

Низкотемпературная фазовая $P-T$ диаграмма перовскита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$

А. Г. Гаврилюк^{a,b,c}, В. В. Стружкин^d, А. А. Миронович^b, И. С. Любутин^{a1}), Ж. Ф. Линь^{e2}), А. Г. Иванова^{a,b}, П. Чоу^{f2}), Ю. Ксяо^{f2}

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

^bИнститут ядерных исследований РАН, 117312 Москва, Россия

^cБалтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, 236041 Калининград, Россия

^dGeophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, DC 20015 Washington, USA

^eDepartment of Geological Sciences, Jackson School of Geosciences, The University of Texas at Austin, 78712 Texas, USA

^fHigh Pressure Collaborative Access Team, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Argonne, 60439 Illinois, USA

Поступила в редакцию 20 апреля 2018 г.

Электронные спиновые состояния железа в составе минералов мантии Земли, находящихся в условиях высокого давления, во многом определяют физико-химические свойства глубинных слоев Земли и представляют большой интерес не только для геофизики, но и для фундаментальной физики сильно коррелированных электронных систем. В данной работе с помощью двух методик рамановской и синхротронной мессбауэровской Nuclear Forward Scattering (NFS) спектроскопии выполнены исследования железосодержащего магний-силикатного перовскита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ (10 % Fe) в области криогенных температур 35–300 К и при высоких давлениях до 48 ГПа, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями. По спектрам NFS установлено, что во всей области температур и давлений ионы железа находятся в немагнитном (пара- или диамагнитном) состоянии, и электронные свойства можно контролировать с помощью параметра квадрупольного расщепления Δ . При увеличении давления и понижении температуры обнаружен сильный рост параметра Δ от 2 мм/с до ~ 4 мм/с, что указывает на изменения электронного состояния ионов Fe^{2+} . Максимальное значение Δ наблюдалось при $P > 20$ ГПа, однако характер перехода по давлению сильно зависит от температуры. Обсуждаются возможные механизмы перехода.

DOI: 10.7868/S0370274X18110097

1. Введение. К структурному типу минерала перовскита (CaTiO_3) принадлежит множество соединений с общей формулой ABO_3 . В идеальной кристаллической структуре перовскита катионы В заселяют правильные кислородные октаэдры, которые соединены вершинами и образуют кубическую решетку с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, где катионы А окружены двенадцатью анионами, расположенными в вершинах кубооктаэдра. Замещение в А и В узлах катионов с различным ионным радиусом и валентностью может сильно модифицировать структуру перовскита с образованием слоистых и блочных структур. При высоких давлениях и температурах, характерных для нижней мантии Земли, структура перовскита (Pv) может переходить в структуру пост-перовскита (pPv), в которой деформированные BO_6 октаэдры могут образовать слоистые структуры.

Железосодержащие силикатные фазы перовскит и пост-перовскит считаются основными минералами нижней и самой нижней мантии Земли соответственно [1, 2]. Искаженная (от идеальной) структура перовскита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ является метастабильной при нормальных условиях. Наклон кислородных октаэдров приводит к ромбической структуре с пространственной группой $Pbnm$, которая сохраняется в твердых растворах $\text{MgSiO}_3\text{--FeSiO}_3$ во всем ряду замещений. Ионы Si^{4+} занимают симметричные октаэдрические В узлы, а ионы Mg^{2+} и Fe^{2+} занимают искаженные А узлы. При этом в А узлах 8 связей типа А–О становятся короче, а 4 связи – длиннее. Это приводит к координационному числу между 8 и 12 [3, 4]. При высоких давлениях и температурах в Pv и pPv структурах могут образоваться трехвалентные ионы железа по схеме $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Fe}^{3+}$. Примесные Fe^{3+} ионы могут занимать в основном В узлы.

Спиновое состояние ионов железа может очень сильно влиять на свойства этих минералов, и как

¹) e-mail: lyubutin@mail.ru

²) J.-F. Lin, P. Chow, Y. Xiao

следствие, на природу внутреннего строения Земли [5–10]. Большой интерес вызывают индуцированные высоким давлением электронные переходы в этих минералах, при которых радикально меняются их физические свойства такие, как электро- и теплопроводность, плотность, сжимаемость, скорость звука, вязкость [11, 12]. В частности, в ряде работ наблюдался переход ионов железа Fe^{2+} из высокоспинового HS (“*high-spin*”, $S = 2$) в низкоспиновое LS (“*low-spin*”, $S = 0$) состояние [12–16]. Однако хотя спиновые состояния ионов железа в температурных и барических условиях самой нижней мантии изучались достаточно широко [17–24], выводы о них противоречивы [22, 25, 26].

В работе [25] для изучения спинового и валентного состояния ионов железа в перовските и пост-перовските при высоких давлениях и температурах использовались *in-situ* экспериментальные методики синхротронной мессбауэровской спектроскопии NFS (*Nuclear Forward Scattering*), эмиссионной рентгеновской спектроскопии XES (*X-ray Emission Spectroscopy*) и синхротронной рентгеновской дифракции. Сами кристаллы перовскита и пост-перовскита были синтезированы из исходного энстатита (“*enstatite*” $Mg_2[Si_2O_6]$) [27] в камерах высокого давления непосредственно в температурных и барических условиях существования этих минералов в глубинах Земли. В мессбауэровских NFS спектрах обнаружено резкое увеличение квадрупольного расщепления Δ от величин порядка 2 мм/с в исходном энстатите до 4 мм/с в перовските и пост-перовските. На основе этого сделано заключение, что ион железа Fe^{2+} при таких давлениях находится преимущественно в состоянии с промежуточным спином ($S = 1$), как в фазе пост-перовскита, так и в фазе перовскита [22, 25]. Также предполагалось, что изменение радиационной теплопроводности и распределение ионов железа по кристаллографическим позициям управляется скорее фазовым структурным переходом из перовскита в пост-перовскит, а не электронным спиновым переходом в ионах Fe^{2+} . Однако теоретические расчеты указывают на малую вероятность появления промежуточного спина ($S = 1$) при таких давлениях [28–30].

Далее последовал целый цикл работ, где были получены огромные величины параметра квадрупольного расщепления ($\Delta \sim 3.5\text{--}4.4$ мм/с) на ионах Fe^{2+} (см. работу [26] и ссылки в ней). Но в [26], где тщательно исследовался перовскит при комнатной температуре в диапазоне давлений 0–120 ГПа, было сделано предположение о другом механизме возникно-

вания больших величин Δ . Этот механизм обусловлен сильной деформацией кислородного полиэдра вокруг ионов Fe^{2+} в А позиции перовскита, вызванной резким уменьшением объема кислородного октаэдра вокруг ионов Fe^{3+} в В позиции. В результате к градиенту электрического поля на ядре Fe^{2+} иона в А узлах, обусловленному сильной асимметрией электронной оболочки самого иона, добавился большой вклад от кристаллического поля, сильно искаженного кислородного полиэдра. Таким образом, на сегодняшний день нет окончательного мнения о спиновом и валентном состояниях железа в перовските в P – T условиях его существования в нижней мантии Земли.

Поскольку свойства любого кристалла при высоких давлениях и высоких температурах в большой степени определяются основным состоянием квантово-механической системы, реализуемой при низкой температуре, представляет большой интерес исследования подобных систем при низких, а именно криогенных температурах.

В данной работе представлены результаты исследований железосодержащего силикатного перовскита магния $(Mg, Fe)SiO_3$ (10 % Fe) методами рамановской и синхротронной мессбауэровской спектроскопии при высоких давлениях (до 48 ГПа) и низких температурах (в диапазоне от 35 до 298 К) в камерах с алмазными наковальнями.

2. Методика эксперимента. Железосиликатный перовскит магния $(Mg, Fe)SiO_3$ является самым распространенным минералом в нижней мантии Земли (70 %), и присутствует на глубинах ниже ~ 670 км (где давление около 24 ГПа) вплоть до D'' слоя [2]. При нормальных условиях он метастабилен, и его кристаллическая структура относится к пространственной группе $Pnma$ [31]. Для наших исследований образец перовскита $(Mg, Fe)SiO_3$ (10 % Fe) с обогащением по изотопу железа $Fe\text{-}57$ до 90 %, был получен в результате сложного процесса в несколько этапов через промежуточную фазу энстатита [27, 32]. Подробно процедура синтеза описана в работе [26]. На последнем этапе синтеза перовскит был получен в аппарате давления большого объема при давлении 24 ГПа путем отжига энстатита при температуре 1400 °С в течении одного часа [26]. Тщательная аттестация образца после синтеза выявила небольшую примесь стишовита (SiO_2 с октаэдрической координацией кремния), которая, однако не содержала существенного количества железа и не может повлиять на результаты мессбауэровских измерений.

По данным электронной микроскопии установлено, что образец имеет состав $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})SiO_3$, и

структуру перовскита $Pnma$ с параметрами решетки $a = 4.7981(2)$, $b = 4.9447(2)$ и $c = 6.9231(3)$ Å [26]. Для экспериментов при высоких давлениях из образца были изготовлены две кристаллические пластины толщиной 12 и 15 мкм и размером в поперечнике около 100 мкм (см. рис. 1).

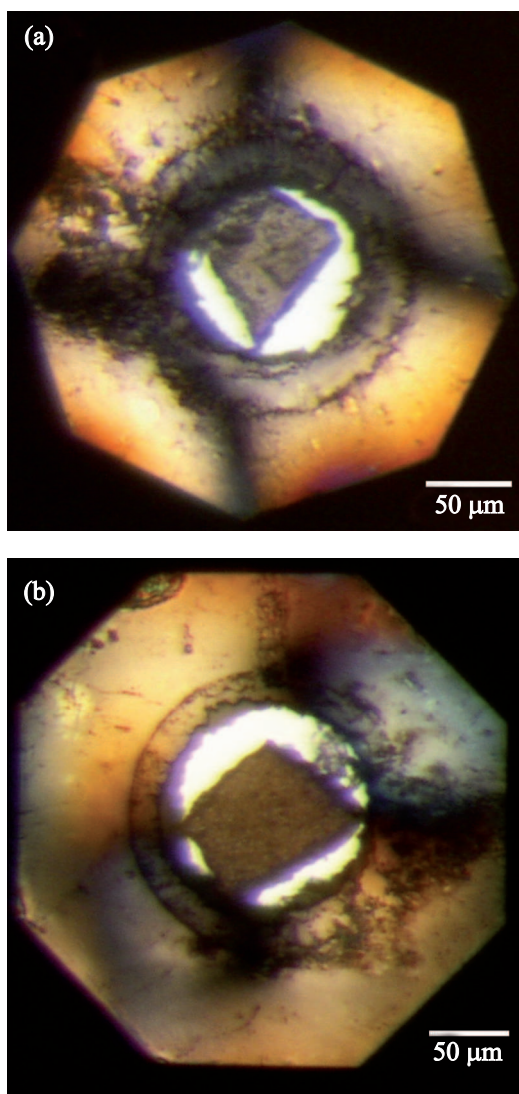


Рис. 1. (Цветной онлайн) Образцы кристаллов перовскита $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})SiO_3$ в NFS эксперименте. (а) – Толщина образца ~ 12 мкм в камере с размером площадки 260 мкм, давление ~ 12 ГПа. (б) – Толщина образца 15 мкм в камере с размером площадки 300 мкм, давление ~ 1.5 ГПа. Среда, передающая давление, – неон

Исследования при высоких давлениях проводились в двух камерах с алмазными наковальнями (DAC – “diamond anvil cell”) [33]. Использовались наковальни с плоскими рабочими площадками диаметром 260 мкм в первой камере и 300 мкм – во второй камере. Образец помещался в рабочий объем каме-

ры, высверленный лазером в прокладке (гаскете) из рения. Исходный диаметр отверстия в гаскете, куда помещались образцы, около 190 мкм. Затем рабочий объем камеры заполнялся неоном (среда, передающая давление), сжатый до давления ~ 2 кбар. В дальнейшем при повышении давления примерно до 6 ГПа диаметр отверстия в гаскете быстро уменьшался почти в два раза до величины порядка 100 мкм и после этого практически не менялся до окончания эксперимента (при последующем увеличении и снижении давления). На рисунке 1 показаны фотографии сборки эксперимента в обеих камерах. Видно, что образцы на просвет имеют примерно одинаковый серый цвет (при давлении 12 и 1.5 ГПа). Величина давления измерялась по сдвигу линии люминесценции рубина. Для этого, кроме образца, в камеру помещалось несколько кусочков рубина размером около 1 мкм, которые располагались на различных расстояниях от центра, чтобы иметь возможность оценить градиент давления. Установлено, что разброс давления даже при максимальном сжатии не превышает 0.2 ГПа, что свидетельствует об очень высокой степени гидростатичности применяемой среды. При изменении давления камеры с образцами выдерживали определенное время для завершения процессов релаксации перед началом измерений NFS и рамановских спектров.

Синхротронные мессбауэровские NFS спектры от ядер ^{57}Fe снимались на оборудовании станции 16-ID-D на синхротроне APS (Advanced Photon Source, Аргонн, США), работающем в 24-банчевом режиме. Использовался гелиевый криостат, в котором камеры высокого давления охлаждались до температур 35–40 К. Характерная скорость накопления NFS спектров составляла порядка 50 квантов/с, что позволяет снимать качественные NFS спектры в течение 40–60 мин. Давление в камере менялось снаружи криостата при комнатной температуре. Затем камера помещалась в криостат и охлаждалась до 35–40 К. После этого на отогреве проводилось несколько измерений при разных температурах. В конце температурного цикла давление в камере дополнительно контролировалось при комнатной температуре. Стабильность давления при температурном цикле неоднократно проверялась и составляет величину не хуже 1–2 ГПа. Полученные NFS спектры обрабатывались с помощью программы MOTIF, разработанной Ю. Швыдько [34].

Рамановские спектры снимались при комнатной температуре на высокочувствительной рамановской установке с высоким пространственным разрешением, предназначенной для исследований при высоких

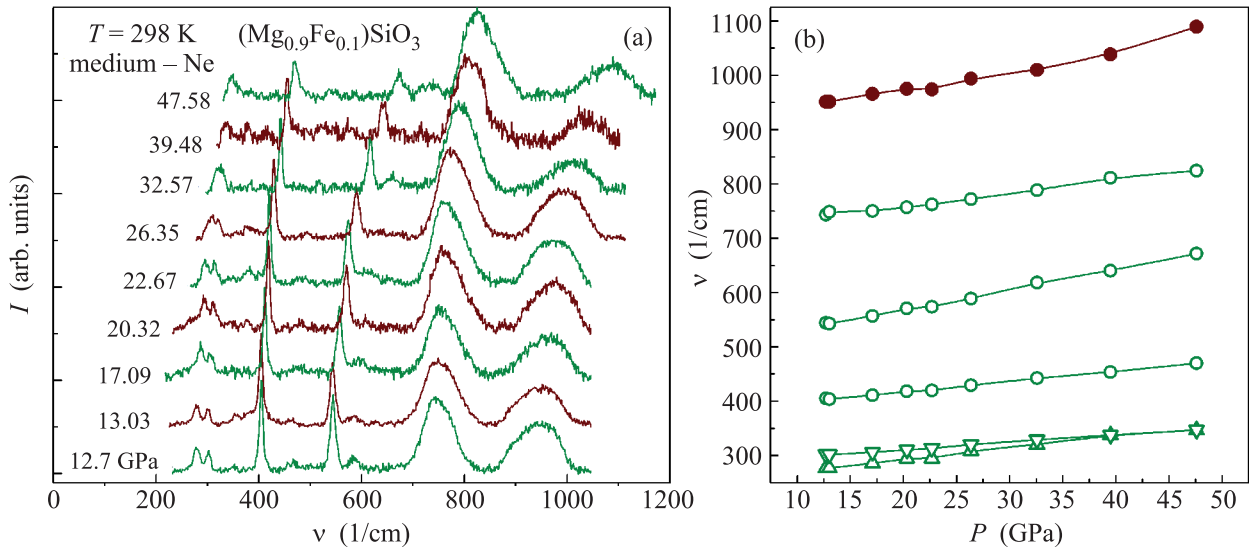


Рис. 2. (Цветной онлайн) Эволюция рамановских спектров кристалла перовскита $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$ с ростом давления в гидростатических условиях при комнатной температуре (а) и барическая зависимость колебательных мод (б). Среда, передающая давление, – неон. Отсутствие кардинальных изменений в структуре спектра указывает на сохранение кристаллической структуры в этой области давлений

давлениях в алмазных наковальнях. Для измерения использовался детектор с CCD матрицей, охлаждаемой жидким азотом. Характерное время накопления рамановского спектра составляло 1–2 мин.

3. Результаты экспериментов. На рисунке 2 приведена эволюция рамановских спектров и колебательных мод кристалла $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$ в зависимости от давления при комнатной температуре. С ростом давления все пики постепенно смещаются в область более высоких частот, что согласуется с увеличением жесткости кристалла под давлением. Пик на частоте около 278 cm^{-1} $A_g(5)$ соответствует колебанию кислородных октаэдров около направлений $[101]$ в структуре перовскита [3]. Рост этой частоты с повышением давления связан с поворотом кислородных октаэдров вокруг их осей третьего порядка [35]. До максимального давления в эксперименте (48 ГПа) никаких кардинальных изменений в структуре спектра не наблюдается, что указывает на отсутствие структурных фазовых переходов в этой области давлений. Таким образом, можно заключить, что во всем диапазоне давлений сохраняется исходная кристаллическая структура перовскита $Pnma$.

Эволюция характерных месбауэровских спектров NFS в диапазоне давлений 0–48 ГПа и температур 35–298 К в кристалле $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$ показана на рис. 3. Значения давлений и температур были подобраны таким образом, чтобы была возможность проследить изменения спектров с температу-

рой при фиксированном давлении, а также вариации спектров с изменением давления при фиксированной температуре. Точность стабилизации температур в этом эксперименте составляла $\pm 3 \text{ K}$. Максимальный разброс величин температурных точек при разных давлениях составлял $\pm 10 \text{ K}$. Более точные значения температуры и давления приведены у каждого спектра на рис. 3. Сравнивая эволюцию формы спектров с изменением температуры (снизу–вверх) и изменением давления (слева–направо), можно наблюдать, при каких критических T – P параметрах происходит кардинальное изменение формы спектра.

В спектрах NFS наблюдаются низкочастотные квантовые биения, характерные для немагнитного состояния кристалла, тогда как высокочастотные квантовые биения магнитной природы отсутствуют. Это указывает, что ионы железа в этом кристалле остаются немагнитными при всех температурах и давлениях, использованных в данном эксперименте. Низкочастотные квантовые биения возникают из-за электрического квадрупольного взаимодействия ядер ^{57}Fe с градиентом электрического поля (EFG) на локальных узлах железа. Из формы NFS спектров (из периода квантовых осцилляций) можно рассчитать параметр Δ квадрупольного расщепления ядерных уровней возбужденного состояния ядер железа (ядерный спин $I = \pm 3/2$).

Установлено, что при комнатной температуре с ростом давления до $P = 21 \text{ ГПа}$, значения параметра

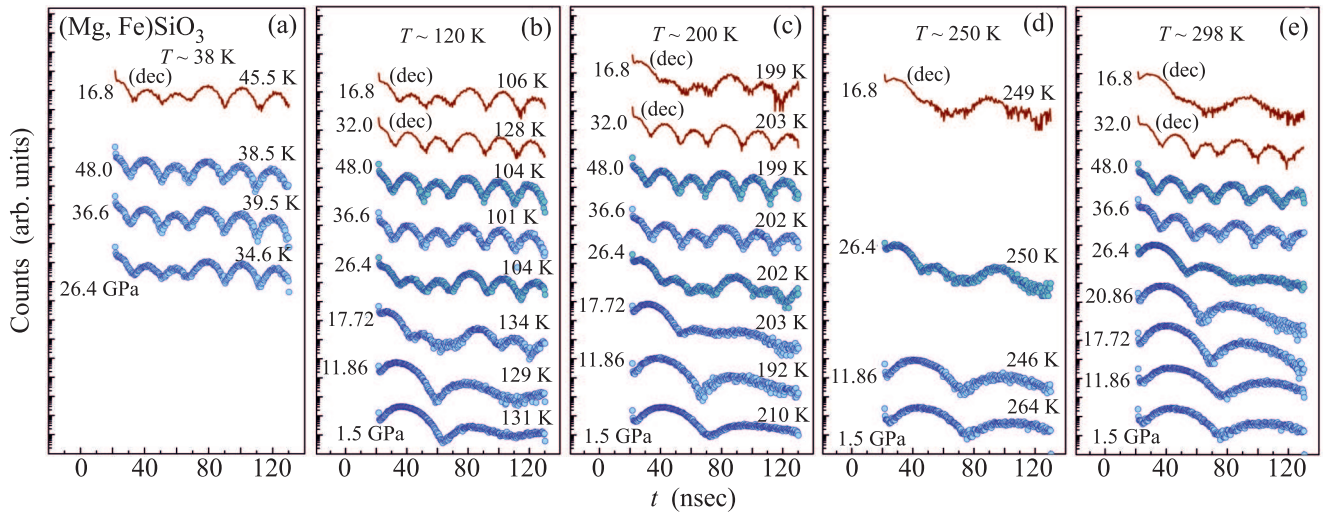


Рис. 3. (Цветной онлайн) Эволюция NFS спектров кристалла перовскита $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})SiO_3$ в гидростатических условиях при различных давлениях и температурах. Среда, передающая давление, – неон. Синими точками показаны спектры в режиме увеличения давления, а коричневыми линиями – при уменьшении давления (dec – decompression)

Δ остаются постоянными на уровне около 1.8 мм/с. Затем наблюдается значительное увеличение параметра Δ , который достигает максимального значения ~ 4 мм/с при $P = 48$ ГПа (рис. 3е и 4а).

Похожий эффект наблюдается при понижении температуры, когда давление фиксировано при ~ 26 ГПа (рис. 3, 4б). По-видимому, рост давления и понижение температуры аналогичным образом влияют на электронные свойства железа в образце.

При комнатной температуре рост параметра Δ до максимального значения ~ 4 мм/с происходит в диапазоне давлений 26–36 ГПа (рис. 4а). Это может указывать на электронный или/и структурный переход в этой области давлений. Поскольку рамановские спектры не обнаруживают структурного перехода вплоть до 48 ГПа, то следует заключить, что этот эффект связан с изменением электронного состояния ионов железа. Однако, как видно из рис. 4а, при температуре 115 К переход к электронному состоянию с максимальным значением параметра $\Delta > 4$ мм/с полностью завершается уже при давлении 26 ГПа, и почти не меняется с дальнейшим повышением давления. Можно заключить, что при 115 К электронный переход происходит в области давлений между 12 и 26 ГПа (рис. 4а). Более того, как видно из рис. 4б, при давлении 48 ГПа значение параметра Δ вообще не зависит от температуры, и остается на уровне 4.0–4.2 мм/с. В режиме снижения давления наблюдался существенный гистерезис (по давлению и по температуре) при возвращении параметра Δ к значению ~ 2 мм/с, характерному для нормальных условий (см. рис. 3).

4. Анализ и обсуждение результатов. По результатам анализа синхротронных мессбаэровских NFS спектров построена фазовая диаграмма перовскита $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})SiO_3$ при высоких давлениях в пределах 1.5–48 ГПа и температурах в диапазоне от 35 до 300 К (рис. 5б). В условиях гидростатического сжатия обнаружена переходная область, в которой квадрупольное расщепление Δ на ионе Fe^{2+} кардинально возрастает до больших величин 4.0–4.4 мм/с. При различных температурах и давлениях имеется 5 характерных форм NFS спектров, соответствующих различным значениям параметра Δ (см. рис. 5а). Все спектры хорошо аппроксимируются моделями 3-х или 4-х дублетов с различным значением Δ . На рисунке 5а тип спектра *I* соответствует минимальной величине $\Delta \sim 2$ мм/с (обозначен L – “low”). Тип *II* относится к началу переходной области, где Δ начинает заметно расти. Тип *III* соответствует середине переходной области со средней величиной $\Delta \sim 3$ мм/с (M – “medium”). Тип *IV* характерен для края переходной области, где вклад от дублета $\Delta \sim 4$ мм/с становится ощутимым. И наконец, тип *V* соответствует области высокого давления с большим значением $\Delta \sim 4.0 \div 4.4$ мм/с (H – “high”).

Само изменение параметра Δ на ядре иона Fe^{2+} и наличие переходной области в гидростатическом эксперименте может быть объяснено появлением промежуточного состояния спина IS ($S = 1$) при спиновом кроссовере в процессе перехода иона Fe^{2+} из высокоспинового состояния HS ($S = 2$) в состояние с низким спином LS ($S = 1/2$) [22, 25]. Однако, теоретические расчеты и наблюдения в других железосодержащих

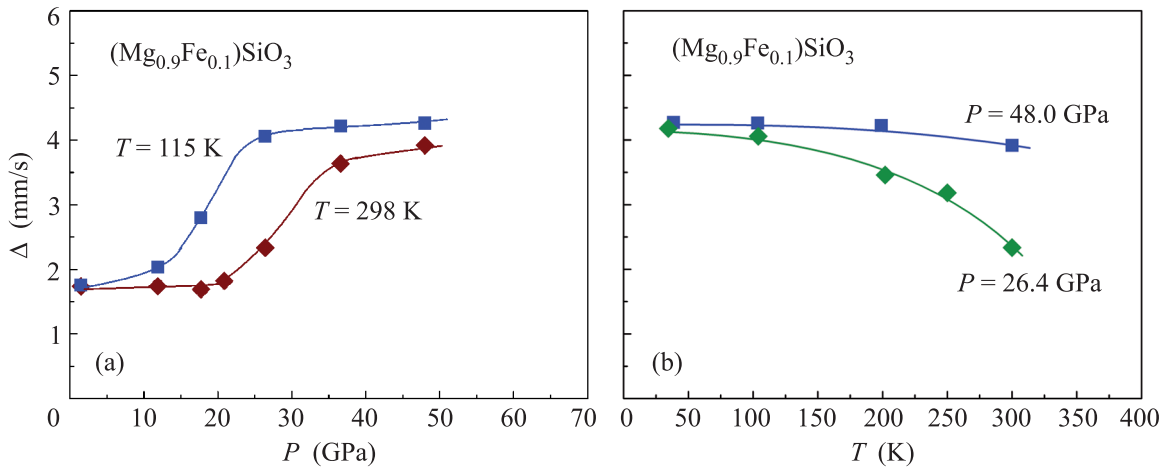


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Барическая зависимость параметра квадрупольного расщепления Δ при $T = 115$ К и 298 К. (б) – Температурная зависимость параметра Δ при $P = 26.4$ и 48 ГПа. Для аппроксимации NFS спектров использовалась модель с 3-мя дублетами. На рисунке приведены значения для дублета с максимальным значением Δ

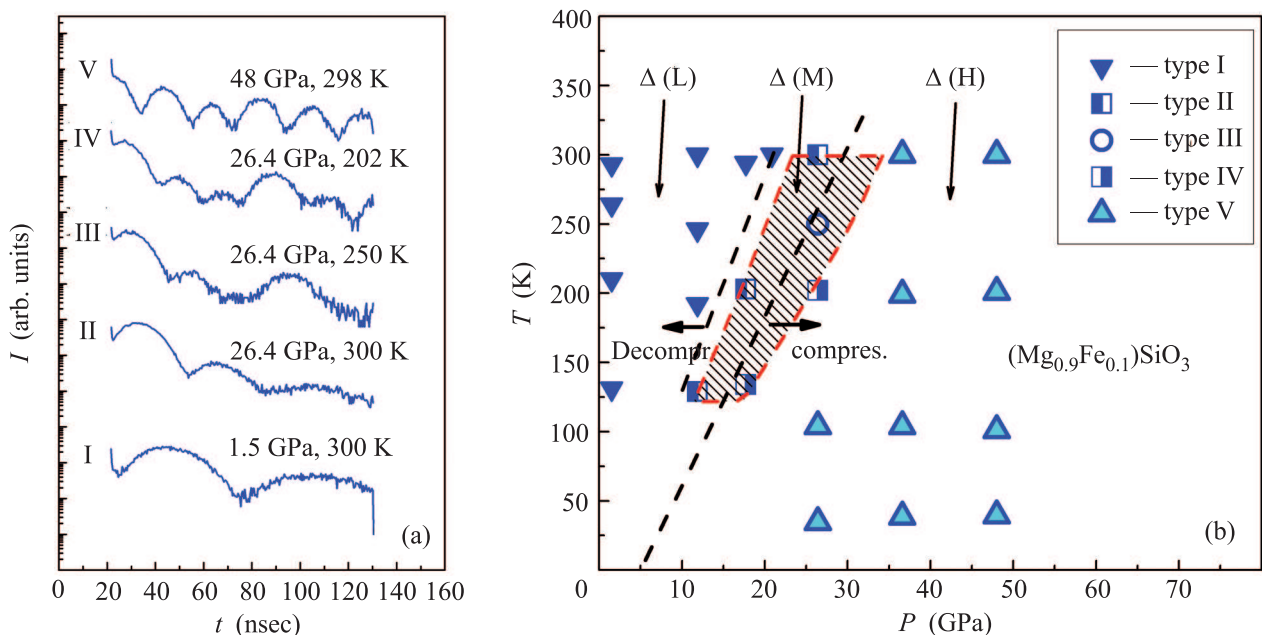


Рис. 5. (Цветной онлайн) (а) – Типичные формы NFS спектров, характерные для разных значений давления и температур в перовските $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$. (б) – Фазовая диаграмма кристалла перовскита в гидростатических условиях в P – T области 34–300 К и 1.5–48 ГПа. Различные формы символов соответствуют различным значениям параметра Δ . Среда, передающая давление, – неон. Черная штриховая линия разделяет области стабильности фаз с низким (L) и высоким (H) значением параметра Δ . Заштрихованная площадь соответствует переходной области сосуществования (L) и (H) фаз. Горизонтальной стрелкой показан эффект гистерезиса при понижении давления

минералах коры Земли говорят о том, что появление IS состояния маловероятно [28–30]. Также следует отметить, что в многочисленных экспериментах со сложными оксидами, содержащими ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , электронные переходы типа спиновый HS \rightarrow LS кроссовер, как правило, происходят при давлениях порядка 40–60 ГПа [36–44], но никогда не наблюдается переход в состояние IS с промежуточным спином.

Как предложено в работе [26], другое объяснение сильного изменения параметра Δ и наличие переходной области может быть связано со спиновым кроссовером в ионах трехвалентного железа Fe^{3+} (HS ($S = 5/2$) \rightarrow LS ($S = 1/2$)). Ионы Fe^{3+} могут присутствовать как примесь в структуре перовскита и занимать октаэдрическую позицию В. При спиновом кроссовере HS \rightarrow LS уменьшается ионный ради-

ус иона Fe^{3+} и значительно уменьшается длина связи $Fe-O$ в этом октаэдре [30]. Это, в свою очередь, приводит к сильному искажению кислородного полиэдра А в окружении Fe^{2+} иона. В результате сильно возрастает вклад в градиент электрического поля (ГЭП) на ядре иона железа в А узлах, обусловленный сильно асимметричным кристаллическим полем кислородных лигандов [26, 28–30]. Следует отметить, что при этом кристаллическая структура не меняется и остается перовскитной [26].

В нашем NFS эксперименте наблюдается гистерезис при обратном переходе (см. рис. 3, 5b), что говорит о больших временах релаксации электронных состояний при этом переходе.

Можно предложить еще одно объяснение большого значения параметра $\Delta \sim 4$ мм/с. Как показано на рис. 6, под воздействием давления ион Fe^{2+} в А узлах может быть смещен внутри додекаэдра в область больших величин градиента электрического поля (ГЭП). Этот эффект может быть результатом искажения кристаллической решетки под давлением. В этом случае не требуется привлечение эффекта спинового кроссовера в ионах Fe^{3+} в В узле для объяснения большой величины параметра Δ . Тем более что в наших многочисленных работах [36] никогда не наблюдался спиновый кроссовер на ионах Fe^{3+} в кислородных октаэдрах при давлениях порядка 20 ГПа. Как правило, он происходит при более высоких давлениях около 45–55 ГПа.

Более вероятно, что этот эффект связан с переходом структуры перовскита из метастабильного в действительно стабильное состояние. При этом переходе, смещение иона Fe^{2+} из области с меньшим значением ГЭП в область с большим ГЭП и обратно связано с пересечением переходной P – T области, разделяющей метастабильное и действительно стабильное состояние структуры перовскита. В этом случае, фазовая P – T диаграмма, представленная на рис. 5b, фактически определяет области существования метастабильного и стабильного состояний этого кристалла.

Этот результат требует дальнейшего изучения и понимания, поскольку основное состояние мантийных минералов Земли, экспериментально исследуемое при низких температурах, оказывает существенное влияние на свойства этих минералов при высоких давлениях и температурах, характерных для внутренних слоев Земли.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ #16-12-10464. При подготовке зарядки образцов для эксперимента использовалось оборудование ЦКП “Ускорительный центр нейтронных исследо-

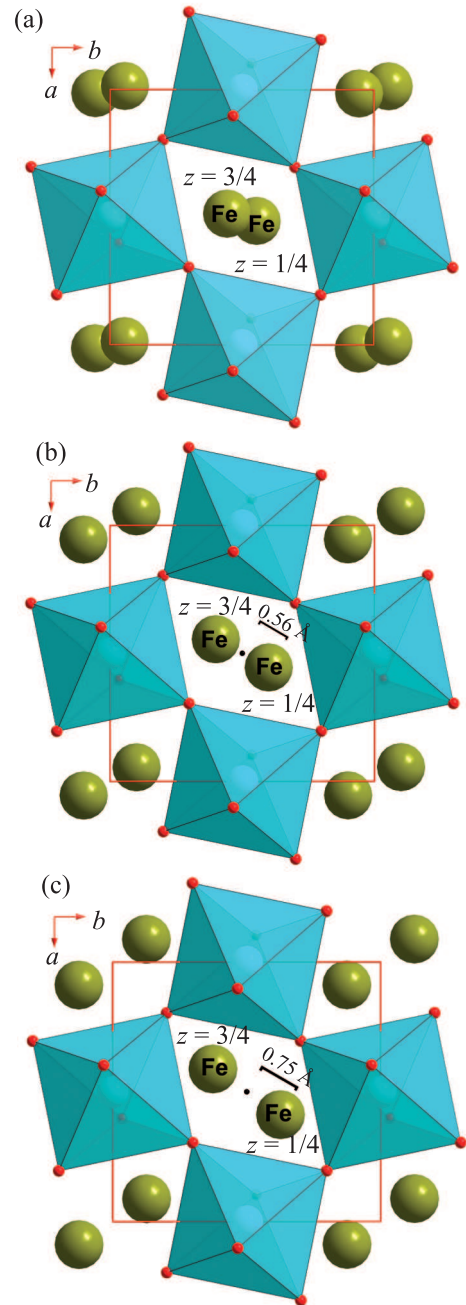


Рис. 6. (Цветной онлайн) Вероятные положения иона Fe^{2+} в А узле структуры перовскита, соответствующие различным величинам квадрупольного расщепления: $\Delta \sim 0$ (a); $\Delta \sim 2$ мм/с (b), $\Delta \sim 4$ мм/с (c)

ваний структуры вещества и ядерной медицины” Института ядерных исследований РАН. Работа также частично поддерживалась грантом РФФИ #17-02-00766 и Федеральным агентством научных организаций (соглашение #007-ГЗ/Ч3363/26).

1. M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, and Y. Ohishi, *Science* **304**, 855 (2004).
2. Д. У. Пуцаровский, Ю. М. Пуцаровский, Соросовский образовательный журнал **11**, 111 (1998).
3. H. Horiuchi, E. Ito, and D. J. Weidner, *American Mineralogist* **72**, 357360 (1987).
4. R. J. Kirkpatrick, D. Howell, B. L. Phillips, X. D. Cong, E. Ito, and A. Navrotsky, *American Mineralogist* **76**, 673 (1991).
5. A. R. Oganov and S. Ono, *Nature* **430**, 445 (2004).
6. R. D. van der Hilst, M. V. de Hoop, P. Wang, S.-H. Shim, P. Ma, and L. Tenorio, *Science* **315**, 1813 (2007).
7. T. Lay, J. Hearn, E. J. Garnero, and M. S. Thorne, *Science* **314**, 1272 (2006).
8. J. B. Naliboff and L. H. Kellogg, *Geophys. Res. Lett.* **33**, L12S09 (2006).
9. W. L. Mao, G. Shen, V. B. Prakapenka, Y. Meng, A. J. Campbell, D. L. Heinz, J. Shu, R. J. Hemley, and H.-K. Mao, *PNAS* **101**, 15867 (2004).
10. S. Merkel, A. Kubo, L. Miyagi, S. Speziale, T. S. Duffy, H. K. Mao, and H. R. Wenk, *Science* **311**, 644 (2006).
11. J. F. Lin, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen, M. Hu, P. Chow, J. Kung, H. Liu, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *Nature* **436**, 377 (2005).
12. J.-F. Lin, A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen, W. Sturhahn, P. C. M. Y. Hu, and C.-S. Yoo, *Phys. Rev. B* **71**, 113107 (2006).
13. I. Y. Kantor, L. S. Dubrovinsky, and C. A. McCommon, *Phys. Rev. B* **73**, 100101 (2006).
14. A. G. Gavriliuk, J. F. Lin, I. S. Lyubutin, and V. V. Struzhkin, *JETP Lett.* **84**, 161 (2006).
15. J. F. Lin, V. V. Struzhkin, A. G. Gavriliuk, and I. S. Lyubutin, *Phys. Rev. B* **75**, 177102 (2007).
16. J.-F. Lin, A. G. Gavriliuk, W. Sturhahn, S. D. Jacobsen, J. Zhao, M. Lerche, and M. Hu, *American Mineralogist* **94**, 594 (2009).
17. J. F. Lin, S. D. Jacobsen, and R. M. Wentzcovitch, *Eos Trans. Am. Geophys. Union* **88**, 13 (2007).
18. A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, and S. D. Jacobsen, *Science* **312**, 1205 (2006).
19. S. Stackhouse, J. Brodholt, D. P. Dobson, and G. D. Price, *Geophys. Res. Lett.* **33**, L12S03 (2006).
20. A. Bengtson, K. Persson, and D. Morgan, *Earth Planet. Sci. Lett.* **265**, 535 (2008).
21. J.-F. Lin, G. Vankó, S. D. Jacobsen, V. Iota, V. V. Struzhkin, V. B. Prakapenka, A. Kuznetsov, and C.-S. Yoo, *Science* **317**, 1740 (2007).
22. C. McCammon, I. Kantor, O. Narygina, J. Rouquette, U. Ponkratz, I. Sergueev, M. Mezouar, V. Prakapenka, and L. Dubrovinsky, *Nature Geosci.* **1**, 684 (2008).
23. S. Stackhouse, J. P. Brodholt, and G. D. Price, *Earth Planet. Sci. Lett.* **253**, 282 (2007).
24. J. Lin, V. V. Struzhkin, H. K. Mao, J. Shu, R. Hemley, Y. Fei, B. Mysen, P. Dera, V. Prakapenka, and G. Shen, *PNAS* **101**, 14027 (2004).
25. J. F. Lin, H. Watson, G. Vankó, E. E. Alp, V. B. Prakapenka, P. Dera, V. V. Struzhkin, A. Kubo, J. Zhao, C. McCammon, and W. J. Evans, *Nature Geosci.* **1**, 688 (2008).
26. J.-F. Lin, E. E. Alp, Z. Mao, T. Inoue, C. McCammon, Y. Xiao, P. Chow, and J. Zhao, *American Mineralogist* **97**, 592 (2012).
27. B. E. Warren and D. I. Modell, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **75**, 1 (1930).
28. A. Bengtson, J. Li, and D. Morgan, *Geophys. Res. Lett.* **36**, L15301 (2009).
29. H. Hsu, K. Umemoto, P. Blaha, and R. M. Wentzcovitch, *Earth Planet. Sci. Lett.* **294**, 19 (2010).
30. H. Hsu, P. Blaha, M. Cococcioni, and R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 118501 (2011).
31. H. Horiuchi, E. Ito, and D. J. Weidner, *American Mineralogist* **72**, 357 (1987).
32. Y. Ohashi, *Physics and Chemistry of Minerals (Germany)* **10**, 217 (1984).
33. A. G. Gavriliuk, A. A. Mironovich, and V. V. Struzhkin, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 043906 (2009).
34. Y. V. Shvyd'ko, *Phys. Rev. B* **59**, 9132 (1999).
35. O. Chaix-Pluchery and J. Kreisel, *Phase Transitions* **84**, 542 (2011).
36. I. S. Lyubutin and A. G. Gavriliuk, *Physics-USpekhi* **52**(10), 989 (2009).
37. I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, A. G. Gavriliuk, and V. V. Struzhkin, *Phys. Rev. B* **79**, 085125 (2009).
38. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, M. Y. Hu, and H. K. Mao, *JETP Lett.* **82**(4), 243 (2005).
39. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin, V. A. Sarkissian, and S. G. Ovchinnikov, *JETP Lett.* **100**, 688 (2005).
40. I. S. Lyubutin, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, and R. A. Sadykov, *JETP Lett.* **82**, 702 (2005).
41. I. S. Lyubutin, A. G. Gavriliuk, K. V. Frolov, J.-F. Lin, and I. A. Trojan, *JETP Lett.* **90**, 617 (2009).
42. I. S. Lyubutin, J. F. Lin, A. G. Gavriliuk, A. A. Mironovich, A. G. Ivanova, A. L. Vasilyev, and V. V. Roddatis, *American Mineralogist* **98**, (2013).
43. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, M. Y. Hu, and P. Chow, *Phys. Rev. B* **77**, 155112 (2008).
44. I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. A. Mironovich, A. G. Gavriliuk, P. G. Naumov, J. F. Lin, S. G. Ovchinnikov, S. Sinogeikin, P. Chow, Y. Xiao, and R. J. Hemley, *PNAS* **110**, 7142 (2013).