

超高压含水硅酸镁相高温高压物性模拟研究——类地超级地球深部含水可能性的探索*

任航, 刘雷, 张文奇

(中国地震局地震预测研究所高压物理与地震科技联合实验室, 北京 100089)

摘要: 含水硅酸镁作为早期地球内部极可能存在的富水储库, 研究其在超高温高压条件下的赋存形式对于了解超级地球内部结构模型和含水可能性具有重要意义。基于第一性原理分子动力学模拟, 系统探究了 $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 在 500~900 GPa、2000~6000 K 温压范围内的稳定性和弹性特征。结果表明, 体系在规定的温度压力区间内保持热力学稳定。均方位移计算明确了超离子态转变区间: 在 500 GPa、2000 K, 700 GPa、3000 K, 900 GPa、3100 K 时, 所有原子被束缚在晶格内, 体系处于正常态; 当温度升至 500 GPa、4000 K, 700 GPa、5000 K, 900 GPa、6000 K 时, H 原子均方位移呈线性增长, Mg、Si、O 骨架原子保持局域化, H 质子轨迹形成弥散网络, 呈现“固态骨架+液态离子”的超离子态特征。模拟结果显示, $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 密度随压力的升高线性增加, 剪切模量随温度升高近线性下降, 体积模量在 900 GPa、6000 K 时显著降低, 可能影响超离子态转变。剪切波速和压缩波速的变化趋势主要受温压控制, 即随压力的升高而增加, 随温度的升高而降低; 而 900 GPa 下超离子态使得 $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 的压缩波速明显降低, 推测超离子态转变导致结构软化。研究结果证实, $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 在符合 5-8 M_{\oplus} 的超级地球地幔深部条件下可以稳定存在, 并在一定的温压条件下转变为超离子态, 其高达 11.4% 的含水量与高效质子输运能力对类地行星深部水循环与宜居性具有潜在的重要影响, 为理解行星内部动力学提供关键的理论依据。

关键词: $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$; 弹性特征; 第一性原理计算; 超离子态; 类地超级地球

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

系外行星的发现是过去二十年来天文学领域最令人瞩目的成就之一。自首次确认围绕类太阳恒星运行的行星以来, 已发现并确认了数千颗系外行星, 其多样性远超太阳系内的行星家族^[1], 在这些系外行星中, 我们将质量介于 1 到 10 个地球质量(M_{\oplus})之间的行星, 称之为“超级地球”, 其成分范围十分广泛, 从富含铁元素的冰巨星到被浓厚蒸汽层包裹的大型气态巨行星到类地行星和以碳为主的行星等^[2,3]。随着观测到的超级地球数量的不断增加^[4], 科学家们启动了一系列关于超级地球内部结构组成模型的研究工作^[5], 最早于 2007 年, Valencia 等^[4]为早期地球的原始结构基础构建了首批大型类地行星详细内部结构模型, 此后相关研究陆续发表多个新模型^[3, 6-12], Wagner 等^[12]将广义 Rydberg 状态方程与能量平衡方程相结合, 利用系外行星四层结构模型对近年来发现的超级地球结构与内部动力学进行研究, 构建了两颗超级地球的结构与内部动力学模型, 随后 Valencia 等^[13]构建了由水、

* 收稿日期: 2026-03-25; 修回日期: 2026-05-16

基金项目: 国家自然科学基金 (42574136)

作者简介: 任航 (2000-), 女, 硕士研究生, 主要从事高温高压下矿物物性模拟研究。

E-mail: rh2000301@163.com

通信作者: 刘雷 (1980-), 男, 博士, 研究员, 主要从事高温高压下矿物物性模拟研究。

E-mail: liulei@ief.ac.cn

硅酸盐地幔和铁核组成的 $5M_{\oplus}$ 的类地行星的成分分析模型。由于类地系外行星较大的质量，其较高的内部温度和压力条件意味着超高压相矿物如后钙钛矿相类矿物在这些天体的内部组成和动力学演化过程起重要作用甚至占据主导地位^[12, 14]。这些模型显示类地超级地球内部主要元素以镁、铁、硅等为主^[15]，其内部结构由富含镁的硅酸盐和氧化物构成的幔覆盖着金属铁核，其他元素含量较少^[1]。

水是行星宜居性的重要构成要素，因此作为水重要载体的含水相的赋存及稳定特征，一直是类地行星结构和演化谜题中的核心问题之一^[16]。水的存在不仅会影响行星内部的熔融行为^[16]和流变特性^[17]，还是影响板块构造运动的重要控制因素^[18]。研究发现巨行星的迁移可能会大幅提高含水相矿物向成长中的类地行星输送效率，甚至促进超级地球内部含水相的形成^[19]，由于类地超级地球与地球相似的内部结构，并且 Mg、Si、O 等元素是地球下地幔最丰富的元素，因此开展类地超级地球内部条件下含水硅酸盐矿物稳定性和物性研究对了解行星内部水的赋存和起源都有重要意义^[20]。

前人也开展了诸多关于极端条件下含水硅酸盐矿物物性研究工作，Gasparike 等^[21]发现超级含水高压相 B 相 ($Mg_{10}Si_3O_{18}H_4$) 在高达 17.8 GPa 的压力下结构依旧稳定，D 相 ($MgSi_2O_6$) 在至少在 44 GPa 和约 1200 km 条件下仍能保持稳定^[22]，H 相 ($MgSiO_4H_2$) 在超过 48 GPa 的高压下保持稳定，证明该相可能是地球下地幔中重要潜在含水相^[23]，研究后续通过密度泛函理论模拟 (Density Functional Theory, DFT) 以及实验研究发现当压力进一步增加至 52 GPa 至 60 GPa 时，该相会解离为布里奇曼石 ($MgSiO_3$) 和水 (ice VII)^[22-23]。准谐波近似 (QHA) 结合第一性原理模拟发现 H 相在高温下并不稳定，解离边界温度为 1500 K^[24]，但铝的存在会使 H 相在更宽的压力-温度范围内保持稳定^[25]。此外含水铝硅酸盐^[26-28]和羟基氧化铁 ($FeOOH$)^[29-30]也是高温高压下重要的含水矿物相类型。针对不同类型的超级地球含水相的研究也在不断深入，Goncharov 等^[31]利用同步辐射的红外光谱发现 ice VII 具有对称氢键可使得结构在 210 GPa 的高压环境稳定存在；Forney 等^[32]发现在海王星大小的行星上存在具有极高离子导电性的超离子态水；Prakapenka 等^[33]利用同步辐射 X 射线衍射光谱测量和激光加热金刚石对顶砧技术，揭示了在 900 K 和 1300 K、20 和 29 GPa 时水会分别相变形成体心立方相 ices XIX 和面心立方相 ice XVIII；Marius 等^[34]通过原位 X 射线衍射实验发现在超过 100 GPa 和 2000 K 时高压 ice X 转换成 ice XVIII。Li 等^[20]通过第一性原理结构搜索方法，在兆巴级压力下，发现了两种新型超高压含水硅酸镁相 α - $Mg_2SiO_5H_2$ 和 β - $Mg_2SiO_5H_2$ ，这两种物相分别稳定于 262-338 GPa 和 >338 GPa 的压力区间，认为极有可能为地球早期水的重要储库，这种新型储水模式对了解超级地球的水的起源有重要参考意义。现阶段在地球和类地超级地球的地幔组成矿物相研究发现地幔深部普遍存在硅酸盐相^[29-36]，并且类地行星地幔中最丰富的相是高压硅酸镁盐 (Al - $(Mg, Fe)SiO_3$) 和后钙钛矿相 ($MgSiO_3$)^[37]，可以推测在巨行星迁移过程中由于其自身引力的巨大会在成长的过程中不断吸积大量的固态含水相，由于在早期行星形成的高温环境下，地表水极易挥发^[11, 36]，而星球内部的压力足够大，使得水被封存在行星内部逐渐形成富镁的含水硅酸盐矿物^[20]，成为行星内部水赋存的重要形式。

尽管理论和实验取得了一定成果，但超级地球内部极端条件下的矿物学研究仍面临巨大挑战，因其质量的巨大，其内部的压力也远大于地球内部，研究发现地球的核幔边界压力为 135 GPa，温度为约 3000-4000 K，而地球内核中心部位为 363 GPa 和约 6000 K。结构预测模型^[12]显示一颗质量为地球 3 倍的类地系外行星的核幔边界压力预计为 500 GPa，而 $5M_{\oplus}$ 的类水星系外行星的核边界压力与之相似^[37]，例如超级地球 Luyten b^[38] 和 Gliese 625 b^[39] 的核幔边界压力约为 500 GPa；而一个 $10M_{\oplus}$ 的类地行星或海洋行星的核幔边界压力温度可达到约 1200 GPa 和约 6000-7000 K，相应的超级地球内核中心温压范围从约 2400 GPa 和 6500 K (海洋行星) 到 3900 GPa 和约 10,000 K (类地行星)。多数类地超级地球的质量

在 4 到 9 个 $M\oplus$ 之间, 其温压范围为 400-1000GPa、2000K-8000K^[1], 而这也远远超出了当前大部分静态高压实验的直接探测范围, 超级地球内部压力过大, 实验难以稳定、可控地达到上百吉帕的压力和数千开尔文的温度, 并在此条件下进行精确的原位结构和性质测量。动态压缩技术虽然能达到更高压力, 但通常伴随着极高的温度, 且路径不可逆, 难以研究固相行为^[1,40]。

随着计算机技术发展, 基于密度泛函理论的第一性原理分子动力学方法在探索矿物在高温高压下的结构、弹性等方面都取得了巨大成功^[37-41], 而近年来, 机器学习技术的进步则为高温高压下矿物物性的研究提供了新的有力工具^[42-44], 通过利用第一性原理计算产生的高质量数据训练机器学习力场/势场, 能够以接近第一性原理模拟计算的精度, 实现数个数量级提升的计算速度^[43]。这使得在超级地球内部条件下, 对复杂矿物体系进行大规模、长时标的分子动力学模拟成为可能, 从而可靠地研究其结构稳定性、内部物质组成^[44]、输运性质和弹性性质^[37]。

本研究结合机器学习势函数拟合和第一性原理分子动力学模拟开展了含水硅酸镁相矿物(β - $Mg_2SiO_5H_2$)超高温高压条件下的结构稳定性及物性研究, 构建了一个能够描述 β - $Mg_2SiO_5H_2$ 在宽广温度压力区间(500GPa-900 GPa, 2000K-6000 K)相互作用的原子势函数, 通过分析其结构演化、热力学稳定性、弹性波速以及动力学稳定性, 探索了含水相 β - $Mg_2SiO_5H_2$ 在超高温高压条件下的稳定性以及达到超离子态机制与温压条件, 探究其在 5 至 $8M\oplus$ 的类地超级地球地幔深部极端环境下的弹性特征, 为了解超级地球内部含水特征提供了数据支撑。

1 研究方法 with 理论

第一性原理分子动力学模拟计算基于 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)软件包完成^[45], 电子交换关联作用选用广义梯度近似(GGA)描述。分子动力学过程使用的是 NVT 系综, 控制系统温度使用 Nosé 方法^[43], 使用 Verlet 算法积分表现离子运动的牛顿方程。模拟计算主要分为两个阶段: 结构优化阶段, 模拟采用扩胞体系为 $1\times 4\times 2$ 的包含 80 个原子的超元胞, 采用 700 eV 的平面波基组截断能, 进行 Brillouin 区抽样采用 Monkhorst-Pack 方法并选用高密度 K 点网格(网格间距为 $2\pi\times 0.035\text{\AA}^{-1}$), 使得结构达到充分弛豫; 分子动力学模拟阶段, 在优化结构的基础上进行 NVT 系综的从头算分子动力学模拟, 使用 Nose-Hoover 热浴控制温度, 各原子赝势价电子选择分别为 Mg 原子为 $3s^2$; Si 原子为 $3s^2 3p^2$; O 原子为 $2s^2 2p^4$; H 原子为 $1s^1$ 。截断能统一设为 650 eV, 且截断能通过了收敛性测试的验证, 其中的总能量变化不足 0.01%。时间步长为 0.25 fs, Brillouin 区的 K 点取样采用单 Γ 点, 每一温压条件运行 15ps, 其中前 5ps 用于系统平衡, 最后 10ps 用于轨迹采集。弹性性质计算使用应力-应变方法^[46], 施加的微小应变量为 ± 0.03 (4 个独立应变模式, 每个模式包含正负两个方向), 利用 elastool 软件包计算弹性常数矩阵从而获得弹性模量以及波速数据。所设定的压力温度条件涵盖 500 GPa 的 2000 K 与 4000 K、700 GPa 的 3000 K 与 5000 K, 以及 900 GPa 的 3100 K 与 6000 K, 静态结构可视化模拟采用 VESTA 软件^[46], 质子均方位移(MSD)模拟以及动力学结构可视化采用 OVITO 软件^[47-48]。

2 结果与讨论

本工作研究了超高压含水硅酸镁相(β - $Mg_2SiO_5H_2$)在超级地球深部温度压力条件下(500-900 GPa、2000-6000 K)的结构稳定性与热动力学粒子扩散行为及弹性性质特征。在此温压范围内, 该矿物相的硅氧八面体骨架与镁配位多面体保持稳定, 未发生压力诱导的结构相变, 原子均方位移和原子轨迹证实其在超级地球地幔深部环境转变为超离子态结构,

证实了其可以稳定存在于类地超级地球地幔深部，为了解深部水的赋存方式提供重要参考。

2.1 晶体结构稳定性

β - $Mg_2SiO_5H_2$ 属于单斜晶系，空间群为 C_2 ，晶胞中包含 2 个化学式单元($Z=2$) (图 1)，在 500GPa 时该晶格常数 $a=7.14\text{\AA}$ ， $b=2.26\text{\AA}$ ， $c=5.01\text{\AA}$ ， $\alpha=\gamma=90^\circ$ ， $\beta=113.75^\circ$ ，符合 Li 等^[20]在 400GPa 下该晶格常数的变化趋势，其中 Mg 原子占据 4c 位置 (0.324, 0.481, 0.792)，Si 原子占据 2b (0, 0.989, 0.5)，H 原子占据 4c (0.415, 0.125, 0.111)，O 原子分别占据 4c (0.345, 0.486, 0.182)，4c (0.124, 0.487, 0.436)，和 2a (0, 0.462, 0)位置。结构中每个 H 原子与两个 O 原子配位，形成对称氢键，氢原子位于 Mg 原子配位多面体的两个长棱上；每个 Si 原子与 6 个 O 原子形成配位八面体(SiO_6)，每个 Mg 原子与 9 个 O 原子形成配位十二面体， β - $Mg_2SiO_5H_2$ 晶格中极高配位结构和链状骨架所带来的高稳定性可以使其在高温高压环境下仍处于结构稳定状态。

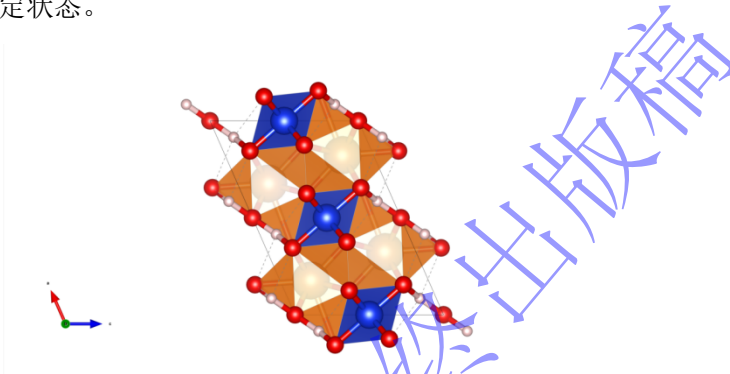
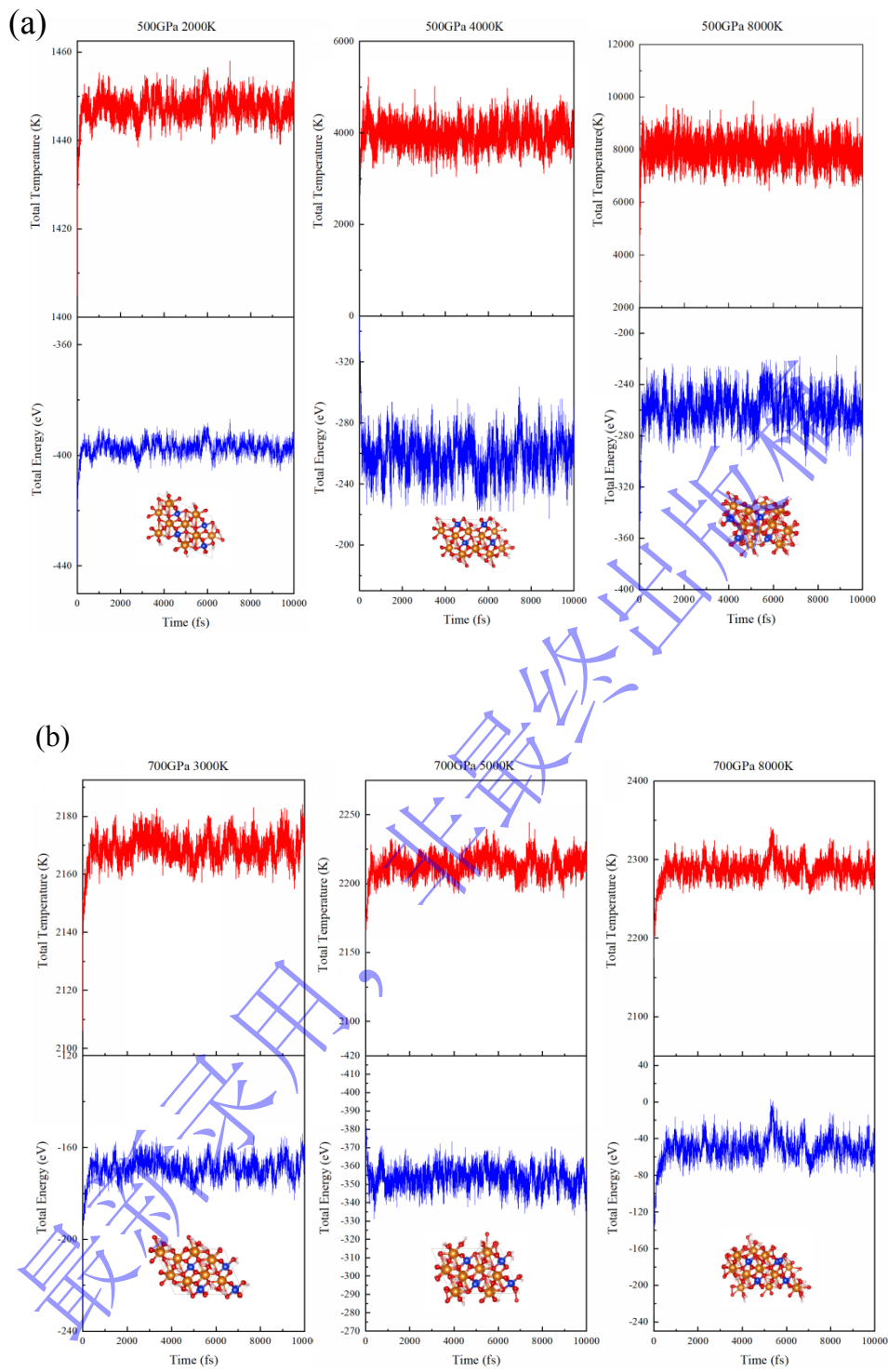


图 1 高压含水硅酸镁相 β - $Mg_2SiO_5H_2$ 在[010]方向的晶体结构^[20]
(红色球体为 O 原子，白色球体为 H 原子，黄色球体为 Mg 原子，蓝色球体为 Si 原子)
Figure 1 Crystal structure of β - $Mg_2SiO_5H_2$ along the [010] direction^[20] (Red, white, yellow, and blue spheres represent O, H, Mg, and Si atom, respectively)

2000-8000 K, 500-900 GPa 条件下， β - $Mg_2SiO_5H_2$ 体系能量与温度随模拟时间的演化轨迹如图 2。在 10ps 的模拟时间内能量结构在 500 至 900GPa、2000 至 8000K 内始终保持稳定状态，并且在 500GPa、700GPa 以及 900GPa 所处的 8000K(约 $10M\oplus$ 的超级地球地幔温压条件^[49-50])温度下，结构始终保持系统性平衡，表明体系的电子态和原子构型在符合类地超级地球地幔内部温压条件下仍为稳定的平衡态，晶格结构保持完整，未发生破坏性畸变或化学分解，因此，在本研究的温度压力范围内， β - $Mg_2SiO_5H_2$ 主体晶格结构保持完整，始终保持热力学稳定性状态。



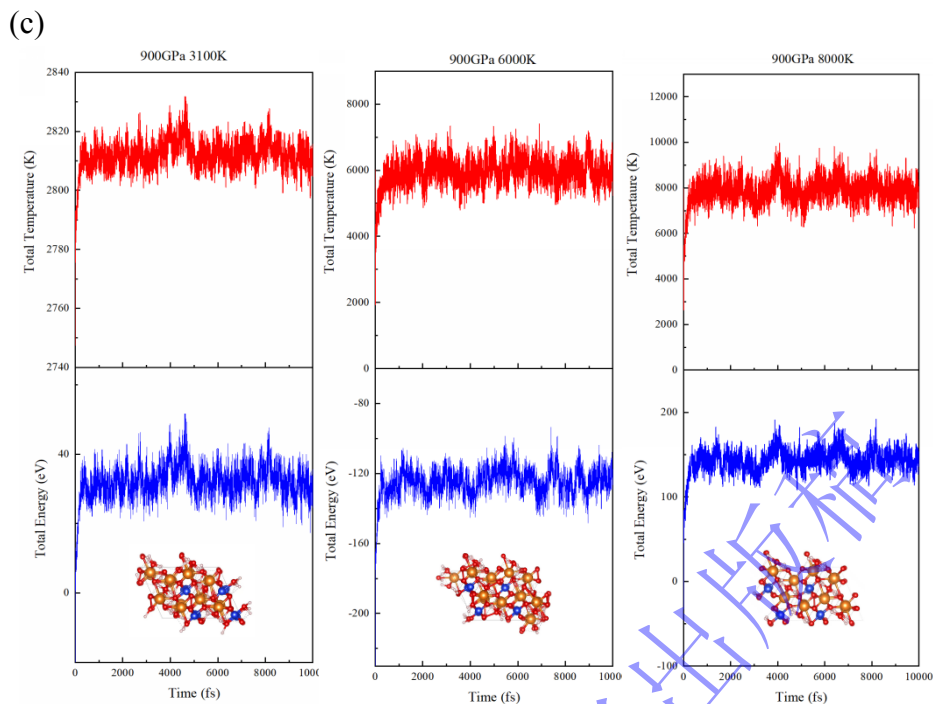
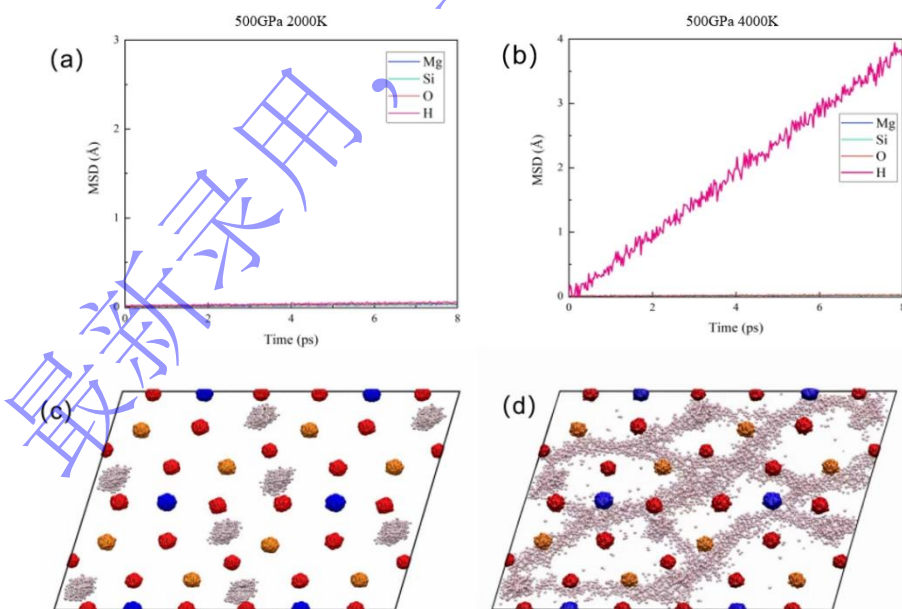


图2 500GPa、700GPa、900GPa 达到超离子态前后以及 8000K 时的能量与温度趋势
Figure 2 The energy and temperature trends at 500 GPa, 700 GPa, and 900 GPa before and after reaching the superionic state, and at 8000 K

2.2 超离子态特征

为了解高温高压下体系的超离子态特征，计算了 2000-6000K，500-900GPa 条件下体系各原子运动均方位移演化特征及相应温压下氢原子的运动轨迹，如图 3 所示。



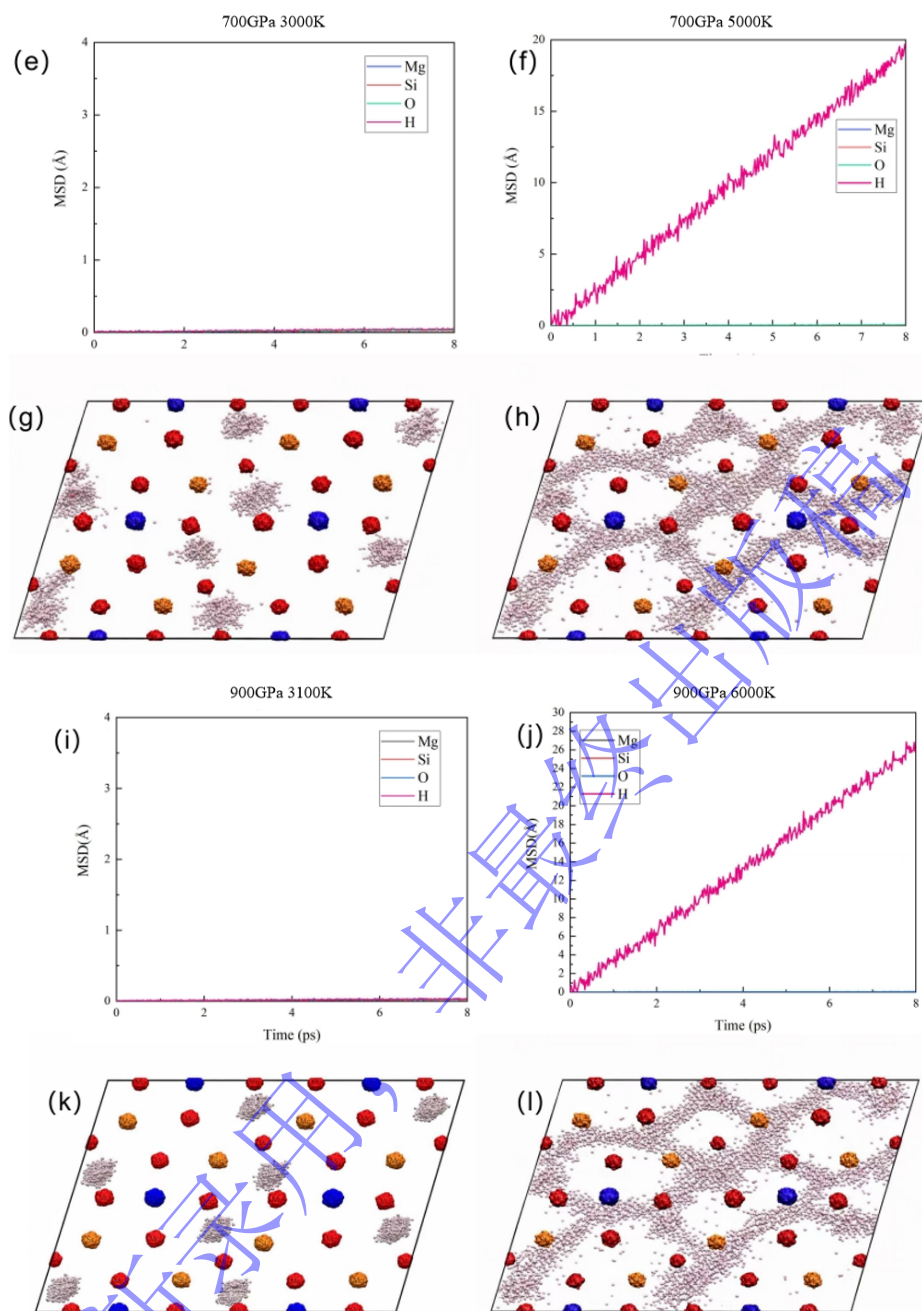


图3 (a)(b)(e)(f)(i)(j)为不同温度压力条件下达到超离子态前后 β - $Mg_2SiO_5H_2$ 的原子均方位移；(c)(d)(g)(h)(k)(l)为对应温度压力条件下[010]晶面的原子轨迹投影(红色球体为O原子，白色球体为H原子，黄色球体为Mg原子，蓝色球体为Si原子)

Figure 3 (a)(b)(e)(f)(i)(j) MSD of β - $Mg_2SiO_5H_2$ before and after reaching the superionic state under different temperature and pressure conditions; (c)(d)(g)(h)(k)(l) Projection of atomic trajectories on the [010] crystal plane under corresponding temperature and pressure conditions (Red, white, yellow, and blue spheres represent O, H, Mg, and Si atom, respectively)

图3-(a)(e)(i)分别展示了各温度压力条件下各原子的均方位移随时间的变化。在500GPa、2000K，700GPa、3000K，900GPa、3100K条件下Mg、Si、O和H四种原子的均方位移均严格保持为零，没有任何随时间增长的趋势，表明在该温压条件下，所有原子均被牢固地束缚在晶格平衡位置附近，仅做微小的热振动，体系处于典型的正常晶体态。

氢原子与骨架原子一样,未能摆脱晶格势阱的束缚,其运动轨迹被限制在平衡位置周围一个极小的区域内,表现为围绕固定点的往复振动,轨迹投影呈现为紧密的团簇状分布,没有任何跨越晶格间隙的长程迁移迹象,表明体系未发生超离子态转变。

在 500GPa、4000K, 700GPa、5000K, 900GPa、6000K 的条件下,原子均方位移及氢原子运动轨迹如图 3-(b)(f)(j)。Mg、Si、O 三种原子的均方位移在整个模拟时间内仍保持为接近于零,表明体系由 Mg-O 多面体和 Si-O 八面体构成的结构框架依然完整,未发生结构失稳。然而,氢原子的均方位移开始随时间呈现持续的线性增长,这一线性增长趋势是扩散行为的典型标志,证明氢原子已经获得了有限的流动性,开始在晶格间隙中进行局域跳跃。结合轨迹分析,氢原子的运动表现为“停留-跳跃”模式:它们在某个间隙位点附近振动一段时间,然后跃迁至相邻的间隙位点,轨迹在空间投影中形成一系列离散的团簇并伴有短程的连接。这种扩散行为标志着氢原子晶格“熔化”,体系进入超离子态阶段。

由于计算效率的限制,本工作模拟的温度跨度较大,未能严格限定体系发生超离子态转变的温度边界,在各个压力点超离子态转变前后存在未研究的温度区间,即 500GPa 的 2000K 至 4000K, 700GPa 的 3000K 到 5000K, 900 GPa 的 3100 K 到 6000 K。但是根据超离子态转变机制,超离子态转变是一个连续演化的过程而非突变的相变,因此中间温度区间对应着超离子态转变的过渡区。在这一区间内,随着温度的逐渐升高,氢原子逐渐获得足够能量摆脱势能束缚进行区域跳跃,这种状态可称为“超离子态转变前驱区”或“部分超离子态”,其存在对于理解超离子态的微观机制具有重要意义^[51-53]。

综上所述,可以得出 $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 的超离子态相图:在 500 GPa 下,超离子态转变温度介于 2000 K 与 4000 K 之间,4000 K 时已进入超离子态;在 700 GPa 时,3000 K 并未进入超离子态,而 5000 K 时为超离子态;在 900 GPa 时,3100 K 处于正常态,但 6000 K 时已达到超离子态扩散状态。这一行为表明,超离子态的存在需要温度足够高以克服扩散势垒。需要指出的是,本研究通过 NVT-AIMD 模拟升温过程中观察到的 MSD 线性增长来判定超离子态转变,这种方法可能受到过热效应的影响,更严格的判定应基于自由能计算^[54]。然而,在本文关注的极端温压条件下,AIMD 直接模拟仍是当前可行的主要手段,且我们观察到的超离子态特征(如原子长程扩散、骨架原子局域化)^[55]与其他高压体系(如超离子冰^[56]、 MgSiO_3 ^[57])的研究定性一致。对于类地超级地球来说,其内部温度、压力随深度增加,典型的大质量超级地球(5-8 M_{\oplus})核幔边界温度压力可高达 400-1000 GPa 和 2000-8000K^[1],因此在超级地球部环境下可能会存在超离子态 $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$,其可能成为超级地球地幔深部水的重要赋存形式,但由于温度点有限,所给出的超离子态转变温度区间仅为近似范围,实际转变可能发生在区间内的某一较窄温度带,未来需要更高分辨率的温度扫描来精确定位转变点。

2.3 密度、波速与弹性性质

$\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 在 500 至 900 GPa、2000 K 至 6000 K 温度区间内的密度演化特征如图 4 所示,密度随压力的升高而线性增加。2000 K 时压力从 500 GPa 增加至 900 GPa,密度从初始值 $7.18\text{g}/\text{cm}^3$ 持续上升至约 $8.55\text{g}/\text{cm}^3$,增幅达 16.0%。4000 K 升高至 6000K 时增幅也为 16.0%,表明压力对密度的影响在所有温度下均保持一致。密度的随温压的线性增加,表明了该矿物在超高压高温条件下仍遵循正常的压缩行为,未出现异常体积塌缩或膨胀,是该相在高温高压条件下的结构稳定性的又一有力佐证。

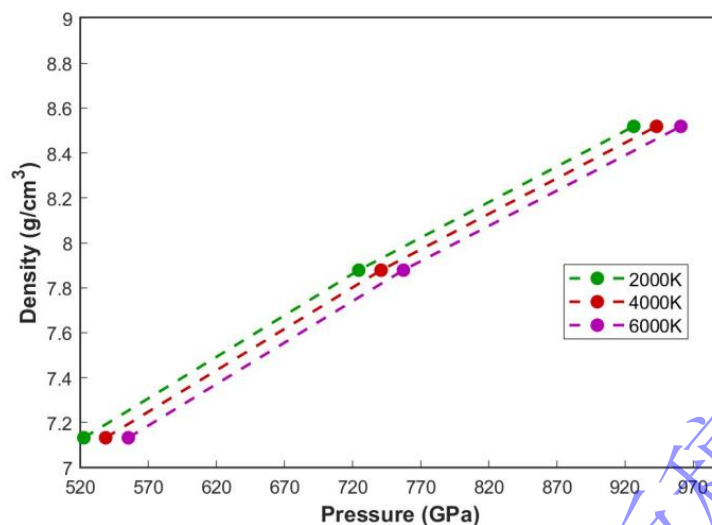


图4 $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 随温度和压力的密度变化

Figure 4 Density variations of $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ with temperature and pressure

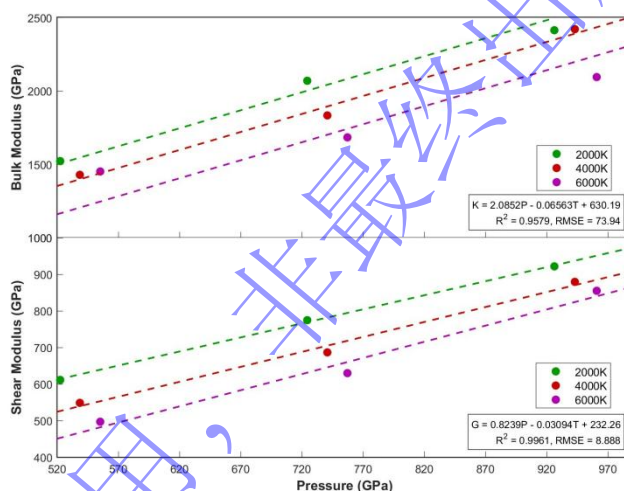


图5 $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 随温度和压力的弹性模量变化

Figure 5 Variation of the elastic modulus of $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ with temperature and pressure

超离子态转变对材料弹性性质的影响已被广泛研究。He 等发现 Li_2O 进入超离子态后弹性常数 C_{11} 显著软化^[58]；Huang 等通过实验模拟证实 Fe-C 合金的超离子态转变导致剪切波速下降约 23%^[59]。类似地，本文进一步探讨了超离子态转变引起体系的结构软化的可能性。500-900 GPa、2000-6000K 条件下 $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 的等温弹性模量变化如图 5 所示，由于 AIMD 模拟采用恒温(NVT)系综，应变施加过程中温度保持恒定，因此所获得的模量对应于等温条件，并且体积模量(K)和剪切模量(G)均呈现随压力升高增加，随温度升高而降低的变化趋势。

剪切模量G在各个压力点下均表现出相似的温降特征，在 500 GPa，2000-4000 K 区间下降速率约为 31 GPa/1000K，4000-6000 K 区间下降速率至 25 GPa/1000K，在 700GPa，2000-4000K 的区间内下降速率为 27 GPa/1000K，4000-6000 K 区间下降速率至 26 GPa/1000K，在 900GPa，2000-4000 K 区间下降速率约为 21 GPa/1000K，4000-6000 K 区间下降速率为 16 GPa/1000K。在超离子态转变的温压范围内，剪切模量的变化趋势并未发生明显变化，剪切模量的下降主要源于晶格热振动的非简谐效应，而超离子态转变仅通过改变氢原子的构型熵间接影响体积响应，因此超离子态转变行为对剪切模量影响不大。相比

之下, 体积模量 K 随温度压力的变化值有些离散, 但在 900GPa 压力下 6000K 温度时体弹性模量有个显著降低, 可能是受体系超离子态转变的影响, 而 500GPa、700GPa 压力下, 由于计算的温度间隔较大, 无法准确界定此压力下超离子态转变前后的体弹性模量变化特征, 因此本工作没有讨论此压力条件下超离子态对体弹性模量的影响。

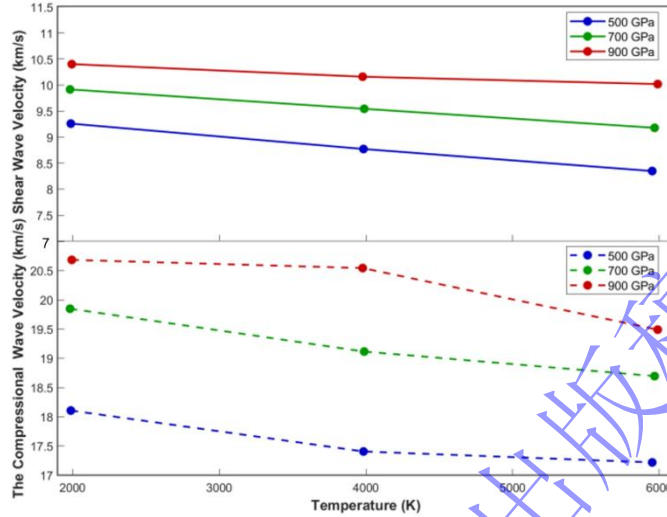


图 6 β - $Mg_2SiO_5H_2$ 地震波速随温度和压力的变化

Figure 6 Variation of seismic wave velocity of β - $Mg_2SiO_5H_2$ with temperature and pressure

500-900 GPa、2000-6000K 条件 β - $Mg_2SiO_5H_2$ 地震波速变化如图 6 所示, 剪切波速(V_s)与压缩波速(V_p)均呈现随压力增加而增加, 随温度增加而降低的变化趋势(图 6)。 β - $Mg_2SiO_5H_2$ 的剪切波速随温度的增加近线性降低, 随压力的增加升高。在 2000 K 温度下, 当压力从 500 GPa 增加至 900 GPa 时, V_s 增加 12.3%; 4000K 时, 增加 15.8%, 而在 6000 K 时, 压力效应更为显著, V_s 增加 20.0%, 压力对剪切波速的影响在高温下更为显著。在 500 GPa 下, 温度从 2000 升高至 4000 K 时, V_s 下降 0.49 km/s, 降幅为 5.3%, 在 4000-6000 K 下降 0.42 km/s, 其降幅为 4.79%, 整个温区下降速率基本维持在 0.2-0.25 km/s/1000K, 呈现良好的近线性特征; 在 700 GPa 下, V_s 从 2000 至 4000 K 时其降幅为 3.83%, 在 4000-6000 K 其降幅为 3.77%, 而下降速率为 0.18-0.19 km/s/1000K, 同样具有近似线性降低趋势。在 900 GPa 下, 从 2000 至 4000 K 时的降幅为 2.31%, 在 4000-6000 K 的降幅则为 1.36%, 整个温区下降速率基本维持在 0.07-0.12 km/s/1000K。随着温度升高, 剪切波速始终呈现近线性降低的变化趋势, 但随着压力升高, 高压效应对剪切波速的影响依旧存在, 所以其下降速率在逐渐降低, 但线性趋势始终不变。值得注意的是在随温压增加的过程中, 剪切波速在达到发生超离子态转变的温压范围时, 其变化趋势无明显转变, 推测可能是极高压力下骨架的硬化效应掩盖了质子流动引起的剪切软化或温度采样稀疏未能捕捉到转变点附近的突变。因此, 我们从当前数据中无法得出超离子态显著影响剪切波速的确切结论。

温度和压力对的影响压缩波速趋势与其对剪切波速的影响相似, 即压缩波速随压力的增加而增加, 随温度的升高而降低。与剪切波速不同的是, 压缩波速随温度的升高并不是线性降低, 在 500 GPa 下, 压缩波速由 2000 K 的 18.2 km/s 下降至 4000 K 的 17.4 km/s, 其降幅为 3.9%, 这个温区下降速率均为 0.4 km/s/1000K; 但在 4000K 至 6000K 的温度区间内, 压缩波速的降幅为 1.0%, 其下降速率为 0.1km/s/1000K; 在 700 GPa 下, 温度从 2000 K 升高至 4000 K 时压缩波速下降 0.3 km/s, 其下降速率为 0.15km/s/1000K, 降幅为 3.73%, 在 4000 K 至 6000 K 时下降 0.4 km/s 其下降速率为 0.2km/s/1000K, 下降速率总体呈现轻微增大趋势, 推测由于 700GPa 时超离子态转变发生在 3000 K 至 5000 K 之间, 在 4000 K 时

可能仍处于超离子态初期, 扩散尚不充分, 因此下降速率主要受热振动的非简谐效应, 此时压力为影响波速的主导因素而非超离子态转变本身, 所以相对较慢, 而 4000K 至 6000 K 时处于超离子态转变阶段, 因此下降速率些许增加。在 900 GPa 下, 在 2000K 至 4000K 的温度区间内, 其降幅为 0.68%, 其下降速率为 0.07km/s/1000K, 而在 4000K 至 6000K 的温度区间内, 其降幅达到 5.11%, 下降速率也增加到 0.5km/s/1000K, 推测可能由于在 900GPa 下超离子态转变发生在 3100 K 至 6000 K 之间, 2000K 至 4000 K 时体系均处于正常态, 温度仍是影响压缩波速的主导因素, 而 4000K 至 6000 K 时体系进入超离子态转变过程, 氢原子晶格发生“熔化”并开始快速扩散, 这种动力学无序显著增强了晶格的非简谐振动, 因此波速出现明显下降。

综上, 低压下(500-700GPa) β - $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 的地震波速变化主要受温度和压力变化控制, 由于模拟数据较少无法精确评估超离子态转变对波速的影响, 高压下(900GPa)超离子态使得 β - $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 的压缩波速出现明显降低, 表明了超离子态转变对地震波速的影响特征。

3 结 论

基于第一性原理分子动力学模拟, 本研究系统确定了 β - $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 在 500 至 900 GPa、2000 至 8000 K 温压范围内的能量与温度变化特征, 在整个模拟过程中体系保持晶体结构的热力学稳定性, 未发生新的化学结构相变。

通过六组典型温压条件下的均方位移(MSD)计算及质子轨迹分析, 证实了 β - $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 中超离子态的存在及其稳定温压范围。在 500 GPa、2000 K; 700 GPa、3000 K; 900 GPa、3100 K 条件下, Mg、Si、O 和 H 的均方位移在 8 ps 模拟时间内均保持近似为零, 所有原子被束缚在晶格平衡位置附近, 体系处于正常态。在 500 GPa、4000 K; 700 GPa、5000 K; 900 GPa、6000 K 时, Mg、Si、O 原子的均方位移仍近似为零, H 原子的均方位移开始随时间呈现缓慢持续的线性增长, 表明体系进入超离子态, 完美呈现“固态骨架+液态离子”的核心特征。对应的[010]方向质子轨迹投影展示了 H 原子扩散行为的转变: 正常态下所有原子轨迹被限制在平衡位置附近形成紧密团簇; 超离子态下 H 原子轨迹表现为连续的长程迁移, 形成弥散的网状分布覆盖整个晶格间隙区域, 而 Mg、Si、O 原子的轨迹始终被严格限制在平衡位置附近。

基于机器学习力场训练得出 β - $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 在超级地球内部温压条件下的密度、弹性性质与地震波速。 β - $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 的密度在 500 至 900 GPa、2000 至 6000 K 温压区间内随压力升高呈线性增加, 在 2000 至 4000 K 与 4000 至 6000 K 内均有相同的 16% 的增幅, 表明该矿物在高温高压环境下保持结构稳定性, 未发生机械性结构畸变。剪切模量在各压力点均呈现随温度升高近线性下降的趋势, 主要受晶格热振动的非简谐效应影响, 超离子态转变对其影响不大。体积模量在 900 GPa、6000 K 条件下显著降低, 推测可能受体系超离子态转变影响。地震波速主要受温压控制, 且均呈现随压力增加而升高、随温度增加而下降的变化特征。剪切波速在固定压力下随温度上升保持近似降幅, 超离子态转变对其影响较小; 压缩波速受超离子转变影响, 在高压(900 GPa)的温压区间内降幅明显增大, 推测可能是超离子态转变导致结构出现软化现象, 综上表明超离子态转变可在弹性性质及地震波速的部分宏观表达中得以体现。

本研究显示 β - $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 在 5-8M \oplus 的类地超级地球地幔深部条件下可以稳定存在并可以在一定的温压条件转变为稳定的超离子态。因此, β - $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ 不仅是早期地球水的可能来源, 也极有可能是系外超级地球深部水循环的关键载体, 其高达 11.4 wt% 的含水量与超离子态下的高效质子输运能力将显著影响类地超级地球深部水循环、氧化还原状态与岩浆演化过程, 为理解类地行星深部水循环和物质迁移提供关键的理论与模拟依据。后续研究将进一步量化扩散系数与温压的定量关系, 并探讨超离子态含水矿物对超级地球内部动

力学过程、热演化历史及磁场生成机制的潜在影响。

参考文献:

- [1] Duffy T, Madhusudhan N, Lee K K M. Mineralogy of Super-Earth Planets[M]//Mineral Physics. Elsevier Inc., 2015: 149-178.
- [2] Howard A W, Marcy G W, Bryson S T, et al. PLANET OCCURRENCE WITHIN 0.25 AU OF SOLAR-TYPE STARS FROM KEPLER*[J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 2012, 201(2): 15.
- [3] Fressin F, Torres G, Charbonneau D, et al. The false positive rate of Kepler and the occurrence of planets[J]. The Astrophysical Journal, 2013, 766(2): 81.
- [4] Valencia D, O'Connell R J, Sasselov D D. Inevitability of Plate Tectonics on Super-Earths[J]. The Astrophysical Journal, 2007, 670: L45-L48.
- [5] Valencia D, Sasselov D D, O'Connell R J. Radius and Structure models for the First Super-Earth Planet[J]. The Astrophysical Journal, 2007, 656(1): 545-551.
- [6] Swift D, Eggert J, Hicks D, et al. Mass-radius relationships for exoplanets[J]. The Astrophysical Journal, 2012, 744(1): 59.
- [7] Gong Y X, Zhou J L. The silicate model and carbon rich model of CoRoT-7b, Kepler-9d and Kepler-10b[J]. Research in Astronomy and Astrophysics, 2012, 12(6): 678-692.
- [8] Madhusudhan N, Harrington J, Stevenson K B, et al. A high C/O ratio and weak thermal inversion in the atmosphere of exoplanet WASP-12b[J]. Nature, 2011, 469(7328): 64-67.
- [9] Rogers L A, Seager S. A Framework for Quantifying the Degeneracies of Exoplanet Interior Compositions[J]. The Astrophysical Journal, 2010, 712(2): 974-991.
- [10] Seager S, Kuchner M, Hier-Majumder C, et al. Mass-Radius Relationships for Solid Exoplanets[J]. The Astrophysical Journal, 2007, 669(2): 1279-1297.
- [11] Sotin C, Grasset O, Mocquet A. Mass-radius curve for extrasolar Earth-like planets and ocean planets[J]. Icarus, 2007, 191(1): 337-351.
- [12] Wagner F W, Tosi N, Sohl F, et al. Rocky super-Earth interiors: Structure and internal dynamics of CoRoT-7b and Kepler-10b[J]. Astronomy & Astrophysics, 2012, 541: A103.
- [13] Valencia D, O'Connell R J, Sasselov D. Internal structure of massive terrestrial planets[J]. Icarus, 2006, 181(2): 545-554.
- [14] Valencia D, O'Connell R J. Convection scaling and subduction on Earth and super-Earths[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 286(3): 492-502.
- [15] Grasset O, Schneider J, Sotin C. A Study of the Accuracy of Mass-Radius Relationships for Silicate-Rich and Ice-Rich Planets up to 100 Earth Masses[J]. The Astrophysical Journal, 2009, 693(1): 722-733.
- [16] Seager S. Exoplanet Habitability[J]. Science, 2013, 340(6132): 577-581.
- [17] Zhang Y Y, Gu Y J, Lan Y S, et al. Explore the fluid-to-superionic phase transition of water at giant planetary interior conditions[J]. Physics Letters A, 2025, 557: 130857.
- [18] Korenaga J. ON THE LIKELIHOOD OF PLATE TECTONICS ON SUPER-EARTHS: DOES SIZE MATTER?[J]. The Astrophysical Journal Letters, 2010, 725(1): L43.
- [19] Carter-Bond J C, O'Brien D P, Raymond S N. The Compositional Diversity of Extrasolar Terrestrial Planets: II. Migration Simulations[J]. The Astrophysical Journal, 2012, 760(1):

- 44.
- [20] Li H F, Oganov A R, Cui H, et al. Ultrahigh-Pressure Magnesium Hydrosilicates as Reservoirs of Water in Early Earth[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(3): 035703.
- [21] Gasparik T. Phase relations in the transition zone[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1990, 95(B10): 15751-15769.
- [22] Ghosh S, Schmidt M W. Stability of Phase D at high pressure and temperature: Implications for the role of fluids in the deep mantle[C]//AGU Fall Meeting Abstracts. 2011: MR21A-2116.
- [23] Ohtani E, Amaike Y, Kamada S, et al. Stability of hydrous phase H MgSiO₄H₂ under lower mantle conditions[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(23): 8283-8287.
- [24] Ohtani E, Amaike Y, Kamada S, et al. Stability of hydrous phase H MgSiO₄H₂ under lower mantle conditions[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(23): 8283-8287.
- [25] Tsuchiya J, Umemoto K. First-Principles Determination of the Dissociation Phase Boundary of Phase H MgSiO₄H₂[J]. *Geophysical Research Letters*, 2019, 46(13): 7333-7336.
- [26] Tsuchiya J, Umemoto K. First-Principles Determination of the Dissociation Phase Boundary of Phase H MgSiO₄H₂[J]. *Geophysical Research Letters*, 2019, 46(13): 7333-7336.
- [27] Nishi M, Irifune T, Tsuchiya J, et al. Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle[J]. *Nature Geoscience*, 2014, 7: 224-227.
- [28] Eggleton R A, Boland J N, Ringwood A E. High pressure synthesis of a new aluminium silicate: Al₅Si₅O₁₇(OH). [J]. *GEOCHEMICAL JOURNAL*, 1978, 12(3): 191-194.
- [29] Ohira I, Ohtani E, Sakai T, et al. Stability of a hydrous δ -phase, AlOOH-MgSiO₂(OH)₂, and a mechanism for water transport into the base of lower mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 401: 12-17.
- [30] Suzuki A, Ohtani E, Kamada T. A new hydrous phase δ -Al₁₀₀H synthesized at 21 GPa and 1000 °C[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2000, 27(10): 689-693.
- [31] GU Xiaoyu, LIU Lei. First-Principles Calculation on Crystal Structure and Elastic Properties of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ϵ -FeOOH under High Pressures[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2022, 36(1): 012201. (in chinese)
顾小雨, 刘雷. 高压下 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 晶体结构与弹性特征的第一性原理研究[J]. *高压物理学报*, 2022, 36(1): 012201-012211.
- [32] Nishi, M., Kuwayama, Y., Tsuchiya, J., et al. The pyrite-type high-pressure form of FeOOH [J]. *Nature*, 2017, 547:205-208.
- [33] Goncharov A F, Struzhkin V V, Somayazulu M S, et al. Compression of Ice to 210 Gigapascals: Infrared Evidence for a Symmetric Hydrogen-Bonded Phase[J]. *Science*, 1996, 273(5272): 218-220.
- [34] Fortney J J, Nettelmann N. The Interior Structure, Composition, and Evolution of Giant Planets[J]. *Space Science Reviews*, 2010, 152(1-4): 423-447.
- [35] Prakapenka V B, Holtgrewe N, Lobanov S S, et al. Polymorphism of superionic ice[EB]. arXiv, 2020.
- [36] Millot M, Coppari F, Rygg J R, et al. Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice[J]. *Nature*, 2019, 569(7755): 251-255.
- [37] Akber-Knutson S, Bukowinski M S T. The energetics of aluminum solubility into MgSiO₃ perovskite at lower mantle conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 220(3): 317-330.

- [38] Lopez E D, Fortney J J, Miller N K. How Thermal Evolution and Mass Loss Sculpt Populations of Super-Earths and Sub-Neptunes: Application to the Kepler-11 System and Beyond[J]. *The Astrophysical Journal*, 2012, 761(1): 59.
- [39] Van Hoolst T, Noack L, Rivoldini A. Exoplanet interiors and habitability[J]. *Advances in Physics: X*, 2019, 4(1): 1630316.
- [40] Astudillo-Defru N, Forveille T, Bonfils X, et al. The HARPS search for southern extra-solar planets. XLI. A dozen planets around the M dwarfs GJ 3138, GJ 3323, GJ 273, GJ 628, and GJ 3293[J]. *Astronomy and Astrophysics*, 2017, 602: A88.
- [41] Schneider J, Dedieu C, Le Sidaner P, et al. Defining and cataloging exoplanets: the exoplanet.eu database[J]. *Astronomy and Astrophysics*, 2011, 532: A79.
- [42] Zhang Z, Li J, Lv Y, et al. Discovery of Ag⁺ superionic state in delafossite AgAlO₂[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2025, 717: 417830.
- [43] Jinnouchi R. On-the-fly machine learning force field generation: Application to melting points[J]. *Physical Review B*, 2019, 100(1).
- [44] Jinnouchi R. Phase Transitions of Hybrid Perovskites Simulated by Machine-Learning Force Fields Trained on the Fly with Bayesian Inference[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(22).
- [45] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [46] Karki B, Stixrude L, Wentzcovitch R. High-Pressure Elastic Properties of Major Materials of Earth's Mantle From First Principles[J]. *Reviews of Geophysics - REV GEOPHYS*, 2001, 39: 507-534.
- [47] Momma K, Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2008, 41(3): 653-658.
- [48] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2009, 18(1): 015012.
- [49] Duffy T, Madhusudhan N, Lee K K M. Mineralogy of Super-Earth Planets[M]//*Treatise on Geophysics*. Elsevier, 2015: 149-178.
- [50] Sahu C K, Majumdar L, Mridha S, et al. Unveiling the Interior Structure and Thermal Evolution of Super-Earth GJ 486b[J]. *The Astrophysical Journal*, 2025, 981(1): 80.
- [51] Rakitin A, Kobayashi M. Microscopic study of superionic transition[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(6): 3088-3094.
- [52] Kobayashi M, Ono S, Kohda T, et al. *p-d* hybridization in superionic conductors[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 154-155: 209-215.
- [53] Millot M, Coppari F, Rygg J R, et al. Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice[J]. *Nature*, 2019, 569(7755): 251-255.
- [54] He Y, Zhang W, Hu Q, et al. Absence of dehydration due to superionic transition at Earth's core-mantle boundary[J]. *Science Advances*, 2026, 12(5): eab3006.
- [55] Hu Q, Tang M. Tracing the Anharmonicity and Superionic Phase Transition of Hydrated FeO₂H[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2022, 10.
- [56] Qiu R, Zeng Q, Wang H, et al. Anomalous Thermal Transport across the Superionic Transition in Ice[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2023, 40(11).

- [57] Lin-xiang Z, Hardy J R, Xin X U. Molecular Dynamics Simulation of MgSiO₃ Perovskite[J]. Chin. Phys. Lett., 1998, 15(6): 444-446.
- [58] He Y, Sun S, Li H. Ab initio molecular dynamics investigation of the elastic properties of superionic LiO₂ under high temperature and pressure[J]. Physical Review B, 2021, 103(17): 174105.
- [59] Huang Y, He Y, Zhang Y, et al. Experimental evidence for superionic Fe–C alloy revealed by shear softening in Earth's inner core[J]. National Science Review, 2025, 12(11): nwaf419.

Simulation Study on the Physical Properties of Ultrahigh-Pressure Hydrous Magnesium Silicate Phases at High Temperatures and Pressures: Exploring the Possibility of Water Presence in the Deep Interior in Terrestrial Super-Earths

REN Hang, LIU Lei, ZHANG Wenqi

(The United Laboratory of High-Pressure Physics and Earthquake Science, Institute of Earthquake Forecasting, CEA, Beijing 100089, China)

Abstract: Hydrous magnesium silicate is considered as a potential water-rich reservoir in the early Earth's interior. Investigating its behavior under extreme high-temperature and high-pressure conditions is crucial for understanding the internal structure models and water presence potential of super-Earths. By using first-principles molecular dynamics simulations, this study systematically investigates the stability and elastic properties of β -Mg₂SiO₅H₂ within the pressure range of 500–900 GPa and temperature range of 2000–6000 K. The results indicate that the system remains thermodynamically stable across the entire studied pressure-temperature range, with no structural phase transitions observed. Calculations of the mean square displacement reveal the transition interval for the superionic state: at 500 GPa and 2000 K, 700 GPa and 3000 K, and 900 GPa and 3100 K, all atoms remain confined within the lattice, with the system in a normal state; when the temperature increases to 4000 K at 500 GPa, 5000 K at 700 GPa, and 6000 K at 900 GPa, the mean square displacement of H atoms exhibits a linear increase, while the framework atoms (Mg, Si, O) remain localized. The proton trajectories form a diffuse network, exhibiting the characteristics of a superionic state with a "solid framework + liquid-like ions". Simulation results show that the density of β -Mg₂SiO₅H₂ increases linearly with pressure. The shear modulus decreases nearly linearly with increasing temperature, while the bulk modulus shows a significant reduction at 900 GPa and 6000 K, likely in response to the superionic state transition. The variations in shear and compressional wave velocity are primarily controlled by pressure and temperature, increasing with pressure and decreasing with temperature. Under high pressure (900 GPa), the superionic state leads to a notable decrease in the compressional wave velocity of β -Mg₂SiO₅H₂, suggesting that the superionic transition induces structural softening. This study confirms that β -Mg₂SiO₅H₂ can remain stable under the deep mantle pressure-temperature conditions of super-Earths with masses 5–8 times that of Earth and can transition to a

superionic state under specific conditions. Its high water content of up to 11.4 wt% and efficient proton transport capability have significant implications for deep water cycles and the habitability of terrestrial planets, providing key theoretical insights for understanding planetary interior dynamics.

Keywords: β - $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$; elastic properties; first-principles calculations; superionic state; Earth-like super-Earths

最新录用，
非最终出版稿