

# 전자-정공 효과(Core-Hole Effect) 적용에 따른 SiO<sub>2</sub> 고압상들의 전자구조 및 O K-edge X-선 Raman 산란 스펙트럼 계산 결과 분석

## Core-hole Effect on Partial Electronic Density of State and O K-edge x-ray Raman Scattering Spectra of High-Pressure SiO<sub>2</sub> Phases

김훈(Hoon Khim)\* · 이유수(Yoo Soo Yi) · 이성근(Sung Keun Lee)

서울대학교 지구환경과학부  
(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul, Korea)

요약 : SiO<sub>2</sub>는 지구각 맨틀을 구성하는 풍부한 물질로 고압 상태의 SiO<sub>2</sub> 원자구조를 결정짓는 전자구조적 특성에 대한 상세한 이해는 지구 내부의 탄성과 열역학적 성질에 대한 통찰을 제공한다. SiO<sub>2</sub>처럼 경원소(low-z)로 이루어진 지구 물질의 고압상 전자구조는 *in situ* 고압 XRS (x-ray Raman scattering) 실험을 통해 연구되어 왔다. 하지만 기존의 고압 실험 방법으로는 물질의 국소 원자구조와 XRS 스펙트럼 간 상관관계를 밝히는데 한계가 있다. 이를 극복하고 더 높은 압력에서 존재하는 SiO<sub>2</sub>에 대한 XRS 정보를 얻기 위해 밀도 범함수 이론(density functional theory; DFT)에 기반을 둔 제1원리(*ab initio*) 계산법을 이용한 XRS 스펙트럼 계산 연구들이 진행되고 있다. 비탄성 X-선 산란에 의하여 원자핵 주변 1s 오비탈에 만들어지는 전자-정공(core-hole)은 경원소 물질의 국소 전자구조에 크게 영향을 미치기 때문에 O K-edge XRS 스펙트럼 형태를 계산할 때 중요하게 고려해야 한다.

본 연구에서는 온-퍼텐셜 선형보충파(full-potential linearized augmented plane wave; FP-LAPW) 방법론에 기반하는 WIEN2k 프로그램을 사용하여  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite 그리고 CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>에 대한 O 원자 전자 오비탈의 부분 상태밀도(partial density of states; PDOS)와 O K-edge XRS 스펙트럼을 계산하였다. 또한, CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>의 O 원자 PDOS의 전자-정공 효과의 적용 여부에 따른 차이를 비교하여, 원자핵 부근 전자구조 변화에 따른 PDOS의 피크 세기와 위치 변화가 크게 나타났다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 계산된 각 SiO<sub>2</sub> 구조의 O K-edge XRS 스펙트럼이 각 SiO<sub>2</sub> 구조에서 계산된 O 원자의 p\* 오비탈의 PDOS 결과와 매우 유사한 형태를 갖고 있음을 확인하였다. 이는 O K-edge XRS 스펙트럼이 갖는 대부분의 특징적인 피크들이 O 원자의 점유 1s 오비탈에서 2p\* 오비탈로의 전자전이에 기인하기 때문이다. 본 연구의 결과는 SiO<sub>2</sub>에 대한 정확한 O K-edge XRS 스펙트럼을 계산하는데 있어 전자-정공 효과를 고려해야 한다는 사실을 보여준다. 또한, 실험적으로는 재현이 어려운 고압 환경에 존재하는 CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub> (~63 GPa)에 대한 O K-edge XRS 스펙트럼 계산을 통해, 제1원리 계산이 고압상 물질의 물성 연구에 이용될 수 있다는 사실을 보여준다.

주요어 : SiO<sub>2</sub>, 전자 오비탈 부분 상태 밀도(partial density of state; PDOS), 고압상, O K-edge XRS 스펙트럼, 전자-정공 효과, 제1원리 계산

\*Corresponding author: +82-2-887-3072, E-mail: kimhoon322@snu.ac.kr

**ABSTRACT**: SiO<sub>2</sub> is one of the most abundant constituents of the Earth's crust and mantle. Probing its electronic structures at high pressures is essential to understand their elastic and thermodynamic properties in the Earth's interior. The *in situ* high-pressure x-ray Raman scattering (XRS) experiment has been effective in providing detailed bonding transitions of the low-*z* materials under extreme compression. However, the relationship between the local atomic structures and XRS features at high pressure has not been fully established. The *ab initio* calculations have been used to overcome such experimental difficulties. Here we report the partial density of states (PDOS) of O atoms and the O *K*-edge XRS spectra of  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite, and CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> phases calculated using *ab initio* calculations based on the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. The unoccupied O PDOSs of the CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> calculated with and without applying the core-hole effects present significantly distinctive features. The unoccupied O *p* states of the  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite and CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> calculated with considering the core-hole effect present similar features to their calculated O *K*-edge XRS spectra. This confirms that characteristic features in the O *K*-edge XRS stem from the electronic transition from 1*s* to unoccupied 2*p* states. The current results indicate that the core-hole effects should be taken in to consideration to calculate the precise O *K*-edge XRS features of the SiO<sub>2</sub> polymorphs at high pressure. Furthermore, we also calculated O *K*-edge XRS spectrum for CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> at ~63 GPa. As the experimental spectra for these high pressure phases are not currently available, the current results for the CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> provide useful prospect to predict *in situ* high-pressure XRS spectra.

**Key words**: SiO<sub>2</sub>, partial density of states (PDOS), high pressure polymorphs, O *K*-edge XRS spectrum, core-hole effect, *ab initio* calculations

## 서 론

SiO<sub>2</sub>는 지각에 풍부하게 존재하는 물질로서 다른 화합물들과의 폭넓은 응용 가능성을 지니고 있기 때문에 광물학, 암석학, 지구물리학, 응집물질물리학 그리고 전자재료학 등 다양한 분야에서 연구되어 왔다(Arai *et al.*, 2003; Cohen, 1993; Pirkle *et al.*, 2011; Tsuchiya, 2011; Yonehara *et al.*, 1984). SiO<sub>2</sub>는 온도-압력 조건에 따라 여러 가지 결정상 구조들이 나타나며, 특히 압력이 증가할수록 Si 원자의 배위수가 증가한다(<sup>4</sup>Si에서 <sup>5,6</sup>Si으로 변화)(Kuwayama *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2011). 따라서 압력 조건에 따라 다르게 나타나는 SiO<sub>2</sub>의 원자 및 전자구조에 대한 이해는 해당 물질의 물리화학적 성질에 대한 이해에 필수적이며, 지구 내부를 구성하는 규산염 용융체 구조 해석, 지구 내부 맨틀 구조의 특성과 초기 맨틀 분화 그리고 더 나아가 내부 온도-압력이 높은 슈퍼지구(super-Earth)들의 내부 구조를 해석하는데 중요한 통찰을 제공할 수 있다(Cataldo *et al.*, 2016; Ito *et al.*, 1984; Kuwayama *et al.*, 2011; Nettelmann *et al.*, 2011; Sun, 1987; Tsuchiya *et al.*, 2004; Tsuchiya, 2011; Wu *et al.*, 2011).

지구 내부 환경에 따라서 SiO<sub>2</sub>는 Mg-규산염(Mg-silicate)과 같은 화합물을 형성하지 않고 독립적으로 존재할 수 있다. 이전 연구에서, 섭입된 대양 중앙 해령 현무암(mid-ocean-ridge basalt; MORB)은 하부 맨틀 조건하에서 감람암질 조성으로부터 분화된 SiO<sub>2</sub>를 10-20%가량 포함할 수 있는 것으로 알려졌다(Andrault *et al.*, 2014; Kesson *et al.*, 1994; Ono *et al.*, 2001; Tsuchiya *et al.*, 2004). 또한 상대적으로 SiO<sub>2</sub>가 풍부한 지각이 하부 맨틀로 섭입하며 용해되거나(Driver *et al.*, 2010; Kesson *et al.*, 1994), 핵-맨틀 경계부(core-mantle boundary; CMB)에 존재하는 bridgmanite (MgSiO<sub>3</sub>, perovskite)가 외핵의 Fe와 반응하여 SiO<sub>2</sub>가 생성될 수도 있는 것으로 알려졌다(Knittle and Jeanloz, 1991; Tsuchiya *et al.*, 2004). 이와 같은 연구 결과들로 인하여 지구 내부 온도-압력-조건에 존재하는 SiO<sub>2</sub> 원자 및 전자구조에 대한 이해의 중요성이 더욱 부각되었다. 온도-압력 조건에 따라 SiO<sub>2</sub>는 상전이에 의해 다양한 결정 구조를 갖는데 이러한 구조의 변화가 지구 내부 탄성특성(elastic property)에 영향을 미치기도 한다. 예를 들어, 섭입대 아래 1670 km 부근에서 stishovite는 CaCl<sub>2</sub>-구조(CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub>)로 바뀌는데, 이러한 상전이

가 ~1670 km 부근에서 나타나는 특정 탄성과 신호(seismic signals)를 야기한다는 연구들이 보고되었다(Andraut *et al.*, 1998; Cordier *et al.*, 2004; Hirose *et al.*, 2005; Kaneshima and Helffrich, 1999; Karki *et al.*, 1997; Kingma *et al.*, 1995). 또한 CMB 부근(~2890 km)의 지진파 속도 감소가 주로 bridgmanite의 상전이에 기인한다고 설명되고 있지만, CaCl<sub>2</sub>-구조에서  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 구조로 바뀌는 SiO<sub>2</sub>의 상전이(2600-2700 km, ~125 GPa, 2000-2500 K)가 CMB 부근의 지진파 속도 변화와 관련이 있다는 연구도 있었다(Hirose *et al.*, 2005; Knittle and Jeanloz, 1991; Murakami *et al.*, 2003; Sidorin *et al.*, 1999; Tsuchiya *et al.*, 2004). 이와 같이 지구 내부의 지진학적 이상(seismic anomaly) 현상이 나타나는 원인을 이해하기 위해서는 SiO<sub>2</sub> 고압상 물질들의 원자 및 전자구조에 대한 이해가 중요하다.

고압환경에 놓인 결정질 SiO<sub>2</sub>의 원자구조는 실험을 통하여 얻어지는 전자구조의 미시적 기원을 분석하는 것으로 유추할 수 있는데. 특히, *in situ* 고압 x-ray Raman scattering (XRS) 실험은 고압상 SiO<sub>2</sub>의 전자구조를 효과적 분석할 수 있는 대표적인 실험방법 중 하나이다(Fukui *et al.*, 2008; Hiraoka and Cai, 2010; Krisch and Sette, 2002). *In situ* 고압 XRS 실험은 경질 X-선(hard x-ray;  $\lambda = \sim 10^{-2}$  nm)을 이용하여 원자 핵 부근 1s 오비탈 전자를 여기시켜 물질에 대한 전자구조 정보를 제공한다. 연질 X-선(soft x-ray,  $\lambda = \sim 10^{-1}$  nm)을 이용하는 X-선 흡수 분광분석(x-ray absorption spectroscopy; XAS)실험의 경우 X-선이 개스킷(gasket)에 흡수되어 통과하지 못하는 단점이 있다. 하지만 XRS 실험은 상대적으로 투과력이 높은 경질 X-선을 사용하기 때문에 XAS 실험과 달리 고압상 경원소(low-*z*) 물질의 원자 부근 전자에 대한 정보를 효과적으로 얻어낼 수 있다. 따라서 *in situ* 고압 XRS 실험을 이용하여, Be (Sternemann *et al.*, 2003), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Lee *et al.*, 2005b), 흑연(graphite)(Mao *et al.*, 2003) 그리고 고체상 O (solid oxygen) (Meng *et al.*, 2008) 등 다양한 경원소 물질들의 고압상 전자구조에 대한 연구들이 진행되어왔다. 특히, SiO<sub>2</sub>와 MgSiO<sub>3</sub>에 대한 O K-전자껍질(K-edge) XRS 스펙트럼은 산소원자 주변 국소 원자구조에 따라 그 형태가 결정되기 때문에 많은 실험 연구가 보고되었다(Fukui *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2012; Lin *et al.*,

2007). 하지만 실험 자체의 어려움들로 인해 *in situ* 고압 XRS 실험도 가할 수 있는 압력 한계가 ~70 GPa 정도에 고착되어 있어(Lee *et al.*, 2014; Yi and Lee, 2016), 아직 XRS 스펙트럼의 원자단위의 미시적 기원 해석에 어려움이 많다. 따라서 더 높은 압력에서 존재하는 SiO<sub>2</sub> 원자 및 전자구조에 대한 연구가 부족하다. 최근에는 실험적 한계를 극복하고 더 높은 압력에서 나타나는 SiO<sub>2</sub>의 전자구조와 다양한 물성을 규명하기 위하여 제1원리 계산(*ab initio*)을 이용한 XRS 스펙트럼 연구들이 진행되고 있다(Wu *et al.*, 2012; Yi and Lee, 2012, 2014, 2016).

물질의 전자구조를 이해하기 위해서는 원자 내부 전자들의 상호작용을 이해하여야 하는데, 제1원리 계산법은 여러 전자와 원자핵들의 상호작용을 나타내는 Schrödinger 방정식을 계산함으로써 대상 물질의 전자구조를 설명한다. 하지만 모든 전자들 간의 상호작용을 고려하는 복잡한 파동방정식을 직접적으로 풀기에는 현재의 컴퓨터 기술로도 많은 어려움이 있기 때문에, 밀도 범함수 이론(density functional theory; DFT)과 같은 방법론을 이용하여 계산하게 된다. DFT 방법은 단일 전자 시스템으로 근사시킨 전자구조를 전자밀도의 범함수로 표현하여 계산 효율성을 높인다(Kohn and Sham, 1965; Schwarz, 2003; Tse, 2002). 또한, DFT 방법은 서로 다른 스핀을 가지는 전자가 하나의 오비탈에 공존하여 나타나는 상호작용에 의한 상관에너지(correlation energy)와 전자 오비탈 파동함수의 반-대칭성(anti-symmetry)에 의한 Pauli 배타 원리에 따라 같은 스핀을 갖는 전자 간의 반발에 기인한 교환에너지(exchange energy)를 모두 교환-상관 퍼텐셜(exchange-correlation potential)로 근사시켜 계산을 더욱 효율적으로 한다(Payne *et al.*, 1992; Schwarz, 2003). 따라서 본 연구에서 사용한 DFT 방법은 많은 원자들로 구성된 고체 물질의 전자구조를 높은 효율과 정확성으로 계산하는데 적합하다(Payne *et al.*, 1992; Schwarz, 2003). DFT 방법을 사용한 전자구조계산에서는 전자구조에 대한 정보를 어떻게 표현하는지에 따라 교환-상관 에너지에 대한 근사법이 달라지고 이는 계산의 정확성을 결정하게 된다. 국소 밀도 근사(local density approximation; LDA) 방법론은 전자구조를 표현하는 가장 간단한 근사법으로 교환-상관 범함수를 전자밀도( $\rho$ )로만 표현하여 효율적인 계산을 할 수 있으며, 전자 수가 많고 전자밀

**Table 1.** Si atom coordination, space groups, lattice parameter and structural variables of SiO<sub>2</sub> polymorphs

Name	$\alpha$ -quartz <sup>a</sup>	$\alpha$ -cristobalite <sup>b</sup>	CaCl <sub>2</sub> -type SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>
	<sup>[4]</sup> Si		<sup>[6]</sup> Si
System	Trigonal	Tetragonal	Orthorhombic
Space group	<i>P3<sub>1</sub>21</i>	<i>P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>	<i>Pnmn</i>
Lattice (Å)			
<i>a</i>	4.91	4.97	3.90
<i>b</i>	4.91	4.97	4.00
<i>c</i>	5.40	6.93	2.57
Average Si-O bond length (Å)			
	1.61	1.60	1.69
Average O-O distance (Å)			
	2.63	2.62	2.39
Average Si-O-Si angle (°)			
	143.72	146.38	130.00
Si-O polyhedral volume (Å <sup>3</sup> )	2.13	2.11	6.41
Crystal density (g/cm <sup>3</sup> )	2.65	2.33	4.99

<sup>a</sup>  $\alpha$ -quartz, high-resolution synchrotron-radiation powder data for crystalline quartz (Will *et al.*, 1988)

<sup>b</sup>  $\alpha$ -cristobalite, neutron time-of-flight and x-ray Guinier diffractometry (Schmahl *et al.*, 1992)

<sup>c</sup> CaCl<sub>2</sub>-type, x-ray diffraction under pressure ~63 GPa (Andrault *et al.*, 1998)

도 변화가 급격하지 않은 물질들에 대해 좋은 결과를 보여준다. 일반화된 기울기 근사(generalized gradient approximation; GGA) 방법은 교환-상관 범함수를 전자밀도( $\rho$ )와 전자밀도의 기울기( $\nabla\rho$ )로 표현함으로써, 전자-정공 효과(core-hole effect) 적용과 같은 전자구조 변화가 있을 때 전자 숫자가 적어 전자밀도가 급격히 변하는 경원소 물질들에 대해서 더욱 정확한 전자구조를 계산해낼 수 있다.

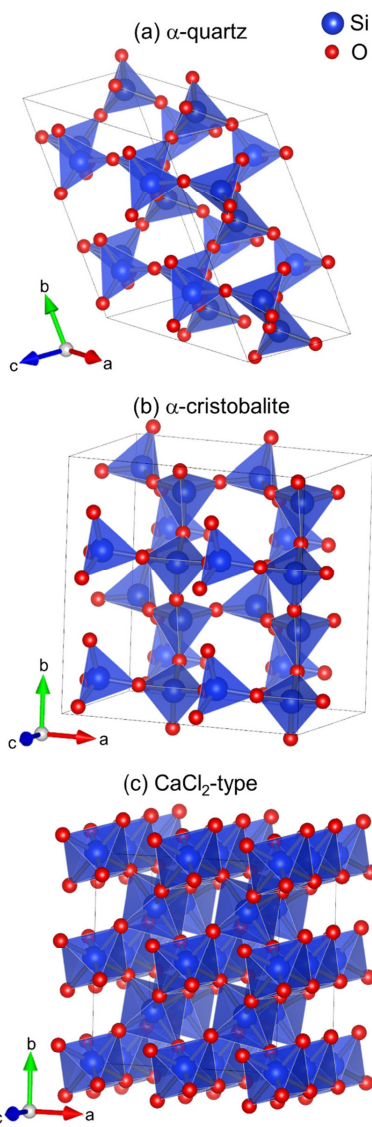
원자핵 주변 전자(e.g., 1s 오비탈 전자)의 여기 현상에 의한 XRS와 같은 내각 준위 분광분석법(core-level spectroscopy)에서 얻어지는 실험결과를 계산으로 얻기 위해서는 원자핵 부근의 상세한 전자구조가 특히 중요하다. 본 연구에서 사용한 WIEN2k 프로그램은 원자핵 부근 전자 오비탈을 유사 퍼텐셜(pseudopotential)로 근사하지 않고 모든 전자를 직접 기술하는 온-퍼텐셜 선형보충파(full-potential linearized augmented plane wave; FP-LAPW) 방법론을 이용했기 때문에 원자핵 부근의 미세한 전자구조에 의해 결정되는 내각 준위 분광분석 정보를 계산하는데 적합하다(Blahá *et al.*, 2001; Schwarz, 2003). XRS는 X-선에 의한 전

자 1s 오비탈 전자 전이에 따른 에너지 변화를 통해 국소 전자구조에 대한 정보를 얻어내는데, 이때 1s 오비탈 전자가 높은 에너지 영역으로 이동하면서 전자-정공(core-hole)이 발생하게 된다. 이러한 전자구조의 변화는 전자의 수가 많은 Cu나 Fe보다, Si나 O처럼 전자의 수가 상대적으로 적은 경원소 원소 물질의 전자구조와 XRS 스펙트럼 형태에 큰 영향을 준다(Hébert, 2007). 하지만 전자-정공 효과에 의한 고압상 SiO<sub>2</sub> 물질들의 전자구조 변화가 체계적으로 정리되어 있지 않다. 본 연구에서는 FP-LAPW 방법론에 기반하는 WIEN2k 프로그램을 이용해, 실험으로는 확인이 어려운 전자-정공 효과 적용 여부에 따른 고압상 SiO<sub>2</sub>의 전자구조 차이를 직접적으로 확인하였다. 그리고 이러한 전자구조 변화가 해당 물질의 O *K*-edge XRS 스펙트럼 형태에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 또한, 실험적으로는 재현이 어려운 ~60 GPa 이상의 고압에서 나타나는 CaCl<sub>2</sub>-구조 SiO<sub>2</sub>의 O *K*-edge XRS 스펙트럼을 계산하여 계산연구의 고압 실험 결과 예측 및 해석에 대한 유용성을 보였다.

## 계산 방법

### SiO<sub>2</sub> 결정구조

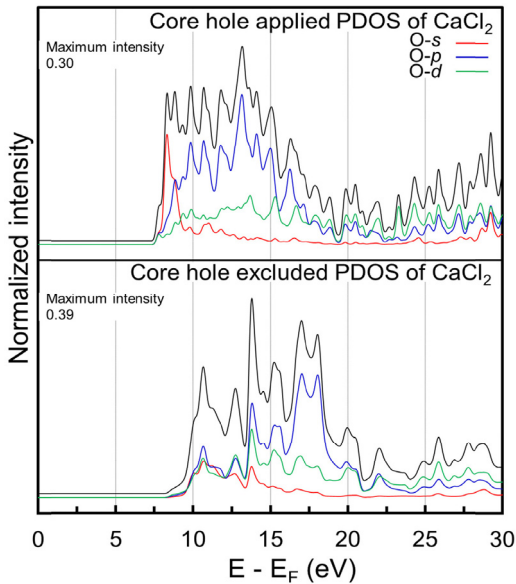
본 연구에서는 이전 연구의 실험 및 계산으로 얻어진 SiO<sub>2</sub> 결정구조를 사용하였다[ $\alpha$ -quartz (Will *et al.*, 1988),  $\alpha$ -cristobalite (Schmahl *et al.*, 1992), CaCl<sub>2</sub>-구조 (Andraut *et al.*, 1998)]. 계산에 사용한 SiO<sub>2</sub> 동질이상 결정구조들에 대한 상세한 정보는 Table 1에 정리되어 있다.  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite 그리고 CaCl<sub>2</sub>-구조 SiO<sub>2</sub>는 삼방정계, 정방정계 그리고 사방정계로 이루어져 있으며 각각  $P3_121$ ,  $P4_12_12$  그리고  $Pnmm$  공간군을 나타낸다. 또한 Table 1을 보면 Si 배위수 변화에 따른 Si-O 길이의 변화보다 O-O 거리의 변화가 더 확연히 나타난다는 사실을 알 수 있다. 그리고 4배위수 Si 원자로 이루어진  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -cristobalite는 Si-O-Si 평균 각도가 각각 143.72°와 146.38°이라는 사실을 알 수 있으나, 6배위수 Si 원자로 이루어진 CaCl<sub>2</sub>-구조 SiO<sub>2</sub>는 130.00°이다. 이는 CaCl<sub>2</sub>-구조 SiO<sub>2</sub>가 6배위수 Si 원자를 가지며 SiO<sub>6</sub> 팔면체를 형성하며 다면체의 부피(Polyhedral volume)가 증가하며 나타나는 현상이다. Fig. 1은  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite 그리고 CaCl<sub>2</sub>-구조 SiO<sub>2</sub>에 대한 결정구조를 다면체에 따라 나타낸 그림이다.  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -cristobalite는 모두 SiO<sub>4</sub> 사면체로 이루어진 결정구조를 가지고 있으며, 각 SiO<sub>4</sub> 사면체는 4배위수의 Si 원자와 2배위수의 O 원자로 이루어져 있다. 모든 O 원자는 모퉁이 공유 산소(corner-sharing oxygen)로서 SiO<sub>4</sub> 사면체들을 연결시키고 있다. 반면, CaCl<sub>2</sub>-구조는 ~60 GPa 이상의 고압에서 나타나는 SiO<sub>2</sub> 결정구조로 모두 SiO<sub>6</sub> 팔면체로 이루어져 있다. SiO<sub>6</sub> 팔면체는 6배위수의 Si 원자와 3배위수의 O 원자들로 이루어져 있으며, 각 SiO<sub>6</sub> 팔면체는 모서리 공유 산소(edge-sharing oxygen)로 연결되어 있다. Fig. 1에 나타난 SiO<sub>2</sub> 동질이상들의 결정구조는 VESTA 프로그램으로 나타냈다(Momma and Izumi, 2011). 각 SiO<sub>2</sub> 상들의 전자구조 계산을 위한 SCF (self-consistent field) 계산과 전자 오비탈의 부분 상태 밀도(partial density of states; PDOS) 계산 그리고 O K-edge XRS 스펙트럼에 사용한 변수들은 이전 연구 계산 조건을 참고하여 아래와 같이 설정하였다(Yi and Lee, 2012, 2014, 2016).



**Fig. 1.** Crystal structures of  $\alpha$ -quartz (a),  $\alpha$ -cristobalite (b) and CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> (c).

### SCF 계산 조건

SiO<sub>2</sub> 동질이상 결정들의 전자구조를 계산하기 위하여 전자구조 계산을 하는 교환상관 범함수는 GGA 방법을 이용한 계산법 중 Perdew, Berke 그리고 Ernzerhof가 제안한 고체 물질의 전자구조 계산에 최적화 되어있는 PBEsol을 사용하였다(Perdew *et al.*, 2008). 원자 반경을 결정하는 머핀-틴 반지름(Muffin-Tin radius;  $R_{MT}$ )은 격자 내부의 원자간



**Fig. 2.** Calculated *l*-resolved partial density of states (PDOS) for the CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> : the core-hole effects applied to the target O atom (upper) and the core-hole effects excluded (lower). The Gaussian broadening FWHM for PDOSs is 0.01 Ry (black solid, total PDOS; blue solid, *s* state; red solid, *p* state; green solid, *d* state).

거리를 기준으로 프로그램에 의해 결정되었다. XRS 실험에서는 입사된 X-선이 백터와 에너지가 변하며 산란된다. XRS 스펙트럼은 이러한 산란된 X-선 광자 수의 변화(DDSCS; double differential scattering cross section)에 의하여 결정된다. DDSCS는 전자밀도의 상관함수로 표현할 수 있는데, 이는 FP-LAPW 방법론을 이용하여 초기 전자구조와 여기상태 전자구조를 계산하여 얻어낼 수 있다 (Jorissen and Rehr, 2010). FP-LAPW 방법론을 이용한 계산에서는 전자 오비탈을 원자핵 부근 영역(core region)과 원자가 영역(valence region)으로 나누어 계산하게 된다. 이때 원자핵 부근 영역과 원자가 영역을 구분하는 지점을 에너지 기준 값(cut off energy)이라고 한다. 에너지 기준 값은 전자 결합을 하는 Si 원자 2*p* 오비탈까지 원자가 영역으로 구분되도록 -7.2에서 -6.0 Ry (1 Ry = 13.6 eV) 사이로 설정하였다. 전하밀도 푸리에 전개에서 가장 큰 백터 크기 값(G<sub>MAX</sub>)은 14.0으로 설정하였으며, 결정의 전자구조 정보를 얻기 위한 브릴루앙 대역(Brillouin zone) 내 중복되지 않는 역격

자점(inequivalent *k*-point)은  $\alpha$ -quartz가 8개,  $\alpha$ -cristobalite가 24개 그리고 CaCl<sub>2</sub>-구조 SiO<sub>2</sub>가 48개로 계산되었다. WIEN2k 프로그램에서 결정의 전자구조를 계산하는 SCF 계산은 이전 단계의 계산 결과와 비교하며 그 잔차를 줄여 나가는 과정을 반복하여 전자구조를 수렴시키는 과정을 거치게 되는데, 이때 전체 에너지 수렴 조건은 0.0001 Ry로 전하 수렴 조건은 0.0001 e로 설정하였다. SCF 계산으로 SiO<sub>2</sub> 동질이상 결정들의 초기 전자구조를 수렴시키면 PDOS 혹은 O *K*-edge XRS 스펙트럼 계산에 대한 조건을 설정하고 각각의 계산을 수행할 수 있다.

#### PDOS계산 및 O *K*-edge XRS 스펙트럼 계산 조건

PDOS 계산은 결정구조 내에 존재하는 O 원자에 대해 수행하였으며, 1*s* 오비탈 전자 여기에 의한 전자-정공 효과를 고려하였다. SCF 계산 이전 초기화 단계에서 1*s* 오비탈 전자 한 개를 줄이고 비점유 상태(unoccupied state) 영역 전자를 한 개 늘린 상태로 대상 O 원자의 전자구조를 수정하여 SCF 계산을 진행하였다. 이후 PDOS 및 O *K*-edge XRS 스펙트럼에 대한 계산은 비점유 상태 영역에 추가했던 전자를 제거하고 계산하였다. 전자-정공 효과를 고려하지 않은 O 원자의 PDOS 결과는 CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>에 대하여만 제시하였다. 전자-정공 효과를 적용한 O 원자에 대한 PDOS 계산은 각 SiO<sub>2</sub> 동질이상  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite 그리고 CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>에 대하여 수행하였다. 각 O 원자는 O *K*-edge XRS 계산에 사용한 O 원자와 동일한 원자를 사용하여 결정학적 대칭성 차이에 기인한 전자구조 차이로 나타나는 오차가 없도록 하였다. 모든 PDOS는 0 (페르미 준위; E<sub>F</sub>)에서 30 eV 범위에서 각 대상 원자들의 *s*, *p* 그리고 *d* 오비탈을 구분하여 나타냈다. 세 가지 SiO<sub>2</sub> 동질이상 결정들의 전자-정공이 적용된 PDOS는 0.005 eV 반치폭(full-width at half maximum; FWHM) 가우시안 넓힘 인자(Gaussian broadening factor)를 이용하여 나타냈다. 전자-정공 효과의 적용 여부에 따른 CaCl<sub>2</sub>-구조 SiO<sub>2</sub>의 PDOS 차이를 확인하기 위한 그림(Fig. 2)에서는 0.01 eV의 가우시안 넓힘 인자를 이용하였다.

O *K*-edge XRS 스펙트럼 계산은 전자-정공 효과를 고려하여 각 SiO<sub>2</sub> 동질이상 결정 내에서 1*s*

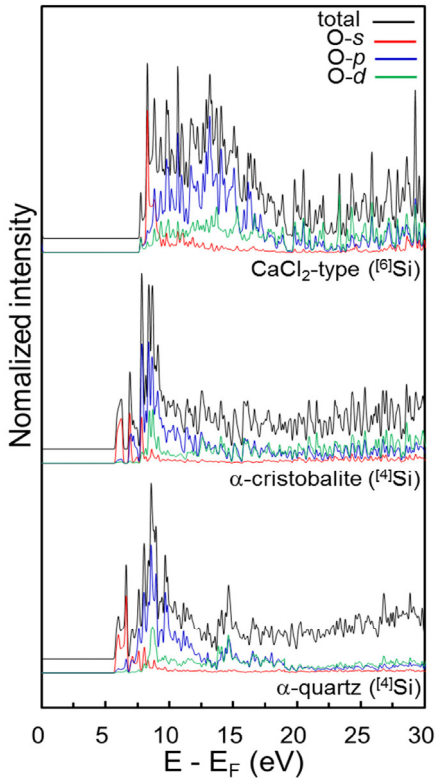
오비탈 전자를 여기 시킨 O 원자에 대해 수행하였다. 이를 위하여 계산 대상이 되는 O 원자의 1s 오비탈 전자 하나를 배경 전하로 이동시켰다. 그리고 전자가 수정된 O 원자가 결정구조의 반복성에 따라 나타나는 거울상과의 상호작용에 의한 효과를 줄이기 위해, 단위 격자를 확장 시켜 충분한 원자 수( $\alpha$ -quartz: 36개,  $\alpha$ -cristobalite와 CaCl<sub>2</sub>-구조 SiO<sub>2</sub>: 48개)를 가진 결정구조를 만들어 계산을 수행하였다. O K-edge XRS 스펙트럼 계산에서 O 원자의 1s 오비탈의 전자 결합 에너지(binding energy)는 ~538.25 eV로 설정하였다. 쌍극자 전이(dipole transition)와 다중 극자 전이(multipole transition)를 모두 고려하였고, 0.005 eV의 반치폭 가우시안 넓힘 인자를 사용하여 O 원자 흡수 끝(absorption edge)에서 0-30 eV 에너지 범위로 나타냈다.

### 결과 및 토의

Fig. 2는 CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>에 존재하는 O 원자에 대해 전자-정공 효과를 고려하여 계산한 PDOS (상단)와 전자-정공 효과를 고려하지 않은 PDOS (하단)를 각 각양자수( $l$ -resolved)에 대해 나타낸 계산 결과다. 각 PDOS는 모두 비점유 상태(unoccupied state;  $s^*$ ,  $p^*$ , 그리고  $d^*$ 오비탈) 영역에 대하여 나타냈다. 먼저, CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>의 PDOS는 전자-정공 효과의 적용 여부에 따라 확연히 다른 형태를 보여준다. O 원자  $s^*$  오비탈의 경우 전자-정공 효과를 적용하지 않았을 때는 10에서 15 eV영역에 걸쳐 낮은 세기의 피크가 나타나지만, 전자-정공 효과를 적용한  $s^*$  오비탈의 경우 ~7 eV부근의 낮은 영역으로 피크가 이동하며, 상대적으로 피크의 세기는 커졌지만 피크가 나타나는 에너지 영역대는 상대적으로 좁아지며 전자 오비탈의 국소화(localization)를 보인다. 반면 전자-정공 효과를 적용하지 않은 O 원자  $p^*$  오비탈은 주로 14에서 20 eV 영역에 걸쳐 피크가 나타나지만, 전자-정공 효과를 적용한 O 원자의  $p^*$  오비탈은 전체적인 피크가 낮은 에너지 영역으로 이동함과 동시에 전자 오비탈이 넓은 영역에 걸쳐 퍼지는 비국소화(delocalization)가 뚜렷하게 일어나며 피크의 형태가 바뀌고 있다. O 원자의  $d^*$  오비탈은 다른 오비탈 스펙트럼보다 상대적으로 낮은 세기를 보여주고 있어 ~20 eV아래 에너지 영역에서는 전체 PDOS의 형태에 큰 영향을 미치고 있지

못하지만, 전자-정공 효과를 적용하면서 전체적으로 피크가 넓은 영역에 걸쳐 비슷한 세기로 나타나는 비국소화가 일어나며 형태가 바뀐다. CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>에 존재하는 O 원자에 대한 PDOS의 전체적인 형태는 피크의 세기가 상대적으로 강한  $s^*$  및  $p^*$  오비탈의 형태를 따르고 있다. 또한 전자-정공 효과의 적용 여부에 따라 PDOS의 형태가 확연하게 변한다. 따라서, 위 계산결과를 통해 SiO<sub>2</sub> 내 O 원자 1s 오비탈 전자 여기에 따라 전자 수가 적은 O 원자의 오비탈 구조가 크게 달라진다는 사실을 알 수 있다. 이와 같이 원자핵 부근 전자의 여기에 따른 전자구조 변화는 전자의 숫자가 적은 경원소 물질에서 상대적으로 크게 나타난다. O 원자의 1s 오비탈 내 전자를 여기 시킨 대상 O 원자의  $p^*$  오비탈의 PDOS를 통해 1s-2p\* 전이 확률을 예측할 수 있어, 이전 연구들에서는 이를 통해 SiO<sub>2</sub>와 같은 경원소 물질에 대한 O K-edge XRS 스펙트럼의 원자 단위 기원을 파악하기 위하여 노력하였다(Fukui *et al.*, 2009; Yi, 2010). 특히, O K-edge XRS 스펙트럼에서 나타나는 대부분의 특징적인 피크는 O 원자 1s 오비탈의 전자가 2p\* 오비탈로 전이하며 나타나기 때문에 정확한 O K-edge XRS 스펙트럼을 얻기 위해서는 전자-정공 효과 적용에 따른 O 원자 주변 국소전자구조 변화를 고려해야 한다.

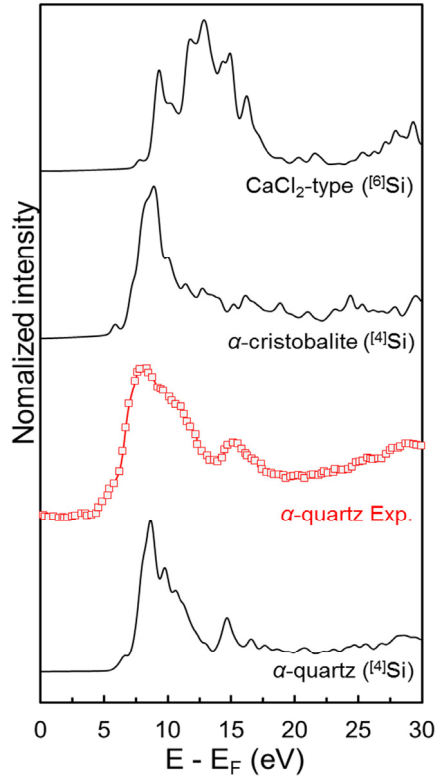
Fig. 3은  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite 그리고 CaCl<sub>2</sub>-구조의 SiO<sub>2</sub>에 존재하는 O 원자에 전자-정공 효과를 적용하여 계산한 비점유 상태의 PDOS 결과이다. 전자-정공 효과를 고려한 각 SiO<sub>2</sub> 동질이상의 PDOS는 O 원자의 각양자수에 따라 구분하였다. SiO<sub>4</sub> 단위체로 이루어진 두 가지 SiO<sub>2</sub> 동질이상  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -cristobalite의 PDOS는  $s^*$  오비탈에 기인하는 ~6.2 eV 부근의 상대적으로 작은 피크와  $p^*$  오비탈에 기인하는 ~8.2 eV 부근의 상대적으로 큰 피크로 이루어져 있다. 전자-정공 효과를 고려하여 계산한 두 PDOS의 차이를 살펴보면  $\alpha$ -quartz의 O 원자  $p^*$  오비탈 PDOS 피크가 ~8-14 eV영역에 걸쳐 나타나며, ~15 eV 부근에서 작은 피크를 더 가지고 있다. 반면  $\alpha$ -cristobalite  $p^*$  오비탈은 상대적으로 더 ~8.2 eV 부근에 국소화되어 있으며 ~14.9 eV 부근의 피크가 존재하지 않는다. 하지만, 이러한  $p^*$  오비탈 PDOS의 차이는 그리 크지 않으며, 전체적인 형태에서는 유사하다. 또한 각 결정의 O 원자  $s^*$  오비탈 PDOS는 ~5.5- 7.5 eV 부근 영역에 국소화되어 있으며,  $d^*$  오비탈 역



**Fig. 3.** Calculated *l*-resolved partial density of states (PDOS) for  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite and  $\text{CaCl}_2$ -type  $\text{SiO}_2$  applying the core-hole effects on the target O atom. The Gaussian broadening FWHM for PDOSs is 0.005 Ry (black solid, total; blue solid, *s* state; red solid, *p* state; green solid, *d* state).

시 세기는 작지만 유사한 형태를 가지고 있다. 따라서, 전자-정공 효과를 적용한 PDOS의 전체적인 형태에서  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -cristobalite 모두 유사한 형태를 나타내고 있다.

반면,  $\text{SiO}_6$  팔면체로 이루어진  $\text{CaCl}_2$ -구조를 갖는  $\text{SiO}_2$ 의, 전자-정공 효과를 고려하여 계산한, O 원자의 PDOS는  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -cristobalite의 PDOS에 비해 상대적으로 더 높은 에너지 영역에서 스펙트럼이 형성되며  $p^*$  오비탈이  $\sim 7.5$ - $17.5$  eV에 걸쳐 크게 나타나며 피크의 세기도 강해졌다. 또한 O 원자의  $s^*$  오비탈은  $\sim 7.5$  eV 부근에서 나타나며,  $d^*$  오비탈은 해당 영역 전체에 걸쳐 낮은 피크의 세기를 갖고 나타나고 있다. 이는  $\text{CaCl}_2$ -구조를 갖는  $\text{SiO}_2$  ( $^{6}\text{Si}$ )의 O 원자 주변 국소 전자구조가  $\alpha$ -quartz ( $^{4}\text{Si}$ ) 그리고  $\alpha$ -cristobalite ( $^{4}\text{Si}$ )와는 크



**Fig. 4.** Calculated O *K*-edge XRS spectra for  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite and  $\text{CaCl}_2$ -type  $\text{SiO}_2$ . O *K*-edge XRS experiment spectrum for  $\alpha$ -quartz was brought from previous work (Lee *et al.*, 2008).

게 다르다는 사실을 나타낸다. 이러한 결과는 압력 증가에 의한  $\text{SiO}_2$  결정을 구성하는 다면체가  $\text{SiO}_4$ 에서  $\text{SiO}_6$ 로 변하는 것과 O 원자 주변의 국소 전자구조 변화에 대한 상관관계를 보여준다.  $\text{CaCl}_2$ -구조를 갖는  $\text{SiO}_2$ 의 PDOS가 높은 에너지영역에서 형성되며  $\alpha$ -quartz ( $^{4}\text{Si}$ )와  $\alpha$ -cristobalite ( $^{4}\text{Si}$ )에 비하여 띠타(band gap)이 넓어짐을 보여준다. 이와 같은 현상은 압력이 높아짐에 따라 원자간 거리가 짧아지며 전자들의 상호작용이 강해져 원자핵 주변의 전자를 여기 시키는데 필요한 에너지가 증가하기 때문이다. 또한 stishovite에 대한 이전 연구를 살펴보면(Fukui *et al.*, 2009),  $\text{CaCl}_2$ -구조를 갖는  $\text{SiO}_2$ 와 stishovite는 압력 증가와 함께 O 원자간 거리가 가까워짐에 따라 O 원자 간 *p* 오비탈의 중첩(O *p-p* hybridization)이 형성되어 O 원자의 *p* 오비탈이 형성되는 에너지 영역이 변하여 두 개의 피크를 가지는 특징적인 형태가 나타나는 것



으로 보인다.

Fig. 4는 계산을 통하여 얻은  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite 그리고 CaCl<sub>2</sub>-구조 SiO<sub>2</sub>에 대한 O K-edge XRS 스펙트럼이다. 먼저 이전  $\alpha$ -quartz에 대한 O K-edge XRS 실험 결과가 계산 결과와 잘 일치하여 계산 신뢰도가 있다는 사실을 확인할 수 있다. 계산에 사용한 모든 SiO<sub>2</sub> 동질이상 결정들의 O K-edge XRS 스펙트럼은 전자-정공 효과를 적용한 O 원자  $p^*$  오비탈 PDOS 형태를 따르고 있다는 사실을 알 수 있다(Fig. 3). 이는 O 원자의 원자핵 부근  $1s$  오비탈 전자가  $2p^*$  오비탈로 여기하며 나타나는 전자-정공 효과에 의한 오비탈의 변화가 O K-edge XRS 스펙트럼 형태에 크게 영향을 미친다는 사실을 알려준다. 따라서, 고압상 SiO<sub>2</sub> 동질이상인 CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>의 O K-edge XRS 스펙트럼의 형태가  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -cristobalite와 크게 다른 이유는 O 원자간 거리가 가까워지며 형성된 근접한 O 원자 간의  $p$  오비탈 중첩에 기인한 것으로 보인다. 먼저  $\alpha$ -quartz의 O K-edge XRS 스펙트럼은  $\alpha$ -cristobalite와 달리 ~14.9 eV 부근에서 작은 피크를 보이고 있다. 이러한 ~14.9 eV 부근의 작은 피크 차이는 Fig. 3에서 확인한  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -cristobalite의 전자-정공 효과를 적용한 O 원자  $p^*$  오비탈의 차이에서도 확인할 수 있다. 이와 같은 O K-edge XRS 스펙트럼의 차이는  $\alpha$ -quartz가 고온 동질이상인  $\alpha$ -cristobalite로 변하며 나타나는 Si-O-Si 각도 변화(143.72° → 146.38°)를 포함한 O 원자 주변의 구조 변화에 기인하는 것으로 보인다. 반면, 고압에서 나타나는 SiO<sub>2</sub> 동질이상인 CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>의 O K-edge XRS 스펙트럼은 크게 ~8.3 eV의 작은 피크와 ~11.8-17.3 eV 영역에 걸쳐 나타나는 넓은 피크 두 개로 이루어진 특징적인 형태를 보여주고 있어, 저압영역에서 나타나는 다른  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -cristobalite의 O K-edge XRS 스펙트럼과 확연히 다른 형태를 보여주고 있다. 이와 같은 차이는 Fig. 3의 O 원자  $p^*$  오비탈 PDOS에서도 확인할 수 있으며, CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub> (<sup>66</sup>Si)의 O 원자 주변 국소 전자구조가  $\alpha$ -quartz (<sup>44</sup>Si)나  $\alpha$ -cristobalite (<sup>44</sup>Si)와는 판이하게 다르다. 본 연구의 결과와 함께, 이전 연구의  $\alpha$ -quartz와 stishovite의 O K-edge XRS 스펙트럼 계산의 결과에 따르면, SiO<sub>2</sub> 결정질 동질이상 물질들의 O K-edge XRS 스펙트럼의 두 개의 피크를 갖는 특징적인 형태는 Si 원자의 배위수 환경과의 상관관

계를 보여준다(Lin *et al.*, 2007). 위 결과는 고압 비정질 SiO<sub>2</sub>가 stishovite의 O K-edge XRS 스펙트럼과 같이 두 개의 피크가 나타나는 특징적인 형태를 가지는 원인이 SiO<sub>2</sub> 내에 있는 Si 원자 배위수에 기인한다는 이전 연구 결과와 일치하고 있다(Lin *et al.*, 2007). 또한 이전 연구에 따르면 이러한 O 원자 주변 전자구조 변화에 따른 O K-edge XRS 스펙트럼의 특징적인 변화는 압력 증가에 따른 O 원자  $p$  오비탈 중첩과 관련이 있다(Meng *et al.*, 2008).

본 연구에서 얻어진 O K-edge XRS 결과는 고압상 SiO<sub>2</sub> 결정질 물질의 전자 구조 분석에 도움을 주며, 이는 고압상 SiO<sub>2</sub> 결정상들의 구조 분석과 이에 따른 특성을 이해하는데 도움을 줄 수 있다. 특히 O K-edge XRS 스펙트럼은 O 원자 주변의 짧은 단위 원자 구조에 대한 정보를 제공하기 때문에 물질의 원자구조에 의하여 변하는 탄성에 대한 정보를 제공할 수 있다(Stixrude and Jeanloz, 2007). 따라서 이러한 결과는 이전 연구에서 얻어진 *in situ* 고압 XRS 실험 결과의 해석 및 앞으로의 실험결과를 예측하는데 이용될 수 있으며, 지구 내부 SiO<sub>2</sub>가 풍부한 지역의 고압 물질 구조에 대한 이해에 도움을 줄 수 있다. 특히 최근에는 지구보다 더 높은 온도-압력 조건을 가지는 슈퍼지구에 대한 연구들이 진행되고 있는데, 이러한 결과는 고압 SiO<sub>2</sub> 물질의 전자구조 정보를 통해 슈퍼지구 내부 물질 구조를 이해하는데 도움을 줄 수 있다.

## 결론

본 연구에서는 CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>의 O 원자  $1s$  오비탈에 대한 전자-정공 효과 적용 여부에 따른 O 원자 전자구조의 미시적 변화를 비점유 상태(unoccupied states) 영역에서 확인하였으며, 이를 통해 전자가 적은 경원소로 이루어진 물질에서 전자-정공 효과의 적용 여부가 O 원자  $p^*$  오비탈의 구조를 크게 변화시킨다는 사실을 직접적으로 확인하였다. 그리고 이를 통하여  $1s$  오비탈 전자 여기에 따라 나타나는 O 원자  $p^*$  오비탈의 형태가 O K-edge XRS 스펙트럼 형태에 직접적인 영향을 끼친다는 사실을  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite 그리고 CaCl<sub>2</sub>-구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>의 O K-edge XRS 스펙트럼과 전자-정공 효과를 적용하여 계산한 PDOS를 통해 직접적으로 확인하였다. 이뿐만 아니라, 실험적으로는 확인하기 어려운 ~63 GPa 압력에서 형

성되는  $\text{CaCl}_2$ -구조를 갖는  $\text{SiO}_2$ 의 O *K*-edge XRS 스펙트럼을 계산하여, 초 고압 환경에서 압력 증가와 함께 결정 내 O 원자 주변의 국소 원자구조가 달라짐에 따라 O *K*-edge XRS 스펙트럼 역시 달라짐을 확인하였다. 이전 결정질 및 비정질  $\text{SiO}_2$ 에 대한 연구들의 결론과 마찬가지로(Lin *et al.*, 2007), 이러한 O *K*-edge XRS 스펙트럼의 변화는 Si 원자의 배위수 환경과 상관관계가 있는 것으로 보인다. 또한 압력 증가에 따른 O 원자간 거리 감소로 인해 나타나는 O 원자 간의 오비탈 중첩(e.g., *p-p* hybridization)이 심화되면서 전자구조가 더욱 복잡해지고, 이로 인하여 상대적으로 복잡한 형태의 스펙트럼이 나타나고 있는 것으로 생각된다. 본 연구는 제1원리 계산이 고압 환경에 놓인 지구 물질의 내각 준위 분광분석 실험 결과를 해석하고 예측함에 있어 유용하다는 사실을 보이고, 정확한 계산 결과를 얻기 위해 중요한 점들을 제시함으로써, 앞으로의 관련 후속 연구에 많은 도움이 될 수 있다.

## 사 사

본 연구는 이성근 교수에게 지원된 한국연구재단(2014-053-046)의 도약과제로 수행되었습니다. 사독 해주신 익명의 심사위원 두 분과 김진욱 편집장님께 감사드립니다.

## REFERENCES

- Andrault, D., Fiquet, G., Guyot, F., and Hanfland, M. (1998) Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. *Science* 282, 720-724.
- Andrault, D., Pesce, G., Bouhifd, M.A., Casanova, B.N., Hénot, J.M., and Mezouar, M. (2014) Melting of subducted basalt at the core-mantle boundary. *Science* 344, 892-895.
- Arai, S., Shimizu, Y., and Gervilla, F. (2003) Quartz diorite veins in a peridotite xenolith from Tallante, Spain: implications for reaction and survival of slab-derived  $\text{SiO}_2$ -oversaturated melt in the upper mantle. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 79, 145-150.
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., and Luitz, J. (2001) WIEN2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.
- Cataldo, G.F., Davis, S., and Gutiérrez, G. (2016) Z method calculations to determine the melting curve of silica at high pressures. *Journal of Physics: Conference Series* 720, 012032.
- Cohen, R.E. (1993) First-principles predictions of elasticity and phase transitions in high pressure  $\text{SiO}_2$  and geophysical implications. *High-pressure research: Application to earth and planetary sciences*, 425-431.
- Cordier, P., Mainprice, D., and Mosenfelder, J.L. (2004) Mechanical instability near the stishovite- $\text{CaCl}_2$  phase transition. *European journal of mineralogy* 16, 387-399.
- Driver, K.P., Cohen, R.E., Wu, Z., Militzer, B., Ríos, P.L., Towler, M.D., Needs, R.J., and Wilkins, J.W. (2010) Quantum Monte Carlo computations of phase stability, equations of state, and elasticity of high-pressure silica. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 9519-9524.
- Fukui, H., Kanzaki, M., Hiraoka, N., and Cai, Y.Q. (2008) Coordination environment of silicon in silica glass up to 74 GPa: An x-ray Raman scattering study at the silicon *L*-edge. *Physical Review B* 78, 012203.
- Fukui, H., Kanzaki, M., Hiraoka, N., and Cai, Y.Q. (2009) X-ray Raman scattering for structural investigation of silica/silicate minerals. *Physics and Chemistry of Minerals* 36, 171-181.
- Hébert, C. (2007) Practical aspects of running the WIEN2k code for electron spectroscopy. *Micron* 38, 12-28.
- Hiraoka, N. and Cai, Y.Q. (2010) High-pressure studies by x-ray Raman scattering. *Synchrotron Radiation News* 23, 26-31.
- Hirose, K., Takafuji, N., Sata, N., and Ohishi, Y. (2005) Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 237, 239-251.
- Ito, E., Takahashi, E., and Matsui, Y. (1984) The mineralogy and chemistry of the lower mantle: an implication of the ultrahigh-pressure phase relations in the system  $\text{MgO-FeO-SiO}_2$ . *Earth and Planetary Science Letters* 67, 238-248.
- Jorissen, K. and Rehr, J.J. (2010) Calculations of electron energy loss and x-ray absorption spectra in periodic systems without a supercell. *Physical Review B* 81, 245124.
- Kaneshima, S. and Helffrich, G. (1999) Dipping low-velocity layer in the mid-lower mantle: evidence for geochemical heterogeneity. *Science* 283,

- 1888-1892.
- Karki, B.B., Warren, M.C., Stixrude, L., Ackland, G.J., and Crain, J. (1997) *Ab initio* studies of high-pressure structural transformations in silica. *Physical Review B* 55, 3465.
- Kesson, S.E., Gerald, J.D.F., and Shelley, J.M.G. (1994) Mineral chemistry and density of subducted basaltic crust at lower-mantle pressures. *Nature* 372, 767-769.
- Kingma, K.J., Cohen, R.E., Hemley, R.J., and Mao, H.K. (1995) Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature* 374, 243-245.
- Knittle, E. and Jeanloz, R. (1991) Earth's core-mantle boundary: results of experiments at high pressures and temperatures. *Science* 251, 1438.
- Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* 140, A1133.
- Krisch, M. and Sette, F. (2002) X-ray Raman scattering from low-*z* materials. *Surface Review and Letters* 9, 969-976.
- Kuwayama, Y., Hirose, K., Sata, N., and Ohishi, Y. (2011) Pressure-induced structural evolution of pyrite-type SiO<sub>2</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals* 38, 591-597.
- Lee, S.K., Eng, P.J., and Mao, H.K. (2014) Probing of pressure-induced bonding transitions in crystalline and amorphous earth materials: insights from x-ray Raman scattering at high pressure. *Reviews Mineralogy and Geochemistry* 78, 139-174.
- Lee, S.K., Eng, P.J., Mao, H.K., Meng, Y., Newville, M., Hu, M.Y., and Shu, J. (2005b) Probing of bonding changes in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses at high pressure with inelastic x-ray scattering. *Nature Materials* 4, 851-854.
- Lee, S.K., Lin, J.F., Cai, Y.Q., Hiraoka, N., Eng, P.J., Okuchi, T., Mao, H.K., Meng, Y., Hu, M.Y., and Chow, P. (2008) X-ray Raman scattering study of MgSiO<sub>3</sub> glass at high pressure: Implication for triclustered MgSiO<sub>3</sub> melt in Earth's mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 7925-7929.
- Lee, S.K., Park, S.Y., Kim, H.I., Tschauner, O., Asimow, P., Bai, L., Xiao, Y., and Chow, P. (2012) Structure of shock compressed model basaltic glass: Insights from O *K*-edge x-ray Raman scattering and high-resolution <sup>27</sup>Al NMR spectroscopy. *Geophysical Research Letters* 39.
- Lin, J.F., Fukui, H., Prendergast, D., Okuchi, T., Cai, Y.Q., Hiraoka, N., Yoo, C.S., Trave, A., Eng, P., and Hu, M.Y. (2007) Electronic bonding transition in compressed SiO<sub>2</sub> glass. *Physical Review B* 75, 012201.
- Mao, W.L., Mao, H.K., Eng, P.J., Trainor, T.P., Newville, M., Kao, C.C., Heinz, D.L., Shu, J., Meng, Y., and Hemley, R.J. (2003) Bonding changes in compressed superhard graphite. *Science* 302, 425-427.
- Meng, Y., Eng, P.J., John, S.T., Shaw, D.M., Hu, M.Y., Shu, J., Gramsch, S.A., Kao, C.C., Hemley, R.J., and Mao, H.K. (2008) Inelastic x-ray scattering of dense solid oxygen: Evidence for intermolecular bonding. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 11640-11644.
- Momma, K. and Izumi, F. (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* 44, 1272-1276.
- Murakami, M., Hirose, K., Ono, S., and Ohishi, Y. (2003) Stability of CaCl<sub>2</sub>-type and  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> at high pressure and temperature determined by *in-situ* x-ray measurements. *Geophysical Research Letters* 30.
- Nettelmann, N., Fortney, J.J., Kramm, U., and Redmer, R. (2011) Thermal evolution and structure models of the transiting super-Earth GJ 1214b. *The Astrophysical Journal* 733, 2.
- Ono, S., Ito, E., and Katsura, T. (2001) Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa, and chemical heterogeneity of the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 190, 57-63.
- Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., and Joannopoulos, J.D. (1992) Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics* 64, 1045.
- Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., and Burke, K. (2008) Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters* 100, 136406.
- Pirke, A., Chan, J., Venugopal, A., Hinojos, D., Magnuson, C.W., McDonnell, S., Colombo, L., Vogel, E.M., Ruoff, R.S., and Wallace, R.M. (2011) The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited

- graphene transferred to SiO<sub>2</sub>. Applied Physics Letters 99, 122108.
- Schmahl, W.W., Swainson, I.P., Dove, M.T., and Graeme-Barber, A. (1992) Landau free energy and order parameter behaviour of the  $\alpha/\beta$  phase transition in cristobalite. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials 201, 125-146.
- Schwarz, K. (2003) DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. Journal of Solid State Chemistry 176, 319-328.
- Sidorin, I., Gurnis, M., and Helmberger, D.V. (1999) Evidence for a ubiquitous seismic discontinuity at the base of the mantle. Science 286, 1326-1331.
- Sternemann, C., Volmer, M., Soininen, J.A., Nagasawa, H., Paulus, M., Enkisch, H., Schmidt, G., Tolan, M., and Schülke, W. (2003) Momentum-transfer dependence of x-ray Raman scattering at the Be *K*-edge. Physical Review B 68, 035111.
- Stixrude, L. and Jeanloz, R. (2007) Constraints on seismic models from other disciplines-constraints from mineral physics on seismological models-1.22.
- Sun, S.S. (1987) Chemical composition of Archaean komatiites: implications for early history of the earth and mantle evolution. Journal of volcanology and geothermal research 32, 67-82.
- Tse, J.S. (2002) *Ab initio* molecular dynamics with density functional theory. Annual review of physical chemistry 53, 249-290.
- Tsuchiya, T., Caracas, R., and Tsuchiya, J. (2004) First principles determination of the phase boundaries of high-pressure polymorphs of silica. Geophysical Research Letters 31.
- Tsuchiya, T.a.T., J. (2011) Prediction of a hexagonal SiO<sub>2</sub> phase affecting stabilities of MgSiO<sub>3</sub> and CaSiO<sub>3</sub> at multimegabar pressures. Proceedings of the National Academy of Sciences 108, 1252-1255.
- Will, G., Bellotto, M., Parrish, W., and Hart, M. (1988) Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data. Journal of Applied Crystallography 21, 182-191.
- Wu, M., Liang, Y.F., Jiang, J.Z., and John, S.T. (2012) Structure and properties of dense silica glass. Scientific reports 2.
- Wu, S., Umemoto, K., Ji, M., Wang, C.Z., Ho, K.M., and Wentzcovitch, R.M. (2011) Identification of post-pyrite phase transitions in SiO<sub>2</sub> by a genetic algorithm. Physical Review B 83, 184102.
- Yi, Y.S. and Lee, S.K. (2012) Pressure-induced changes in local electronic structures of SiO<sub>2</sub> and MgSiO<sub>3</sub> polymorphs: Insights from *ab initio* calculations of O *K*-edge energy-loss near-edge structure spectroscopy. American Mineralogist 97, 897-909.
- Yi, Y.S. and Lee, S.K. (2014) Quantum chemical calculations of the effect of Si-O bond length on x-ray Raman scattering features for MgSiO<sub>3</sub> perovskite. Journal of the Mineralogical Society of Korea 27, 1-15.
- Yi, Y.S. and Lee, S.K. (2016) Atomistic origins of pressure-induced changes in the O *K*-edge x-ray Raman scattering features of SiO<sub>2</sub> and MgSiO<sub>3</sub> polymorphs: Insights from *ab initio* calculations. Physical Review B 94, 094110.
- Yi, Y.S.L. and S. K. (2010) Local electronic structures of SiO<sub>2</sub> polymorph crystals: Insights from O *K*-edge energy-loss near-edge spectroscopy. Journal of the Mineralogical Society of Korea 23, 403-411.
- Yonehara, T., Smith, H.I., Thompson, C.V., and Palmer, J.E. (1984) Graphoepitaxy of Ge on SiO<sub>2</sub> by solid-state surface-energy-driven grain growth. Applied Physics Letters 45, 631-633.

---

Received April 25, 2017, Revised May 26, 2017, Accepted May 29, 2017, Associate Editor: Yong Jae Lee