

Низкочастотные упругие колебания кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

С.Н. Попережай¹, Н.С. Бондарь¹, В.И. Кутько¹, А.С. Ковалев^{1,2}

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

²Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина
E-mail: Poperegay@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2014 г., после переработки 16 июня 2014 г.
опубликована онлайн 21 июля 2014 г.

На основании ранее измеренных спектров пропускания света монокристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в длинноволновом ИК диапазоне ($10\text{--}100\text{ см}^{-1}$) в поляризованном свете при низких температурах (6–40 К) с использованием одномерной модели кристаллической решетки выполнен расчет спектра низкочастотных упругих колебаний. Расчет проведен для структур $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ как выше, так и ниже температуры структурного фазового перехода ($T_c = 38\text{ К}$). Установлено, что в результате такого перехода происходит изменение спектра упругих колебаний и спектра пропускания света.

На основі раніше вимірянних спектрів поглинання світла монокристалу $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в довгохвильовому ІЧ діапазоні ($10\text{--}100\text{ см}^{-1}$) в поляризованому світлі при низьких температурах (6–40 К) з використанням одновимірної моделі кристалічної ґратки виконано розрахунок спектра низькочастотних пружних коливань. Розрахунок проведено для структур $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ як вище, так і нижче температури структурного фазового переходу ($T_c = 38\text{ К}$). Встановлено, що в результаті такого переходу відбувається зміна спектра пружних коливань і спектра пропускання світла.

PACS: 63.20.kd Фонон-электронные взаимодействия;

63.70.+h Статистическая механика решеточных колебаний и сдвиговые фазовые переходы.

Ключевые слова: колебательный спектр, слоистые кристаллы, редкоземельные ионы.

1. Введение

Кристалл $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ принадлежит к семейству двойных щелочно-редкоземельных молибдатов, в которых обнаружены низкотемпературные структурные фазовые переходы, обусловленные кооперативным эффектом Яна–Теллера (КЭЯТ) [1,2].

Особенностями данных кристаллов являются слоистая структура, а также низкая кристаллографическая симметрия. Слоистая кристаллическая структура обуславливает наличие в колебательном спектре колебательных ветвей с волновыми векторами, перпендикулярными плоскостям слоев, и низкими характерными частотами. Низкая симметрия кристаллической решетки приводит к полному снятию вырождения по орбитальному моменту на основном мультиплете редкоземельных ионов. Поэтому в этих соединениях КЭЯТ происходит на квазидублетах (псевдоэффект Яна–Теллера). При

этом активными в фазовых переходах типа КЭЯТ являются квазидублеты, частоты переходов которых попадают в область максимальной плотности колебательных состояний [3]. Для предсказания физических свойств этих материалов при низких температурах необходимо знать структуру низкочастотного колебательного и электронного спектра. В данной работе приведены результаты по восстановлению структуры низкочастотной части колебательного спектра кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ и нахождению межслоевых упругих констант.

2. Ранее проведенные исследования кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

В кристалле $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ при температуре $T_c = 38\text{ К}$ происходит структурный фазовый переход, сопровождающийся значительной перестройкой электронного спектра ионов Dy^{3+} [4]. Переход происходит скачком и

сопровождается гистерезисом при переходе через T_c . Поэтому он был интерпретирован как переход первого рода. Энергия основного состояния f -электронов ионов Dy^{3+} понижалась на 80 см^{-1} [5]. По данным измерений спектров КР и ИК отражения [6], скачком менялись частоты оптических фононов. В области фазового перехода также происходит скачок параметра элементарной ячейки a на $0,67\%$ [7]. Температура фазового перехода практически не меняется в полях до 7 Тл [8]. Необходимо отметить, что структурный фазовый переход первого рода, внешние проявления которого аналогичны наблюдаемым в $CsDy(MoO_4)_2$, обнаружен в изоструктурном диамагнетике $CsBi(MoO_4)_2$ при температуре $T_c = 135 \text{ К}$ [9].

Ранее проведенные исследования спектров пропускания в дальнем ИК диапазоне [10] при поляризациях электрической компоненты внешнего поля в плоскости bc слоев $E \parallel b$ и $E \parallel c$ (рис. 1) показали, что при низкой температуре в спектре наблюдаются полосы с частотами $27, 40, 56, 59$ и 88 см^{-1} при $E \parallel c$ и $41, 59, 70, 84$ и 88 см^{-1} при $E \parallel b$. Полосы с частотами 56 и 59 см^{-1} при

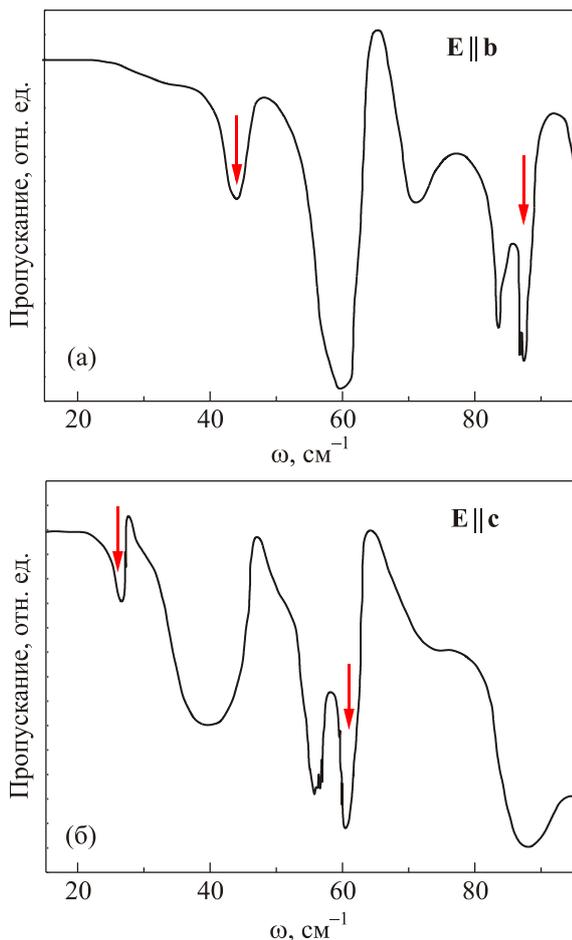


Рис. 1. Спектр пропускания кристалла $CsDy(MoO_4)_2$ в области частот $10\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ в поляризациях $E \parallel b$ (а) и $E \parallel c$ (б) при температуре $T \sim 6 \text{ К}$.

$E \parallel c$ и 84 и 88 см^{-1} при $E \parallel b$ имеют дублетную структуру, тогда как в изоструктурном соединении $CsTb(MoO_4)_2$, в котором отсутствует структурный фазовый переход, подобная структура на соответствующих полосах не наблюдается. Моды $41, 59$ и 70 см^{-1} имеют, скорее всего, электронную природу, так как близкие частоты получены в [5] из анализа температурной зависимости интенсивности дополнительных полос спектра пропускания в видимой области. Интересным также представляется возникновение при структурном фазовом переходе слабых полос пропускания на частотах 40 см^{-1} (при $E \parallel b$) и 27 см^{-1} (при $E \parallel c$), что, вероятно, связано с перестройкой спектра упругих колебаний рассматриваемой системы.

В спектрах комбинационного рассеяния кристалла $CsDy(MoO_4)_2$ при $T > 40 \text{ К}$ наблюдаются колебательные моды с частотами $73, 63$ и 38 см^{-1} , а также полоса с частотой $8,2 \text{ см}^{-1}$ [11,12]. В изоструктурном соединении $CsBi(MoO_4)_2$ также обнаружены полосы с близкими частотами [13]. При понижении температуры ниже 38 К вид спектра усложняется, появляются полосы с частотами 82 и 47 см^{-1} , а мода с частотой $8,2 \text{ см}^{-1}$ исчезает [6,11]. Происхождение данных мод объясняется связанными колебаниями слоев редкоземельных ионов и тетраэдров $(MoO_4)_2^-$ [12,14,15], а увеличение числа линий — удвоением кристаллической ячейки при фазовом переходе [11].

3. Особенности кристаллической структуры и низкочастотного колебательного спектра кристалла $CsDy(MoO_4)_2$

По данным [16,17], в соединении $CsDy(MoO_4)_2$, кроме структурного фазового перехода при $T_c \approx 38 \text{ К}$, наблюдается также фазовый переход с большим температурным гистерезисом при $T_c \approx 50\text{--}120 \text{ К}$. Эксперименты по рассеянию нейтронов [16] показали, что в высокотемпературной фазе кристалл имеет моноклинную структуру $P2_1/c$ (пространственная группа C_{2h}^4) с постоянными решетками $a = 0,949 \text{ нм}$, $b = 0,505 \text{ нм}$, $c = 0,797 \text{ нм}$ и углом $\beta = 88,4^\circ$. (Ось a направлена перпендикулярно плоскостям bc слоистой структуры.) При температурах $120\text{--}38 \text{ К}$ данное соединение приобретает орторомбическую кристаллическую структуру $Pcca$ (пространственная группа D_{2h}^8 , $Z = 4$, постоянные решетки $a = 1,876 \text{ нм}$, $b = 0,501 \text{ нм}$, $c = 0,792 \text{ нм}$). При понижении температуры ниже 40 К структура кристалла вновь становится моноклинной $P2_1/c$ (пространственная группа C_{2h}^5 , $Z = 8$, $a = 1,886 \text{ нм}$, $b = 1,005 \text{ нм}$, $c = 0,778 \text{ нм}$, $\beta = 86,6^\circ$) (рис. 2).

Кристаллическая структура $CsDy(MoO_4)_2$ представляет собой набор слоев ионов Cs^+ и слоевых пакетов $[Dy(MoO_4)_2]^-$, чередующихся вдоль кристаллографического направления a , имеющего максимальный параметр постоянной решетки [17–19]. Согласно [16], центр инверсии кристаллической ячейки в про-

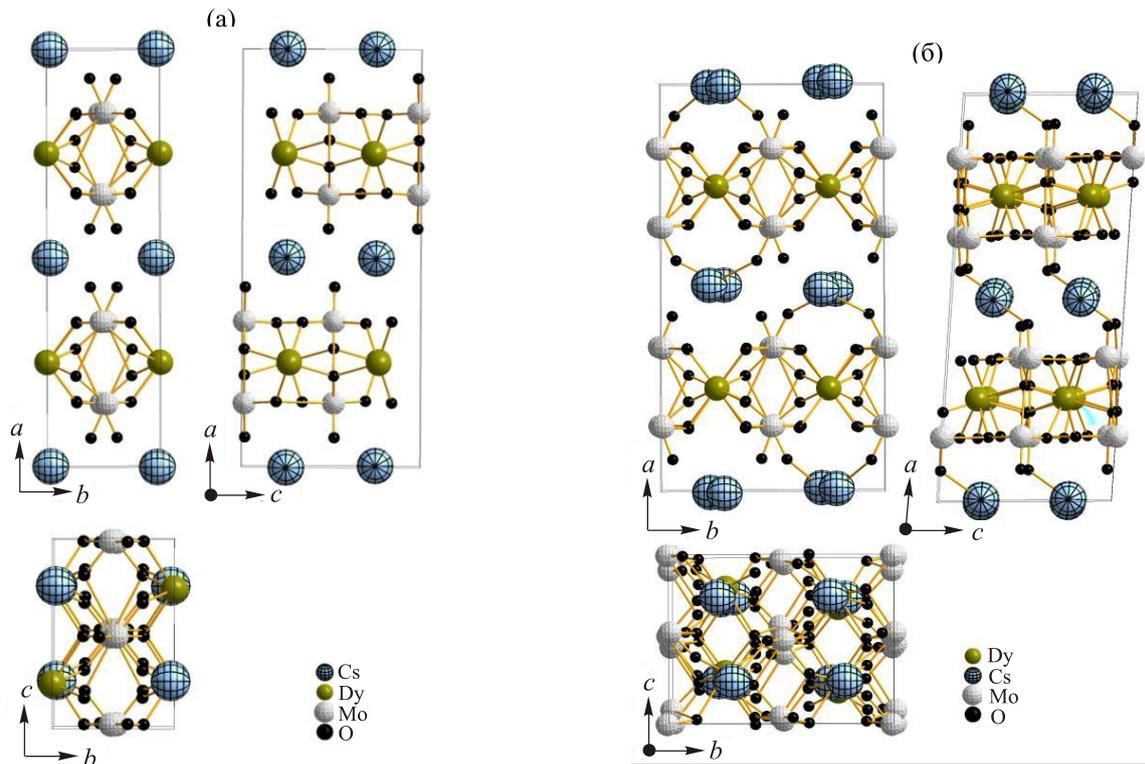


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Проекция структуры CsDy(MoO₄)₂ на плоскости *ab*, *ac* и *bc* при температурах 50 К (а) и 15 К (б) по данным исследования дифракции нейтронов [16].

межуточной и низкотемпературной фазах находится в цезиевом слое между ионами Cs⁺, однако по данным [17] кристалл CsDy(MoO₄)₂ имеет структуру, аналогичную KY(MoO₄)₂, с центром инверсии в слое редкоземельных ионов и отсутствием центра инверсии между слоевыми пакетами CsDy(MoO₄)₂, что подтверждается нашими результатами [3]. Поэтому мы считаем, что в [16] координаты атомов в кристалле определены неточно, вероятно, из-за деформации кристалла. Естественно предположить, что слои, образованные ионами Cs⁺, слабо связаны со слоевыми пакетами, и эта слабая связь ответственна за низкочастотные колебания рассмотренной системы. При указанном переходе возникает дополнительная линия поглощения и расщепление существующей в более высокочастотной фазе, поэтому именно эти линии связываются нами со сдвиговыми колебаниями и используются ниже в расчетах. Заметим, что положение этих линий меняется в различных изоструктурных соединениях с заменой катионов Cs (см. [3]). Поэтому их нельзя связывать с вращениями (MoO₄) тетраэдров, частота которых не должна меняться при такой замене. Указанные линии также сложно связывать с колебаниями редкоземельного иона внутри кислородного полиэдра. В работах [3,20] нами было показано, что в соединениях KY(MoO₄)₂ и KYb(MoO₄)₂, в которых наиболее сильно различаются массы редкоземельных атомов, отношение частот линий поглощения при поляризации вдоль осей *a* и *c* составляет

$\omega^{\text{Yb}}/\omega^{\text{Y}} \approx 0,90$. При этом корень из обратного отношения масс слоевых пакетов имеет близкую величину $\sqrt{M^{\text{Y}}/M^{\text{Yb}}} \approx 0,91$, в то время как эта величина для самих масс редкоземельных атомов $\sqrt{m^{\text{Y}}/m^{\text{Yb}}} \approx 0,72$ существенно отлична. Указанные соображения позволяют предположить, что формирование низкочастотных колебательных мод определяется сдвиговыми колебаниями пакетов [Dy(MoO₄)₂]⁻ как целого друг относительно друга в направлениях осей *b* и *c*. Взаимодействия внутри слоевых пакетов существенно больше межслоевых. Поэтому характерные частоты с волновыми векторами в плоскости *bc* существенно превосходят низкочастотные характеристики упругих волн в направлении *a*. Вследствие этого низкочастотную часть спектра можно рассматривать в рамках одномерной модели, в которой слоевые пакеты считаются абсолютно жесткими.

Для описания упругих низкочастотных колебаний кристалла CsDy(MoO₄)₂ нами предложена простая модель чередующихся вдоль оси *a* противоположно заряженных слоев Cs⁺ с массой $m \approx 133$ а.е.м. и слоевых пакетов [Dy(MoO₄)₂]⁻ с массой $M \approx 483$ а.е.м. (Отношением $m/M \ll 1$ в некоторых случаях можно пользоваться как малым параметром.) В указанной одномерной модели можно использовать приближение парного взаимодействия ближайших слоев [21]. В этом случае под влиянием локальной анизотропии межионного взаимо-

действия возможно отщепление одной или нескольких колебательных мод, вектор поляризации которых направлен вдоль одного из кристаллографических направлений [22,23]. В этом случае отщепляются фононные моды, соответствующие сдвиговым смещениям пакетов $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]^-$ и ионов Cs^+ друг относительно друга. Остальные колебательные моды могут не учитываться. В фазе, соответствующей температурам 38–120 К, связь ионов Cs^+ с двумя соседними слоевыми пакетами $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]^-$ практически одинакова по величине. При этом для описания обсуждаемых акустических колебаний возможно использование хорошо известной модели линейной цепочки с двумя атомами в элементарной ячейке [24,25]. Поскольку массы элементов элементарной ячейки m и M известны, то неизвестная константа γ упругого взаимодействия между слоями Cs^+ и $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]^-$ должна быть найдена из эксперимента. Закон дисперсии линейных волн типа $(u_n, v_n) = (u, v) \exp[i(kna - \omega t)]$, где u — амплитуда колебаний слоевых пакетов, а v — колебаний слоев Cs^+ , имеет вид [24]:

$$\omega^2 = \omega_0^2 (1 \pm \sqrt{1 - \sigma^2 \sin^2(ak/2)})/2,$$

где $\omega_0 = \sqrt{2\gamma(M+m)/Mm}$ и $\sigma = 2\sqrt{Mm}/(M+m)$. Верхний знак соответствует оптической ветви спектра, а нижний — акустической. В спектре колебаний наиболее важен центр зоны, соответствующий значению волнового вектора $k=0$, поскольку именно эти моды проявляются в эксперименте. Дипольно активным является только колебание с частотой $\omega_0 = \sqrt{2\gamma/\mu}$, где приведенная масса $\mu = Mm/(M+m)$. В них $u_n = u \exp(-i\omega_0 t)$ и $v_n = -(M/m)u \exp(-i\omega_0 t)$, т.е. в основном синфазно колеблются ионы Cs^+ , а дипольный момент равен $d = ev \exp(-i\omega_0 t)(1+m/M)$. Для относительных смещений ионов $x = u - v$ легко записать уравнение движения линейного осциллятора с константой упругости 2γ , массой μ , вынуждающей силой $f = eE \exp(-i\omega t)$ и затуханием λ :

$$\mu \ddot{x} + 2\gamma x + 2\lambda \dot{x} = eE \exp(-i\omega t).$$

При этом легко вычислить поглощаемую энергию [26], которая на частоте $\omega = \omega_0$ равна $I_0(\omega = \omega_0) = e^2 E^2 / 4\mu\lambda$. В пределе $\omega, k \rightarrow 0$ спектр линейных волн становится акустическим $\omega = ck$ со скоростью звука $c = \sqrt{\gamma a^2 / 2(M+m)}$. Все характеристики спектра пропорциональны $\sqrt{\gamma}$. Поэтому для колебаний с двумя разными поляризациями вдоль осей \mathbf{b} и \mathbf{c} спектры идентичны и отличаются только масштабом оси частот.

По экспериментальным значениям частот оптической ветви в центре зоны Бриллюэна ω_0 при 40 К ($h\nu_0 = 86 \text{ см}^{-1}$ ($\omega_0 = 1,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$)) для поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $h\nu_0 = 58 \text{ см}^{-1}$ ($\omega_0 = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$) для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ были найдены значения упругих констант $\gamma_0 = \mu\omega_0^2/2$ и скоростей звука $c_0 = \omega_0 a \sqrt{\mu/4(M+m)}$. В расчете ис-

пользовался параметр решетки высокотемпературной фазы $a = 0,949 \text{ нм}$, характеризующий межслоевые расстояния в кристалле. Для поляризаций $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ соответственно $\gamma_0^b = 22,8 \text{ Н/м}$ и $\gamma_0^c = 10,4 \text{ Н/м}$, а $c_0^b = 3,17 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ и $c_0^c = 2,15 \cdot 10^3 \text{ м/с}$. Результаты для звуковых скоростей достаточно хорошо согласуются с данными, полученными ультразвуковыми методами [27]: $c = 2,71 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ и $c = 1,74 \cdot 10^3 \text{ м/с}$. Это подтверждает адекватность выбранной нами модели низкочастотных колебаний решетки.

Структуру низкочастотного колебательного спектра в низкотемпературной фазе ($T < 38 \text{ К}$) можно рассчитать аналогичным образом. При фазовом переходе вследствие изменения кислородного окружения ионов Cs^+ нарушается эквивалентность связи между ними и MoO_4 тетраэдрами соседних слоевых пакетов $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]^-$. Поэтому, в отличие от предыдущей модели, элементарная ячейка теперь включает 4 элемента, и вместо единственной константы γ_0 (при заданной поляризации колебаний) необходимо ввести силовые постоянные γ_1 и γ_2 . Для линейных волн типа $(U_n, V_n, u_n, v_n) = (U, V, u, v) \exp[i(kn2a - \omega t)]$, где U и u — амплитуды колебаний тяжелых слоевых пакетов, а V и v — колебаний ионов Cs^+ , закон дисперсии имеет вид [26]

$$M^2 m^2 \omega^2 (\omega^2 - \omega_0^2) (\omega^2 - \omega_1^2) (\omega^2 - \omega_2^2) + 4\gamma_1^2 \gamma_2^2 \sin^2(ka) = 0, \quad (1)$$

с частотами

$$\omega_1^2 = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{m},$$

$$\omega_{0,2}^2 = \frac{(M+2m)(\gamma_1 + \gamma_2)}{2Mm} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{16m(M+m)\gamma_1\gamma_2}{(M+2m)^2(\gamma_1 + \gamma_2)^2}} \right], \quad (2)$$

отвечающими границам акустической и оптической зон при $k=0$. Дипольно активными являются только колебания с частотами ω_0 (основной раздвоенный пик пропускания в эксперименте) и ω_2 (дополнительный низкочастотный пик, появляющийся ниже 38 К). Знание частот этих колебаний позволило вычислить упругие модули γ_1 и γ_2 . Из формулы (2) следуют такие выражения для них:

$$\gamma_{1,2} = \frac{Mm(\omega_0^2 + \omega_2^2)}{2(M+2m)} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{(M+2m)^2}{(M+m)m} \frac{\omega_0^2 \omega_2^2}{(\omega_0^2 + \omega_2^2)^2}} \right]. \quad (3)$$

Были взяты следующие значения частот, измеренные при $T = 6 \text{ К}$: $h\nu_0 = 88 \text{ см}^{-1}$, $h\nu_2 = 40 \text{ см}^{-1}$ для поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $h\nu_0 = 59 \text{ см}^{-1}$, $h\nu_2 = 27 \text{ см}^{-1}$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. (Поскольку в эксперименте наблюдалось раздвоение

высокочастотного пика, а в теоретической модели его раздвоение отсутствует, то взята частота только одной линии дублета.) При этом получились такие результаты для упругих модулей, связанных со смещениями вдоль осей *b* и *c*: $\gamma_1^b \approx 26,9$ Н/м, $\gamma_2^b \approx 19,5$ Н/м, $\gamma_1^c \approx 11,8$ Н/м, $\gamma_2^c \approx 9,1$ Н/м (см. табл. 1). Средние значения упругих модулей $\bar{\gamma} = (\gamma_1 + \gamma_2)/2$ очень близки к значениям γ_0 выше температуры перехода. Таким образом, значение двух упругих констант слабо различаются. Характеристика $\varepsilon = (\gamma_1 - \gamma_2)/(\gamma_1 + \gamma_2) \ll 1$ является безразмерным малым параметром: $\varepsilon^b \approx 0,16$ и $\varepsilon^c \approx 0,13$.

Скорости звука определяются формулой

$$c = a \sqrt{\frac{\gamma_1 \gamma_2}{(\gamma_1 + \gamma_2)(M + m)}}, \quad (4)$$

из которой следует, что $c/c_0 = \sqrt{2\gamma_1\gamma_2/\gamma_0(\gamma_1 + \gamma_2)}$. Для найденных значений упругих модулей получаются следующие величины скоростей: $c^b \approx 3,16 \cdot 10^3$ м/с и $c^c \approx 2,14 \cdot 10^3$ м/с, т.е. скорости звука практически не меняются при структурном переходе (хотя слегка уменьшаются). К сожалению, в этом интервале температур отсутствуют данные, полученные ультразвуковыми методами.

Рассчитанные значения частоты колебания ω_1 (77,6 см⁻¹ для поляризации **E** || **b** и 52,1 см⁻¹ для **E** || **c**) близки к линиям с частотами 73⁻¹ и 47 см⁻¹, наблюдавшимся в кристалле CsDy(MoO₄)₂ в экспериментах по рамановскому рассеянию при низкой температуре [6].

В заключение рассмотрим характер колебаний в дипольно активных модах. Для верхней границы оптической зоны спектра с частотой $\omega = \omega_0$ имеем $V = v$. Амплитуда колебаний слоевых пакетов существенно меньше, чем у ионов Cs⁺: $U \approx -(\gamma_1/\bar{\gamma})(m/M)V \ll 1$, $u \approx -(\gamma_2/\bar{\gamma})(m/M)V \ll 1$ и они почти одинаковы, так как $U - u \sim (\gamma_1 - \gamma_2)$. Дипольный момент этих колебаний остается практически неизменным при переходе в низкотемпературную фазу и меняется на величину порядка $(m/M)^2 [(\gamma_1 - \gamma_2)/(\gamma_1 + \gamma_2)]^2 \ll 1$. Интереснее ситуация с дополнительной активной модой на частоте ω_2 . В ней также ионы Cs⁺ колеблются в фазе и с одинаковой амплитудой ($V = v$), но слоевые пакеты колеблются в противофазе и с большей амплитудой. При вычислении дипольного момента удобно воспользоваться малостью параметра $\varepsilon = (\gamma_1 - \gamma_2)/(\gamma_1 + \gamma_2) \ll 1$, поскольку при параметрах рассматриваемой системы он существенно меньше отношения m/M и обращается в нуль в точке структурного фазового перехода. Легко показать, что

$$\omega_2^2 \approx \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{M} \left[1 - \left(1 + \frac{m}{M} \right) \varepsilon^2 \right], \quad (5)$$

а амплитуды колебаний отдельных элементов элементарной ячейки выражаются через наибольшую амплитуду *u* следующим образом: $U \approx -u + 2(1 + m/M)\varepsilon u$ и $V \approx -\varepsilon u(\gamma_1 + \gamma_2)/2\gamma_2$. Дипольный момент на структурную единицу размером *a* составляет

$$d = (e/2)(u + U - 2V) \exp(-i\omega_2 t) \approx e u \varepsilon [(1 + m/M) + \bar{\gamma}/\gamma_2].$$

Он существенно меньше (в меру $\varepsilon \ll 1$) соответствующего дипольного момента колебаний с частотой ω_0 . Для относительных смещений слоевых пакетов $x = U - u$ легко получить уравнение эффективного осциллятора вида

$$M \ddot{x} + \gamma_* x + 2\tilde{\lambda} \dot{x} = 2\varepsilon e E \exp(-i\omega t)$$

с упругой константой $\gamma_* = 4\gamma_1\gamma_2/(\gamma_1 + \gamma_2)$ и собственной частотой $\omega_*^2 = \gamma_*/M$, близкой к частоте ω_2 : $\omega_2^2/\omega_*^2 \approx 1 + \varepsilon^2$. Пик поглощения на резонансной частоте ω_2 имеет величину $I_2(\omega = \omega_2) = \varepsilon^2 e^2 E^2 / 2M\tilde{\lambda}$. Он мал по сравнению с поглощением на частоте $\omega = \omega_0$, а именно: $I_2/I_0 = 2\varepsilon^2 (\mu/M)(\lambda/\tilde{\lambda})$. Это соотношение содержит малый параметр $2\varepsilon^2 (\lambda/M)$, который в нашем случае равен 0,064 и 0,052. Реально амплитуды пиков поглощения различаются не столь сильно. Как видно из данных эксперимента (рис. 1), $I_2/I_0 \approx 0,28$. Такое расхождение объясняется либо большим различием затухания для двух колебательных мод $\tilde{\lambda} \approx 0,2\lambda$, либо использованием слишком упрощенной модели. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения сдвиговых силовых постоянных γ , предельных частот низкочастотных оптических и акустических ветвей и скоростей звука в кристалле CsDy(MoO₄)₂

Поляризация	γ , Н/м		Частота, см ⁻¹ $k = 0$	Скорость звука, м/с	
	γ_1	γ_2		Расчет	Экспер. [27]
E b	27	19,5	$\omega_0 = 88^*$	3,16	2,71 ± 0,2
			$\omega_1 = 77,6^*$		
			$\omega_2 = 40^*$		
E c	11,8	9,1	$\omega_0 = 59^*$	2,14	1,74 ± 0,2
			$\omega_1 = 52,1^*$		
			$\omega_2 = 27^*$		

Пр и м е ч а н и е: * обозначены моды, обладающие дипольным моментом (их значения получены из эксперимента).

4. Заключение

Модель, используемая нами для расчета низкочастотного колебательного спектра, предложена для интерпретации длинноволнового ИК спектра кристалла CsDy(MoO₄)₂. Она представляет собой уточненный вариант модели, примененной в [10], более адекватный для реального кристалла, и удовлетворительно описывающий низкочастотный колебательный спектр и его изменения при структурном фазовом переходе, наблюдаемые в ИК спектре. Однако в ИК спектре (рис.1)

имеются некоторые особенности, которые нам не удалось объяснить. Это, во-первых, наличие дублетной структуры полос 88 и 59 см^{-1} в низкотемпературной фазе, во-вторых, — происхождение полос в спектре, не связанных со сдвиговыми колебаниями пакетов $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]^-$. Для ответа на эти вопросы необходимо провести дополнительные исследования спектра поглощения кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в ДИК диапазоне во внешнем магнитном поле.

Модель, не претендуя на всю полноту описания низкочастотного колебательного спектра, достаточно убедительно объясняет особенности его формирования.

Авторы глубоко благодарны В.В. Еременко и Е.С. Сыркину за обсуждение результатов работы.

1. А.И. Звягин, Т.С. Стеценко, В.Г. Юрко, Р.А. Вайшнорас, *Письма ЖЭТФ* **17**, 190 (1973).
2. M.J.M. Leask, O.S. Tropper, and M.L. Wells, *J. Phys. C* **14**, 3481 (1981).
3. В.И. Кутько, *ФНТ* **31**, 3 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 1 (2005)].
4. А.И. Звягин, С.Д. Ельчанинова, Т.С. Стеценко, Л.Н. Пелих, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **1**, 79 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 39 (1975)].
5. С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, *ФНТ* **9**, 1200 (1983) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **9**, 619 (1983)].
6. Н.М. Нестеренко, В.И. Фомин, В.И. Кутько, А.И. Звягин, *Препринт* 26-82, ФТИНТ АН Украины, Харьков (1982).
7. С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, З.А. Казей, *ФНТ* **8**, 303 (1982) [*Sov. J. Low. Temp. Phys.* **8**, 152 (1982)].
8. С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, Ю.Г. Литвиненко, *ФТТ* **22**, 3171 (1980).
9. Л.Н. Пелих, А.И. Звягин, *ФТТ* **20**, 1912 (1978).
10. В.И. Кутько, *ФНТ* **24**, 383 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 291 (1998)].
11. В.И. Фомин, В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, Н.М. Нестеренко, *ФТТ* **31**, 266 (1989).
12. В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, Н.М. Нестеренко, В.И. Фомин, *Оптика и спектроскопия* **68**, 557 (1990).
13. M. Maczka, S. Kojima, and J. Hanuza, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 735 (2000).
14. J. Hanuza and L. Macalik, *Spectrochimica Acta.* **38A**, 61 (1982).
15. J. Hanuza, L. Macalik, and K. Hermanowicz, *J. Molecular Structure* **319**, 17 (1994).
16. E.N. Khatsko, A. Zheludev, J.M. Tranquada, W.T. Klooster, A.M. Knigavko, and R.C. Srivastava, *Fiz. Nizk. Temp.* **30**, 184 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 133 (2004)].
17. В.А. Винокуров, П.В. Клевцов, *Кристаллография* **17**, 127 (1972).
18. Р.Ф. Клевцова, С.В. Борисов, *ДАН СССР* **177**, 1333 (1967).
19. В.И. Спицын, В.К. Трунов, *ДАН СССР* **185**, 854 (1969).
20. Н.С. Бондарь, С.Н. Попережай, В.И. Кутько, *ФНТ* **36**, 403 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 317 (2010)].
21. С.В. Старцев, Э.Е. Андерс, А.И. Звягин, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *Кристаллография* **37**, 772 (1992).
22. S.V. Feodosyev, I.A. Gospodarev, A.M. Kosevich and E.S. Syркин, *Phys. Low Dim. Struct.* **10/11**, 209 (1995).
23. A.M. Kosevich, E.S. Syркин, and S.V. Feodosyev, *Phys. Low Dim. Struct.* **3**, 47 (1994).
24. А.М. Косевич, *Теория кристаллической решетки*, Вища школа, Харьков (1988).
25. Г. Пейн, *Физика колебаний и волн*, Мир, Москва (1979).
26. А.С. Ковалев, Е.В. Езерская, З.А. Майзелис, Т.С. Чебанова, *Малые колебания. 1. Линейные колебания*, Учебно-методическое пособие, ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков, (2014), стр. 110.
27. G.A. Zvyagyna, S.V. Zherlitsyn, V.D. Fill, and A.A. Gurskas, *Ferroelectrics* **110**, 35 (1990).

Low-frequency elastic vibrations of the crystal $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

S.M. Poperezhai, N.S. Bondar, V.I. Kut'ko, and A.S. Kovalev

The low-frequency phonon spectrum of single crystal $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ was calculated using one-dimensional crystal lattice model based on previously measured far infra-red ($10\text{--}100\text{ cm}^{-1}$) transmission spectra in polarized light at low temperatures (6–40 K). Calculation was held for the $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ structures both above and below the temperature of the structural phase transition ($T_c = 38\text{ K}$). It is found that the phase transition occurs to changes in the phonon spectrum and the far infra-red transmission spectrum.

PACS: 3.20.kd Phonon-electron interactions;

63.70.+h Statistical mechanics of lattice vibrations and displacive phase transitions.

Keywords: vibration spectrum, layered crystals, rare-earth ions.