

相变和对方解石晶格热导率影响的第一性原理研究*

洪正, 祝勇强, 熊圆梦, 卢成, 何开华

(中国地质大学(武汉)数学与物理学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 矿物的晶格热导率 (κ_{latt}) 对地球内部的热流和温度分布有着重要的影响。方解石主要成分为碳酸钙 (CaCO_3), 可以随俯冲进入地球深部, 是地球深部中重要的碳来源。随着地球深度的变化, CaCO_3 随着相变和热分解的发生, 其物理性质也会受到影响。本文采用第一性原理结合晶格动力学方法计算研究了方解石相变及热分解前后的热导率变化。计算结果表明, 方解石 I \rightarrow 方解石 II 相变导致热导率减小, 而更高压力下的相变, 热导率都有不同程度的增加。文石及后文石热导率随压力变化接近线性增加, 其中后文石随压力变化更为明显。热分解产物 CaO 的热导率明显高于方解石的热导率, 会加速局部区域的热传导。对相关热力学参数进行分析, 发现声子群速度, 非谐散射率共同决定了相变和分解导致的热导率变化。

关键词: 晶格热导率; 方解石; 相变; 第一性原理

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

*基金项目: 国家自然科学基金项目 (12174352, 121115301032)

作者简介: 洪正 (2001-), 男, 硕士研究生, 主要从事材料的模拟研究. Email: 2229829366@qq.com

通讯作者简介: 卢成 (1980-), 男, 教授, 主要从事材料物性的模拟研究. Email: Lucheng@calypso.cn

何开华 (1978-), 男, 教授, 主要从事材料物性的模拟研究.. Email: khhe@cug.edu.cn

1. 介绍

方解石 (calcite) 是碳酸钙 (CaCO_3) 在环境条件下的稳定结构, 也是一种在地球碳循环中扮演重要角色的丰富矿物, 是碳在海洋地壳中的主要赋存形式之一, 并可通过俯冲作用进入地球深部, 以方解石的相变产物稳定存在于地幔中, 成为地幔中碳的最大来源^[1-7]。对于 CaCO_3 的结构, 前人已有很多报道, 随着地球内部温度和压力变化, CaCO_3 伴随着相变及热分解发生。 CaCO_3 和 CaO (热分解产物) 都是矿物的重要成分, 而矿物各种组分的含量及形态在很大程度上决定了矿物整体的物理性质, 所以其热力学相稳定性和物理性质成为理论和实验研究的热点^[8-15]。

方解石因其属常温常压下稳定的相, 前人已报道过其结构和热力学性质^[16-19]。David 等人^[20]采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算方法, 系统研究了环境温度和不同压力下稳定多晶型方解石 I (R3c) 到方解石 II ($\text{P2}_1\text{c}$) 的相变。采用准谐波近似 (QHA) 方法得到了相边界图, 认为两相相变压力为 1.5 GPa。Kaichi 等人^[21]使用高压技术手段研究了 CaCO_3 在高温高压条件下的相变关系, 结果表明当压力达到 3-4 GPa 时, 方解石 I 会转变为文石 (aragonite), 与之前的研究相比也得到佐证^[21-23], 并且文石被认为是地幔中主要的含碳相。X 射线衍射研究表明文石相可以在 40 GPa 以下保持稳定性, 随即可以相变为后文石相 (post-aragonite), 后文石相具有正交对称性 (Pmmn), 在 86 GPa 压力下可以保持稳定^[24-27]。在更高的压力下, 后文石相可转变为后-后文石相 (C222_1)^[28], 这一结果与其他理论研究一致^[12, 29]。对于压力超过 65 GPa 的相稳定性, 也有研究给出了不同的看法。Pickard 和 Needs 提出了一种单斜结构 ($\text{P2}_1/\text{c}$), $\text{P2}_1/\text{c}$ 相的焓值低于 C222_1 相^[13, 30], 该相被实验证实并命名为 $\text{P2}_1/\text{c-h}$ (h 代表高压), 认为是 CaCO_3 在下地幔的稳定相^[11]。除了相变外, 方解石会随着温度升高分解为氧化钙 (CaO) 和二氧化碳 (CO_2), 分解前后其热力学性质和热传导性质必然会产生很大的差异。

近年来, 对方解石及相变和分解产物的弹性性质、电子性质以及热力学稳定性已经有了很丰富的报道^[31-35]。晶格热导率作为确定地球内部热状态、热结构以及热演化历史的最重要参数之一, 其研究成果相对缺少。对于方解石而言, 高温高压导致的相变和热分解所产生的热导率差异还鲜有报道。Robertson 等人测量了方解石 I 的热导率, 但方解石相变产物的热导率及它们间差异的物理机制还鲜有报道^[36]。近年来, 对于热分解产物 CaO 的热导率, Ma 等人^[37]和 Vyas 等人^[38]结合玻尔兹曼运输方程计算了 CaO 在不同压强下的热导率值。对于方解石和分解后 CaO 产物的热导率差异以及产生差异的微观机制目前还不明了。在本研究中, 通过第一性原理计算结合晶格动力学方法来研究相变及热分解前后的热导率变化。该方法基于密度泛函理论精准获取材料电子结构与原子间相互作用, 通过晶格动力学计算二阶、三阶力常数表征声子特性, 再利用 ShengBTE 软件求解玻尔兹曼运输方程, 可在原子尺度预测晶格热导率。该方法已广泛应用于矿物热输运性质研究^[39-41]。

2. 计算细节

本研究中方解石及其相变和分解产物的几何优化和物理性质计算均采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) 软件^[42, 43]来完成。我们选用广义梯度近似 (GGA) 作为交换关联泛函, 并在 DFT 框架内应用投影缀加平面波 (PAW) 方法^[44-46]。通过收敛性测试确定了截断能, 最终所有的结构都设定为 800 eV, 总能量和原子力收敛阈值分别设置为 1×10^{-7} eV/cell 与 1×10^{-2} eV/Å。结构优化过程中采用 Monkhorst-Pack 方法^[47]生成 K 点网格。在本研究中, 方解石 I、方解石 II、文石、后文石、 CaO 的结构分别使用 $6 \times 6 \times 1$ 、 $4 \times 5 \times 3$ 、 $5 \times 3 \times 4$ 、 $5 \times 5 \times 6$ 、 $6 \times 6 \times 6$ 进行结构优化。热力学及热导率计算中, 上述结构沿 a、b、c 轴分别按照 $2 \times 2 \times 1$ 、 $2 \times 2 \times 2$ 、 $2 \times 2 \times 2$ 、 $2 \times 2 \times 2$ 、 $2 \times 2 \times 2$ 的扩

胞，并使用 PHONOPY 软件^[48]获取二阶原子间力常数。鉴于声子输运本质上是非谐性的，计算中必须引入非谐高阶力常数，本研究中采用了三阶力常数。方解石及其各相中的原子相互作用距离设置为 0.4 nm，CaO 相互作用间距则使用第七次近邻。我们对 Q 点网格进行了收敛性测试，上述结构分别选择 13×13×7、11×13×7、13×11×13、16×16×16、16×16×16 的网格尺寸以确保结果有良好的收敛，而其余参数与先前设置保持一致。上述结构的结构信息和热导计算中的参数列在了表 1 中。

表 1: CaCO₃ 各相及 CaO 相关计算参数

Table 1: Calculation Parameters for CaCO₃ and CaO

| Structure | Space Group | k-point | q-point | Supercell |
|----------------|-------------------|---------|----------|-----------|
| calcite I | R3c | 3×3×1 | 13×13×7 | 2×2×1 |
| calcite II | P2 ₁ c | 2×2×2 | 11×13×7 | 2×2×2 |
| aragonite | Pnma | 4×2×3 | 13×11×13 | 2×2×2 |
| post-aragonite | Pmnm | 2×2×2 | 16×16×16 | 2×2×2 |
| CaO | Fm-3m | 2×2×2 | 16×16×16 | 2×2×2 |

获得三阶力常数后，采用 ShengBTE 软件包将二阶和三阶力常数代入玻尔兹曼方程求解可得热导率，其表达式如下^[49]：

$$\kappa_{\text{latt}} = \frac{1}{3N\Omega} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda}^2 \tau_{\lambda}$$

其中声子模式 λ 由波矢 q 和分支指数 s 组成， N 为原子序数， Ω 为体积， C_{λ} 为热容， v_{λ} 和 τ_{λ} 分别表示群速度和声子寿命。热导率主要受以上物理量的影响，其中热容随着温度的升高会逐渐增大并最终达到最大值保持不变，所以在地幔温压条件下对热导率的影响有限，可以忽略不计。声子群速度是声子携带热量传播的实际速度，速度越快，单位时间内传递的热量越多，可以先通过 DFT/DFPT 计算声子色散关系，对波矢求梯度，再经过布里渊区 k 点采样平均得到。声子寿命越长，自由程越大，热输运效率越高。在高温下，声子与声子之间的碰撞为主要的散射机制；低温下，晶格中的杂质、缺陷和声子边界也会对声子产生散射作用，会影响声子的平均自由程，减弱传热过程。

3. 结果与讨论

3.1 方解石及其相变产物的热导率

为了确认所研究结构的热力学稳定性，我们计算了各物相在相应压力下的声子谱（见补充材料图 S1），结果显示所有声子谱均无虚频，表明这些结构在所考虑的条件下具有热力学稳定性。图 1 给出了方解石 I 和 CaO 在 0 GPa 下的热导率，同时也包含了前人的实验结果^[36, 38]。为了验证计算方法可靠性，首先我们来比较一下环境条件下本文的计算值与前人报道的比较大的差异。在环境条件下，方解石 I 的稳定结构，属三方晶系，具有各向异性，沿 a 与 c 两轴的热导率分别为 4.050 和 4.964 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，其各向异性为 21.1%。随着温度的升高热导率逐渐下降， a, c 两轴的热导率与温度的依赖关系分别为 $T^{-0.29}$ 和 $T^{-0.675}$ 。300 K 条件下，实验报道沿 a, c 两轴热导率分别为 3.440 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，3.975 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，可以看出实验值要略低于计算值。通常认为实验值和计算值间的差异主要源于两个方面：（1）计算结果基于理想晶体，没有考虑实验样品中可能有缺陷的存在；（2）理论模型主要基于单晶模型，而多数实验样品是多晶的，多晶界面会提供散射机制。以上两方面都会减小声子的寿命，从而导致实验报道的热导率要略低于理论值^[50-52]，因此从这两方面考虑，计算结果是合理的。

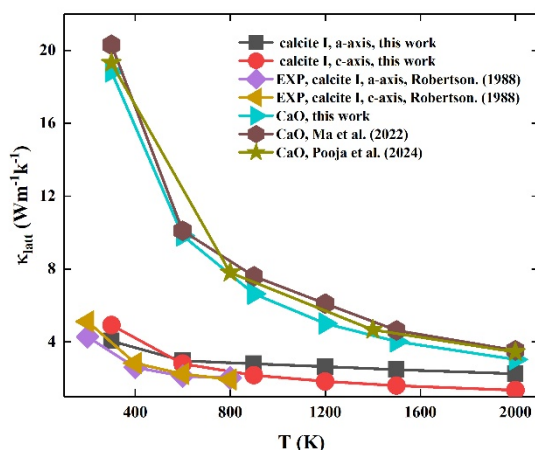


图 1: 0 GPa 条件下, 方解石和 CaO 的热导率。

Figure 1: κ_{latt} of Calcite I and CaO at 0 GPa.

1

2

3

4

图 2 给出了 300 K 条件下, 方解石及其各相变产物的热导率随压强的变化。在环境条件下, 方解石 I 的热导率为 $4.34 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 在 0–1.5 GPa 的小区间内热导率变化不大。当压力达到 1.5 GPa 时, 方解石 I 相变为方解石 II, 热导率下降明显, 达到 $2.25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。当压力达到 3 GPa 时, 方解石相变为文石, 其热导率为 $2.95 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。文石结构在大范围的压力下都能保持稳定, 随着压力的持续增加热导率也在增大, 变化率接近为 $0.334 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{GPa}^{-1}$, 40 GPa 时文石的热导率达到 $15.31 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。在 40 GPa 和 300 K 条件下, 计算发现后文石和文石的热导率几乎没有变化。然而, 后文石的热导率随压强增加的上升趋势更为显著, 从 40 GPa 时的 $15.37 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 增至 65 GPa 时的 $31.12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 相应的变化率达到 $0.63 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{GPa}^{-1}$ 。

5

6

7

8

9

10

11

12

13

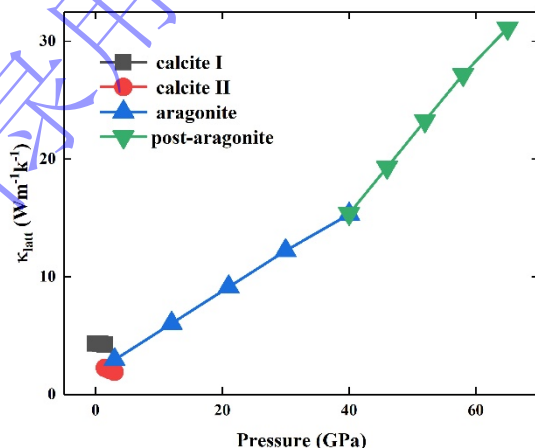


图 2: 300 K 条件下, 方解石及相变产物随压力变化的热导率。

Figure 2: κ_{latt} of the phases of calcite at 300 K.

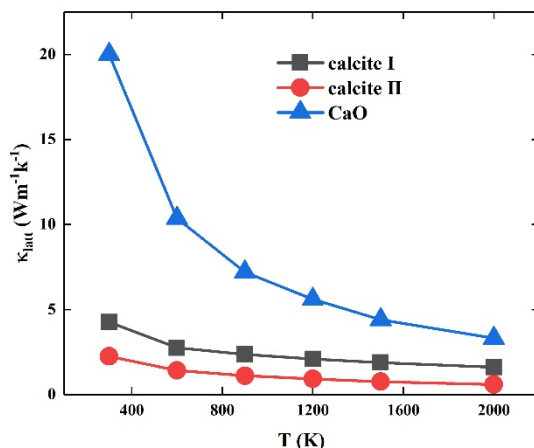
14

15

16

17

1 3.2 方解石与热分解产物 CaO 的热导率



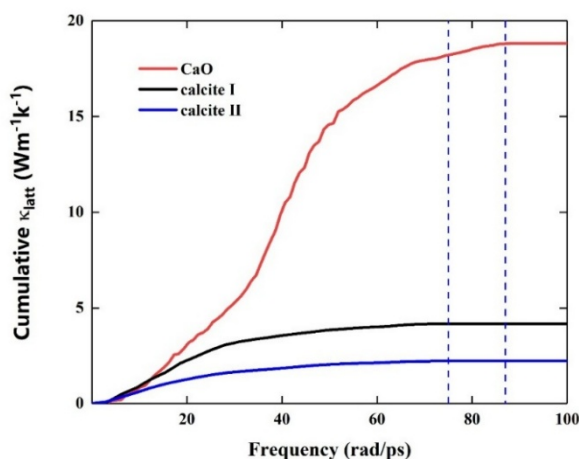
2
3 图3: 方解石 I、II 和 CaO 在 1.5 GPa 下的热导率。

4 Figure 3: κ_{latt} of Calcite I, Calcite II, and CaO at 1.5 GPa.

5
6 图1给出了 CaO 的计算值以及前人研究结果,发现本文的计算结果与 Ma 等人^[37]和
7 Vyas 等人^[38]的计算值在整个温度区间内都符合的很好。在 1.5 GPa 条件下,方解石 I、方
8 解石 II 以及 CaO 的热导率随温度变化如图3所示。CaO 的热导率为 $20.10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 明显
9 要高于相同条件下方解石 I 和方解石 II 的热导率,表明分解后会加速局部区域的热传导。
10 随着温度的升高热导率逐渐下降,在 600 K 之前, CaO 下降幅度较大,后续逐渐减小,与
11 温度的依赖关系为 $T^{-0.949}$, 与传统半导体的温度关系 T^{-1} 非常接近。环境温度下, CaO 的热
12 导率较方解石 I 增大近 4 倍;在整个研究温度区间内, CaO 的热导率均高于方解石 I,
13 且二者的热导率差值随温度升高逐渐减小。除此之外,在补充材料图 S2 中给出了方解石
14 的各个相在 300 K 至 2000 K 下的热导率,可以看出其他的相和图3中类似,在 300 K 到
15 600 K 的范围内热导率下降较快,后续下降较为平缓。

18 3.3 方解石 I、方解石 II 和 CaO 的累积热导率

19 在 300 K 条件下,方解石 I、方解石 II 以及 CaO 在 1.5 GPa 下的累积热导率如图 4
20 所示。累积热导率是按声子频率从低到高的热导率积分总和,由 ShengBTE 软件计算获得:
21 先得到各声子模式的热导率贡献,按频率排序后积分,最终输出随频率变化的累积值。纵
22 坐标对应水平坐标值以下所有声子模式的累积热导率贡献。可以看出,方解石 I、方解石
23 II 和 CaO 的累积热导率都是在低频范围内迅速增加并逐渐达到最大值。在 1.5 GPa 条件下,
24 方解石 I 与方解石 II 的热导率贡献主要是由频率低于 75 rad/ps 的声子, CaO 的热导率主要
25 是由频率低于 85 rad/ps 的声子决定,但 CaO 累积热导率的增长幅度在低频区间远大于方
26 解石 I 与方解石 II。经过计算发现,方解石 I、方解石 II 和 CaO 的声学支贡献分别为
27 33.57%, 50.10%, 38.80%。



1

2

图 4: 环境条件下, 方解石 I、方解石 II 和 CaO 的累积热导率。

3

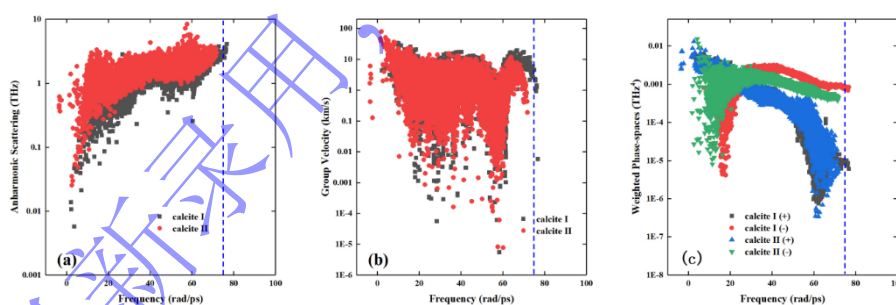
Figure 4: Cumulative thermal conductivity of Calcite I, Calcite II, and CaO under ambient conditions.

4

5 3.4 声子群速度和非谐散射率

6

7 图 5 (a) 中给出了 1.5 GPa 下方解石 I 和方解石 II 的非谐散射率 (声子寿命的倒数),
 8 通过累积热导率图得知热导率主要由频率低于 75 rad/ps 的声子决定。从图中可以看出, 在
 9 低频区间, 方解石 I 的非谐散射率明显低于方解石 II, 即方解石 I 声子寿命要高于方解石
 10 II。方解石 I 和方解石 II 的声子群速度分布情况 (图 5 (b)), 同样的在低频区间, 方解石
 11 I 的群速度要略高于方解石 II。从散射率及群速度来看, 两者均支持方解石 I 的热导率比
 12 方解石 II 的热导率大的结果。



12

13

图 5: 方解石 I、II 在 1.5 GPa 下的 (a) 非谐散射率, (b) 声子群速度与 (c) 加权相空间。

14

Figure 5: (a) Anharmonic scattering rate, (b) phonon group velocity, and (c) weighted phase space of Calcite I and II at 1.5 GPa.

15

16

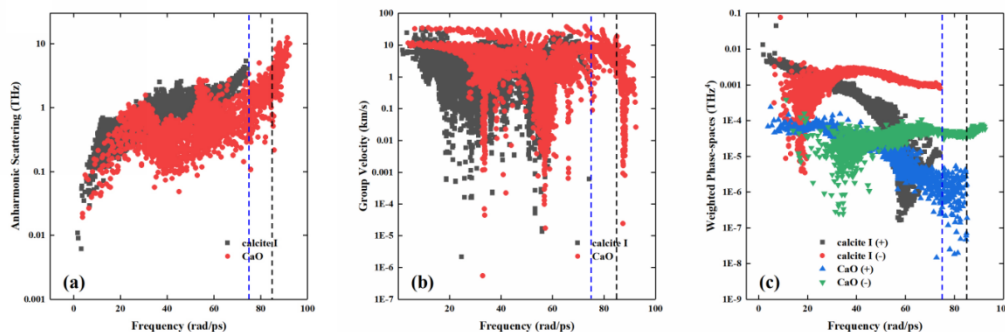
17

18

19

20

图 6 给出了 1.5 GPa 下方的解石 I 和 CaO 的非谐散射率和群速度分布情况。在声子频
 率低于 85 rad/ps 的区间内, CaO 的非谐散射率显著低于方解石 I, 而声子群速度高于方解
 石 I, 这与 CaO 拥有更大的热导率是一致的。因此, 方解石 I 热分解为 CaO 热导率增大
 则是因为非谐散射率减小和群速度增大共同导致的。



1

2 图6: 方解石 I、CaO 在 1.5 GPa 下的 (a) 非谐散射率 (b) 声子群速度 (c) 加权相空间。

3 Figure 6: (a) Anharmonic scattering rate, (b) phonon group velocity, and (c) weighted phase space of Calcite I and
4 CaO at 1.5 GPa.

5

6 三阶力常数和加权相空间是影响非谐散射率的主要因素, 两者越大, 其非谐散射率越
7 大, 声子的寿命减小^[53]。在环境条件下, 方解石 I, 方解石 II 和 CaO 的最大三阶力常数
8 分别为 $333 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ 、 $330 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ 和 $14 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ 。CaO 的最大三阶力常数明显小于方解石 I 和方
9 解石 II。同时 CaO 的摩尔质量小, 趋向于减小非谐散射率, 确保得到高的热导率, 与计算
10 结果是一致的。加权相空间直接影响非谐散射矩阵, 可以通过引入加权相空间项(ω^+ , ω^-)
11), 解释三声子散射过程。散射过程的总相空间 P 包含两个不同通道: 吸收过程 (P^+) 和发
12 射过程 (P^-), 图 5(c)和和图 6(c)中给出了方解石 I、方解石 II 及 CaO 的加权相空间分布。
13 在声子频率低于 75 rad/ps 的区间内, 方解石 II 的 ω^+ 要大于方解石 I, 而 CaO 的 ω^+ 明显低
14 于方解石 I, 这分别与图 5(a)和 6(a)中方解石 I 与方解石 II 拥有更高的非谐散射率一致。

15

4. 结论

16 本研究采用第一性原理计算方法, 系统探究了在高温高压条件下方解石相变及其热分
17 解产物 CaO 的热导率。计算压力条件分别为 0-1.5 GPa 下的方解石 I, 1.5-3 GPa 下的方解
18 石 II, 3-40 GPa 下的文石相, 40-65 GPa 下的后文石相, 以及热分解后的 CaO。在环境温度
19 下, 方解石 I 在 1.5 GPa 时相变为方解石 II 热导率从 $4.25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 降低到 $2.25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 相
20 变为文石和后文石后其热导率增加明显, 其中后文石对压力的依赖关系更强。方解石 I 在
21 3 GPa 相变为文石时热导率为 $2.95 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 而文石在 40 GPa 时相变为后文石热导率几乎
22 没有产生变化。同样条件下, 热分解产物 CaO 热导率大幅度增加到 $20.10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 且在
23 $300\text{-}2000 \text{ K}$ 温度区间内始终保持较高热导率, 表明分解会加速局部区域的热传导。系统分
24 析了声子频率、群速度、散射率对热导率的影响。方解石 I、II 以及 CaO 的热导率主要由
25 频率低于 75 rad/ps 和 85 rad/ps 的声子决定, 发现相变和热分解后热导率变化是由声子群速
26 度和非谐散射率共同决定的。明确了两者对热导率的调控机制, 深化了对矿物相变过程中
27 热输运性质演变本质的认识。该研究为地球物理模型提供了关键基础参数, 揭示了方解石
28 相变与分解对地球内部热传导的影响。

29

5. 参考文献

- 30 [1] BRENKER F E, VOLLMER C, VINCZE L, et al. Carbonates from the lower part of transition
31 zone or even the lower mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 260(1): 1-9.
32 [2] HUANG S, FARKAŠ J, JACOBSEN S B. Stable calcium isotopic compositions of Hawaiian

- 1 shield lavas: Evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle [J].
2 *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(17): 4987-97.
- 3 [3] JOHNSTON F K B, TURCHYN A V, EDMONDS M. Decarbonation efficiency in subduction
4 zones: Implications for warm Cretaceous climates [J]. *Earth and Planetary Science Letters*,
5 2011, 303(1): 143-52.
- 6 [4] KAMINSKY F. Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions
7 in diamond [J]. *Earth-Science Reviews*, 2012, 110(1): 127-47.
- 8 [5] KAMINSKY F V, WIRTH R, SCHREIBER A. CARBONATITIC INCLUSIONS IN DEEP
9 MANTLE DIAMOND FROM JUINA, BRAZIL: NEW MINERALS IN THE CARBONATE-
10 HALIDE ASSOCIATION [J]. *Canadian Mineralogist*, 2013, 51(5): 669-88.
- 11 [6] KERRICK D M, CONNOLLY J A D. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic
12 metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling [J]. *Earth and*
13 *Planetary Science Letters*, 2001, 189(1): 19-29.
- 14 [7] THOMSON A R, WALTER M J, KOHN S C, et al. Slab melting as a barrier to deep carbon
15 subduction [J]. *Nature*, 2016, 529(7584): 76-+.
- 16 [8] GAVRYUSHKIN P N, MARTIROSYAN N S, INERBAEV T M, et al. Aragonite-II and
17 CaCO₃-VII: New High-Pressure, High-Temperature Polymorphs of CaCO₃ [J]. *Crystal Growth*
18 *& Design*, 2017, 17(12): 6291-6.
- 19 [9] LI X Y, ZHANG Z G, LIN J F, et al. New High-Pressure Phase of CaCO₃ at the Topmost Lower
20 Mantle: Implication for the Deep-Mantle Carbon Transportation [J]. *Geophysical Research*
21 *Letters*, 2018, 45(3): 1355-60.
- 22 [10] LITASOV K D, SHATSKIY A, GAVRYUSHKIN P N, et al. P-V-T equation of state of CaCO₃
23 aragonite to 29GPa and 1673K: In situ X-ray diffraction study [J]. *Physics of the Earth and*
24 *Planetary Interiors*, 2017, 265: 82-91.
- 25 [11] LOBANOV S S, DONG X, MARTIROSYAN N S, et al. Raman spectroscopy and x-ray
26 diffraction of sp³-CaCO₃ at lower mantle pressures [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(10):
27 104101.
- 28 [12] OGANOV A R, ONO S, MA Y, et al. Novel high-pressure structures of MgCO₃, CaCO₃ and
29 CO₂ and their role in Earth's lower mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 273(1):
30 38-47.
- 31 [13] PICKARD C J, NEEDS R J. Structures and stability of calcium and magnesium carbonates at
32 mantle pressures [J]. *Physical Review B*, 2015, 91(10): 104101.
- 33 [14] SANTOS S S M, MARCONDES M L, JUSTO J F, et al. Stability of calcium and magnesium
34 carbonates at Earth's lower mantle thermodynamic conditions [J]. *Earth and Planetary Science*
35 *Letters*, 2019, 506: 1-7.
- 36 [15] SMITH D, LAWLER K V, MARTINEZ-CANALES M, et al. Postaragonite phases of CaCO₃
37 at lower mantle pressures [J]. *Physical Review Materials*, 2018, 2(1).
- 38 [16] CATALI K, WILLIAMS Q. A high-pressure phase transition of calcite-III [J]. *American*
39 *Mineralogist*, 2005, 90(10): 1679-82.
- 40 [17] IVANOV B A, DEUTSCH A. The phase diagram of CaCO₃ in relation to shock compression
41 and decomposition [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2002, 129(1-2): 131-43.
- 42 [18] SALJE E, VISWANATHAN K. The phase diagram calcite-aragonite as derived from the
43 crystallographic properties [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1976, 55(1): 55-67.
- 44 [19] WOLF G, GÜNTHER C. Thermophysical Investigations of the Polymorphous Phases of

- 1 Calcium Carbonate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 65(3): 687-98.
- 2 [20] CARRASCO-BUSTURIA D. The temperature - pressure phase diagram of the calcite I - calcite
3 II phase transition: A first-principles investigation [J]. *Journal of Physics and Chemistry of*
4 *Solids*, 2021, 154: 110045.
- 5 [21] SUITO K, NAMBA J, HORIKAWA T, et al. Phase relations of CaCO_3 at high pressure and
6 high temperature [J]. *American Mineralogist*, 2001, 86(9): 997-1002.
- 7 [22] JAMIESON J C. Phase Equilibrium in the System Calcite-Aragonite [J]. *The Journal of*
8 *Chemical Physics*, 1953, 21(8): 1385-90.
- 9 [23] LAMBERT I B, WYLLIE P J. Melting in the deep crust and upper mantle and the nature of the
10 low velocity layer [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1970, 3: 316-22.
- 11 [24] MERLINI M, HANFLAND M, CRICHTON W A. CaCO_3 -III and CaCO_3 -VI, high-pressure
12 polymorphs of calcite: Possible host structures for carbon in the Earth's mantle [J]. *Earth and*
13 *Planetary Science Letters*, 2012, 333-334: 265-71.
- 14 [25] ONO S, KIKEGAWA T, OHISHI Y, et al. Post-aragonite phase transformation in CaCO_3 at 40
15 GPa [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(4): 667-71.
- 16 [26] PALAICH S E M, HEFFERN R A, HANFLAND M, et al. High-pressure compressibility and
17 thermal expansion of aragonite [J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(7): 1651-8.
- 18 [27] SANTILLÁN J, WILLIAMS Q. A high pressure X-ray diffraction study of aragonite and the
19 post-aragonite phase transition in CaCO_3 [J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(8-9): 1348-52.
- 20 [28] OGANOV A R, GLASS C W, ONO S. High-pressure phases of CaCO_3 : Crystal structure
21 prediction and experiment [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 241(1): 95-103.
- 22 [29] ARAPAN S, AHUJA R. High-pressure phase transformations in carbonates [J]. *Physical*
23 *Review B*, 2010, 82(18): 184115.
- 24 [30] YAO X, XIE C W, DONG X, et al. Novel high-pressure calcium carbonates [J]. *Physical*
25 *Review B*, 2018, 98(1).
- 26 [31] DEKURA H, TSUCHIYA T. Ab initio lattice thermal conductivity of MgO from a complete
27 solution of the linearized Boltzmann transport equation [J]. *Physical Review B*, 2017, 95(18):
28 184303.
- 29 [32] HUANG D, LIU H, HOU M Q, et al. Elastic properties of CaCO_3 high pressure phases from
30 first principles [J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(8).
- 31 [33] JIANG C-L, ZENG W, LIU F-S, et al. First-principles analysis of vibrational modes of calcite,
32 magnesite and dolomite [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 131: 1-9.
- 33 [34] MARCONDES M L, WENTZCOVITCH R M, ASSALI L V C. Importance of van der Waals
34 interaction on structural, vibrational, and thermodynamic properties of NaCl [J]. *Solid State*
35 *Communications*, 2018, 273: 11-6.
- 36 [35] QIN T, WENTZCOVITCH R M, UMEMOTO K, et al. Ab initio study of water speciation in
37 forsterite: Importance of the entropic effect [J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(5): 692-9.
- 38 [36] ROBERTSON E C. *Thermal properties of rocks* [R], 1988.
- 39 [37] MA Y, YANG S, HE K, et al. First principles study of the lattice thermal conductivity of
40 alkaline earth oxides [J]. *Computational Materials Science*, 2022, 210: 111446.
- 41 [38] VYAS P, PATEL A B, BHATT N K. Thermal conductivity of CaO under the conditions of the
42 Earth's interior [J]. *Physical Review B*, 2024, 109(1): 014302.
- 43 [39] DEKURA H, TSUCHIYA T. Lattice Thermal Conductivity of MgSiO_3 Postperovskite Under
44 the Lowermost Mantle Conditions From Ab Initio Anharmonic Lattice Dynamics [J].

- 1 Geophysical Research Letters, 2019, 46(22): 12919-26.
- 2 [40] OUYANG Y, YU C, HE J, et al. Accurate description of high-order phonon anharmonicity and
3 lattice thermal conductivity from molecular dynamics simulations with machine learning
4 potential [J]. Physical Review B, 2022, 105(11): 115202.
- 5 [41] WANG D, WU Z, DENG X. Thermal conductivity of Fe-bearing bridgmanite and post-
6 perovskite: Implications for the heat flux from the core [J]. Earth and Planetary Science Letters,
7 2023, 621: 118368.
- 8 [42] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy
9 calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-86.
- 10 [43] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave
11 method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-75.
- 12 [44] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953-
13 79.
- 14 [45] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous Electron Gas [J]. Physical Review, 1964,
15 136(3B): B864-B71.
- 16 [46] KOHN W, SHAM L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects
17 [J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133-A8.
- 18 [47] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical
19 Review B, 1976, 13(12): 5188-92.
- 20 [48] TOGO A, CHAPUT L, TANAKA I. Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones [J].
21 Physical Review B, 2015, 91(9): 094306.
- 22 [49] LIANG T, CHEN W-Q, HU C-E, et al. Lattice dynamics and thermal conductivity of lithium
23 fluoride via first-principles calculations [J]. Solid State Communications, 2018, 272: 28-32.
- 24 [50] HAIGIS V, SALANNE M, JAHN S. Thermal conductivity of MgO, MgSiO₃ perovskite and
25 post-perovskite in the Earth's deep mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 355-
26 356: 102-8.
- 27 [51] IMADA S, OHTA K, YAGI T, et al. Measurements of lattice thermal conductivity of MgO to
28 core-mantle boundary pressures [J]. Geophysical Research Letters, 2014, 41(13): 4542-7.
- 29 [52] OHTA K, YAGI T, HIROSE K, et al. Thermal conductivity of ferropericlase in the Earth's
30 lower mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2017, 465: 29-37.
- 31 [53] LI W, MINGO N. Lattice dynamics and thermal conductivity of skutterudites CoSb₃ and IrSb₃
32 from first principles: Why IrSb₃ is a better thermal conductor than CoSb₃ [J]. Physical Review
33 B, 2014, 90(9): 094302.

34
35
36
37
38
39
40
41 First-Principles Study of the Effects of Phase Transitions and
42 Decomposition on the Lattice Thermal Conductivity of Calcite

1 Zheng Hong, Yongqiang Zhu, Yuanmeng Xiong, Cheng Lu, Kaihua He
2 (*I. School of Mathematics and Physics, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China*)

3
4 **Abstract:** The lattice thermal conductivity (κ_{latt}) of minerals plays a critical role in controlling heat
5 flow and temperature distribution in the Earth's interior. Calcite, primarily composed of calcium
6 carbonate (CaCO_3), can be subducted into the deep Earth and serves as an important carbon source.
7 As pressure and temperature conditions change with depth, CaCO_3 undergoes phase transitions and
8 thermal decomposition, which significantly affect its physical properties. In this study, we
9 investigate the effects on thermal conductivity of calcite induced phase transitions and thermal
10 decomposition using first-principles calculations combined with lattice dynamics. Our results show
11 that the calcite I \rightarrow calcite II phase transition leads to a reduction in thermal conductivity, whereas
12 subsequent phase transitions at higher pressures result in increase. The thermal conductivity of
13 aragonite and post-aragonite increases nearly linearly with pressure increasing, and the latter
14 exhibiting a stronger pressure dependence. Upon thermal decomposition, the CaO exhibits
15 significantly higher thermal conductivity than that of calcite, which may enhance local heat transfer.
16 Analysis of relevant thermodynamic parameters indicates that the changes in thermal conductivity
17 induced by phase transitions and decomposition are collectively determined by phonon group
18 velocity and anharmonic scattering rates.

19 **Keywords:** Lattice thermal conductivity; Calcite; Phase transition; First-principles

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

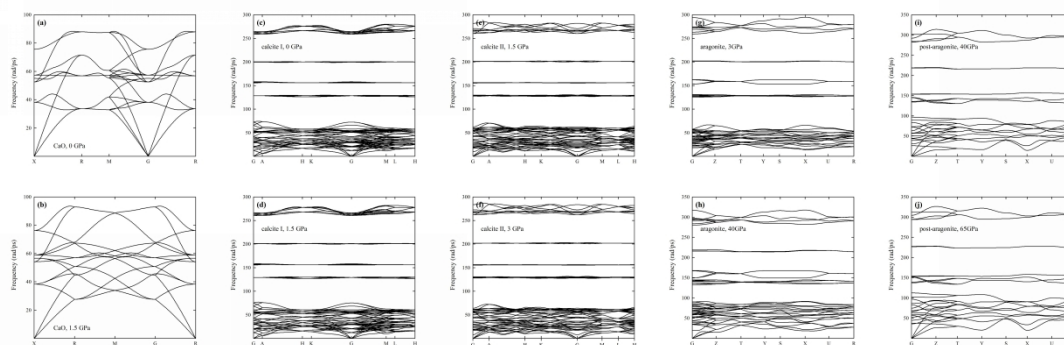
40

41

supplementary materials

42

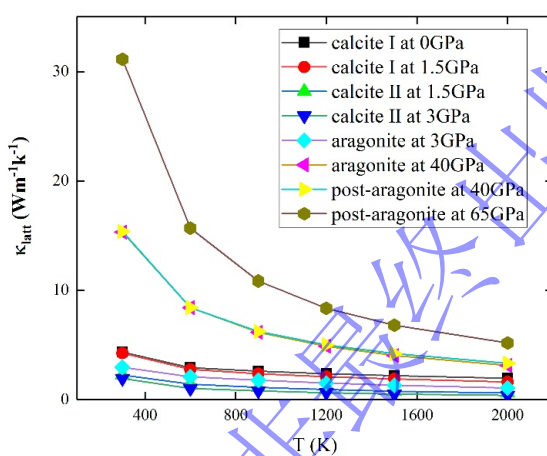
补充材料



1
2
3

图 S1: (a)-(j)CaO 和 CaCO_3 的各个相在各自压力边界下的声子谱。

Figure S1: (a)-(j) Phonon spectra for phases of CaO and CaCO_3 at their respective pressure boundaries.



4
5
6
7

图 S2: CaCO_3 的各个相在各自压力边界下的热导率。

Figure S2: The κ_{latt} of each phase of CaCO_3 under their respective pressure boundaries.