

сОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

На основе теории функционала плотности с помощью метода решеточной динамики в квазигармоническом приближении впервые комплексно исследованы фазовые взаимоотношения в одной из ключевых петрологических систем, CaSiO_3 , в интервале давлений 0–100 ГПа и температур 0–2500 К. Результаты исследований показали, что при атмосферном давлении и 0 К CaSiO_3 стабилен в структуре волластонита, который выше температуры 1250 К переходит в высокотемпературную модификацию псевдоволластонит. Выше давления 4 ГПа CaSiO_3 стабилизируется в структуре брейита. Линия фазового равновесия имеет отрицательный наклон к оси давления с $dP/dT = -0.6$ МПа/К. При 8 ГПа CaSiO_3 распадается на ассоциацию, Ca_2SiO_4 -ларнита и CaSi_2O_5 со структурой титанита. Линия фазового равновесия имеет положительный наклон к оси давления с $dP/dT = 1.35$ МПа/К. При давлении 13 ГПа Ca_2SiO_4 -ларнит реагирует с CaSi_2O_5 , образуя фазу со перовскитоподобной структурой – CaSiO_3 -перовскит. Давление данного фазового перехода практически не зависит от температуры. В низкотемпературной области Ca-перовскит стабилен в тетрагональной модификации CaSiO_3 - $I4/mcm$. Выше 340 К при 13 ГПа Ca-перовскит стабилизируется в кубической модификации CaSiO_3 - $Pm\bar{3}m$. С увеличением давления до 100 ГПа, температура фазового перехода возрастает до 755 К.

2. Тема работы

Фазовые взаимоотношения в системе CaSiO_3 до 100 ГПа и 2500 К.

3. Состав коллектива

1. Литасов Константин Дмитриевич; Новосибирский Государственный Университет, в.н.с.
2. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
3. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, м.н.с.
4. Бехтенова Алтына Ербаяновна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.

5. Сагатова Динара; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.
6. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент
7. Донских Катерина Георгиевна; Новосибирский Государственный Университет, студент

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и квазигармонического приближение для установления фазовых соотношений в системе CaSiO_3 .

4.2. Современное состояние проблемы

Известно, что в пределах верхней мантии Земли силикат кальция CaSiO_3 стабилизируется в нескольких полиморфных модификациях: волластонит, псевдоволластонит, брейит и фаза со структурой перовскита – CaSiO_3 -перовскит (Ca-pv). При нормальных условиях CaSiO_3 стабилен в структуре волластонита (CaSiO_3 - $P\bar{1}$). При температуре ~ 1400 К он переходит в структуру псевдоволластонита (CaSiO_3 - $C2/c$) (Essene, 1974). По мере повышения давления до ~ 3 ГПа при температуре ~ 1250 - 1500 К стабилизируется более плотная модификация CaSiO_3 , брейит (CaSiO_3 - $P\bar{1}$) (Essene, 1974; Brenker et al., 2018). Далее при ~ 9 ГПа и 1750 К брейит распадается на две сосуществующие фазы, Ca_2SiO_4 -ларнит ($P2_1/c$) и CaSi_2O_5 со структурой титанита ($C2/c$), далее для краткости мы будем обозначать его как CaSi_2O_5 -титанит (Gasparik et al., 1994). С дальнейшим повышением давления в системе CaSiO_3 наблюдаются наибольшие разногласия в экспериментальных данных. Изначально считалось, что термодинамическое поле стабильности данной ассоциации ограничено давлением 11 - 12 ГПа, по достижении которого при температуре порядка 1250 - 1750 К эти фазы переходят в структуру Ca-pv (Gasparik et al., 1994; Sueda et al., 2006; Wang, Weidner, 1994). Однако, согласно экспериментам, представленным в работе Shim et al. (2000), предельное давление реакции может достигать ~ 16 ГПа. Термодинамические оценки на основе калориметрических расчетов определяют среднее значение для давления перехода порядка 14 ГПа (Akaogi et al., 2004). Таким образом, неопределенность положения реакции Ca_2SiO_4 (ларнит) + CaSi_2O_5 (титанит) = 3CaSiO_3 (перовскит) составляет ~ 5 ГПа. Также имеется большая неопределенность экспериментальных данных относительно наклона линии фазового перехода к оси давления.

При температурах выше 1000 К и давлениях выше 11-16 ГПа Ca-pv стабилизируется в кубической модификации $Pm\bar{3}m$ (Gasparik et al., 1994; Liu, Ringwood, 1975; Mao et al., 1989; Tamai, Yagi, 1989). Согласно теоретическим и экспериментальным результатам, данная фаза не закаливается при нормальных условиях (Stixrude et al., 1996; Wang, Weidner, 1994). Расчеты, выполненные в работе (Stixrude et al., 1996), показали, что данная фаза при низких температурах динамически нестабильна, т.е. фононный спектр имеет мнимые частоты. Однако, недавние результаты, полученные на основе молекулярно-динамических расчетов, продемонстрировали динамическую стабилизацию данной фазы при 1000 К (Sun et al., 2014).

Согласно более поздним работам (Adams, Oganov, 2006; Akber-Knutson et al., 2002; Caracas et al., 2005; Jung, Oganov, 2005; Li et al., 2006; Magyari-Köpe et al., 2002; Stixrude et al., 1996; Stixrude et al., 2007), при низких температурах CaSiO₃ имеет искаженную структуру кубического Ca-pv, и в качестве потенциальных модификаций были предложены структуры с тетрагональной ($I4/mcm$, $P4/mbm$) или ромбической ($Pnma$, $Imma$) симметрией. Данные структуры характеризуются небольшими искажениями, вызванными поворотом SiO₆-октаэдров. Структурное сходство этих фаз с исходной кубической усложняет их экспериментальную идентификацию (Shim et al., 2002). Недавние эксперименты с использованием алмазных наковален, показали, что при комнатной температуре в интервале давлений 27-156 ГПа Ca-pv стабилизируется в тетрагональной модификации CaSiO₃- $I4/mcm$ (Chen et al., 2018; Komabayashi et al., 2007; Ono et al., 2004; Sun et al., 2016). Выше 500 К Ca-pv переходит в кубическую модификацию CaSiO₃- $Pm\bar{3}m$ во всем рассмотренном интервале давлений.

Предшествующие экспериментальные исследования можно условно подразделить на две группы. Первая группа – это исследования до 20 ГПа с применением различного оборудования, цилиндр-поршень, многопуансонный пресс и алмазные наковальни. Вторая группа – это эксперименты при давлениях 20 ГПа и выше с использованием алмазных наковален. В рамках настоящей работы мы проводим комплексное теоретическое исследование по определению термодинамических полей устойчивости и уравнений состояния известных модификаций CaSiO₃ в широком интервале давлений и температур, а именно 0-100 ГПа и 0-2500 К, и сопоставляем полученные данные с результатами предшествующих экспериментальных работ.

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Все расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW) (Blöchl, 1994), в качестве программного пакета использовался VASP (Kresse, Furthmüller, 1996; Kresse, Joubert,

1999). Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Пердью-Бюрке-Эрнцерхофа (PBE) (Perdew et al., 1996). Для получения уравнения состояния кубического Ca-рв совместно с приближением GGA был проведен расчет с помощью приближения локальной плотности LDA. Параметры оптимизации были следующими: энергия обрезания плоских волн – 600 эВ, сетка k-точек Монкхорста-Пака (Monkhorst, Pack, 1976) с плотностью 0.2 \AA^{-1} , электронное размытие – по схеме Гаусса с параметром 0.05 эВ. Используются псевдопотенциалы со следующими валентными электронными конфигурациями: $3s^2 3p^6 4s^2$ для Ca, $3s^2 3p^2$ для Si и $2s^2 2p^4$ для O.

Для расчета фоновых дисперсионных кривых был использован программный код PHONOPY (Togo, Tanaka, 2015). Структурные данные всех фаз, кроме CaSiO_3 -*I4/mcm* (Adams, Oganov, 2006; Stixrude et al., 1996), были взяты из кристаллографической базы данных (COD) (Merkys et al., 2016; Quirós et al., 2018).

4.4. Полученные результаты

В первую очередь мы оценили динамическую стабильность исследуемых фаз путем расчета их фоновых дисперсионных кривых. Результаты, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о динамической устойчивости структур CaSiO_3 -волластонита, CaSiO_3 -псевдоволластонита, CaSiO_3 -брейита, Ca_2SiO_4 -ларнита, CaSi_2O_5 -титанита и CaSiO_3 -*I4/mcm* при давлениях, соответствующих их полям устойчивости.

Расчет фоновых дисперсионных кривых CaSiO_3 -*Pm $\bar{3}m$* с помощью модели «замороженных» фононов показал, что в точках M и R зоны Бриллюэна имеются мнимые частоты (рис. 2), что соответствует результатам работы (Stixrude et al., 1996). Высокотемпературная фаза CaSiO_3 -*Pm $\bar{3}m$* является типичным случаем, когда подход теории возмущений не работает из-за мнимых частот гармонических фононов. Чтобы преодолеть это ограничение, необходимо использовать непertурбативный подход для обработки ангармонических эффектов. Впервые достичь динамической стабилизации данной фазы с учетом ангармонизмов удалось с помощью метода молекулярной динамики (Sun et al. 2014). В настоящем исследовании мы использовали менее ресурсоемкий метод для подобного расчета. В результате чего был получен фоновый спектр CaSiO_3 -*Pm $\bar{3}m$* , не содержащий мнимых частот (рис. 2).

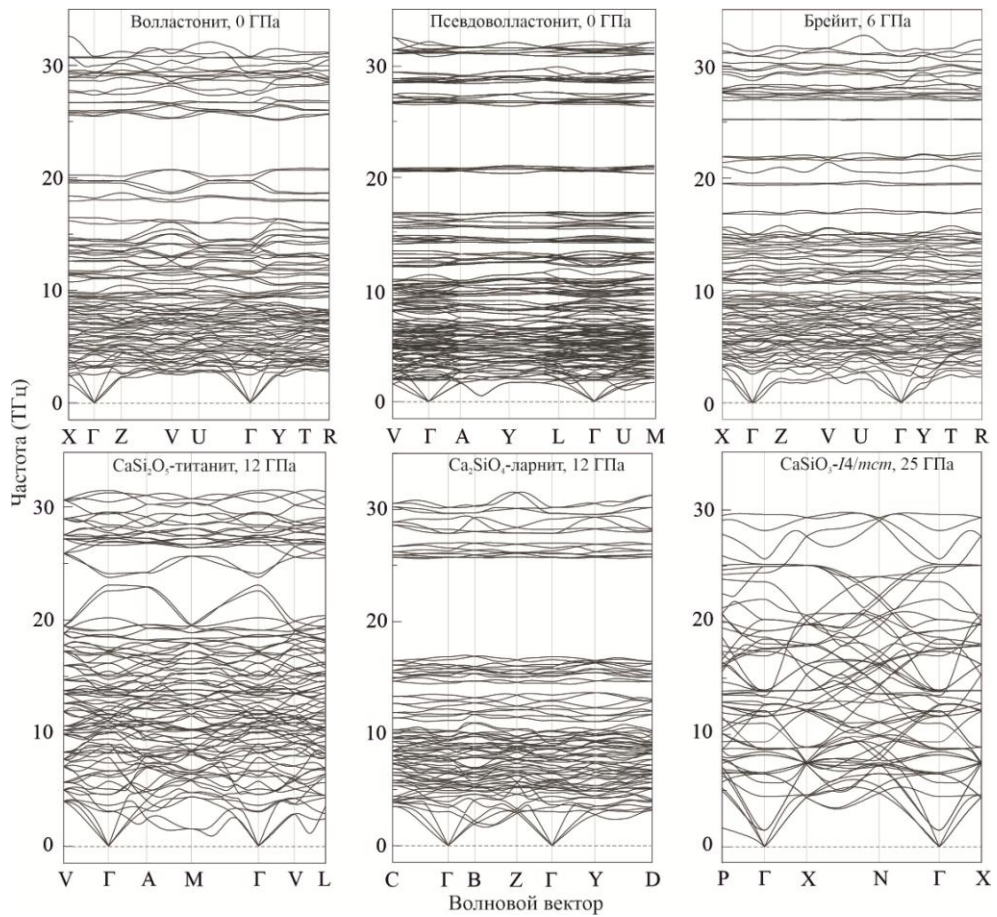


Рис. 1. Фононные дисперсионные кривые исследуемых фаз.

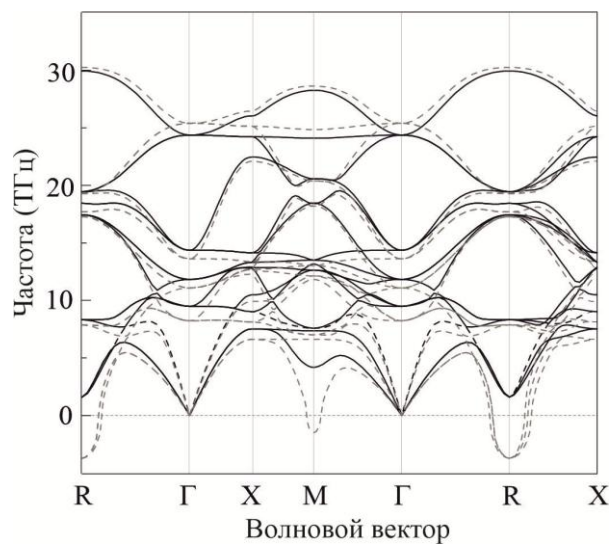


Рис. 2. Фононные дисперсионные кривые CaSiO_3 - $Pm\bar{3}m$ при 25 ГПа. Серая пунктирная линия – результат расчета без учета температуры (замороженные фононы). Черная сплошная линия – результат расчета при температуре 500 К.

На следующем этапе был проведен расчет фазовых взаимоотношений в системе CaSiO_3 . Результаты суммированы на рис. 3. При нормальных условиях CaSiO_3

термодинамически стабилен в структуре волластонита. Выше температуры 1250 К волластонит переходит в высокотемпературную модификацию, псевдоволластонит. При 0 К CaSiO_3 в структуре волластонита термодинамически стабилен до 4 ГПа, после чего переходит в более энергетически выгодную структуру брейита. Линия фазового равновесия имеет отрицательный наклон к оси давления $dP/dT = -0.6$ МПа/К. При 0 К поле стабильности брейита ограничено давлением 8 ГПа, выше которого наблюдается его распад на ассоциацию Ca_2SiO_4 -ларнит и CaSi_2O_5 -титанит. Линия фазового равновесия имеет положительный наклон к оси давления $dP/dT = 1.35$ МПа/К. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными (Essene, 1974; Gasparik et al., 1994; Kubo et al., 1997).

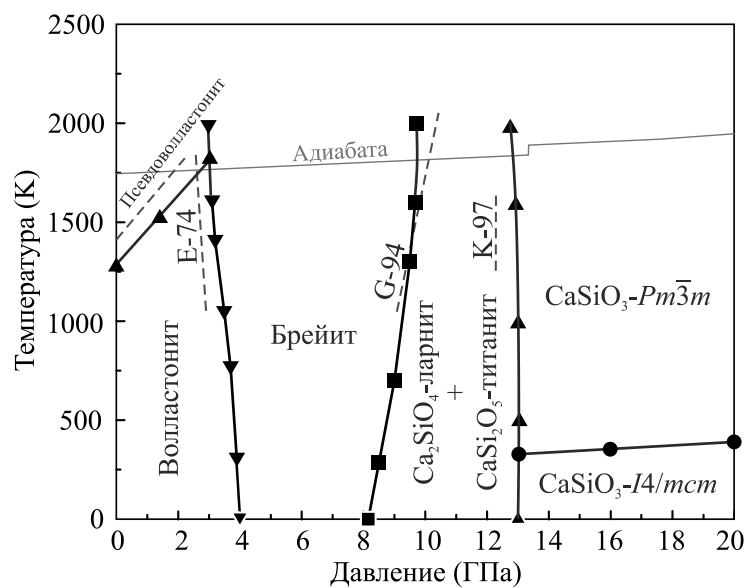


Рис. 3. Фазовые взаимоотношения в системе CaSiO_3 . Черная сплошная линия – данная работа. Серые пунктирные линии – экспериментальные результаты: E-74 – (Essene, 1974); G-94 – (Gasparik et al., 1994); K-97 – (Kubo et al., 1997). Серая сплошная линия – мантийная адиабата по (Litasov, Shatskiy, 2018).

На рис. 4 вынесена рассчитанная нами фазовая граница между ассоциацией Ca_2SiO_4 -ларнит + CaSi_2O_5 -титанит и Ca -рн относительно имеющихся данных (Akaogi et al., 2004; Gasparik et al., 1994; Kanzaki et al., 1991; Kubo et al., 1997; Shim et al., 2000; Sueda et al., 2006; Tamai, Yagi, 1989; Wang, Weidner, 1994). Детали данных экспериментов приведены в табл. 1. Согласно проведенным расчетам, давление фазового перехода составляет 13 ГПа и практически не меняется с ростом температуры. Полученная граница находится примерно посередине между результатами работ (Wang, Weidner, 1994) и (Shim et al., 2000), дающими крайние значения давления перехода порядка 11 и 16 ГПа при 1500

К. Согласно этим работам, линия фазового перехода имеет положительный наклон к оси давления, тогда как в настоящей работе она субвертикальна. Наибольшие несоответствия наблюдаются между нашими значениями и результатами работы (Shim et al., 2000), полученными с использованием алмазных наковален с лазерным нагревом. Однако с учетом неточности определения температуры, до 200 К, и, как следствие, давления, до 5 ГПа, данные различия находятся в пределах ошибки экспериментов. С другой стороны, характер и положение рассчитанной нами фазовой границы при температурах 1400-1600 К хорошо согласуются с результатами работы (Kubo et al., 1997), при этом разница давлений составляет ~0.7 ГПа. При более высоких температурах наибольшее соответствие наблюдается с результатами одного из последних экспериментов, выполненным с помощью техники многопуансонного аппарата (Sueda et al., 2006). Стоит отметить, что эксперименты с использованием многопуансонных аппаратов характеризуются наибольшей точностью. Данное преимущество обусловлено более точным определением температуры с помощью термопары и давления с использованием известных уравнений состояния MgO и Au.

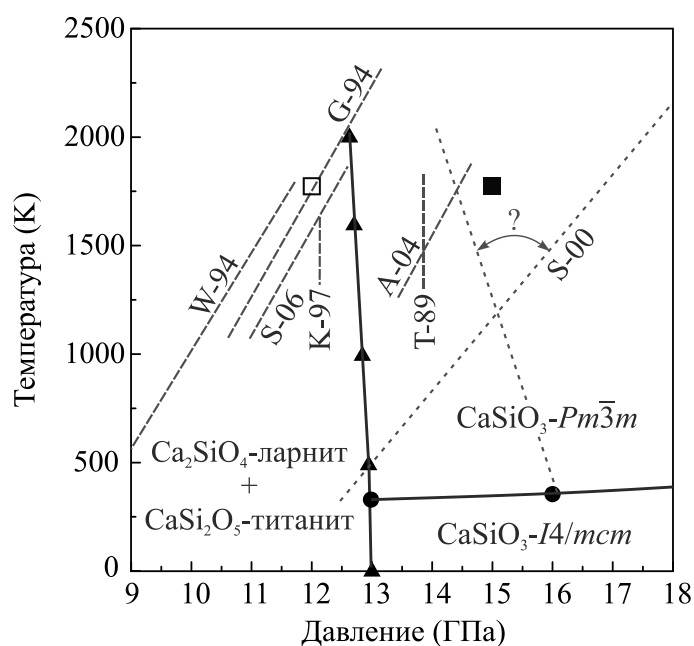


Рис. 4. Фазовая граница между смесью Ca_2SiO_4 -ларнит + CaSi_2O_5 -титанит и Ca-pv. Черная сплошная линия с залитыми треугольниками – данная работа. Открытый и залитый квадраты – Ca_2SiO_4 -ларнит + CaSi_2O_5 -титанит и Ca-pv, соответственно, по результатам работы Kanzaki et al. (1991). Серые пунктирные и точечные линии – другие данные: W-94 – (Wang, Weidner, 1994); G-94 – (Gasparik et al., 1994); K-97 – (Kubo et al., 1997); S-06 – (Sueda et al., 2006); T-89 – (Tamai, Yagi, 1989); A-04 – (Akaogi et al., 2004); S-00 – (Shim et al., 2000).

Для Ca-рv были рассчитаны энергии основного состояния известных модификаций ($Pnma$, $Imma$, $I4/mcm$, $P4/mbm$, $Pm\bar{3}m$), среди которых наиболее выгодной при низких температурах является фаза $CaSiO_3-I4/mcm$. Таким образом, выше давления 13 ГПа в области низких температур более энергетически выгодной модификацией Ca-рv является $CaSiO_3-I4/mcm$, а в области высоких температур – $CaSiO_3-Pm\bar{3}m$. Переход от тетрагональной модификации к кубической соответствует общему правилу повышения симметрии при нагревании. При давлении 20 ГПа фазовый переход осуществляется при температуре 360 К (рис. 5). С увеличением давления до 100 ГПа температура фазового перехода монотонно возрастает до 755 К. Характер фазовой кривой согласуется с экспериментальными данными (Komabayashi et al., 2007; Ono et al., 2004). Рассчитанная фазовая граница сдвинута в область низких температур на 100 и 400 К при 50 ГПа относительно экспериментальных результатов в работах (Komabayashi et al., 2007) и (Ono et al., 2004), соответственно. В то же время расположение границы фазового перехода отлично воспроизводит результаты экспериментов (Kurashina et al., 2004) и (Sun et al., 2016).

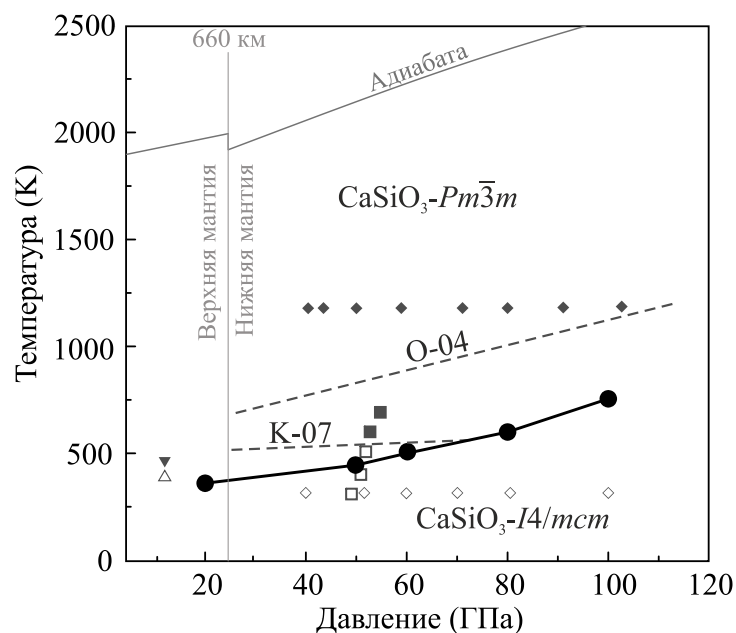


Рис. 5. Фазовая диаграмма Ca-рv. Черная сплошная линия с кругами – данная работа. Серые пунктирные линии – другие данные: K-07 – (Komabayashi et al., 2007); O-04 – (Ono et al., 2004). Открытые и залитые квадраты – тетрагональная и кубическая модификации Ca-рv по результатам работы (Kurashina et al., 2004). Открытые и залитые ромбы – тетрагональная и кубическая модификации Ca-рv по результатам работы (Sun et al., 2016). Открытые и залитые треугольники – тетрагональная и кубическая модификации Ca-рv по результатам работы (Thomson et al., 2019). Серая сплошная линия – мантийная адиабата по (Litasov, Shatskiy, 2018).

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Sagatova D. N., Shatskiy A. F., Sagatov N. E., Litasov K. D. (2021). Phase relations in CaSiO₃ system up to 100 GPa and 2500 K. *Geochemistry International*, 59(8), 791-800. (IF = 0.881)

Sagatova D. N., Shatskiy A. F., Gavryushkin P. N., Sagatov N. E., Litasov, K. D. (2021). Stability of Ca₂CO₄-Pnma against the Main Mantle Minerals from Ab Initio Computations. *ACS Earth and Space Chemistry*, 5(7), 1709-1715. (IF = 3.475)

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.