

Спиновый HS-LS переход в магнезиовюстите ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) при высоких давлениях в гидростатических условиях

И. С. Любутин^{1)*}, А. Г. Гаврилюк^{+∇}, К. В. Фролов⁺, J. F. Lin[□], И. А. Троян⁺

⁺ Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

^{*} Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

[∇] Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская область, Россия

[□] Department of Geological Sciences, University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712-0254, USA

Поступила в редакцию 1 октября 2009 г.

Методом трансмиссионной и синхротронной мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре изучены спиновые состояния ионов Fe^{2+} в кристаллах магнезиовюстита ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) при высоких гидростатических давлениях до 90 ГПа, создаваемых в камере с алмазными наковальнями с использованием гелия в качестве среды, передающей давление. В области давлений 55–70 ГПа обнаружен электронный переход ионов Fe^{2+} из высокоспинового в низкоспиновое состояние (HS-LS спиновый кроссовер). Показано, что истинный HS-LS переход происходит в узком интервале давлений, а физическая причина растянутости электронного перехода на ~ 15 ГПа связана с эффектами ближайшего окружения и с термическими флуктуациями между HS и LS состояниями и при конечных температурах. Установлено, что самое низкое значение давления, при котором может происходить электронный HS-LS переход в системе ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$) равно (50–55) ГПа.

PACS: 74.62.Fj, 75.50.-y, 78.70.En, 81.40.Rs

1. Введение. Магнезиовюстит (Mg,Fe)O имеет гранецентрированную кубическую структуру каменной соли и является одним из основных минералов в составе нижней мантии Земли [1–3]. Поэтому изучение его свойств при воздействии высоких давлений и температур имеет не только большое значение с точки зрения фундаментальной физики сильно коррелированных электронных систем, но и чрезвычайно важно для геофизики.

Большой интерес вызывают индуцированные высоким давлением электронные переходы в (Mg,Fe)O, при которых радикально меняются физические свойства кристалла, такие, как электро- и теплопроводность, плотность, сжимаемость, скорость звука, вязкость [4, 5]. 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 [5–9]. Этот эффект исследовался тремя методиками, которые позволяют получить информацию об электронном состоянии кристалла, находящегося в камере высокого давления с алмазными наковальнями. Кроме традиционной трансмиссионной мессбауэровской спектроскопии, основанной на поглощении прошедшего через образец γ -излучения,

применялся метод ядерного резонансного рассеяния вперед синхротронного излучения (nuclear forward scattering – NFS или синхротронная мессбауэровская спектроскопия ядер Fe-57), а также использующий синхротронное излучение метод рентгеновской эмиссионной Fe-K_β спектроскопии высокого разрешения (High resolution X-ray Emission Spectroscopy — XES).

Ввиду большой сложности экспериментов при высоких и сверхвысоких давлениях, проводимых на образцах микронного размера в камерах с алмазными наковальнями, возникают трудности с интерпретацией результатов эксперимента. В частности, идут споры о характере электронного перехода в ионах железа. Например, в работе [10] утверждается, что HS-LS переход ионов Fe^{2+} в кристалле ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) происходит в широком интервале давлений в области $\sim (50\text{--}100)$ ГПа, тогда как в [7] установлено, что протяженность перехода по давлению существенно уже (62 ± 6 ГПа). Было показано [7], что в разных методиках характер наблюдаемого электронного перехода может сильно зависеть от эффективной толщины кристалла и степени негидростатичности условий эксперимента. Поэтому вопрос об истинном характере электронного перехода остается неясным.

В настоящей работе представлены результаты исследований трансмиссионных и синхротронных месс-

¹⁾ e-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

бауэровских спектров от ядер ^{57}Fe в кристалле магнезиовюстита ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) при воздействии на кристалл высоких гидростатических давлений до 90 ГПа, создаваемых в камере с алмазными наковальнями с использованием гелия в качестве среды, передающей давление.

2. Методика эксперимента. Поликристаллические образцы магнезиовюстита составов ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) и ($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}$) были синтезированы по керамической технологии и содержали атомы железа, обогащенные изотопом ^{57}Fe до 96% [5].

Для измерений при высоких давлениях до 90 ГПа использовалась камера с алмазными наковальнями. Диаметр рабочей площадки алмазных наковален составлял около 300 мкм. Порошок образца предварительно обдавливался между алмазными наковальнями в камере, в результате получалась пластина толщиной около 3 мкм, а ее размер в плоскости составлял около 70×70 мкм. Такой образец помещался в отверстие рениевой гаскеты диаметром около 80 мкм. Для измерения давления по рубиновой шкале в рабочее отверстие алмазной камеры помещались кусочки рубина размером около 5 мкм, которые располагались в различных участках рабочего объема, чтобы иметь возможность оценить возможные градиенты давления на образце. Для обеспечения гидростатических условий эксперимента рабочий объем камеры заполнялся гелием в качестве среды, передающей давление. Контрольные измерения давления в центре и на периферии рабочего объема камеры показали, что градиент давления на образце не превышает 0.2 ГПа при максимальном давлении в эксперименте 90 ГПа.

Мессбауэровские спектры поглощения от ядер ^{57}Fe в образце регистрировались при комнатной температуре на стандартном спектрометре MS1100Em, работающем в режиме постоянных ускорений. Источник гамма-квантов $^{57}\text{Co}(\text{Rd})$ находился при комнатной температуре. Изомерные сдвиги измерялись относительно калибровочного образца $\alpha\text{-Fe}$ (фольга толщиной 18 мкм, отожженная в водороде) при комнатной температуре. Компьютерная обработка спектров проводилась с использованием программы Univem MS.

Синхротронные мессбауэровские NFS спектры были сняты при комнатной температуре на синхротронном источнике в Аргоннской национальной лаборатории (США) на линиях 16-IDB и 3-IDB в условиях, близких к гидростатике. Более подробно техника измерений описана в [5, 7].

3. Результаты эксперимента и их обсуждение. 3.1. Мессбауэровские спектры магнезиовюстита при нормальном давлении. При комнатной

температуре и нормальном давлении ионы железа Fe^{2+} в кристалле ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) находятся в парамагнитном состоянии, и мессбауэровский спектр поглощения представлен интенсивным квадрупольным дублетом (рис.1), обусловленным расщеплением воз-

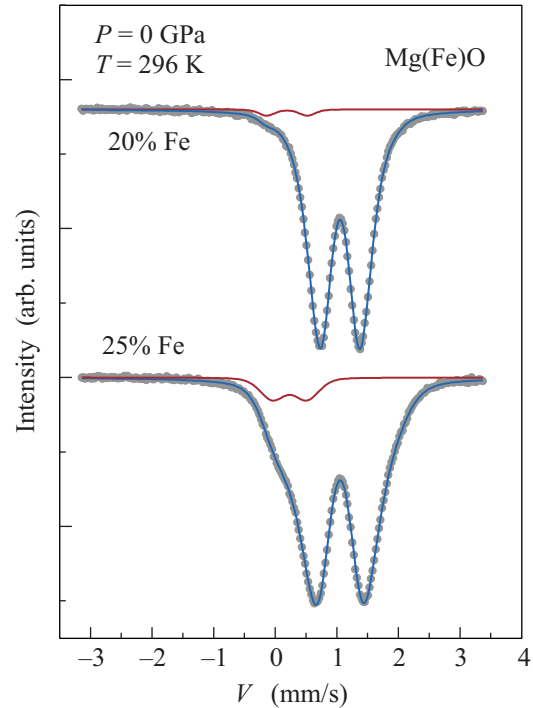


Рис.1. (Color online) Мессбауэровские спектры поглощения от ядер ^{57}Fe в кристаллах ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) и ($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}$), снятые при комнатной температуре и нормальном давлении (символы). Сплошными линиями показаны расчетные спектры для ионов Fe^{2+} (синий дублет) и ионов Fe^{3+} (вишневый дублет)

бужденного уровня ядер ^{57}Fe (спин $I = \pm 3/2$) неоднородным кристаллическим полем. Кроме центрального дублета, наблюдается слабоинтенсивная компонента в левом крыле спектра (см. рис.1), и ее параметры – изомерный химический сдвиг IS и квадрупольное расщепление QS – характерны для трехвалентных ионов железа Fe^{3+} .

Появление ионов Fe^{3+} типично для нестехиометричных вюстита FeO [11] и твердых растворов MgO-FeO [12, 13] как в природных минералах, так и в синтетических образцах. Для сравнения на рис.1 показан также спектр магнезиовюстита состава ($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}$), в котором также фиксируется наличие компоненты от ионов Fe^{3+} . Содержание ионов Fe^{3+} в ($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}$) оценено равным $\approx 2\%$ от общего количества железа в образце, а для ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) оно равно $\approx 7\%$. Трехвалентные ионы железа могут локализоваться как в междоузлиях, так и в основной решетке MgO на месте ионов магния, образуя ди-

меры с катионной вакансией (\square), необходимой для сохранения электронейтральности молекулы [12]:

$$(\text{Fe}^{3+} - \square - \text{Fe}^{3+}) = 3\text{Fe}^{2+}.$$

Основной центральный дублет от ионов Fe^{2+} сильно уширен, и, очевидно, состоит из нескольких компонент, линии которых перекрываются.

Следует отметить, что строго стехиометрические FeO и MgO имеют чисто кубическую кристаллическую структуру, и поэтому мессбауэровские спектры от ионов Fe^{2+} как в FeO [11], так и в MgO, слаболегированном железом [13], имеют синглетную линию, нерасщепленную квадрупольным взаимодействием. Это объясняется тем, что основное состояние иона Fe^{2+} (терм ${}^5T_{2g}$) в идеальной кубической решетке вырождено из-за отсутствия градиентов кристаллического поля. В твердых растворах MgO-FeO возникают локальные искажения кислородных октаэдров, занимаемых ионами железа и магния, из-за различия ионных радиусов и электронной структуры этих ионов. Локальная симметрия кристаллического поля нарушается, и мессбауэровский спектр приобретает форму квадрупольного дублета из-за появления градиентов электрического поля на ядре ${}^{57}\text{Fe}$.

3.2. Эффекты локального окружения. При частичном замещении магния железом в магнезиовюстите (Mg_{1-x}Fe_x)O для ионов Fe^{2+} возникают неэквивалентные позиции из-за наличия различного числа ионов Mg и Fe в ближайшем катионном окружении железа. Это вызывает уширение линий мессбауэровского спектра, так как параметры сверхтонкого взаимодействия для ионов Fe в неэквивалентных узлах могут различаться. Кроме того, уширение линий могут вызывать и эффекты нестехиометрии, которые приводят к появлению катионных вакансий [12].

В гранецентрированной кубической структуре (Mg,Fe)O ближайшее окружение центрального катиона Fe состоит из 6 анионов кислорода (первая анионная координационная сфера), расположенных на расстоянии $a/2$ (a – параметр элементарной ячейки). Затем следуют 12 ближайших катионов (Mg, Fe), расположенных в центре граней куба на расстоянии $a\sqrt{2}/2$ (первая катионная сфера). Далее имеются шесть катионов Mg (и/или Fe), которые следуют за кислородом и расположены на ребрах куба на расстоянии a от центрального. Это – вторая катионная координационная сфера.

В кристалле (Mg_{1-x}Fe_x)O при хаотическом распределении ионов Fe по узлам магния число ближайших соседей подчиняется биномиальному закону [14, 15]:

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} (1-x)^{n-m} (x)^m, \quad (1)$$

где $P_n(m)$ – вероятность для иона в координации n иметь среди ближайших соседей m примесных ионов (или ионов другого сорта), а x – доля примесных ионов. Для (Mg_{0.75}Fe_{0.25})O выражение (1) при $x = 0.25$ запишется в виде

$$P_n^{\text{Fe}}(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} (0.75)^{n-m} (0.25)^m. \quad (2)$$

Здесь $P_n^{\text{Fe}}(m)$ – вероятность для иона железа, находящегося в координации n , иметь в ближайшем окружении m ионов Fe.

Вначале рассмотрим ближайшее окружение центрального иона железа шестью катионами Mg и/или Fe, расположенными на расстоянии a (катионы, следующие за кислородом). Расчет вероятностей по формуле (2) для $n = 6$ показывает, что наиболее вероятными конфигурациями в окружении железа являются следующие:

$$\begin{aligned} (6\text{Mg}+0\text{Fe}) - P_6^{\text{Fe}}(0) &\approx 18\%, \\ (5\text{Mg}+1\text{Fe}) - P_6^{\text{Fe}}(1) &\approx 36\%, \\ (4\text{Mg}+2\text{Fe}) - P_6^{\text{Fe}}(2) &\approx 30\%, \\ (3\text{Mg}+3\text{Fe}) - P_6^{\text{Fe}}(3) &\approx 13\%. \end{aligned} \quad (3)$$

Вклад каждого из остальных конфигураций составляет менее трех процентов.

Двенадцать ближайших катионов Mg и/или Fe, расположенных в центре граней куба на расстоянии $a\sqrt{2}/2$ от центрального иона железа, образуют вокруг него следующие конфигурации с вероятностью $P_{12}^{\text{Fe}}(m)$:

$$\begin{aligned} (12\text{Mg}+0\text{Fe}) - P_{12}^{\text{Fe}}(0) &\approx 3\%, \\ (11\text{Mg}+1\text{Fe}) - P_{12}^{\text{Fe}}(1) &\approx 13\%, \\ (10\text{Mg}+2\text{Fe}) - P_{12}^{\text{Fe}}(2) &\approx 23\%, \\ (9\text{Mg}+3\text{Fe}) - P_{12}^{\text{Fe}}(3) &\approx 26\%, \\ (8\text{Mg}+4\text{Fe}) - P_{12}^{\text{Fe}}(4) &\approx 19\%, \\ (7\text{Mg}+5\text{Fe}) - P_{12}^{\text{Fe}}(5) &\approx 10\%, \\ (6\text{Mg}+6\text{Fe}) - P_{12}^{\text{Fe}}(6) &\approx 4\%. \end{aligned} \quad (4)$$

Вклад каждого из остальных конфигураций не превышает трех процентов.

Шесть катионов, следующих за кислородом, расположены на ребрах куба и удалены от центрального катиона немного дальше, чем 12 катионов в центре граней куба. Однако 180-градусное электронное $d-p$ взаимодействие с ними по σ -связям через кислород более эффективно, чем 90-градусное взаимодействие с ближайшими катионами в центре граней. Поэтому вторая катионная координационная сфера иона железа может оказать даже более значительное влияние на обменные взаимодействия и на искажение структуры, чем первая. Ионный радиус железа

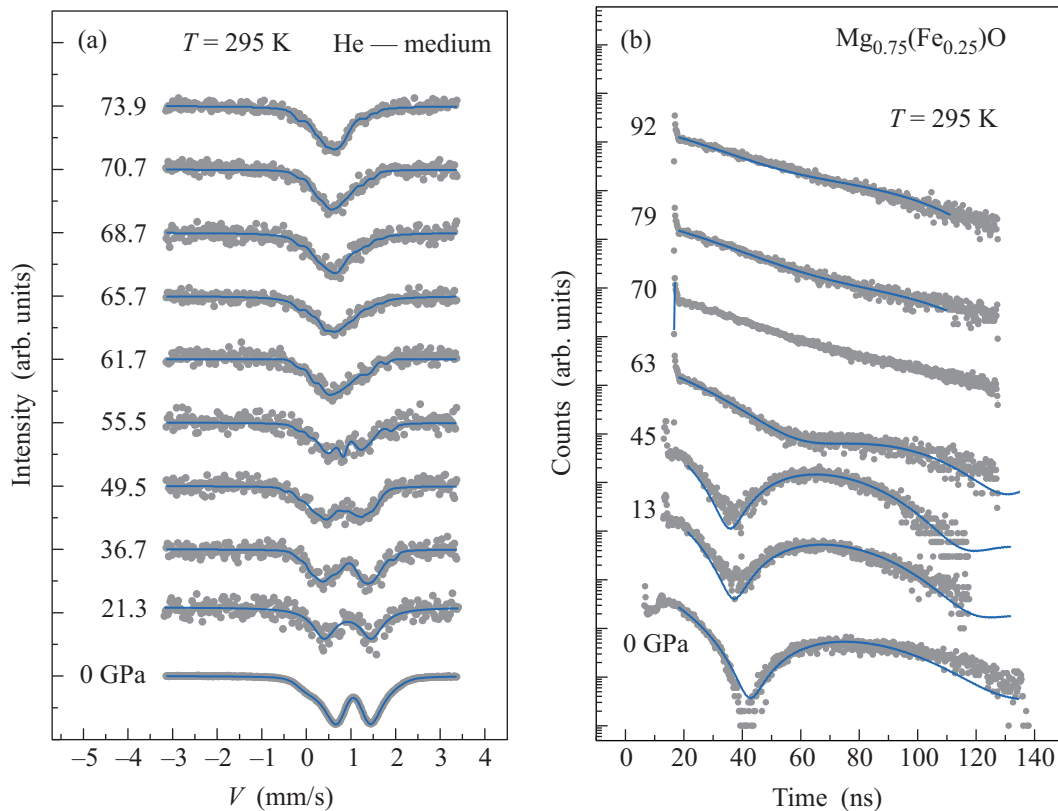


Рис. 2. Мессбауэровские спектры поглощения (а) и спектры NFS (b) от ядер ^{57}Fe в кристалле $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$, снятые в камере с алмазными наковальнями при разных давлениях (символы) и расчетные спектры (сплошные линии)

Fe^{2+} (0.78 \AA для HS) заметно больше радиуса магния Mg^{2+} (0.72 \AA) [16], поэтому введение железа в матрицу MgO деформирует и катионный каркас в целом, и локальные кислородные октаэдры, содержащие железо.

Естественно, что степень искажения локального окружения иона Fe^{2+} зависит от числа разнородных катионов (Mg и Fe) в ближайшем окружении и характера их расположения. Наличие различных вариантов локального окружения должно приводить к уширению линий мессбауэровского спектра из-за различия параметров сверхтонкого взаимодействия для ионов железа в неэквивалентных узлах.

3.3. Градиенты электрического поля и их зависимость от давления. В общем случае градиент электрического поля (ГЭП) q в месте расположения ядра ^{57}Fe состоит из суммы двух основных вкладов – решеточного q_{lat} (от кристаллического поля окружающих ионов-лигандов) и электронного q_{el} (от несферического распределения заряда собственной электронной оболочки иона железа) [17, 18]. В случае ионов Fe^{2+} терм $3d^6$ в кубическом кристаллическом поле O_h может расщепляться на верхний орбитальный дублет 5E и нижний орбитальный триплет 5T_2 , кото-

рые разделены энергетической щелью $10Dq$. В высокоспиновом состоянии иона Fe^{2+} ($e_g^2 t_{2g}^4$) два электрона заселяют две орбитали на верхнем e_g подуровне и четыре электрона равномерно распределяются на трех орбиталях нижнего t_{2g} подуровня. Однако в идеальном кубическом окружении уровни 5E и 5T_2 вырождены, и оба вклада q_{lat} и q_{el} должны быть равны нулю [17]. Квадрупольное расщепление отсутствует, и в мессбауэровском спектре стехиометричных FeO и MgO наблюдается синглетная линия [11, 13].

При искажениях решетки вырождение снимается. Неравномерная заселенность четырьмя электронами трех орбиталей на t_{2g} подуровне приводит к значительному градиенту электрического поля за счет вклада q_{el} . В магнизовюстите $(\text{Fe},\text{Mg})\text{O}$ оба вклада, q_{lat} и q_{el} , отличны от нуля, однако, как показано в работе [7], электронный вклад в ГЭП значительно больше решеточного. В результате мессбауэровская линия расщепляется на квадрупольный дублет, что и наблюдается в эксперименте для высокоспинового состояния $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$.

С ростом давления при $P > 50$ ГПа в мессбауэровском спектре наряду с дублетной структурой появляется синглетная линия (рис.2а). Ее интенсив-

ность увеличивается с дальнейшим ростом давления за счет уменьшения интенсивности дублетов. Это указывает на то, что часть ионов Fe^{2+} железа испытывает электронный переход, при котором квадрупольное расщепление Q_S уменьшается до нуля. Это может быть связано только с изменением электронной спиновой структуры и переходом ионов железа из высокоспинового (HS) состояния в низкоспиновое (LS).

Переходы между HS и LS состояниями возможны, когда энергия расщепления e_g и t_{2g} подуровней в кристаллическом поле станет сравнимой с хундвской энергией внутриатомного обменного взаимодействия. При переходе из HS ($e_g^2 t_{2g}^4$) состояния в LS ($e_g^0 t_{2g}^6$) два электрона с верхнего e_g уровня переходят на нижние t_{2g} подуровни. Три подуровня t_{2g} теперь полностью заняты шестью скомпенсированными по спину электронами (диамагнитное состояние со спином $S = 0$) и электронный вклад q_{el} в ГЭП становится равным нулю [7, 17].

Такой же эффект мы обнаружили и при исследовании синхротронных NFS спектров (рис.2b). Квантовые биения квадрупольной природы, наблюдаемые в спектрах при давлениях ниже 50 ГПа, начинают “затухать” с дальнейшим ростом давления, что связано с уменьшением параметра квадрупольного взаимодействия. При $P \approx 70$ ГПа биения исчезают, указывая на обращение в нуль параметра q . При $P > 70$ ГПа гладкая линия в спектре NFS соответствует синглетной линии в мессбауэровском спектре поглощения, характерной для LS состояния ионов Fe^{2+} (см. рис.2а и b).

3.4. Спиновый HS-LS переход. В обеих методиках из площадей спектральных линий можно определить относительное содержание HS и LS компонент при каждом давлении в области электронного перехода. На рис.3 представлена зависимость содержания высокоспиновой компоненты от давления, полученная из трансмиссионных и синхротронных мессбауэровских спектров, снятых при комнатной температуре. Видно, что HS-LS переход начинается при давлении около 55 ГПа и заканчивается около 70 ГПа. Выше 70 ГПа все ионы железа в ($Mg_{0.75}Fe_{0.25}O$) находятся в низкоспиновом состоянии.

Учитывая гидростатические условия эксперимента, можно заключить, что причина растянутости электронного перехода по давлению на ≈ 15 ГПа в данном случае не может быть обусловлена неоднородным распределением давления на образце. Как показано в разд.3.2, это главным образом должно быть связано с эффектами локального окружения. По-видимому, ионы Fe^{2+} в различных неэквивалентных

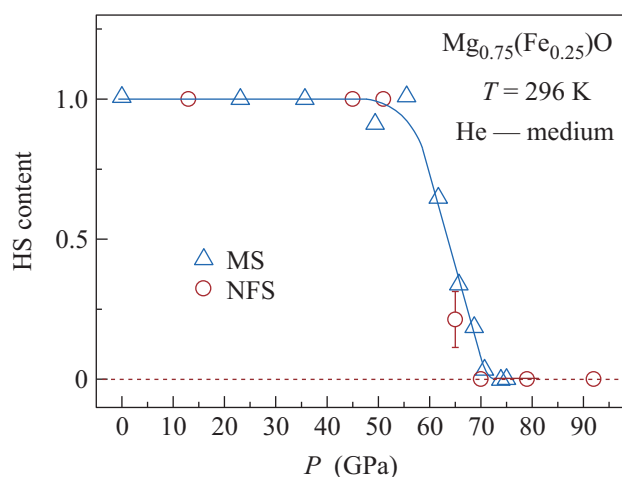


Рис.3. Зависимость от давления относительного содержания высокоспиновой (HS) компоненты в кристалле ($Mg_{0.75}Fe_{0.25}O$) при электронном спиновом переходе, полученная из площади резонансных линий в трансмиссионном (MS) и синхротронном (NFS) мессбауэровском экспериментах

узлах при разных давлениях переходят из HS в LS состояние.

В работе [5] установлено, что в кристаллах ($Mg_{1-x}Fe_xO$) величина давления, при которой происходит LS-HS переход, увеличивается с ростом концентрации железа x . Выше нами показано, что с ростом x увеличивается доля узлов со смешанным содержанием катионов Mg и Fe в ближайшем окружении железа. Поэтому можно заключить, что ионы Fe^{2+} в однородном локальном окружении раньше (то есть при меньших давлениях) переходят в низкоспиновое состояние, чем ионы в неоднородном окружении. В частности, из наших экспериментов следует, что в слабо легированном MgO спиновый переход должен происходить при давлении около 50–55 ГПа. Таким образом, это самое низкое значение давления, при котором может происходить электронный HS-LS переход в системе ($Mg_{1-x}Fe_xO$).

В ряде работ [19–21] установлено, что ширина спинового перехода по давлению также зависит от температуры. Это связано с термическими флуктуациями между HS и LS состояниями иона железа, и при конечных температурах в переходной области HS и LS состояния могут сосуществовать.

В работе [22] из первых принципов методом DFT-GGA+ U (U – кулоновская энергия электронных корреляций) проведены теоретические расчеты величин давлений, при которых должен происходить HS-LS переход в системе ($Mg_{1-x}Fe_xO$) при разных концентрациях железа (при нулевой температуре). Показа-

но, что критическое давление перехода P_C должно увеличиваться с ростом x , а его численная величина сильно зависит от выбранного значения параметра U . В частности, для нашего случая ($x = 0.25$) $P_C = 106$ ГПа при $U = 5$ эВ и $P_C = 69$ ГПа при $U = 3$ эВ. Второе значение более правильно описывает эксперимент. Это говорит о том, что меньшее значение корреляционной энергии U лучше описывает электронную структуру $(Mg_{0.75}Fe_{0.25})O$ при давлениях выше HS-LS перехода.

Таким образом, нами установлено, что при давлении в интервале 55–70 ГПа в кристалле $(Mg_{0.75}Fe_{0.25})O$ при комнатной температуре происходит явление спинового кроссовера, при котором ионы железа переходят из высокоспинового парамагнитного состояния ($S = 2$) в низкоспиновое диамагнитное состояние ($S = 0$). Эксперимент, выполненный в гидростатических условиях, доказывает, что этот переход происходит в довольно узком интервале давлений (около 15 ГПа), а не растянут на большую область, как это ошибочно предполагалось ранее [10]. Установлено, что самое низкое значение давления, при котором может происходить электронный HS-LS переход в системе $(Mg_{1-x}Fe_x)O$, равно 50–55 ГПа.

Следует обратить внимание на то, что при комнатной температуре и нормальном давлении в кристалле магнезиовюстита $(Mg_{0.75}Fe_{0.25})O$ нет магнитного упорядочения, поэтому спиновый HS-LS переход не сопровождается магнитным коллапсом, как это наблюдалось в ряде кристаллов, таких как $FeVO_3$, $BiFeO_3$, $(La,Pr)FeO_3$, Fe_2O_3 и $Y_3Fe_5O_{12}$ (см. обзор [23]). С точки зрения классических представлений, в кристалле $(Mg_{0.75}Fe_{0.25})O$ при комнатной температуре нет параметра порядка (намагниченности), и такой переход нельзя считать магнитным фазовым переходом. При нулевой температуре спиновый переход можно рассматривать как квантовую критическую точку [24].

Авторы благодарны Т.В. Дмитриевой за полезные обсуждения результатов. Работа выполнена при поддержке Федерального Агентства по науке и инновациям РФ (госконтракт # 01.164.12.НВ11,12), Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 08-02-00897а) и программы ОФН РАН по теме “Сильно коррелированные электронные системы”.

1. D. M. Sherman, J. Geophys. Res. **96**, 14299 (1991).
2. Д. Ю. Пушаровский, *Глубинные минералы Земли, Природа* **11**, 119 (1980).
3. Д. Ю. Пушаровский, *Минералы глубинных геосфер*,

УФН **172**, 480 (2002).

4. J. F. Lin, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen et al., *Nature* **436**, 377 (2005).
5. J.-F. Lin, A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin et al., *Phys. Rev. B* **71**, 113107 (2006).
6. I. Yu. Kantor, L. S. Dubrovinsky, and C. A. McCammon, *Phys. Rev. B* **73**, 100101 (2006).
7. А. Г. Гаврилюк, J. F. Lin, И. С. Любутин, В. В. Стружкин, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 190 (2006). *JETP Letters* **84**, 161 (2006).
8. J. F. Lin, V. V. Struzhkin, A. G. Gavriliuk, and I. S. Lyubutin, *Phys. Rev. B* **75**, 177102-1 (2007).
9. J.-F. Lin, A. G. Gavriliuk, W. Sturhahn et al., *American Mineralogist* **94**, 594 (2009).
10. I. Yu. Kantor, L. S. Dubrovinsky, and C. A. McCammon, Joint 20th AIRAPT – 43th EHPRG, June 27 – July 1, Karlsruhe/Germany, 2005.
11. Р. И. Чалабов, И. С. Любутин, З. И. Жмурова и др., *Кристаллография* **27**, 516 (1982); R. I. Chalabov, I. S. Lyubutin, Z. I. Zhmurova et al., *Sov. Phys. Crystallography* **27**, 312 (1982).
12. D. P. Dobson, N. S. Cohen, Q. A. Pankhurst, and J. P. Brotholt, *American Mineralogist* **83**, 794 (1998).
13. H. R. Leider and D. N. Pipkorn, *Phys. Rev.* **165**, 494 (1968).
14. M. A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 33 (1960).
15. И. С. Любутин, Т. В. Дмитриева, *Исследование кристаллохимии и магнитных свойств шпинелей методом мессбауэровской спектроскопии*, В сб. *Итоги науки и техники, Серия “Кристаллохимия”*, **12**, Москва, 1977, стр. 5 (стр.13).
16. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
17. P. Gutlich, *Spin Transition in Iron Compounds in Chemical Mossbauer Spectroscopy*, Ed. R. H. Herber, Chapman and Hall, Ltd. London, 1978, p. 27.
18. H. Spiering, E. Meissner, H. Koppen et al., *Chem. Phys.* **68**, 65 (1982).
19. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, В. В. Стружкин и др., *Письма в ЖЭТФ* **84**, 610 (2006); *JETP Letters* **84**, 518 (2006).
20. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, В. В. Стружкин, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 601 (2008). *JETP Letters* (2008).
21. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin et al., *Phys. Rev. B* **77**, 155112-1 (2008).
22. K. Persson, A. Bengtson, G. Ceder, and D. Morgan, *Geophys. Research Letters* **33**, L16306 (2006).
23. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, *УФН* **179**, 1047 (2009).
24. A. I. Nesterov and S. G. Ovchinnikov, Spin crossover: the quantum phase transition induced by high pressure, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 580 (2009); arXiv:0907.1310v1 [cond-mat.str-el] 7 Jul 2009.