

Fe²⁺ 在超高压下 $I\bar{4}2d$ 型 Mg₂SiO₄ 的自旋态

Tianqi Wan,¹ Yang Sun,^{1,2} and Renata M. Wentzcovitch^{1,3,4,*}

¹*Department of Applied Physics and Applied Mathematics,
Columbia University, New York, NY 10027, USA*

²*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China*

³*Department of Earth and Environmental Sciences,
Columbia University, New York, NY 10027, USA*

⁴*Lamont – Doherty Earth Observatory, Columbia University, Palisades, NY 10964, USA*

(10Dated: 2025 年 4 月 12 日)

在大约 500 GPa 的显著更高压力下, 类似于超级地球深层内部的压力, NaCl 型 MgO 和 MgSiO₃PPv 的组合据报道会导致 $I\bar{4}2d$ 型 Mg₂SiO₄ (三 *ppv*) 的形成。这种三 *ppv* 硅酸盐相可能是这些巨大岩石系外行星的主要地幔硅酸盐。因此, 三 *ppv* 相的基本性质, 特别是在与 Fe₂SiO₄ 固溶体中的性质, 具有极其重要的意义。在这项研究中, 我们对 400 GPa 到 1 TPa 范围内含 Fe²⁺ 的三 *ppv* 进行了从头算起调查。鉴于铁中 *d* 电子的局域性, 使用了 LDA + U_{SC} 和传统的 DFT 方法来研究该系统的电子结构。在这个系统中, 仔细考虑了 *U* 对体积和自旋状态的依赖关系。我们广泛研究了压力、温度和结构对含 Fe²⁺ 的三 *ppv* 中铁的自旋状态的影响, 为模拟超级地球类型系外行星的地幔提供了有价值的信息。

关键词: 第一性原理; 中间自旋态; 超级地球;

一. 介绍

自围绕类似太阳的恒星飞马座 51 发现了一颗木星质量的行星 [1] 以来, 已有超过 5500 颗系外行星被报道。在这些系外行星中, 超地球型行星无疑是其中最有趣的。研究这些系外行星与我们地球之间的差异已成为一项重要的追求, 因为它可以加深我们对行星系统形成过程的理解, 并为寻找宜居世界提供洞见。在这项努力中, 研究人员最初通过假设类似地球及其他太阳系内类地行星的组成来进行研究, 随着知识的进步, 逐渐引入了复杂性 [2]。

MgSiO₃ 橄榄石 (Pv) 是地球地幔的主要成分, 其在地幔中的最高压力多形体是后橄榄石 (PPv) [3–5]。在超级地球上, 由于它们的地幔中存在更高的压力和温度, 预计会有其他形式的 MgO 和 SiO₂ 的聚合被稳定下来。几种后 PPv 矿物, 如 $I\bar{4}2d$ 型 Mg₂SiO₄ 和 $P2_1/c$ 型 MgSi₂O₅, 最近通过从头计算计算 [6–10] 被报道。迄今为止, 这些后 PPv 相变尚未通过实验确认, 原因在于其所需的极高压力。此外, 铁的存在显著影响了多种属性, 如弹性及地震特性 [10–13] 以及电导率和热导率 [14–16]。在这里, 我们关注的是在超高压条件下含有 Fe²⁺ 的 $I\bar{4}2d$ 型 Mg₂SiO₄ 的特性描述, 并为新型高压实验提供预测。

如先前的研究 [12] 所示, 铁的自旋状态直接影响

矿物相的传输、弹性和流变性质。铁中存在的局域化 3*d* 电子需要超越标准密度泛函理论 (DFT) 的方法来解决它们强烈的关联性 [17–21]。在这些方法中, 广泛采用的 DFT+*U* 方法向标准 DFT 计算引入了 Hubbard 校正, 提高了结果的准确性 [22, 23]。然而, DFT+*U* 结果的可靠性关键取决于正确确定 Hubbard 参数 *U*, 该参数应自洽地得出, 并且依赖于体积和自旋状态 [12, 17, 24–29]。我们研究了含 Fe²⁺ 的 $I\bar{4}2d$ 类型的 Mg₂SiO₄ 中铁的自旋状态及其对应的电子结构, 使用 LDA+ U_{SC} 和传统的 DFT 方法计算到 1 TPa 的情况。系统在超高压下的 *U* 对压力、体积和自旋状态的依赖性被仔细考虑。低自旋 (LS) 状态下重要的局部畸变也被包括在内以确保其稳定。此外, 我们使用准谐近似 (QHA) [30] 来计算振动自由能。

二. 方法

2.1 从头计算计算

从头计算 计算使用了代码量子 ESPRESSO 和 [31, 32]。局部密度近似 (LDA) 和 LDA+ U_{SC} 计算使用 Vanderbilt 的超软赝势 [33], 其价电子构型分别为 Fe、Si 和 O 的 $3s^23p^63d^{6.5}4s^14p^0$ 、 $3s^23p^1$ 和 $2s^22p^4$ 。Mg 的伪势通过 von Barth-Car 方法使用五个配置

$3s^23p^0, 3s^13p^1, 3s^13p^{0.5}3d^{0.5}, 3s^13p^{0.5}$ 和 $3s^13d^1$ 生成, 权重依次递减为 1.5、0.6、0.3、0.3 和 0.2。Fe、Mg、Si 和 O 的这些伪势已经生成、测试, 并在众多研究中 [5, 7–9, 34] 被先前使用过。平面波能量截止值分别为 100 Ry (用于电子波函数) 和 800 Ry (用于自旋电荷密度和势能)。在结构优化过程中, 28 原子单元的不可约布里渊区通过 $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack 网格 [35] 进行采样。计算投影态密度和电荷密度时使用更精细的 k 点网格 ($6 \times 6 \times 6$)。较大的能量截止值和 k 点采样对计算性质的影响可以忽略不计。收敛阈值为所有分量 (f_x 、 f_y 和 f_z) 的 0.01 电子伏特/Å, 包括超晶格中的原子力和平均力, 以及超晶格总能量的 1×10^{-7} eV, 在本工作中包含 28 个原子。

在我们的 LDA+ U_{SC} 计算中, 我们将 Hubbard 校正 [22] 专门应用于 Fe-3d 态。为了计算 Hubbard 参数 U, 我们使用了密度泛函扰动理论 (DFPT) [36]。响应函数的收敛阈值为 1×10^{-6} eV。我们采用了一个自动迭代方案来确保 U_{SC} 参数的自洽性, 并同时优化结构和自旋态 [28]。初始, 我们考虑一个经验的 U 值为 4.3 eV, 并计算与 HS ($S = 2$)、IS ($S = 1$) 和 LS ($S = 0$) 状态所有可能占据矩阵相关的能量, 总共得到 65 种可能性。在这些中, 我们选择具有最低能量的电子构型, 即占据矩阵, 以进一步优化晶格参数和原子位置的结构。在结构优化过程中, 重新计算一个新的 U 参数。这个过程持续进行直到结构 [28] 收敛, U 达到收敛阈值为 0.01 eV, 并满足上述的结构优化 [29, 37] 的收敛标准。

声子计算在包含 224 个原子的超晶胞中使用有限位移方法进行, 采用代码声子谱分析软件 [38] 和通过量子 ESPRESSO 获得的 LDA+ U_{SC} 力。为了获得振动态密度 (VDoS), 我们使用了 $12 \times 12 \times 12$ 的 $\mathbf{q}$ 点网格。振动对自由能的贡献然后使用准谐近似 (QHA) [30] 通过代码 [39] 计算, 其中涉及 qha。

2.2 自由能计算

由于我们预期超级地球的地幔温度为 $>4,000$ K, 因此有必要包括振动和电子熵来解决自由能计算。最近的研究强调了 [40, 41] 在 Mermin 函数 [42, 43] 中连续温度范围内 T_{el} 包括电子熵对于计算热力学性质的重要性。在这项研究中, 我们在一个连续的电子温度范围内执行静态计算, T_{el} 。我们从 1,000 K 到 7,000

K 以 2,000 K 的间隔采样电子温度, 并使用温度插值。结合从声子色散计算获得的振动熵 S_{vib} , 与电子熵, 我们利用 QHA 计算所有三种自旋态的吉布斯自由能。显然, 当系统处于热力学平衡时, $T_{el} = T$ 。在这种情况下自由能的一个常见表达式:

$$F(V, T, T_{el}) = F_{static}(V, T_{el}) + F_{vib}(V, T, T_{el}), \quad (1)$$

其中,

$$F_{static}(V, T_{el}) = F_{Mermin}(V, T_{el}) \quad (2)$$

是体积为 V 时的总 Mermin 自由能。这里,

$$F_{Mermin}(V, T_{el}) = E_{static}(V, T_{el}) - T_{el}S_{el}(V, T_{el}), \quad (3)$$

其中 $E_{static}(V, T_{el})$ 是具有轨道占据的自洽能量

$$f_{ki}(V, T_{el}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar(E_{ki} - E_F)}{k_B T_{el}}\right) + 1}, \quad (4)$$

其中 E_{ki} 是波数为 $\mathbf{k}$ 且带指数为 i 的一个轨道的一电子能, 而 E_F 是费米能。电子熵是

$$S_{el} = -k_B \sum_{\mathbf{k}, i} [(1 - f_{ki}) \ln(1 - f_{ki}) + f_{ki} \ln f_{ki}]. \quad (5)$$

振动能量是

$$F_{vib}(V, T, T_{el}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, s} \hbar \omega_{\mathbf{q}, s}(V, T_{el} = 0) + k_B T \sum_{\mathbf{q}, s} \left\{ \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, s}(V, T_{el})}{k_B T} \right) \right] \right\}, \quad (6)$$

其中 $\omega_{\mathbf{q}, s}(V)$ 是非相互作用声子的振动频率, 波数为 $\mathbf{q}$, 极化指数为 s 。

三. 结果

3.1 HS 和 IS 在含 Fe^{2+} 中的 Fe^{2+} 三 ppv

$\bar{I}42d$ 型 Mg_2SiO_4 的晶体结构对于理解 Fe^{2+} 离子的电子结构是至关重要的。它表现出一个体心四方相, 该相与 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-II}$ [44] 具有相同的阳离子配置。然而, 在氧原子的排列上存在显著差异。 Mg_2SiO_4 与 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-II}$ 相比, 采用了更为紧密堆积的结构。Zn 和 Si 原子在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-II}$ 中以四面体配位。相比之下, Mg 和 Si 原子在 Mg_2SiO_4 中通过氧八面体配位。 MgO_8 和

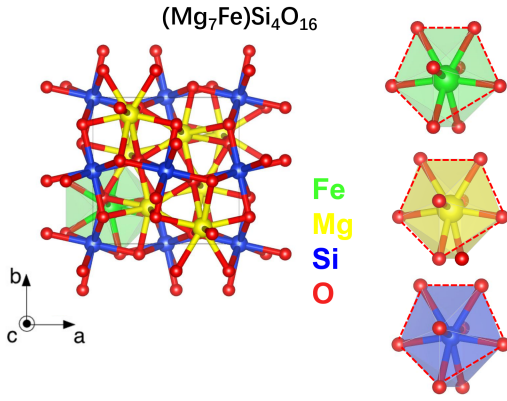


图 1. Fe^{2+} 含 $I\bar{4}2d$ 型 Mg_2SiO_4 晶体结构在 1 太帕斯卡下的情况。绿色、黄色、蓝色和红色球体分别表示 Fe、Mg、Si 和 O 离子。

SiO_8 多面体表现出显著的相似性，三角形形成五边形帽。以 Mg 和 Si 为中心的多面体的堆积是通过各种边共享和面共享的方式实现的。具体来说，Si 多面体共享它们的边，而 Mg 多面体共享它们的面。 $I\bar{4}2d$ 型的 Mg_2SiO_4 晶体结构以及相应的 MO_8 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Si}$) 多面体如图 1 所示。需要指出的是， MgO_8 和 SiO_8 之间的平均键长差异也很小，见表 I， $\overline{\text{Mg}-\text{O}} = 1.6$ 和 $\overline{\text{Si}-\text{O}} = 1.57$ 。

表 I. 不同自旋态在 1 太帕斯卡下的平均键长。

Average Bond Length (Å)	HS	IS	Undistorted LS	Distorted LS
Fe-O	1.640	1.641	1.637	1.640
Mg-O	1.60	1.60	1.60	1.60
Si-O	1.57	1.57	1.57	1.57

在 Fe^{2+} 取代 $I\bar{4}2d$ 型 Mg_2SiO_4 的背景下，我们的重点主要在于亚铁的状态。然而，值得注意的是，三价铁 (Fe^{3+}) 可以通过镁和硅位点的耦合取代同时进入，因为在这种结构中，镁和硅应该是无序的 [45–47]。但是，在局部范围内，我们期望 Fe^{2+} 配位能够很好地由这里采用的一种描述。对于 Mg 位点中的 Fe^{2+} ，可能存在 HS ($d_{\uparrow}^5 d_{\downarrow}^0$)、IS ($d_{\uparrow}^4 d_{\downarrow}^1$) 和 LS ($d_{\uparrow}^3 d_{\downarrow}^2$) 状态。使用 LDA+ U_{SC} 方法，对所有这些自旋态进行了仔细研究。图 5(a) 展示了自洽 Hubbard 参数。值得注意的是，HS 状态的 U 值始终低于 LS 状态，在铁尖晶石 [40, 48] 中观察到了这种趋势。这一趋势也在 FeO 中发现， Fe^{2+} 的 LS 态始终显示出最大的自洽 U 值，无论晶体结构

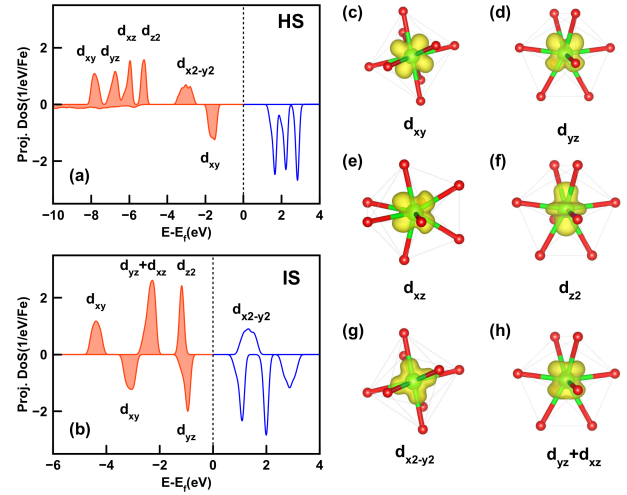


图 2. 1 TPa 压力下 Fe 3d 轨道的投影态密度 (PDOS) 在 (a) 高旋 (HS) 和 (b) 低旋 (IS) 状态。(c)-(g) 显示高旋 (HS) 状态下不同占据轨道的电荷密度 (黄色)。(h) 显示低旋 (IS) 状态下占据双重态轨道的电荷密度 (黄色)。

[28] 如何。在检查的体积范围内，对应于 $400 \text{ GPa} < P < 1 \text{ TPa}$ ， U_{SC} 值的变化大约为 1 eV。因此，除了取决于电子构型外，Hubbard 参数还表现出显著的体积依赖性。这一现象最初是在研究铁珀石 [29] 中的 Fe^{2+} 自旋跃迁时被观察到的。

投影态密度 (PDOS) 和电荷密度在 1 TPa 下的 HS 和 IS 状态分别显示在图 2(a) 和 (b) 中。在 HS 状态下，所有自旋向上轨道都被五个电子完全占据，而剩余的一个电子占据了自旋向下的 d_{xy} 轨道，形成了带有 $S = 2$ 的 $d_{\uparrow}^5 d_{\downarrow}^1$ 电子构型。值得注意的是，在这种情况下 FeO_8 配位并没有形成一个完美的立方体。Mg 位配置和 Jahn-Teller 畸变导致典型 d -能级简并的完全消除，即，在八面体或立方环境中形成一个三重态 (t_{2g} 状态) 和一个双重态 (e_g 状态)，如在 B1-和 B2-铁尖晶石 [40] 中所见。相反，该系统中的五个 3d 轨道变得完全非简并，形成了五个 a_{1g} 单重态。如图 2(c) 所示， d_{xy} 轨道远离邻近的负电氧原子指向，而 $d_{x^2-y^2}$ 则朝向它们，从而表现出最高的能量。相比之下，在 IS 状态下，四个电子占据自旋向上通道中的 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 和 d_{z^2} 轨道，而剩下的两个电子则占据自旋向下的 d_{xy} 和 d_{yz} 轨道。这导致了电子构型为 $d_{\uparrow}^4 d_{\downarrow}^1$ ，总自旋为 $S = 1$ 。此外，随着自旋态变化到 IS 状态，自旋向上通道中的 d_{yz} 和 d_{xz} 轨道的能量发展成一个双重态，如图 2(b) 和 (h) 所示。

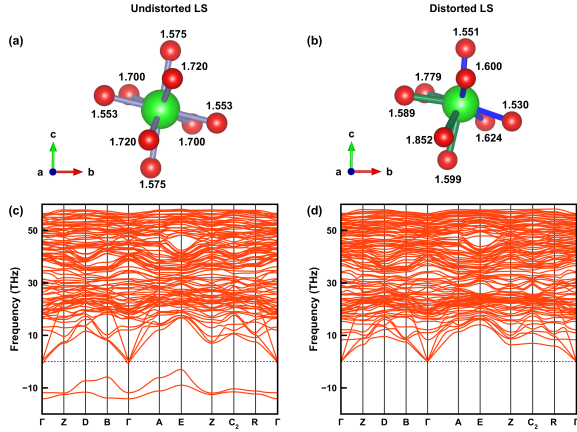


图 3. 铁周围的局部原子构型以及在 1 TPa 时的声子色散，在 (a) 和 (c) 未畸变 LS 态及 (b) 和 (d) 畸变 LS 态中。氧旁边的数字是 Fe – O 键长（单位为 Å）。[100] 方向指向纸外。

3.2 LS 在含 Fe^{2+} 中的 Fe^{2+} 三 ppv

此外，我们还考虑了 LS 态。在 LS 态中，IS 状态下自旋向上的占据 d_{z^2} 轨道的电子可以填充自旋向下的 d_{xz} 轨道，从而形成具有 $d^3d^3_{\downarrow}$ 电子排布的 LS 态。然而，这个 LS 态表现出虚声子不稳定性，如图 3(c) 所示。为了解决这个问题，我们在 gamma 点附近引入了对应于最大虚频率的位移模式，并在这样的位移后进行了结构优化。另一个对应于 gamma 点附近第二大虚频率的位移模式产生了相同的畸变结构。图 3(d) 表明这种新畸变的 LS 态是动态稳定的，因为声子不稳定性不再存在。

这两种竞争的低自旋状态值得进一步关注。这两种状态的原子结构非常相似，包括八面体配位。它们之间的主要区别在于铁的位置。图 3(a) 和 (b) 显示了这两种状态下铁周围的原子排列。通过将未畸变低自旋状态下的铁沿 [001] 和 [110] 方向移动，几个 Fe-O 键长发生变化。在未畸变的低自旋状态下，存在四对 Fe-O 键长，在这种位移下分裂。具体而言，八个键中有四个缩短，四个延长。值得注意的是，在未畸变的低自旋状态下最长的两个 Fe-O 键之一从 $1.72\text{\AA}$ 缩短至 1 TPa 下的 $1.6\text{\AA}$ 。表 1 显示了在未畸变的低自旋状态和高自旋或中间自旋状态之间的 Fe-O 键长平均减少了约 0.2%。这种 Fe-O 键长减少，在发生畸变后不再存在。因此，畸变低自旋状态下的平均 Fe-O 键长几乎与高自旋或中间自旋状态相同。

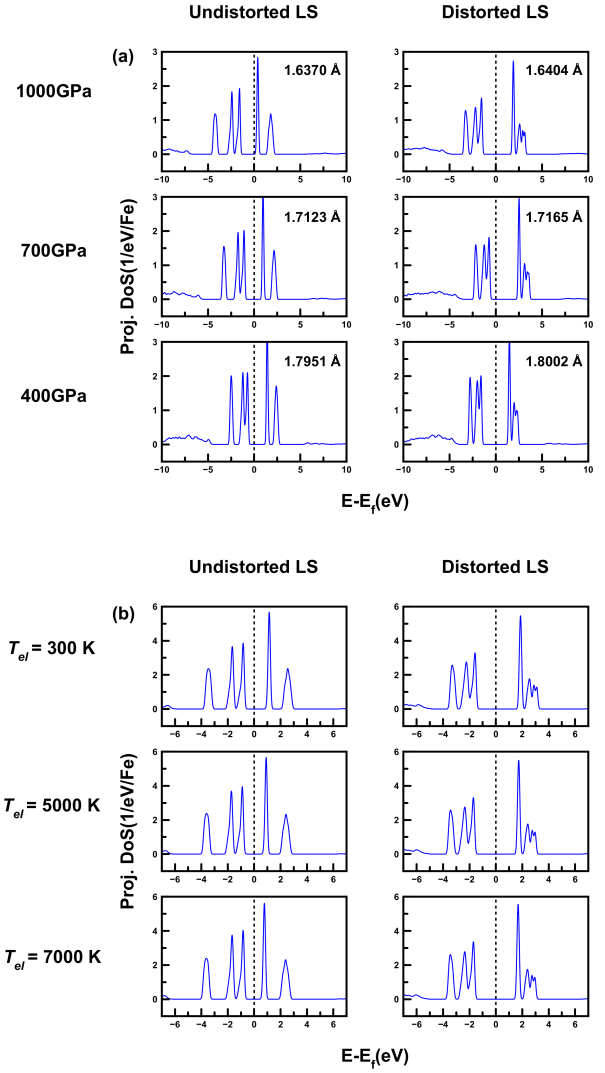


图 4. 两个竞争 LS 态的投影密度状态 (PDOS) 在 (a) 不同压力下；(b) 不同 T_{el} 下的情况。

尽管 Fe-O 排列不同，铁的 d 轨道占据数在畸变后保持不变。图 4 显示了两种竞争低旋状态在不同压力下的投影态密度 (PDOS) 以及 T_{el} 。我们注意到未畸变的低旋状态是一种绝缘体，在 400 GPa 时其能隙略大于 1.5 eV。随着压力增加，能隙逐渐减小，并在 1 TPa 时接近 ~ 1 eV，表明在更高压力下有趋于金属性的趋势。然而，在畸变结构中，带隙在 400 GPa 时增加到约 2.7 eV，且压力对带隙的影响变得不太明显。此外，包含 Mermin 函数 [42, 43] 为较高温度下的电子结构提供了初步的视角，这更符合系外行星内部的情况。类似地，未畸变的 LS 状态在 $\sim$ 温度为 $T_{el}=7,000$ K 时仍保

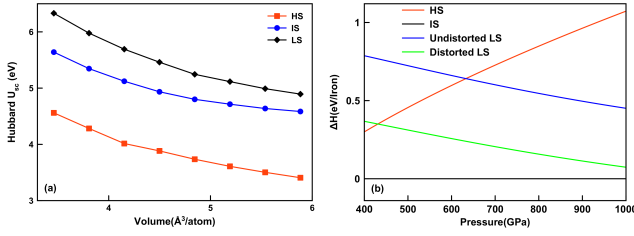


图 5. 自洽的 Hubbard 参数 U 与体积的关系。(b) 不同自旋状态下含有 Fe^{2+} 的 $\bar{1}42d$ 型 Mg_2SiO_4 中的 Fe^{2+} 的相对焓 (ΔH_i), 相对于 IS 态。

持绝缘态, 并具有 1 eV 的能量间隙, 在 $T_{el}=300$ K 时则为 1.5 eV。畸变将间隙扩大到 ~ 2.8 eV, 从 $T_{el}=300$ K 到 7,000 K 基本保持不变。因此, 这种畸变不仅对稳定振动特性起着关键作用, 而且在对抗压力和温度方面也保护了绝缘态。

3.3 IS Fe^{2+} 的稳定性在含有 Fe^{2+} 的情况下 三 ppv

使用 $\text{LDA}+U_{SC}$ 方法, 可以计算所有自旋状态的 Fe^{2+} 含有三 ppv 的焓。每个状态的能量-体积结果通过三阶 Birch-Murnaghan (BM) 状态方程 (EoS) 拟合。相对于 IS 状态, 每种自旋状态 i [$i=\text{HS, IS, 无畸变 LS 和畸变 LS}$] 的相对焓 ΔH_i 在图 5(b) 中绘制。在整个研究的压力范围内, IS 状态始终表现出较低的焓, 在该压力范围内未观察到从 HS 到 IS 或 IS 到 LS 的焓交叉。两种 LS 状态在能量上都不利, 畸变 LS 状态比无畸变 LS 状态更稳定, 正如预期的那样。

我们进一步通过计算振动密度和振动自由能来分析这些状态在高温下的稳定性, 使用 qh 代码 [39]。图 6 显示了从 400 GPa 到 1 TPa 的不同自旋态的声子密度。未畸变的 LS 态在所有压力下都表现出虚频, 表明为了稳定 LS 态中的声子, 需要进行畸变。此外, 这种稳定化与绝缘态的稳定性密切相关。增加压力会增加 HS、IS 和畸变 LS 态中的声子频率。在所研究的压力范围内没有观察到虚频。因此, 在 Fe^{2+} 承载三重价格向量且 $x_{\text{Fe}}=0.125$ 的 Fe^{2+} 的 HS、IS 和畸变 LS 态在高温下是动态稳定的。图 7 展示了不同自旋态相对于 IS 状态在各种温度下的相对吉布斯自由能 (ΔG_i)。我们可以看到, 在考虑的压力范围内, 即使在 7,000 K 时, IS 状态仍然是基态。随着温度的升高, ΔG_{LS-IS} 逐渐增加, 进一步稳定了 IS 状态。另一方面, 压力倾

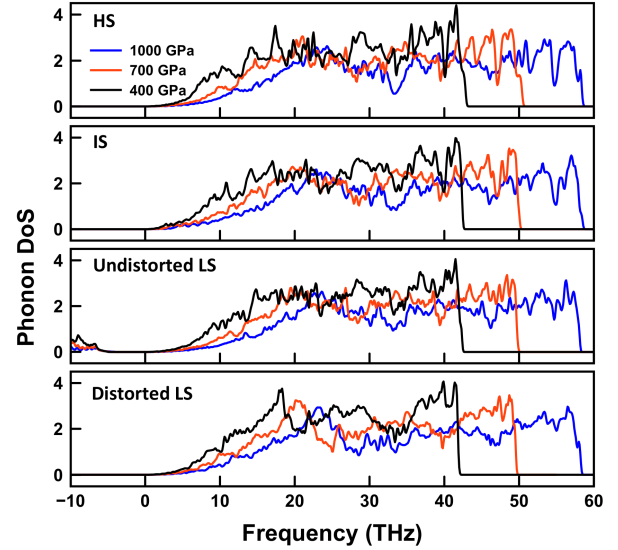


图 6. Fe^{2+} 掺杂的 $\bar{1}42d$ 型 Mg_2SiO_4 在不同自旋状态下的声子态密度。

向于稳定畸变的 LS 状态。换句话说, 压力有可能引发从 IS 到 LS 自旋态的变化。

四. 结论

我们已经使用 $\text{LDA}+U_{SC}$ 计算研究了超高压下 Fe^{2+} 的各种自旋态在含有 Fe^{2+} 的 $\bar{1}42d$ 型 Mg_2SiO_4 中的稳定性。在 HS 状态下, 具有 $S=2$ 和 $d_{\uparrow}^5 d_{\downarrow}^1$ 占据的情况下, 我们发现所有 3 个 d 轨道都是具有 a_{1g} 对称性的单态。在具有 $S=2$ 和 $d_{\uparrow}^4 d_{\downarrow}^2$ 占位的 IS 状态中, 一个由 d_{yz} 和 d_{xz} 轨道组成的二重态出现在多数自旋通道中。具有 $S=0$ 和 $d_{\uparrow}^3 d_{\downarrow}^3$ 占位的 LS 状态表现出虚部声子频率, 表明结构不稳定。需要进一步松弛这个 LS 状态以稳定振动并降低该状态的焓。声子计算确认了在所研究的压力范围内所有三种可能的自旋态的动力学稳定性。IS 状态在整个研究压力范围内都是最稳定的, 没有观察到 HS 或 LS 状态之间的转变, 无论压力和温度如何。我们的计算揭示了强 $3d$ 电子局域化和结构畸变对含有 Fe^{2+} 的三重物价指数系统在超高压和温度下自旋态稳定性的显著影响。然而, 鉴于问题的复杂性, 在未来考虑进一步的声子-电子和声子-声子相互作用将是重要的, 因为它们可能在决定亚铁离子的行为中起重要作用。此外, 铁原子替代具有类似原子环境的 Si^{4+} 位点的可能性以及在阳离

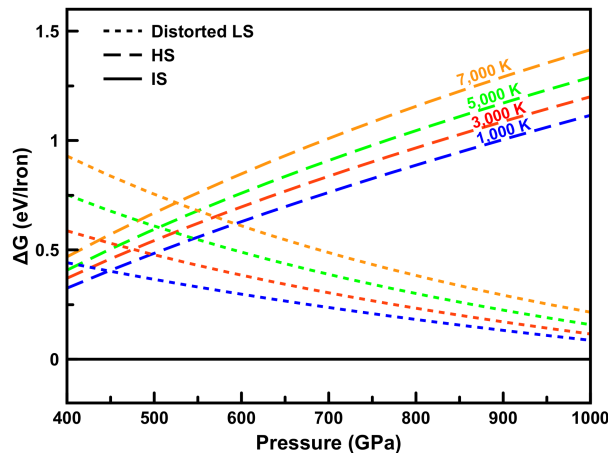


图 7. 相对于 IS 态的 Fe^{2+} -型含 $I\bar{4}2d$ 镁₂硅氧₄ 在每个自旋状态下的相对吉布斯自由能 (ΔG_i)。黑色实线对应于 IS 态。点线和虚线分别对应畸变 LS 态和 HS 态。颜色表示不同的温度。

子无序 Mg_2SiO_4 中的铝掺杂将极大地影响该系统的电子行为。

致谢

此项研究主要得到了 Gordon 和 Betty Moore 基金会 GBMF #12801 奖项、国家自然科学基金 EAR-1918126 奖项以及来自原子压力物质中心的种子基金支持, 该中心是国家自然科学基金 (NSF) 物理前沿中心, 资助编号为 PHY-2020249。R.M.W. 和 Y.S. 还感谢能源部理论化学项目通过 Grant No. DE-SC0019759 的部分支持。计算资源由国家科学基金通过 ACI-1548562 奖项资助的极端科学与工程发现环境提供。作者还感谢德克萨斯大学奥斯汀分校的德克萨斯高级计算中心所提供的高性能计算资源, 这些资源对本文报告的研究成果做出了贡献。

* rmw2150@columbia.edu

- [1] Michel Mayor, Didier Queloz, *Nature* **378**, 355–359 (1995).
- [2] Alexandra E. Doyle, Edward D. Young, Beth Klein, Ben Zuckerman, and Hilke E. Schlichting, *Science* **366**, 356–359 (2019).

- [3] Motohiko Murakami, Kei Hirose, Katsuyuki Kawamura, Nagayoshi Sata, and Yasuo Ohishi, *Science* **304**, 855–858 (2004).
- [4] Artem R. Oganov, Shigeaki Ono, *Nature* **430**, 445–448 (2004).
- [5] Taku Tsuchiya, Jun Tsuchiya, Koichiro Umemoto, Renata M. Wentzcovitch, *Earth and Planetary Science Letters* **224**, 241–248 (2004).
- [6] Haiyang Niu, Artem R. Oganov, Xing Qiu Chen, Dianzhong Li, *Scientific Reports* **5**, 1–9 (2015).
- [7] Koichiro Umemoto, Renata M. Wentzcovitch, *Earth and Planetary Science Letters* **311**, 225–229 (2011).
- [8] Koichiro Umemoto, Renata M. Wentzcovitch, Philip B. Allen, *Science* **311**, 983–986 (2006).
- [9] Koichiro Umemoto, Renata M. Wentzcovitch, Shunqing Wu, Min Ji, and Kai Ming Ho, *Earth and Planetary Science Letters* **478**, 40–45 (2017).
- [10] Zhongqing Wu, João F. Justo, Renata M. Wentzcovitch, *Physical Review Letters* **110**, 228501 (2013).
- [11] Laura Cobden, Jingyi Zhuang, Wenjie Lei, Renata Wentzcovitch, and Jeroen Tromp, *Nature Communications* **15**, 1–10 (2024).
- [12] R. M. Wentzcovitch, J. F. Justo, Z. Wu, C. R.S. Da Silva, and D. Kohlstedt, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **106**, 8447–8452 (2009).
- [13] Jingyi Zhuang, Renata Wentzcovitch, *Geophysical Research Letters* **51**, 1–18 (2024).
- [14] James Badro, Jean Pascal Rueff, György Vankó, Giulio Monaco, and François Guyot, *Science* **305**, 383–386 (2004).
- [15] Tomoo Katsura, Kiminori Sato, Eiji Ito, *Nature* **395**, 493–495 (1998).
- [16] Yousheng Xu, Catherine McCammon, Brent T. Poe, *Science* **282**, 922–924 (1998).
- [17] Matteo Cococcioni, Stefane De Gironcoli, *Physical Review B* **71**, 035105 (2005).
- [18] Antoine Georges, Gabriel Kotliar, Werner Krauth, Marcelo J. Rozenberg, *Reviews of Modern Physics* **68**, 13–125 (1996).
- [19] Nicola Lanatà, Tsung Han Lee, Yong Xin Yao, Vladan Stevanović, and Vladimir Dobrosavljević, *npj Computational Materials* **5**, 30 (2019).
- [20] I. Mazin, V. Anisimov, *Physical Review B* **55**, 12822–12825 (1997).
- [21] A. O. Shorikov, Z. V. Pchelkina, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, and M. A. Korotin, *Physical Review B* **82**,

- 195101 (2010).
- [22] Anisimov, Vladimir I., Zaanen, Jan, Andersen, Ole K., *Physical Review B* **44**, 943–954 (1991).
- [23] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, *Physical Review B* **52**, R5467–R5470 (1995).
- [24] Matteo Cococcioni, Nicola Marzari, *Physical Review Materials* **3**, 033801 (2019).
- [25] A. Floris, I. Timrov, B. Himmetoglu, N. Marzari, and M. Cococcioni, *Physical Review B* **101**, 64305 (2020).
- [26] Han Hsu, Koichiro Umemoto, Zhongqing Wu, Renata M. Wentzcovitch, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **71**, 169–199 (2010).
- [27] Heather J. Kulik, Matteo Cococcioni, Damian A. Scherlis, Nicola Marzari, *Physical Review Letters* **97**, 103001 (2006).
- [28] Yang Sun, Matteo Cococcioni, Renata M. Wentzcovitch, *Physical Review Materials* **4**, 063605 (2020).
- [29] Taku Tsuchiya, Renata M. Wentzcovitch, Cesar R.S. Da Silva, Stefano De Gironcoli, *Physical Review Letters* **96**, 198501 (2006).
- [30] Duane C. Wallace, Herbert Callen, *American Journal of Physics* **40**, 1718–1719 (1972).
- [31] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. D. Gironcoli, P. Delugas, R. A. Distasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H. Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H. V. Nguyen, A. Otero-De-La-Roza, L. Paulatto, S. Ponc’è, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, *Journal of Physics Condensed Matter* **29**, 465901 (2017).
- [32] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. D. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *Journal of Physics Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [33] David Vanderbilt, *Physical Review B* **41**, 7892–7895 (1990).
- [34] Koichiro Umemoto, Renata M. Wentzcovitch, Yonggang G. Yu, Ryan Requist, *Earth and Planetary Science Letters* **276**, 198–206 (2008).
- [35] Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack, *Physical Review B* **13**, 5188–5192 (1976).
- [36] Timrov, Iurii, Marzari, Nicola, Cococcioni, Matteo, *Physical Review B* **98**, 085127 (2018).
- [37] Han Hsu, Peter Blaha, Matteo Cococcioni, Renata M. Wentzcovitch, *Physical Review Letters* **106**, 118501 (2011).
- [38] Atsushi Togo, Isao Tanaka, *Scripta Materialia* **108**, 1–5 (2015).
- [39] Tian Qin, Qi Zhang, Renata M. Wentzcovitch, Koichiro Umemoto, *Computer Physics Communications* **237**, 199–207 (2019).
- [40] Tianqi Wan, Yang Sun, Renata M. Wentzcovitch, *Physical Review Research* **4**, 023078 (2022).
- [41] Jingyi Zhuang, Hongjin Wang, Qi Zhang, Renata M. Wentzcovitch, *Physical Review B* **103**, 144102 (2021).
- [42] N. David Mermin, *Physical Review* **137**, A1441 (1965).
- [43] Renata M. Wentzcovitch, José Luís Martins, Philip B. Allen, *Physical Review B* **45**, 11372–11374 (1992).
- [44] F. Marumo, Y. Syono, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **27**, 1868–1870 (1971).
- [45] Rajkrishna Dutta, Sally J. Tracy, R. E. Cohen, *Physical Review B* **107**, 184112 (2023).
- [46] Rajkrishna Dutta, Sally June Tracy, R. E. Cohen, Francesca Miozzi, and Thomas S. Duffy, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **119**, e2114424119 (2022).
- [47] Koichiro Umemoto, Renata M. Wentzcovitch, *Physical Review Materials* **5**, 093604 (2021).
- [48] Han Hsu, Renata M. Wentzcovitch, *Physical Review B* **90**, 195205 (2014).