

# 钙钛矿结构 $MgSiO_3$ 的分子动力学研究

## ——体系大小对弹性性质与状态方程的影响

张文轩, 周会群, 王汝成, 王迪, 尹坤

(南京大学地球科学系, 江苏南京 210093)

**摘要:** 本文利用分子动力学模拟方法, 研究了 300~3 000 K、0.1~100 GPa 条件下  $MgSiO_3$  钙钛矿大小两个体系的平衡状况和热力学性质, 并将大小两个体系的模拟结果与高温高压实验结果进行比较, 验证体系大小对哪些物理性质有影响以及影响有多大, 为后续工作选择合适的模拟体系进行模拟研究工作提供参考。研究发现, 无论在模拟的平衡过程中还是利用模拟数据对状态方程参数的拟合中, 大体系的拟合结果都比小体系的计算结果接近高温高压实验结果。大体系的各项模拟结果与高温高压实验结果相比, 相差均在 1% 左右。因此, 在计算条件允许的情况下, 尽量模拟较大的体系有助于得到更精确的分子动力学研究结果。

**关键词:** 分子动力学模拟; 体系; 状态方程; 热膨胀系数; 体积压缩比

中图分类号: P578.4<sup>+</sup>91 J0242

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)01-0049-08

## Molecular dynamic simulation of $MgSiO_3$ perovskite: the effects of sizes on elasticity properties and equations of state

ZHANG Wen-xuan, ZHOU Hui-qun, WANG Ru-cheng, WANG Di and YIN Kun

(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, 210093, China)

**Abstract:** Molecular dynamic simulation, a kind of theoretical method that supplements high temperature and high pressure researches, was performed on  $MgSiO_3$  perovskite. The size effects on the properties of the systems, especially some parameters affected greatly by the system sizes, have been seldom discussed before. Two different sizes of cubes were simulated and, especially, the differences of thermal expansivity, compressibility and equations of state were compared. One  $8 \times 8 \times 8$  cells cube and one  $4 \times 4 \times 4$  cells cube were simulated from 300 K to 3 000 K and 0.1 GPa to 100 GPa in this study. The result shows that the equilibrium of temperature and energy not only coincides well with the experiment data but also agrees well with other thermal parameters and equations of state. Thermal expansivity of the two sizes in comparison with diamond anvil experiments indicates that the bigger cube coincides with Funamori *et al.*'s result. The diversities of the bigger cube are less than 1% from the results of high pressure and high temperature experiments. Consequently, simulating a system as big as possible can help to get a relatively reasonable molecular dynamic simulation result.

**Key words:** molecular dynamic simulation; system; equation of state; thermal parameters; volume compressibility

高温高压下硅酸盐熔体的性质对研究地球深部具有非常重要的意义。高温高压实验以及同步辐射

加速器 X 射线分析是研究地球深部高温高压环境下物质性质的重要手段, 而根据其实验数据反演势能

收稿日期: 2006-03-13; 修订日期: 2006-08-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(0206131164)

作者简介: 张文轩(1981-), 女, 硕士, 矿物学专业, E-mail: wenzuan-zhang@msn.com

参数,进行分子动力学(MD)模拟(Allen and Tidesley, 1987),再利用宏观物理性质与微观状态之间的统计力学关系计算各种热力学性质的方法,越来越广泛的被使用(Matsui, 1988; Belonoshko and Dubrovinsky, 1996; Zhang *et al.*, 2004)。计算机模拟作为一种对实验结果和理论模型的有利验证和预测方法,在下地幔高温高压矿物研究中发挥“桥梁”作用(龚自正等, 2005)。

分子动力学方法是根据统计力学原理通过计算统计平均的方法得到体系的性质,按照 Avogadro 定律,体系越大其统计平均结果越能反映体系的真实情况。但由于计算机计算能力的限制,对计算体系中的原子个数必须加以限制。各种不同的计算代码中往往通过各种周期性边界条件约束体系来保证计算物质体性质的可靠性。随着计算机性能的飞速发展和并行计算技术在科学研究上的应用,计算能力的限制已经逐渐被打破。因此,对更大体系的物理化学性质的讨论成为现实。早期研究结果,如 Matsui(1988, 1996), Belonoshko 等(1996), Oganov 等(2000)对 MgO-SiO<sub>2</sub> 体系的研究基本上都是基于 3×3×3(27 个晶胞)或 4×4×4(64 个晶胞)的体系,原子个数在 500~1 000 的范围。模拟结果与实验结果相比存在一定差异。

近年来,实验和理论结果都普遍认同 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿在下地幔的温压条件下广泛存在。Murakami 等(2004)提出下地幔 D'层转换带的 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿结构在 125 GPa 压力和 2 500 K 温度以上有进一步向一个新相 post-perovskite(PPv)转变的趋势。Oganov 和 Ono(2004), Tsuchiya 等(2004), Iitaka 等(2004),以及 Shim 等(2004)所做的一系列实验和理论结果也证实了这一结果。MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿到 PPv 的转变的理论工作主要是利用 Ab initio 量子力学方法,该方法可以在温度为零度的前提下准确计算矿物晶体的各种几何性质和物理性质以及不同相之间的转变压力。而在有限温度或高温状态下的性质则需要引入原子在平衡位置附近做简谐振动的假设,在计算声子频谱的基础上利用热力学公式将各项性质延展到高温状态。简谐振动的假设显然会带来一定的误差,因此,分子动力学模拟的方法在这些领域仍然有广泛的应用。目前 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿的温压相变图也只能确定一个范围,还没有学者对 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿的温度-压力相变图进行过分子动力学的模拟研究。相变模拟需要较大体系以获得更准确的相变

温度和相变压力,对计算机计算能力的要求也更高,而目前对 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿体系理论模拟研究结果选取体系一般为 27 或 64 个晶胞。这样的体系是否能够反映相变真实情况?究竟体系的大小对于计算固体的物理性质有没有影响?如果有影响,影响有多大?前人的研究对体系大小与体系性质的影响并没有系统的探讨和明确的结论。

本文以 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿(MgSiO<sub>3</sub>-pv)为对象,讨论高温高压条件下的状态方程和其他弹性性质,并且研究了体系大小对体系性质的影响。本文对 8×8×8(512 个晶胞,10 240 个原子,以下称为大体系)和 4×4×4(64 个晶胞,1 280 个原子,以下称为小体系)两个体系进行了模拟,并与前人的计算结果和高温高压实验结果进行了比较。对比内容为由两个体系的模拟结果计算得到的晶胞参数、体积压缩比、热膨胀系数、体积模量等以及状态方程参数,验证体系大小对哪些物理性质有影响以及影响有多大,以便为后续工作选择合适的模拟体系大小进行模拟研究工作提供参考。

## 1 模拟方法

### 1.1 分子动力学方法

关于分子动力学方法的具体描述在许多文献、专著中都有介绍(Allen and Tidesley, 1987; Belonoshko and Saxena, 1991)。本文模拟选择用 Matsui(1988)的势能方程,这一势能方程在地球深部硅酸盐体系的研究中广泛被使用。Matsui 势能:

$$U(r_{ij}) = q_i q_j r_{ij}^{-1} - C_i C_j r_{ij}^{-6} + f(B_i + B_j) \times \exp\left(\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j}\right) \quad (1)$$

势能主要包括 3 项,依次是库仑势、范德华相互作用和吉尔伯特排斥势,公式中  $r_{ij}$  是粒子之间的距离,  $f$  是常数,值为 4.184 kJÅ<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>,  $q_i$ 、 $A_i$ 、 $B_i$  和  $C_i$  分别是第  $i$  个粒子的净电荷、排斥半径、软势能参数和范德华系数,利用 GULP 计算模拟参数,参数值具体见表 1。

表 1 模拟中的势能参数

Table 1 Potential parameters used in molecular dynamic simulation

|    | $q_i$    | $A_i/\text{Å}$ | $B_i/\text{Å}$ | $C_i/\text{Å}^3 \cdot \text{kJ}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ |
|----|----------|----------------|----------------|--|
| Mg | 1.910 4  | 1.940          | 0.152 9        | 0  |
| Si | 2.904 3  | 1.942          | 0.149 0        | 0  |
| O  | -1.604 9 | 1.003          | 0.133 7        | 3.71   |

模拟计算是采用 Moldy 分子动力学模拟程序 (Refson 2000) 进行的。它用 Beeman 算法积分粒子运动方程, 采用 Ewald 方法计算库仑力。小体系中含 1 280 个粒子, 其中包括 768 个 O<sup>2-</sup>、256 个 Mg<sup>2+</sup>、256 个 Si<sup>4+</sup>; 大体系中含 10 240 个粒子, 其中包括 6 144 个 O<sup>2-</sup>、2 048 个 Mg<sup>2+</sup>、2 048 个 Si<sup>4+</sup>。模拟的时间步长均为 0.001 ps, 小体系每个模拟运行 10 000 时间步, 大体系每个模拟运行 5 000~8 000 时间步不等。模拟总时间为 10 ps。模拟在 NpT 系综中进行, 温度与应力的变化范围分别为 300~3 000 K 和 0.1~100 GPa。在每一个温度点开始模拟时都预先进行热平衡, 然后逐步升高应力。晶胞本身不仅允许有体积变化, 也允许有形态变化。

### 1.2 状态方程

MgSiO<sub>3</sub> 低温状态方程的描述主要根据三阶 Birch-Murnaghan 方程的形式拟合。三阶 Birch-Murnaghan 方程的形式如下:

$$P = \frac{3}{2} K_{T,0} \left[ \left( \frac{V_{T,0}}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - \left( \frac{V_{T,0}}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left[ 1 + \frac{3}{4} (K'_{T,0} - 4) \left[ \left( \frac{V_{T,0}}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right] \quad (2)$$

其中,  $K_{T,0}$  为体积模量,  $K'_{T,0}$  为体积模量对压力的一阶导数, 根据 Fiquet 等 (1998) 据实验结果拟合的等温状态方程中  $K'_{T,0}$  为常数 4,  $V_{T,0}$  为单位体积,  $P$ 、 $V$  为模拟所得数据。这几个都是状态方程中待定的重要参量, 也是对比状态方程拟合结果的重要依据。通常情况下, 拟合三阶 Birch-Murnaghan 方程高温部分时, 需要对方程的形式进行一些修正。最常见的方法是利用 Saxena 和 Zhang (1990)、Martinez 等 (1997) 提出的处理方法, 主要对 (2) 式进行了一些修正:

$$K_{T,0} = K_{300,0} + \left( \frac{\partial K_{T,0}}{\partial T} \right)_p (T - 300) \quad (3)$$

其中,  $K_{300,0}$  是常温常压下的体积模量, 认为  $\left( \frac{\partial K_{T,0}}{\partial T} \right)_p$  在整个温度范围内近似恒定。

$$V_{T,0} = V_{300,0} \exp \int_{300}^T \alpha_{T,0} dT \quad (4)$$

其中,  $V_{300,0}$  是常温常压下的单位体积,  $\alpha_{300,0}$  为常温常压下的热膨胀系数, 形式一般如下述提到的 (5) 式或 (6) 式。

## 2 结果与讨论

### 2.1 体系结构的平衡情况

分子动力学研究中, 体系结构的平衡情况最直

观反映体系稳定情况, 对后面进行统计平均工作至关重要。通过比较 300K、0.1 GPa (即常温常压条件) 下两个体系总能量的平衡情况可以看出, 大体系总能量的稳定性比小体系要好, 能量涨落也明显小于小体系 (图 1), 这更有利于统计平均的精确性。

对比温度平衡情况 (图 2), 与能量平衡情况结果相同, 大体系也更有利于体系达到所设定的平衡温

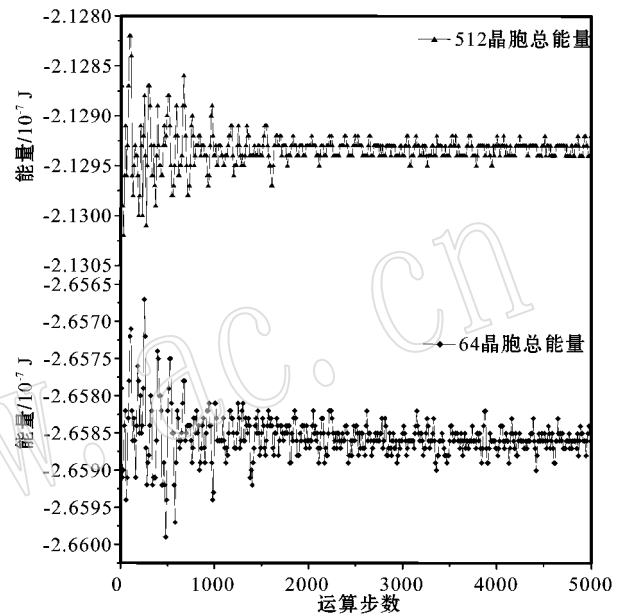


图 1 体系总能量平衡情况对比

Fig. 1 Total energy equilibrium of the two sizes of cubes

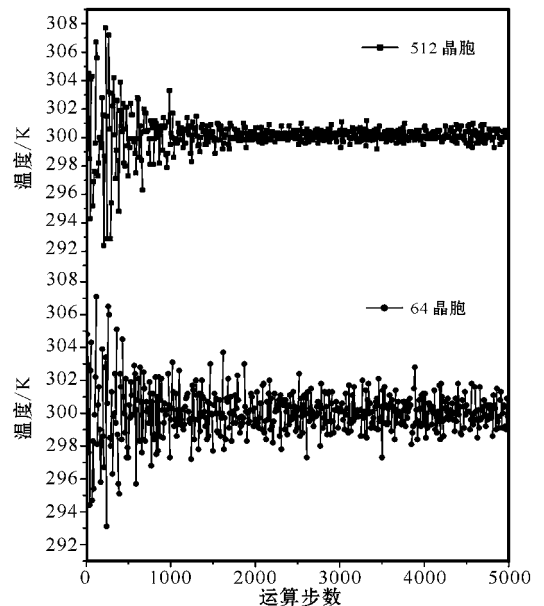


图 2 温度平衡情况

Fig. 2 Temperature equilibrium of two sizes of cubes

度。稳定的体系状态是进行下一步分析研究的基础,图 1、图 2 清楚说明了本文的研究体系是出于稳定平衡状态的,而且大体系的平衡状态比小体系更好,可以进行下一步分析。

## 2.2 晶胞参数结果分析

无论是利用实验数据拟合状态方程还是利用计算结果拟合状态方程,首先都要评估晶胞参数的变化情况,进而得到体积,根据体积与压力、温度之间

的关系计算所利用模型的状态方程中的待定系数值。因此首先研究了两个体系的晶胞参数情况。

对比大体系和小体系的晶胞参数  $a$  值平衡过程(图 3)可以发现,在任何温度压力条件下,大体系的平衡情况都比小体系要好。尤其是 3 000 步以后的数值,大体系在平衡位置附近的振动幅度更小。从统计平均角度来讲,更有利于统计平均结果的计算,而分子动力学的基础就是建立在可靠的统计平均值

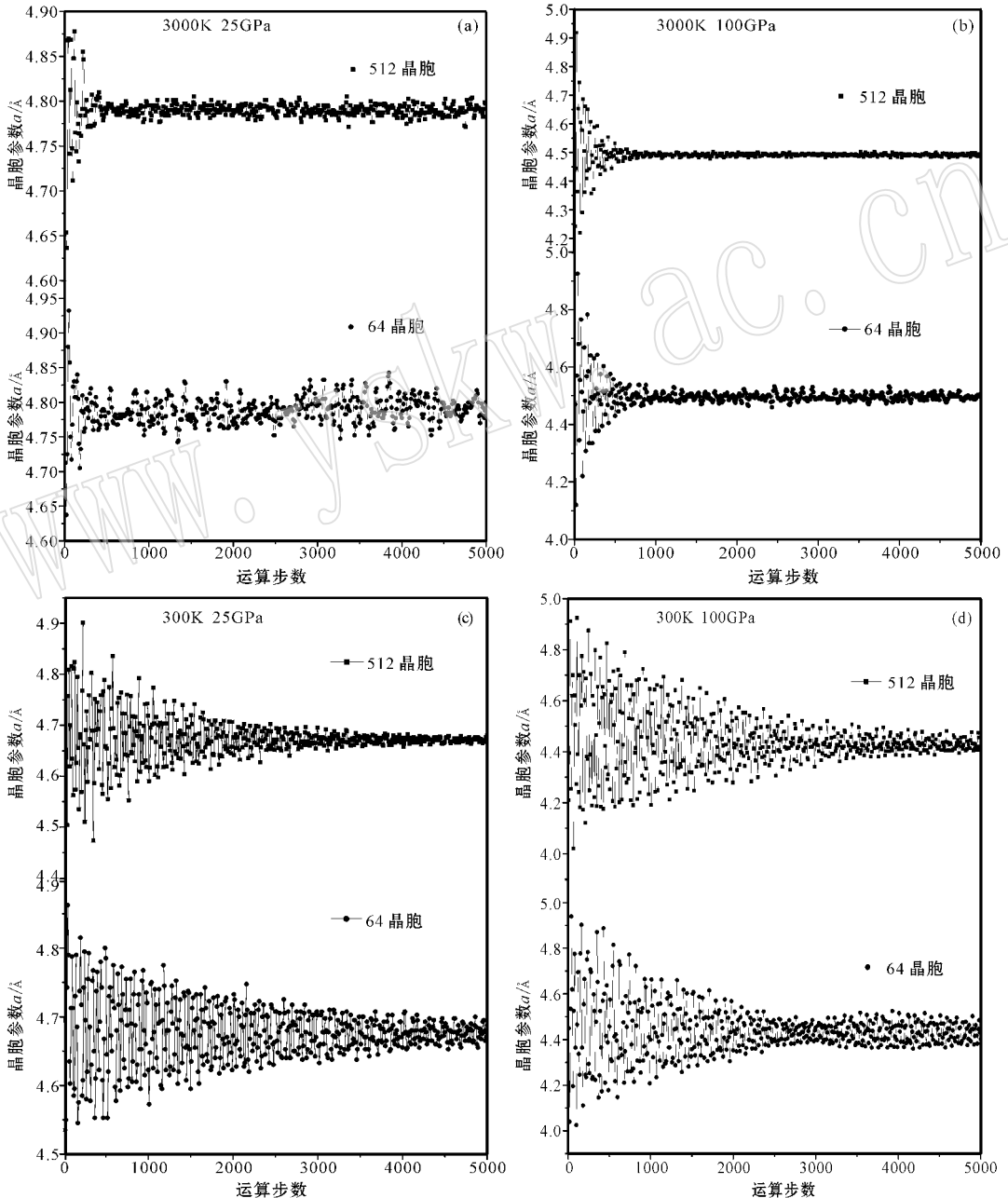


图 3  $\text{MgSiO}_3\text{-pv}$  在不同温度、压力条件下晶胞参数  $a$  的平衡情况

Fig. 3 Equilibrium of cell parameter of  $a$  of  $\text{MgSiO}_3\text{-pv}$  in different temperatures and pressures

基础上的。Belonoshiko 等(1996)在模拟  $\text{MgSiO}_3$ -pv 体系中设定运算步数为 4 000 步至 6 000 步,运算步数相对较少。这就更加需要体系处于较稳定的状态,能量、温度涨落较小的环境下拟合的状态方程才可能更接近实验结果和体系的真实情况。

因研究对象为正交晶系,所以还对晶体结构中  $c$

值的平衡情况做了评估,结果如图 4 所示。从图 4 看出,对晶体结构的分子动力学计算结果来说,无论对键长还是键角的计算情况,大体系都更有利于体系在平衡位置附近做小幅度振动,有利于体系平衡。大体系对后面统计平均计算其他重要性质时影响更小。

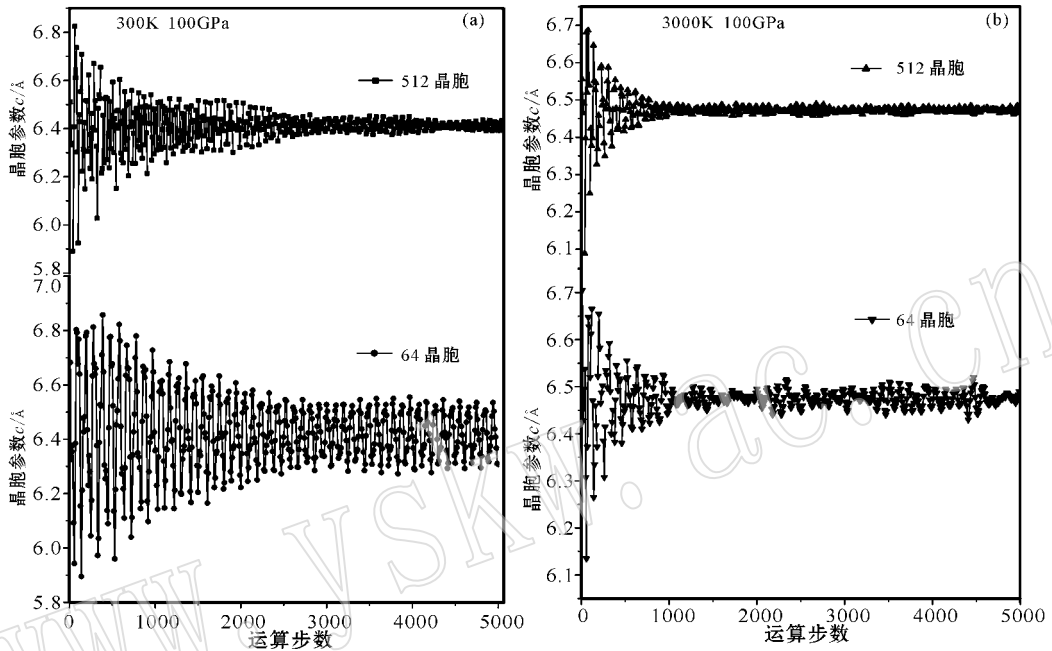


图 4  $\text{MgSiO}_3$ -pv 在不同温压条件下晶胞参数  $c$  的平衡情况

Fig. 4 Equilibrium of cell parameter of  $c$  of  $\text{MgSiO}_3$ -pv in different temperatures and pressures

### 2.3 体积压缩比随体系的变化情况

体积压缩比是固态体系在未发生相变之前一个重要的静态性质,对拟合固态体系的状态方程非常重要,也是分析结果中比较容易得到的结果。在进一步拟合状态方程过程中所必须的热膨胀系数、体积模量的计算中都将用到体积压缩比这样一个重要的量。体积压缩比定义为  $V/V_0$ ,其中  $V$  是体系达到设定温度、压力条件后的单位体积, $V_0$  是根据模拟实验结果拟合状态方程(2)式后拟合的初始单位体积值。64 个晶胞常温常压下  $V_0$  的拟合值为  $164.36 \text{ \AA}^3$ ,512 个晶胞常温常压下  $V_0$  的拟合值为  $163.26 \text{ \AA}^3$ 。这个结果与 Fiquet 等(1998)的结果  $162.6 \pm 1 \text{ \AA}^3$  相比,大体系的拟合值较小体系更接近实验结果。

在对小体系和大体系的体积压缩比模拟结果(图 5 0~100 GPa)中,大体系与小体系的体积压缩比性质模拟结果与相同温压条件下结果相差在 1% 以内,

差别较小。因此,在对体积压缩比这一性质的计算结果上,体系对其影响效果较小。该结果与 Funamori 等(1996)利用高温高压实验数据所拟合的状态方程得到的体积压缩比等温线结果相比,无论在高温还是低温,本文的计算模拟结果都是很好的。因此,可以认为体系大小对体积压缩比的影响较小。

### 2.4 热膨胀系数

热膨胀系数一般定义为:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

它可以理解为恒定压力条件下,体积与温度之间的关系。因此,笔者在一定压力条件下对不同温度下的体积做了模拟,利用最小二乘法拟合结果,近似认为和温度具有以下关系:

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_3 T^2 \quad (6)$$

将模拟的两个体系的结果根据(6)式拟合,并与文献中的实验拟合参数结果进行比较,结果如图6所示。

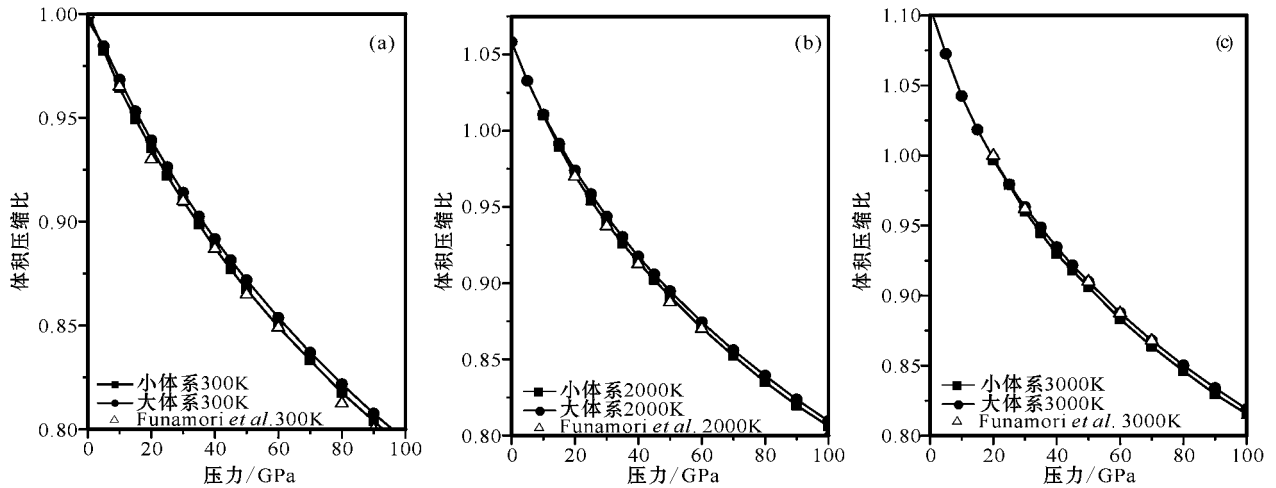


图 5 体积压缩比等温线对比

Fig. 5 Volume compressibility isotherm compared with experimental data

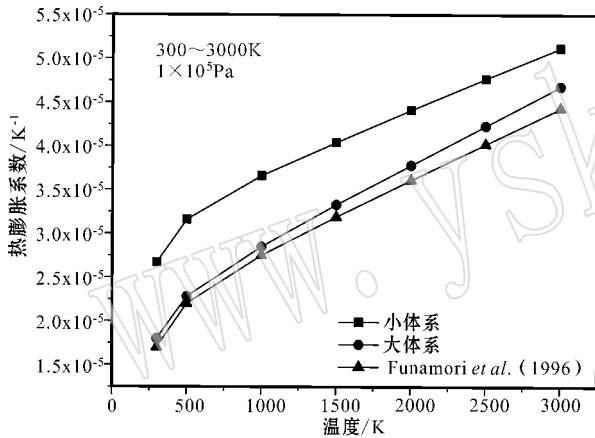
图 6  $\text{MgSiO}_3\text{-pv}$  的热膨胀系数

Fig. 6 Thermal expansivity of  $\text{MgSiO}_3\text{-pv}$

根据(6)式拟合的热膨胀系数结果可见,计算结果与 Funamori 等(1996)利用激光加热的金刚石高压实验装置和 XRD 方法得到的实验结果相比较结果符合较好。本文实验结果中,根据 300~3000 K、0.1 GPa 下的模拟数据拟合的适用于 300~3000 K 的热膨胀系数参数,几乎与 Funamori 等(1996)的高温高压实验结果完全一致。这是小体系无法达到的精确结果。因此,从拟合的热膨胀系数的研究结果来看,大体系的拟合情况明显比小体系拟合情况更接近实验值,与实验结果相差更小。

Ross 和 Hazen(1989)认为,根据目前的实验条件,实验数据所得的  $\text{MgSiO}_3\text{-pv}$  的热膨胀系数值还很不确定, Oganov 等(2000)也支持了这一看法。上

述作者提出,300K、 $1 \times 10^5$  Pa 下的  $\text{MgSiO}_3\text{-pv}$  的热膨胀系数值可能在  $1.5 \times 10^{-5} \sim 1.9 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$  的范围内。本文大体系热膨胀系数结果基本在这个范围内,但小体系热膨胀系数结果偏大。小体系的模拟结果与 Belonoshiko 和 Dubrovinsky(1996)的参数正演的热膨胀系数值基本吻合。显然,这是因为上述作者在分子动力学模拟中所用的体系为  $3 \times 3 \times 3$  个晶胞的体系,与本文小体系的计算情况类似。

## 2.5 体模量

状态方程式(2)中的体模量是状态方程中重要参数之一。本文对小体系和大体系的体模量拟合结果如表 2、表 3 所示。如表所示,本文拟合的体积模量值与实验结果、Matsui(2000)、Belonoshiko 和 Dubrovinsky(1996)的分子动力学计算结果基本一致。

Wang 等(1994)的实验结果认为  $(\frac{\partial K}{\partial T})_p$  平均为  $-0.023(11)$ ; Funamori 等(1996)的  $(\frac{\partial K}{\partial T})_p$  范围在  $-0.045 \sim -0.011$  之间,本文结果也处于这个范围内。

本文关于体模量  $K_{T,0}$  的分子动力学模拟结果显示小体系拟合结果为 260.66,而大体系拟合结果为 273.18。从数值上看,小体系结果更接近于最近根据实验结果拟合的体积模量值 261,而且这个值在 Wang 等(1994)、Utsumi 等(1996)、Funamori 等(1996)、Gillet 等(1996)的实验拟合结果中多次得到证实。但是,这个实验结果只有参考意义。体积模量并不是实验的直接测量量。由于实验数据偏少,

表 2 MgSiO<sub>3</sub>-pv 体积模量与实验结果比较 (300 K, 1 × 10<sup>5</sup> Pa)

Table 2 Volume modulus of MgSiO<sub>3</sub>-pv at 300 K, 1 × 10<sup>5</sup> Pa compared with other experiment data

| 引用文献结果                         | $K_{T,0}/\text{GPa}$ | $K'_{T,0}$ | $(\frac{\partial K}{\partial T})_p/\text{GPa}\cdot\text{K}^{-1}$ | 备注  |
|--------------------------------|----------------------|------------|--|-----|
| 分子动力学计算结果                      |                      |            |  |     |
| Matsu(2000)                    | 256.3                |            | -0.031   |     |
| Belonoshko 和 Dubrovinsky(1996) | 237                  | 4.9        |  |     |
| 本文研究结果                         |                      |            |  |     |
| 64 个晶胞                         | 260.66               | 4.17       | -0.037   |     |
| 512 个晶胞                        | 273.18               | 3.96       | -0.039   |     |
| 直接测量结果                         |                      |            |  |     |
| Fiquet 等(1998)                 | 256(7)               | 4          | -0.035   |     |
| Wang 等(1994)                   | 261                  | 4          | -0.023   | 多压砧 |
| Utsumi 等(1995)                 | 261                  | 4          | -0.02  |     |
| Funamori 等(1996)               | 261                  | 4          | -0.028(17)   | 多压砧 |
| 间接测量结果                         |                      |            |  |     |
| Jackson and Rigden(1996)       | 262.4                | 4          | -0.021   |     |
| Gillet 等(1996)                 | 261                  | 4          |  |     |
| Anderson 等(1997)               | 263                  | 4          | -0.03  |     |

表 3 300 K, 0~100 GPa 条件下 MgSiO<sub>3</sub>-pv 状态方程参数

Table 3 Parameters in the equation of state of MgSiO<sub>3</sub>-pv at 300K, 0~100 GPa

| 参数值  | 小体系     | 大体系    | 实验结果<br>(Fiquet <i>et al.</i> , 1998) |
|--|---------|--------|---------------------------------------|
| 热膨胀系数 $\alpha/\text{K}$  | 2.67E-5 | 1.8E-5 | 1.5E-5                                |
| $K_{T,0}/\text{GPa}$   | 260.66  | 273.18 | 261                                   |
| $K'_{T,0}$   | 4.17    | 3.95   | 4                                     |
| $(\frac{\partial K}{\partial T})_p/\text{GPa}\cdot\text{K}^{-1}$ | -0.037  | -0.039 | -0.026                                |

上述作者在用实验数据拟合状态方程时将待定参数  $K'$  人为设定为 4, 给体积模量带来了相应的误差。在对两个体系结果的比较过程中, 大体系所占的优势还是非常明显的。

### 3 结论

(1) 在相同温压模拟条件下, 大体系可以在较短的物理时间内达到能量守恒和热平衡, 且涨落控制在很小的范围, 因此比小体系更有利于准确地计算出统计物理量。

(2) 对体积压缩比的拟合, 两个体系差别在 0.1% 以内, 与实验结果没有明显差别。

(3) 热膨胀系数结果显示, 大体系的拟合结果非常接近于 Funamori 等(1996) 根据实验数据拟合的热膨胀系数。虽然小体系拟合的结果在同样温度、较低压力下依然可以与文献结果相比较, 但再往

高温区发展, 拟合结果就相对较差。从热膨胀系数的结果明显可以看出大体系的模拟结果优于小体系。

(4) 虽然由于前人实验结果处理的方式使得笔者无从对体积模量进行直接对比, 体积模量的一阶导数及  $(\frac{\partial K}{\partial T})_p$  的结果还是显示出大体系的优势。

(5) 在模拟过程中, 大体系所消耗的时间比小体系要多, 因此可以根据计算条件和实际模拟需要选择合适的体系。对于模拟较低温度下固态物质的弹性性质, 小体系大体上可以满足精度要求。而对于模拟较高温度的固态或液态物质的性质, 由于此时原子活动性增大, 大体系更容易高精度地统计平均性质, 尤其是对于高温高压相变这类现象, 利用较大体系进行模拟是必须的。

致谢 北京大学秦善教授审阅了本文初稿, 提出了宝贵的修改意见; 南京大学陆献彩副教授给予指导并提出意见, 在此表示衷心的感谢!

### References

Allen M P and Tildesley D J. 1987. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press, 385.  
 Anderson O L, Masuda K and Isaak D G. 1997. Limits on the value of  $\delta_T$  and  $\gamma$  for MgSiO<sub>3</sub> perovskite[J]. Phys. Earth Planet. Int., 91: 3~16.  
 Belonoshko A B and Dubrovinsky L S. 1996. Molecular and lattice dy-

- namics study of the MgO-SiO<sub>2</sub> system using a transferable interatomic potential [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 : 1 645~1 656.
- Belonoshko A B and Saxena S K. 1991. A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of super-critical fluids : I. H O [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55 : 381~387.
- Fiquet G, Andrault D, Dewaele A, *et al.* 1998. *P-V-T* equation of state of MgSiO<sub>3</sub> perovskite [ J ]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 105 : 21~31.
- Funamori N, Yagi T, Utsumi W, *et al.* 1996. Thermoelastic properties of MgSiO<sub>3</sub> perovskite determined by in situ X ray observation up to 30GPa and 2000K [ J ]. *J. Geophys. Res.*, 101 : 8 257~8 269.
- Gillet Ph, Guyot F and Wang Y. 1996. Microscopic anharmonicity and equation of MgSiO<sub>3</sub> perovskite [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett*, 38 : 443~450.
- Gong Zizheng, Xie Hongsen, Fei Yingwei, *et al.* 2005. A review of recent advances on the minerals of the Earth's lower mantle [ J ]. *Earth Science Frontiers*, 12( 1 ): 3~22 ( in Chinese with English abstract ).
- Iitaka T, Hirose K, Kawamura K, *et al.* 2004. The elasticity of the MgSiO<sub>3</sub> post-perovskite phase in the Earth's lowermost mantle [ J ]. *Nature*, 430 : 442~445.
- Jackson I and Rigden S. 1996. Analysis of *P-V-T* data : constraints on the thermoelastic properties of high-pressure minerals [ J ]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 96 : 85~112.
- Mao H K, Hemley R, Fei Y, *et al.* 1991. Effect of pressure, temperature, and composition on lattice parameters and density of ( Fe, Mg ) SiO<sub>3</sub> perovskite to 30 GPa [ J ]. *J. Geophys. Res.*, 96 : 8 069~8 079.
- Martinez I, Wang Y, Liebermann R C, *et al.* 1997. Microstructures and iron partitioning in perovskite-magnesiowustite assemblages : an analytical transmission electron microscopy study [ J ]. *J. Geophys. Res.*, 102 : 5 265~5 280.
- Matsui M. 1988. Molecular dynamics study of MgSiO<sub>3</sub> perovskite [ J ]. *Phys. Chem. Minerals*, 16 : 234~248.
- Matsui M. 1996. Molecular dynamics study of the structures and bulk moduli of crystals in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [ J ]. *Phys. Chem. Mineral J.*, 20 : 189~194.
- Matsui M. 2000. Molecular dynamic simulation of MgSiO<sub>3</sub> perovskite and the 660-km seismic discontinuity. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 121 : 77~84.
- Murakami M, Hirose K, Kawaruea K, *et al.* 2004. Post-perovskite phase transition in MgSiO<sub>3</sub> [ J ]. *Science*, 304 : 855~858.
- Oganov A R, Brodholt J P and Price G D. 2000. Comparative study of quasiharmonic lattice dynamics, molecular dynamics and Debye model applied to MgSiO<sub>3</sub> perovskite [ J ]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 122 : 277~288.
- Oganov A R and Ono Shigeaki. 2004. Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO<sub>3</sub> in Earth's D layer [ J ]. *Nature*, 430 : 445~448.
- Refson K. 2000. Moldy : a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers [ J ]. *Comput. Phys. Commun.*, 126 : 310~329.
- Ross N L, Hazen R M. 1989. Single crystal X-ray diffraction study of MgSiO<sub>3</sub> perovskite from 77 to 400K [ J ]. *Phys. Chem. Minerals*, 16 : 415~420.
- Saxena S K and Zhang J. 1990. Thermochemical and pressure-volume-temperature systematics of data on solids, example : tungsten and MgO [ J ]. *Phys. Chem. Mineral*, 17 : 45~51.
- Shim S H, Duffy T S, Jeanloz R, *et al.* 2004. Stability and crystal structure of MgSiO<sub>3</sub> perovskite to the core-mantle boundary [ J ]. *Geophys. Res. Lett.*, 31 : L10603.
- Tsuchiya T, Tsuchiya J, Umemoto K, *et al.* 2004. Phase transition in MgSiO<sub>3</sub> perovskite in the earth's lower mantle [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 22 : 241~248.
- Utsumi W, Funamori N, Yagi T, *et al.* 1995. Thermal expansivity of MgSiO<sub>3</sub> perovskite under high pressure up to 20 GPa [ J ]. *Geophys. Res. Lett.*, 22( 9 ): 1 005~1 008.
- Wang Y, Weidner D J, Liebermann R C, *et al.* 1994. *P-V-T* equation of state of ( Mg, Fe ) SiO<sub>3</sub> perovskite : constraints on composition of the lower mantle [ J ]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 83 : 13~40.
- Zhang Y, Guo G, Refson K, *et al.* 2004. Finite-size effect at both high and low temperatures in molecular dynamics calculations of the self-diffusion coefficient and viscosity of liquid silica [ J ]. *J. Phys. Condensed Matter*, 16 : 9 127~9 135.

## 附中文参考文献

- 龚自正, 谢鸿森, 费英伟, 等. 2005. 下地幔矿物研究及其进展 [ J ]. *地学前缘*, 12( 1 ) 3~22.