

菱铁矿  $\text{FeCO}_3$  高压相变与性质的第一性原理研究\*明星<sup>1)2)</sup> 王小兰<sup>1)</sup> 杜菲<sup>2)</sup> 陈岗<sup>2)</sup> 王春忠<sup>2)</sup> 尹建武<sup>1)†</sup>

1) (黄冈师范学院物理与电子信息学院, 黄冈 438000)

2) (吉林大学物理学院/超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2011年5月5日收到; 2011年9月3日收到修改稿)

采用平面波赝势方法对菱铁矿  $\text{FeCO}_3$  高压下的晶体结构, 电子构型和电子结构进行了第一性原理计算研究. 研究过程中考虑了菱铁矿  $\text{FeCO}_3$  真实的反铁磁 (AFM) 自旋有序态, 模拟静水压环境, 从零压逐步加压到 500 GPa. 在 40—50 GPa 压力范围内,  $\text{FeCO}_3$  发生了从高自旋 (HS) AFM 态到低自旋 (LS) 非磁性 (NM) 态的磁性相变, 伴随着晶胞体积坍塌 10.5%.  $\text{FeCO}_3$  在相变前后均是绝缘体, 但是相变后的 LS-NM 态的  $\text{Fe}^{2+}$  离子的 3d 电子局域化程度更强, 能隙随着压力的进一步增大而逐步增大, 离化程度更高, 直到 500 GPa 没有发生金属绝缘体相变.

关键词:  $\text{FeCO}_3$ , 相变, 第一性原理研究, 高压

PACS: 71.20.-b, 71.30.+h, 75.30.Wx, 62.50.-p

## 1 引言

菱铁矿  $\text{FeCO}_3$  是在缺氧环境下形成的含铁矿物质. 由于含铁量达到 48%, 并且不含硫和磷, 因此菱铁矿是一种非常有价值的铁矿石. Wyckoff<sup>[1]</sup>, Cowley<sup>[2]</sup>, 以及 Rao<sup>[3]</sup> 等人报道了  $\text{FeCO}_3$  的详细晶体结构. 菱铁矿  $\text{FeCO}_3$  与方解石  $\text{CaCO}_3$  和菱镁矿  $\text{MgCO}_3$  具有相同的晶体结构, 属于六角 (hexagonal) 晶系, 空间群为  $R\bar{3}C$ , 具有菱方六面体 (rhombohedral) 的形状.  $\text{FeCO}_3$  的每个单胞里面包含两个分子式单位的  $\text{FeCO}_3$ . 如图 1 所示,  $\text{Fe}^{2+}$  离子与 6 个不同的  $\text{CO}_3$  基团的 O 原子配位形成  $\text{FeO}_6$  八面体, 八面体间共顶点相连接. C 原子与最近邻的 3 个 O 原子形成垂直于  $c$  轴的  $\text{CO}_3$  平面结构.  $\text{Fe}^{2+}$  离子形成的 (0001) 面沿  $c$  轴与  $\text{CO}_3$  基团形成的 (0001) 面交替出现.

$\text{FeCO}_3$  是绝缘的化合物, 但是没有文献报道它的带隙值. 通常认为菱铁矿  $\text{FeCO}_3$  像方解石  $\text{CaCO}_3$  一样, 是离子晶体,  $\text{Fe}^{2+}$  离子具有  $3d^64s^0$  的电子构型. 因此  $\text{Fe}^{2+}$  离子可能处于高自旋 (HS,  $S = 2$ ) 或者低自旋 (LS,  $S = 0$ ) 态. 文献报道了  $\text{FeCO}_3$  低温下的反铁磁 (AFM) 性质<sup>[4,5]</sup>, 其尼尔温度约为 38 K. 磁化率<sup>[6,7]</sup> 和中子衍射实验<sup>[8]</sup> 证明所有  $\text{Fe}^{2+}$  离

子的磁矩在同一个  $\text{Fe}^{2+}$  离子形成的 (0001) 面内是铁磁性 (FM) 耦合的.  $\text{FeCO}_3$  的磁各向异性很强,  $\text{Fe}^{2+}$  离子的磁矩与六角晶胞的  $c$  轴共线, 而相邻的平面则沿  $c$  轴 AFM 耦合. 较低的尼尔温度和变磁性 (metamagnetic) 行为<sup>[7]</sup> 说明  $\text{FeCO}_3$  中的自旋交换作用较弱.

尽管有不少文献报道压力作用下方解石  $\text{CaCO}_3$  和菱镁矿  $\text{MgCO}_3$  的压缩行为, 但是报道菱铁矿  $\text{FeCO}_3$  高压下的衍射实验的文献相对较少. Zhang 等<sup>[9]</sup> 报告了压力为 8.9 GPa 以下和 1073 K 下  $\text{FeCO}_3$  的压缩数据. Santillán 和 Williams<sup>[10]</sup> 通过红外光谱和高压 X 射线衍射方法发现室温下菱铁矿的晶体结构在 50 GPa 以下稳定存在. Mattila 等<sup>[11]</sup> 通过 X 射线发射谱 (XES) 研究了室温下  $\text{FeCO}_3$  中  $\text{Fe}^{2+}$  离子的磁性态, 发现  $\text{Fe}^{2+}$  离子低压下处于 HS 态, 在压力约为 50 GPa 时发生了向非磁性 LS 态的相变. Nagai 等<sup>[12]</sup> 采用同步加速 X 射线和金刚石对顶砧 (DAC) 技术研究了  $\text{FeCO}_3$  压力达到 66 GPa 的性质, 发现室温下压力在 47 到 50 GPa 之间  $\text{FeCO}_3$  的体积坍塌了约 6.5%, 说明发生了 HS 到 LS 的自旋态相变. Lavina 等人<sup>[13]</sup> 通过 X 射线单晶衍射研究了压力达到 56 GPa 菱铁矿的晶体结构, 发现在 44 到 45 GPa 之间菱铁矿的体

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11104101, 11004073), 湖北省教育厅优秀中青年人才项目 (批准号: Q20102901), 吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题 (批准号: 2011102) 和黄冈师范学院博士科研启动基金资助的课题.

† E-mail: mingxing06@mails.jlu.edu.cn

积坍塌了 10%,  $\text{Fe}^{2+}$  离子从 HS 态转变成 LS 态, 同时泄压实验发现自旋配对相变存在约 3 GPa 的滞后现象.

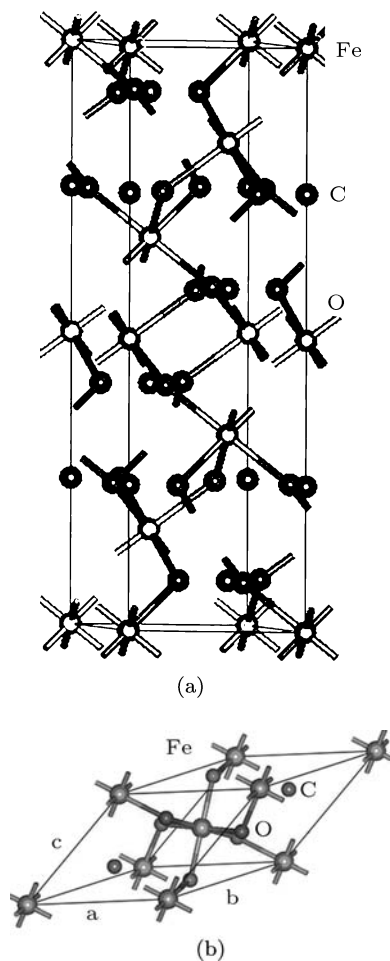


图 1  $\text{FeCO}_3$  的晶体结构 (a) 六角 (hexagonal) 晶胞; (b) 菱方 (rhombohedral) 单胞

纯净的菱铁矿表面在大气环境下迅速氧化, 实验上研究它的许多性质都有困难. 因此理论研究有助于理解菱铁矿的表面反应性, 结构相变, 电子结构等性质. Sherman<sup>[14]</sup> 采用不同的交换函数研究了  $\text{FeCO}_3$  的 O K 边 X 射线吸收和发射谱. Badaut 等<sup>[15]</sup> 采用第一性原理计算研究了常温常压下  $\text{FeCO}_3$  的晶体结构, 弹性, 电子结构和磁性性质. Shi 等<sup>[16]</sup> 采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算研究了  $\text{FeCO}_3$  的电子结构和压力引起的磁性相变, 但是他们报告的结果中 Fe 离子自旋向下的 3d 态完全是空的, 这对应于  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) 和  $\text{CO}_3^{2-}$  的形式价态, 显然这一结果是高度不可能的, 可能是原文作者错误地把费米能级放在了 0 eV 位置. 另外 Shi 等模拟计算的是假想的 FM 态而非实验上观测到的 AFM 态, 计算得到 HS 向 LS 态的

磁性相变压力值为 15 和 28 GPa(采用广义梯度近似-GGA 和  $\text{GGA}+U$ ), 这严重偏离了实验上观测到的相变压力值<sup>[11,12]</sup>.

第一性原理计算方法被广泛用来研究材料的高压相变<sup>[17,18]</sup>, 本文采用基于 DFT 的平面波赝势法 (PWP) 和自旋极化的 GGA, 考虑菱铁矿  $\text{FeCO}_3$  真实的 AFM 自旋有序态, 模拟静水压环境, 对菱铁矿  $\text{FeCO}_3$  高压下的晶体结构, 电子结构和自旋态重新进行比较详细的第一性原理理论研究, 发现  $\text{FeCO}_3$  在 40 到 50 GPa 压力范围内的确发生了高自旋 AFM 态到低自旋非磁性态的磁性相变, 随着压力的逐步增大, 低自旋非磁性态的  $\text{FeCO}_3$  在 500 GPa 压力以下一直保持绝缘性, 并且带隙逐渐增大, 理论计算结果与文献报道的实验结果符合得很好.

## 2 计算方法

计算所使用的程序包是集成在 Accelrys 公司 Materials Studio 5.0 软件平台上的 CASTEP 模块<sup>[19]</sup>. 采用 DFT-PWP 第一性原理计算方法, 使用自旋极化的 GGA 处理交换关联势, 离子实与价电子之间的相互作用用超软赝势来描述. 为了保证计算的可靠性, 经过收敛性测试, 平面波截止能量 ( $E_{\text{cut}}$ ) 设置为 800 eV, 倒易空间的  $k$  点间距为  $0.004 \text{ nm}^{-1}$ , 其他计算精度设定为 “ultra-fine” 对应的默认值, 对 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案来选择  $k$  点网格. 计算时把 Fe 原子的  $3d^6 4s^2$ , C 原子的  $2s^2 2p^2$ , O 原子的  $2s^2 2p^4$  当作价电子处理.

我们首先根据实验数据建立  $\text{FeCO}_3$  的单胞晶体结构模型, 并且按照中子衍射实验<sup>[8]</sup> 确定的磁结构设定单胞里面的两个  $\text{Fe}^{2+}$  离子的自旋相反, 即 AFM 磁结构. 为了检验不同的 GGA 近似对计算结果的影响, 我们分别采用 CASTEP 模块提供的 PW91, WC, PBE 和 PBESOL 处理交换关联势, 优化常温常压下 (平衡态) 的  $\text{FeCO}_3$  的单胞晶体结构, 将计算结果与实验进行比较, 选择最优的近似方法. 然后模拟静水压环境, 逐渐增加压力值到 500 GPa, 根据 BFGS 算法<sup>[20]</sup>, 对  $\text{FeCO}_3$  的晶体结构模型进行几何优化. 模拟过程中, 在不同的压力下对原子内坐标和晶格常数都进行充分优化. 几何优化收敛标准 (每两个自洽循环之间) 分别为: 能量改变  $< 5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ , 最大力  $< 0.01 \text{ eV/\AA}$ , 最大应力  $< 0.02 \text{ GPa}$ , 最大位移  $< 5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ .

表 1 FeCO<sub>3</sub> 平衡态的单体体积  $V$ , 晶格常数  $a$ , 晶胞角度  $\alpha$  和结构内参数  $u$

		$V/\text{\AA}^3$	$a/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$u$
本文	GGA-PW91	97.48	5.764	48.18	0.276
本文	GGA-WC	93.33	5.649	48.69	0.279
本文	GGA-PBE	98.23	5.785	48.08	0.276
本文	GGA-PBESOL	93.18	5.644	48.73	0.279
文献 [16]	GGA	98.40	5.770	48.35	0.274
文献 [16]	GGA+U(4 eV)	99.39	5.782	48.49	0.272
文献 [16]	GGA+U(5 eV)	99.46	5.786	48.46	0.272
文献 [16]	GGA+U(6 eV)	99.24	5.781	48.47	0.272
文献 [15]	GGA	97.446	5.768	48.10	—
实验 [1]	—	97.63	5.795	47.75	0.27
实验 [13]	—	98.14	5.79709	47.73	0.275
实验 [21]	—	97.064	5.798	47.73	—

### 3 结果及讨论

如表 1 所示, 采用不同交换关联函数对 FeCO<sub>3</sub> 进行几何优化, 得到的平衡态的晶胞参数和结构参数与文献报道的理论计算和实验测量的结果符合得很好, 说明本文采用的计算方法和参数设置合理, 计算结果真实可靠. 综合考虑, 最后采用自旋极化的 GGA(PW91) 处理交换关联势.

理论计算的 FeCO<sub>3</sub> 单体体积随压力 ( $P$ - $V$ ) 的变化情况如图 2 所示. 从图中可以看出在 40—50 GPa 压力范围内, 单体体积发生了突然变化, 体积坍塌了 10.5%, 与理论计算 [16] 以及实验 [13] 报道的结果 (10%) 符合得非常好, 说明发生了相变 (从后文分析可知是 HS 到 LS 自旋相变).

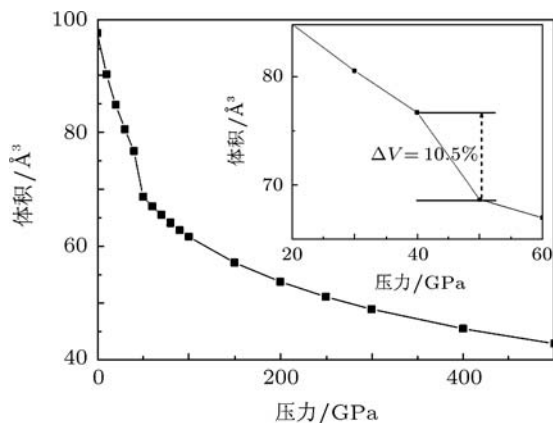


图 2 FeCO<sub>3</sub> 单体体积随压力 ( $P$ - $V$ ) 的变化情况图, 插图显示 40—50 GPa 压力范围内体积坍塌了 10.5%

理论计算的 100 GPa 压力范围内 FeCO<sub>3</sub> 单体晶格常数  $a$ , 晶胞角度  $\alpha$  和结构内参数  $u$  随压力的变化情况如图 3 所示. 从图中可以看出, FeCO<sub>3</sub> 的几何结构参数在 40—50 GPa 压力范围内均发生了

显著变化. 相变前后, 单体晶格常数  $a$  从 5.078 Å 减小到 4.869 Å, 缩减了 4.1%. 晶胞角度  $\alpha$  从 52.68° 增大到 53.20°, 增大了 0.9%. 结构内参数  $u$  从 0.284 增大到 0.293, 增大了 3.2%. 图 4 给出了 FeCO<sub>3</sub> 单体中 Fe—O 和 C—O 键长随压力的变化情况, C—O 键的键长在相变前后从 1.281 Å 减小到 1.279 Å, 仅仅减小 0.13%, 而 Fe—O 键的键长在相变前后从 1.956 Å 减小到 1.866 Å, 减小了 4.6%. 这些结果说明与其他碳酸盐矿物情况一样, FeCO<sub>3</sub> 中的 CO<sub>3</sub> 基团是刚性不可压缩的 [22,23].

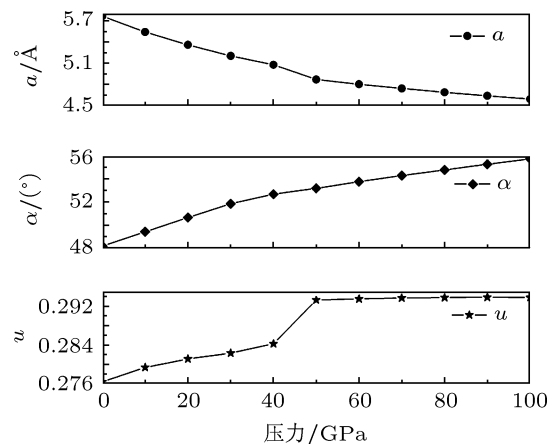


图 3 FeCO<sub>3</sub> 单体晶格常数  $a$ , 晶胞角度  $\alpha$  和结构内参数  $u$  随压力的变化情况图

图 5 给出了 FeCO<sub>3</sub> 单体中 Fe<sup>2+</sup> 离子自旋磁矩随压力的变化情况. 从图中可以看出, FeCO<sub>3</sub> 零压下的自旋磁矩为 3.68  $\mu_B$ , 说明 Fe<sup>2+</sup> 离子处于 HS 态. 在 40—50 GPa 压力范围内, Fe<sup>2+</sup> 离子自旋磁矩坍塌为 0, 对应于 HS 向非磁性 LS 态的自旋态相变. 根据晶体场理论, 在八面体晶体场中, 3d 能级劈裂成能量较低的 3 重简并的  $t_{2g}$  轨道 ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ) 和能量较高的 2 重简并的  $e_g$  轨

道 ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ). 由于晶体场劈裂、Coulomb 关联效应和 Hund 规则交换作用之间的竞争, 八面体晶体场中的  $\text{Fe}^{2+}$  离子 ( $3d^6$ ) 可以表现出 HS 或 LS 自旋构型. 通常晶体场劈裂喜欢 LS 态, 而原子内的交换耦合喜欢 HS 态, 二者的竞争导致自旋态相变. 晶体场劈裂在压力作用下急剧增加. 因此, 当晶体场劈裂能超过 Hund 规则交换能, 就发生 HS 态向 LS 态的自旋渡越. 另外 HS 态的  $\text{Fe}^{2+}$  离子比 LS 态的半径大, 因此发生自旋相变后, 晶体单胞体积明显减小.

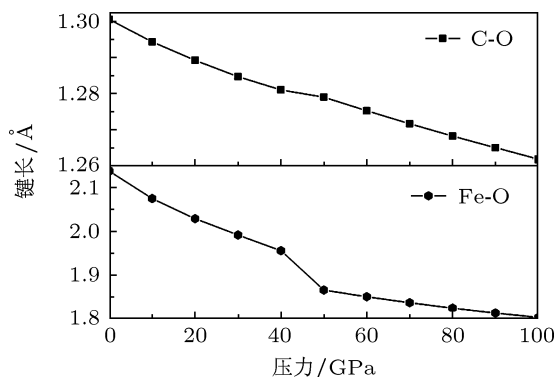


图4  $\text{FeCO}_3$  单胞中 Fe—O 和 C—O 键长随压力的变化情况图

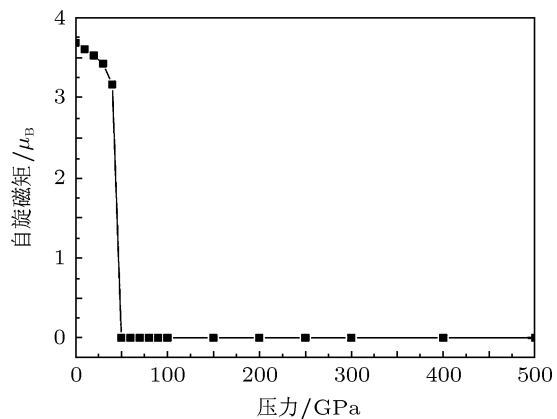


图5  $\text{FeCO}_3$  单胞中  $\text{Fe}^{2+}$  离子自旋磁矩随压力的变化情况

图 6 展示了  $\text{FeCO}_3$  相变前 (40 GPa) 的能带结构, 它的最大特征是自旋向上和向下的两个子带在相同能量的地方是完全相同的, 互相重叠在一起, 这展现了 HS 态  $\text{FeCO}_3$  的 AFM 磁有序所具有的独特特征. 如图 6 左列所示, 相变前 HS 态  $\text{FeCO}_3$  的能带图中存在一个 0.021 eV 的能隙. 为了更清晰的看出这个绝缘能隙, 我们引入刚性剪刀参数 “Scissors”, 该参数是 CASTEP 软件中专门处理绝缘体或半导体的一个经验参数, 只能用于导带与价带完全分开的体系, 将导带刚性上移使得理论能隙与实际能隙相符, 该参数对于金属体系是无效的 [24].

如图 6 右列所示, 引入 Scissors = 2 eV 以后, HS 态  $\text{FeCO}_3$  的导带向能量更高的区域发生了刚性漂移, 能带结构显示了明显的绝缘体特征. 图 7 给出了  $\text{FeCO}_3$  相变后 (50 GPa) 的能带结构, 它的最大特征也是自旋向上和向下的两个子带在相同能量的地方是完全相同的, 互相重叠在一起, 但是此时  $\text{Fe}^{2+}$  离子 ( $3d^6$ ) 的电子都完全配对, 展现了 LS 态  $\text{FeCO}_3$  的非磁特征, 能隙值为 0.972 eV. 能带结构说明  $\text{FeCO}_3$  相变前后均为绝缘体, 这与实验结果一致 [13,21]. 另外, 从  $\text{FeCO}_3$  相变前后的能带结构图中可以看出在发生自旋态相变后, 费米面附近的  $\text{Fe}^{2+}$  离子 ( $3d^6$ ) 的能带变窄, 说明  $\text{Fe}^{2+}$  离子的 3d 电子局域化程度更强, 这也是导致晶胞体积坍塌的另外一个原因. 如图 8 所示, 随着压力的进一步增大, LS 非磁性态  $\text{FeCO}_3$  的能隙逐步增大, 当压力达到 500 GPa 时, 能隙值增大到 1.455 eV. 对于离子性材料来说, 能隙值通常是离化程度的量度 [25]. 本文计算结果说明, 随着压力的增大, LS 非磁性态  $\text{FeCO}_3$  并没有转变成共价或金属系统, 相反变成了离化程度更高的体系. 要想使其发生绝缘体向金属的转变, 需要更高的压力.

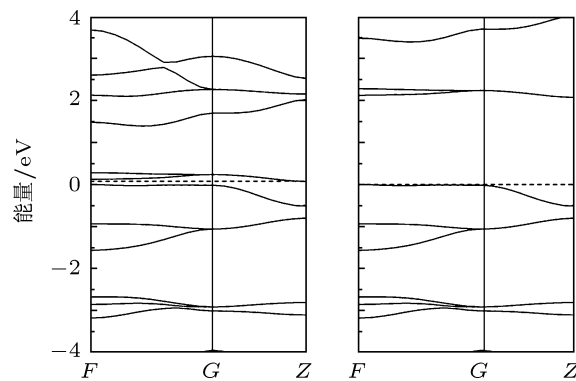


图6  $\text{FeCO}_3$  相变前 (40 GPa) 的能带结构, 0 eV 处水平虚线相对应的是 Fermi 能级

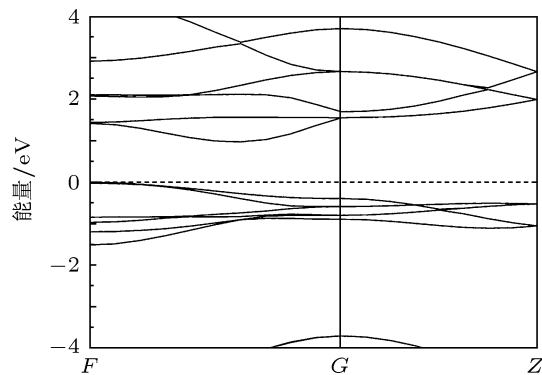
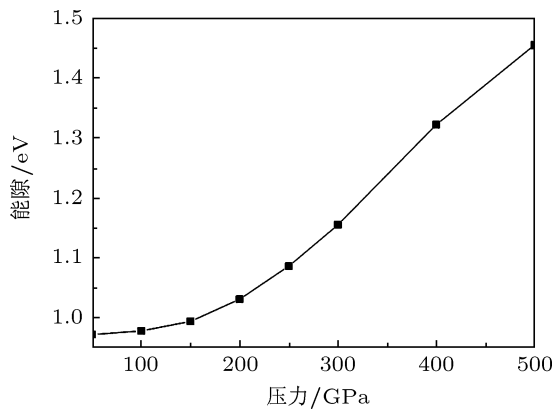


图7  $\text{FeCO}_3$  相变后 (50 GPa) 的能带结构, 0 eV 处水平虚线相对应的是 Fermi 能级

图 8 LS NM 态  $\text{FeCO}_3$  的能隙随压力变化情况图

## 4 结论

本文采用基于 DFT 的第一性原理 PWP 方法, 通过自旋极化的 GGA 电子结构计算对菱铁矿  $\text{FeCO}_3$  进行了研究. 计算结果表明在 40—50 GPa 压力范围内,  $\text{FeCO}_3$  发生了从 HS AFM 态到 LS NM 态的电子相变, 伴随着晶胞体积坍塌 10.5%.  $\text{FeCO}_3$  在相变前后均是绝缘体, 但是相变后的低自旋非磁性态的  $\text{Fe}^{2+}$  离子的 3d 电子局域化程度更强. 随着压力的进一步增大, LS NM 态  $\text{FeCO}_3$  的能隙逐步增大, 没有转变成共价或金属系统, 相反变成了离化程度更高的体系.

- [1] Wyckoff W G 1948 *Crystal Structure* (New York: Interscience)
- [2] Cowley E R 1969 *Can. J. Phys.* **47** 381
- [3] Rao K R, S F Trevino, K W Logan 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 4645
- [4] Becquerel J, Handel J van den 1939 *J. Phys. Radium* **10** 10
- [5] Zhou Y Y, Yin C H 1993 *Phys. Rev. B* **47** 5451
- [6] Bizette H 1951 *J. Phys. Radium* **12** 161
- [7] Jacobs I 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 1106
- [8] Alikhanov R A 1959 *Sov Phys. JETP* **9** 1204
- [9] Zhang J, Martinez I, Guyot F, Reeder R 1998 *Am. Mineral.* **83** 280
- [10] Santillán J, Williams Q 2004 *Phys. Earth Planet. Inter.* **143-144** 291
- [11] Mattila A, Pylkkanen T, Rueff J P, Huotari S, Vanko G, Hanfland M, Lehtinen M, Hamalainen K 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 386206
- [12] Nagai T, Ishido T, Seto Y, Hamane D N, Sata N, Fujino K 2010 *Journal of Physics: Conference Series* **215** 012002
- [13] Lavina B, Dera P, Downs R T, Yang W, Sinogeikin S, Meng Y, Shen G, Schiferl D 2010 *Phys. Rev. B* **82** 064110
- [14] Sherman D M 2009 *Am. Mineral.* **94** 166
- [15] Badaut V, Zeller P, Dorado B, Schlegel M L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205121
- [16] Shi H, Luo W, Johansson B, Ahuja R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155119
- [17] Lu Z P, Zhu W J, Lu T C, Liu S J, Cui X L, Chen X R 2010 *Acta Phys Sin.* **59** 4303 (in Chinese) [卢志鹏, 祝文军, 卢铁城, 刘绍军, 崔新林, 陈向荣 2010 物理学报 **59** 4303]
- [18] Yuan P F, Zhu W J, Xu J A, Liu S J, Jing F Q 2010 *Acta Phys Sin.* **59** 8755 (in Chinese) [原鹏飞, 祝文军, 徐济安, 刘绍军, 经福谦 2010 物理学报 **59** 8755]
- [19] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [20] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 133
- [21] Effenberger H, Mereiter K, Zemann J 1981 *Z. Kristallogr.* **156** 233
- [22] Ross N L, Reeder R J 1992 *Am. Mineral.* **77** 412
- [23] Ross N L 1994 *Am. Mineral.* **82** 682
- [24] Sun Y, Ming X, Sun Z H, Xiang P, Lan M, Chen G 2009 *Acta Phys Sin.* **58** 5653 (in Chinese) [孙源, 明星, 孟醒, 孙正昊, 向鹏, 兰民, 陈岗 2009 物理学报 **58** 5653]
- [25] Lazicki A, Maddox B, Evans W J, Yoo C S, McMahan A K, Pickett W E, Scalettar R T, Hu M Y, Chow P 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 165503

# Phase transition and properties of siderite $\text{FeCO}_3$ under high pressure: an *ab initio* study\*

Ming Xing<sup>1)2)</sup> Wang Xiao-Lan<sup>1)</sup> Du Fei<sup>2)</sup> Chen Gang<sup>2)</sup>  
Wang Chun-Zhong<sup>2)</sup> Yin Jian-Wu<sup>1)†</sup>

1) (College of Physical Science and Technology, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China)

2) (College of Physics/State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 5 May 2011; revised manuscript received 3 September 2011)

## Abstract

The crystal structure, electronic configuration and electronic structure of siderite  $\text{FeCO}_3$  are studied by first-principles calculations through the plane wave pseudo-potential method. The real antiferromagnetic (AFM) spin ordering state is considered. The pressure increases up to 500 GPa under hydrostatic pressure condition.  $\text{FeCO}_3$  transforms from high spin (HS) AFM state to low spin (LS) nonmagnetic (NM) state in a pressure range between 40 and 50 GPa, accompanied with a volume collapse of 10.5%. Siderite  $\text{FeCO}_3$  is insulating before and after the phase transition, but the 3d electrons of  $\text{Fe}^{2+}$  ions for the LS-NM state are more localized, The band gap increases with pressure increasing, and the LS-NM state moves into a more strong ionic state and no metal-insulator transition (MIT) occurs.

**Keywords:**  $\text{FeCO}_3$ , phase transition, *ab initio* study, high pressure

**PACS:** 71.20.-b, 71.30.+h, 75.30.Wx, 62.50.-p

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104101, 11004073), the Scientific and Technologic Research programs of Hubei Provincial Department of Education (Grant No.Q20102901), the Open the Project of State Key Laboratory of Superhard Materials (Jilin University) (Grant No. 201102), and the Doctoral Scientific Research Start-up Fund of Huanggang Normal University.

† E-mail: mingxing06@mails.jlu.edu.cn