

常规温度下 HgS 相变过程中热力学及晶体结构变化研究

吴双桐¹, 郝启隆¹, 张文元², 苏伯民², 张海霞¹

(1. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 敦煌研究院, 甘肃 敦煌 736200)

摘要:天然矿物朱砂呈色鲜艳、化学性质稳定, 属于常用红色天然矿物颜料, 在古今中外各类出土文物中均有发现. 长期老化后朱砂颜料褪色或变黑, 影响了文物历史、艺术、科学价值的发掘. 对朱砂变色机理的研究能为文物原貌恢复与预防性保护提供科学依据. 朱砂经相变转化为黑色 β -HgS 的过程被认为是朱砂变色的可能机理之一. 采用密度泛函理论对 α -HgS 及其同质异形体的晶体结构与性质进行了理论计算, 探究了 HgS 同质异形体间相互转化过程中晶胞形态变化和热力学变化. 结果表明, 常温常压下 α -HgS 到 β -HgS 相转化无法进行, 颜料变色由外界其他因素导致.

关键词: α -HgS; β -HgS; 晶体结构; 密度泛函理论

中图分类号: O65

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2024)06-0353-07

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2024.06.001

CSTR: 32263.14.j.1006-3757.2024.06.001

Calculation of Thermodynamic and Crystal Structure Changes of HgS Phase Transition at Conventional Temperature

WU Shuangtong¹, HAO Qilong¹, ZHANG Wenyuan², SU Bomin², ZHANG Haixia¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Dunhuang Academy, Dunhuang 736200, Gansu China)

Abstract: Cinnabar is a commonly used red natural mineral pigment in various kinds of cultural relics discovered around the world due to its bright color and stable properties. Cinnabar pigments fades to dark red or even black after long-term aging, affecting further research on the historical, artistic and scientific values of cultural relics. The study on the mechanism of cinnabar discoloration can provide a scientific basis for the restoration and preventive protection of cultural relics. The phase transformation from cinnabar to black β -HgS is one of the possible mechanisms of cinnabar discoloration. The theoretical calculation based on density functional theory was carried out to reveal the crystal structure and properties of α -HgS (main component of cinnabar) and its paramorphs. Crystallographic alteration and thermodynamic in the phase transformation process among HgS paramorphs were investigated. The results indicated that it is impossible for α -HgS to transform into β -HgS at room temperature and pressure, and the discoloration of cinnabar was caused by other external factors.

Key words: α -HgS; β -HgS; crystal structure; density functional theory

朱砂的主要成分是 α -HgS, 呈红色, 属于三方晶系, 空间群为 $P3_221$, 化学性质稳定, 对光照较敏

感^[1]. α -HgS 的同质异形体 β -HgS 呈黑色, 常与 α -HgS 共生, 属于立方晶系, 空间群为 $F43m$.

收稿日期: 2024-08-02; 修订日期: 2024-10-21.

基金项目: 国家自然科学基金项目(U21A20282)[National Natural Science Foundation of China (U21A20282)]

作者简介: 吴双桐(2001-), 女, 博士, 主要从事有机质文物保护工作, E-mail: wusht19@lzu.edu.cn

通信作者: 张海霞(1970-), 女, 博士生导师, 《分析测试技术与仪器》编委, 主要从事分离科学与光谱分析工作, E-mail: zhanghx@lzu.edu.cn.

朱砂颜料经长时间老化后,其呈色从鲜亮转为暗淡,甚至可能转为黑色,导致彩绘文物外观与原貌出现差异.对朱砂颜料变色机理的研究有利于文物原貌的恢复与预防性保护工作的开展.目前,朱砂颜料变色机理的研究成果呈现出多样性.有研究者从化学反应角度出发,认为光照和湿度共同作用导致朱砂颜料变暗^[2-3].在潮湿、高盐环境下出现的朱砂白色老化产物是氯硫汞矿、甘汞、升汞等汞的卤化物,黑色老化产物是以纳米颗粒形式分布在朱砂表面的汞单质^[4-5].

从相变角度出发的研究认为, α -HgS 经物相转变生成黑色 β -HgS 是朱砂颜料老化的可能路径,并已在文物中检测到非朱砂矿伴生杂质的 β -HgS^[6].地球化学领域对 HgS 相转变的研究表明,较高的温度或压强是使 α -HgS 向 β -HgS 转变的必要条件.由 Hg-S 相图可知,常压下温度达到 300 °C 以上, α -HgS $\rightarrow\beta$ -HgS 转化才可能发生^[7].基于第一性原理的理论计算结果表明,常温下发生 α -HgS $\rightarrow\beta$ -HgS 相变至少需要 26.57 GPa^[8],基于密度泛函理论(DFT)的理论计算给出的相变临界压强为 3.4 GPa^[9],Varshney 等^[10]则认为该相变发生在 30.0 GPa 以上.

上述结果表明该相变过程发生条件苛刻,然而朱砂老化产物中确有非伴生杂质的 β -HgS 检出,故有必要对常温常压下 α -HgS $\rightarrow\beta$ -HgS 相转化的反应热力学进行研究.基于此,展开文物中 β -HgS 生成机理的研究.本研究基于 DFT 展开理论计算,对常温常压下 α -HgS $\rightarrow\beta$ -HgS 相转变过程中热力学性质和晶体结构的变化进行了初步研究.

1 试验部分

本文采用基于 DFT 的平面波赝势方法进行晶体结构计算,电子间交换关联作用的计算使用了广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函方法,选用模守恒赝势^[11]描述离子势与价电子之间的相互作用.晶体结构的几何优化借助于 LBFGS (limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)方法,以获得各晶体的局域最稳定结构.自治场运算应用密度混合法,自治精度能量收敛至每原子 5×10^{-6} eV,作用在每个原子上的力不超过 0.01 eV/Å,内应力不大于 0.02 GPa,最大离子位移不超过 5×10^{-5} nm.计算中平面波截断能取 720 eV.布里

渊区积分采用 Monkhorst-Pack 的 $4\times 4\times 2$ 、 $2\times 2\times 2$ 、 $4\times 4\times 1$ 、 $4\times 4\times 2$ 分别对 α -HgS、 β -HgS、HgS-634、HgS-973676 进行分格.在量子力学计算程序 CASTEP^[12]下完成,通过计算晶体的声子谱获取晶体热力学性质有关参数.声子是热能释放转移的最初载体,声子谱是晶体热力学性质研究的基础^[13],故可从声子谱中获得不同温度下晶体的焓、熵、自由能和晶格比热容.

吉布斯自由能的计算包括化合物本身的 $\Delta_f G$ 和 $\Delta G_{(\alpha\rightarrow\beta)}$ 、 $\Delta G_{(\alpha\rightarrow 634)}$ 、 $\Delta G_{(\alpha\rightarrow 973676)}$ 、 $\Delta G_{(634\rightarrow\beta)}$ 、 $\Delta G_{(973676\rightarrow\beta)}$ 等相转化过程的吉布斯自由能变化, $\Delta G_{(\alpha\rightarrow\beta)}$ 具体计算如式(1)所示,其他以此类推.

$$\Delta G_{(\alpha\rightarrow\beta)} = \Delta G_{(\beta)} - \Delta G_{(\alpha)} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 计算参数优化

从前人研究^[14-16]及 Materials Project^[17]等晶体结构数据库中获取了 α -HgS、 β -HgS 以及同质异形体 HgS-634、HgS-973676 的晶体结构数据理论值,基于理论值建立初始晶体结构模型,在此基础上调整各参数以优化晶体结构.将不同参数组合下得到的各物相物理性质(晶胞参数)、化学性质(晶体形成能)的计算值与理论值进行比较,筛选出最优计算参数组合.所用交换关联泛函包括局域密度近似(Local Density Approximation, LDA)下的 CA-PZ (Carpely Alder-Perdew Zunger)泛函,广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)下的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)、PBEsol(PBE adapted for solids)和 WC(Wu-Cohen)泛函 4 种.几何优化算法包括 BFGS(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)和 LBFGS 两种,结果汇总如图 1 所示,横坐标为不同参数组合的编号,纵坐标为各物相物理化学性质计算值.可以看出使用 GGA-PBE 泛函进行结构优化后的晶胞参数和密度最接近实际值,几何优化算法中 LBFGS 为最优方案.使用 GGA-PBE 泛函或 LDA-CA-PZ 泛函时,各物相形成能的差值与理论情况相似程度均较高.最终确定选用 GGA-PBE 为交换关联泛函计算方法,LBFGS 为几何优化算法进行后续的计算.

在 $P_0 = 0$ GPa, $T = -273.15$ °C 完成计算参数筛选后,将体系所受外压设为 1 个大气压,即 $P_1 = 1.013\times 10^{-4}$ GPa,以模拟实际环境下的晶体情况.设

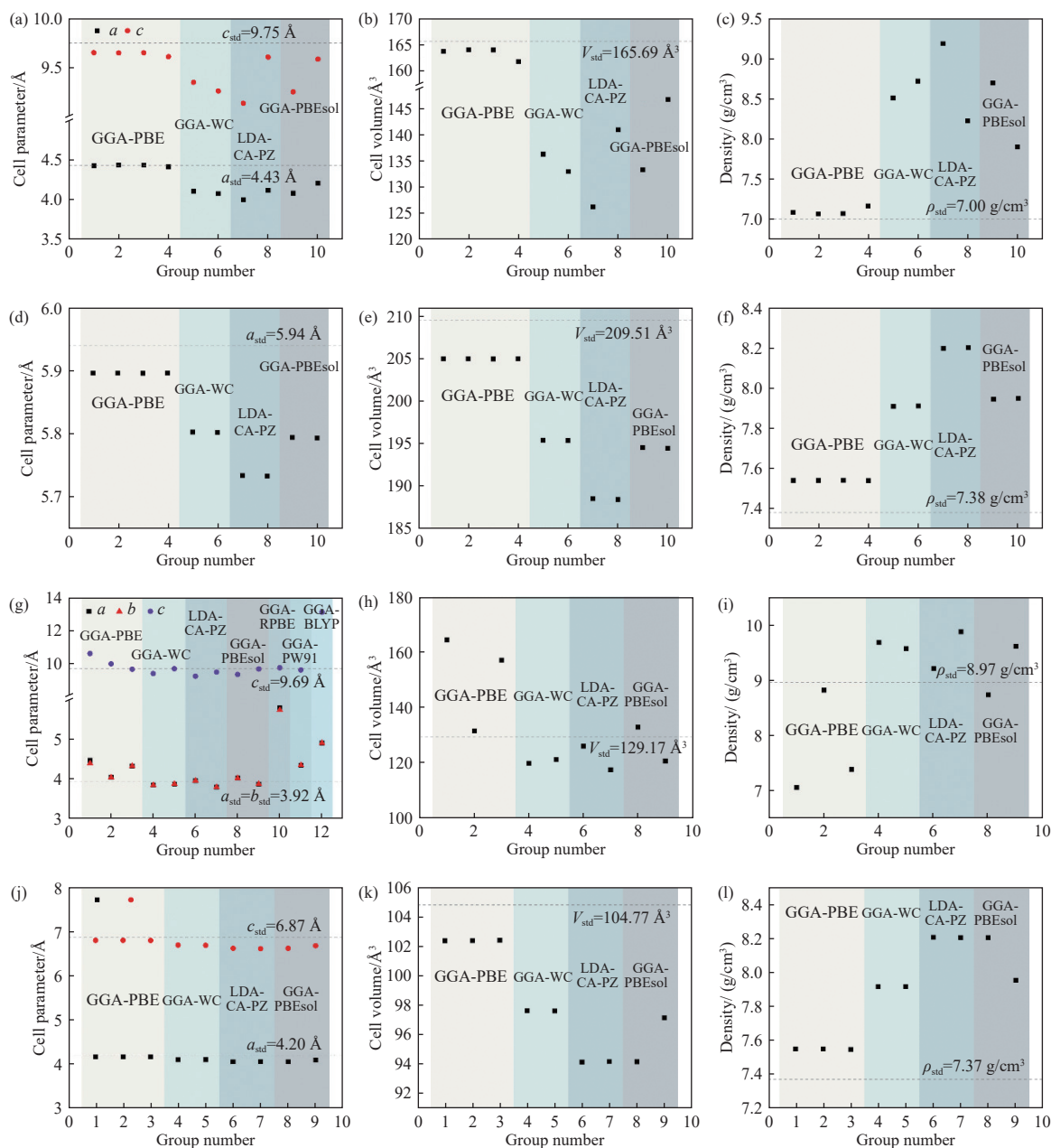


图1 不同交换关联泛函、几何优化算法组合下(a)~(c) α -HgS、(d)~(f) β -HgS、(g)~(i) HgS-634和(j)~(l) HgS-973676的计算值汇总(图中的虚线为理论值 std, a 、 b 、 c 为晶胞参数, V 为晶胞体积, ρ 为晶体密度)

Fig. 1 Summary of calculated values of cell parameters (a , b , c), cell volumes (V) and densities (ρ) for (a)~(c) α -HgS, (d)~(f) β -HgS, (g)~(i) HgS-634, (j)~(l) HgS-973676 under different parameter combinations of exchange-correlation functional and geometric optimization algorithm (dashed lines: standard values, std)

置压强后, HgS 同质异形体物理化学性质的计算值出现了细微变化(表1), 表明常压对 HgS 晶体结构的影响较小, 与前人对 HgS 高压晶相的研究成果一致^[9-10], 可以印证所选计算参数和所建晶体结构的合理性。

2.2 相变过程热力学变化的计算

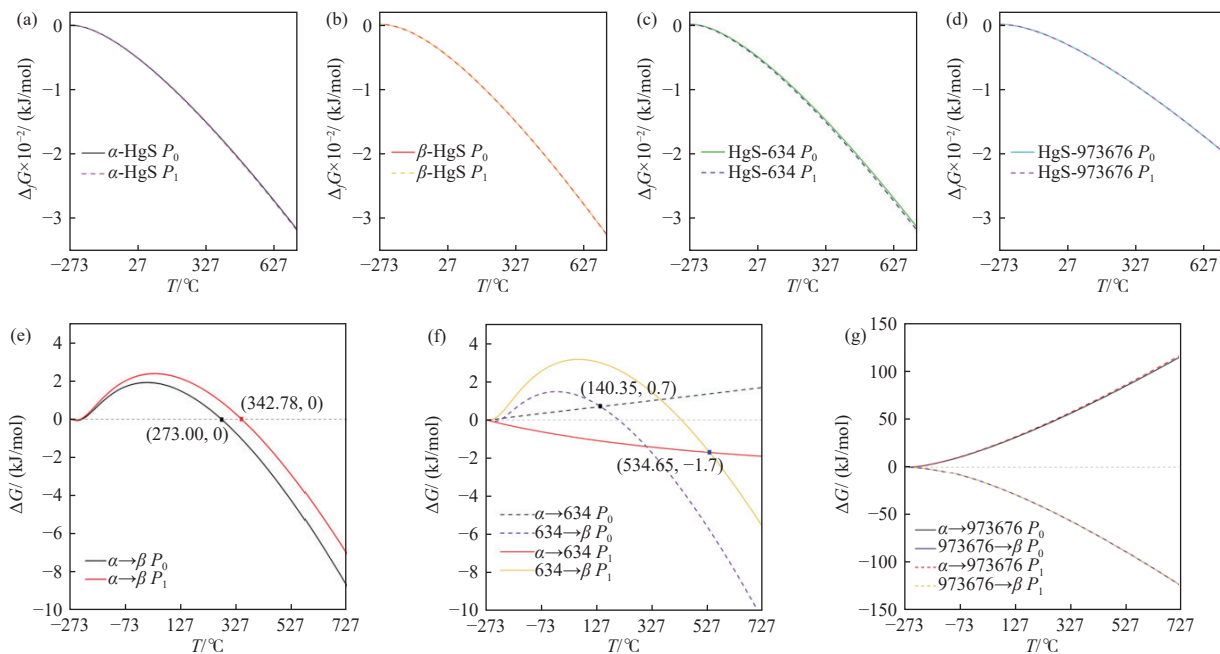
对上述优化后的结构进行热力学参数计算

(图2), 并对合理气温范围内同质异形体之间相互转化的热力学过程进行了分析。由于前人在朱砂颜料紫外光老化试验中观察到了能长期稳定存在的未知结构的中间晶相^[18], 故也讨论了两种少见但已被观察到自然存在的同质异形体 HgS-634、HgS-973676 作为 α -HgS $\rightarrow\beta$ -HgS 转化过程的中间晶相的转化过程。

表 1 HgS 同质异形体的晶胞参数及密度的理论值与零压及常压下计算值对比

Table 1 Comparison of theoretical values of cell parameters and densities of HgS paramorphs with calculated values at zero and atmospheric pressures

物质	条件	晶胞体积 $V/\text{\AA}^3$	晶胞参数			密度 $\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$
			$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	
α -HgS	理论值	165.690	4.430	4.430	9.750	7.000
	零压	163.978	4.430	4.430	9.649	7.068
	常压	164.183	4.432	4.432	9.653	7.059
β -HgS	理论值	209.510	5.940	5.940	5.940	7.380
	零压	204.950	5.896	5.896	5.896	7.540
	常压	204.948	5.896	5.896	5.896	7.540
HgS-634	理论值	129.170	3.920	3.920	9.690	8.970
	零压	131.311	4.034	4.034	9.967	8.826
	常压	131.287	4.033	4.033	9.968	8.828
HgS-973676	理论值	104.770	4.200	4.200	6.870	7.370
	零压	102.360	4.166	4.166	6.809	7.548
	常压	102.360	4.166	4.166	6.809	7.548

图 2 体系压强为零压 P_0 或常压 P_1 时, 4 种 HgS 同质异形体的 (a)~(d) $\Delta_r G$ 、(e) $\Delta G_{(\alpha \rightarrow \beta)}$ 、(f) $\Delta G_{(\alpha \rightarrow 634)}$ 、(g) $\Delta G_{(\alpha \rightarrow 973676)}$ 计算值随温度变化的情况Fig. 2 Changes of calculated values of (a)~(d) $\Delta_r G$, (e) $\Delta G_{(\alpha \rightarrow \beta)}$, (f) $\Delta G_{(\alpha \rightarrow 634)}$, (g) $\Delta G_{(\alpha \rightarrow 973676)}$ for four HgS paramorphs at different temperatures under zero/atmospheric pressures

如图 2(a)~(d)所示, 4 种 HgS 同质异形体本身的 $\Delta_r G$ 在常温范围内均为负值, 即在常规环境下均能够稳定存在, 且均随着温度升高稳定性提高. α -HgS、 β -HgS、HgS-634 稳定性相差不大, HgS-

973676 稳定性相对较差. 从图 2(e)~(g)可知, α -HgS $\rightarrow$ β -HgS 转化能垒 $\Delta G_{(\alpha \rightarrow \beta)}$ 在 $-273.15 \sim 726.85$ $^{\circ}\text{C}$ 范围内先升后降, 常压下从 342.78 $^{\circ}\text{C}$ 开始降为负值, 即在温度 342.78 $^{\circ}\text{C}$ 以上该反应才能自发进行,

常温下反应非自发. α -HgS $\rightarrow\beta$ -HgS 相变自发进行 ($\Delta G = 0$ 时)的临界温度随外加压强增大而增加,常压下的临界温度 342.78 °C 落在试验值范围内 [(315~345 $\pm$ 2) °C^[14]、(344 $\pm$ 2) °C^[18]],表明计算结果可信度高.

由于实际的朱砂老化过程发生在正常温度范围内,故按温度区间对 HgS 同质异形体间的转化过程进行分析(图 3). 常规温度和压强下的 $\Delta G_{(\alpha\rightarrow\beta)}$ 如图 3(a)所示,在 -25~100 °C 范围内 $\Delta G_{(\alpha\rightarrow\beta)} > 0$,表明 α -HgS $\rightarrow\beta$ -HgS 转变为非自发过程,需要外力推动(如紫外线等). 随着温度升高, α -HgS $\rightarrow\beta$ -HgS 能垒先升后降,在室温 25 °C 下能垒最高,转化最困难,温度改变均有利于 α -HgS $\rightarrow\beta$ -HgS 转化,这对相关文物保存温度的确定提供了理论依据.

选取了 -25、0、25、50、100 °C 5 个温度,将 4 种 HgS 同质异形体 $\Delta_f G$ 的相对分布情况罗列如图 3(b)(c). 若以 HgS-634 为 α -HgS $\rightarrow\beta$ -HgS 转化过程的中间晶相,则如图 3(b)所示,在 -25~100 °C 范围内 $\Delta G_{(\alpha\rightarrow 634)} < 0$,为自发过程,且随温度升高能垒降低. 而 HgS-634 $\rightarrow\beta$ -HgS 相反,为非自发过程且随温度升高能垒增加,二者随温度变化的波动很小. 无外力作用的常规环境下反应可能停止在 634 相,不能进一步转化为 β 相,较低的温度有利于 HgS-634 向 β -HgS 转变. 若以 HgS-973676 为 α -HgS $\rightarrow\beta$ -

HgS 转化过程的中间晶相,则如图 3(c)所示,在 -25~100 °C 范围内 $\Delta G_{(\alpha\rightarrow 973676)} > 0$,为非自发过程, HgS-973676 $\rightarrow\beta$ -HgS 相反,随着温度升高,二者能垒绝对值均显著提高,也即 α -HgS $\rightarrow$ HgS-973676 越发困难, HgS-973676 $\rightarrow\beta$ -HgS 更加容易. 提供足够的动力使 α -HgS 转变为 HgS-973676 之后, HgS-973676 会自发转变为黑色的 β -HgS, 温度降低使这一过程更容易进行.

2.3 相变过程晶体结构变化的计算

从 α -HgS 转化为 β -HgS 可能经历旧键的键长变化及新 Hg-S 键的形成,即图 4(a)中相距 3.41 Å 的 Hg 原子和 S 原子间距逐渐缩短至 2.57 Å,形成新 Hg-S 键. 相距 2.39 Å 的 Hg 原子和 S 原子间距逐渐延长至 2.57 Å,使得 α -HgS 中的 -S-Hg-S-Hg- 链式结构转化为图 4(b)所示的 β -HgS 中的体式网络结构.

HgS-973676 的成键情况与 β -HgS 一致. 以 α -HgS 为起始结构,键长的缩小程度、新 Hg-S 键的键长、 $\angle$ S-Hg-S 和 $\angle$ Hg-S-Hg 大小上的细微差异完全有可能导向 HgS-973676 的结构,使其成为 α -HgS 向 β -HgS 转化过程中的中间晶相.

HgS-634 所属的空间群 $P3_121$ 与 α -HgS 所属的空间群 $P3_221$ 的区别仅在于前者为右旋结构,后者为左旋结构. 即 HgS-634 的成键情况与 α -HgS 一致,是以 -S-Hg-S-Hg- 链互相堆叠的形式构成晶体,区别

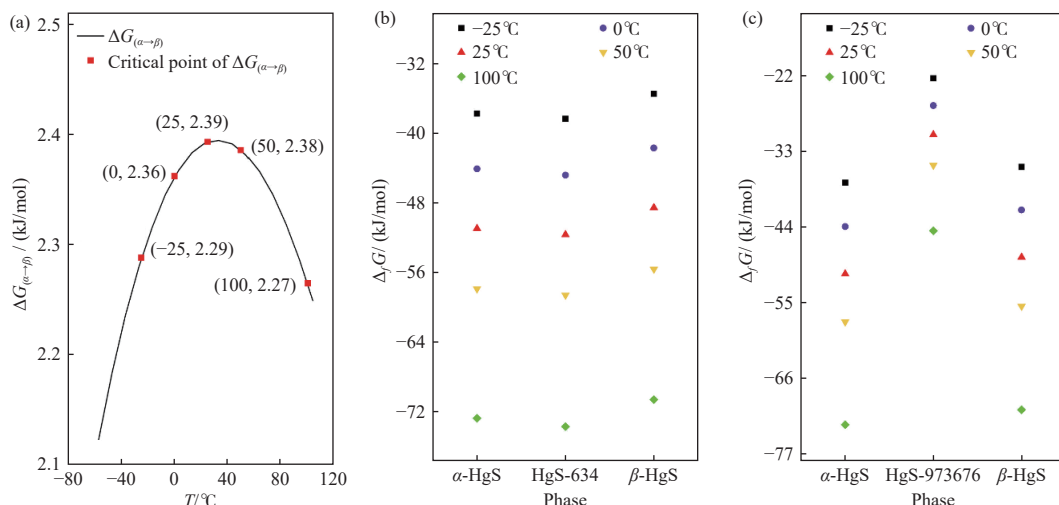


图 3 常规温度范围内的 $\Delta G_{(\alpha\rightarrow\beta)}$ 及各物相 $\Delta_f G$ 分布情况

(a) $\Delta G_{(\alpha\rightarrow\beta)}$ 计算值随温度的变化情况, (b) α -HgS、HgS-634、 β -HgS、(c) α -HgS、HgS-973676、 β -HgS 不同温度下 $\Delta_f G$ 的相对分布

Fig. 3 Distribution of $\Delta G_{(\alpha\rightarrow\beta)}$ under conventional temperatures

(a) changes of calculated $\Delta G_{(\alpha\rightarrow\beta)}$ with temperatures, comparison between $\Delta_f G$ of (b) α -HgS, HgS-634, β -HgS, (c) α -HgS, HgS-973676, β -HgS under different temperatures

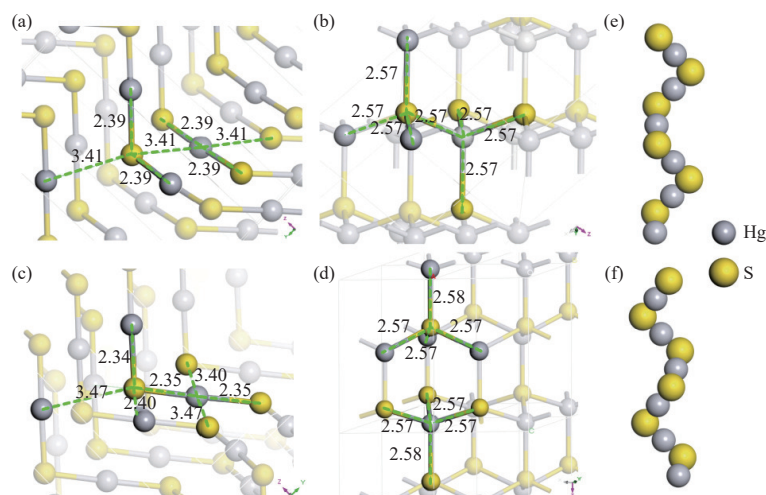


图 4 (a) α -HgS、(b) β -HgS、(c) HgS-634、(d) HgS-973676 的晶体结构示意图(标注出了 Hg/S 与其周围相距最近的 S/Hg 的距离,单位:Å), (e) α -HgS、(f) HgS-634 中-S-Hg-S-Hg-链的旋转方向示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of crystal structure of (a) α -HgS, (b) β -HgS, (c) HgS-634 and (d) HgS-973676 (distance between atoms were marked in diagrams, unit: Å), rotation direction diagrams of -S-Hg-S-Hg-chain in (e) α -HgS and (f) HgS-634

在于 HgS-634 中 S-Hg-S-Hg-链右旋,而 α -HgS 中左旋,如图 4(e)(f)所示。HgS-634 中 Hg-S 键长更短,且链间距也小于 α -HgS 中的链间距,这就使得 α -HgS 经过键长缩短、原子位移等过程转化为 HgS-634 后,原子间结合更紧密、结构更致密,表现在宏观上则为密度增加,稳定性提高,与前文中 $\Delta_f G$ 和 $\Delta G_{(\alpha \rightarrow 634)}$ 的计算结果一致。

3 结论

本文通过密度泛函理论计算对 HgS 不同物相间的转化过程进行了研究,表明在红色 α -HgS 和黑色 β -HgS 转化中可能存在中间构象。常规温度及压强下($-25 \sim 100$ °C, 1.013×10^{-4} GPa)4 种 HgS 同质异形体 $\Delta_f G < 0$, 均能够稳定存在。 α -HgS $\rightarrow$ β -HgS 转化 $\Delta G_{(\alpha \rightarrow \beta)} > 0$, 为热力学非自发过程,需要外界驱动力。从 α -HgS 转化为 β -HgS 过程中,旧 Hg-S 键键长变化,新 Hg-S 键形成,使-S-Hg-S-Hg-链式结构转化为 β -HgS 中的体式网络。HgS-634 晶体结构与 α -HgS 相似, HgS-973676 与 β -HgS 成键方式一致,二者的晶体结构符合相变中间体的基本特征。

参考文献:

[1] 盛芬玲, 李最雄, 樊再轩. 湿度是铅丹变色的主要因素[J]. 敦煌研究, 1990 (4): 104-119, 128-129. [SHENG Fenling, LI Zuixiong, FAN Zaixuan. Humidity is the main cause for discoloration of

minium[J]. Dunhuang Research, 1990 (4): 104-119, 128-129.]

- [2] Anaf W, Janssens K, De Wael K. Formation of metallic mercury during photodegradation/photodarkening of α -HgS: electrochemical evidence[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2013, 52(48): 12568-12571.
- [3] Radepon M, Coquinot Y, Janssens K, et al. Thermodynamic and experimental study of the degradation of the red pigment mercury sulfide[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(3): 599-612.
- [4] McCormack J K. The darkening of cinnabar in sunlight[J]. *Mineralium Deposita*, 2000, 35(8): 796-798.
- [5] Neiman M K, Balonis M, Kakoulli I. Cinnabar alteration in archaeological wall paintings: an experimental and theoretical approach[J]. *Applied Physics A*, 2015, 121(3): 915-938.
- [6] Yu J, Warren W S, Fischer M C. Visualization of vermilion degradation using pump-probe microscopy[J]. *Science Advances*, 2019, 5(6): eaaw3136.
- [7] Sharma R C, Chang Y J L, Guminski C. The Hg-S (mercury-sulfur) system[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1993, 14(1): 100-109.
- [8] Sun S R, Dong Y H. First-principles study of the phase transition of HgS from cinnabar to rocksalt structure under high pressure[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(17): 174101.
- [9] Yang X C, Yang J, Zhang E J, et al. Study of electronic and elastic properties of β -HgS under high pressure

- via first-principles calculations[J]. *Physica Status Solidi C*, 2011, 8(5): 1703-1707.
- [10] Varshney D, Shriya S, Khenata R. Structural phase transition and elastic properties of mercury chalcogenides[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(2-3): 365-384.
- [11] Liu D C, Nocedal J. On the limited memory BFGS method for large scale optimization[J]. *Mathematical Programming*, 1989, 45(1): 503-528.
- [12] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. First principles methods using CASTEP[J]. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 2005, 220(5-6): 567-570.
- [13] Dlott D D. New developments in the physical chemistry of shock compression[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2011, 62(1): 575-597.
- [14] Ramsdell L. The crystal structure of some metallic sulfides[J]. *American Mineralogist*, 1925, 10: 281-304.
- [15] Auvray P, Genêt F. Affinement de la structure cristalline du cinabre α -HgS[J]. *Bulletin De La Société Française De Minéralogie et De Cristallographie*, 1973, 96(3): 218-219.
- [16] Lehmann W M. XIX. röntgenographische untersuchungen an natürlichem und synthetischem metacinnabarit (HgS)[J]. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 1924, 60(1-6): 379-413.
- [17] Jain A, Ong S P, Hautier G, et al. Commentary: the Materials Project: a materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. *APL Materials*, 2013, 1(1): 011002.
- [18] Pérez-Diez S, Pitarch Martí A, Giakoumaki A, et al. When red turns black: influence of the 79 AD volcanic eruption and burial environment on the blackening/darkening of pompeian cinnabar[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(48): 15870-15877.

声明

本刊许可中国学术期刊(光盘版)等数字化传播的声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)、超星全文“域出版”期刊、长江文库、《中文科技期刊数据库》、《中国终身教育学术研究数据库》、《中国科研仪器案例成果数据库》和《万方数据-数字化期刊群》在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。我社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明。

《分析测试技术与仪器》编辑部