극한 압력 하에서의 비정질 산화물의 원자구조: 고상 핵자기 공명 분석과 비탄성 x-선 산란 결과

DOI: 10.3938/PhiT.27.014

이 성 근

서 론

**Amorphous Oxides under Extreme Compression:
Insights from Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Inelastic X-ray Scattering**

Sung Keun LEE

Experimental verification of the effect of pressure on the structures of amorphous oxides under extreme compression remains a difficult problem in condensed matter physics and geophysics. Recent breakthroughs and advances in element-specific experimental probes of local structures including non-resonant synchrotron inelastic X-ray scattering (IXS) and multi-dimensional solid-state nuclear magnetic resonance (NMR), have revealed the details of pressure-induced structural changes in diverse amorphous oxides at high pressure. Here, we provide an overview of the recent insights provided by NMR and IXS into atomic structures and bonding transitions of oxide glasses under extreme compression up to ~ 120 GPa. Contrary to our expectation that the pressure-induced structural transitions in oxide glasses would be complex in nature, experimental results at high pressure unveiled a noble simplicity in the structural evolution of oxide glasses such that the effect of pressure can be predicted and quantified.

저자약력

이성근 교수는 서울대 지질학과에서 학사(부전공: 재료공학)와 석사학위를 취득하고, 스탠포드대학교 화학공학과에서 공학석사학위를, 그리고 스탠포드대학교 지질환경학과(부전공: 화학)에서 박사학위를 취득하였다. 이후 카네기재단 지구물리연구소에서 카네기펠로우로 연구하였고, 2004년부터 서울대학교 자연과학대학 지구환경과학부에서 공부하고 있다. 주로 고상NMR과 입자가속기에서 비탄성산란 등의 실험방법론이나 양자계산을 이용하여, 다양한 산화물의 원자구조-물성관계를 정리하여, 지구형성초기와 지구형성내부의 복잡한 진화과정의 원자단위의 질서를 찾고 있다. (sungklee@snu.ac.kr)

지구상의 물질들은 원자단위의 배열의 규칙성의 여부에 따라 규칙적인 단위가 반복되는 격자를 갖는 결정질과, 규칙적인 배열을 가지지 않고 원자단위에서 나노미터까지의 다양한 길이단위에서 발현되는 무질서도를 보유한 비정질로 구분된다. 상대적으로 원자구조가 잘 알려진 결정질에 비하여, 유리를 비롯한 비정질 산화물의 고압(혹은 상압)환경하에서의 원자-나노미터 단위의 구조는 잘 알려져 있지 않다. 따라서 극한의 고압환경에서 비정질 산화물의 고밀도화에 따른 전자-결합구조의 변화와 이에 기인한 분광/산란 스펙트럼의 변화를 체계적으로 설명하여, 구조변화와 연관된 물성(열역학적, 전자기적 등)의 압력 의존도를 밝히는 것이 현대 실험과학분야의 성배로 간주되고 있다. 더하여, 지구나 행성 내부의 마그마 용융체도 비정질 산화물이며, 지구내부의 마그마 용융체는 압력에 따라 성질이 급격하게 변하는데, 특히 지구의 철외핵과 규산염 맨틀의 경계(~ 130 만 기압)부근에 존재할 것으로 추정되는 비정질의 마그마의 물성을 이해하기 위하여서는 원자구조의 규명이 필수적이다. 따라서 고압환경하의 비정질 산화물의 원자구조를 밝혀서 지구 형성 초기의 마그마 바다상태로부터 현재 지구의 층상화된 화학적 분화 과정을 이해하는 실마리를 얻을 수 있다. 상기한 여러 기초과학분야에 걸친 중요성에도 불구하고, 비정질 산화물의 극한적 고압환경하에서의 원자단위의 구조는 자연과학의 미결과제로 남아 있으며, 이를 규명하는 방법론의 개발이 현대과학의 중요한 화두로 남아 있다.

비정질 산화물의 원자단위의 구조를 실험적으로 밝히기가 어려운 이유는 전술한 바와 같이 비정질이 가지는 다양한 길이단위의 화학적-위상학적 무질서도에 기인한다.^[1] 그림 1은 결

REFERENCES

- [1] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials* (John Wiley & Sons, 1988).

Fig. 1. Structures of crystalline MgSiO_3 polymorphs at 1 atm, 25 GPa (Bridgmanite with perovskite structure), and 120 GPa (Post-bridgmanite). Orange, red, and blue atoms are Mg, O, and Si, respectively. Calculated structures of MgSiO_3 glasses at 1 atm and 120 GPa by *ab initio* molecular dynamics simulations (calculated by Dr. Jae-Hyun Parq, SNU, in preparation).

정질과 비정질 마그네슘 규산염(MgSiO_3)의 고압환경에서의 원자구조로, 결정질에 비하여 비정질의 무질서도와 불규칙성이 상압뿐만 아니라 고압환경에서도 매우 높은 것을 보여준다. 주기율표상에서 원자번호가 상대적으로 작은 원소들(low-z element, 예, 철을 제외한 대부분의 지구 구성 원소들인 산소, 규소, 탄소, 붕소, 리튬 등)을 포함한 비정질인 경우 원자산란인자(atomic scattering factor)가 작으므로, 전통적인 탄성 x-선을 이용한 회절분석으로는 구조규명이 용이하지 않다.^[2] 조성이 간단한 단성분계 비정질 산화물의 고압구조 규명도 난제이나, 자연계의 비정질 마그마용융체나, 재료/소재 분야에서 사용되는 비정질 산화물은 대부분 다성분계로, 비정질 고유의 무질서도뿐만 아니라, 성분의 수와 압력이 증가함에 따라 더 다양한 구조적 무질서도가 관찰된다.

상기한 어려움에도 불구하고, 최근 10년간 고압환경의 생성이나 고압시료의 분석방법들이 발전하였고, 이로부터 지구내부 맨틀하부에 해당하는 압력조건에서 비정질의 원자 구조가 현저히 바뀌는 것을 실험적으로 규명하고 있다.^[2-6] 특히 고압에서 비정질 산화물연구에 특화되어 있으며, 높은 기술적-이론적 성

속도를 가지는 고분해능 다차원 고상 핵자기 공명 분광분석(high-resolution multi-dimensional solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, 고상 NMR)^[3,7]과 비탄성 x-선 산란(inelastic x-ray scattering, or x-ray Raman scattering, IXS)을 이용하여 상대적으로 원자번호가 작은 특정 원소들 주변의 전자환경을 확인하고, 기존에 보고되지 않았던 극한환경에서의 전자구조의 변화를 보고하였다. 본 논문에서는 NMR과 IXS를 이용하여 압력에 따른 비정질 산화물의 원자구조를 규명한 최근의 실험연구결과들을 소개한다.^[2,8]

‘비정질 산화물의 고압구조 규명을 위한 실험적 방법론’에서는 NMR을 이용한 비정질 분석방법과 고온-고압프레스로부터 고압시료 합성방법(1절)과, 극한고압생성장치인 다이아몬드 앤빌셀(Diamond anvil cell, DAC)과 비탄성 x-선 산란을 이용하여 고압에서의 비정질 산화물 구조규명방법론을 기술하였다(2절). ‘고상 NMR을 이용한 비정질 산화물의 극한 고압환경하에서의 거동규명’에서는 다차원 NMR 방법론들을 이용하여 비정질 산화물 박막을 비롯한 1기압에서의 다양한 산화물의 원자구조를 규명한 예를 소개하고(1절), 약 ~ 10 GPa까지의 고압환경에서의 비정질의 원자구조를 규명한 최근의 연구결과를 정리하였다(2절). ‘비탄성 x-선 산란을 이용한 비정질 산화물의 극한 고압환경하에서의 거동규명’에서는 비정질 산화물의 구조규명과 관련된 IXS의 특징들(1절)과, 고압환경에서 산소 삼중클러스터(^{16}O)의 형성(2절) 및 100 GPa 이상의 극한적 고압환경에서 비정질의 배위수변화와 원자반지름의 관계를 규명한 최근의 연구결과를 소개한다(3절). 마지막으로, 극한환경하의 비정질 산화물연구의 추가적인 난제들과 기초과학의 발전에 공헌하는 파급효과를 고찰한다.

REFERENCES

- [2] S. K. Lee, P. J. Eng and H. K. Mao, in *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Materials Sciences*, edited by G. S. Henderson, D. R. Neuville and R. T. Downs (2014), p. 139.
- [3] S. K. Lee, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **38**, 45 (2010).
- [4] R. J. Hemley, V. V. Struzhkin, R. E. Cohen and G. Shen, in *Treatise on Geophysics* (Second Edition), edited by G. Schubert (Elsevier, Oxford, 2015), p. 313.
- [5] P. S. Salmon and A. Zeidler, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 133201 (2015).
- [6] C. Prescher, V. B. Prakapenka, J. Stefanski, S. Jahn, L. B. Skinner and Y. Wang, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114**, 10041 (2017).
- [7] S. K. Lee, R. Han, E. J. Kim, G. Y. Jeong, H. Khim and T. Hirose, *Nat. Geosci.* **10**, 436 (2017).
- [8] S. K. Lee, Y. H. Kim, P. Chow, Y. Xiao, C. Ji and G. Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **115**, 5855 (2018).

Fig. 2. Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometers and multi-anvil press apparatus. (A & B) 9.4 and 14.1 T solid-state NMR spectrometers equipped in the author's laboratory, SNU. (C) 14/8 assembly. (D) The 14/8 assembly in a 6-8 type pressure module. (E) Fully assembled 6-8 module. (F) 1100 ton multi-anvil press equipped in the author's laboratory, SNU.

비정질 산화물의 고압구조 규명을 위한 실험적 방법론

1. 고압프레스를 이용한 고압 비정질 산화물의 합성과 NMR 분광분석

고압환경 생성 시 상대적으로 많은 양의 산화물시료(약 ~ 1 mg(25 GPa) - ~ 30 mg(5 GPa))를 합성할 수 있는 유압형 고온-고압 멀티 앤빌 프레스(multi-anvil press)는 가용유압범위, 사용하는 압력모듈과 시료를 담는 assembly의 크기에 따라 다양한 압력을 생성한다. 그림 2에서와 같은 1100톤 프레스를 사용할 경우, 최대 약 25만 기압(25 GPa) 정도까지의 압력조건에서 시료를 합성할 수 있다. 본 연구에서 기술된 비정질 산화물들은 약 4-10 GPa의 압력조건에서 약 1900-2100 K에서 용융시킨 후 등압상태에서 급냉하여 비정질을 합성하였다. 따라서 합성된 산화물은 고압상태에서 유리전이온도(glass transition temperature)에서 과냉각된 용융체의 구조를 대표한다.

위와 같은 방법으로 획득한 비정질시료를 다양한 핵종 주변의 고상 NMR 분광분석을 실시하였다(그림 2). 고상 NMR은 고자기장하에서 유도된 원자핵스핀의 결맞음(coherence) 신호가 특정 원자 주변(element specific)의 원자-나노미터 단위의 환경에 따라 변하는 원리에 기인하여, 원자 주변의 배위수(coordination number), 결합길이나 결합각, 근접 원자들과의 공간적 근접도(spatial proximity) 및 연결도나 화학적 위상학적 무질서도에 대한 정량적인 정보를 제공하여, 비정질 시료의 원자구조를 효과적으로 규명한다. 2차원 고상 NMR 분석기술과 이론의 발전과 더불어 스펙트럼의 분해능이 획기적으로 증가하

Fig. 3. (A) Diamond anvil cells with varying cell size and function (side view) equipped in the author's laboratory, SNU. (B) Full view of DACs. (C) Alignment of diamonds on WC seat. (D) X-ray image of the DAC under megabar pressure conditions. (E) Be gasket between diamond anvils used for IXS experiment. (F) Post-collimation of scattered x-ray signal (HP16ID-D, APS, Argonne National Lab).

였고, 기존의 일차원 NMR로는 얻을 수 없었던, 복잡-다성분계 비정질 산화물의 원자-분자 단위의 구조를 규명할 수 있게 되었다. 특히, 일반적으로 많이 분석되는 핵스핀-1/2 핵종들인 규소(Si-29)나 수소(H-1) 외에도 3QMAS NMR을 이용하여 다양한 비정질 산화물의 O-17, Al-27, Na-23, B-11 등과 같은 사중극핵종(핵스핀 양자수가 1/2보다 큰 핵종, quadrupolar nuclides) 주변의 정보를 획득할 수 있으며, 본 연구에서는 O-17, Al-27와 C-13 NMR을 이용한 비정질 산화물의 고압구조 분석결과를 소개한다.^[3,9](아래 '고상 NMR을 이용한 비정질 산화물의 극한 고압환경하에서의 거동규명' 1절)

2. DAC과 IXS의 결합을 이용한 in-situ 고압 비정질 산화물 분석

DAC은 끝이 뾰족한 두 개의 다이아몬드 앤빌 사이에 시료를 넣고 힘을 가하여, 앤빌 끝의 면적에 반비례하여 높은 압력을 생성하는 장비이다. 현재 사용되고 있는 고압 생성 장비 중 가장 높은 정적압력(static pressure)하에서 실험이 가능하며, 다양한 분광분석방법들과 결합이 용이하고, 또 입자가속기에서의 여러 파장영역의 광원을 이용한 연구 방법(예, x-선 회절, 산란, 흡수, 산란 등)과도 접목되어 널리 사용된다. 지구내핵이나 태양계 내/외의 다른 거대지구(super-earth)형 행성 내부의 수백만 기압(혹은 수 메가바(megabar)) 이상의 압력을 생성할 수 있다.^[4,10] 그림 3은 저자의 연구실에서 목적에 따라 각기 다른 용도로 사용하는 DAC들이다. DAC를 이용한 일반적인

REFERENCES

- [9] S. K. Lee and S. Ryu, J. Phys. Chem. Lett. **9**, 150 (2018).
- [10] H. K. Mao and W. L. Mao, in *Treatise on Geophysics*, edited by S. Gerald (Elsevier, Amsterdam, 2007), p. 231.

Fig. 4. (Left) ^{27}Al 3QMAS NMR spectra for amorphous Al_2O_3 prepared through thin film deposition (ALD and PVD)^[16,17] and sol-gel synthesis. (Right-top) The oxygen cluster in amorphous and crystalline Al_2O_3 . (Right-bottom) ^{17}O 3QMAS NMR spectra for crystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and amorphous Al_2O_3 . Various symbols refer to oxygen sites for crystalline aluminosilicates and aluminates (modified from [9]).

연구들은 주로 ‘탄성(입사된 x-선과 산란된 x-선의 파장, 즉 광자의 에너지가 동일) x-선’ 회절을 이용하여, 원자의 배열이 규칙적인 결정의 고압환경에서의 특성을 분석하였다. 전술한 바와 같이, 비정질인 경우, x-선 회절방법을 사용하여 원자구조를 구하는 것이 어려우며, 특정원자 중심의 정보를 제공하지 못한다.^[4] 고압환경에서의 비정질 시료의 구조분석을 위하여, 방사광 가속기 연구의 x-선 광학분야의 발전과 고압환경하에서의 비탄성 x-선 산란분야의 발전을 융합하여, 비정질의 압력에 따른 전자구조변화를 규명하였다.^[2,11,12] ‘비탄성 x-선 산란을 이용한 비정질 산화물의 극한 고압환경하에서의 거동규명’ 1절 참조) 본 논문에서 기술된 IXS 실험결과는 미국 아르곤 국립 연구소의 Advanced Photon Source(APS)에서 획득하였다.

고상 NMR을 이용한 비정질 산화물의 극한 고압환경하에서의 거동규명

1. NMR을 이용한 비정질 산화물의 1기압하에서의 구조분석

전술한 NMR 방법 및 분석기술의 발전과 감도(sensitivity) 및 분해능의 증가로 다성분계 비정질 산화물에서 조성의 변화에 따른 구조형성양이온(network forming cation)의 배위수나 위상무질서도를 측정하였고, O-17 NMR 연구로부터 Si-O-Si, Al-O-Si, 그리고 Al-O-Al과 같은 연결 산소(bridging oxygen, BO)나 Ca-O-Si, Na-O-Si와 같은 비연결 산소(non-bridging oxygen, NBO)의 조성변화에 따른 구조변화를 밝히는 연구가 수행되었다.^[13,14] 또한 Al-27 NMR 연구로부터 다성분계 비정

질 산화물 내의 구성양이온들의 세기(cation field strength)가 증가할수록 화학적-위상학적 무질서도가 증가하고, 고배위수 Al(^{5}Al , ^{6}Al)의 양이 증가하는 것을 정량적으로 확인하였다.^[15]

상기한 기술적 발전에도 불구하고, 상대적으로 감도가 낮은 분광분석 방법이며, 따라서 전체시료(bulk)의 구조 분석에 국한되었고, 미량으로 존재하는 원소들이나 원자(핵스핀)의 수가 전체시료에 비하여 현저히 적은 표면이나 박막 등을 구성하는 비정질 산화물의 연구에는 적용이 제한된다. 그러나 전체시료 외에 증착된 비정질 박막의 원자구조도 NMR을 이용하여 구현할 수 있다는 연구결과들이 보고되었다. 특히, Al_2O_3 박막이 비정질로 합성되는 것에 착안하여, 고분해능 NMR을 이용하여 비정질 Al_2O_3 박막의 Al 원자핵 주

변의 원자 구조를 규명하였다.^[9,13,16,17] 이에 더하여, 그림 4는 솔-젤 합성법으로 획득한 비정질 Al_2O_3 의 Al-27 3QMAS NMR 스펙트럼으로 각각 배위수가 4, 5, 그리고 6인 알루미늄(^{4}Al , ^{5}Al , ^{6}Al)이 관찰된다.^[9] 상대적으로 많은 ^{5}Al 존재는 유리질 Al_2O_3 에서 산소환경이 배위수가 2인 ^{2}O 뿐 아니라 주로 고압 환경에서 생성되는 것으로 유추되는 ^{3}O 로 존재하는 것을 지시한다. 그림 4의 O-17 NMR 연구로부터 비정질 Al_2O_3 에 ^{3}O 의 원자구조가 결정질에서 추정된 것과 매우 다른 것을 확인하였다. 솔-젤 합성으로 획득한 비정질 Al_2O_3 의 Al의 원자환경은 박막 증착(ALD(atomic layer deposition)와 PVD(physical vapor deposition))으로 구한 박막의 구조와 매우 유사하며, 이는 증착방법에 상관없이 다양한 방법으로 합성된 비정질 Al_2O_3 의 무질서도가 유사한 것을 지시한다.

REFERENCES

- [11] W. Schulke, in *Electron dynamics by inelastic X-ray scattering* (Oxford University Press, 2007), p. 186.
- [12] J.-P. Rueff and A. Shukla, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 847 (2010).
- [13] S. K. Lee and C. W. Ahn, *Sci Rep* **4**, 4200 (2014).
- [14] S. K. Lee, H. I. Kim, E. J. Kim, K. Y. Mun and S. Ryu, *J. Phys. Chem. C* **120**, 737 (2016).
- [15] S. Y. Park and S. K. Lee, *Geochim. Cosmochim. Acta* **147**, 26 (2014).
- [16] S. K. Lee, S. B. Lee, S. Y. Park, Y. S. Yi and C. W. Ahn, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 095501 (2009).
- [17] S. K. Lee, S. Y. Park, Y. S. Yi and J. Moon, *J. Phys. Chem. B* **114**, 13890 (2010).

Fig. 5. (Top-left) Multi-nuclear (Al-27, O-17) 3QMAS NMR spectra for $[(\text{Na}_2\text{O}_{0.75}\text{CaO}_{0.25})_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_2, \text{CNAS}]$ glasses quenched at 1 atm and 8 GPa. (Top-right) Total isotropic projection of Al-27 3QMAS NMR spectra for the CNAS glass quenched from melts at 1 atm and 8 GPa (modified from [21,30]). (Bottom-right) Variation in the normalized non-bridging oxygen (NBO) fraction with pressure in diverse oxide glasses with varying compositions. Simulation results of the normalized NBO fraction for diverse silicate melts at high pressure. (Bottom-left) Total isotropic projection for O-17 3QMAS NMR spectra for sodium aluminosilicate glasses ($\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:1:4$) quenched from melts at 1 atm, 6 GPa, and 8 GPa as labeled (modified from [21,30]).

2. NMR을 이용한 비정질 산화물의 고압환경에서의 구조 규명

(1) 단성분계-삼성분계 비정질 산화물의 고압환경에서의 구조 배위다면체(예, $[\text{Si}]$, $[\text{Al}]$ 와 같은 구조형성양이온이나 구조조란양이온) 간의 연결도는 비정질 산화물의 원자단위 구조와 양이온-음이온들의 분포를 정량화하는 척도로서 BO와 NBO 주변의 원자 환경을 O-17 NMR을 이용하여 구할 수 있다. 규산염 조성의 비정질 용융체의 경우, NBO가 압력증가에 따라 감소하고, BO인 $[\text{Si-O-Si}]$ 의 비율은 증가한다. 규산염 비정질 외에도 고압환경하에서의 비정질 보레이트(borate)의 원자구조를 B-11 NMR로 조사하였고, 이로부터 압력의 증가에 따라 배위수가 3인 $[\text{B}]$ 의 비율이 감소하고 $[\text{B}]$ 의 비율이 증가하는 것을 밝혔다.^[18] 이러한 결과들은 입자가속기에서 DAC를 이용한 in-situ 비탄성 x-선 산란으로부터 관찰한 비정질 보레이트의 보론의 저압에서의 배위수의 변화 결과와 일치한다(아래 '비탄성 x-선 산란을 이용한 비정질 산화물의 극한 고압환경하에서의 거동규명' 참조).^[2,19]

위의 연구들과 더불어 상대적으로 SiO_2 농도가 높은 비정질 마그마의 모델계인 비정질 Na-알루미노 규산염의 압력의 변화에 따른 원자구조의 변화를 O-17 3QMAS NMR로 규명하였다.^[20] 그림 5 (bottom-left)는 Isotropic dimension으로 투영된 O-17 NMR 스펙트럼으로 산소 주변의 환경을 상압에서부터 8 GPa까지 상세하게 보여준다. 상압에서도 네 가지 이상의 BO와 NBO 환경이 구분되며, 압력이 증가함에 따라 BO인 $[\text{Si-O-Si}]$ 의 비율이 증가하고, 반면 NBO인 $[\text{Na-O-Si}]$ 피크의 세기는 감소한다. 이 결과는 비정질 산화물의 연결도가 압력에 따라 증가하는 것을 명확하게 보여준다. 또한 -15 ppm 근처에서 관찰되는 Al-O-Al 피크가 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이나, 8 GPa에서도 완전히 소멸되지 않는데, 이는 고압환경에서의 Al과 Si가 열개에 분포하는 화학적 무질서도가 상압에서의 무질서도와 매우 다른 것을 나타낸다. 상압환경에서는 Al-O-Al cluster가 Si-O-Si, Si-O-Al와 같은 BO나 Na-O-Si 같은 NBO들에 비하여 상대적으로 불안하므로, 압력의 증가에 따라 Al-O-Al이 소멸될 것으로 예상되었으나, 오히려, Al-O-Al보다 더 불안정한 $[\text{Si-O-Si}]$ 와 같은 원

자환경들이 새로 고압에서 생성되어, Al-O-Al가 상대적으로 안정해진 것을 O-17 NMR 스펙트럼으로부터 확인할 수 있다.^[20]

(2) 다성분계(multi-component) 비정질 규산염의 고압구조의 보편적 질서

전술한 바와 같이 자연계에서의 지질과정에 수반되는 마그마는 주로 조성이 복잡한 다성분계이며, 이러한 성분의 복잡성으로 인하여, 구성성분과 압력이 변화에 따라 마그마의 성질들이 비선형적으로 변하는 양상을 보인다. 이러한 비선형적 변화의

REFERENCES

- [18] S. K. Lee, K. Mibe, Y. Fei, G. D. Cody and B. O. Mysen, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 165507 (2005).
- [19] S. K. Lee, P. Eng, H. K. Mao and J. F. Shu, *Phys. Rev. B* **78**, 214203 (2008).
- [20] S. K. Lee, Y. S. Yi, G. D. Cody, K. Mibe, Y. W. Fei and B. O. Mysen, *J. Phys. Chem. C* **116**, 2183 (2012).
- [21] S. K. Lee, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 6847 (2011).

Fig. 6. (A) ^{13}C MAS NMR spectra for carbon-bearing albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) glasses at 1.5 and 6 GPa. (B) ^{13}C MAS NMR spectra for carbon-bearing $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ and $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ glasses at 6 GPa. (C) ^{13}C MAS NMR spectra for carbon-bearing $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ glasses at 4, 6, and 8 GPa. (D) ^{13}C MAS NMR spectra for amorphous carbon at 1 atm and 1.5 GPa (modified form [22]).

미시적 원인을 규명하기 위하여 기존의 많은 연구들에서는 압력에 의한 원자 구조(예, 비연결산소주변의 구조)의 변화를 고려하지 않고, 상압에서의 마그마의 화학조성으로부터 NBO 분율을 구하여 물성의 변화를 설명하였다. 이 경우 용융체의 NBO는 압력의존도가 없는 것으로 추정되었으나, 전술한 고분해능 NMR 방법론을 이용한 고압에서의 비정질 산화물의 원자구조 연구로부터, 용융체의 NBO 분율이 압력에 따라 불변한 값이 아니라 상압에서와는 달리 감소한다는 결과들이 보고되었다.^[20,21] 특히 O-17 NMR로 다양한 다성분계에 존재하는 여러 조성의 NBO들의 압력의존도를 정량적으로 구하였다(그림 5). 이로부터 NBO의 분율을 상압에서의 NBO의 몰분율로 정규화하였다. 그림 5(bottom-right)는 정규화된 NBO 분율을 압력에 따라 도시한 것이다. 압력의 증가에 따라 비정질 산화물의 조성에 상관없이 NBO의 분율이 특정한 패턴을 가지고 감소하며, 이러한 경향이 간단한 지수 함수로 표현될 수 있는 것을 확인하였다.^[21] 복잡하고 다양한 조성의 마그마 용융체가, 임계압력으로 정규화되었을 경우, 이러한 복잡함과 다양성에 상관없이, 지구 내부의 약 400 km 깊이(~ 14 GPa)까지 지수함수로 표현되는, ‘일반

화된’ 원자 구조의 치밀화 양상을 보인다.^[21] 더하여, Al-27 NMR 결과 압력의 증가로 $^{5,6}\text{Al}$ 의 비율이 약 8 GPa에서 증가한 것을 확인하였다(그림 5, top-left and right). 본 연구 이전에는 실제 지구 내부의 마그마의 다양한 조성과 복잡한 원자구조로 인하여 고압환경에서 마그마 물성의 변화를 미시적인 구조로부터 일반화하는 것이 불가능하다고 여겨졌으나, 실제 자연계의 지구 내부에서의 마그마의 형성과 이동 등의 현상을 간단하게 일반화하는 기초를 마련하였다.

(3) 지구 내부에서 CO_2 를 포함한 비정질 산화물의 원자구조의 규명: C-13 NMR 연구결과

탄소와 같은 주기율표상의 가벼운 원소들의 지구/행성 내부의 고압환경의 원자구조를 C-13 NMR을 이용하여 규명할 수 있다. 지구 내부의 고압환경에서 형성되는 마그마의 경우 휘발성 유체를 함유하며, 압력이 증가할수록 유체의 용해도가 증가하므로, 이의 원자단위의 기작을 이해하는 것이 필요하다. 그림 6D는 ^{13}C NMR을 이용하여 규명한 비정질 탄소(amorphous carbon)의 압력에 따른 결합 환경의 변화를 나타낸다. 상압에서 ~ 130 ppm에서 sp^2 의 원자 환경을 보이는 비정질 탄소는 1.5 GPa로 압력이 증가함에 따라 피크가 ~ 95 ppm으로 이동하며, 압력 증가에 따라 sp^2 에서 sp^3 로 탄소의 중합도가 변화는 것을 실험적으로 규명하였다.

비정질 규산염마그마의 구조가 전술한 바와 같이 6–8 GPa에서 급격히 변하기 때문에 이러한 압력조건에서 탄소의 화학종 변화를 연구하는 것은 전지구적인 탄소 순환을 연구하는데 필수적이다. 그림 6A–C는 멀티엔빌 프레스를 이용하여 합성한 탄소를 포함한 모델 마그마용체인 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (엘바이트)과 $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ (NS3) 조성의 비정질산화물의 ^{13}C MAS NMR 스펙트럼이다. 비정질 엘바이트 내의 탄소의 원자환경이 CO (184 ppm), CO_3^{2-} (160–170 ppm), 그리고 CO_2 (125 ppm)로 구성되어 있으며, 압력이 증가함에 따라 CO_2 의 양이 증가한다. 이에 비하여, 비정질 NS3에서는 CO_3^{2-} 의 원자 환경만이 관찰되며, 4 GPa에서 8 GPa로 압력이 증가함에 따라 CO_3^{2-} 피크 크기가 증가하며, 비정질 마그마에 탄소 용해도의 증가를 지시한다. 본 연구를 통하여, 같은 압력이라도, 비정질 마그마

용융체 내의 Al의 존재여부에 따라, 고압에서 존재할 수 있는 탄소의 화학종이 급격하게 변하는 것을 규명하였다.^[22]

비탄성 x-선 산란을 이용한 비정질 산화물의 극한 고압환경에서의 거동규명

1. 비탄성 x-선 산란의 고압연구의 적용

입자가속기에서 비공명(non-resonant) 비탄성 x-선 산란(IXS) 방법 중에 하나인 x-선 라만산란(x-ray Raman Scattering, XRS)은 특정원소주변의 전자구조를 규명하는 비교적 새로운 x-선 분광분석법이다. 고압환경에서의 IXS 실험은 경질 x-선(hard x-ray; 본 논문의 결과는 ~ 10 keV의 입사 x-선을 이용함)을 조사하여 특정 원소의 1s 오비탈의 전자를 여기시켜 특정 원자 주변의 전자구조 정보를 제공한다. 유사한 정보를 연질 x-선(soft x-ray, 산소 K-edge는 530 eV 부근)을 이용하는 x-선 흡수 분광분석(x-ray absorption spectroscopy; XAS)으로부터 획득할 수 있으나, 이 경우, 고압환경에 시료를 유지하고 분석하기 위하여 사용되는 개스킷(gasket, 본 연구에서는 Be gasket을 이용)과 다이아몬드 앤빌에 x-선이 흡수되어 원자번호가 작은 원소들 중심의 원자구조분석에 적합하지 않다. IXS 과정에서 x-선의 에너지 손실(ΔE , Energy loss)이 연질 x-선 영역이 되도록, 입사 x-선 광자(E_{ins} , 본 논문에서는 ~ 10 keV)와 산란 x-선의 에너지(E_{scat}) 차이를 조절할 수 있으며, 이로부터 low- z 원소들의 전자여기 스펙트럼을 구한다(그림 7). ΔE 와 산란각(2θ)($q = k_1 - k_2$)을 변화시키면서 비탄성적으로 산란된 광자의 세기를 측정하여 비공명 이중산란단면(DDSCS; double differential scattering cross section) 정보를 획득한다.

비정질 CaSiO_3 의 전형적인 IXS 스펙트럼에서 탄성 x-선 신호는 0 eV의 ΔE 근처에서 나타난다(그림 7-bottom). $\sim 10 - 120$ eV의 패턴들은 콤프턴(Compton)산란 시그널이며, 산란각의 변화에 따라 시그널의 패턴이 변하나, IXS 시그널의 edge-에너지는 산란각이 변화해도 일정하게 유지된다. 예를 들어, ~ 28 eV에서 Ca의 $M_{1\text{-edge}}$ (3s 상태에서의 전자여기) 정보를, ~ 45 eV는 $M_{2\text{-}3\text{-edge}}$ (3p 상태에서 전자여기) 스펙트럼이 관찰된다. $\sim 100 - 120$ eV에서는 Si 2p 상태에서의 전자여기 스펙트럼을 보여준다. 지난 10년 동안, He, Be, Li, B, C, 그리고 O 원소의 K-edge에서의 정보를 IXS를 이용하여 고압환경에서 이들 원소들로 구성된 결정질, 비정질 원소, 분자, 산화물들의 고압환경에서의 거동이 밝혀졌다. 더하여, 지구내부 구성물질인 비정질-결정질 규산염에 대한 O K-edge 스펙트럼을 구하고 고압에서 산소원자 주변 원자구조를 규명하였다. 결정질 및 비결정 산화물의 원소들의 IXS 분석결과들이 기존

Fig. 7. (Top) x-ray Raman scattering processes in a diamond anvil cell. E_{ins} , k_1 , ω_1 , and ϵ_1 are energy, wave vector, frequency, and polarization vector of the incident photon, respectively. E_{scat} , k_2 , ω_2 , and ϵ_2 are those for the scattered photon. $|g\rangle$ and $|f\rangle$ are the initial and final electronic states. E_F is the Fermi energy. (Bottom) IXS spectra for CaSiO_3 glass with varying scattering angle (2θ) as labeled. The spectrum is plotted as normalized scattered intensity versus energy loss (incident energy - elastic energy). Elastic energy is 9.694 keV. Ca $M_{2\text{-}3}$, Ca M_1 edges, Si L-edge IXS spectra and Compton scattering peak for CaSiO_3 glass. (Inset) Si L-edge IXS spectra for CaSiO_3 glass at scattering angle of 20° (Modified from [2]).

의 리뷰논문에서 자세히 기술되어 있다.^[2,23]

REFERENCES

- [22] E. J. Kim, Y. Fei and S. K. Lee, *Geochim. Cosmochim. Acta* **224**, 327 (2018).
- [23] C. Sternemann and M. Wilke, *High Press. Res.* **36**, 275 (2016).

Fig. 8. (Top) Schematic local structure and the formation mechanism of the oxygen tricluster ($[3]O$). (Middle) Oxygen K-edge IXS spectra for $MgSiO_3$ glasses at high pressures [plotted as energy loss (incident energy - elastic energy) vs. normalized scattered intensity] at 1 atm and 39 GPa. (Bottom) Calculated O K-edge IXS spectra for the bridgmanite at 25, 79, and 120 GPa (Modified from [2,24,25]).

2. IXS를 이용한 비정질 산화물의 고압환경에서의 구조 규명

(1) 고압환경에서의 비정질 산화물 내의 $[3]O$ 존재의 규명: O K-edge 전자여기 IXS 연구

여러 지구 구성물질들 중, 지구 내부의 맨틀 조성의 대부분을 차지하고 있는 마그네슘(Mg)-규산염의 고온-고압 환경에서의 원자구조와 물성/지진파 전달 특성의 관계를 체계적으로 정립하여 지구나 기타 행성 내부의 구조의 이해를 고양할 수 있다. 특히, 지구 내부의 규산염 용융체는 대부분 $MgSiO_3$ 의 조성을 가질 것으로 추정되고 있으며, 현재 지각의 화산과정 및 지판의 이동에 중요한 역할을 하고, 지구 내부의 맨틀의 전 이대의[지구 내부의 410 km(14 GPa)에서 660 km(25 GPa)까

지] 상부나 핵-맨틀 경계부(120-130 GPa)에 존재한다. 또한 지구 형성 초기의 마그마 바다의 주 성분 또한 마그네슘 규산염이다. 따라서 고압환경에서 비정질 $MgSiO_3$ 의 원자구조를 규명하는 것은 지구 내부의 이해에 매우 중요한 의미를 가진다.

상압환경에서의 규산염 비정질인 경우 산소원자는 배위수가 2이며 주위의 다른 원자와 2개의 공유 결합을 형성하고 있으며(*i.e.*, $[4]Si-[2]O-[4]Si$), 압력증가에 따라 산소가 주변의 양이온 3개와 공유결합을 이루는 산소($[3]O$)가 존재할 것으로 예상되었다. 본 연구에서는 비정질 마그네슘 규산염의 지구 내부에서의 원자 구조의 이해고양을 위하여, 비탄성 x-선 산란을 이용하여 약 40 GPa(지구내부 약 1000 km의 깊이)까지의 고압에서 원자구조의 변화를 규명하였다(그림 8). 비정질 $MgSiO_3$ 의 1기압에서의 산소 K-edge의 538 eV 근처의 스펙트럼은 $[4]Si$ 의 3s 및 3p 상태와 $[2]O$ 에서 2p 상태의 결합구조를 지시하며, 39 GPa의 IXS 스펙트럼에서는 ~ 545 eV 주변의 시그널이 증가한다. 이러한 변화는 비정질 $MgSiO_3$ 에서 산소의 배위수가 3인 산소인 삼중 클러스터(Oxygen triclusters, $[3]O$)의 형성에 의한 것으로 해석되었다.^[2,24]

또한 실험적 한계를 극복하고 극한고압에서 결정질 산화물의 전자구조를 규명하기 위하여 제1원리 계산을 이용하여 IXS 스펙트럼을 계산하였다.^[25] 그림 8(bottom)은 온-퍼텐셜 선형화 보충 평면파(full-potential linearized augmented plane wave, FP-LAPW) 방법론을 이용하여 계산한 25 GPa부터 120 GPa까지의 $MgSiO_3$ 페로브스카이트(Pv, bridgmanite)의 O 원자 K-edge IXS 스펙트럼이다. $MgSiO_3$ -Pv의 $[6]Si-O$ 의 $[6]Si$ 는 540 eV 부근에서 시그널의 크기가 증가하며, 압력이 증가함에 따라 IXS 스펙트럼의 edge-에너지가 증가한다. 또한 $MgSiO_3$ -Pv에서 압력 증가에 의한 Si 원자 배위수의 변화가 나타나지 않더라도 Si-O 결합거리, O-O 거리, Mg-O 거리와 같은 O 원자 주변 국소 원자구조의 변화가 O 원자 주변 전자구조에 뚜렷한 영향을 미칠 수 있음을 지시한다. 압력에 의한 $MgSiO_3$ -Pv 원자구조의 치밀화에 따라 band gap이 25 GPa에서 120 GPa로 증가할 때 ~ 4.5 eV 증가하였다. 이는 고압에서 O K-edge IXS의 edge-에너지의 증가가 band gap의 증가에 기인함을 의미한다(그림 8).^[25]

(2) 고압환경에서 비정질 보레이트의 결합환경의 변화
일반적인 탄성 x-선 분석인 경우 원자번호가 작은 원소일수

REFERENCES

- [24] S. K. Lee *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **105**, 7925 (2008).
- [25] Y. S. Yi and S. K. Lee, Phys. Rev. B **94**, 094110 (2016).

록 원자산란요인의 크기가 작아져 분석이 어렵고 고압에서 소량의 시료는 중성자 산란과 같은 실험을 할 수 없으므로, 비정질 보레이트(borate, B_2O_3)와 같이 주기율 표상에서 가벼운 원소들로 구성된 경우, 이들의 원자구조를 실험적으로 규명하는 것이 어렵다. 유리질 보레이트의 고압환경에서 구조변화를 입자가속기에서의 비탄성 B K-edge IXS 분석으로부터 압력이 증가함에 따라 보론(B)과 산소(O)의 배위수가 증가한다는 실험적 증거를 제시하였다. 보론의 배위수는 상압에서는 3(3개의 산소로 둘러싸여 있음, $[^3B]$)이지만 약 4 GPa(기가파스칼, 약 4만 기압)에서는 배위수 4를 갖는 보론($[^4B]$)이 형성되고 압력이 증가함에 따라 배위수 4인 보론의 양이 점차 증가하여 약 22 GPa에서는 대부분의 보론의 배위수가 4가 되는 새로운 구조가 형성된다.^[2,26,27] 또한 조성에 따라 비정질 보레이트의 압력에 의한 배위수의 변화를 관찰하여, 비정질산화물이 상대적으로 저압(5 GPa 이하)에서는 배위수의 변화없이 주로 위상학적 고밀도화 과정을 겪고, 5–15 GPa에서는 배위수가 급격하게 변하는 양상을 확인하였다.^[2]

(3) 백만 기압[100 GPa] 이상의 극한 고압환경에서의 비정질 산화물의 원자구조 규명

백만 기압[메가바(megabar), 혹은 100 GPa] 이상의 극한적인 고압환경에서 비정질의 원자구조는 1기압의 상압환경이나, 상대적으로 낮은 압력범위(예, 10–50만 기압)에서의 비정질의 구조와 매우 다를 것으로 추정된다. 특히, 지구의 외핵과 맨틀의 경계에서 존재할 것으로 추정되는 비정질의 마그마의 성질을 이해하기 위하여서는 극한고압에서의 원자구조의 규명이 필수적이다.

전술한 바와 같이 IXS는 고압환경에서 비정질 산화물의 결합구조의 분석에 특화된 실험방법이나, 100 GPa 이상의 극한적인 고압환경에서 적용하는데 다음과 같은 문제점이 있다. 일반적으로 고압연구에 많이 사용하는 탄성 x-선에 비하여 비탄성으로 산란된 광자를 분석하기 때문에, 탄성 x-선 실험에서의 획득하는 광자의 시그널에 비하여 10^{-3} – 10^{-6} 배 이상 현저히 작은 스펙트럼을 얻는다. 압력증가를 위해 시료의 크기가 감소하면, 얻을 수 있는 시그널도 더 작아지며, 상대적으로 시료

Fig. 9. (Left) Boron K-edge IXS spectra for B_2O_3 glass at pressures up to ~ 119.4 GPa. (Right-bottom) Oxygen K-edge IXS spectra for B_2O_3 glass at 1 atm and 101.6 GPa (Right-top). Predominance diagram of distinct coordination states (labeled with Roman numerals) of framework cations (B, Si, and Ge) in B_2O_3 , SiO_2 , and GeO_2 glasses with varying pressure and atomic radius of the framework cations. The dotted lines are for the hypothetical boundaries among the coordination states (modified from [8]).

주변의 고압을 유지하기 위한 장치들에서 검출되는 배경 시그널이 증가한다. 따라서 여러 선도적인 실험적 노력에도 불구하고, IXS는 일반적으로 50–60만 기압 이상에서 수행하는 것이 불가능하였다.

최근 수년간의 비탄성 x-선 산란방법의 획기적인 발전으로 메가바 압력 이상에서의 결합구조를 실험적으로 규명할 수 있는 가능성이 제기되었고, 수 μm 크기의 x-선을 이용하여 비정질 산화물시료의 비탄성 x-선 산란 시그널을 지구 내부의 약 2900 km까지의 압력에 해당하는 120 GPa의 압력에서 획득하였다(그림 9).^[8] 비정질 보레이트의 O K-edge IXS 스펙트럼으로부터 극한 압력 조건에서 산소 간의 거리가 급격히 감소함을 규명하였다(그림 9 right-bottom). 그러나 B K-edge IXS

REFERENCES

- [26] S. K. Lee, P. J. Eng, H. K. Mao, Y. Meng, M. Newville, M. Y. Hu and J. F. Shu, *Nature Materials* **4**, 851 (2005).
- [27] S. K. Lee, P. J. Eng, H. K. Mao, Y. Meng and J. F. Shu, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 105502 (2007).

로부터, 20 GPa에 형성된 ¹⁴B가 100 GPa 이상의 환경에서도 안정한 것을 밝혀냈다(그림 9-left). 이는 극한압력에서 O-O 길이가 감소하더라도, ¹⁵B가 형성되지 않는다는 것을 지시한다. 이러한 비정질 보레이트의 극한 고압에서의 거동은 다른 비정질 산화물(예, SiO₂나 GeO₂)의 압력에 따른 변화와 상이하여, 1기압에서 실리콘(Si)이나 게르마늄(Ge) 주변의 산소의 개수가 4이고, 압력의 증가에 따라, 배위수가 5, 6인 구조가 점이적으로 형성되면서, 120 GPa 이상에서는 배위수가 7인 구조들이 형성되는 것과 대비된다.^[6,28] 본 결과를 바탕으로, 비정질 산화물을 구성하는 양이온의 원자반지름이 작을수록, 더 높은 압력에서 배위수가 전이되는 것을 실험적으로 검증하여, 극한 고압 환경에서 원소들의 다양한 배위수 변화를 체계적으로 정립하였다(그림 9 right-top).

극한 환경에서 비정질 산화물 원자구조 규명의 남겨진 난제들과 향후 연구방향

앞에서 기술된 고상 NMR 혹은 IXS 분야의 연구진척과 발전에도 불구하고, 현재까지는 제한된 조성-온도-압력 범위의 비정질 산화물들의 원자구조만 밝혀졌을 뿐이며, 다양한 압력 범위의 복잡한 비정질의 구조 규명을 위한 방법론의 개발이 요구된다. 본 연구에서 소개된 NMR 연구들은 모두 특정원소 중심의 원자환경을 규명(single resonance)하는 결과를 제공하였으나, 이에 더하여 핵스핀간의 상호관계(spin-spin interaction)의 근본적인 특성을 관찰하여 비정질을 구성하는 원자들의 직접적인 연결도를 구하는 방법들이 개발되어 적용되고 있다.^[29] 이러한 방법들이 고압환경을 비롯한 극한환경하의 비정질 산화물의 구조 분석에 적용될 것으로 기대된다. 상기한 고상 NMR 방법론들은 현재까지는 주로 10 GPa 이하의 압력에서 존재하는 비정질 산화물에 대한 연구들이 주로 수행되었는데, 현재 합성 영역을 초과하는 10-20 GPa 이상의 높은 압력 조건에서 비정질 산화물을 합성하는 기술이 요구되며, 더불어 이들의 원자구조를 규명하는 시도가 필요하다.

본 연구에서 사용한 비정질 산화물들 외에 다양한 지구물질의 백만 기압(100 GPa) 이상의 고압환경에서 원자구조를 IXS를 이용하여 규명할 수 있을 것으로 예상된다. 지구와 행성 내부의 압력 범위(지구의 내핵까지 360 GPa까지)와 다양한 태양계 외의 행성들의 범위를 고려하면, 현재의 진척보다 훨씬 더

높은 압력 조건에서 연구가 진행되어야 한다. 향후 다른 거대 지구(super-earth)의 극한압력 상태에서의 다성분계 비정질 마그마의 원자구조-물성 변화를 설명할 수 있을 것으로 예상된다.

비정질 산화물의 원자 단위의 구조와 물성의 관계를 정립하는 것이 고체물리-응집물리 등에서 오랫동안 추구된 연구 분야로서, 전술한 방법론의 지속적 발전으로부터 전통적 난제들을 풀 수 있을 것으로 기대된다. 더하여, 비정질 산화물의 구조분석으로부터 비정질 마그마와 관계된 복잡한 지구시스템의 환경 변화와 다양한 지구 내외부의 전지구적인 지질과정을 원자단위에서부터 설명하는 미시적 원리를 정립할 수 있다. 따라서 비정질 산화물의 원자구조를 규명하는 것이 물리/화학분야에서의 비정질의 이해 고양이라는 기초적인 의의 외에도 지구시스템의 다양한 과정을 이해하는데 필수적인 것을 확인하였다. 따라서 비정질 산화물의 극한 환경하에서의 구조를 밝히는 것은 특정 분야의 발전에 국한되지 않으며, 각각의 분야의 필요성과 방법론의 발전에 힘입어 현재 결정질에 대하여 기술된 결정학과 같은 원자단위구조의 정량적 체계가 비정질에도 정립될 수 있을 것으로 기대한다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문의 작성은 삼성미래기술재단(SSTF, BA1401-07)의 지원으로 수행되었다. 그림 1의 비정질 산화물의 양자계산으로 구현된 고압구조는 서울대학교의 박재현 박사님께서 계산하신 결과로 논문이 준비 중이다. 본 논문에 사용된 실험/계산결과는 서울대학교 지구물질과학연구소의 많은 연구원분들과 함께 이루어낸 것이며, 또한 IXS 결과는 카네기재단 지구물리연구소와 미국 APS의 입자가속기의 연구원분들과 함께 획득한 연구 결과이다. 본 원고의 투고를 독려하여 주신 김재용 교수님께 감사드린다.

REFERENCES

- [28] A. Zeidler *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 135501 (2014).
- [29] S. K. Lee, M. Deschamps, J. Hiet, D. Massiot and S. Y. Park, J. Phys. Chem. B **113**, 5162 (2009).
- [30] S. K. Lee, Y. S. Yi, K. Mibe, G. D. Cody, Y. Fei and B. O. Mysen, J. Phys. Chem. C. **116**, 2183 (2012).