

# ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

## 1. Аннотация

С использованием теории функционала плотности методом динамики решетки в квазигармоническом приближении впервые рассчитаны P–T фазовые диаграммы силикатов кальция  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  в широком диапазоне давлений 0–100 ГПа и температур 0–2000 К. Для  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  установлена последовательность фазовых переходов:  $\gamma$  ( $Pnma$ )  $\rightarrow$   $\beta$  ( $P2_1/c$ ) при 4 ГПа и  $\beta \rightarrow I4/mmm$  при 17 ГПа. Впервые рассчитаны пределы стабильности высокобарической модификации  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $I4/mmm$ , которая сохраняет устойчивость до 65 ГПа, где происходит распад на ассоциацию  $\text{CaSiO}_3 + \text{CaO}$ . Для  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  показано, что соединение стабильно в структуре  $C2/c$  в интервале давлений 5–16 ГПа при 300 К. Обнаружена новая низкотемпературная модификация  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ - $P$ -1-II, стабильная ниже 300 К в узком интервале давлений 12.5–15.2 ГПа. Впервые рассчитаны фононные спектры всех рассматриваемых полиморфов, подтверждающие их динамическую устойчивость.

## 2. Тема работы

Фазовые соотношения в силикатах кальция,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ , исследованные с помощью квазигармонической теории из первых принципов.

## 3. Состав коллектива

1. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, в.н.с.
2. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, н.с.
3. Сагатова Динара; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.
4. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; аспирант, инженер.
5. Фазылбекова Дарина Эльнуровна; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; инженер.
6. Беккер Татьяна Борисовна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; старший преподаватель, в.н.с.

## 4. Научное содержание работы

### 4.1. Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и квазигармонического приближения для установления фазовых соотношений, границ стабильности и термодинамических свойств твердых фаз силикатов кальция  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  при высоких давлениях и температурах, включая оценку их динамической устойчивости и возможной закаливаемости.

### 4.2. Современное состояние проблемы

Силикаты кальция ( $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ ) являются важнейшими минералами земной коры и мантии (Wicks and Duffy, 2016; Tomioka and Miyahara, 2017). Включения  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  обнаружены в алмазах, что указывает на их потенциальную стабильность в условиях нижней мантии (Jiswig et al., 1999; Stachel et al., 2000; Brenker et al., 2006; Anzolini et al., 2016; Zedgenizov et al., 2016; Nestola et al., 2018). Несмотря на обширные исследования  $\text{CaSiO}_3$ , фазовые соотношения и термодинамические свойства  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  при высоких давлениях остаются слабо изученными.

При атмосферном давлении  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  стабилен в структуре оливина ( $\gamma$ -фаза,  $Pnma$ ). С ростом температуры наблюдается серия переходов  $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha$ , однако  $\beta$ -фаза (ларнит) метастабильна при нагреве и образуется при охлаждении  $\alpha'$ -фазы (Xiong et al., 2018). При высоких давлениях данные ограничены: имеются указания на переход  $\gamma \rightarrow \beta$  в диапазоне 2–5 ГПа (Remy et al., 1995), а также синтез высокобарической модификации  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $I4/mmm$  (типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) при  $\sim 24$  ГПа и  $\sim 1273$  К (Liu, 1978), но границы её стабильности не определены.

Для  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  известны две полиморфные модификации: триклинная  $P-1$  (низкого давления) и моноклинная  $C2/c$  (высокого давления) (Angel et al., 1996). Нижняя граница стабильности  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  составляет около 8.5 ГПа (разложение на коэсит + брейит), верхняя граница остаётся открытой (Knoche et al., 1998). Отсутствует систематическая  $P-T$  фазовая диаграмма, сравнивающая все известные модификации. Настоящее исследование призвано восполнить этот пробел.

### 4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) в пакете программ VASP (Kresse et al., 1996a; Kresse et al., 1996b). Эффекты обменно-корреляции рассматривались в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме PBE (Perdew et al., 1996). Использовались псевдопотенциалы проекционных присоединенных волн (PAW)

для Ca (валентная конфигурация  $3s^23p^64s^2$ ), Si ( $3s^23p^2$ ) и O ( $2s^22p^4$ ). Энергия обрезания плоских волн составляла 650 эВ для оптимизации структур и 800 эВ для расчета фоновых спектров. Разбиение зоны Бриллюэна выполнялось сеткой Монкхорста–Пака с шагом  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Для учета температурного эффекта использован метод решеточной динамики в квазигармоническом приближении. Колебательные частоты решетки рассчитаны методом конечных смещений, реализованным в программе PHONOPY (Togo et al., 2015). Силовые константы в реальном пространстве вычислялись с использованием суперячеек:  $1 \times 2 \times 2$  для  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ -*C2/c*,  $2 \times 1 \times 1$  для  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ -*Pnma*,  $2 \times 2 \times 1$  для  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ -*I4/mmm*, и  $2 \times 2 \times 2$  для всех остальных структур. Полные фоновые пути определялись с помощью программы VASPKIT. Структурные данные всех модификаций, за исключением высокобарической  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ -*I4/mmm* (Liu, 1978), взяты из Crystallography Open Database. Расчеты свободной энергии Гиббса выполнены с учетом нулевых колебаний. Ангармонические эффекты, электронное возбуждение и конфигурационная энтропия не учитывались.

#### 4.4. Полученные результаты

##### *Зависимости энтальпии от давления*

На рис. 1 показана зависимость рассчитанных энтальпий известных модификаций соединений  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ . Полученные результаты показывают, что  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  стабилен в структуре  $\gamma$  при атмосферном давлении и сохраняет свою стабильность до 5 ГПа. Выше 5 ГПа наблюдается полиморфный переход  $\gamma \rightarrow \beta$ . Поле стабильности  $\beta$ -  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ограничено давлением 18 ГПа, при котором он трансформируется в  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ -*I4/mmm*.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ -*I4/mmm* сохраняет свою стабильность до давления 61 ГПа, выше которого он разлагается на ассоциацию  $\text{CaSiO}_3 + \text{CaO}$  (рис. 1а).

Для  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  были рассмотрены две структуры: *P-1* и *C2/c*. При атмосферном давлении среди этих модификаций наиболее выгодной является триклинная фаза *P-1* (рис. 1б). При увеличении давления до 1.4 ГПа структура *P-1* трансформируется в структуру *C2/c*. Релаксационные расчеты указывают на спонтанную перестройку структуры *P-1* в новую модификацию с той же симметрией *P-1* (далее *P-1-II*) при сжатии от 4 до 5 ГПа. Фазовый переход *P-1*  $\rightarrow$  *P-1-II* в  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  является примером перестройки кристаллической структуры, сопровождающейся изменением координационного окружения атомов кремния и локальной топологии полиэдров Si–O. В исходной триклинной фазе (*P-1*) кремний присутствует одновременно в нескольких координационных состояниях — тетраэдрах  $[\text{SiO}_4]$ , пентаэдрах  $[\text{SiO}_5]$  и октаэдрах  $[\text{SiO}_6]$ . По мере увеличения давления тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  смещаются в сторону пентаэдра  $[\text{SiO}_5]$ , что приводит к уменьшению

расстояния Si–O с 2.93 до 1.86 Å и образованию октаэдров [SiO<sub>6</sub>]. Модификация *P*-1-II структурно связана с ранее известными модификациями *P*-1 и *C2/c* и относится к титанитоподобным структурам. Эта структура содержит цепочки октаэдров [SiO<sub>6</sub>] вдоль оси *c*, соединенных тетраэдрами [SiO<sub>4</sub>]. Сравнение рассчитанных энтальпий показывает, что структура *C2/c* является более выгодной среди рассмотренных в диапазоне давлений 1.4–9 ГПа. Выше 9 ГПа структура *C2/c* становится менее выгодной по сравнению со структурой *P*-1-II (рис. 1b). Однако разница в энтальпии составляет ~5–10 мэВ/ф.е., что находится в пределах точности метода. Затем мы оценили пределы стабильности CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> относительно реакции разложения на CaSiO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (рис. 1b). Полученные результаты показывают, что CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> сохраняет свою стабильность в диапазоне давлений 5–16 ГПа в структурах *C2/c* (5–9 ГПа) и *P*-1-II (9–16 ГПа).

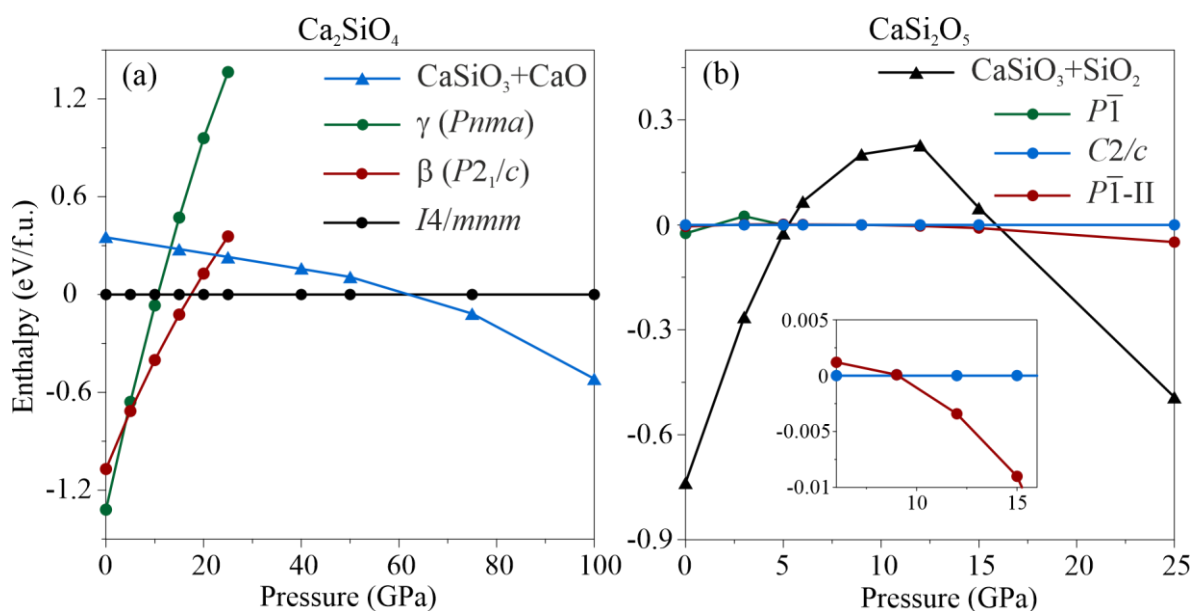


Рисунок 1. Зависимость энтальпии от давления для (a) Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и (b) CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 0 К (без учета вклада энергии нулевых колебаний).

### Фононные спектры

Для оценки динамической стабильности были рассчитаны фононные спектры всех рассмотренных модификаций Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Полученные результаты показывают, что все модификации Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> динамически стабильны, по крайней мере, в области их энергетической стабильности, что подтверждается отсутствием мнимых мод (рис. 2). Кроме того, мы рассчитали фононный спектр высокотемпературной модификации *I4/mmm* при 0 ГПа, то есть за пределами области ее энергетической стабильности. Наши расчеты показывают, что эта фаза динамически стабильна при 0 ГПа. Другими словами, наши

результаты показывают, что  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $I4/mmm$ , образованный при высоких давлениях, может быть восстановлен до атмосферного давления.

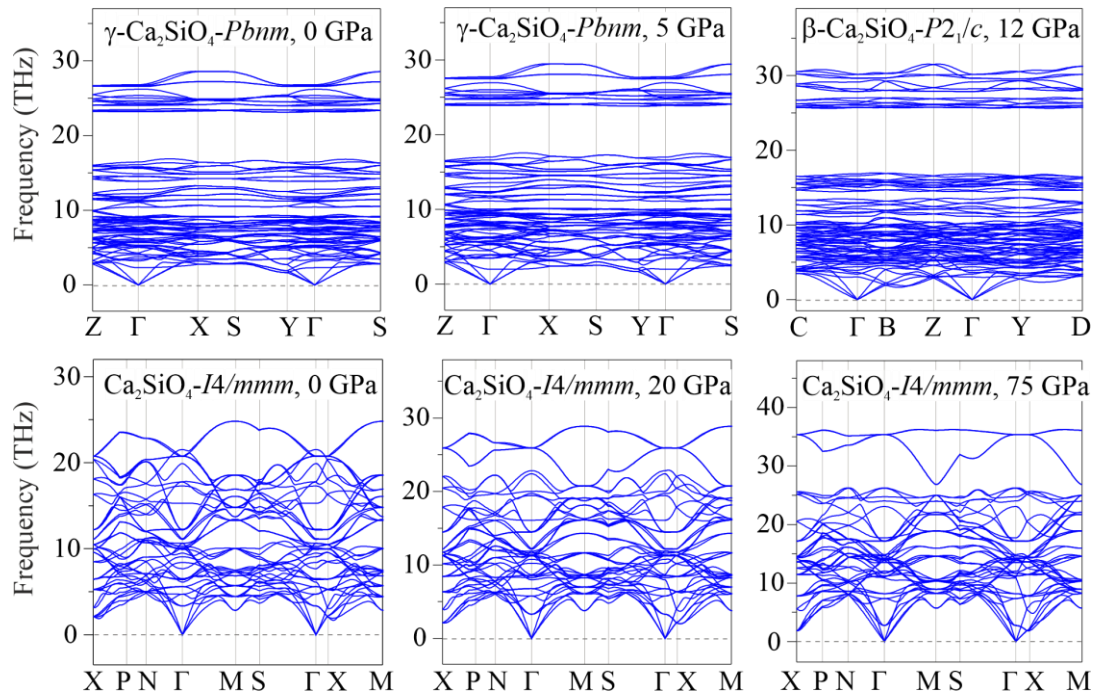


Рисунок 2. Рассчитанные фононные спектры для структур  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Аналогичные расчеты были проведены для модификаций  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ ,  $C2/c$  и  $P-1-II$ . Рассчитанные фононные спектры обеих фаз характеризуются наличием только действительных мод, что указывает на динамическую стабильность рассматриваемых модификаций (рис. 3). Более того, динамическая стабильность является оценкой обоснованности использования метода динамики решетки в рамках квазигармонического приближения для последующего расчета фазовых Р–Т диаграмм.

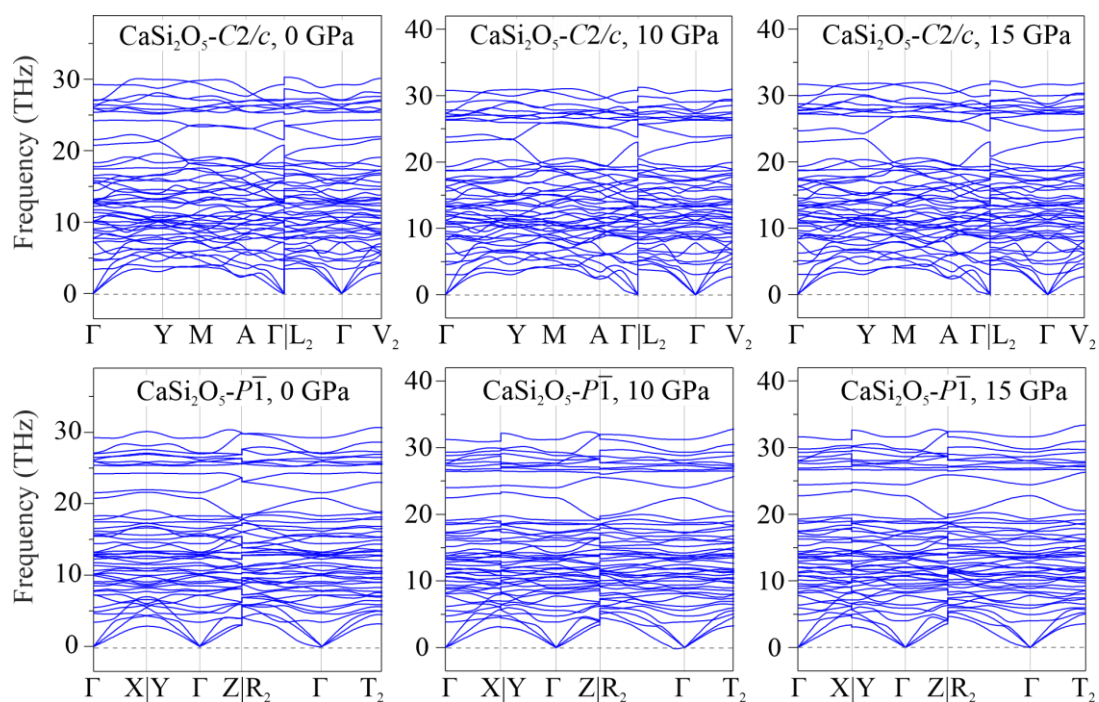


Рисунок 3. Рассчитанные фононные спектры для структур  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ .

### Фазовые $P$ – $T$ диаграммы

Для построения фазовой диаграммы  $P$ – $T$  для  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  были рассчитаны свободные энергии Гиббса в широком диапазоне давлений и температур (0–100 ГПа и 0–1500 К). Проведенные расчеты показали, что с учетом вклада энергии нулевых колебаний (ZPE) давление фазового перехода  $\gamma \rightarrow \beta$  незначительно изменяется и составляет 4 ГПа при 0 К. С повышением температуры до 1000 К область термодинамической стабильности модификации  $\gamma$  сужается, и давление фазового перехода в фазу  $\beta$  уменьшается до 2 ГПа. При 0 К  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  стабилен до давления 17 ГПа, где наблюдается полиморфный переход в высокотемпературную модификацию  $I4/mmm$ . При повышении температуры до 1500 К давление фазового перехода возрастает до 20 ГПа. В конечном итоге, поле  $P$ – $T$  термодинамической стабильности  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $I4/mmm$  при 0 К ограничивается давлением 65 ГПа. Выше 65 ГПа наблюдается разложение  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  на ассоциацию  $\text{CaSiO}_3$  и  $\text{CaO}$ . При повышении температуры до 1500 К давление разложения  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  снижается до 60 ГПа (рис. 4).

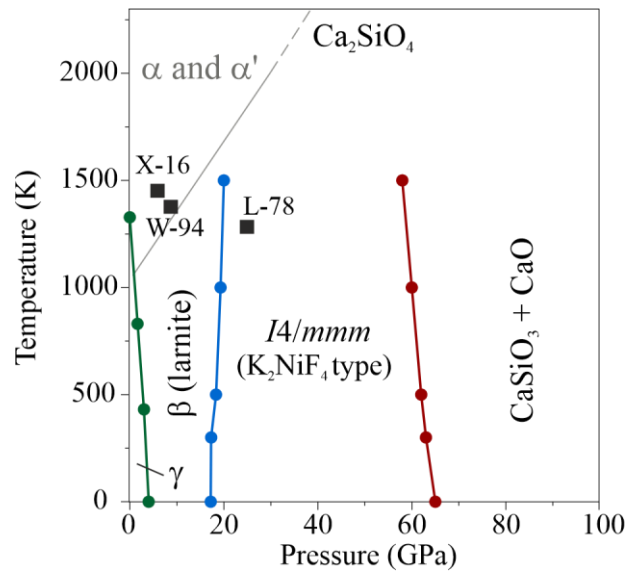


Рисунок 4. Рассчитанная P–T фазовая диаграмма Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. P–T граница перехода к высокотемпературным модификациям α и α' приведена согласно данным (Belmonte et al., 2017). Заполненные черные квадраты представляют экспериментальные данные: L-78 – (Liu, 1978) синтез структуры I4/mmm; W-94 – (Wang and Weidner, 1994) фазовый переход β → α'; X-16 – (Xiong et al., 2018) синтез фазы β.

Структуры CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P-1-II и CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-C2/c практически идентичны, что приводит к очень близким значениям свободной энергии Гиббса. Наши расчеты показывают, что фаза C2/c менее выгодна по сравнению с фазой P-1-II при давлении выше 12.5 ГПа и температуре 0 К (рис. 5a). При 500 К структура C2/c трансформируется в P-1-II при 18 ГПа; при 1000 К структура P-1-II менее выгодна по сравнению с фазой C2/c в диапазоне давлений 5–20 ГПа (рис. 5b,c).

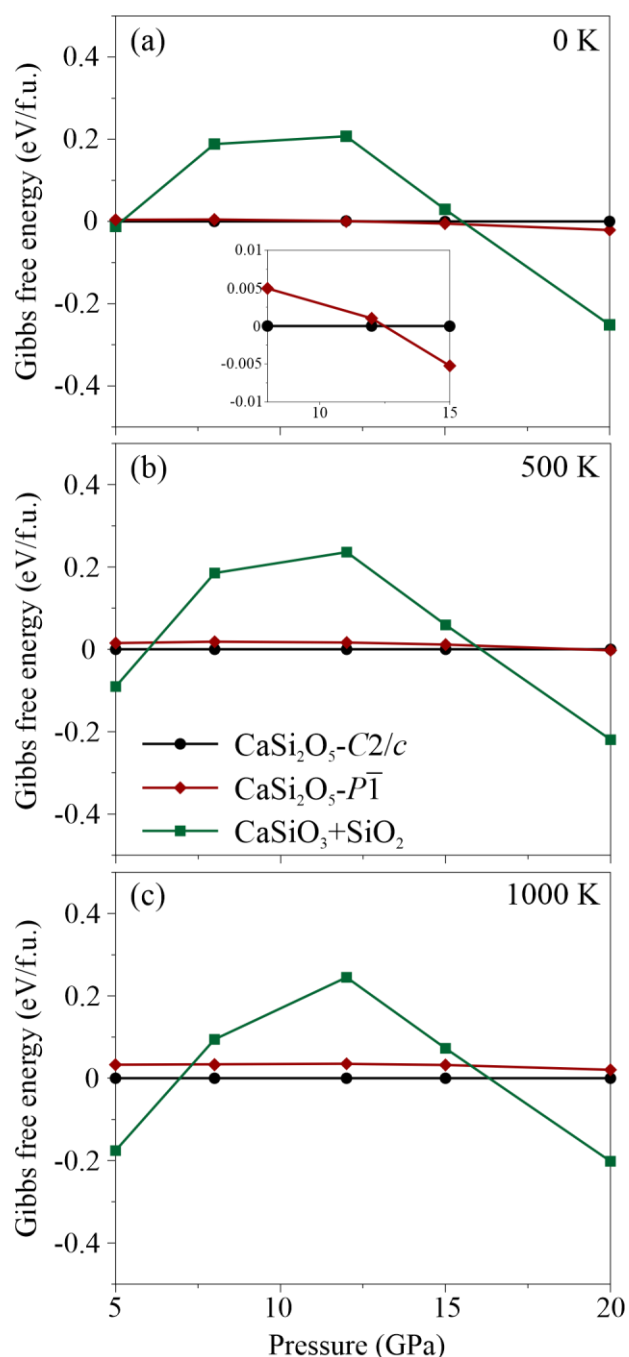


Рисунок 5. Относительная свободная энергия Гиббса как функция давления для модификаций  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  и соответствующей механической смеси  $\text{CaSiO}_3+\text{SiO}_2$  при (a) 0 К, (b) 500 К и (c) 1000 К.

На основе рассчитанных относительных свободных энергий Гиббса была построена фазовая диаграмма P–T для  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  (рис. 6). Полученные результаты показывают, что с учетом энергии нулевых колебаний нижний предел стабильности давления образования  $\text{CaSi}_2\text{O}_5\text{-C2/c}$  существенно не изменяется. При 0 К давление образования  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  составляет 5 ГПа. При повышении температуры до 2000 К давление

образования возрастает до 8 ГПа. При 0 К верхний предел стабильности давления (давление разложения)  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  составляет 15.2 ГПа. При повышении температуры до 2000 К давление разложения возрастает до 16 ГПа. Согласно нашим расчетам,  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ -P-1-II является низкотемпературной фазой и образуется ниже 300 К в узком диапазоне давлений 12.5–15.2 ГПа.

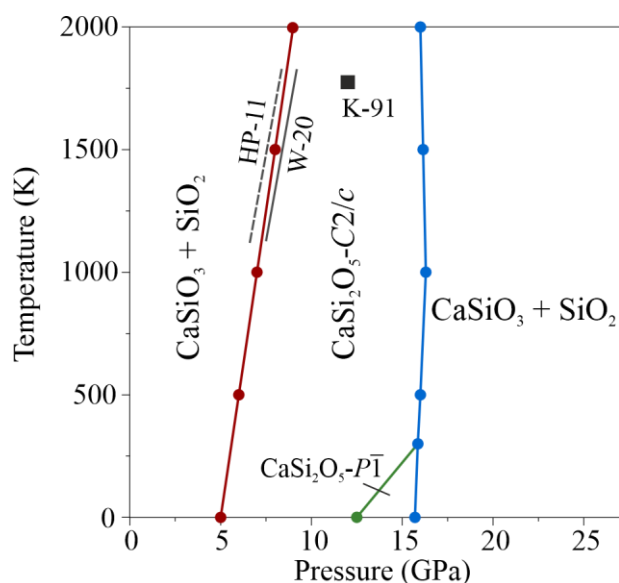


Рисунок 6. Рассчитанная P–T фазовая диаграмма  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ . Заполненный черный квадрат представляет экспериментальные данные: K-91 – (Kanzaki et al., 1991) синтез  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ . Серые (пунктирные и сплошные) линии — предыдущие результаты на P–T границе реакции образования  $\text{CaSiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSi}_2\text{O}_5$ : HP-11 – термодинамические расчеты (Holland and Powell, 2011), W-20 – экспериментальные данные (Woodland et al., 2020).

## 5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Sagatova, D. N., Sagatov, N. E., Shatskiy, A. F., Gavryushkin, P. N., Litasov, K. D. (2025). Phase relations in calcium silicates,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ , investigated by first-principle quasi-harmonic theory. *Computational Materials Science*, 249, 114044. (IF 3.1)

## 6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера достижение большинства результатов было бы технически невозможным. Выражаю благодарность всему коллективу ИВЦ НГУ.