

高压下正交SrCO₃电子、光学和弹性性质的第一性原理计算

柴辅乾

兰州交通大学数理学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年5月23日; 录用日期: 2025年6月21日; 发布日期: 2025年6月30日

摘 要

为了理解压力对SrCO₃物理性质的影响。在0~20 GPa压力范围内, 利用第一性原理计算方法对SrCO₃的结构、电子性质、光学性质和弹性性质进行了探究。结果表明: SrCO₃的结构参数和状态方程与现有的实验值高度吻合。SrCO₃具有宽带隙绝缘体特性, 并且观察到因压力增加导致带隙减小。随着压力增加, SrCO₃的光学性质会向高能量方向发生轻微的移动。得到的弹性常数表明SrCO₃具有机械稳定性, 通过Voigt-Reuss-Hill方法计算了体积模量、剪切模量和杨氏模量等弹性特性。该研究成果对人们认识高压下碱土金属碳酸盐的物理性质具有重要意义。

关键词

碳酸锶, 电子性质, 光学性质, 弹性性质

First-Principles Calculations of the Electronic, Optical and Elastic Properties of Orthorhombic SrCO₃ under High Pressure

Fuqian Chai

School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: May 23rd, 2025; accepted: Jun. 21st, 2025; published: Jun. 30th, 2025

Abstract

To understand the effect of pressure on the physical properties of SrCO₃. The structural, electronic,

optical and elastic properties of SrCO_3 have been investigated using first-principles calculations in the pressure range of 0~20 GPa. The results show that the structural parameters and equation of the state of SrCO_3 are in high agreement with the available experimental values. SrCO_3 possesses wide bandgap insulator properties and a decrease in the bandgap due to an increase in pressure is observed. As the pressure increases, the optical properties of SrCO_3 shift slightly towards higher energies. The obtained elastic constants indicate that SrCO_3 is mechanically stable. The elastic properties, such as bulk modulus, shear modulus, and Young's modulus, are computed by the Voigt-Reuss-Hill method. The research results are of great significance for the understanding of the physical properties of alkaline earth metal carbonates under high pressure.

Keywords

SrCO_3 , Electronic Properties, Optical Properties, Elastic Properties

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳酸盐矿物被视作地球下地幔中最为稳定的含碳物质。深入探究其物理性质，有助于科研人员精确估算地球的碳储量，因此这类研究在地质学领域意义重大[1]。在此背景下，目前，学术界针对 CaCO_3 [2]、 MgCO_3 [3]和 BaCO_3 [4]的物理性质已开展大量研究，其中高压与高温条件下的特性探究成为重点方向[5]。然而，若要深入揭示碳酸盐矿物的结构-性质关联机制，除现有研究对象外，其他碳酸盐矿物的行为特征仍需系统探究。在碳酸盐矿物体系中，锶铁矿(SrCO_3)作为文石型碳酸盐的重要代表，主要赋存于石灰岩、钙质粘土及金属矿脉中。尽管在自然界中丰度较低，但其在高压高温条件下的物理化学行为对固体地球化学与地球物理学研究具有关键意义[6]。这类矿物的电子结构、光学性质和弹性性质的解析，不仅有助于揭示地幔碳循环过程中的物质行为，更是理解深部地球物理场与化学演化的基础科学问题。

尽管 SrCO_3 与其他正交晶系碳酸盐(如文石)具有相同的晶体结构(正交晶系，空间群 $Pmcn$)，但其物理性质的研究仍较为有限。在地球科学领域，针对 SrCO_3 高压相的实验研究已逐步展开，这类工作对揭示地幔碳循环机制具有关键意义[7]。此外， SrCO_3 作为重要的工业材料，其多元应用价值推动了产业界和学界对其物理性质的广泛关注。可用作陶瓷[8]与水泥[9]工业中的功能性添加剂、合金制备与冶金行业[10]的性能改良剂和 SrCO_3 在薄膜形成过程中的晶体生长和形貌的研究[11]。因此，越来越多的人开始关注 SrCO_3 的物理性质。自 Bragg 首次报道 SrCO_3 的晶体结构以来[12]，学界围绕其物理化学性质展开了多维度研究，早期对 SrCO_3 晶格动力学研究仅限于利用红外[13]或拉曼吸收光谱[14]来确定点声子。与其他碳酸盐一样，近年来，人们一直在进行理论和实验研究，探索 SrCO_3 的压力诱导相变[15]。然而，关于 SrCO_3 的压力诱导相变存在诸多争议，不同研究得出的相变压力和新相空间群有所不同。Lin 等[13]利用拉曼光谱研究，报告了 SrCO_3 在 35 GPa 时出现新相，新相的空间群为 $P2_122$ 。Ono 等[7]认为相变发生在 10 GPa 时，新相的空间群为 $P2_12_12$ 。而 Arapan 等[16]则通过第一原理电子结构计算预测， SrCO_3 将在 17 GPa 时从文石结构类型转变为空间群为 $Pmmn$ 的新相。最近，Wang 等[17]报道了 SrCO_3 在环境温度下 22.2 至 26.9 GPa 之间从文石结构 $Pmcn$ 到 $P2_12_12$ 的压力诱导转变。Z.P. Ci 等[18]针对环境条件(常温常压)下的 SrCO_3 开展了晶体结构与电子特性研究，Z. Hu 等[19]基于密度泛函理论(DFT)对 SrCO_3 的光学性质展开系统研究，通过计算介电函数、吸收光谱等关键参数，揭示了其电子跃迁机制与光响应特性。 SrCO_3

的结构、电子、光学和弹性性质的研究不仅深化了对碳酸盐矿物物理本质的认知，更通过高压调控手段为功能材料设计开辟了新路径。

基于此，本工作采用基于密度泛函理论的第一性原理计算，研究了 SrCO_3 在 20 GPa 以下的结构、电子性质、光学性质和弹性性质。来提升对 SrCO_3 的理解和认识，为碱土金属碳酸盐的研究提供新的见解。

2. 计算方法

维也纳 Ab-initio 仿真软件包(VASP)通过使用基于 DFT 赝势平面波的第一原理方法完成了当前工作的计算[20]。采用广义梯度近似法(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 修正法(PBEsol)处理交换相关相互作用。核心离子与价电子之间的相互作用是通过投影缀加波方法(PAW)来描述的[21]。Sr 原子、C 原子和 O 原子的价电子构型分别为 $4s^2 4p^6 5s^2$ 、 $2s^2 2p^2$ 和 $2s^2 2p^4$ 。截断能量设置为 900 eV，K 点网格采用 Γ 点为中心的 Monkhorst-Pack 方法[22]，使用了 $10 \times 6 \times 8$ 的 k 点网格。能量和力的收敛标准分别设定为 1×10^{-8} eV 和 0.01 eV/Å。弹性常数计算采用 vaspkit 程序的应力-应变法，弹性模量计算采用 Voigt [23]-Reuss [24]-Hill [25]方法。

3. 结果和讨论

3.1. 结构性质

SrCO_3 是具有大阳离子的碳酸盐的代表，以文石结构类型结晶，在常温常压下， SrCO_3 呈现正交晶系结构，空间群为 *Pmcn* (No. 59)，晶胞包含四个分子式单元，总共由 20 个原子组成， CO_3 基团平行于(001)平面排列，晶体结构如图 1 所示。我们首先基于 LDA、PBE 和 PBEsol 计算方案对晶格几何参数进行了优化，表 1 列出了正交结构 SrCO_3 原始晶胞在各个压力下的优化结果。在 0 GPa 下正交结构 SrCO_3 优化后的晶格参数与实验数据($a = 5.107$ Å, $b = 8.414$ Å, $c = 6.027$ Å)及 Wu [26]等用 LDA 理论计算结果($a = 5.038$ Å, $b = 8.321$ Å, $c = 5.778$ Å)和 GGA 理论计算结果($a = 5.161$ Å, $b = 8.502$ Å, $c = 6.138$ Å)进行对比。发现计算结果与实验结果相比，LDA 和 PBEsol 方法低估了晶格参数，而 GGA 方法则存在高估现象。需说明的是，本工作中基于第一性原理计算的晶格参数的计算是在零温度条件下，因此理论值普遍小于室温下测得的实验值。值得注意的是，相较于 LDA 泛函，采用 GGA 泛函进行结构优化时，所得晶格参数与实验结果的吻合度更高。这一趋势表明，本研究的计算模型与参数设置具备可靠性，相关结果可作为进一步分析的依据[27]。此外，表 1 还列出了 SrCO_3 的离子间距。发现用 LDA、PBE 和 PBEsol 测得 C-O 键长都大于实验值，而用 LDA 和 PBEsol 测得 Sr-O 键长小于实验值，而用 PBE 测得 Sr-O 键长则大于实验值[27]。

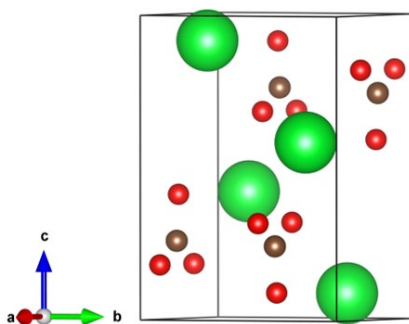


Figure 1. Crystal structure of SrCO_3 . Green, brown and red colors represent Sr, C and O, respectively

图 1. SrCO_3 的晶体结构。绿色、棕色和红色分别代表 Sr、C 和 O

Table 1. Unit-cell parameters of SrCO₃ at various pressures**表 1.** 不同压力下 SrCO₃ 的单胞参数

Method	<i>P</i> /GPa	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>V</i> /Å ³	Sr-O	C-O
LDA	0	5.040	8.326	5.773	242.221	2.596	1.288
PBE	0	5.178	8.545	6.017	266.205	2.673	1.301
PBEsol	0	5.084	8.383	5.922	252.371	2.631	1.288
LDA	5	4.986	8.243	5.530	227.318		
PBE	5	5.073	8.336	5.936	251.020		
PBEsol	5	5.023	8.273	5.662	235.252		
LDA	10	4.941	8.211	5.317	215.731		
PBE	10	5.010	8.262	5.701	235.987		
PBEsol	10	4.974	8.228	5.435	222.449		
LDA	15	4.899	8.216	5.119	206.047		
PBE	15	4.952	8.167	5.600	226.503		
PBEsol	15	4.930	8.219	5.230	211.920		
LDA	20	4.858	8.235	4.936	197.481		
PBE	20	4.955	8.083	5.408	216.609		
PBEsol	20	4.888	8.234	5.041	202.869		
Wu <i>et al.</i> (LDA)	0	5.038	8.321	5.778	242.21		
Wu <i>et al.</i> (GGA)	0	5.161	8.502	6.138	269.31		
Exp.	0	5.107	8.414	6.027	259.00		
Hu <i>et al.</i> (LDA)	0					2.581	1.288
Hu <i>et al.</i> (GGA)	0					2.672	1.301
Exp.	0					2.636	1.285
Antao <i>et al.</i>	0					2.650	1.287

考虑到 SrCO₃ 正交结构的完整性, 对其结构施加 0~20 GPa 的压力, 对其晶格参数产生的变化进行了研究。图 2(a)显示了晶格参数 *a*、*b* 和 *c* 随压力变化的情况。观察到在相应的压力范围内随着压力的增加晶格参数相应的减小, 跟实验吻合良好[26]。如图 2(b)所示为 SrCO₃ 正交结构单胞体积随压力变化的规律, 结果表明: 随着外部压力增大, 单胞体积呈现单调递减趋势, 外部压力从 0 GPa 增加到 20 GPa, 用 PBEsol 方法计算单胞体积的值减少了 50 Å³, 最接近实验值[28]。反映出晶体结构在高压环境下的可压缩性特征, 这意味着这种材料对外部压缩的阻力减小。该变化规律为深入理解 SrCO₃ 的高压物理性质提供了直接的实验数据支撑。

3.2. 电子性质

对电子结构(能带结构和态密度)的研究解释了从价带到导带的电子跃迁。为了确定带状结构并研究电子结构与光学性质之间的关系, 对 SrCO₃ 在不同压力下的电子结构进行计算, 图 3 显示了在 -3 eV 至 8 eV 能量范围内计算出的布里渊区(BZ)中沿高对称点(Γ-R)的压力诱导带状结构。0 GPa、5 GPa、15 GPa 和 20 GPa 下的带隙分别为 4.37 eV、4.31 eV、4.08 eV 和 3.91 eV, 计算得出的零压带隙(4.37 eV)与之前用

PBE [26]计算得出的基态带隙 4.44 eV 非常吻合。可以发现, 导带最小值和价带最大值都位于 Γ 点。这说明 SrCO_3 是一种直接带隙材料。同时, 宽带隙表明 SrCO_3 具有绝缘性。可以发现, SrCO_3 在压力从 0 GPa 增加到 20 GPa 的过程中始终保持着直接带隙且带隙随着压力的增大而逐渐减小。

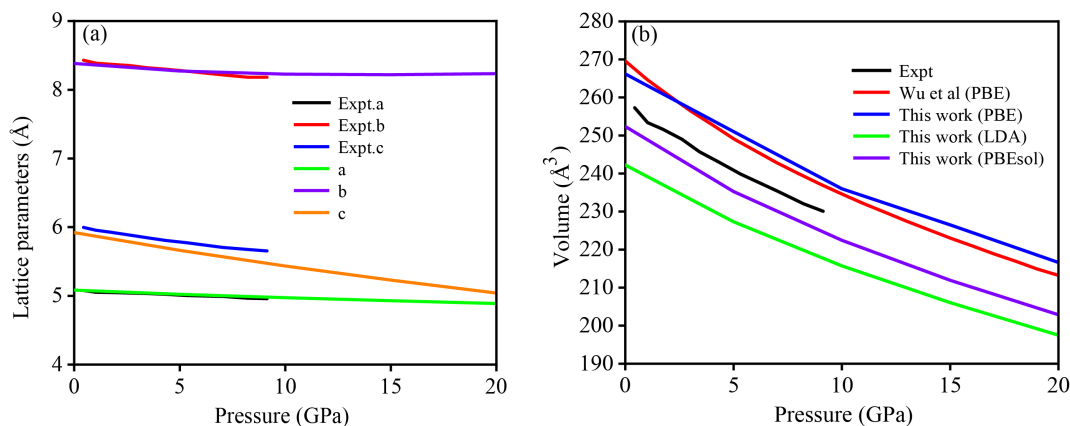


Figure 2. (a) Lattice parameters of SrCO_3 at high pressure; (b) Equation of state of SrCO_3
图 2. (a) SrCO_3 在高压下的晶格参数; (b) SrCO_3 的状态方程

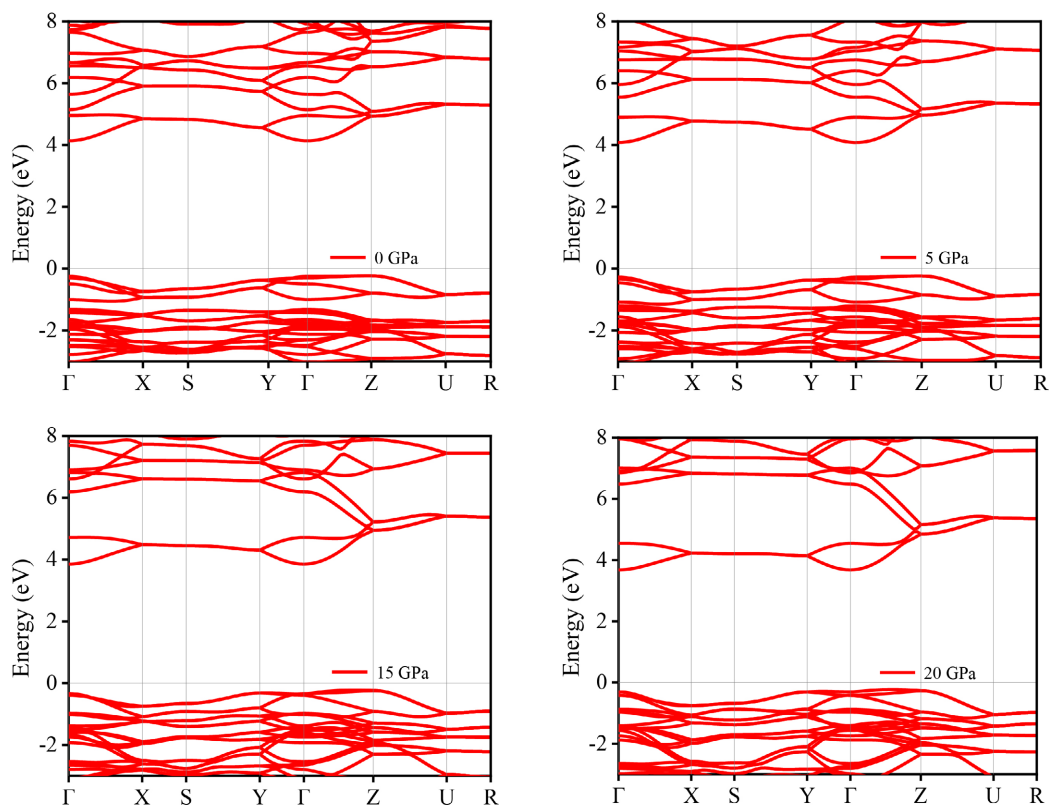


Figure 3. Energy band structures of SrCO_3 at 0, 5, 15 and 20 GPa
图 3. SrCO_3 在 0、5、15 和 20 GPa 下的能带结构

电子态密度(DOS)与能带结构相对应, 它可以反映每个轨道上电子的分布以及原子与原子之间的相互作用。因此, 在能量区域(-10 eV 至 10 eV)研究了压力诱导的总 DOS 和部分 DOS, 结果如图 4 所示。

PDOS 峰将带隙分为三个部分, 主要是从最低电子能态到较高电子能态。当压力为 0 GPa 时, 从 -8.08 eV 至 -4.81 eV 的底部价带来自 C-2p 态和 O-2p 态, 在 -5.79 eV 处产生了一个尖锐的峰值, 这意味着更多的 C-2p 态和 O-2p 态参与了轨道杂化, 并显示出很强的定位性; 而较低的部分则主要是 O-2p 态和 Sr-4p 态, 位于 -3.05 eV 至 -0.17 eV 的能量区域; 在 4.19 至 8.64 eV 的能量范围内, 导带主要由两部分组成, 4.19~6.21 eV 的能带主要来自 C-2p 态和 O-2p。介于 6.22~8.64 eV 之间的能带能量主要来自 Sr-5s 态, 而 C-2p 态在这一能量范围内的贡献很小。当压力增大至 20 GPa 时, 导带和价带的 DOS 峰分别呈现出向高能区和低能区的微弱偏移。以 SrCO_3 价带能量中的 C-2p 轨道主峰为例, 其能量位置随压力变化呈现规律性迁移: 在 0 GPa 压力下为 -7.96 eV, 当压力升高至 20 GPa 时移至 -8.92 eV, 导带底部能量亦表现出类似趋势, 从 0 GPa 时的 4.22 eV 依次降至 20 GPa 的 3.07 eV。随着压力从 0 GPa 升高到 20 GPa 时, Sr-5s 轨道(导带底)与 O-2p 轨道(价带顶)之间的空间重叠程度增加。从态密度投影来看, 导带底的 Sr-5s 态和价带顶的 O-2p 态会发生一定的杂化, 导致带隙逐渐减小。以压力从 0 GPa 增加到 20 GPa 为例, 带隙可能会从约 4.37 eV 降低至约 3.91 eV, 这一变化体现了压力导致的轨道杂化增强以及电子离域化趋势。

当压力从 0 GPa 升高到 20 GPa 时, 晶体体积缩小, 原子间距离缩短。此时, CO_3^{2-} 基团内部的电子局域函数(Electron Localization Function, 简称 ELF)值会升高, 这表明 O 原子周围的电子局域化程度增强, 这是由于 C-O 键受到压缩, 成键电子的局域性增加。Sr²⁺与 CO_3^{2-} 之间的 ELF 界面区域变窄, 说明离子间的静电相互作用增强, Sr 的 5s 电子可能会向 CO_3^{2-} 基团发生一定程度的偏移。

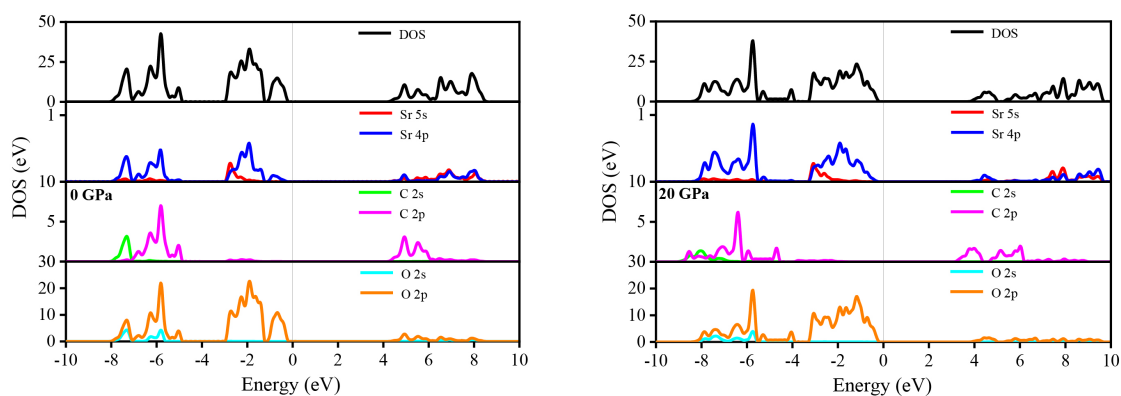


Figure 4. Density of states and fractional density of SrCO_3 at 0 and 20 GPa

图 4. SrCO_3 在 0 和 20 GPa 下的态密度和分态密度

3.3. 光学性质

为了更好地了解材料的电子结构, 详细研究其光学特性非常重要。固体的光学特性可以用复介电函数来解释, 复介电函数表示具有小波矢量的系统对外部电磁场的线性响应。下面给出的复介电函数与电子结构有关[29]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ 是介电函数中与频率相关的实部, 而 $\varepsilon_2(\omega)$ 则是虚部。介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 代表晶体内部的光吸收, 可通过占据态和未占据态之间的动量矩阵元素计算得出[30]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,V',C} |\psi_k^C| \hat{u} \times r |\psi_k^{V'}| \delta(E_k^C - E_k^{V'} - \hbar\omega) \quad (2)$$

其中, Ω 为单元格的体积, e 是电子电荷, V 是单位晶胞体积, ω 为光频率, ψ_k^C 和 $\psi_k^{V'}$ 分别是 k 点处导带

和价带的波函数， $\hat{u}$ 是定义入射光的电场偏振的矢量，在多晶情况下，它在所有空间方向上是平均的。实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可根据 Kramers-Kronig 关系求得[31]：

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{(\omega')^2 \varepsilon_2(\omega)}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3)$$

其他光学常数如吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$ 可根据实部和虚部通过以下公式计算获得[32]：

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (5)$$

图 5 给出了 SrCO_3 在不同压力下的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 、实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 的变化情况。吸收系数 $\alpha(\omega)$ 表示光强在介质中单位传播距离衰减的百分比。在图 5(a)中，0 GPa 时的吸收边缘位于 4.37 eV 处，这相当于带隙。0 GPa 下 SrCO_3 的最大吸收值在 22.63 eV 处，其为 $1.87 \times 10^6/\text{cm}^{-1}$ 。 SrCO_3 对可见光的吸收能力较差，因为它在近紫外区域的 4.37 eV 处开始吸收。在 0 GPa 下，有三个显著的吸收峰，分别位于紫外区的 7.36 eV、13.71 eV 和 22.63 eV 处。相应的吸收峰与介电函数的虚部非常吻合。随着压力的增加会降低 SrCO_3 的吸收效率。

从图 5(b)中可以发现，在 0 eV 时，0 GPa、5 GPa、10 GPa、15 GPa 和 20 GPa 的反射率分别为 3.1%、3.5%、3.9%、4.1% 和 4.5%。0 GPa、5 GPa、10 GPa、15 GPa 和 20 GPa 时反射率的最强峰值分别为 47.8%、46.2%、45.5%、43.3% 和 46.3%。随着压力的增加，反射带向高能量方向移动。

从图 5(c)可以看出，当对 SrCO_3 增加压力时，介电峰均向高能量方向发生了移动且峰值有所增强。0 GPa、5 GPa、10 GPa、15 GPa 和 20 GPa 时，介电函数 $\varepsilon_1(0)$ 分别约为 2.06、2.15、2.22、2.27 和 2.35，略微增大，介电函数实部随着光电子能量的增加呈现先增大后衰减再增大又变得平缓的趋势；介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 显示了材料在应用条件下的光吸收率。从图 5(d)中可以看出，介电函数的虚部有三个主要峰值。虚部从 4.35 eV 开始，与零压下的计算带隙(4.37 eV)一致，第一个共振峰在 8.3 eV 处，其峰比较突出，两个次峰分别在 13.23 eV 和 22.46 eV。在压力的影响下， $\varepsilon_2(\omega)$ 的峰值略微向高能量值移动。压力会使 Sr-5s 与 O-2p 轨道的杂化增强，从而导致导带和价带的态密度发生展宽。在介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 中，低能区的跃迁峰(对应带隙跃迁)强度会增加，这是因为轨道杂化使跃迁矩阵元增大。对于高能区(>6 eV)，主要是 O-2p 到 C-2p 的跃迁，压力会使 CO_3^{2-} 基团的键长缩短，导致该跃迁能向高能方向移动，这反映了基团内部电子激发能的增加。

3.4. 弹性性质

弹性常数是固体的重要属性，是晶体机械行为和动态行为之间的联系纽带。特别是，它提供了晶体的弹性、稳定性和刚度信息，并提供了有关固体中作用力性质的重要信息。表 2 列出了 SrCO_3 在 0 GPa、5 GPa、15 GPa 和 20 GPa 在 0 K 时的九个独立弹性常数 c_{11} 、 c_{22} 、 c_{33} 、 c_{44} 、 c_{55} 、 c_{66} 、 c_{12} 、 c_{13} 和 c_{23} 。计算得到的弹性常数 c_{ij} 满足著名的 Born 稳定性标准[33]，这意味着 SrCO_3 在各个压力下是机械稳定的。

$$\begin{aligned} & c_{11} > 0, c_{22} > 0, c_{33} > 0, c_{44} > 0, c_{55} > 0, c_{66} > 0, \\ & (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) > 0, \\ & (c_{11} + c_{33} - 2c_{13}) > 0, \\ & (c_{22} + c_{33} - 2c_{23}) > 0, \\ & [c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})] > 0. \end{aligned} \quad (6)$$

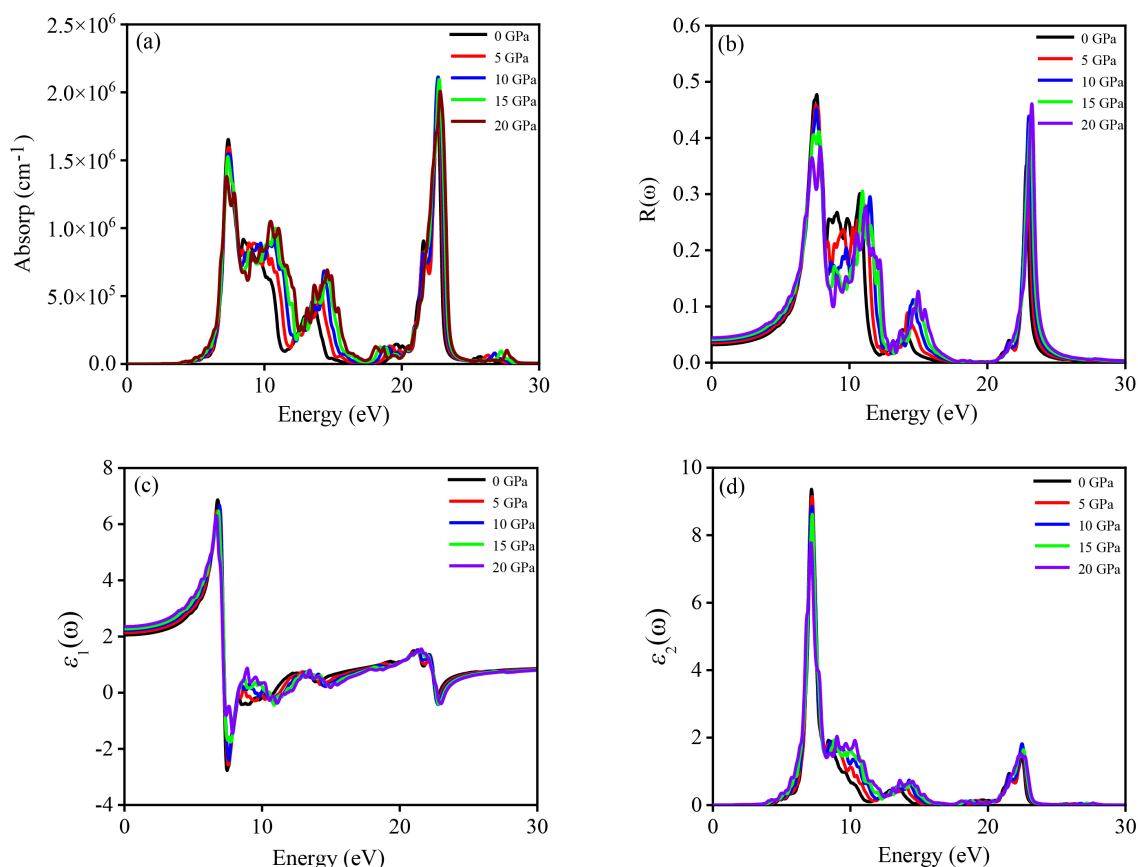


Figure 5. Optical properties of SrCO_3 at 0, 5, 10, 15 and 20 GPa: (a) Absorption spectrum $\alpha(\omega)$ (b) Reflectivity $R(\omega)$ (c) Real part $\epsilon_1(\omega)$ of the dielectric function and (d) Imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric function

图 5. SrCO_3 在 0、5、10、15 和 20 GPa 下的光学性质: (a) 吸收系数 $\alpha(\omega)$; (b) 反射率 $R(\omega)$; (c) 介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和 (d) 介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$

我们观察到,所有的弹性常数都随着压力的增加而单调线性增加。 SrCO_3 在压缩下弹性常数的增强表明这种结构变得机械稳定。弹性常数 c_{11} 、 c_{22} 和 c_{33} 与长度上的弹性相对应,在 20 GPa 以下呈 $c_{11} > c_{22} > c_{33}$ 的趋势,这表明了 SrCO_3 的弹性各向异性。此外, c_{11} 会随纵向应变而变化,弹性常数 c_{44} 、 c_{55} 、 c_{66} 、 c_{12} 、 c_{13} 和 c_{23} 与形状弹性有关。可以清楚地发现,弹性常数 c_{11} 、 c_{22} 、 c_{33} 、 c_{66} 、 c_{12} 、 c_{13} 和 c_{23} 易受外加压力的影响, c_{44} 和 c_{55} 在压力作用下变化很小。

为了系统研究 SrCO_3 在不同压力下的力学性能,采用 Voigt [23]-Reuss [24]-Hill [25] 近似,由单晶弹性常数推导出多晶材料的体积模量、剪切模量和杨氏模量,结果如表 2 所示。由表 2 数据可知, SrCO_3 在不同压力下的体积模量(B)始终大于剪切模量(G),说明影响结构稳定性的关键因素是剪切模量[34]。体积模量是材料力学中衡量材料抵抗均匀体积压缩变形能力的核心参数[35]。体积模量值越大,材料抵抗变形的能力越强。研究表明, SrCO_3 的体积模量随外界压力的增大呈上升趋势,这一现象表明:随着压力增加, SrCO_3 内部原子间的相互作用增强,晶格结构的刚性进一步提升,从而使其抵抗体积变形的能力显著增强。同样,剪切模量是表征材料在剪切应力作用下抵抗剪切变形能力的关键力学参数[35]。其数值越大,材料抵抗剪切变形的能力越强。研究发现, SrCO_3 的剪切模量随外界压力的增大呈单调递增趋势,这表明:随着压力升高, SrCO_3 晶格中原子间距缩短,原子间结合力增强,导致晶体结构对剪切形变的抵抗能

力显著提升。杨氏模量被定义为应力与应变的比值，是衡量固体材料抵抗弹性变形能力的重要指标，其数值越大，材料刚度越高。研究表明，SrCO₃的杨氏模量随外界压力的增加呈显著上升趋势，这一现象表明：随着压力增大，SrCO₃内部原子间的结合力增强，晶格结构的刚性进一步提升，导致材料抵抗拉伸或压缩变形的能力显著增强，即刚度显著提高。

Pugh [35]提出体积模量与剪切模量的比值 B/G 可作为判断多晶材料延性/脆性的经验指标，其区分材料物理性质的临界阈值约为 1.75。当 B/G 比值达到 1.75 时，多晶材料表现出韧性特征；若比值低于 1.75，则材料呈现脆性特征。根据表 2 数据，计算所得的 SrCO₃ 在 0 GPa 下的 B/G 比约为 2.05，高于临界阈值 1.75，表明 SrCO₃ 的力学行为更趋近于韧性材料。可以看到，在高达 20 GPa 的压力下，SrCO₃ 在不同压力下的 B/G 值均高于 1.75，这表明 SrCO₃ 在不同压力下仍保持良好的延展性。

Table 2. Calculated elastic constants (c_{ij} , in GPa), elastic modulus (B , G , and E , in GPa) of SrCO₃ at various pressures
表 2. 不同压力下 SrCO₃ 的弹性常数(c_{ij} , 单位为 GPa)、弹性模量(B 、 G 和 E , 单位为 GPa)的计算结果

Parameters	0 GPa	5 GPa	15 GPa	20 GPa
c_{11}	153.14	213.78	292.43	334.74
c_{22}	110.23	149.01	233.37	292.74
c_{33}	74.01	100.01	128.04	138.85
c_{44}	33.25	43.36	54.08	57.41
c_{55}	25.14	33.47	43.85	47.68
c_{66}	35.05	47.15	68.04	80.31
c_{12}	37.69	95.94	151.52	172.40
c_{13}	52.87	60.29	80.49	83.81
c_{23}	43.54	78.04	117.69	133.24
B	64.04	97.07	134.74	149.85
G	31.21	37.77	49.51	57.52
E	80.98	100.30	132.32	152.98
B/G	2.05	2.62	2.75	2.61

4. 结论

在验证 SrCO₃ 结构参数和状态方程的基础上。基于密度泛函理论的第一性原理计算，研究了 SrCO₃ 的结构、电子性质、光学性质和弹性性质。结果表明：SrCO₃ 是直接宽带隙绝缘体，且带隙随压力的增加而减小。SrCO₃ 的吸收系数、反射率、介电函数的实部和介电函数的虚部随着压力的增加，光学特性会向高能量方向移动。SrCO₃ 的结构在 0 至 20 GPa 的压力范围内具有机械稳定性，根据力学性能分析， B/G 值均大于 1.75，这表明 SrCO₃ 处于韧性相。这一工作有助于人们进一步了解碱土金属碳酸盐的高压物理性质。

参考文献

[1] Dasgupta, R. and Hirschmann, M.M. (2010) The Deep Carbon Cycle and Melting in Earth's Interior. *Earth and Planetary Science Letters*, **298**, 1-13. <http://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.039>
[2] Medeiros, S., Albuquerque, E., Maia Jr., F., Caetano, E. and Freire, V. (2006) Structural, Electronic, and Optical Properties of CaCO₃ Aragonite. *Chemical Physics Letters*, **430**, 293-296. <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.133>

- [3] Brik, M. (2011) First-Principles Calculations of Structural, Electronic, Optical and Elastic Properties of Magnesite MgCO_3 and Calcite CaCO_3 . *Physica B: Condensed Matter*, **406**, 1004-1012. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2010.12.049>
- [4] Ono, S., Brodholt, J.P. and Price, G. (2008) Phase Transitions of BaCO_3 at High Pressures. *Mineralogical Magazine*, **72**, 659-665. <http://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.2.659>
- [5] Burton, B.P. and Van de Walle, A. (2003) First-Principles-Based Calculations of the CaCO_3 - MgCO_3 and CdCO_3 - MgCO_3 Subsolidus Phase Diagrams. *Physics and Chemistry of Minerals*, **30**, 88-97. <http://doi.org/10.1007/s00269-002-0294-y>
- [6] Song, L., Zhang, S. and Chen, B. (2009) A Novel Visible-Light-Sensitive Strontium Carbonate Photocatalyst with High Photocatalytic Activity. *Catalysis Communications*, **10**, 1565-1568. <http://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.03.022>
- [7] Ono, S., Shirasaka, M., Kikegawa, T. and Ohishi, Y. (2005) A New High-Pressure Phase of Strontium Carbonate. *Physics and Chemistry of Minerals*, **32**, 8-12. <http://doi.org/10.1007/s00269-004-0428-5>
- [8] Berbenni, V., Marini, A. and Bruni, G. (2001) Effect of Mechanical Activation on the Preparation of SrTiO_3 and Sr_2TiO_4 Ceramics from the Solid State System SrCO_3 - TiO_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, **329**, 230-238. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01574-2](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01574-2)
- [9] Chaipanich, A., Rujijanagul, G. and Tunkasiri, T. (2009) Properties of Sr-and Sb-Doped PZT-Portland Cement Composites. *Applied Physics A*, **94**, 329-337. <http://doi.org/10.1007/s00339-008-4798-2>
- [10] Pereira, F.M.M., Junior, C., Santos, M.R.P., Sohn, R.S.T.M., Freire, F.N.A., Sasaki, J.M., *et al.* (2008) Structural and Dielectric Spectroscopy Studies of the M-Type Barium Strontium Hexaferrite Alloys ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **19**, 627-638. <http://doi.org/10.1007/S10854-007-9411-5>
- [11] Sastry, M., Kumar, A., Damle, C., Sainkar, S., Bhagwat, M. and Ramaswamy, V. (2001) Crystallization of SrCO_3 within Thermally Evaporated Fatty Acid Films: Unusual Morphology of Crystal Aggregates. *CrystEngComm*, **3**, 81-83. <http://doi.org/10.1039/b102707g>
- [12] Bragg, W.L. (1924) The Structure of Aragonite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **105**, 16-39. <http://doi.org/10.1098/rspa.1924.0002>
- [13] Lin, C.C. and Liu, L.G. (1997) Post-Aragonite Phase Transitions in Strontianite and Cerussite—A High-Pressure Raman Spectroscopic Study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **58**, 977-987. [http://doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00201-6](http://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00201-6)
- [14] Chester, R. and Elderfield, H. (1967) The Application of Infra-Red Absorption Spectroscopy to Carbonate Mineralogy. *Sedimentology*, **9**, 5-21. <http://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1967.tb01903.x>
- [15] Nguyen-Thanh, T., Bosak, A., Bauer, J. D., Luchitskaia, R., Refson, K., Milman, V., *et al.* (2016) Lattice Dynamics and Elasticity of SrCO_3 . *Applied Crystallography*, **49**, 1982-1990. <http://doi.org/10.1107/S1600576716014205>
- [16] Arapan, S. and Ahuja, R. (2010) High-Pressure Phase Transformations in Carbonates. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, **82**, Article ID: 184115. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.184115>
- [17] Wang, M., Liu, Q., Nie, S., Li, B., Wu, Y., Gao, J., *et al.* (2015) High-Pressure Phase Transitions and Compressibilities of Aragonite-Structure Carbonates: SrCO_3 and BaCO_3 . *Physics and Chemistry of Minerals*, **42**, 517-527. <http://doi.org/10.1007/s00269-015-0740-2>
- [18] Ci, Z. and Wang, Y. (2009) Preparation, Electronic Structure, and Photoluminescence Properties of Eu^{2+} -Activated Carbonate $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CO}_3$ for White Light-Emitting Diodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **156**, J267. <http://doi.org/10.1149/1.3166183>
- [19] Hu, Z., Li, Y., Zhang, C. and Ao, B. (2016) Structural, Electronic, Optical and Bonding Properties of Strontianite, SrCO_3 : First-Principles Calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **98**, 65-70. <http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.06.009>
- [20] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, **6**, 15-50. [http://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [21] Kresse, G. and Joubert, D. (1999) From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **59**, 1758-1775. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- [22] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976) Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, **13**, 5188-5192. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [23] Voigt, W. (1966) Wechselbeziehungen Zwischen Zwei Tensortripeln (Elastizität und Innere Reibung.). Springer, 560-800.
- [24] Reuß, A. (1929) Berechnung Der Fließgrenze Von Mischkristallen Auf Grund Der Plastizitätsbedingung Für Einkristalle. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, **9**, 49-58. <http://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>
- [25] Hill, R. (1952) The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, **65**,

- 349-354. <http://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
- [26] Wu, J. and Geng, J. (2020) First-Principle Calculations of Electronic and Optical Properties of SrCO_3 Compound Under High Pressure. *Molecular Simulation*, **46**, 1320-1326. <http://doi.org/10.1080/08927022.2020.1820003>
- [27] Antao, S.M. and Hassan, I. (2009) The Orthorhombic Structure of CaCO_3 , SrCO_3 , PbCO_3 and BaCO_3 : Linear Structural Trends. *The Canadian Mineralogist*, **47**, 1245-1255. <http://doi.org/10.3749/canmin.47.5.1245>
- [28] Vinet, P., Ferrante, J., Smith, J. and Rose, J. (1986) A Universal Equation of State for Solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **19**, L467. <http://doi.org/10.1088/0022-3719/19/20/001>
- [29] Wang, V., Xu, N., Liu, J.C., Tang, G. and Geng, W.T. (2021) VASPKIT: A User-Friendly Interface Facilitating High-Throughput Computing and Analysis Using VASP Code. *Computer Physics Communications*, **267**, Article ID: 108033. <http://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>
- [30] Anua, N.N., Ahmed, R., Shaari, A., Saeed, M.A., Haq, B.U. and Goumri-Said, S. (2013) Non-Local Exchange Correlation Functionals Impact on the Structural, Electronic and Optical Properties of III-V Arsenides. *Semiconductor Science and Technology*, **28**, Article ID: 105015. <http://doi.org/10.1088/0268-1242/28/10/105015>
- [31] Alouani, M. and Wills, J.M. (1996) Calculated Optical Properties of Si, Ge, and GaAs under Hydrostatic Pressure. *Physical Review B*, **54**, 2480-2490. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.2480>
- [32] Gao, N., Chen, W., Zhang, R., Zhang, J., Wu, Z., Mao, W., *et al.* (2016) First Principles Investigation on the Electronic, Magnetic and Optical Properties of $\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (M = La, Gd, Er, Lu). *Computational and Theoretical Chemistry*, **1084**, 36-42. <http://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.03.001>
- [33] Nye, J.F. (1985) *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press.
- [34] Liu, Q.J., Liu, Z.T., Feng, L.P. and Tian, H. (2011) First-Principles Study of Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of Orthorhombic NaAlF_4 . *Computational Materials Science*, **50**, 2822-2827. <http://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.04.037>
- [35] Pugh, S. (1954) XCII. Relations Between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **45**, 823-843. <http://doi.org/10.1080/14786440808520496>