

Оптимизация условий синхротронного мессбауэровского эксперимента для исследования электронных переходов при высоких давлениях на примере магнезиовюстита (Mg, Fe)O

А. Г. Гаврилюк*^{△□}, Дж. Ф. Линь⁺¹⁾, И. С. Любутин*²⁾, В. В. Стружкин[△]

* Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

+ Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California 94550, USA

△ Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington DC 20015, USA

□ Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская область, Россия

Поступила в редакцию 5 июля 2006 г.

Методом ядерного резонансного рассеяния вперед (NFS) синхротронного излучения от ядер Fe-57 при комнатной температуре изучено влияние условий эксперимента на форму NFS спектров от кристаллов магнезиовюстита (Mg_{0.75}Fe_{0.25})O при высоких давлениях до 100 ГПа в камерах с алмазными наковальнями. Исследовано поведение системы при электронном переходе иона Fe²⁺ из высокоспинового в низкоспиновое состояние (спиновый кроссовер) в районе 62 ГПа в зависимости от толщины образца, степени негидростатичности, условий фокусировки и коллимации синхротронного пучка. Установлено, что при аппроксимации экспериментальных спектров NFS расчетными очень важную роль играет учет динамических биений, связанных с толщиной образца. Показано, что в действительности электронный переход происходит в значительно более узком интервале давлений (± 6 ГПа), а не растянут на большую область, как это ошибочно следует из экспериментов с толстыми образцами в сильно негидростатических условиях.

PACS: 61.50.Ks, 75.50.-y, 76.80.+y

Спектры ядерного резонансного рассеяния вперед (nuclear forward scattering – NFS) синхротронного излучения (СИ) от ядер Fe-57 в кристаллах обусловлены распадом возбужденных состояний ядер в основное состояние и представляют собой зависимость интенсивности рассеянного γ -излучения от времени, прошедшего после импульса СИ [1]. Сейчас их принято называть “синхротронными или временными мессбауэровскими спектрами”. Затухающий распад ядерного возбуждения модулирован во времени квантовыми и динамическими биениями, которые определяют форму спектров NFS. Квантовые биения могут иметь магнитную и электрическую природу и обусловлены интерференцией между энергиями ядерных подуровней, расщепленных магнитным или/и электрическим сверхтонким взаимодействием. Период квантовых биений обратно пропорционален величине сверхтонкого расщепления ядерных подуровней. Динамические биения связаны с многократным переизлучением энергии в “толстом” кристалле и определяются толщиной образца. Подробное описание этих процессов можно найти в обзоре Смирнова [1].

Как правило, магнитные и электрические квантовые биения хорошо различимы в экспериментальном NFS спектре, и из них можно получить информацию о величине и направлении магнитного сверхтонкого поля H_{hf} на ядре ⁵⁷Fe и о величине электрического квадрупольного расщепления QS [2–5]. Однако на практике форма динамических биений и форма квантовых биений, связанных с электрическим квадрупольным взаимодействием, оказываются очень похожими, и это может привести к серьезным ошибкам при анализе экспериментальных результатов.

В настоящей работе излагаются результаты тщательного анализа NFS спектров кристаллов магнезиовюстита (Mg_{0.75}Fe_{0.25})O, полученных при воздействии на кристалл высоких давлений в камере с алмазными наковальнями (DAC). Обнаружено, что индуцированный давлением в области 62 ГПа электронный переход связан с изменением спинового состояния ионов Fe²⁺, однако его характер сильно зависит от эффективной толщины кристалла и степени негидростатичности.

Методика эксперимента. Магнезиовюстит (Mg,Fe)O имеет кубическую структуру каменной соли и является одним из основных минералов в составе нижней мантии Земли [6]. Поэтому изучение его

¹⁾ J.F. Lin.

²⁾ e-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

свойств при воздействии высоких давлений имеет не только большое значение с точки зрения фундаментальной физики сильно коррелированных электронных систем, но чрезвычайно важно для геофизики. Поликристаллические образцы магнезиовюстита состава $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ были синтезированы по керамической технологии и содержали атомы железа, обогащенные изотопом ^{57}Fe до 96% [7]. Для измерений при высоких давлениях образцы предварительно обдавливались в алмазной камере до пластин различной толщины и помещались в рабочее отверстие рениевой гasketы диаметром около 60 мкм. Толщина пластин варьировалась от 1 до 13 мкм, а их исходный размер в плоскости составлял от 50 до 80 мкм. Диаметр пятна пучка СИ (измеряемый на полувысоте распределения интенсивности) варьировался от 5 до 10 мкм. В контрольной серии экспериментов использовался коллиматор диаметром 20 мкм. Это позволило, во-первых, регистрировать сигнал от центральной части образца, где градиент давления практически отсутствует, и, во-вторых, отсечь излучение в “хвостах” распределения пучка СИ, которое может захватывать области негидростатичности. Для измерения давления по рубиновой шкале в рабочее отверстие алмазной камеры помещались кусочки рубина размером около 1–2 мкм. Тестовый эксперимент с самым толстым образцом (13 мкм) проводился без среды, передающей давление, и без использования коллиматора, поэтому негидростатичность в этом случае была максимальна. В других экспериментах средой, передающей давление, служил KCl. Измерения резонансных спектров NFS от ядер ^{57}Fe при комнатной температуре проводились на синхротронном источнике в Аргоннской национальной лаборатории (США) на линиях 16-IDB и 3-IDB [8]. Более подробно техника измерений описана в [7].

Параметры среды при расчете сигнала NFS и параметры сверхтонкого взаимодействия при нормальном давлении. Анализ экспериментальных NFS спектров проводился с помощью программы MOTIF, разработанной Швыдько [9]. Прежде всего, необходимо рассчитать (или определить экспериментально) два важных параметра кристалла – коэффициенты поглощения гамма-квантов при взаимодействии с электронами μ_{rel} (релеевское поглощение) и с ядрами Fe-57 μ_{res} (резонансное поглощение). Во входном файле MOTIF-a (“motif.27.in”) эти параметры имеют соответствующие номера: 64 для μ_{res} и 65 для μ_{rel} [9]. Для значения μ_{rel} с учетом энергии мессбауэровского перехода для ядер ^{57}Fe $E_{\gamma} = 14.4125$ кэВ мы получили $\mu_{\text{rel}} = 0.0083961$ мкм $^{-1}$.

Ядерное поглощение имеет резонансный характер и описывается формулой

$$\mu_{\text{res}} = N_0 \cdot \sigma_{\text{res}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{res}} = 2.5575 \cdot 10^{-18}$ см 2 – сечение резонансного поглощения мессбауэровских гамма-квантов, N_0 – концентрация мессбауэровских ядер ^{57}Fe в образце. Для случая $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ мы использовали параметр элементарной ячейки из базы данных ICSD для близкого по составу кристалла $(\text{Mg}_{0.77}\text{Fe}_{0.23})\text{O}$ ($a_0 = 4.2450$ Å). Для N_0 получаем

$$N_0 = \frac{4 \cdot 0.23}{76.50 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3} = 1.2026 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}. \quad (2)$$

Здесь 4 – число позиций ионов Mg(Fe) в элементарной ячейке, $76.5 \cdot 10^{-24}$ см $^{-3}$ – объем элементарной ячейки. В результате из (2) и (3) для ядерного поглощения имеем $\mu_{\text{res}} = 3.07568$ мкм $^{-1}$.

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 обычный мессбауэровский спектр поглощения состоит из квадрупольного дублета [10], обусловленного расщеплением возбужденного уровня ядер ^{57}Fe (спин $I = \pm 3/2$) неоднородным кристаллическим полем. Величины квадрупольного расщепления $QS = 0.727$ мм/с и изомерного сдвига $IS = 0.614$ мм/с (относительно металллического железа) согласуются с высокоспиновым состоянием ионов Fe^{2+} .

Для анализа спектров NFS при нормальном давлении указанные параметры сверхтонкого взаимодействия были взяты в качестве исходных (нулевое приближение) во входном файле “motif.27.in” программы MOTIF [9]. Далее путем подгонки расчетного спектра NFS к экспериментальному были получены другие параметры образцов.

Оптимизация параметров образца и условий эксперимента. На рис.1 показана эволюция расчетных спектров NFS в зависимости от эффективной толщины для образца $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$. Четко видно, что до определенной толщины форма спектра (набор биений и их временные интервалы) не зависит от толщины образца. Это обусловлено тем, что до толщины меньше критической не возникают эффекты самопоглощения γ -излучения и динамические биения отсутствуют. Это случай чистых квантовых биений, которые легко обсчитываются и интерпретируются. При дальнейшем увеличении толщины образца картина биений теряет регулярность, наряду с квантовыми появляются и динамические биения, и спектр сильно усложняется. В верхней части рис.1 показаны расчетный и экспериментальный спектры

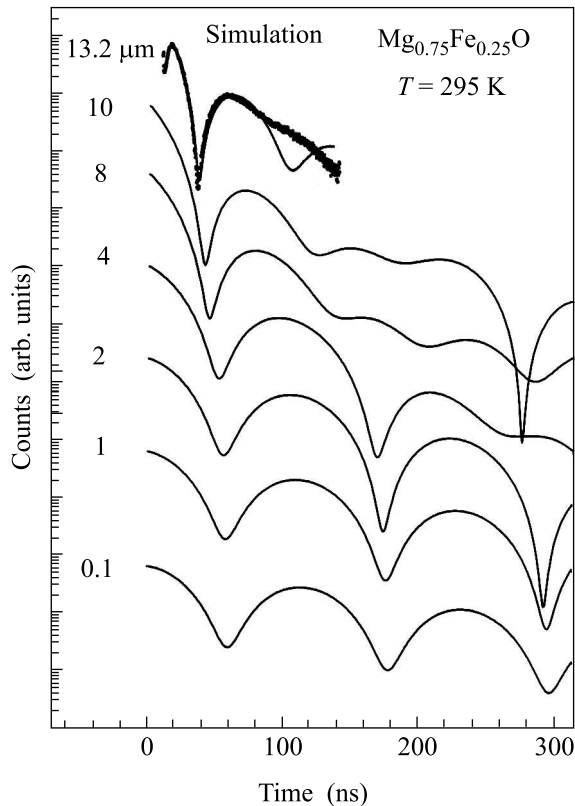


Рис.1. Эволюция теоретических расчетных спектров в ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) в зависимости от толщины образца (линии). Символы – эксперимент при нормальных условиях для образца толщиной 13.2 мкм

для толщины 13.2 мкм. Из их сравнения видно присутствие сильных динамических биений в этом образце. Однако их влияние трудно учесть при расчете параметра квадрупольного расщепления QS , что может привести к серьезным ошибкам при его определении.

Отметим, что при симуляции расчетных спектров, показанных на рис.1, параметр QS был фиксирован и равен экспериментально обнаруженному из мессбауэровской спектроскопии поглощения $QS = 0.727$ мм/с (во входном файле фиксируется величина $2QS \cong 15 \cdot \Gamma_0$, где Γ_0 – естественная ширина мессбауэровской линии, которая для ядер ^{57}Fe имеет значение $\Gamma_0 = 0.097$ мм/с).

Поскольку образец был приготовлен из порошка, при расчете по программе MOTIF включалась процедура, учитывающая разупорядочение вектора градиента электрического поля (ГЭП) по направлению и усреднению по трем углам в пространстве. В верхней части рис.1 для NFS спектра при нормальном давлении также приведена окончательная аппроксимация расчетного спектра к экспериментальному в

предположении наличия только квадрупольного расщепления и разупорядочения ГЭП по направлениям. Видно, что хорошо описывается первая половина спектра (первый минимум), а затем наблюдается существенное расхождение с экспериментом. При фиксированном параметре квадрупольного расщепления расчетное значение эффективной толщины образца оценено равным ~ 13.2 мкм, что близко к толщине, определенной оптическими методами с учетом пористости образца.

На рис.2 приведена зависимость положения второго минимума от толщины образца в расчетных

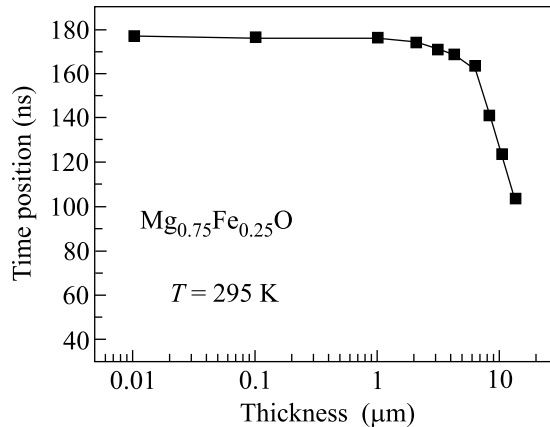


Рис.2. Зависимость положения второго минимума в расчетных спектрах NFS от толщины образца для магнезиовюстита ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$)

спектрах NFS для магнезиовюстита ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$). Из этого рисунка следует, что для того, чтобы отсутствовали динамические биения, толщина образца не должна превышать 3–4 мкм. К сожалению, в этом случае время накопления экспериментального NFS спектра при сохранении его качества должно увеличиться примерно в 3–4 раза.

Из рис.1 видно, что важным параметром также является временной интервал измерения NFS спектра, который определяется временным расстоянием между ближайшими импульсами СИ (банчами). При интервале ~ 140 нс, который использовался в данных экспериментах и который реально доступен на синхротронах третьего поколения (APS-Аргонн, США; ESRF-Гренобль, Франция; Spring-8, Япония), в режиме квантовых биений (рис.1) для данной величины $QS = 0.727$ мм/с не до конца прописывается даже одно полное биение (до второго минимума). Если увеличить этот временной диапазон хотя бы в два раза, то время накопления спектра увеличится еще в два раза.

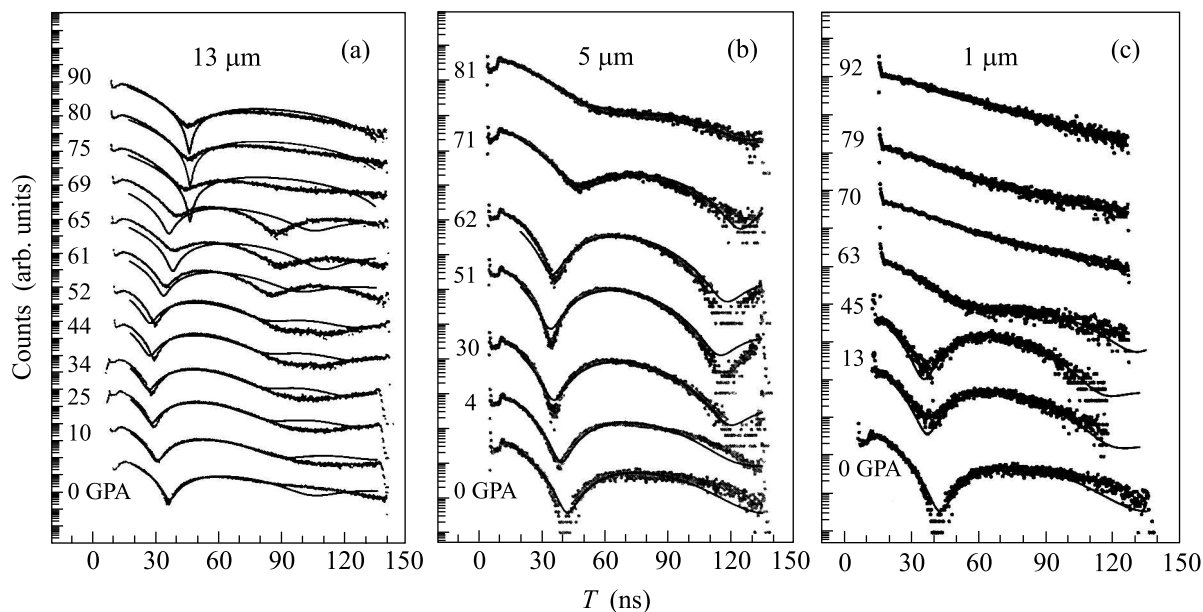


Рис.3. Эволюция экспериментальных NFS спектров с ростом давления в $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ для трех толщин образца 13, 5 и 1 мкм (символы) и расчетные спектры (сплошные линии)

Однако нами установлено, что при правильном планировании эксперимента, когда динамические биения несущественны, даже во временном интервале 140 нс величину QS можно определить достаточно надежно даже при наличии только одного минимума в спектре NFS в режиме квантовых биений.

Зависимость параметра квадрупольного расщепления в $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ от давления с учетом динамических биений. В камере высокого давления геометрическая толщина поликристаллического образца уменьшается под воздействием давления. Однако при этом соответственно увеличивается плотность образца, и эффективная “мессбауэровская” толщина остается примерно постоянной. Поэтому при анализе спектров NFS образцов $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ мы будем считать, что изменение их формы под воздействием высокого давления не связано с изменением толщины, а обусловлено главным образом изменением QS . На рис.3 приведена эволюция NFS спектров для трех образцов $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ толщиной 13, 5 и 1 мкм от давления и их теоретическая аппроксимация при указанных допущениях. Из рис.3а видно, что в случае образца толщиной 13 мкм расчетные спектры очень плохо описывают эксперимент, несмотря на учет динамических биений. Единственно, что более-менее достоверно описывается, это первый минимум, по которому и можно формально вычислить значение QS . Для образцов толщиной 5 и 1 мкм теоретическая аппроксимация оказывается вполне

удовлетворительной (см. рис.3б и 3с) и полученные значения QS можно считать надежными.

Зависимость QS от давления для образцов разной толщины, полученная в результате указанной процедуры аппроксимации, приведена на рис.4. Видно,

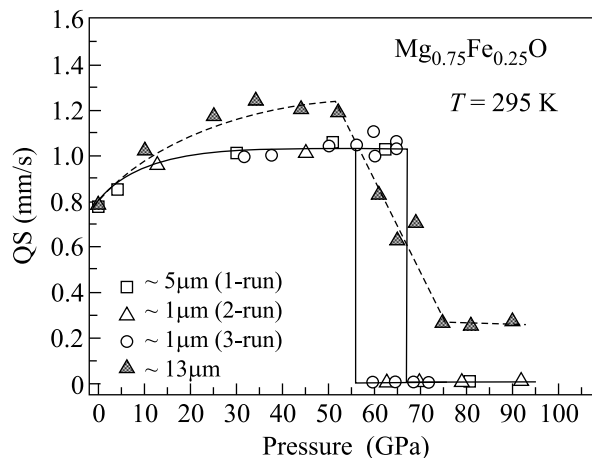


Рис.4. Зависимость величин квадрупольного расщепления QS в $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ от давления, рассчитанных из экспериментов с образцами разной толщины

что с ростом давления в области 60 ГПа происходит уменьшение величины QS до нуля, что, очевидно, связано с перестройкой электронной структуры и переходом ионов железа Fe^{2+} из высокоспинового (HS) в низкоспиновое (LS) состояние. Однако для “толстого” образца примешивание динамических биений

к квантовым приводит к большой ошибке в определении сверхтонких параметров. Как следствие этого, наблюдаемый диапазон электронного перехода растягивается на 30–50 ГПа (см. рис.4 и 5b). Как показывают измерения на тонких образцах, реальное размытие этого перехода является намного меньше и составляет величину не более ~ 10 ГПа (рис.5a). Это является принципиальным результатом данных исследований.

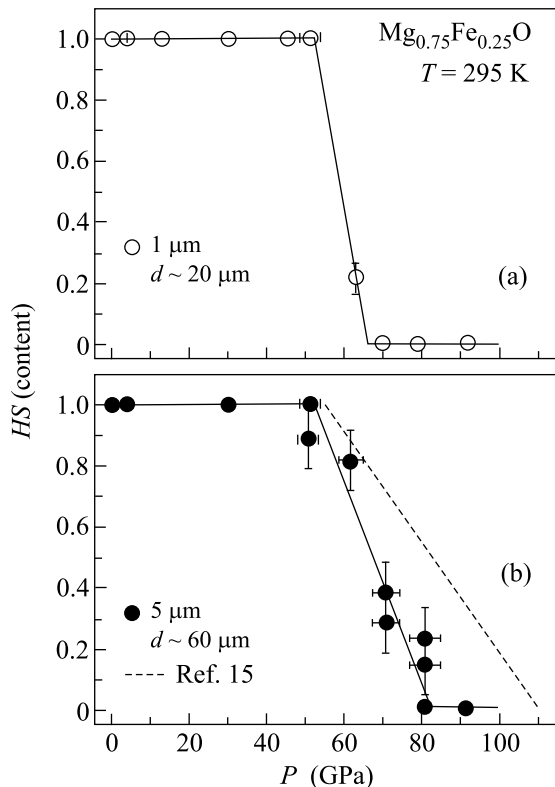


Рис.5. Влияние толщины и эффективного диаметра (d) образца на наблюдаемое уширение электронного перехода в $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$: (a) зависимость содержания высокоспиновой (HS) фазы иона Fe^{2+} для образца толщиной 1 мкм с эффективным диаметром 20 мкм (использовался коллиматор 20 мкм); (b) та же зависимость для образца толщиной 5 мкм при эффективном диаметре 60 мкм. В обоих случаях в качестве среды, передающей давление, использовался KCl. Штриховая линия – зависимость из работы [15], в которой весь рабочий объем плотно заполнялся образцом и не было мягкой среды, передающей давление

На рис.5 приведена зависимость содержания HS-фазы от давления, определенного из трех экспериментов, выполненных при различной степени негидростатичности и толщины образца. Видно, что с увеличением негидростатичности и толщины образца наблюдаемая ширина перехода существенно возрастает.

Таким образом, можно заключить, что для получения достоверных результатов в NFS эксперименте при высоком давлении в алмазных наковальнях необходимо: 1) использовать мягкую среду, передающую давление, для уменьшения градиента давления на образце; 2) использовать “тонкий” образец для подавления динамических биений в NFS спектре и уменьшения неконтролируемого аксиального градиента давления; 3) коллимировать синхротронный пучок для уменьшения паразитного сигнала от “хвостов” пучка СИ.

Обсуждение результатов. Параметр квадрупольного расщепления QS обусловлен взаимодействием градиента электрического поля E , $q = \text{grad}(\mathbf{E})$, с квадрупольным моментом ядра Q . Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия имеет вид

$$H = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] + \frac{\eta}{2}(I_+^2 - I_-^2). \quad (3)$$

Здесь e – заряд электрона, I – оператор спина ядра, $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$, и η – параметр асимметрии, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, где $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$; $V_{xx} = \partial^2 V / \partial^2 x^2$; $V_{yy} = \partial^2 V / \partial^2 y^2$; $V_{zz} = \partial^2 V / \partial^2 z^2$; V – потенциал электрического поля. Собственные значения оператора энергии QS :

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta}{3}\right)^{1/2}. \quad (4)$$

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) [11]. Для чисто кубической симметрии $q_{\text{lat}} = 0$.

Из нашего эксперимента установлено, что в магнезиовюстите состава $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ при нормальном давлении ионы Fe^{2+} находятся в парамагнитном высокоспиновом ($S = 2$) состоянии, занимают один тип позиций в кристаллической решетке, и значение QS равно ~ 0.7 мм/с. Если учесть, что в кубическом $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ решеточный вклад q_{lat} в QS равен нулю, то следует заключить, что наблюдаемое квадрупольное расщепление связано с электронным вкладом q_{el} .

Причина этого состоит в следующем. В магнезиовюстите $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}$ ионы двухвалентного железа Fe^{2+} с конфигурацией $3d^6$ занимают позиции в искаженных кислородных октаэдрах. В кубическом кристаллическом поле O_h терм $3d^6$ расщепляется на верхний орбитальный дублет 5E и нижний орбитальный триплет 5T_2 , которые разделены энергетической щелью

$10Dq$. Возможными электронными состояниями являются высокоспиновое 5T_2 ($t_{2g}^4 e_g^2$) и низкоспиновое 1A_1 ($t_{2g}^6 e_g^0$) синглетные состояния. В идеальном кубическом окружении 5E (дублет) и 5T_2 (триплет) вырождены. В высокоспиновом состоянии ($t_{2g}^4 e_g^2$) два электрона заселяют две орбитали на верхнем e_g подуровне и четыре электрона равномерно распределяются на трех орбиталях нижнего t_{2g} подуровня. При этом оба вклада q_{lat} и q_{el} должны быть равны нулю и квадрупольное расщепление отсутствует [12]. Однако орбитально вырожденные состояния не стабильны, и из-за ян-теллеровских искажений кислородные октаэдры могут быть слегка либо сжаты, либо растянуты, что приводит к снятию вырождения этих подуровней [11, 13]. Тогда верхний e_g подуровень расщепляется на две орбитали $|x^2 - y^2\rangle$ и $|z^2\rangle$, а нижний t_{2g} – на три орбитали $|xy\rangle$, $|xz\rangle$ и $|yz\rangle$. Неравномерная заселенность четырьмя электронами трех орбиталей на t_{2g} подуровне и приводит к значительному градиенту электрического поля q_{el} . Это и наблюдается в эксперименте для высокоспинового состояния ($Mg_{0.75}Fe_{0.25}O$).

Переходы между HS и LS состояниями возможны, когда энергия расщепления подуровней в кристаллическом поле станет сравнимой с хундовской энергией внутриатомного обменного взаимодействия.

Как следует из анализа спектров NFS, с ростом давления в области ниже 62 ГПа квадрупольное расщепление в магнезиовюстите увеличивается от ~ 0.7 до ~ 1.0 мм/с, что, по-видимому, связано с ростом искажений кристаллической решетки и увеличением ГЭП на ядре ионов железа за счет решеточного вклада q_{lat} . Как показывают измерения на “тонких” образцах (см. рис. 3b и c), при давлении выше 62 ГПа квантовые биения полностью пропадают, указывая, что значение QS обращается в нуль. Это может быть связано только с резким изменением электронной спиновой структуры и переходом ионов железа из состояния HS в состояние LS. При переходе в низкоспиновое состояние ($t_{2g}^6 e_g^0$) 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. Основное состояние A_1 фазы LS стабильно.

Подтверждением спинового кроссовера HS – LS служат недавние исследования синхротронных рентгеновских эмиссионных Fe- $K\beta$ спектров высокого разрешения (XES) от атомов железа в магнезиовюстите [14]. В этой работе в области давлений 56–67 ГПа

наблюдался электронный переход с изменением спина ионов Fe^{2+} от $S = 2$ к $S = 0$.

Таким образом, нами установлено, что при давлении около 62 ГПа в кристаллах магнезиовюстита ($Mg_{0.75}Fe_{0.25}O$) при комнатной температуре происходит явление спинового кроссовера, при котором ионы железа переходят из высокоспинового парамагнитного состояния ($S = 2$) в низкоспиновое диамагнитное состояние ($S = 0$). Правильный учет динамических биений в спектрах NFS доказывает, что этот переход происходит в существенно более узком интервале давлений (± 6 ГПа), а не растянут на большую область (от ~ 50 до ~ 100 ГПа), как это ошибочно предполагалось ранее [15]. По нашему мнению, эта ошибка связана с большой толщиной образца (~ 30 мкм), использованного в работе [15], и большим градиентом давления из-за отсутствия среды, передающей давление.

Следует особо обратить внимание, что этот электронный переход происходит при комнатной температуре, когда изначально при нормальном давлении в кристалле нет магнитного упорядочения, поэтому спиновый HS – LS кроссовер не сопровождается магнитным коллапсом, как это наблюдалось, например, в кристаллах $FeVO_3$ [2, 3, 16, 17], $BiFeO_3$ [18], $(La, Pr)FeO_3$ [19, 20], Fe_2O_3 [21] и $Y_3Fe_5O_{12}$ [22]. В этом случае, с точки зрения классических представлений, в кристалле ($Mg_{0.75}Fe_{0.25}O$) нет параметра порядка (намагниченности), и такой переход нельзя считать магнитным фазовым переходом, однако электронный спиновый переход является экспериментальным фактом.

Авторы выражают большую благодарность профессору Ф. Гютлиху (P. Gütlich, Германия, г. Майнц) и профессору С. Г. Овчинникову за ценные консультации при обсуждении результатов этой работы. Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 05-02-16142-а) и Программой ОФН РАН “Сильно коррелированные электронные системы”.

1. G. V. Smirnov, *Hyperfine Interactions* **123/124**, 31 (1999).
2. И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, И. С. Любутин и др., Письма в ЖЭТФ **74**, 26 (2001); *JETP Lett.* **74**, 24 (2001).
3. И. С. Любутин, В. А. Саркисян, А. Г. Гаврилюк и др., Известия РАН, серия физ. **67**, 1018 (2003). *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics*.
4. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin et al., ЖЭТФ **127**, 780 (2005); *JETP* **100**, 688 (2005).

5. A. G. Gavriiliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin et al., Письма в ЖЭТФ **82**, 243 (2005); JETP Lett. **82**, 224 (2005).
6. D. M. Sherman, J. Geophys. Res. **96**, 14299 (1991).
7. J. F. Lin, A. G. Gavriiliuk, V. V. Struzhkin et al., Phys. Rev. B **73**, 113107 (2006).
8. W. Sturhahn, J. Phys.: Condens. Matter **16**, S497 (2004).
9. Yu. V. Shvyd'ko, Phys. Rev. B **59**, 9132 (1999).
10. G. Shirane, D. E. Cox, and S. L. Ruby, Phys. Rev. **125**, 1158 (1962).
11. H. Spiering, E. Meissner, H. Koppen et al., Chem. Phys. **68**, 65 (1982).
12. P. Gütlich, in *Chemical Mossbauer Spectroscopy*, Ed. R. H. Herber, Chapman and Hall. Ltd. London, 1978, p. 27.
13. H. Koppen, E. W. Muller, C. P. Kohler et al., Chem. Phys. Lett. **91**, 348 (1982).
14. J. F. Lin, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen et al., Nature **436**, 377 (2005).
15. I. Yu. Kantor, L. S. Dubrovinsky, and C. A. McCammon, Joint 20th AIRAPT – 43th EHPRG, June 27 – July 1, Karlsruhe/Germany, 2005.
16. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин и др., Письма в ЖЭТФ **76**, 788 (2002); JETP Lett. **76**, 664 (2002).
17. A. G. Gavriiliuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin et al., ЖЭТФ **127**, 780 (2005); JETP **100**, 688 (2005).
18. A. G. Gavriiliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin et al., Письма в ЖЭТФ **82**, 243 (2005); JETP Lett. **82**, 224 (2005).
19. G. R. Hearne, M. P. Pasternak, R. D. Taylor, and P. Lacorre, Phys. Rev. B **51**, 11495 (1995).
20. W. M. Xu, O. Naaman, G. Kh. Rozenberg et al., Phys. Rev. B **64**, 094411 (2001).
21. M. P. Pasternak, G. Kh. Rozenberg, G. Yu. Machavariani et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 4663 (1999).
22. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, Р. А. Садыхов, Письма в ЖЭТФ **82**, 797 (2005); JETP Letters **82**, 702 (2005).