

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Факультет (навчально-науковий інститут) Фізичний

Кафедра Загальної фізики

До захисту допущено
кафедрою _____ протокол № _____ від _____

завідувач кафедри _____
(підпис) (ім'я, прізвище)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

здобувача другого (магістерського) рівня вищої освіти
(першого (бакалаврського) / другого (магістерського))

Релаксаторний фероелектричний стан та особливості динаміки кристалічної
гратки у кубічній шпинелі HgCr_2S_4 ,
(тема роботи)

Спеціальність (спеціалізація) 104-«Фізика та астрономія»
(код та найменування спеціальності; спеціалізації)

Освітня програма Фізика
(назва освітньої програми)

Здобувач _____
(підпис) Анастасія КАРАПЕТЯН
(ім'я, прізвище)

Науковий керівник _____
(підпис) Інна ТАРАНОВА
(ім'я, прізвище)

Науковий консультант _____
(підпис) Володимир ГНЕЗДІЛОВ
(ім'я, прізвище)

АНОТАЦІЯ

У даній роботі представлено комплексне дослідження фононої динаміки та магнітних властивостей кубічної тіюшпінелі HgCr_2S_4 методом раманівського розсіювання світла. Проведено теоретичні розрахунки динаміки кристалічної решітки із використанням оболонкової моделі в рамках пакету GULP та здійснено експериментальні вимірювання температурної залежності раманівських спектрів у діапазоні 5–295 К. Виявлено п'ять раманівсько-активних фононних мод, частоти яких добре узгоджуються з результатами розрахунків.

Показано, що зі зниженням температури фононні моди демонструють суттєві відхилення від стандартної ангармонічної поведінки, зокрема негативні зсуви частот нижче характерної температури $T^* \approx 100$ К та додаткові аномалії поблизу температури магнітного впорядкування. Встановлено наявність сильного спин-фононного зв'язку, який проявляється як у зміні частот, так і у ширині фононних ліній.

Отримані результати підтверджують гіпотезу щодо існування релаксорного фероелектричного стану в HgCr_2S_4 та вказують на суттєву роль фрустрованих магнітних взаємодій і структурної нестабільності у формуванні динаміки кристалічної решітки. Дослідження розширює розуміння взаємодії магнітних і граткових ступенів свободи в складних оксидних та халькогенідних системах.

Ключові слова: HgCr_2S_4 , шпінель, раманівське розсіювання, фоони, спин-фононний зв'язок, магнітна фрустрація, релаксорний фероелектрик, кристалічна решітка, фононні спектри, тіюшпінель

ABSTRACT

This work presents a comprehensive study of the phonon dynamics and magnetic properties of the cubic thiospinel HgCr_2S_4 using Raman scattering spectroscopy. Theoretical calculations of lattice dynamics were performed within the shell model using the GULP package, and temperature-dependent Raman spectra were measured in the range of 5–295 K. Five Raman-active phonon modes were identified, showing good agreement with calculated frequencies.

It is demonstrated that upon cooling, the phonon modes exhibit significant deviations from conventional anharmonic behavior, including negative frequency shifts below the characteristic temperature $T^* \approx 100$ K and additional anomalies near the magnetic ordering temperature. Strong spin-phonon coupling is revealed through anomalies in both phonon frequencies and linewidths.

The obtained results support the hypothesis of a relaxor ferroelectric state in HgCr_2S_4 and highlight the important role of frustrated magnetic interactions and structural instability in lattice dynamics. This study contributes to a deeper understanding of the interplay between magnetic and lattice degrees of freedom in complex chalcogenide systems.

Keywords: HgCr_2S_4 , spinel, Raman scattering, phonons, spin-phonon coupling, magnetic frustration, relaxor ferroelectric, crystal lattice, phonon spectra, thiospinel

ЗМІСТ

Список скорочень.....	5
Вступ.....	6
Розділ I. Магнітні властивості кубічної Тіошпінелі HgCr_2S_4	10
Розділ II. Методи дослідження та деталі експерименту.....	12
2.1. Раманівське розсіювання світла.....	12
2.2. Розрахунок динаміки кристалічної решітки.....	14
2.3. Зразки та деталі експерименту.....	14
Розділ III. Результати досліджень та їх аналіз.....	16
Висновки.....	24
Список використаних джерел.....	26
Додаткові матеріали.....	30

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

АФМ - антиферомагнітний

ФМ - феромагнітний

РРС - раманівське розсіювання світла

ІЧ - інфрачервоний

ЕСР - електронний спіновий резонанс

μСР - мюонний спіновий резонанс

FE - фероелектричний

TN - температура Нееля

T_c - температура магнітного впорядкування

FWHM - повна ширина на піввисоті

NN - найближчі сусіди

ВСТУП

Дослідження у галузі фізики конденсованого стану, зокрема вивчення оксидів та халькогенідів перехідних металів, виявили багату та складну взаємодію між ступенями свободи спіну, решітки та заряду [1–3]. Це особливо помітно у матеріалах зі шпінельною кристалічною структурою, які широко досліджуються завдяки їхнім різноманітним магнітним та електронним властивостям [4]. Структура шпінелі відповідає загальній формулі AB_2X_4 , де А і В - це катіони металів, а Х - аніон, найчастіше кисень або халькоген. У цій конфігурації катіони А займають тетраедричні координаційні місця, тоді як катіони В - октаедричні [3,5]. Примітно, що магнітні іони В-позицій утворюють пірохлорну решітку - мережу тетраедрів, що ділять кути, яка є типовим прикладом геометрично фрустрованої системи. У цих системах конкуруючі взаємодії, такі як антиферромагнітний обмін, не можуть бути задоволені одночасно, що призводить до відсутності простих, впорядкованих основних станів. Така фрустрація породжує безліч цікавих явищ, включаючи мультифероїчність та релаксорні стани [6]. Примітним випадком у цій категорії є шпінельна сполука $HgCr_2S_4$, яке характеризується високофрустрованою решіткою поряд із ознаками зміщень іонів Cr^{3+} від центру [7,8]. Ця особлива структура робить її чудовим кандидатом для дослідження складних явищ. Гіпотези припускають, що ці зміщення від центру можуть генерувати локальні дипольні моменти, які в поєднанні з фрустрованою магнітною решіткою можуть призвести до виникнення релаксорного фероелектричного (FE) стану [9]. Такий стан принципово відрізняється від звичайних фероелектриків, зокрема своєю динамічною поведінкою. Замість різкого переходу в фероелектричну фазу з далекодіючим впорядкуванням, релаксорні фероелектрики утворюють нанорозмірні полярні області, які динамічно флюктуюють в широкому діапазоні температур. Це заважає встановленню справжнього далекого впорядкування і проявляється натомість як локалізована, флюктуююча поляризація. Цей цікавий стан також може допомогти вирішити попередні експериментальні аномалії, такі як

відсутність розщеплення фононних мод, що спостерігається в експериментах з інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії [10] - спостереження, яке за стандартними інтерпретаціями суперечило б очікуванням щодо структурних переходів. Крім того, вражаюча особливість HgCr_2S_4 полягає у взаємозв'язку між динамікою релаксації та параметром магнітного впорядкування матеріалу. Цей зв'язок може відбуватися через обмінну стрикцію, де магнітні взаємодії викликають невеликі, але значущі деформації решітки. Як результат, HgCr_2S_4 стає чудовою платформою для дослідження взаємозв'язку між магнетизмом та динамікою решітки - ключової області, на якій зосереджується розробка передових спінтронних технологій та технологій пам'яті.

У цьому дослідженні представлено комплексний аналіз раманівського розсіювання HgCr_2S_4 з метою отримання уявлення про його релаксаційний фероелектричний стан та магнітне впорядкування, що відображаються у його фононних спектрах. По-перше, ми провели теоретичний розрахунок динаміки кристалічної решітки HgCr_2S_4 . По-друге, аналіз температурно-залежної поведінки фононних мод у раманівських спектрах виявив сильну спін-фононну взаємодію, що проявляється у помітних аномаліях, виявлених як при температурі магнітного впорядкування, так і значно вище цієї температури.

Результати роботи не тільки підтверджують раніше висунуті гіпотези щодо існування релаксорного фероелектричного стану та сильного магнітодіелектричного зв'язку в HgCr_2S_4 , але й надають нову важливу інформацію про те, як фрустровані магнітні взаємодії впливають на динаміку кристалічної решітки.

Актуальність дослідження зумовлена зростаючим інтересом до матеріалів із сильною взаємодією спінових, зарядових та граткових ступенів свободи, зокрема до релаксорних фероелектриків та геометрично фрустрованих магнітних систем. Сполуки зі структурою шпінелі, такі як HgCr_2S_4 , демонструють унікальні фізичні властивості, зокрема магнітодіелектричний ефект та спін-фононний зв'язок, що відкриває

перспективи їх використання у сучасних спінтронних та функціональних матеріалах. Недостатня узгодженість експериментальних результатів і теоретичних моделей обумовлює необхідність подальших комплексних досліджень.

Метою роботи є дослідження фононної динаміки та магнітних властивостей шпінелі HgCr_2S_4 методом раманівського розсіювання світла, а також встановлення зв'язку між спіновими та гратковими підсистемами і перевірка гіпотези існування релаксорного фероелектричного стану.

Об'єктом дослідження є кубічна тіюшпінель HgCr_2S_4 .

Предметом дослідження є фононні спектри, спін-фононна взаємодія та температурна поведінка коливань кристалічної решітки HgCr_2S_4 .

Завданнями дослідження є:

1. Проаналізувати сучасний стан досліджень релаксорних фероелектриків та особливостей їхньої динаміки. Розглянути основні фізичні механізми, що зумовлюють виникнення релаксорного фероелектричного стану у сполуках із кубічною структурою шпінелі.
2. Ознайомитись із методикою отримання, реєстрації, обробки та фізичної інтерпретації спектрів раманівського розсіювання світла.
3. Провести розрахунки динаміки кристалічної гратки в парамагнітному та магнітовпорядкованому станах.
4. Провести виміри фононних спектрів шпінелі HgCr_2S_4 в широкому інтервалі температур методом раманівського розсіювання світла.
5. Провести ідентифікацію фононних мод та дослідити їхні зміни зі зміною температури.

Отримані результати мають **практичну цінність** для створення нових функціональних матеріалів у галузі спінтроніки, сенсорних технологій та елементів пам'яті. Вони також можуть бути використані для подальшого розвитку теорії спін-фононної взаємодії та дослідження релаксорних фероелектриків.

Достовірність отриманих результатів забезпечується використанням сучасних експериментальних методів раманівської спектроскопії, узгодженістю експериментальних даних із теоретичними розрахунками, а також відповідністю отриманих результатів даним, представленим у науковій літературі.

Наукова новизна роботи полягає у комплексному дослідженні температурної поведінки фононних мод у HgCr_2S_4 , виявленні аномалій, пов'язаних зі спин-фононою взаємодією, а також у підтвердженні існування релаксорного фероелектричного стану. Отримано нові експериментальні дані щодо впливу магнітних флуктуацій та структурної нестабільності на динаміку кристалічної решітки.

РОЗДІЛ І. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ КУБІЧНОЇ ТІОШПІНЕЛІ HgCr_2S_4

Дослідження магнітних властивостей кубічної тіошпінелі HgCr_2S_4 триває вже кілька десятиліть і призвело до суперечливих висновків. Цей матеріал було детально досліджено як у полікристалічній, так і в монокристалічній формах з використанням широкого спектру експериментальних методів, таких як рентгенівська дифракція, електронний спіновий резонанс (ЕСР), вимірювання магнітної сприйнятливості, мюонний спіновий резонанс (μSR), теплоємність, електропровідність, поширення ультразвуку та інфрачервона (ІЧ) спектроскопія. Детальні результати цих досліджень викладені як в оригінальних наукових статтях, так і в комплексному огляді [3]. Найперші магнітні дослідження сполуки HgCr_2S_4 , проведені в 1966 році [11], визначили її як феромагнітний матеріал з температурою Кюрі 60 К. Наступного року цю оцінку було переглянуто, оскільки дослідники знизили температуру Кюрі до 36 К, припустивши, що HgCr_2S_4 стає метамагнітним нижче 25 К [12]. Подібне спостереження щодо критичної температури 60 К з'явилося в результаті оптичних досліджень [13]; однак ці дослідження вказували на перехід при цій температурі від парамагнітного до антиферомагнітного порядку, що характеризується спіральною спіновою структурою. Експерименти з нейтронної дифракції, проведені приблизно в той самий період, показали, що основний стан HgCr_2S_4 набуває конфігурації спірального спіну [14]. Ця низькотемпературна спінова архітектура характеризується спіральним спіновим порядком, при якому вектор поширення вирівнюється паралельно до однієї з граней куба, тоді як площина спіралі спінів залишається перпендикулярною до цього вектора. Отриману спінову конфігурацію показано на рис. 1. Подальші дослідження глибше вивчили цей нетрадиційний, неколінеарний спіновий стан, використовуючи різноманітні аналітичні методи [8]. Ці дослідження показали, що феромагнітні кореляції виникають нижче 60 К і значно посилюються під дією прикладеного магнітного поля. Далекий

антиферомагнітний порядок розвивається при $T_N = 22\text{ K}$, що пізніше було підтверджено за допомогою досліджень порошкової нейтронної дифракції з високою роздільною здатністю [15]. Фазова діаграма «магнітне поле - температура», розглянута в [7], виявляє додаткову складність, охоплюючи не тільки далекий антиферомагнітний порядок, але й індуковані полем феромагнітні стани, а також режими, що демонструють короткодіючі антиферомагнітні та феромагнітні кореляції [16].

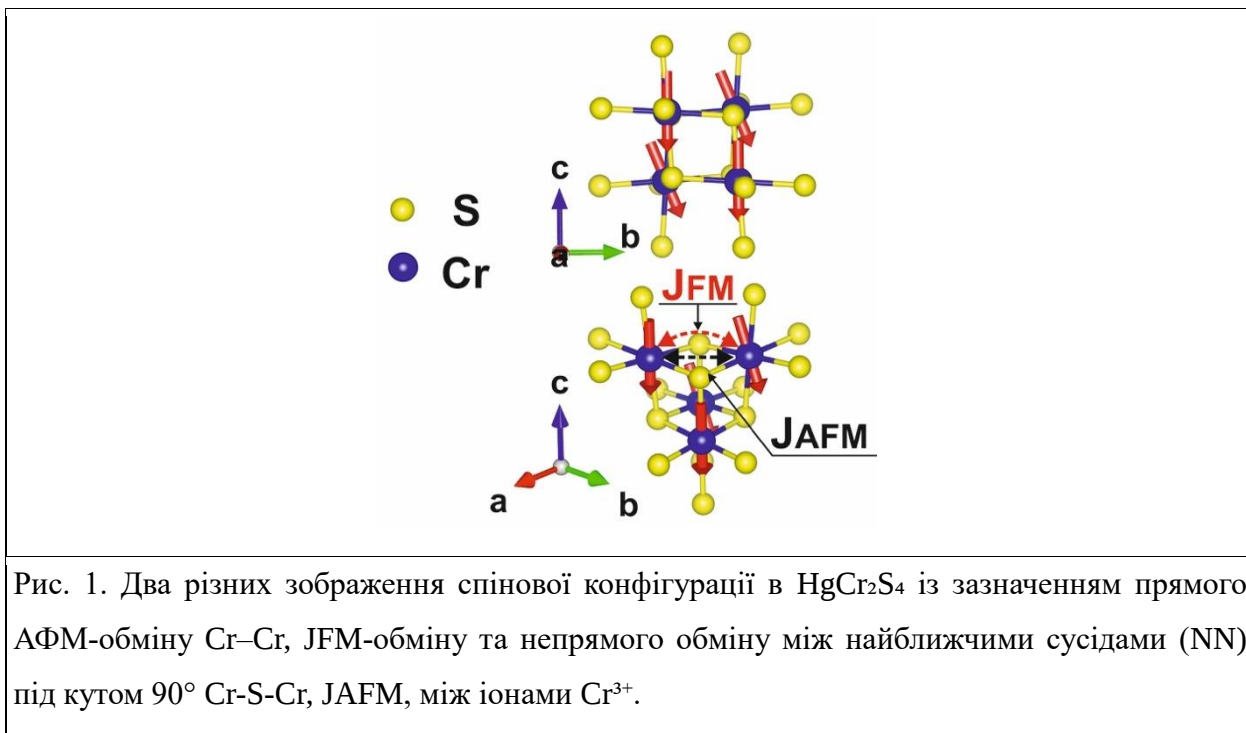


Рис. 1. Два різних зображення спінової конфігурації в HgCr_2S_4 із зазначенням прямого АФМ-обміну Cr–Cr, JFM-обміну та непрямого обміну між найближчими сусідами (NN) під кутом 90° Cr–S–Cr, JAFM, між іонами Cr^{3+} .

Примітно, що HgCr_2S_4 демонструє як колосальну магнітоємність, так і колосальний магнітоопір надзвичайної величини навіть за відсутності далекого феромагнітного порядку [9]. Унікальну поведінку цієї сполуки пов'язують із сильною магнітною фрустрацією, спричиненою конкуруючими магнітними взаємодіями порівнянної сили [8].

Ця вкрай нетрадиційна магнітна поведінка HgCr_2S_4 нагадує залежність властивостей спірального антиферомагнетика та м'якого феромагнетика від температури та магнітного поля, і видається надзвичайно цікавим з'ясувати роль кристалічної решітки у формуванні унікальних фізичних властивостей цієї сполуки сульфіду ртуті та хрому.

РОЗДІЛ II. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Раманівське розсіювання світла

Явище комбінаційного (раманівського) розсіювання світла було відкрито в 1928 році індійськими вченими Раманом і Кришманом при дослідженні розсіювання світла в рідинах [17,18]. Згодом (1930 р.) це відкриття принесло Раману Нобелівську премію з фізики. Раманівське розсіювання - це непружна взаємодія фотонів з речовиною, під час якої падаюче світло обмінюється енергією з молекулярними коливаннями. Цей процес призводить до зміни частоти розсіяного світла, причому зсув частоти залежить від досліджуваного зразка. На відміну від розсіювання Релея, яке є пружним, розсіювання Рамана є менш поширеним явищем, що дозволяє детально вивчити молекулярні зв'язки. Воно слугує унікальним «відбитком пальця» для хімічної ідентифікації та відіграє фундаментальну роль у неруйнівних спектроскопічних застосуваннях.

З точки зору квантової теорії, процес Раманівського розсіювання світла (PPC) складається з двох взаємопов'язаних етапів: поглинання первинного фотона зі світловою енергією $\hbar\omega$ та випромінювання іншого фотона з енергією $\hbar\omega'$ (де $\omega' = \omega \pm \omega_i$) (рис. 2). Ці явища виникають у результаті взаємодії електронів речовини з полем падаючої світлової хвилі. Коли система перебуває у незбудженому стані, під впливом кванта з енергією $\hbar\omega$ вона проходить через проміжний, віртуальний або реальний, електронний стан і, випромінюючи квант $\hbar(\omega - \omega_i)$, переходить у стан із коливальною енергією $\hbar\omega_i$. Це викликає появу у розсіяному світлі стоксової лінії з частотою $\omega - \omega_i$. У випадку, коли фотон поглинається системою, що вже перебуває у стані збудження коливань, після процесу розсіювання вона може повернутися до основного нульового стану. У цій ситуації енергія розсіяного фотона стає більшою за енергію поглиненого. Таким чином виникає антистоксова лінія з частотою $\omega + \omega_i$ (див. рис. 3).

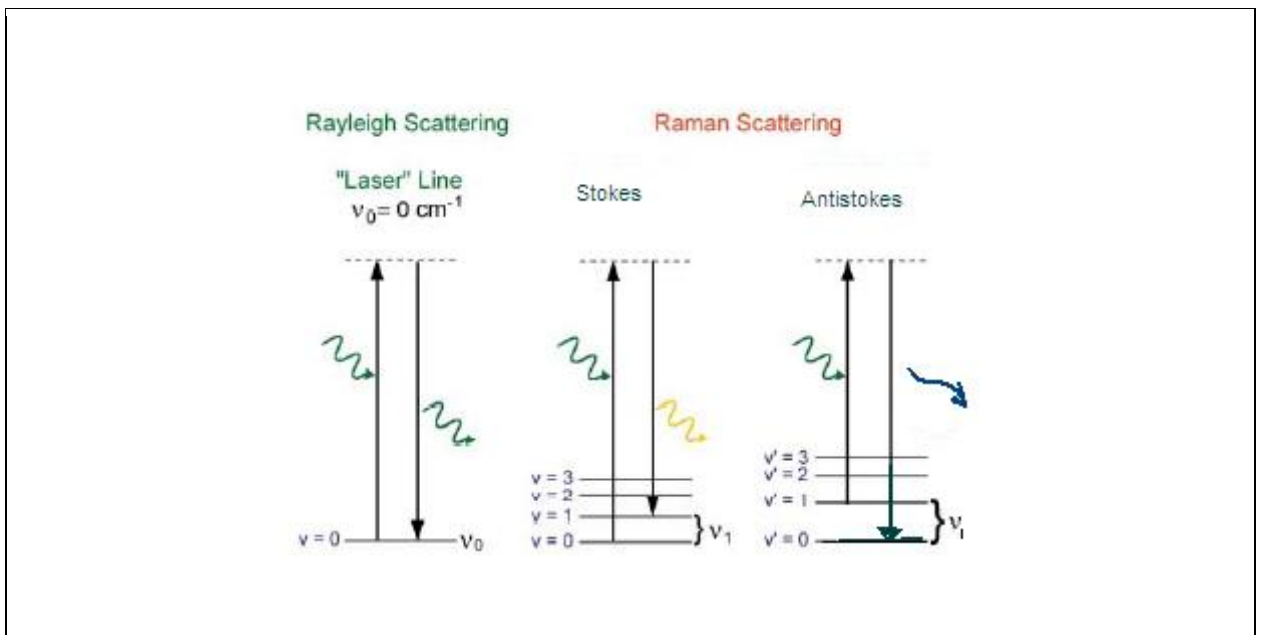


Рис. 2. Схеми релеевського (пружного) розсіювання світла та стоксова і антистоксова переходів при раманівському розсіюванні світла.

Типова схема раманівської (комбінаційного розсіювання) установки приведена на рис. 3. Вона включає лазерне джерело, систему лінз для фокусування на зразку, фільтри для придушення релеевського розсіювання, спектрометр та детектор. Основна мета – збудження зразка монохроматичним світлом та реєстрування слабого розсіяного випромінювання із зміненою частотою.

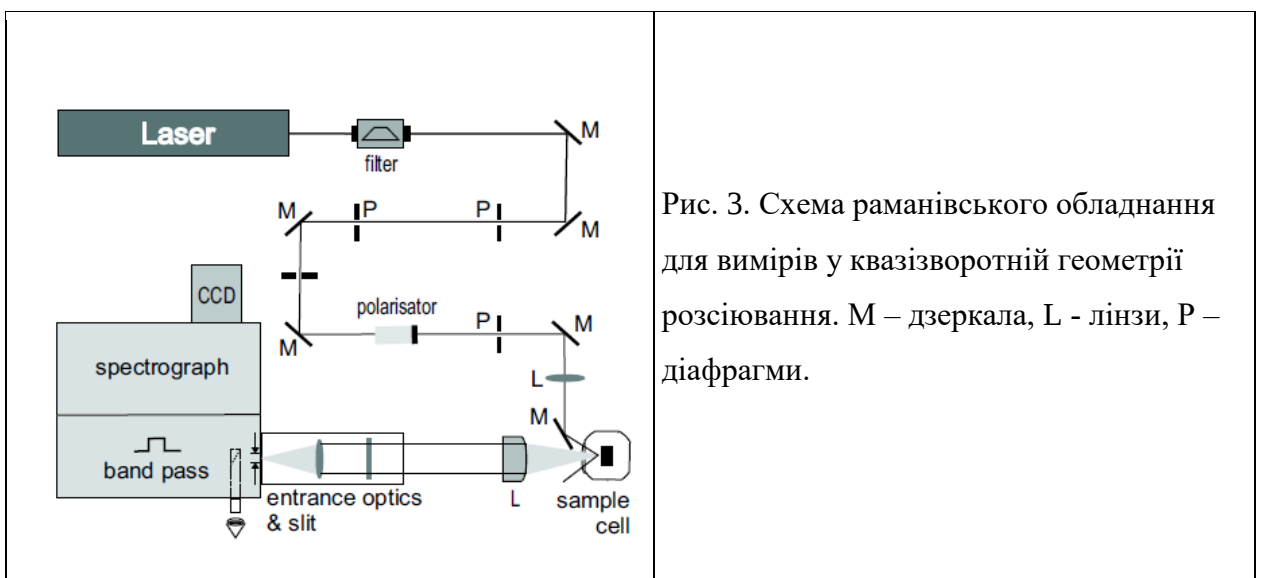


Рис. 3. Схема раманівського обладнання для вимірів у квазізворотній геометрії розсіювання. М – дзеркала, L - лінзи, P – діафрагми.

2.2. Розрахунок динаміки кристалічної решітки.

Теоретичні розрахунки динаміки кристалічної решітки HgCr_2S_4 було проведено за допомогою програмного пакету GULP (General Utility Lattice Program) [19]. Ця програма спеціалізується на аналітичному визначенні фононних спектрів та термодинамічних властивостей із використанням матриці констант сил. Метод розрахунку базується на трьох основних етапах:

1. *Гармонічне наближення.* Припускається, що атоми в кристалі перебувають в мінімумі потенціальної енергії. Для невеликих відхилень (u) від їх рівноважних положень потенціальну енергію можна розкласти в ряд Тейлора. У гармонічному наближенні ми нехтуємо членами, вищими за другий порядок:

$$U \approx U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{ij} u_i u_j,$$

де Φ_{ij} — константи сили, які є другими похідними енергії за атомними зміщеннями.

2. *Динамічна матриця.* Для знаходження мод коливань розв'язується задача про власні значення. Головним об'єктом розрахунків є динамічна матриця, яка будується на основі констант сили з урахуванням трансляційної симетрії кристала:

$$D_{\alpha\beta}^{kl}(\mathbf{k}) = U_0 + \frac{1}{\sqrt{M_k M_l}} \sum_{\mathbf{R}} \Phi_{\alpha\beta}^{kl}(0, \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}},$$

де $\mathbf{k}$ — хвильовий вектор, M — маси атомів, а $\mathbf{R}$ — вектори трансляції решітки.

3. *Власні частоти та фонони.* Розв'язування рівняння

$$|D(\mathbf{k}) - \omega^2 I| = 0$$

дає набір власних частот $\omega(\mathbf{k})$. Тут I — одинична матриця.

2.3. Зразки та деталі експерименту

Монокристали HgCr_2S_4 були отримані методом хімічної транспортної реакції. У цьому процесі використовувався трикомпонентний

полікристалічний матеріал, підготовлений шляхом твердофазних реакцій, де хлор виступав як транспортний агент. Більш детальну інформацію про підготовку кристалів можна знайти в [8,20]. Досліджувані кристали були майже ідеальними октаедрами з глянцевиими поверхнями та довжиною ребер до 2 мм. На рис. 4 показано фотографію декількох зразків HgCr_2S_4 .

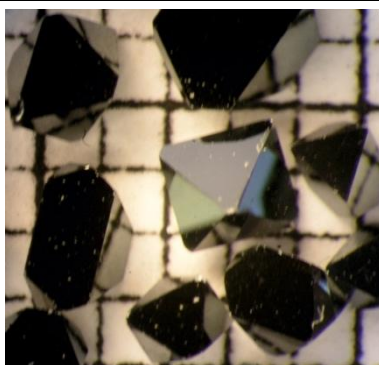
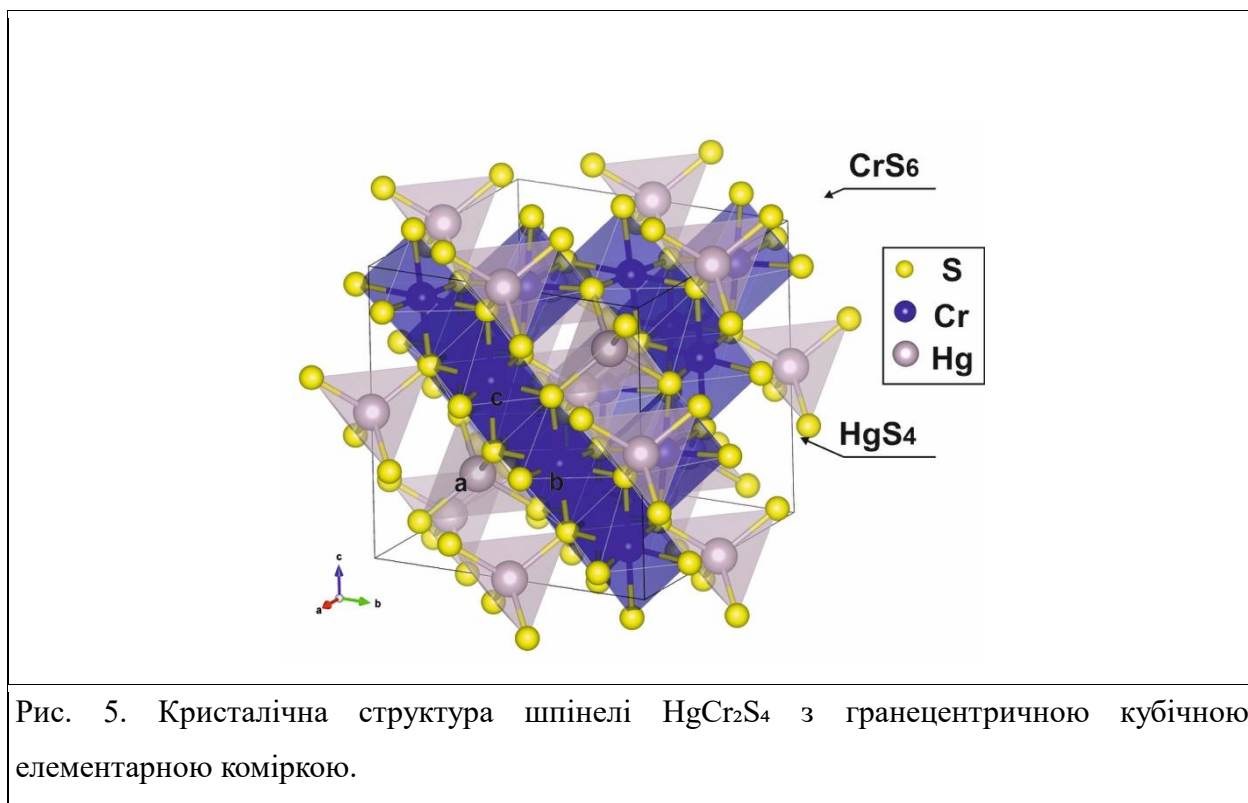


Рис. 4. Фотографія декількох монокристалів HgCr_2S_4 у міліметровому масштабі.

Експерименти з раманівським розсіюванням проводилися на монокристалах HgCr_2S_4 з використанням геометрії квазі-зворотного розсіювання та різних довжин хвиль збудження від іонного лазера на аргоні/криптоні, включаючи збудження з довжиною хвилі 514,5 нм. Потужність лазера, що не перевищувала 10 мВт, фокусувалася на пляму діаметром 0,1 мм на блискучих, щойно вирощених гранях монокристалів HgCr_2S_4 . Вимірювання проводилися з використанням світлової поляризації в паралельній (XX) та перехресній (XY) конфігураціях. Дослідження залежності від температури проводилися в кріостаті з безперервним потоком гелію в діапазоні від 5 К до кімнатної температури. Спектри розсіяного випромінювання реєструвалися за допомогою потрібного спектрометра DILOR-XY та записувалися за допомогою детектору з зарядовим зв'язком, охолодженого азотом, що дозволило досягти спектральної роздільної здатності кращої за $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

РОЗДІЛ III. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

На рис. 5 показано кристалічну структуру шпінелі HgCr_2S_4 . Іони сірки утворюють гранецентричну решітку з двома типами міжвузлових позицій. Є 64 тетраедричних та 32 октаедричних міжвузлові позиції, з яких 8 та 16, відповідно, зайняті катіонами. Перша — це позиція А (Hg), яка має тетраедричну координацію, а друга відповідає октаедричним позиціям В (Cr).



На рис. 6 наведено спектри Рамана для HgCr_2S_4 , отримані за допомогою геометрій розсіювання XX та XY при кімнатній температурі. Обидва спектри мають чіткі піки, що свідчить про високу якість монокристалів. П'ять раманівських фононних мод з енергіями 68, 259, 274, 344 та 418 cm^{-1} , ідентифікованих у спектрах вище T_N , позначені на основі незвідних представлень, очікуваних для кубічної $Fd\bar{3}m$ (227) симетрії [21]. Вони відповідають

$\Gamma_{\text{total}} = A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$ (раманівські) + $4T_{1u}$ (ІЧ-активні) + $A_{2u} + 2E_u + T_{1g} + 2T_{2u}$ (неактивні), з послідовністю енергій: $A_{1g} > T_{2g}(1) > T_{2g}(2) > E_g > T_{2g}(3)$ [22].

Відповідні раманівські тензори мають вигляд:

$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}, E_g = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix}, T_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & d & d \\ d & 0 & d \\ d & d & 0 \end{pmatrix}.$$

Варто зазначити, що в попередніх раманівських дослідженнях HgCr_2S_4 дотепер у спектрах, отриманих за кімнатної температури та тиску, було виявлено лише два фононних збудження — E_g та $T_{2g}(2)$.

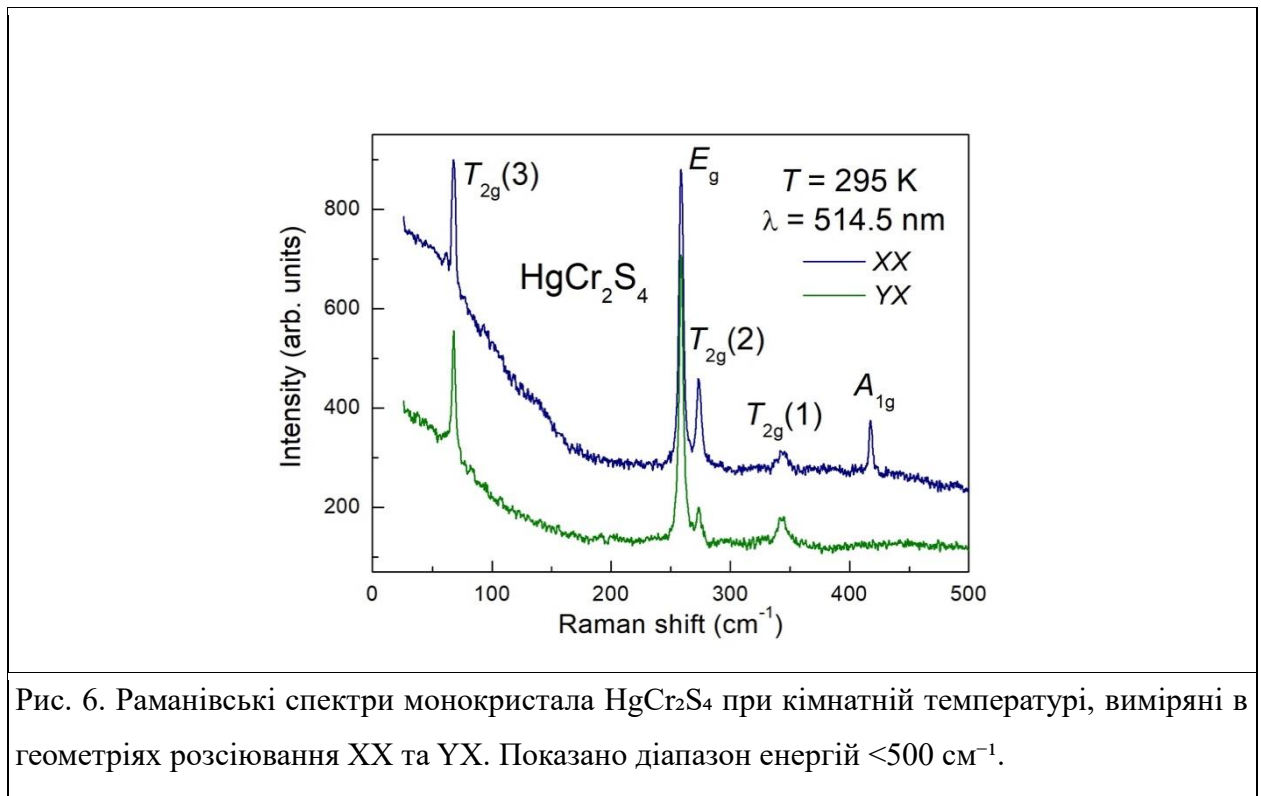


Рис. 6. Раманівські спектри монокристала HgCr_2S_4 при кімнатній температурі, виміряні в геометріях розсіювання XX та YX. Показано діапазон енергій $<500 \text{ cm}^{-1}$.

Для визначення симетрій та власних векторів фононних мод, спостережуваних при кімнатній температурі, було проведено розрахунки динаміки решітки з використанням пакета GULP у рамках оболонкової моделі. У цій моделі кожен іон (i) представлений як ядро з точковою масою

та зарядом X_i і поляризованою оболонкою, що несе заряд Y_i , внаслідок чого загальний заряд іона становить $Z_i = X_i + Y_i$. Взаємодія між оболонкою та ядром описується гармонічним потенціалом $V_{cs} = 1/2 K_i u^2$, де u представляє зміщення центру оболонки відносно ядра, а K_i є гармонічною константою сили, яка може бути пов'язана з поляризованістю іона a_i за допомогою рівняння $K_i = (Y_i e)^2 / a_i$. У цьому дослідженні для опису короткодійних взаємодій між іонами i та j , розділеними відстанню r , було використано потенціал типу Бакінгем. Цей потенціал має вигляд $V_{ij}(r) = A_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) - C_{ij}/r^6$, де A_{ij} та ρ_{ij} позначають відповідно силу та діапазон відштовхувальної взаємодії, а C_{ij} враховує притягальну складову на відстані r . Форма потенціалу типу Бакінгем показана на рис. 7.

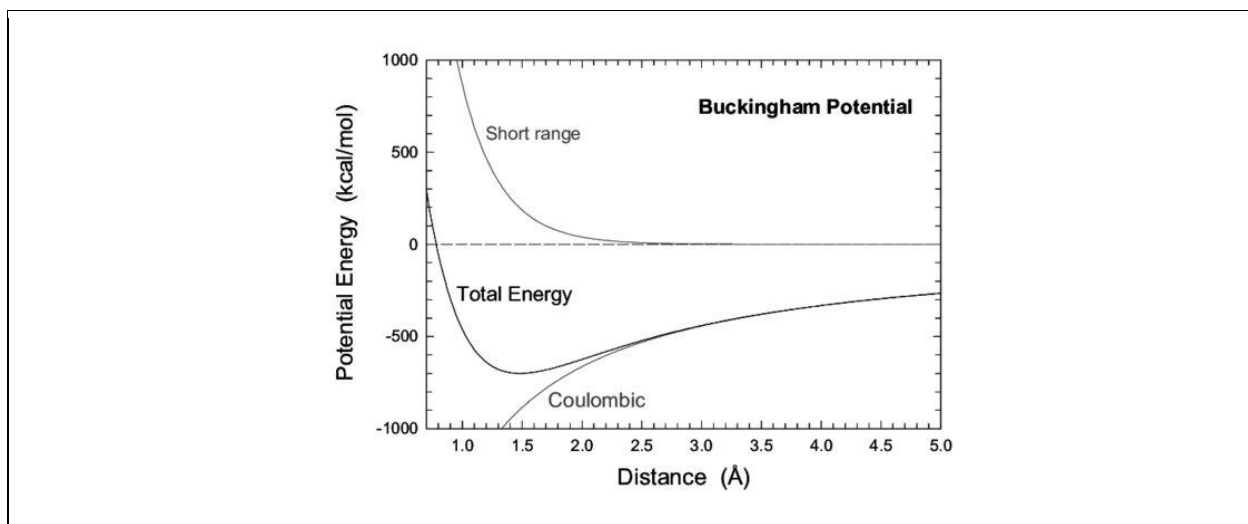


Рис. 7. Приклад залежності потенційної енергії від відстані, описаної потенціалом Бакінгем для іонних взаємодій. Крива сумарної енергії має мінімум, що відповідає рівноважній відстані між двома іонами.

Як початкове наближення були використані наявні дані [23] щодо параметрів оболонкової моделі для пар Cd-S, Cr-S та S-S у $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Для пари Hg-S початкові значення параметрів були отримані з даних, на які посиляється [24]. Потенціали взаємодії катіонів та аніонів були згодом уточнені для досягнення оптимальної збіжності з експериментально виявленими параметрами кристалічної структури та частотами раманівських мод. Остаточні оптимізовані параметри потенціалу наведено в таблиці 1. У

таблиці 2 наведено порівняння експериментально виявлених та обчислених параметрів кристалічної структури та раманівських частот для HgCr_2S_4 . Власні вектори, що відповідають раманівським активним модам, показано на рисунку 8.

Таблиця 1. Оптимізовані параметри оболонкової моделі для взаємодій «ядро-оболонка» та «оболонка-оболонка» у HgCr_2S_4 .

Атом	Заряд ядра X (e)	Заряд оболонки Y (e)	Ядро-оболонка Постійна пружності K (eV/Å ²)
Hg	1.00	0.0	∞
Cr	2.30	0.0	∞
S	2.19	-3.59	69.7
Атомна пара	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (eV)	C_{ij} (eV·Å ⁶)
Ядро Hg - оболонка S	35624.1	0.2250	0.0
Ядро Cr - оболонка S	11628.6	0.2383	0.0
Оболонка S - оболонка S	1905.7	0.3440	136.3

Таблиця 2. Порівняння експериментальних значень параметра решітки a та частот раманівських мод із значеннями, розрахованими за допомогою оболонкової моделі з набором параметрів, наведеним у таблиці 1.

Параметри решітки a (Å)	Експ.	Розр. 10.150
Частоти мод (cm ⁻¹)	Експ.	Розр.
$T_{2g}(3)$	68	82
E_g	259	234
$T_{2g}(2)$	274	289
$T_{2g}(1)$	344	352
A_{1g}	418	386

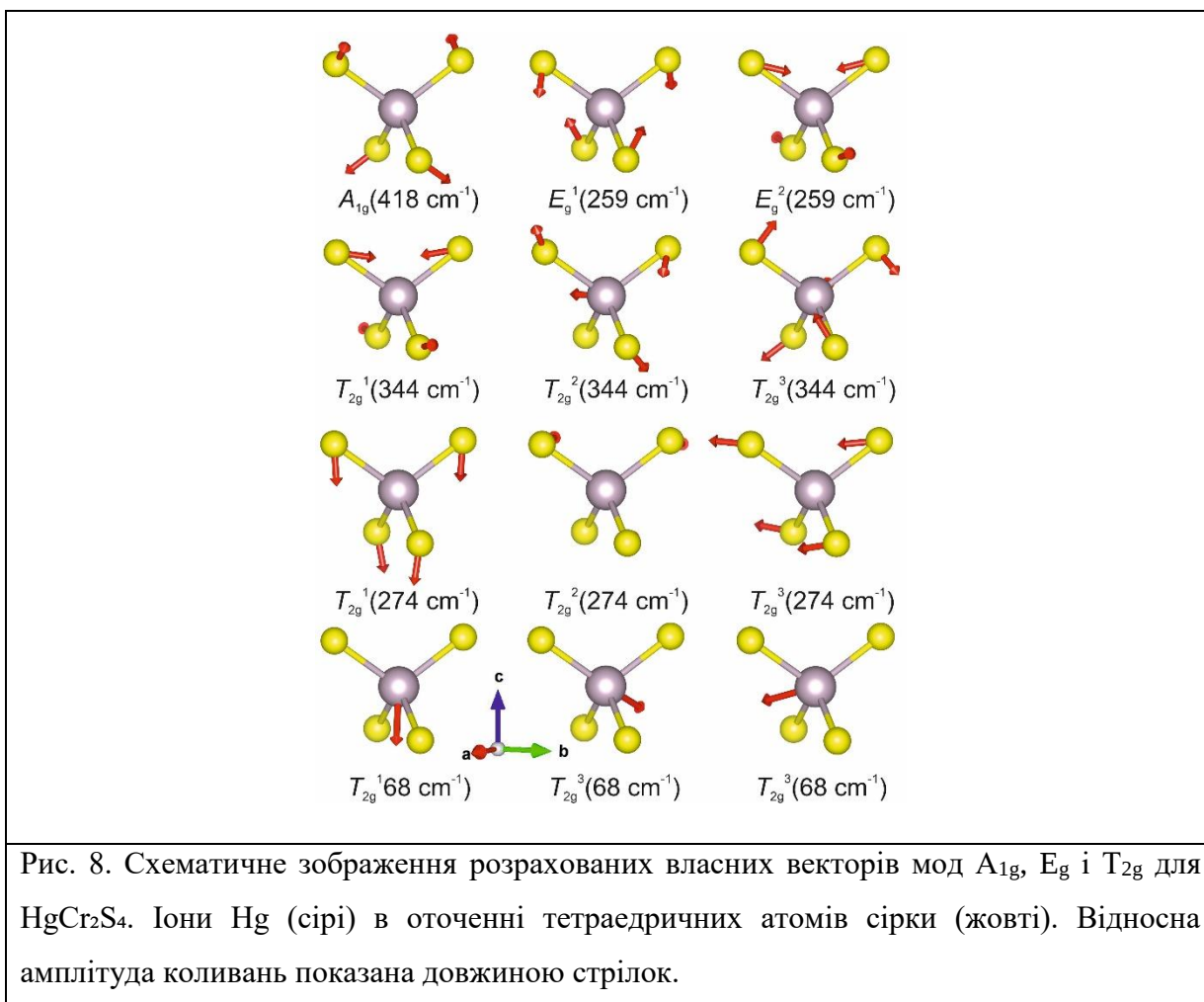


Рис. 8. Схематичне зображення розрахованих власних векторів мод A_{1g} , E_g і T_{2g} для HgCr_2S_4 . Іони Hg (сірі) в оточенні тетраедричних атомів сірки (жовті). Відносна амплітуда коливань показана довжиною стрілок.

На рис. 9 показано температурну залежність раманівських спектрів монокристала HgCr_2S_4 , виміряних у геометрії розсіювання XX в діапазоні температур від 5 до 295 К.

Далі ми проаналізуємо та обговоримо зміну параметрів (енергії, інтенсивності та напівширини) спостережуваних раманівських мод. На рис. 10 показано як у HgCr_2S_4 змінюються частоти фононів $\omega_i(T)$, ширини ліній $\Gamma(T)$ (повна ширина на піввисоті, FWHM) та інтегрована інтенсивність окремих фононів з урахуванням температурного ефекту в залежності від температури.

Залежність частот фононних ліній від температури на рис. 10(а–с) було проаналізовано та апроксимовано за допомогою рівняння:

$$\omega(T) = \omega_0 + A[1 + 2/(\exp((\hbar\omega_0)/(2k_B T)) - 1)] \quad (1)$$

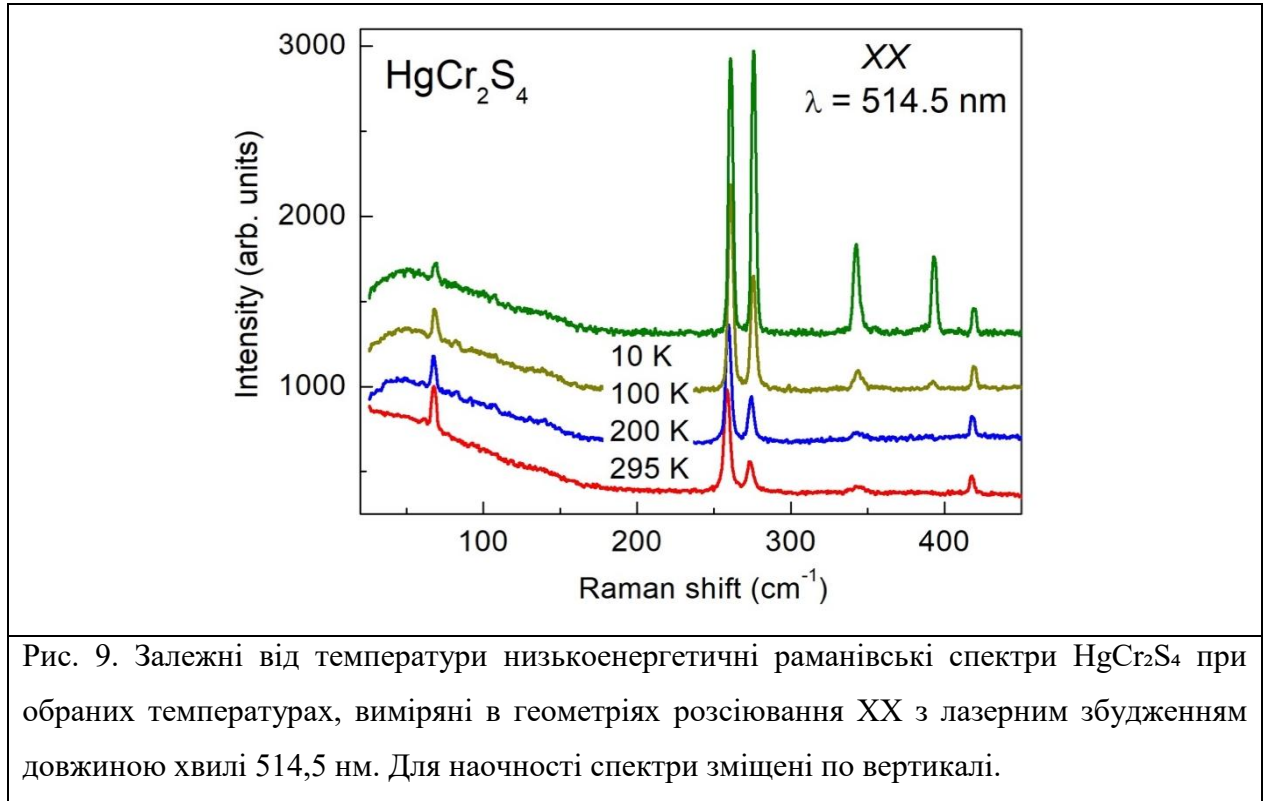


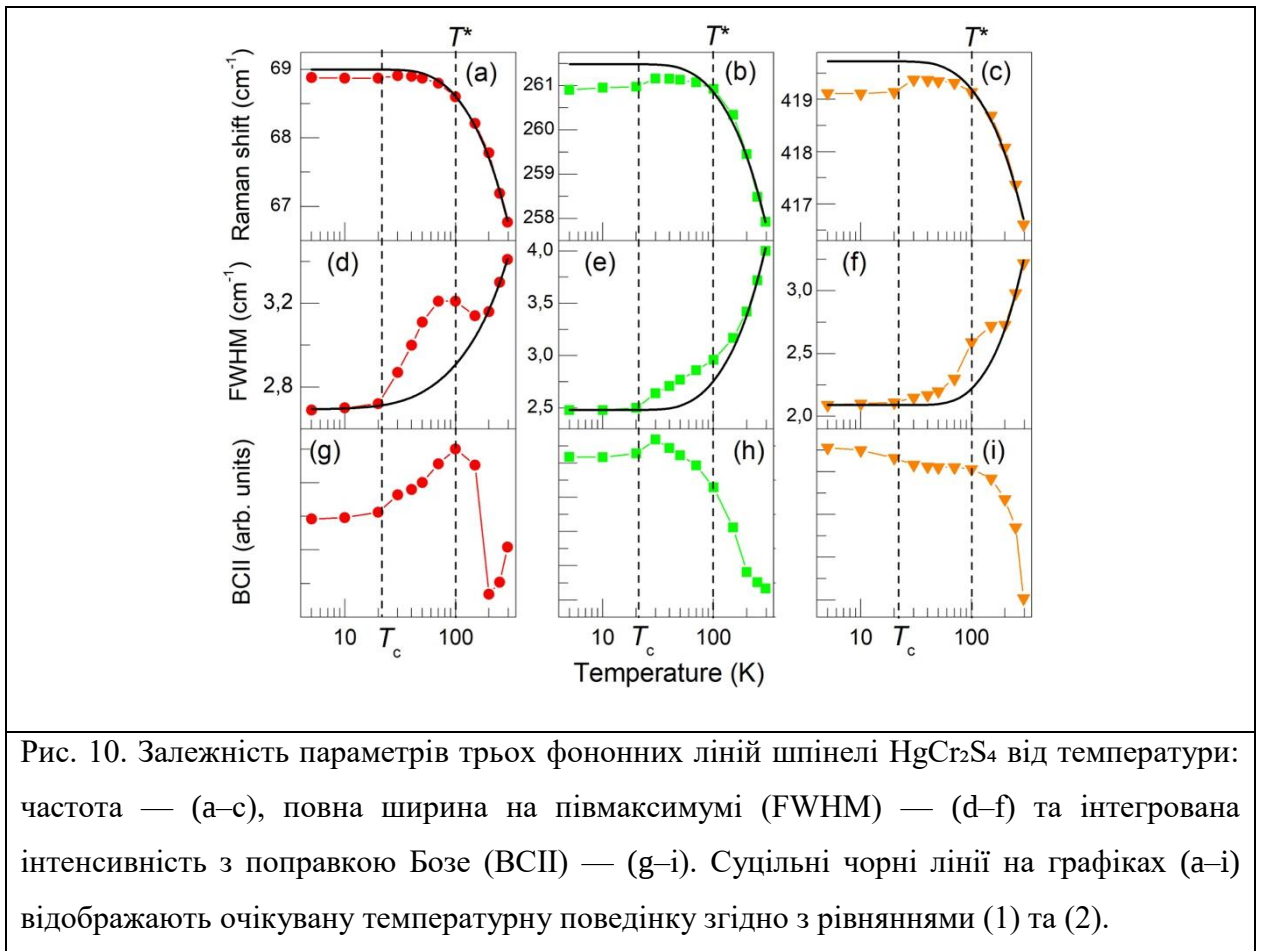
Рис. 9. Залежні від температури низькоенергетичні раманівські спектри HgCr_2S_4 при обраних температурах, виміряні в геометріях розсіювання XX з лазерним збудженням довжиною хвилі 514,5 нм. Для наочності спектри зміщені по вертикалі.

Цей вираз враховує ангармонічні ефекти, як описано в попередніх дослідженнях [25–28]. Тут ω_0 представляє власну частоту фонона при нульовій температурі без урахування спин-фононного зв'язку, а A — це специфічний для моди коефіцієнт масштабування, що відображає ангармонічні внески.

Чорні суцільні лінії на рис. 10(d–f) зображують температурну залежність ширини ліній фононів, змодельовану за допомогою:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + B[1 + 2/(\exp((\hbar\omega_0)/(2k_B T)) - 1)] \quad (2)$$

У цьому випадку Γ_0 та ω_0 представляють ширину лінії та власну частоту, відповідно, для відповідної моди при нульовій температурі. Параметр B позначає залежний від моди коефіцієнт апроксимації, як зазначено в попередніх дослідженнях [26–29].



Зі зниженням температури виявляються кілька яскраво виражених особливостей. По-перше, у міру охолодження HgCr_2S_4 від кімнатної температури фононні моди демонструють зміцнення, що відповідає прогнозам, отриманим за рівнянням 2 (див. рис. 10(a–c)). Однак нижче характерної температури $T^* \approx 100$ К і аж до температури магнітного впорядкування T_c ці моди зазнають виражених негативних зсувів частоти, що відхиляються від нормальної ангармонічної поведінки. При температурі магнітного переходу T_c для цих фононних мод спостерігається додаткове різке зниження частоти.

У магнітних сполуках сильний спін-фононний зв'язок проявляється через помітні аномалії в температурно-залежній поведінці власних частот фононів. Хоча спостережувана раманівська аномалія в температурній залежності частот фононних ліній при T_c не є дивною, аномальна поведінка в діапазоні температур між T^* і T_c була несподіваною, оскільки досліджуваний

матеріал не виявляє жодних ознак далекого магнітного впорядкування в цьому діапазоні температур. Попереднє інфрачервоне дослідження, на яке посиляється [10], також виявило такі аномалії у частотах фононів HgCr_2S_4 нижче 100 К, які були пов'язані з появою феромагнітних флуктуацій. Попередні дослідження, такі як ті, на які посиляється [3], також припускали, що структурна нестабільність із зміщенням іонів Cr^{3+} від центру може спричинити виникнення релаксорного фероелектричного (FE) стану в HgCr_2S_4 .

Крім того, рис. 10(d – f) показує, що ширина ліній фононних мод демонструє незвично великі відхилення від ангармонічних прогнозів, отриманих на основі моделювання. Ця поведінка особливо виражена в діапазоні температур від $T = 200 \text{ К} > T^*$ до T_c . Такі відхилення слугують вагомим доказом існування механізму релаксації, не пов'язаного зі звичайними багатофононними взаємодіями. Ці відхилення в загасанні оптичних фононів, які виникають значно вище температур магнітного впорядкування, можна пояснити структурною нестабільністю [9,20,29]. Про це явище раніше повідомлялося в роботі [10] під час ІЧ-експериментів з HgCr_2S_4 . Можливо, важливо також врахувати вплив сильних феромагнітних флуктуацій, про які повідомлялося в тому ж діапазоні температур у роботах [8], [13] та [14].

Нарешті, важливо підкреслити незвичайну поведінку інтенсивностей фононних ліній у HgCr_2S_4 (рис. 10(g–i)), яка, як видається, демонструє зв'язок із характерними температурами T^* та T_c .

ВИСНОВКИ

Дане дослідження раманівського розсіювання шпінелевої сполуки HgCr_2S_4 було мотивоване пошуком проявів релаксорного фероелектричного стану та магнітного впорядкування у фононних спектрах. У попередніх дослідженнях висувалися припущення щодо зміщення іонів Cr^{3+} від центру в HgCr_2S_4 [8], що у поєднанні з геометричною фрустрацією могло б призвести до релаксорного фероелектричного стану. Зв'язок динаміки релаксації з параметром магнітного впорядкування може виникати внаслідок пом'якшення решітки через обмінну стрикцію [20]. Релаксорний стан із його наномасштабним фероелектричним впорядкуванням міг би пояснити відсутність справжнього структурного переходу дальнього порядку.

Проте в цій роботі ми отримали переконливі докази сильного спін-фононного зв'язку (рис. 10). Початок цього ефекту, безсумнівно, можна виявити за ознаками температурної залежності параметрів фононних мод, що з'являються при температурах, значно вищих за температуру магнітного переходу.

Підсумовуючи, можна відзначити такі основні результати цієї роботи:

1. Проведено теоретичні розрахунки динаміки кристалічної решітки HgCr_2S_4 за допомогою програмного пакету GULP.
2. Проведені виміри фононних спектрів шпінелі HgCr_2S_4 в широкому інтервалі температур методом раманівського розсіювання світла.
3. Проведено ідентифікацію фононних мод та досліджена їх температурна поведінка. А саме, при $T^* = 100$ K, що значно перевищує температуру початку магнітного впорядкування, виявлені значні негативні зсуви частот фононних мод $T_{2g}(3)$, E_g , $T_{2g}(2)$ та A_{1g} в порівнянні з нормальною ангармонічною поведінкою. Для цих мод також спостерігаються додаткові особливості у вигляді невеликих стрибків частоти при температурі магнітного впорядкування.
4. Виявлено, що всі фононні моди в HgCr_2S_4 демонструють аномальну температурну поведінку ширини ліній, відмінну від тієї, що

описується ангармонічною моделлю, з максимальним відхиленням у діапазоні 60–80 К. Зроблене припущення, що спостережуване збільшення в згасанні оптичних фононів пов'язане зі структурною нестабільністю, але можливі й інші фактори.

Подяки: Представлена робота була виконана за підтримки Науково-технічного центру України в рамках проекту № 9918.

Список використаних джерел:

1. Y. Han, B. Lao, X. Zheng, S. Li, R.-W. Li, and Z. Wang, Transition metal oxides: a new frontier in spintronics driven by novel quantum states and efficient charge-spin interconversion. *Front. Mater.* **11**,1444769 (2024), doi: 10.3389/fmats.2024.1444769.
2. A. Pal, K. Anand, N. Patel, A. Das, S. Ghosh, P. T.-W. Yen, S.-M. Huang, R. K. Singh, H. D. Yang, A. K. Ghosh, S. Chatterjee, Interplay of spin, phonon, and lattice degrees in a hole-doped double perovskite: Observation of spin–phonon coupling and magnetostriction effect, *J. Appl. Phys.* **132**, 223906 (2022), <https://doi.org/10.1063/5.0110250>.
3. V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer, P. Lunkenheimer, A. Loidl, On the complexity of spinels: magnetic, electronic, and polar ground states *Phys. Rep.* **926**, pp. 1-86 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2021.04.002>.
4. J. Sourd, Y. Skourski, L. Prodan, V. Tsurkan, A. Miyata, J. Wosnitza, and S. Zherlitsyn, Magnon-phonon interactions in the spinel compound MnSc_2Se_4 , *Phys. Rev. B* **110**, 094414 (2024), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.110.094414>.
5. J. Li, Oxygen Vacancies in Spinel, IntechOpen (2025), DOI: 10.5772/intechopen.1008547; S. Akbudak, A.K. Kushwaha, G. Uğur, Ş.Uğur, & H.Y. Ocak, Structural, electronic, elastic, optical and vibrational properties of MAl_2O_4 (M = Co and Mn) aluminate spinels, *Ceramics International* **44**, 310 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.174>.
6. L. Zhao, L. Muzica, U. Schwarz, and A. C. Komarek, Multiferroicity in the frustrated spinel cuprate GeCu_2O_4 , *Phys. Rev. Materials* **2**, 041402(R) (2018), <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.041402>; P. Chithra Lekha, G. Ramesh, V. Revathi, V. Subramanian, Relaxor-like ferroelectric behaviour favoured by short-range B-site ordering in 10% Ba^{2+} substituted MgFe_2O_4 , *Materials Research Bulletin*, **53**, 240 (2014), doi:10.1016/j.materresbull.2014.01.045._

7. O. Hartmann, G.M. Kalvius, R. Wäppling, *et al.*, Magnetic properties of the multiferroic chromium thio-spinels CdCr_2S_4 and HgCr_2S_4 , *Eur. Phys. J. B* **86**, 148 (2013), <https://doi.org/10.1140/epjb/e2013-31094-4>.
8. V. Tsurkan, J. Hemberger, A. Krimmel, H.-A. Krug von Nidda, P. Lunkenheimer, S. Weber, V. Zestrea, and A. Loidl, Experimental evidence for competition between antiferromagnetic and ferromagnetic correlations in HgCr_2S_4 , *Physical Review B* **73**, 224442 (2006), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224442>.
9. S. Weber, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, J. Hemberger, V. Tsurkan, A. Loidl, Colossal magnetocapacitance and colossal magnetoresistance in HgCr_2S_4 . *Phys Rev Lett.* **96**, 157202 (2006), doi: 10.1103/PhysRevLett.96.157202.
10. T. Rudolf, C. Kant, F. Mayr, J. Hemberger, V. Tsurkan, and A. Loidl, Polar phonons and spin-phonon coupling in HgCr_2S_4 and CdCr_2S_4 studied with far-infrared spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **76**, 174307 (2007), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.174307>; T. Rudolf, Ch. Kant, F. Mayr, J. Hemberger, V. Tsurkan, and A. Loidl, A spin-phonon coupling in antiferromagnetic chromium spinels, 2007 *New J. Phys.* **9**, 76 (2007), DOI 10.1088/1367-2630/9/3/076.
11. P.K. Baltzer, H.W. Lehmann, M. Robbins, Insulating and ferromagnetic spinels, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 493 (1965), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.15.493>.
12. P.K. Baltzer, P.J. Wotowicz, M. Robbins, E. Lopatin, Exchange interactions in ferromagnetic chromium chalcogenide spinels, *Phys. Rev.* **151**, 367 (1966), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.151.367>.
13. H. W. Lehmann and G. Harbeke, Anomalous absorption-edge shift in the metamagnetic temperature range of HgCr_2S_4 , *Phys. Rev. B* **1**, 319 (1970), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.319>.
14. J.M. Hastings, L.M. Corliss, Magnetic structure and metamagnetism of HgCr_2S_4 , *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 9 (1968), [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90249-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90249-7).

15. L.C. Chapon, P.G. Radaelli, Y. S. Hor, M.T.F. Telling, and J.F. Mitchell, Non-collinear long-range magnetic ordering in HgCr_2S_4 , arXiv:cond-mat/0608031 (2006), DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0608031>.
16. V. Felea, L. Prodan, E. Stefanet, P. T. Cong and S. Zherlitsyn, and V. Tsurkan, Ultrasound propagation in bond frustrated HgCr_2S_4 spinel in magnetic fields, Low Temp. Phys. **43**, 702 (2017), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4985206>.
17. C.V. Raman, A new radiation, Ind. J. Phys., **2**, 387 (1928).
18. C.V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of second radiation, Nature **121**, 501 (1928), <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
19. J.D. Gale, GULP - a computer program for the symmetry adapted simulation of solids, JCS Faraday Trans. **93**, 629 (1997), <https://doi.org/10.1039/A606455H>.
20. J. Hemberger *et al.*, Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr_2S_4 . Nature **434**, 364–367 (2005), <https://doi.org/10.1038/nature03348>.
21. E. Kroumova, *et al.*, Bilbao Crystallographic Server : Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies, Phase Transitions **76**, 155 (2003), DOI: [10.1080/0141159031000076110](https://doi.org/10.1080/0141159031000076110).
22. L. Zhang, L.S. Ling, Z. Qu1, W. Tong, S. Tan, and Y.H. Zhang, Study of lattice dynamics in the CuIr_2S_4 system, Eur. Phys. J. B **77**, 83 (2010), <https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-00256-5>.
23. J. Abbasi, V. Ivanov, and A. Gupta, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{S}_4$ spinel system studied by Raman spectroscopy and lattice dynamics calculation, preprint research paper (2024); DOI: [10.2139/ssrn.4894168](https://doi.org/10.2139/ssrn.4894168).
24. Database of published interatomic potential parameters, <https://www.ucl.ac.uk/klmc/Potentials/>
25. K. Wakamura and T. Arai, Effect of magnetic ordering on phonon parameters for infrared active modes in ferromagnetic spinel CdCr_2S_4 , J. Appl. Phys. **63**, 5824 (1988); <https://doi.org/10.1063/1.340321>.

26. P. G. Klemens, Anharmonic decay of optical phonons, Phys. Rev. **148**, 845 (1966), <https://doi.org/10.1103/PhysRev.148.845>.
27. M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon, Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1928>.
28. C. Rani, D. K. Pathak, M. Tanwar, *et al.*, Anharmonicity induced faster decay of hot phonons in rutile TiO₂ nanorods: a Raman spectromicroscopy study, Mater. Adv. **3**, 1602 (2022), DOI: 10.1039/d1ma00940k.
29. V. Gnezdilov, P. Lemmens, Yu. G. Pashkevich, Ch. Payen, K. Y. Choi, J. Hemberger, A. Loidl, and V. Tsurkan, Phonon anomalies and possible local lattice distortions in giant magnetocapacitive CdCr₂S₄, Phys. Rev. B **84**, 045106 (2011), DOI: 10.1103/PhysRevB.84.045106.

ДОДАТКОВІ МАТЕРІАЛИ

Нижче наведено файли вхідних і вихідних даних, позначені розширеннями «gin» та «got» відповідно, що містять дані, отримані під час розрахунку динаміки кристалічної решітки HgCr_2S_4 за допомогою програмного пакету GULP.

HgCr₂S₄.gin

```
optimise conp energy cartesian eigenvectors compare phonon freq
cell
10.226 10.226 10.226 90.0 90.0 90.0 1 1 1 1 1
fractional
Hg core 0.000000 0.000000 0.000000 1.0 1.0 0.00000 1 1 1
Cr core 0.625000 0.625000 0.625000 2.3 1.0 0.00000 1 1 1
S core 0.3910 0.3910 0.3910 2.19 1.0 0.00000 1 1 1
S shel 0.3910 0.3910 0.3910 -3.59 1.0 0.00000 1 1 1
space
227
buck
#Hg core S core 10571.3 0.2370 0.00 0.0 10.0 1 1 1
#Cr core S core 11628.6 0.2383 0.00 0.0 10.0 1 1 1
Hg core S shel 35624.1 0.225 0.00 0.0 8.0 1 1 1
Cr core S shel 11628.6 0.2383 0.00 0.0 8.0 1 1 1
S shel S shel 1905.7 0.3440 136.3 0.000 8.0 1 1 1

cutd 10.0
spring

Hg 999999999
Cr 999999999
S 69.7
```

HgCr₂S₄.got

```

*****

***

*          GENERAL UTILITY LATTICE PROGRAM          *
*
*          Julian Gale          *
*
*          Nanochemistry Research Institute          *
*
*          Department of Chemistry          *
*
*          Curtin University, Western Australia          *
*****

***

* Version = 4.0.1 * Last modified = 7th March 2012 *
*****

***

* optimise    - perform optimisation run          *
* comp        - constant pressure calculation          *
* phonon      - calculate phonons for final geometry          *
* eigenvectors - output phonon eigenvectors          *
* compare     - compare initial and final structures          *
*****

***

Number of CPUs = 1

Total number of configurations input = 1

*****

***

* Input for Configuration = 1 *
*****

***

Formula = Hg2Cr4S8
Number of irreducible atoms/shells = 4
Total number atoms/shells = 22
Dimensionality = 3 : Bulk
Symmetry :
Crystal family : Cubic
Crystal class (Groth - 1921) : Cubic Hexakisoctahedral

```

Space group (centrosymmetric) : F D 3 M

Patterson group : F m -3 m

Cartesian lattice vectors (Angstroms) :

```
0.000000  5.113000  5.113000
5.113000  0.000000  5.113000
5.113000  5.113000  0.000000
```

Primitive cell parameters : Full cell parameters :

```
a = 7.2309  alpha = 60.0000   a = 10.2260  alpha = 90.0000
b = 7.2309  beta  = 60.0000   b = 10.2260  beta  = 90.0000
c = 7.2309  gamma = 60.0000   c = 10.2260  gamma = 90.0000
```

Initial volumes (Angstroms**3):

Primitive cell = 267.335956 Full cell = 1069.343823

Temperature of configuration = 300.000 K

Pressure of configuration = 0.000 GPa

Fractional coordinates of asymmetric unit :

No.	Atomic	x	y	z	Charge	Occupancy
	Label	(Frac)	(Frac)	(Frac)	(e)	(Frac)

1	Hg c	0.000000	0.000000	0.000000	1.000000	1.000000
2	Cr c	0.625000	0.625000	0.625000	2.300000	1.000000
3	S c	0.391000 *	0.391000	0.391000	2.190000	1.000000
4	S s	0.391000 *	0.391000	0.391000	-3.590000	1.000000

Initial Cartesian coordinates :

No.	Atomic Label	x (Angs)	y (Angs)	z (Angs)	Charge (e)	Occupancy (Frac)
1	Hg c	0.000000	0.000000	0.000000	1.000000	1.000000
2	Hg c	2.556500	2.556500	2.556500	1.000000	1.000000
3	Cr c	6.391250	6.391250	6.391250	2.300000	1.000000
4	Cr c	3.834750	3.834750	6.391250	2.300000	1.000000
5	Cr c	6.391250	3.834750	3.834750	2.300000	1.000000
6	Cr c	3.834750	6.391250	3.834750	2.300000	1.000000
7	S c	3.998366	3.998366	3.998366	2.190000	1.000000
8	S c	6.227634	6.227634	3.998366	2.190000	1.000000
9	S c	3.998366	6.227634	6.227634	2.190000	1.000000
10	S c	6.227634	3.998366	6.227634	2.190000	1.000000
11	S c	8.784134	8.784134	8.784134	2.190000	1.000000
12	S c	6.554866	6.554866	8.784134	2.190000	1.000000
13	S c	6.554866	8.784134	6.554866	2.190000	1.000000
14	S c	8.784134	6.554866	6.554866	2.190000	1.000000
15	S s	3.998366	3.998366	3.998366	-3.590000	1.000000
16	S s	6.227634	6.227634	3.998366	-3.590000	1.000000
17	S s	3.998366	6.227634	6.227634	-3.590000	1.000000
18	S s	6.227634	3.998366	6.227634	-3.590000	1.000000
19	S s	8.784134	8.784134	8.784134	-3.590000	1.000000
20	S s	6.554866	6.554866	8.784134	-3.590000	1.000000
21	S s	6.554866	8.784134	6.554866	-3.590000	1.000000
22	S s	8.784134	6.554866	6.554866	-3.590000	1.000000

Constraints :

Constraint no.	Unconstrained Variable	Constrained Variable	Coefficient	Offset
1	Strain 1	Strain 2	1.00000	0.0000
2	Strain 1	Strain 3	1.00000	0.0000

3	3 x	3 y	1.00000	0.0000
4	3 x	3 z	1.00000	0.0000
5	4 x	4 y	1.00000	0.0000
6	4 x	4 z	1.00000	0.0000

General input information

*

Species output for all configurations :

Species	Type	Atomic Number	Atomic Mass	Atomic (e)	Charge Cova	Radii (Angs) Ionic VDW	Library Symbol
---------	------	------------------	----------------	---------------	----------------	---------------------------	-------------------

Hg	Core	80	200.59	1.000000	1.700	0.000	1.900
Cr	Core	24	52.00	2.300000	1.350	0.000	2.010
S	Core	16	32.07	2.190000	1.020	0.000	1.700
S	Shell	16	0.00	-3.590000	1.020	0.000	1.700

Lattice summation method = Ewald (3-D)
 = Parry (2-D)
 = Saunders et al (1-D)

Accuracy factor for lattice sums = 12.000

Time limit = Infinity

Maximum range for interatomic potentials = 100000.000000 Angstroms

General interatomic potentials :

Atom	Types	Potential	A	B	C	D	Cutoffs(Ang)
1	2				Min	Max	

Hg	c	S	s	Buckingham	0.356E+05	0.225	0.00	0.00	0.000	8.000
Cr	c	S	s	Buckingham	0.116E+05	0.238	0.00	0.00	0.000	8.000
S	s	S	s	Buckingham	0.191E+04	0.344	136.	0.00	0.000	8.000
Hg	c	Hg	s	Spring (c-s)	0.100E+09	0.00	0.00	0.00	0.000	0.600
Cr	c	Cr	s	Spring (c-s)	0.100E+09	0.00	0.00	0.00	0.000	0.600
S	c	S	s	Spring (c-s)	69.7	0.00	0.00	0.00	0.000	0.600

Output for configuration 1

Components of energy :

Interatomic potentials	=	15.76950674 eV
Monopole - monopole (real)	=	-79.21970697 eV
Monopole - monopole (recip)=		-111.67994023 eV
Monopole - monopole (total)=		-190.89964720 eV

Total lattice energy :

Primitive unit cell	=	-175.13014046 eV
Non-primitive unit cell	=	-700.52056184 eV

Total lattice energy (in kJmol⁻¹):

Primitive unit cell	=	-16897.3814 kJ/(mole unit cells)
Non-primitive unit cell	=	-67589.5258 kJ/(mole unit cells)

Number of variables = 3

Maximum number of calculations	=	1000
Maximum Hessian update interval	=	10
Maximum step size	=	1.000000000
Maximum parameter tolerance	=	0.000010000
Maximum function tolerance	=	0.000010000

Maximum gradient tolerance = 0.001000000
Maximum gradient component = 0.010000000

Symmetry constrained optimisation

Symmetry used for second derivatives

Cell parameters to be optimised using strains

Newton-Raphson optimiser to be used

BFGS hessian update to be used

Start of bulk optimisation :

Cycle: 0 Energy: -175.130140 Gnorm: 583.242388 CPU: 0.062

** Hessian calculated **

Cycle: 1 Energy: -178.192953 Gnorm: 10.857106 CPU: 0.109

Cycle: 2 Energy: -178.202703 Gnorm: 1.422002 CPU: 0.156

Cycle: 3 Energy: -178.203407 Gnorm: 0.117255 CPU: 0.203

Cycle: 4 Energy: -178.203409 Gnorm: 0.001161 CPU: 0.250

**** Optimisation achieved ****

Final energy = -178.20340949 eV

Final Gnorm = 0.00002999

Components of energy :

Interatomic potentials = 19.88940272 eV

Monopole - monopole (real) = 281.30883611 eV

Monopole - monopole (recip)= -479.40164832 eV

Monopole - monopole (total)= -198.09281220 eV

Total lattice energy :

Primitive unit cell = -178.20340949 eV

Non-primitive unit cell = -712.81363795 eV

Total lattice energy (in kJmol⁻¹):

Primitive unit cell = -17193.9049 kJ/(mole unit cells)

Non-primitive unit cell = -68775.6197 kJ/(mole unit cells)

Final asymmetric unit coordinates :

No.	Atomic Label	x (Frac)	y (Frac)	z (Frac)	Radius (Angs)
1	Hg c	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
2	Cr c	0.625000	0.625000	0.625000	0.000000
3	S c	0.391057	0.391057	0.391057	0.000000
4	S s	0.395217	0.395217	0.395217	0.000000

Final Cartesian coordinates :

No.	Atomic Label	x (Angs)	y (Angs)	z (Angs)	Charge (e)	Occupancy (Frac)
1	Hg c	0.000000	0.000000	0.000000	1.000000	1.000000
2	Hg c	2.538497	2.538497	2.538497	1.000000	1.000000
3	Cr c	6.346242	6.346242	6.346242	2.300000	1.000000
4	Cr c	3.807745	3.807745	6.346242	2.300000	1.000000
5	Cr c	6.346242	3.807745	3.807745	2.300000	1.000000
6	Cr c	3.807745	6.346242	3.807745	2.300000	1.000000
7	S c	3.970789	3.970789	3.970789	2.190000	1.000000
8	S c	6.183198	6.183198	3.970789	2.190000	1.000000
9	S c	3.970789	6.183198	6.183198	2.190000	1.000000
10	S c	6.183198	3.970789	6.183198	2.190000	1.000000

11	S	c	8.721695	8.721695	8.721695	2.190000	1.000000
12	S	c	6.509286	6.509286	8.721695	2.190000	1.000000
13	S	c	6.509286	8.721695	6.509286	2.190000	1.000000
14	S	c	8.721695	6.509286	6.509286	2.190000	1.000000
15	S	s	4.013027	4.013027	4.013027	-3.590000	1.000000
16	S	s	6.140960	6.140960	4.013027	-3.590000	1.000000
17	S	s	4.013027	6.140960	6.140960	-3.590000	1.000000
18	S	s	6.140960	4.013027	6.140960	-3.590000	1.000000
19	S	s	8.679457	8.679457	8.679457	-3.590000	1.000000
20	S	s	6.551524	6.551524	8.679457	-3.590000	1.000000
21	S	s	6.551524	8.679457	6.551524	-3.590000	1.000000
22	S	s	8.679457	6.551524	6.551524	-3.590000	1.000000

Final Cartesian lattice vectors (Angstroms) :

0.000000 5.076994 5.076994
5.076994 0.000000 5.076994
5.076994 5.076994 0.000000

Final cell parameters and derivatives :

a	7.179953 Angstrom	dE/de1(xx)	0.000000 eV/strain
b	7.179953 Angstrom	dE/de2(yy)	0.000000 eV/strain
c	7.179953 Angstrom	dE/de3(zz)	0.000000 eV/strain
alpha	60.000000 Degrees	dE/de4(yz)	0.000000 eV/strain
beta	60.000000 Degrees	dE/de5(xz)	0.000000 eV/strain
gamma	60.000000 Degrees	dE/de6(xy)	0.000000 eV/strain

Primitive cell volume = 261.727792 Angs**3

Density of cell = 5.492798 g/cm**3

Non-primitive lattice parameters :

a = 10.153987 b = 10.153987 c = 10.153987
alpha= 90.000000 beta= 90.000000 gamma= 90.000000

Non-primitive cell volume = 1046.911169 Angs**3

Final internal derivatives :

No.	Atomic		a	b	c	Radius
	Label		(eV)	(eV)	(eV)	(eV/Angs)
1	Hg	c	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
2	Cr	c	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
3	S	c	0.000047	0.000000	0.000000	0.000000
4	S	s	-0.000076	0.000000	0.000000	0.000000
Maximum abs						
			0.000076	0.000000	0.000000	0.000000

Comparison of initial and final structures :

Parameter	Initial value	Final value	Difference	Units	Percent
Volume	1069.343823	1046.911169	-22.432654	Angs**3	-2.10
a	10.226000	10.153987	-0.072013	Angstroms	-0.70
b	10.226000	10.153987	-0.072013	Angstroms	-0.70
c	10.226000	10.153987	-0.072013	Angstroms	-0.70
alpha	90.000000	90.000000	0.000000	Degrees	0.00
beta	90.000000	90.000000	0.000000	Degrees	0.00
gamma	90.000000	90.000000	0.000000	Degrees	0.00
1 x	0.000000	0.000000	0.000000	Fractional	0.00
1 y	0.000000	0.000000	0.000000	Fractional	0.00
1 z	0.000000	0.000000	0.000000	Fractional	0.00
2 x	0.625000	0.625000	0.000000	Fractional	0.00
2 y	0.625000	0.625000	0.000000	Fractional	0.00
2 z	0.625000	0.625000	0.000000	Fractional	0.00

3 x	0.391000	0.391057	0.000057	Fractional	0.01
3 y	0.391000	0.391057	0.000057	Fractional	0.01
3 z	0.391000	0.391057	0.000057	Fractional	0.01
4 x	0.391000	0.395217	0.004217	Fractional	1.08
4 y	0.391000	0.395217	0.004217	Fractional	1.08
4 z	0.391000	0.395217	0.004217	Fractional	1.08

Born effective charge tensors :

Atom	x	y	z
1 Hg	x	0.8474	-0.0000
	y	-0.0000	0.8474
	z	-0.0000	0.8474

2 Cr	x	2.2010	0.4887
	y	0.4887	2.2010
	z	0.4887	2.2010

3 S	x	-1.3124	0.1548
	y	0.1548	-1.3124
	z	0.1548	-1.3124

Elastic Constant Matrix: (Units=GPa)

Indices	1	2	3	4	5	6
1	113.5996	100.6309	100.6309	0.0000	-0.0000	0.0000
2	100.6309	113.5996	100.6309	-0.0000	0.0000	-0.0000
3	100.6309	100.6309	113.5996	-0.0000	0.0000	0.0000
4	0.0000	-0.0000	-0.0000	36.0907	0.0000	0.0000
5	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	36.0907	0.0000
6	0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	36.0907

Elastic Compliance Matrix: (Units=1/GPa)

Indices	1	2	3	4	5	6
1	0.052465	-0.024644	-0.024644	-0.000000	0.000000	-0.000000
2	-0.024644	0.052465	-0.024644	0.000000	-0.000000	0.000000
3	-0.024644	-0.024644	0.052465	0.000000	-0.000000	-0.000000
4	-0.000000	0.000000	0.000000	0.027708	-0.000000	-0.000000
5	0.000000	-0.000000	-0.000000	-0.000000	0.027708	-0.000000
6	0.000000	0.000000	-0.000000	-0.000000	-0.000000	0.027708

Mechanical properties :

Convention :		Reuss	Voigt	Hill
Bulk Modulus (GPa)	=	104.95379	104.95379	104.95379
Shear Modulus (GPa)	=	12.76945	24.24816	18.50881

Velocity S-wave (km/s)	=	1.52472	2.10108	1.83566
Velocity P-wave (km/s)	=	4.71245	4.99936	4.85802

Compressibility (1/GPa) = 0.00952800

Stress axis :		x	y	z
Youngs Moduli (GPa)	=	19.06047	19.06047	19.06047
Poissons Ratio (x)	=		0.46973	0.46973
Poissons Ratio (y)	=	0.46973		0.46973
Poissons Ratio (z)	=	0.46973	0.46973	

Piezoelectric Strain Matrix: (Units=C/m**2)

Indices	1	2	3	4	5	6
x	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
y	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000
z	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000

Piezoelectric Stress Matrix: (Units=10**-11 C/N)

Indices	1	2	3	4	5	6
x	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
y	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000
z	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000

Static dielectric constant tensor :

	x	y	z
x	4.02101	0.00000	0.00000
y	0.00000	4.02101	0.00000
z	-0.00000	-0.00000	4.02101

High frequency dielectric constant tensor :

	x	y	z
x	2.25889	0.00000	0.00000
y	0.00000	2.25889	0.00000
z	0.00000	0.00000	2.25889

Static refractive indices :

1 = 2.00525 2 = 2.00525 3 = 2.00525

High frequency refractive indices :

1 = 1.50296 2 = 1.50296 3 = 1.50296

Phonon Calculation :

K direction for n-a correction at gamma = 1.00000 1.00000 1.00000

Number of k points for this configuration = 1

K point 1 = 0.000000 0.000000 0.000000 Weight = 1.000

Frequencies (cm-1) and Eigenvectors :

Frequency -0.0000 -0.0000 0.0000 82.2421 82.2421 82.2421

IR Intensity 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

in X 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

in Y 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

in Z 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

Raman Intsty 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

1 x -0.459871 -0.043254 0.135446 -0.251016 0.489305 -0.414847

1 y 0.126488 0.084974 0.456594 0.365245 -0.257206 -0.524373

1 z 0.064940 -0.471812 0.069816 -0.527364 -0.411038 -0.165714

2 x -0.459871 -0.043254 0.135446 0.251016 -0.489305 0.414847

2 y 0.126488 0.084974 0.456594 -0.365245 0.257206 0.524373

2 z	0.064940	-0.471812	0.069816	0.527364	0.411038	0.165714
3 x	-0.234144	-0.022023	0.068962	0.000000	-0.000000	0.000000
3 y	0.064402	0.043265	0.232475	-0.000000	-0.000000	0.000000
3 z	0.033064	-0.240224	0.035547	0.000000	-0.000000	0.000000
4 x	-0.234144	-0.022023	0.068962	-0.000000	-0.000000	0.000000
4 y	0.064402	0.043265	0.232475	0.000000	-0.000000	0.000000
4 z	0.033064	-0.240224	0.035547	0.000000	0.000000	-0.000000
5 x	-0.234144	-0.022023	0.068962	-0.000000	-0.000000	-0.000000
5 y	0.064402	0.043265	0.232475	0.000000	-0.000000	0.000000
5 z	0.033064	-0.240224	0.035547	-0.000000	-0.000000	0.000000
6 x	-0.234144	-0.022023	0.068962	0.000000	-0.000000	-0.000000
6 y	0.064402	0.043265	0.232475	0.000000	0.000000	0.000000
6 z	0.033064	-0.240224	0.035547	0.000000	-0.000000	0.000000
7 x	-0.183878	-0.017295	0.054158	0.030078	-0.002272	0.073883
7 y	0.050576	0.033977	0.182568	0.014312	0.016827	0.076685
7 z	0.025966	-0.188653	0.027916	0.037149	0.020762	0.067509
8 x	-0.183878	-0.017295	0.054158	-0.030316	-0.049345	0.054905
8 y	0.050576	0.033977	0.182568	-0.046083	-0.030246	0.057707
8 z	0.025966	-0.188653	0.027916	0.050230	0.047342	-0.040052
9 x	-0.183878	-0.017295	0.054158	0.011512	-0.078800	-0.005147
9 y	0.050576	0.033977	0.182568	-0.014435	0.072862	0.029176
9 z	0.025966	-0.188653	0.027916	0.008402	0.076798	0.020000
10 x	-0.183878	-0.017295	0.054158	0.071907	-0.031728	0.013831
10 y	0.050576	0.033977	0.182568	-0.074829	0.025790	0.010198
10 z	0.025966	-0.188653	0.027916	0.078977	-0.008693	0.007457
11 x	-0.183878	-0.017295	0.054158	-0.030078	0.002272	-0.073883
11 y	0.050576	0.033977	0.182568	-0.014312	-0.016827	-0.076685
11 z	0.025966	-0.188653	0.027916	-0.037149	-0.020762	-0.067509
12 x	-0.183878	-0.017295	0.054158	0.030316	0.049345	-0.054905
12 y	0.050576	0.033977	0.182568	0.046083	0.030246	-0.057707
12 z	0.025966	-0.188653	0.027916	-0.050230	-0.047342	0.040052
13 x	-0.183878	-0.017295	0.054158	-0.071907	0.031728	-0.013831
13 y	0.050576	0.033977	0.182568	0.074829	-0.025790	-0.010198
13 z	0.025966	-0.188653	0.027916	-0.078977	0.008693	-0.007457
14 x	-0.183878	-0.017295	0.054158	-0.011512	0.078800	0.005147

14 y	0.050576	0.033977	0.182568	0.014435	-0.072862	-0.029176
14 z	0.025966	-0.188653	0.027916	-0.008402	-0.076798	-0.020000
Frequency	94.1981	94.1981	94.3288	109.0459	109.0459	109.0459
IR Intensity	0.0026	0.0026	0.0026	0.0000	0.0000	0.0000
in X	0.0007	0.0001	0.0018	0.0000	0.0000	0.0000
in Y	0.0019	0.0001	0.0006	0.0000	0.0000	0.0000
in Z	0.0000	0.0024	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000
Raman Intsty	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1 x	-0.238142	-0.077208	0.390802	-0.000000	-0.000000	0.000000
1 y	0.395278	-0.102283	0.220663	-0.000000	0.000000	0.000000
1 z	0.049418	0.446067	0.118241	-0.000000	0.000000	-0.000000
2 x	-0.238142	-0.077208	0.390802	-0.000000	0.000000	0.000000
2 y	0.395278	-0.102283	0.220663	0.000000	0.000000	0.000000
2 z	0.049418	0.446067	0.118241	0.000000	0.000000	-0.000000
3 x	0.029736	-0.030492	-0.263662	-0.095198	0.277163	-0.230147
3 y	-0.159818	-0.022989	-0.212747	0.065887	0.070936	0.359828
3 z	-0.056318	-0.187085	-0.182097	0.029311	-0.348099	-0.129682
4 x	0.049608	0.148879	-0.216116	-0.281453	0.091374	0.226461
4 y	-0.139946	0.156382	-0.165201	0.252142	0.256725	-0.096779
4 z	0.006869	-0.259261	0.063783	-0.029311	0.348099	0.129682
5 x	0.208555	0.107749	-0.127384	0.095198	-0.277163	0.230147
5 y	-0.255579	-0.054035	-0.055600	-0.252142	-0.256725	0.096779
5 z	-0.152079	-0.218131	-0.024949	0.347340	-0.020438	0.133368
6 x	0.188684	-0.071622	-0.174930	0.281453	-0.091374	-0.226461
6 y	-0.235707	0.125336	-0.008053	-0.065887	-0.070936	-0.359828
6 z	0.102630	-0.228214	-0.093365	-0.347340	0.020438	-0.133368
7 x	0.156633	0.088305	-0.056150	0.060228	-0.175349	0.145604
7 y	-0.156708	0.100709	0.028014	-0.041684	-0.044878	-0.227648
7 z	0.014382	-0.170549	0.078680	-0.018544	0.220227	0.082044
8 x	0.138053	-0.079401	-0.100605	0.178063	-0.057808	-0.143272
8 y	-0.175287	-0.066996	-0.016440	-0.159519	-0.162419	0.061228
8 z	-0.044695	-0.103067	-0.151209	0.018544	-0.220227	-0.082044
9 x	-0.010557	-0.040946	-0.183566	-0.060228	0.175349	-0.145604

9 y	-0.067175	0.129737	-0.118913	0.159519	0.162419	-0.061228
9 z	0.103915	-0.141522	-0.068247	-0.219747	0.012930	-0.084376
10 x	0.008022	0.126760	-0.139112	-0.178063	0.057808	0.143272
10 y	-0.085754	-0.037969	-0.163368	0.041684	0.044878	0.227648
10 z	-0.134228	-0.132094	-0.004281	0.219747	-0.012930	0.084376
11 x	0.156633	0.088305	-0.056150	0.060228	-0.175349	0.145604
11 y	-0.156708	0.100709	0.028014	-0.041684	-0.044878	-0.227648
11 z	0.014382	-0.170549	0.078680	-0.018544	0.220227	0.082044
12 x	0.138053	-0.079401	-0.100605	0.178063	-0.057808	-0.143272
12 y	-0.175287	-0.066996	-0.016440	-0.159519	-0.162419	0.061228
12 z	-0.044695	-0.103067	-0.151209	0.018544	-0.220227	-0.082044
13 x	0.008022	0.126760	-0.139112	-0.178063	0.057808	0.143272
13 y	-0.085754	-0.037969	-0.163368	0.041684	0.044878	0.227648
13 z	-0.134228	-0.132094	-0.004281	0.219747	-0.012930	0.084376
14 x	-0.010557	-0.040946	-0.183566	-0.060228	0.175349	-0.145604
14 y	-0.067175	0.129737	-0.118913	0.159519	0.162419	-0.061228
14 z	0.103915	-0.141522	-0.068247	-0.219747	0.012930	-0.084376

Frequency 171.6717 171.6717 171.6717 177.0633 177.0633 233.6068

IR Intensity 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

in X 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

in Y 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

in Z 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

Raman Intsty 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

1 x 0.000000 -0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000

1 y 0.000000 -0.000000 0.000000 -0.000000 0.000000 0.000000

1 z -0.000000 0.000000 0.000000 -0.000000 0.000000 -0.000000

2 x -0.000000 0.000000 -0.000000 -0.000000 0.000000 0.000000

2 y 0.000000 -0.000000 -0.000000 0.000000 -0.000000 0.000000

2 z 0.000000 -0.000000 -0.000000 0.000000 0.000000 -0.000000

3 x -0.000000 -0.000000 -0.000000 0.352446 0.139697 0.000000

3 y 0.000000 0.000000 -0.000000 -0.297204 0.235379 0.000000

3 z -0.000000 0.000000 0.000000 -0.055242 -0.375076 -0.000000

4 x -0.000000 0.000000 -0.000000 -0.352446 -0.139697 0.000000

4 y	-0.000000	0.000000	0.000000	0.297204	-0.235379	0.000000
4 z	-0.000000	0.000000	0.000000	-0.055242	-0.375076	-0.000000
5 x	-0.000000	0.000000	-0.000000	0.352446	0.139697	0.000000
5 y	0.000000	0.000000	-0.000000	0.297204	-0.235379	-0.000000
5 z	0.000000	0.000000	-0.000000	0.055242	0.375076	0.000000
6 x	-0.000000	-0.000000	0.000000	-0.352446	-0.139697	-0.000000
6 y	0.000000	-0.000000	-0.000000	-0.297204	0.235379	-0.000000
6 z	-0.000000	-0.000000	-0.000000	0.055242	0.375076	0.000000
7 x	-0.296909	-0.180653	0.064881	0.099547	0.039457	0.239395
7 y	-0.017484	0.338060	-0.102027	-0.083944	0.066482	0.020008
7 z	0.314393	-0.157407	0.037146	-0.015603	-0.105939	-0.259403
8 x	-0.119965	0.081350	-0.322476	-0.099547	-0.039457	-0.239395
8 y	-0.194428	0.076057	0.285330	0.083944	-0.066482	-0.020008
8 z	-0.314393	0.157407	-0.037146	-0.015603	-0.105939	-0.259403
9 x	0.296909	0.180653	-0.064881	0.099547	0.039457	0.239395
9 y	0.194428	-0.076057	-0.285330	0.083944	-0.066482	-0.020008
9 z	0.102481	0.256710	0.220449	0.015603	0.105939	0.259403
10 x	0.119965	-0.081350	0.322476	-0.099547	-0.039457	-0.239395
10 y	0.017484	-0.338060	0.102027	-0.083944	0.066482	0.020008
10 z	-0.102481	-0.256710	-0.220449	0.015603	0.105939	0.259403
11 x	0.296909	0.180653	-0.064881	0.099547	0.039457	-0.239395
11 y	0.017484	-0.338060	0.102027	-0.083944	0.066482	-0.020008
11 z	-0.314393	0.157407	-0.037146	-0.015603	-0.105939	0.259403
12 x	0.119965	-0.081350	0.322476	-0.099547	-0.039457	0.239395
12 y	0.194428	-0.076057	-0.285330	0.083944	-0.066482	0.020008
12 z	0.314393	-0.157407	0.037146	-0.015603	-0.105939	0.259403
13 x	-0.119965	0.081350	-0.322476	-0.099547	-0.039457	0.239395
13 y	-0.017484	0.338060	-0.102027	-0.083944	0.066482	-0.020008
13 z	0.102481	0.256710	0.220449	0.015603	0.105939	-0.259403
14 x	-0.296909	-0.180653	0.064881	0.099547	0.039457	-0.239395
14 y	-0.194428	0.076057	0.285330	0.083944	-0.066482	0.020008
14 z	-0.102481	-0.256710	-0.220449	0.015603	0.105939	-0.259403

Frequency	233.6068	253.2841	253.2841	263.1734	263.7077	263.7077
IR Intensity	0.0000	0.1113	0.1113	0.1113	0.0000	0.0000

in X	0.0000	0.0087	0.0595	0.0431	0.0000	0.0000
in Y	0.0000	0.0603	0.0071	0.0438	0.0000	0.0000
in Z	0.0000	0.0423	0.0446	0.0244	0.0000	0.0000
Raman Intsty	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

1 x	0.000000	0.058809	0.154157	-0.131077	-0.000000	-0.000000
1 y	-0.000000	-0.155159	-0.053267	-0.132259	0.000000	0.000000
1 z	0.000000	0.129890	-0.133426	-0.098642	0.000000	0.000000
2 x	0.000000	0.058809	0.154157	-0.131077	0.000000	-0.000000
2 y	-0.000000	-0.155159	-0.053267	-0.132259	0.000000	-0.000000
2 z	0.000000	0.129890	-0.133426	-0.098642	-0.000000	0.000000
3 x	0.000000	-0.027701	-0.227349	-0.307228	-0.322973	-0.080283
3 y	-0.000000	0.229846	0.022320	-0.305805	0.090631	0.318866
3 z	0.000000	-0.113258	0.118805	-0.346269	0.232342	-0.238583
4 x	-0.000000	-0.361416	0.115451	-0.053794	-0.057057	0.158468
4 y	0.000000	-0.103869	0.365120	-0.052371	-0.175285	0.080115
4 z	0.000000	0.134285	-0.140404	0.330301	-0.232342	0.238583
5 x	0.000000	0.037221	0.252305	0.286009	0.322973	0.080283
5 y	0.000000	0.078752	-0.373743	0.030961	0.175285	-0.080115
5 z	-0.000000	-0.264352	-0.277258	-0.009503	0.147689	0.160398
6 x	0.000000	0.370936	-0.090496	0.032575	0.057057	-0.158468
6 y	-0.000000	-0.254964	-0.030943	0.284395	-0.090631	-0.318866
6 z	0.000000	0.285379	0.255659	-0.006466	-0.147689	-0.160398
7 x	0.161318	-0.027767	-0.015426	0.198665	-0.255252	-0.063449
7 y	-0.287981	0.015148	0.026177	0.198902	0.071627	0.252006
7 z	0.126663	-0.042024	0.042255	0.192160	0.183624	-0.188556
8 x	-0.161318	0.095940	-0.142501	0.104718	-0.045094	0.125240
8 y	0.287981	0.138856	-0.100898	0.104955	-0.138531	0.063316
8 z	0.126663	-0.133787	0.138343	-0.058643	-0.183624	0.188556
9 x	0.161318	-0.051834	-0.193232	-0.021246	0.255252	0.063449
9 y	0.287981	0.071158	0.172997	0.074064	0.138531	-0.063316
9 z	-0.126663	0.013986	0.189074	0.067321	0.116721	0.126766
10 x	-0.161318	-0.175541	-0.066157	0.072701	0.045094	-0.125240
10 y	-0.287981	0.194866	0.045922	-0.019883	-0.071627	-0.252006
10 z	-0.126663	-0.189798	-0.008477	0.066195	-0.116721	-0.126766

11 x	-0.161318	-0.027767	-0.015426	0.198665	-0.255252	-0.063449
11 y	0.287981	0.015148	0.026177	0.198902	0.071627	0.252006
11 z	-0.126663	-0.042024	0.042255	0.192160	0.183624	-0.188556
12 x	0.161318	0.095940	-0.142501	0.104718	-0.045094	0.125240
12 y	-0.287981	0.138856	-0.100898	0.104955	-0.138531	0.063316
12 z	-0.126663	-0.133787	0.138343	-0.058643	-0.183624	0.188556
13 x	0.161318	-0.175541	-0.066157	0.072701	0.045094	-0.125240
13 y	0.287981	0.194866	0.045922	-0.019883	-0.071627	-0.252006
13 z	0.126663	-0.189798	-0.008477	0.066195	-0.116721	-0.126766
14 x	-0.161318	-0.051834	-0.193232	-0.021246	0.255252	0.063449
14 y	-0.287981	0.071158	0.172997	0.074064	0.138531	-0.063316
14 z	0.126663	0.013986	0.189074	0.067321	0.116721	0.126766

Frequency 263.7077 288.9565 288.9565 288.9565 306.2454 314.4571

IR Intensity 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.5577

in X 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.1363

in Y 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.1237

in Z 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.2976

Raman Intsty 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

1 x	-0.000000	0.011396	0.084992	-0.038567	-0.000000	0.034620
1 y	-0.000000	0.015308	-0.040029	-0.083691	-0.000000	0.032980
1 z	-0.000000	-0.092069	0.003865	-0.018689	-0.000000	0.051152
2 x	-0.000000	-0.011396	-0.084992	0.038567	-0.000000	0.034620
2 y	-0.000000	-0.015308	0.040029	0.083691	-0.000000	0.032980
2 z	-0.000000	0.092069	-0.003865	0.018689	-0.000000	0.051152
3 x	-0.019831	-0.000000	-0.000000	0.000000	-0.226444	-0.187634
3 y	0.035508	-0.000000	0.000000	0.000000	-0.226444	-0.180297
3 z	-0.015677	0.000000	0.000000	-0.000000	-0.226444	-0.261626
4 x	0.287720	-0.000000	-0.000000	0.000000	0.226444	-0.159471
4 y	-0.272043	-0.000000	0.000000	0.000000	0.226444	-0.152133
4 z	0.015677	0.000000	0.000000	0.000000	-0.226444	-0.224407
5 x	0.019831	0.000000	-0.000000	0.000000	-0.226444	-0.141313
5 y	0.272043	-0.000000	0.000000	0.000000	0.226444	-0.161236
5 z	-0.252212	0.000000	-0.000000	0.000000	0.226444	-0.242565

6 x	-0.287720	-0.000000	-0.000000	0.000000	0.226444	-0.169476
6 y	-0.035508	-0.000000	0.000000	0.000000	-0.226444	-0.133072
6 z	0.252212	0.000000	0.000000	0.000000	0.226444	-0.243468
7 x	-0.015673	0.077851	0.328661	-0.093332	-0.126603	-0.086523
7 y	0.028063	0.094032	-0.188532	-0.280006	-0.126603	-0.093761
7 z	-0.012390	-0.350169	-0.006949	-0.011101	-0.126603	-0.013526
8 x	0.227390	-0.008650	0.332292	-0.110891	0.126603	0.119702
8 y	-0.215000	0.007531	-0.184900	-0.297565	0.126603	0.112464
8 z	0.012390	-0.325079	0.035295	-0.125966	-0.126603	0.259010
9 x	0.015673	0.005732	0.294684	-0.189521	-0.126603	0.252666
9 y	0.215000	0.104740	-0.108679	-0.316241	0.126603	0.045812
9 z	-0.199328	-0.339462	0.072904	-0.047335	0.126603	0.126047
10 x	-0.227390	0.092233	0.291053	-0.171963	0.126603	0.046441
10 y	-0.028063	0.018238	-0.105048	-0.333800	-0.126603	0.252037
10 z	0.199328	-0.335787	-0.044557	-0.089731	0.126603	0.119437
11 x	-0.015673	-0.077851	-0.328661	0.093332	-0.126603	-0.086523
11 y	0.028063	-0.094032	0.188532	0.280006	-0.126603	-0.093761
11 z	-0.012390	0.350169	0.006949	0.011101	-0.126603	-0.013526
12 x	0.227390	0.008650	-0.332292	0.110891	0.126603	0.119702
12 y	-0.215000	-0.007531	0.184900	0.297565	0.126603	0.112464
12 z	0.012390	0.325079	-0.035295	0.125966	-0.126603	0.259010
13 x	-0.227390	-0.092233	-0.291053	0.171963	0.126603	0.046441
13 y	-0.028063	-0.018238	0.105048	0.333800	-0.126603	0.252037
13 z	0.199328	0.335787	0.044557	0.089731	0.126603	0.119437
14 x	0.015673	-0.005732	-0.294684	0.189521	-0.126603	0.252666
14 y	0.215000	-0.104740	0.108679	0.316241	0.126603	0.045812
14 z	-0.199328	0.339462	-0.072904	0.047335	0.126603	0.126047
Frequency	314.4571	314.6902	314.6902	351.0640	351.0640	351.0640
IR Intensity	0.5577	0.5577	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
in X	0.4126	0.0088	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
in Y	0.0833	0.3507	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
in Z	0.0618	0.1982	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Raman Intsty	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

1 x	-0.060225	-0.008786	0.000000	-0.000000	0.085878	0.076118
1 y	0.027058	-0.055524	0.000000	0.000000	-0.092979	0.085950
1 z	0.023314	0.041745	-0.000000	-0.000000	-0.024760	-0.058753
2 x	-0.060225	-0.008786	0.000000	-0.000000	-0.085878	-0.076118
2 y	0.027058	-0.055524	0.000000	0.000000	0.092979	-0.085950
2 z	0.023314	0.041745	-0.000000	-0.000000	0.024760	0.058753
3 x	0.272253	0.045533	0.081731	-0.127488	-0.000000	-0.000000
3 y	-0.118389	0.254713	0.069542	0.134525	0.000000	-0.000000
3 z	-0.101633	-0.180622	-0.151273	-0.007037	0.000000	0.000000
4 x	0.285089	0.068517	-0.081731	0.127488	-0.000000	-0.000000
4 y	-0.105553	0.277697	-0.069542	-0.134525	0.000000	-0.000000
4 z	-0.119894	-0.216029	-0.151273	-0.007037	0.000000	0.000000
5 x	0.299987	0.037947	0.081731	-0.127488	-0.000000	-0.000000
5 y	-0.151548	0.249876	-0.069542	-0.134525	0.000000	-0.000000
5 z	-0.134792	-0.185459	0.151273	0.007037	-0.000000	0.000000
6 x	0.287151	0.014963	-0.081731	0.127488	-0.000000	-0.000000
6 y	-0.138712	0.272860	0.069542	0.134525	0.000000	-0.000000
6 z	-0.086735	-0.211192	0.151273	0.007037	-0.000000	0.000000
7 x	-0.246054	0.006693	-0.144683	0.225685	-0.186153	0.082757
7 y	0.139332	-0.199672	-0.123107	-0.238142	0.076577	0.068314
7 z	0.122801	0.229805	0.267790	0.012457	-0.023633	0.280874
8 x	-0.152060	0.174993	0.144683	-0.225685	-0.092893	0.304053
8 y	0.233327	-0.031372	0.123107	0.238142	0.169837	0.289610
8 z	-0.010913	-0.029466	0.267790	0.012457	0.003115	-0.329560
9 x	-0.042971	-0.048857	-0.144683	0.225685	0.257317	-0.019681
9 y	-0.103471	-0.235093	0.123107	0.238142	-0.246885	-0.218386
9 z	-0.120002	0.194384	-0.267790	-0.012457	-0.347095	-0.005827
10 x	-0.136965	-0.217157	0.144683	-0.225685	0.164057	-0.240977
10 y	-0.009477	-0.066792	-0.123107	-0.238142	-0.153626	0.002910
10 z	0.231890	0.005955	-0.267790	-0.012457	0.326577	-0.042860
11 x	-0.246054	0.006693	-0.144683	0.225685	0.186153	-0.082757
11 y	0.139332	-0.199672	-0.123107	-0.238142	-0.076577	-0.068314
11 z	0.122801	0.229805	0.267790	0.012457	0.023633	-0.280874
12 x	-0.152060	0.174993	0.144683	-0.225685	0.092893	-0.304053
12 y	0.233327	-0.031372	0.123107	0.238142	-0.169837	-0.289610

12 z	-0.010913	-0.029466	0.267790	0.012457	-0.003115	0.329560
13 x	-0.136965	-0.217157	0.144683	-0.225685	-0.164057	0.240977
13 y	-0.009477	-0.066792	-0.123107	-0.238142	0.153626	-0.002910
13 z	0.231890	0.005955	-0.267790	-0.012457	-0.326577	0.042860
14 x	-0.042971	-0.048857	-0.144683	0.225685	-0.257317	0.019681
14 y	-0.103471	-0.235093	0.123107	0.238142	0.246885	0.218386
14 z	-0.120002	0.194384	-0.267790	-0.012457	0.347095	0.005827

Frequency 377.6657 385.9243 401.3729 401.3729 426.4401 428.5342

IR Intensity 0.0000 0.0000 0.2343 0.2343 0.2343 0.0000

in X 0.0000 0.0000 0.0000 0.1290 0.1052 0.0000

in Y 0.0000 0.0000 0.1298 0.0467 0.0578 0.0000

in Z 0.0000 0.0000 0.1045 0.0585 0.0712 0.0000

Raman Intsty 0.0000 0.7384 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

1 x	-0.058858	-0.000000	-0.000118	-0.044509	0.040195	-0.000000
1 y	-0.024509	-0.000000	0.044636	0.026780	0.029785	0.000000
1 z	-0.112108	-0.000000	-0.040053	0.029975	0.033075	0.000000
2 x	0.058858	-0.000000	-0.000118	-0.044509	0.040195	0.000000
2 y	0.024509	0.000000	0.044636	0.026780	0.029785	0.000000
2 z	0.112108	0.000000	-0.040053	0.029975	0.033075	0.000000
3 x	-0.000000	0.000000	-0.016092	-0.312933	-0.110327	0.179043
3 y	-0.000000	0.000000	0.256167	0.120747	-0.173657	0.179043
3 z	0.000000	0.000000	-0.259037	0.140184	-0.153643	0.179043
4 x	-0.000000	-0.000000	-0.291926	-0.106506	0.117447	-0.179043
4 y	-0.000000	0.000000	-0.019667	0.327174	0.054117	-0.179043
4 z	0.000000	0.000000	0.047548	0.018089	0.328283	0.179043
5 x	-0.000000	0.000000	0.015471	0.077917	0.322564	0.179043
5 y	-0.000000	0.000000	0.255356	-0.185771	0.103152	-0.179043
5 z	0.000000	-0.000000	-0.259848	-0.166334	0.123167	-0.179043
6 x	-0.000000	0.000000	0.291304	-0.128510	0.094790	-0.179043
6 y	-0.000000	0.000000	-0.020478	0.020656	0.330926	0.179043
6 z	0.000000	0.000000	0.048359	0.324607	0.051474	-0.179043
7 x	-0.281674	-0.204124	-0.011787	-0.046677	-0.258078	-0.160120
7 y	-0.332131	-0.204124	0.002752	-0.023519	-0.261460	-0.160120

7 z	-0.203453	-0.204124	-0.024760	-0.022481	-0.260391	-0.160120
8 x	0.140586	0.204124	-0.222547	0.111050	-0.084039	0.160120
8 y	0.090129	0.204124	-0.208008	0.134209	-0.087421	0.160120
8 z	0.110553	-0.204124	0.209497	-0.115772	0.107841	-0.160120
9 x	0.232900	-0.204124	0.012330	0.251965	0.072687	-0.160120
9 y	-0.110439	0.204124	0.002132	-0.257724	-0.049954	0.160120
9 z	0.018239	0.204124	-0.025380	-0.256686	-0.048885	0.160120
10 x	-0.189360	0.204124	0.223090	0.094237	-0.101351	0.160120
10 y	0.311821	-0.204124	-0.208628	-0.099997	0.124084	-0.160120
10 z	-0.111139	0.204124	0.210117	0.118434	-0.103664	0.160120
11 x	0.281674	0.204124	-0.011787	-0.046677	-0.258078	-0.160120
11 y	0.332131	0.204124	0.002752	-0.023519	-0.261460	-0.160120
11 z	0.203453	0.204124	-0.024760	-0.022481	-0.260391	-0.160120
12 x	-0.140586	-0.204124	-0.222547	0.111050	-0.084039	0.160120
12 y	-0.090129	-0.204124	-0.208008	0.134209	-0.087421	0.160120
12 z	-0.110553	0.204124	0.209497	-0.115772	0.107841	-0.160120
13 x	0.189360	-0.204124	0.223090	0.094237	-0.101351	0.160120
13 y	-0.311821	0.204124	-0.208628	-0.099997	0.124084	-0.160120
13 z	0.111139	-0.204124	0.210117	0.118434	-0.103664	0.160120
14 x	-0.232900	0.204124	0.012330	0.251965	0.072687	-0.160120
14 y	0.110439	-0.204124	0.002132	-0.257724	-0.049954	0.160120
14 z	-0.018239	-0.204124	-0.025380	-0.256686	-0.048885	0.160120

Phonon properties (per mole of unit cells): Temperature = 0.000 K

Zero point energy = 0.598830 eV

Phonon density of states :

Frequency (cm-1) Density of States

0.00000	*****	0.025
6.69585		0.000

13.39169	0.000	
20.08754	0.000	
26.78339	0.000	
33.47924	0.000	
40.17508	0.000	
46.87093	0.000	
53.56678	0.000	
60.26263	0.000	
66.95847	0.000	
73.65432	0.000	
80.35017	*****	0.075
87.04601	0.000	
93.74186	*****	0.075
100.43771	0.000	
107.13356	*****	0.075
113.82940	0.000	
120.52525	0.000	
127.22110	0.000	
133.91695	0.000	
140.61279	0.000	
147.30864	0.000	
154.00449	0.000	
160.70034	0.000	
167.39618	*****	0.075
174.09203	*****	0.050
180.78788	0.000	
187.48372	0.000	
194.17957	0.000	
200.87542	0.000	
207.57127	0.000	
214.26711	0.000	
220.96296	0.000	
227.65881	*****	0.050
234.35466	0.000	
241.05050	0.000	

247.74635	*****	0.050
254.44220		0.000
261.13804	*****	0.100
267.83389		0.000
274.52974		0.000
281.22559		0.000
287.92143	*****	0.075
294.61728		0.000
301.31313	*****	0.025
308.00898	*****	0.100
314.70482		0.000
321.40067		0.000
328.09652		0.000
334.79237		0.000
341.48821		0.000
348.18406	*****	0.075
354.87991		0.000
361.57575		0.000
368.27160		0.000
374.96745	*****	0.025
381.66330	*****	0.025
388.35914		0.000
395.05499	*****	0.050
401.75084		0.000
408.44669		0.000
415.14253		0.000
421.83838	*****	0.050

Було проведено дослідження розсіювання Рамана та розрахунки динаміки решітки шпінельного сполучення HgCr_2S_4 з метою вивчення його релаксорної фероелектричної (ФЕ) поведінки та спін-фононного взаємодії. Результати виявили значне спін-фононне зв'язування, про що свідчить негативний зсув частоти, спостережуваний у декількох фононних модах, починаючи з 100 К - значно вище температури магнітного переходу. Також були виявлені особливості частотної поведінки фононних мод при температурі спірального антиферромагнітного впорядкування $T_N = 22$ К. Крім того, було виявлено незвичайну температурну залежність ширини ліній фононів при охолодженні, що вказує на можливий зв'язок зі структурною нестабільністю або феромагнітними флуктуаціями.