Lin J F, Liu J, Mao Z, Guo X, Yoshino T, McCammon C, Prakapenka V B, Xiao Y 2016 *J. Geophys. Res. Sol. Ea.* **121** 6411
- [41] Tsuchiya J, Tsuchiya T 2008 *Phys. Earth. Planet. In.* **170** 215
- [42] Tsuchiya J, Tsuchiya T, Tsuneyuki S, Yamanaka T 2002 *Geophys. Res. Lett.* **29** 1909
- [43] Luo Y R 2007 *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (Boca Raton: CRC Press) pp1057, 1080

Pressure-induced hydrogen bond symmetrization of InOOH and its elastic properties*

Kang Duan¹⁾ Wu Xiang^{2)†}

1) (Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

(Received 21 July 2017; revised manuscript received 14 August 2017)

Abstract

Pressure-induced hydrogen bond symmetrization of InOOH as well as its effects on the elastic properties is investigated by first-principles simulation. The results indicate that the hydrogen bond in InOOH symmetrized at about 18 GPa, resulting in the pressure derivative of the b/c axial ratio changing from negative to positive. While the a/c axial ratio increases with the increasing pressure over a range of 0–40 GPa, its pressure derivative does not change significantly across the hydrogen bond symmetrization.

In the text, ‘A-InOOH’ denotes the asymmetric hydrogen bond phase and ‘S-InOOH’ refers to the symmetric hydrogen bond phase. The compressional and off-diagonal elastic constants, bulk modulus B , Poisson’s ratio ν , B/G (G represents shear modulus) and longitudinal wave velocity V_P increase with the increasing pressure in both A-InOOH and S-InOOH. These properties of A-InOOH are significantly smaller than those of S-InOOH, and therefore they increase abnormally during the hydrogen bond symmetrization, such as a 20%–40% increase of the bulk modulus. Shear modulus G and Young’s modulus E increase with the increasing pressure in A-InOOH, but decrease with the increasing pressure in S-InOOH, implying that hydrogen bond symmetrization would change their pressure evolution trends obviously. Shear elastic constant C_{44} and shear wave velocity V_S decrease with the increasing pressure in both A-InOOH and S-InOOH, and more quickly in the latter, indicating that the structure change of hydrogen bond would change their pressure evolution rates. The Young’s moduli along the $[100]$, $[010]$ and $[001]$ directions increase with the increasing pressure in A-InOOH, while decrease with the increasing pressure in S-InOOH, and those along the $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ and $[1\bar{1}0]$ directions always increase with the increasing pressure over a range of 0–40 GPa. The anisotropy and toughness of InOOH increase with the increasing pressure in both A-InOOH and S-InOOH, and the hydrogen bond symmetrization results in abnormal increase. In the materials containing hydrogen bonds, the effects of hydrogen bond symmetrization on different compressional elastic constants depend on the hydrogen bond projection on corresponding axes: the bigger the projection, the more significant the effect is.

InOOH has an obviously smaller bulk modulus than δ -AlOOH. The dominant reason is that the In^{3+} radius (0.81 Å, 1 Å = 0.1 nm) is larger than Al^{3+} radius (0.50 Å), resulting in the weaker interaction between In^{3+} and O^{2-} than that between Al^{3+} and O^{2-} . In addition, InOOH has more vacancies than δ -AlOOH. Combining with previous investigations on other rutile-distorted MOOH ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}$), we can infer that the axial ratios, elastic properties and wave velocities of all MOOH materials have similar pressure evolutions to those of InOOH, and the hydrogen bond symmetrization has similar effects on the properties of MOOH .

Keywords: InOOH, hydrogen bond symmetrization, elastic properties

PACS: 62.20.-x, 82.30.Rs, 62.20.de, 62.20.dq

DOI: 10.7498/aps.66.236201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41473056).

† Corresponding author. E-mail: wuxiang@cug.edu.cn