

Спектроскопия индуцированного давлением виртуального фазового перехода в кристаллах Hg_2I_2

© Ю.Ф. Марков¹, В.Ю. Миговицкий², Е.М. Рогинский¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Молдова

E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru

В широком интервале гидростатических давлений изучены спектры комбинационного рассеяния виртуальных сегнетоэластиков — кристаллов Hg_2I_2 . Получены линейные барические зависимости частот фононов ($P < P_c$), а в точке фазового перехода $P_c = 9 \text{ Kbar}$ обнаружены скачки и изломы в этих зависимостях. Определены и обсуждены параметры констант Грюнайзена. В спектрах сегнетоэластической фазы ($P > P_c$) в различных поляризациях обнаружено возгорание акустических колебаний из X -точки границы зоны Бриллюэна: поперечных (TA_1 и TA_2) и продольного (LA). На основе анализа экспериментальных результатов выполнена интерпретация спектров сегнетоэластической фазы и предложена модель фазового перехода в этих кристаллах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-00930.

1. Введение

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при комнатной температуре имеют очень простую структуру, состоящую из параллельных оптической оси $C_4(Z)$ цепочек линейных молекул $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$, слабо связанных друг с другом и образующих объемноцентрированную тетрагональную решетку D_{4h}^{17} с двумя молекулами в элементарной ячейке [1]. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии их физических свойств, в том числе упругих, оптических и др. Эти кристаллы демонстрируют уникальные физические свойства. Например, они имеют рекордно низкие среди твердых тел скорости поперечного (TA) звука $V_{[110]}^{[110]} = 347$ (Hg_2Cl_2) и 253 m/s (Hg_2I_2), рекордно высокие двулучепреломление $\Delta n = +0.66$ (Hg_2Cl_2), $+1.48$ (Hg_2I_2) и акустооптическое взаимодействие $M_2 = 640 \cdot 10^{-15} \text{ s}^3/\text{kg}$ для TA -волны (Hg_2Cl_2) и $4284 \cdot 10^{-15} \text{ s}^3/\text{kg}$ (Hg_2I_2) [2].

Указанные уникальные свойства позволяют успешно использовать эти кристаллы в технике в качестве основных элементов поляризаторов, акустических линий задержки, акустооптических фильтров, модуляторов, дефлекторов и др.

Значительный интерес к этому семейству изоморфных кристаллов связан также с тем, что они являются модельными кристаллическими системами при исследовании общих проблем структурных фазовых переходов (ФП). При охлаждении до $T_c = 186$ (Hg_2Cl_2) и 144 K (Hg_2Br_2) эти кристаллы испытывают несобственные сегнетоэластические ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ из тетрагональной фазы в ромбическую. ФП индуцированы конденсацией наиболее „медленной“, наиболее низкочастотной TA -ветви в X -точке границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы и сопровождаются при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ -„перебросом“ в ЗБ, возникно-

вением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [3,4].

Однако в изоморфном Hg_2I_2 ФП при атмосферном давлении не происходит даже при охлаждении до очень низких температур, вплоть до 1.5 K , но в рамановских спектрах наблюдается смягчение одного из малоинтенсивных низкочастотных колебаний [5,6]. По аналогии с похожими эффектами в изоморфных кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 предполагалось, что это колебание является обертоном мягкой TA -моды с границы ЗБ (X -точка). При атмосферном давлении кристаллы Hg_2I_2 являются виртуальными сегнетоэластиками ($T_c \approx -20 \text{ K}$). ФП в этих кристаллах удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении 9 kbar ($T = 300 \text{ K}$) [7,8].

2. Эксперимент

Оптические измерения кристаллов Hg_2I_2 выполнялись на тройном рамановском спектрометре DILOR-Z24 с использованием гелий-неонового лазера небольшой мощности от нескольких до десятков милливатт. Кристаллы раскалывались по плоскостям спайности $\{110\}$ и разрезались по плоскостям $\{001\}$, а затем образцы для измерений шлифовались и полировались. Изучаемые образцы размером $\sim 5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ помещались в автономную оптическую камеру высокого гидростатического давления, позволяющую проводить поляризационные оптические исследования при давлениях от нуля до 15 kbar [9]. Давление в камере измерялось при помощи манганинового датчика с точностью не хуже 0.03 kbar .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры комбинационного рассеяния (КР) изучаемых монокристаллов Hg_2I_2 при комнат-

ной температуре и нормальном атмосферном давлении. В спектрах наблюдается по две линии ν_1 , ν_2 в поляризации $XZ(YZ)$ (E_g -симметрия) и ν_3 , ν_4 в поляризации ZZ (A_{1g} -симметрия), что согласуется с результатами

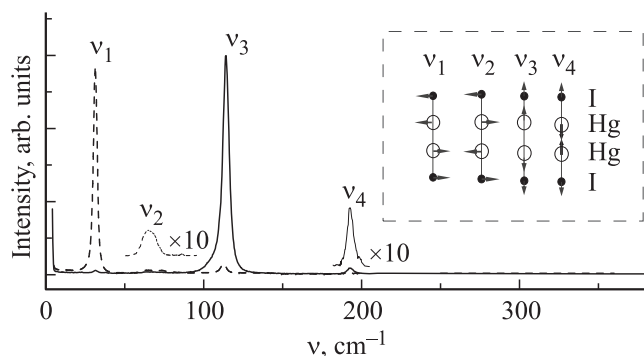


Рис. 1. Рамановские спектры в кристаллах Hg_2I_2 и нормальные координаты фононов (на вставке). Поляризации: XZ (YZ) — штриховые линии, ZZ — сплошные линии.

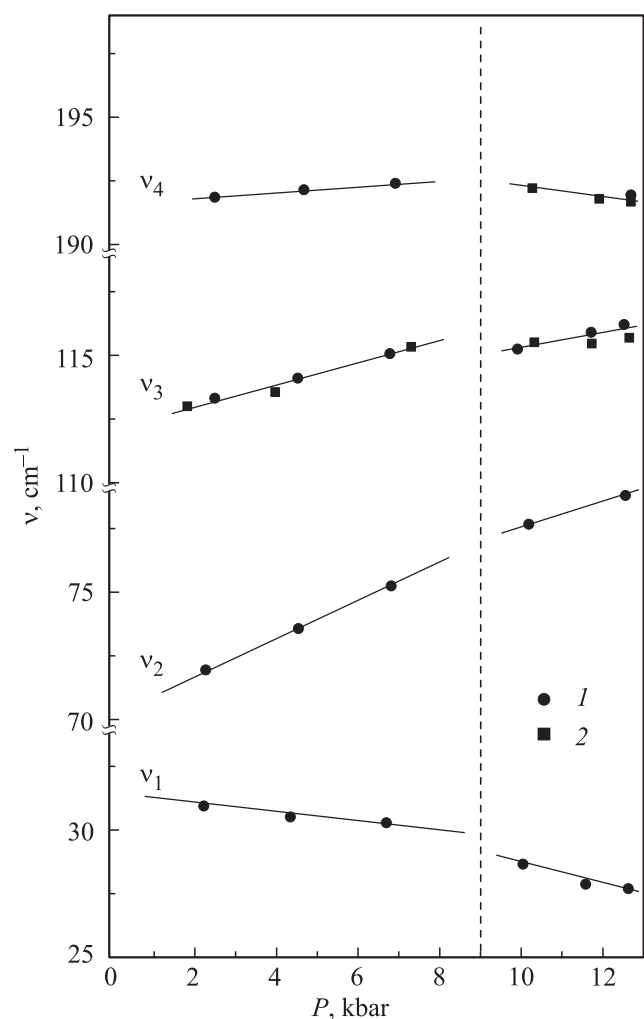


Рис. 2. Барические зависимости поведения частот фононов в кристаллах Hg_2I_2 . Сплошные прямые линии — визуализация эксперимента; поляризации: 1 — XZ , 2 — XX .

Барические коэффициенты частот фононов

Частоты фононов, cm^{-1} (при нормальном атмосферном давлении)	Симметрия колебаний ($P < P_c$)	Барический коэффициент частоты $\Delta\nu_i/\nu_i P \cdot 10^3, \text{kbar}^{-1}$	
$\nu_1 = 31$	E_g	-4.8	-12
$\nu_2 = 73$	E_g	10.0	6.4
$\nu_3 = 113$	A_{1g}	3.8	2.4
$\nu_4 = 192$	A_{1g}	0.6	-1.2

теоретико-группового рассмотрения, согласно которому в спектрах КР первого порядка этих кристаллов, имеющих при комнатной температуре тетрагональную решетку D_{4h}^{17} и одну формульную единицу (четырёхатомную линейную молекулу $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$) в примитивной ячейке, разрешены четыре колебания: два дважды вырожденных симметрии E_g (XZ , YZ) и два полносимметричных A_{1g} ($XX + YY$, ZZ) (в скобках указаны компоненты поляризуемости, активные в спектре КР). Собственные векторы этих колебаний приведены также на рис. 1 (см. вставку). Следует заметить, что первое колебание симметрии E_g — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси X (или Y), обозначенное ν_1 . Второе колебание симметрии E_g — деформационное „зигзагообразное“ (ν_2). Полносимметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют главным образом смещениям $\text{Hg}-\text{Hg}$ (ν_3) и $\text{Hal}-\text{Hg}$ (ν_4).

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости фундаментальных колебаний ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 от гидростатического давления также при комнатной температуре. Видно, что барические зависимости этих фононов могут быть экстраполированы прямыми линиями в области давлений вплоть до критического $P_c = 9 \text{ kbar}$ (вертикальная штриховая линия соответствует давлению фазового перехода). При $P \geq P_c$ изменяется наклон зависимостей, а в случае колебаний ν_1 и ν_3 имеют место небольшие скачки частот этих фононов. Указанные эффекты убедительно демонстрируют наличие фазового перехода в этих кристаллах и его „первородность“, хотя и достаточно слабую. В пользу такой интерпретации свидетельствуют и неоднократные факты разрушения качественных монокристаллов Hg_2I_2 при прохождении „по давлению“ через точку фазового перехода P_c , что обычно может происходить в случае фазовых переходов первого рода.

Барические зависимости частот ν_2 , ν_3 и ν_4 демонстрируют положительные значения параметров Грюнайна (см. также таблицу), что обычно имеет место в большинстве кристаллов. Внутримолекулярные валентные колебания $\text{Hg}-\text{Hg}$ (ν_3) и колебания $\text{I}-\text{Hg}$ (ν_4) со смещениями атомов (ионов) вдоль оптической оси Z испытывают очень небольшие деформации длин связей, параллельных Z -оси, при приложении гидростатического давления. Этот вывод подтверждает-

ся минимальным значением модуля упругой податливости $S_{33} = 1.564 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ и соответственно аномально большим значением модуля упругости $C_{33} = 104.11 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ [10].

В случае деформационного колебания ν_2 , когда смещения колеблющихся атомов (ионов) происходят главным образом в базисной плоскости (рис. 1), влияние гидростатического давления на частоты зависит в значительной степени от величин соответствующих модулей в базисной плоскости: податливости (например, $S_{11} = 54.06 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$) и упругости ($C_{11} = 14.26 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$), значения модулей податливости в базисной плоскости значительно выше, чем соответствующие значения по оси $[Z]$ [10]. В результате в этом случае (колебание ν_2) и реализуется большая деформация, приводящая к более значительному увеличению силовых констант, чем в случае колебаний ν_3 и ν_4 , и к более сильной зависимости частоты ν_2 от давления.

Совсем другим является барическое поведение либрационного колебания ν_1 : параметр Грюнайзена в этом случае принимает отрицательные значения — довольно редкое явление в кристаллах. Макроскопическое объяснение этого эффекта неочевидно, но можно попытаться связать такое аномальное поведение с конкуренцией силовых констант (притяжение — I-Hg — и отталкивание — Hg-Hg или I-I), ответственных за взаимодействие с соседними (по пространственной диагонали) молекулами [11]. Наши предварительные расчеты в рамках теории функционала плотности с использованием эмпирических поправок [12], учитывающих дальнедействующее парное взаимодействие вида C_6R^{-6} , также показали сходное с описанным выше барическое поведение фонона ν_1 в центре ЗБ.

Здесь следует напомнить о барическом поведении частот фононов в сегнетоэластической фазе ($P > P_c$). Как указывалось ранее, частоты ν_1 и ν_3 в точке перехода ($P = P_c$) испытывают небольшие скачки, а их наклон немного изменяется. Следовательно, при фазовом переходе параметры Грюнайзена немного изменяются (см. таблицу), что естественно, так как понижается симметрия кристаллов Hg_2I_2 , изменяются силовые константы, значительно меняются межмолекулярные расстояния и лишь немного внутримолекулярные.

Предполагается, что, как и в случае кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , в результате фазового перехода линейные молекулы I-Hg-Hg-I испытывают небольшой „трапециевидный“ изгиб, что в принципе может переключить знак параметра Грюнайзена (например, в случае ν_4) с положительного на отрицательный. Возникновение изгиба молекул деформирует главным образом связь I-Hg , ответственную за колебание ν_4 . Возникшая асимметрия молекул при $P > P_c$ вызывает заметное изменение силовых констант и их соотношения, что может приводить к другой (отрицательной) барической зависимости в случае колебаний ν_4 .

Ранее на основе известных частот фононов в центре (см., например, [11]) и на границе ЗБ (X -точка) кри-

сталлов Hg_2I_2 были вычислены дисперсионные зависимости частот акустических и оптических фононов от волнового вектора, а также изучено влияние давления на частоты и дисперсию этих фононов, в том числе мягких.

Для решения этой проблемы была разработана и использована так называемая гибридная модель, являющаяся комбинацией моделей валентно-силового поля (VFF) и модели жестких ионов (RIM). В данной гибридной модели внутри молекулы I-Hg-Hg-I , где связи ионно-ковалентные, используется модель VFF, а между молекулами взаимодействие смешанное, и используется уже суперпозиция потенциалов из моделей VFF и RIM.

В рамках этой модели с помощью программы LADY [13] были вычислены и построены дисперсионные кривые в двух высокосимметричных направлениях и получены параметры потенциала, причем удалось получить хорошее согласие результатов модельных расчетов с известными экспериментальными значениями частот фононов как в центре (Γ -точка), так и на границе ЗБ (X -точка), включая LO-TO-расщепление нечетных оптических фононов. Самый „медленный“ акустический фонон (TA_1) является самым низкочастотным и на границе ЗБ (X -точка) и, как показано далее, проявляет мягкомодовое поведение.

Был также выполнен теоретический анализ влияния гидростатического давления на динамику решетки кристаллов Hg_2I_2 , в том числе на частоты акустических и оптических фононов и их дисперсию в этих кристаллах. При возрастании давления было обнаружено сильное смягчение наиболее медленной акустической TA_1 -ветви (мягкой моды) в X -точке границы ЗБ, коррелирующее с температурным поведением обертона этой мягкой моды [5,6].

В результате этого теоретического рассмотрения можно уже обратиться к эксперименту. На рис. 3, *a* приведены низкочастотные спектры КР монокристаллов Hg_2I_2 при различных гидростатических давлениях ($P < P_c$). В спектрах наблюдается обертон мягкой TA -ветви $2\omega_{\text{sm}}$ в X -точке ЗБ, который разрешен в поляризациях XX , YY , ZZ и XY . Так как мягкая TA -ветвь имеет в X -точке ЗБ симметрию B_{3u} , симметрия группы волнового вектора в этой точке D_{2h} и, следовательно, правила отбора для обертона TA -ветви в X -точке ЗБ имеют следующий вид: $B_{3u} \cdot B_{3u} = A_g (\text{XX}, \text{YY}, \text{ZZ}) + B_{2g} (\text{XY})$. При повышении давления (см. рис. 3, *a*) наблюдаются сильный сдвиг максимума $2\omega_{\text{sm}}$ в сторону меньших частот с 13 до 6 cm^{-1} ($P \approx 7.5 \text{ kbar}$) и немонотонное изменение интенсивности (аномальное возрастание интенсивности при малых давлениях $P \rightarrow P_c$ связано с увеличением прозрачности образца), обусловленное коротковолновым сдвигом края поглощения в красной области спектра при возрастании давления. При дальнейшем увеличении давления слабая линия $2\omega_{\text{sm}}$ в спектре приближается к интенсивному максимуму рэлеевского рассеяния и „сливается“ с ним, из-за чего проследить поведение обертона мягкой моды вплоть до давления ФП P_c не удается.

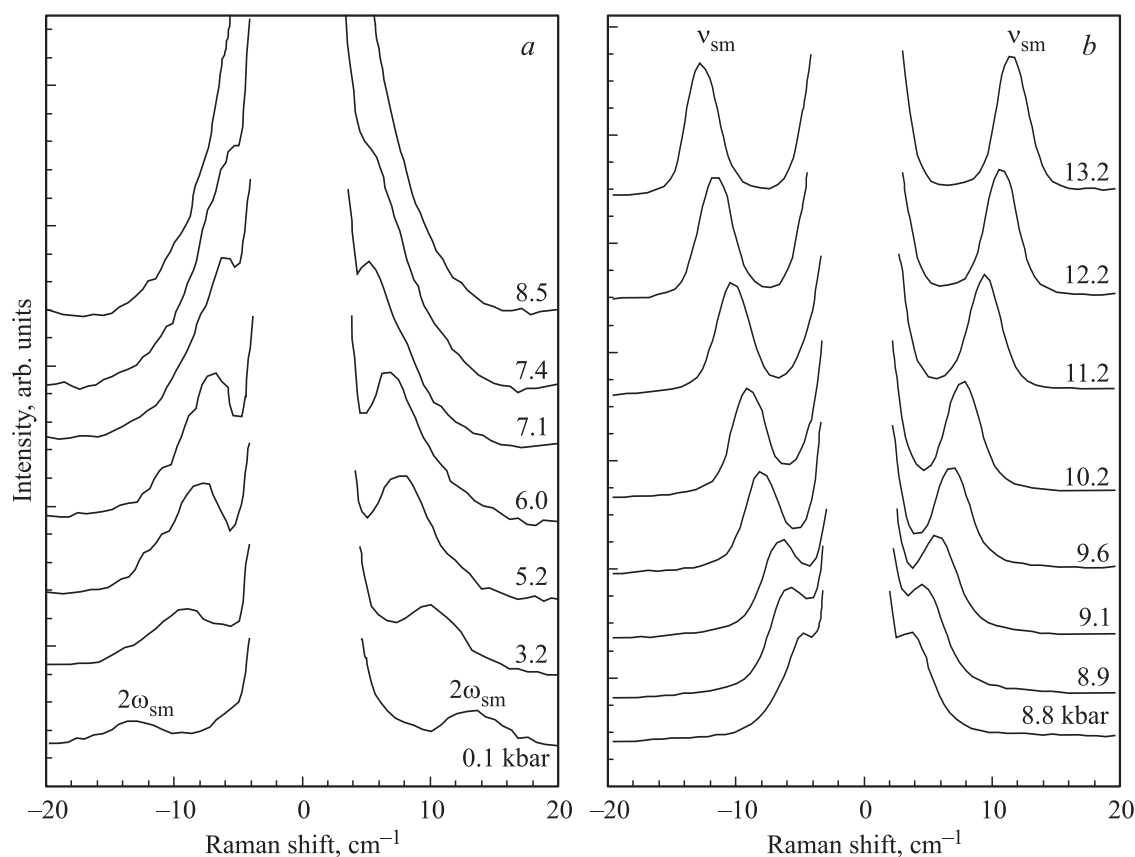


Рис. 3. Спектры мягких мод (обертон $2\omega_{sm}$ и основного тона ν_{sm}) при различных давлениях в пара- (a) и сегнетофазе (b) кристаллов Hg_2I_2 .

На рис. 3, b приведены спектры КР первого порядка возгорающей при ФП мягкой моды ν_{sm} , проявление которой индуцировано удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ -„переворотом“ в ЗБ. Указанная мягкая мода — это уже оптическое колебание симметрии A_g (XX , YY , ZZ), соответствующее практически тем же самым, что и в парафазе (X -точка ЗБ), противофазным смещениям в соседних плоскостях $\{110\}$, но уже изогнутых неконгруэнтных трапециевидных молекул $I-Hg-Hg-I$. Видно, что при повышении давления ($P > P_c$) имеет место возрастание частоты и интенсивности фундаментального тона мягкой моды. Линия ν_{sm} имеет малую полуширину (т.е. малое затухание) и наибольшую интенсивность в полносимметричных компонентах (XX и YY), сравнимую с интенсивностью фундаментальных колебаний парафазы этих кристаллов.

На рис. 4 приведены барические (изотермические) зависимости частот мягких мод как в парафазе (обертон $2\omega_{sm}$), так и в сегнетофазе (фундаментальный тон ν_{sm}), полученных моделированием экспериментальных спектров. В парафазе во всем интервале давлений имеет место линейная барическая зависимость частоты обертонной мягкой моды $2\omega_{sm}$.

На рис. 4 справа показана зависимость частоты фундаментального тона мягкой моды (Γ -точка ЗБ сегнетофазы) от давления ($P > P_c$), которая близка к кубической

и в первом приближении может быть описана степенным законом $\nu_{sm} \sim (P^*)^\beta$ (где $P^* = (P - P_c)/P_c$ — приведенное давление) с показателем степени $\beta = 1/3$. Однако для строгого определения критического индекса β зависимость $\nu_{sm}(P^*)$ была построена в двойном логарифмическом масштабе.

Оказалось, что критический индекс β в сегнетофазе изменяет свою величину от 0.35 до 0.28, т.е. экспериментальная кривая не может быть удовлетворительно

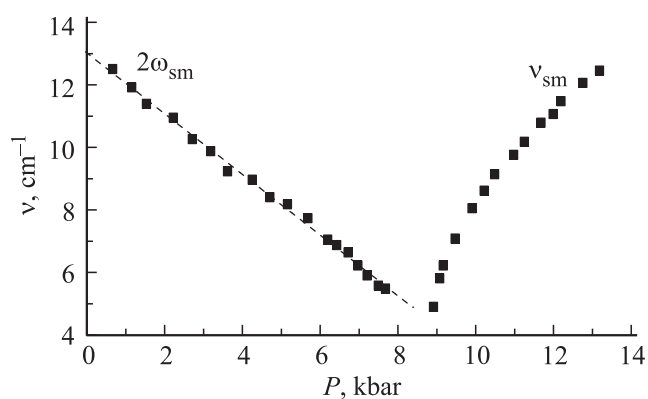


Рис. 4. Барические зависимости обертон $2\omega_{sm}$ и основного тона ν_{sm} мягких мод в кристаллах Hg_2I_2 .

описана во всем интервале использованных в работе давлений при $P \gtrsim P_c$ (8.7–13 kbar) упомянутой выше степенной зависимостью (1/3). Здесь следует напомнить, что для фазового перехода второго рода, описываемого в рамках феноменологической теории Ландау, критический индекс должен быть равен 1/2. Для аппроксимации этой кривой $\nu_{sm}(P)$ необходимо было в разложении термодинамического потенциала по степеням малого параметра порядка (см., например, [3,4]) использовать степени выше четвертой, хотя бы шестую. Тогда экспериментальная кривая $\nu_{sm}(P)$ будет описываться полиномом, состоящим из слагаемых типа $(P - P_c)^{1/2}$ и $(P - P_c)^{1/4}$, и в первом приближении можно получить критический индекс, близкий к 1/3, значение которого будет зависеть от P . Вообще говоря, это случай ФП, близкого к трикритической точке, который ранее был успешно подтвержден в случае ФП, индуцированных температурой в кристаллах Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 [3,4].

Совсем другое поведение частоты мягкой моды имеет место в парафазе (X -точка ЗБ), когда в кристаллах Hg_2I_2 наблюдается уникальная линейная барическая зависимость. Такое поведение мягкой моды с учетом линейной зависимости $T_c(P_c)$ [6] (линейной фазовой диаграммы) трудно воспринимается в рамках теории Ландау ФП второго рода. В этом случае должна была бы наблюдаться квадратичная зависимость частоты мягкой моды от давления $\omega_{sm}^2 \sim (P_c - P)$ или от температуры $\omega_{sm}^2 \sim (T - T_c)$. Последняя зависимость имеет место в случае кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 [3,4]. Возможно, ФП в кристаллах Hg_2I_2 происходит также вблизи трикритической точки, но является „слабопервородным“, хотя и достаточно сильным для того, чтобы теория Ландау была неприменима, в отличие от кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , где ФП происходит непосредственно в трикритической точке и вблизи нее (со стороны ФП второго рода) соответственно. Нельзя не учитывать здесь также, что это случай виртуального ФП (Hg_2I_2), индуцированного высоким гидростатическим давлением.

При изучении фазовых переходов в изоморфных кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 наблюдались новые линии (фононы) в рамановских спектрах сегнетоэластической фазы ($T < T_c$ или $P > P_c$), индуцированные фазовым переходом, удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ -„переворотом“ в ЗБ [4]. В этих экспериментах наблюдалось возгорание всех нечетных фононов, главным образом акустических колебаний TA_1 , TA_2 и LA . Эти фононы „возгорали“ в определенных областях спектра и соответствующих поляризациях. Неприводимые представления и соответствующие им поляризации возгорающих фононов определялись перемножением неприводимых представлений мягкой моды и представлений других интересующих нас фононов в X -точке границы ЗБ. Поскольку мягкая мода на границе ЗБ (X -точка) имеет симметрию B_{3u} , мы имеем следующие результаты: TA_1 (мягкая мода) — $B_{3u} \cdot B_{3u} = A_g$ (XX , YY , ZZ), TA_2 — $B_{3u} \cdot B_{1u} = B_{2g}$ (ZX , XZ), LA — $B_{3u} \cdot B_{2u} = B_{1g}$ (XY) (в скобках указаны поляризации, в которых разрешено

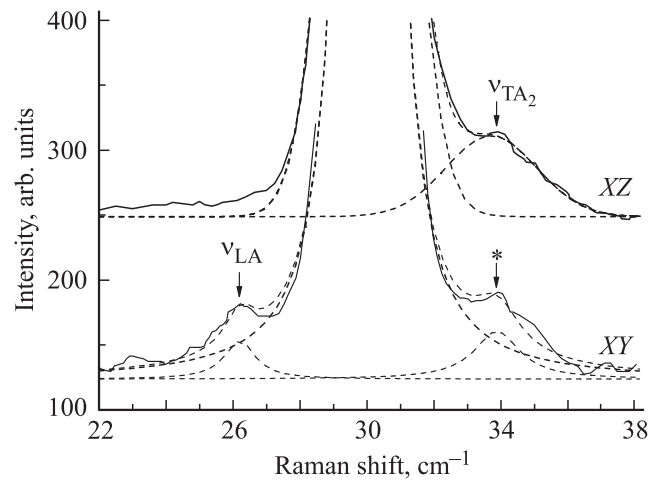


Рис. 5. Типичные спектры „возгорающих“ акустических фононов TA_2 и LA ($P = 10$ kbar и $T = 155$ K), индуцированных фазовым переходом в Hg_2I_2 . Штриховые линии — результат компьютерного моделирования эксперимента; звездочка — TA_2 -фонон в запрещенной поляризации, проявление которого связано с деполяризацией света на толстых сапфировых окнах барической камеры.

проявление возгорающих в спектре сегнетоэластической фазы „бывших“ акустических фононов). Все эти правила отбора и реализовались в рамановских спектрах кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 при $T < T_c$.

Поскольку кристаллы Hg_2I_2 изоморфны кристаллам Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , все рассмотренные выше теоретико-групповые и симметричные подходы были использованы при изучении возгорания нечетных, главным образом акустических, колебаний с границы ЗБ парафазы кристаллов Hg_2I_2 . Как показано выше, при высоких гидростатических давлениях в этих кристаллах наблюдалось возгорание фундаментального тона мягкой моды (TA_1) в поляризациях XX , YY и XY в спектрах первого порядка, индуцированное фазовым переходом и $X \rightarrow \Gamma$ -„схлопыванием“ ЗБ.

Естественно было попытаться обнаружить TA_2 -фонон в разрешенных геометриях эксперимента и в соответствующих поляризациях, что и было сделано нами. Поскольку ранее мы изучили зависимость $T_c(P_c)$ [6], можно было попытаться, двигаясь по диаграмме состояний в зоне существования сегнетоэластической фазы $P(T) > P_c(T_c)$, создать наилучшие условия для проявления и обнаружения TA_2 -фонона. Этот фонон и был обнаружен в рамановских спектрах лишь в сегнетоэластической фазе в поляризации ZX (XZ) (рис. 5).

Наиболее сложной задачей являлось обнаружение в спектрах сегнетоэластической фазы проявления продольного акустического фонона LA , который должен быть разрешен в спектре лишь в геометрии XY . Эту задачу, несмотря на малую интенсивность этого возгорающего фонона, удалось решить, но лишь в диапазоне определенных температур и давлений и, естественно, в области существования сегнетоэластической фазы (рис. 5).

4. Заключение

В настоящей работе в широком интервале гидростатических давлений были получены и изучены спектры комбинационного рассеяния кристаллов Hg_2I_2 , согласующиеся с результатами теоретико-группового рассмотрения. Получены линейные барические зависимости частот фононов ($P < P_c$), а в точке фазового перехода $P_c = 9$ kbar обнаружены скачки и изломы в этих зависимостях. Вычислены параметры Грюнайзена. В спектрах сегнетоэластической фазы ($P > P_c$) в различных поляризациях обнаружено возгорание новых линий из X-точки границы ЗБ, в том числе всех акустических колебаний: двух поперечных (ТА) и продольного (ЛА). На основе анализа и сравнения эксперимента и теории выполнена интерпретация спектров сегнетоэластической фазы и предложена модель ФП, индуцированного гидростатическим давлением в кристаллах Hg_2I_2 .

Список литературы

- [1] H. Mark, J. Steinbach. Z. Krist. **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. 2nd Int. Symp. on univalent mercury halides. Trutnov, ČSFR (1989). 269 p.
- [3] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. ЖЭТФ **70**, 1429 (1976).
- [4] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 1641 (1979).
- [5] Б.С. Задохин, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. ФТТ **20**, 3121 (1978).
- [6] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий. ФТТ. **27**, 2500 (1985).
- [7] А.А. Каплянский, К. Кнорр, Ю.Ф. Марков, А.Ш. Тураев. ФТТ **36**, 2744 (1994).
- [8] Ю.Ф. Марков, А.Ш. Тураев. Письма в ЖЭТФ **63**, 227 (1996).
- [9] Н.Н. Степанов, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий. ПТЭ **5**, 214 (1986).
- [10] Č. Barta, I.M. Silvestrova, Ju.V. Pisarevskii, N.A. Moiseeva, L.M. Beljaev. Krist. Techn. **12**, 987 (1977).
- [11] Е.М. Рогинский, А.А. Квасов, Ю.Ф. Марков, М.Б. Смирнов. Письма в ЖТФ **39**, 9, 18 (2013).
- [12] S. Grimme. J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [13] М.В. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. LADY: software for lattice dynamics simulations. JINR communications. E14-2001-159. Dubna (2001). 34 p.