

К ТЕОРИИ ДИНАМИЧЕСКОЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В CuV_2O_4

А. Р. Нурмухаметов*, М. В. Еремин**

Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета
420111, Казань, Россия

Поступила в редакцию 28 декабря 2021 г.,
после переработки 10 мая 2022 г.
Принята к публикации 14 мая 2022 г.

Предложена микроскопическая теория динамической магнитоэлектрической связи в CuV_2O_4 . Рассчитаны уровни энергии, волновые функции $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ в антиферромагнитно упорядоченной подрешетке ионов меди и вероятности магнитных и электрических дипольных переходов, определены инвариантные компоненты тензора магнитоэлектрической связи при различных направлениях магнитного поля. Результаты микроскопического и теоретико-группового расчетов сопоставляются с имеющимися экспериментальными данными по спектрам поглощения и фотолюминесценции. Рассчитаны диаграммы интенсивности фотолюминесценции при различных направлениях волнового вектора излучения.

DOI: 10.31857/S0044451022090127

EDN: ELKQXR

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитоэлектрические эффекты обусловлены наличием в термодинамическом потенциале членов, линейных как по электрическому, так и по магнитному полю [1]. Можно выделить два подхода в развитии теории магнитоэлектрических эффектов: феноменологический и микроскопический. Феноменологический подход сформулирован в работе Дзялошинского [2]. Этот подход успешно использовался для анализа ряда материалов. Его применение описано во многих обзорах и оригинальных статьях [3–5]. Микроскопический подход развит слабее и предполагает предварительный анализ энергетических схем уровней и взаимодействий магнитных ионов с обменными и электрическими полями. Как это подчеркивается в обзорах [6–9], микроскопические механизмы магнитоэлектрической связи еще не вполне выяснены.

Соединение CuV_2O_4 имеет пьезоэлектрическую тетрагональную структуру с пространственной группой симметрии $\bar{1}42d$ (№ 122), ионы меди занимают позиции двух типов (подрешеток) — $4b$ и $8d$ [10]. При $9 \text{ K} < T < 21 \text{ K}$ спины меди в подрешетке $4b$ упорядочиваются антиферромагнитно,

а в подрешетке $8d$ остаются в парамагнитном состоянии [11]. При $T < 9 \text{ K}$ формируется сложная неколлинеарная спиновая структура. В нулевом магнитном поле спины преимущественно лежат вдоль направления $[110]$, слегка отклоняясь в направлении $[001]$ [11]. Однако при включении уже довольно слабого магнитного поля (около 500 Э) вдоль направления $[110]$ спины меди в антиферромагнитных подрешетках $4b$ ориентируются перпендикулярно ему — вдоль направления $[1\bar{1}0]$ [12]. Кристаллическая структура не имеет центра инверсии, а при $T < 21 \text{ K}$ в подрешетке ионов меди $4b$ нарушается и симметрия по отношению к обращению знака времени, поэтому логично заключить, что магнитоэлектрический эффект возможен. Однако попытка его обнаружения, предпринятая в работе [13], не увенчалась успехом. Никаких заметных изменений диэлектрической проницаемости при фазовых переходах $T_{N2} = 21 \text{ K}$ и $T_{N1} = 9 \text{ K}$ не обнаружено. С позиции микроскопического подхода эта проблема обсуждалась в работе [14]. Было найдено, что магнитоэлектрическая связь в CuV_2O_4 появляется при включении внешнего магнитного поля в плоскости ab кристалла. Было также пояснено, каким образом магнитоэлектрическая связь усиливается в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{V}_2\text{O}_4$.

В работе [15] в рамках феноменологического (теоретико-группового) подхода исследовался вопрос о том, каковы должны быть дополнительные

* E-mail: alrnurmuhametov@gmail.com

** E-mail: meremin@kpfu.ru

члены в тензоре диэлектрической проницаемости для того, чтобы магнитоэлектрический эффект был возможен. Применительно к CuV_2O_4 авторы работы [15] заключили, что требуются члены, учитывающие пространственную дисперсию, т. е. зависящие от волнового вектора и индукции магнитного поля (так называемые kB -члены). Вопрос количественной оценки этих поправок к диэлектрической проницаемости требует дополнительных исследований.

Внимание к соединению CuV_2O_4 сильно возросло в связи с обнаружением удивительных явлений в оптических спектрах этого материала во внешних магнитных полях [2, 16–19]. Коэффициент прохождения света через пластинку исследуемого образца меняется при переключении направления внешнего магнитного поля, а также при изменении направления волнового вектора электромагнитной волны в постоянном магнитном поле (явление невзаимности). Для описания оптических свойств CuV_2O_4 использованы такие новые термины, как one-way transparency [18], nonreciprocal directional dichroism [18], directional asymmetry of luminescence [20], оптический диод и др. В работах [18, 20] предположено, что эти удивительные явления могут быть объяснены интерференцией электрических и магнитных дипольных переходов между состояниями $3d^9$ оболочки меди. Очевидно, что для подтверждения этого сценария необходимы микроскопические расчеты. Если вероятности магнитных и электрических дипольных переходов будут действительно примерно одного порядка величины, то тогда можно будет ожидать возникновение интерференции. Однако микроскопические расчеты с одновременным учетом магнитных и электрических дипольных переходов до сих пор не проводились. В настоящей работе на примере CuV_2O_4 мы решили эту задачу. Основной вывод нашей работы — явление интерференции магнитных и электрических дипольных переходов действительно реализуется и объясняет известные нам экспериментальные данные по невзаимности как в оптическом спектре поглощения в сильных магнитных полях, так и в спектре фотолуминесценции CuV_2O_4 .

2. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

В элементарной ячейке в антиферромагнитно упорядоченной подрешетке $4b$ имеются четыре позиции ионов меди [10]. Картина распределения элект-

ронной плотности, расчет которой поясняется ниже, приведена на рис. 1.

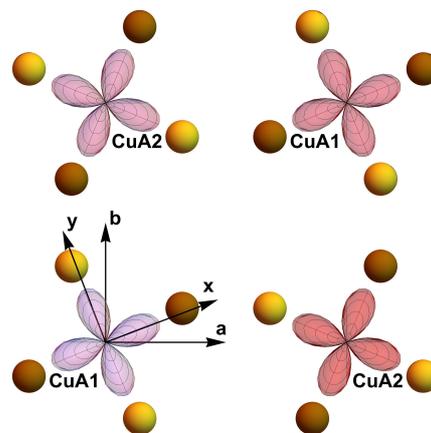


Рис. 1. Ортографическая проекция позиций элементарной ячейки подрешетки Cu ($4b$). Светло- и темно-желтым цветом изображены ионы кислорода, находящиеся соответственно выше и ниже по оси c относительно иона меди. Лепестки — рассчитанные нами распределения электронной плотности основных состояний ионов меди. Насыщенность красного цвета в распределении электронной плотности меди соответствует увеличению координаты z вдоль оси c , т. е. значениям $z = 0, 0.25, 0.5$ и 0.75 в единицах постоянных решеток в порядке увеличения яркости

Электронные плотности на позициях CuA1 и CuA2 развернуты друг относительно друга. Описание энергетической схемы уровней удобно пояснить методом последовательных приближений. На первом этапе расчета проводится диагонализация оператора энергии в базисе всех десяти возможных состояний $3d^9$ (2D):

$$\hat{H} = \sum_{k,q} B_q^k \hat{C}_q^k + \lambda \hat{l} \hat{s}. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое — оператор кристаллического поля, второе — оператор спин-орбитального взаимодействия ($\lambda \simeq -830 \text{ см}^{-1}$). В результате получаются пять крамерсовских дублетов. На втором этапе как возмущение рассчитываются расщепления из-за действия обменного (молекулярного) и внешнего магнитного полей. Параметры кристаллического поля $B_q^{(k)}$ определялись в работе [14] по экспериментальным данным о спектре поглощения [21]. В локальных системах координат они равны (в см^{-1}):

$$B_0^{(2)} = -17720, \quad B_0^{(4)} = 9940, \quad B_4^{(4)} = 14030. \quad (2)$$

Оператор обменного взаимодействия между основными состояниями меди записывался в виде

$$J_{gg} \sum_{i=1}^4 \langle \mathbf{s}_i | \hat{\mathbf{s}}.$$

Величина параметра $J_{gg} \simeq 29 \text{ см}^{-1}$ известна по данным о рассеянии нейтронов и по спектрам фотолюминесценции [20, 22]. Обменное поле, действующее на возбужденное состояние $|\zeta\rangle$, в экспериментальных работах [18, 20] не проявилось из-за сравнительно большой ширины линий и поэтому ниже не учитывается. Для пояснений картины распределения электронной плотности удобно использовать локальные системы координат с реальным базисом орбитальных волновых функций в дырочном представлении:

$$\begin{aligned} |\epsilon\rangle &= |x^2 - y^2\rangle, & |\zeta\rangle &= |xy\rangle, \\ |\theta\rangle &= |3z^2 - r^2\rangle, & |\eta\rangle &= |xz\rangle, & |\xi\rangle &= |yz\rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Основным состоянием ионов меди, главным образом, соответствуют состояния типа $|\epsilon\rangle$, а состояниям с энергией 1.4 эВ — $|\zeta\rangle$. Максимумы электронной плотности для позиций CuA1 отклонены от направления кристаллографической оси \mathbf{a} на угол $\phi = 20.9^\circ$, а для позиции CuA2 на угол -20.9° . Эти углы не совпадают с углами проекций связей ионов меди с ближайшими ионами кислорода (для CuA1 он равен 24°) из-за влияния электростатических полей от ионов второй и более удаленных координационных сфер. При учете спин-орбитального взаимодействия волновые функции основного $|g, \pm\rangle$ и возбужденного $|e, \pm\rangle$ дублетов в локальных системах координат записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} |g, \pm\rangle &= 0.997 \cdot |\epsilon, \pm\rangle \pm 0.069i \cdot |\zeta, \pm\rangle \\ &\quad \pm 0.025 \cdot |\eta, \mp\rangle - 0.025i \cdot |\xi, \mp\rangle \\ |e, \pm\rangle &= 0.985 \cdot |\zeta, \pm\rangle + 0.112i \cdot |\eta, \mp\rangle \\ &\quad \pm 0.112 \cdot |\xi, \mp\rangle \pm 0.062i \cdot |\epsilon, \pm\rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

Отметим, что в работе [18] (см. приложение к работе [18]) при смешивании состояний $|\zeta\rangle, |\eta\rangle, |\xi\rangle$ к волновым функциям основного состояния $|\epsilon\rangle$ не учитывалось. Между тем, оно существенно влияет на результаты расчета как расщеплений основного и возбужденного состояний магнитным полем, так и на вероятности электрических дипольных переходов.

Для расчета суммарной интенсивности поглощения требуются волновые функции обеих позиций меди в единой системе координат. Операторы кристаллического поля $B_q^{(k)}$ в кристаллографической систе-

ме координат a, b и c связаны с их значениями в локальной системе соотношением

$$B_q^{(k)} = B_q^{(k)} \exp(-iq\phi). \quad (5)$$

Это соотношение подставляется в (1), и затем оператор энергии диагонализует для позиций CuA1 и CuA2.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ С ПОЛЕМ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ

Основное затруднение современной микроскопической теории динамической магнитоэлектрической связи связано с проблемой расчета электрических дипольных переходов. В этой связи в ранних работах [17, 23–25] ограничивались симметричным анализом ненулевых компонент динамического магнитоэлектрического тензора. Известно, что в пределах состояний $3d$ -оболочки электрические дипольные переходы запрещены законом сохранения четности. Уже давно в процессе исследований оптических спектров кристаллов было понято, что в позициях ионов без центра инверсии электрические дипольные переходы возникают из-за смешивания состояний основных электронных конфигураций $3d^n$ с возбужденными конфигурациями противоположной четности $3d^{n-1}4p$ [26].

В случае редкоземельных соединений Джадд [27] и Офельт [28], используя схему расчета во втором порядке теории возмущений, вывели удобные аналитические выражения для учета смешивания основных электронных $4f^n$ -конфигураций с возбужденными $3f^{n-1}5d$ из-за нечетного кристаллического поля. Имеется большое число работ по применению результатов Джадда и Офельта, в которых отмечены достоинства и недостатки этой теории. В работах Корниенко с соавторами [29–31] формулы работ [27, 28] дополнены членами высших порядков теории возмущений, которые позволили устранить принципиальные трудности теории Джадда–Офельта.

В случае соединений с незаполненными $3d^n$ -оболочками теория разработана сравнительно хуже. Проблема в том, что в области энергий возбужденных конфигураций $3d^{n-1}4p$ у элементов группы железа находятся также состояния с переносом электронов из $2p$ - и $2s$ -оболочек соседних ионов кислорода в незаполненную $3d$ -оболочку и поэтому они могут влиять на взаимодействие электронов с электрическим полем, как это отмечалось в [32]. Расчеты, проведенные для LiCu_2O_2 [33]

и FeV_2O_4 [34], с использованием накопленных данных магнитного резонанса о параметрах ковалентных связей, показали, что вклады в параметры эффективного электрического дипольного момента у ионов Cu^{2+} , Fe^{2+} , обусловленные виртуальными возбуждениями в состоянии конфигурации $3d^84p$ и в состоянии с переносом заряда $\text{Cu}(3d^{10})\text{O}(2p^5)$, — одного порядка величины. Эффективный оператор связи с электрическим полем световой волны, учитывающий примешивание обеих возбужденных конфигураций к основной $3d^n$, имеет вид [33, 34]

$$H_E = \sum_{k,p,t} \{E^{(1)}\widehat{U}^{(k)}\}_t^{(p)} D_t^{(1k)p}, \quad (6)$$

где фигурные скобки обозначают прямое произведение сферических компонент вектора электрического поля и единичного неприводимого тензорного оператора $\widehat{U}^{(k)}$:

$$\begin{aligned} \{E^{(1)}\widehat{U}^{(k)}\}_t^{(p)} &= \\ &= \sqrt{2p+1} \sum_{q,q'} (-1)^{1-k+t} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ q & q' & -t \end{pmatrix} E_q^{(1)} \widehat{U}_{q'}^{(k)}, \quad (7) \end{aligned}$$

$$E_0^{(1)} = E_z; \quad E_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (E_x \pm i \cdot E_y). \quad (8)$$

Индекс p , в общем случае принимает нечетные значения 1, 3 и 5, а индекс k — только четные 2 и 4. Дополнительные правила отбора накладывает точечная группа симметрии S_4 позиций меди. В итоге нетрудно установить, что отличны от нуля следующие величины: $D_{\pm 2}^{(12)3}$, $D_{\pm 2}^{(14)3}$ и $D_{\pm 2}^{(14)5}$, которые имеют размерность электрического дипольного момента. Матричные элементы оператора $U^{(k)}$ рассчитываются через 3- j символы:

$$\langle dm_l | \widehat{U}_{q'}^{(k)} | dm_l' \rangle = (-1)^{2-m_l} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -m_l & q' & m_l' \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Явный вид формул для оценки величин параметров $D_t^{(1k)p}$ приведен в работах [32, 33]. Проведя расчет, мы убедились, что матричные элементы от оператора H_E и от оператора магнитных дипольных переходов в области 1.4 эВ в ряде случаев действительно оказываются одного порядка величины, т. е. интерференция магнитных и электрических переходов возможна.

Оператор взаимодействия с магнитным полем световой волны записывался в виде

$$\widehat{H}_M = \mu_B (\widehat{\mathbf{L}} + 2\widehat{\mathbf{S}}) \mathbf{B}^\omega. \quad (10)$$

При этом учитывалось, что магнитная компонента световой волны связана с электрической соотношением

$$\mathbf{B}^\omega = \frac{1}{k} \sqrt{\epsilon\mu} [\mathbf{k} \times \mathbf{E}^\omega].$$

Согласно экспериментальным данным [21] $\sqrt{\epsilon\mu} \approx 1.75$. Вместе с тем наши расчеты показали, что соединение CuV_2O_4 имеет специфическую особенность, затрудняющую точный микроскопический расчет параметров $D_t^{(1k)p}$. При расчете параметров нечетного кристаллического поля вклады от ионов из первой, второй и третьей координационных сфер оказываются примерно одинаковой величины, но разных знаков. В итоге возникает большая погрешность в теоретической оценке величин $D_t^{(1k)p}$. В этой связи возникает необходимость определить минимальный набор подстраиваемых параметров, определяющих электрические дипольные переходы в интересующем нас интервале частот спектра поглощения. Рассчитывая матричные элементы оператора (6) на волновых функциях (4), получаем матричные элементы, которые удобно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon | \widehat{H}_E | \eta \rangle &= D_1 E_x - D_3 E_y, \\ \langle \epsilon | \widehat{H}_E | \xi \rangle &= D_3 E_x + D_1 E_y, \\ \langle \zeta | \widehat{H}_E | \eta \rangle &= -D_2 E_x - D_4 E_y, \\ \langle \zeta | \widehat{H}_E | \xi \rangle &= D_4 E_x - D_2 E_y. \end{aligned} \quad (11)$$

Величины D_i связаны с $D_t^{(1k)p}$ соотношениями

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{1}{\sqrt{7}} \text{Re} \left[\sqrt{\frac{1}{5}} D_2^{(12)3} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{3}} D_2^{(14)3} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{7}{3 \cdot 5}} D_2^{(14)5} \right], \\ D_2 &= \frac{1}{\sqrt{7}} \text{Im} \left[\sqrt{\frac{1}{5}} D_2^{(12)3} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{3}} D_2^{(14)3} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{7}{3 \cdot 5}} D_2^{(14)5} \right], \\ D_3 &= \frac{1}{\sqrt{7}} \text{Im} \left[\sqrt{\frac{1}{5}} D_2^{(12)3} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{3}} D_2^{(14)3} \right], \\ D_4 &= \frac{1}{\sqrt{7}} \text{Re} \left[\sqrt{\frac{1}{5}} D_2^{(12)3} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{3}} D_2^{(14)3} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

Параметры $D_t^{(1k)p}$, как и параметры кристаллического поля, пропорциональны соответствующим компонентам сферического тензора $C_{-t}^{(p)}$, поэтому при переходе от локальной системы координат

в кристаллографическую мы можем использовать соотношение, аналогичное (5):

$$D_t'^{(1k)p} = D_t^{(1k)p} \exp(-it\phi). \quad (13)$$

Это соотношение совместно с (5) позволяет использовать одинаковые наборы $B_q^{(k)}$ и $D_t^{(1k)p}$ для обеих позиций CuA1 и CuA2.

4. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ ПО СПЕКТРУ ПОГЛОЩЕНИЯ

Интенсивность поглощения при переходе с основного $|g\rangle$ на возбужденное состояние $|e\rangle$, вырожденное по спиновым переменным, пропорциональна сумме квадратов модулей матричных элементов по четырем позициям ионов меди в элементарной ячейке:

$$I_{ge} \sim \sum_{\sigma,i} |\langle g | \hat{H}_E + \hat{H}_M | e, \sigma \rangle|^2. \quad (14)$$

Из (14) следует, что результат сложения матричных элементов операторов \hat{H}_E и \hat{H}_M меняется при обращении направления волнового вектора падающего света. В этой связи можно говорить об интерференции электрических и магнитных дипольных переходов.

На рис. 2a приведен спектр поглощения из работы [18]. На рис. 2b приведен результат нашего расчета по формуле (14). Параметры электрических дипольных переходов приняты равными (в дебаях)

$$D_1 = D_3 = 0.081, \quad D_2 = D_4 = 0.085. \quad (15)$$

Отметим, что по порядку величины они соответствуют тем, что были получены нами в процессе микроскопического расчета в работе [14], в которой мы обсуждали происхождение статической магнитоэлектрической связи в кристаллах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$, обусловленной спиновым упорядочением.

Обратим внимание на то, что по результатам нашего расчета (рис. 2b) расщепление линий поглощения не симметрично относительно положения линии в нулевом магнитном поле. Имеется линейный по приложенному магнитному полю сдвиг «центра тяжести» в сторону высоких частот. Он обусловлен сдвигом зеемановской компоненты основного состояния вниз по энергии под действием магнитного поля. Этот сдвиг не виден на рис. 2a. Однако его прекрасно видно на графиках работы [35], в которой

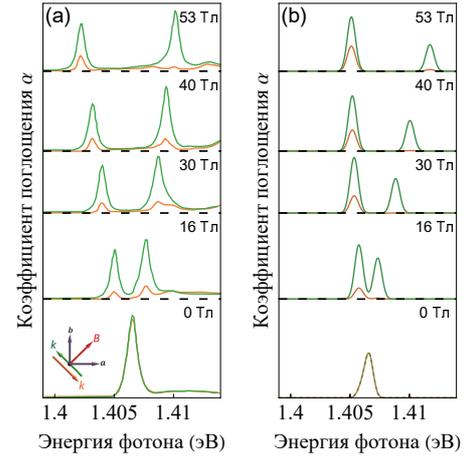


Рис. 2. Спектр поглощения света при прохождении через пластинку CuB_2O_4 . Внешнее магнитное поле $\mathbf{B} \parallel [110]$. Компоненты линейно-поляризованной световой волны $\mathbf{E}^\omega \parallel [110]$ и $\mathbf{H}^\omega \parallel [001]$. Зеленым и желтым цветом изображены линии оптического поглощения при направлении волнового вектора света соответственно $\mathbf{k}^\omega \parallel [\bar{1}10]$ и $\mathbf{k}^\omega \parallel [1\bar{1}0]$. На панели a представлены экспериментальные данные из работы [18], на панели b — результаты нашего моделирования без учета неясного происхождения «подставки» в высокочастотной части спектра

получены спектры поглощения с большим разрешением по сравнению с работой [18]. Для поляризации света и направления магнитного поля, использованных в [35], явление невязимости запрещено по симметрии магнитной группы. В данной работе нас, главным образом, интересует происхождение явления невязимости, поэтому мы ограничиваемся сопоставлением расчета с данными из работы [18]. Как видно на рис. 2, в отношении эффекта невязимости наши расчеты вполне удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным.

Далее перейдем к анализу результатов экспериментов, проведенных в работе [36]. Из данных, приведенных на рис. 3d, следует, что при $\mathbf{B} \parallel [110]$, $\mathbf{k}^\omega \parallel [\bar{1}10]$, $\mathbf{E}^\omega \parallel [110]$, $\mathbf{H}^\omega \parallel [00\bar{1}]$ эффект невязимости наблюдается, а при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}^\omega \parallel [\bar{1}10]$, $\mathbf{E}^\omega \parallel [110]$, $\mathbf{H}^\omega \parallel [00\bar{1}]$ он отсутствует. Из формулы (14) следует, что вклад в вероятность перехода, связанный с произведением электрической E_α^ω и магнитной H_β^ω компонент света, пропорционален компоненте тензора динамической магнитоэлектрической связи:

$$\chi_{\alpha\beta}^{em} + \chi_{\beta\alpha}^{me} \sim \sum_i \langle g | d_\alpha | e_i \rangle \langle e_i | m_\beta | g \rangle + \langle g | m_\beta | e_i \rangle \langle e_i | d_\alpha | g \rangle, \quad (16)$$

где d_α и m_β — эффективные операторы компонент соответственно электрического и магнитного

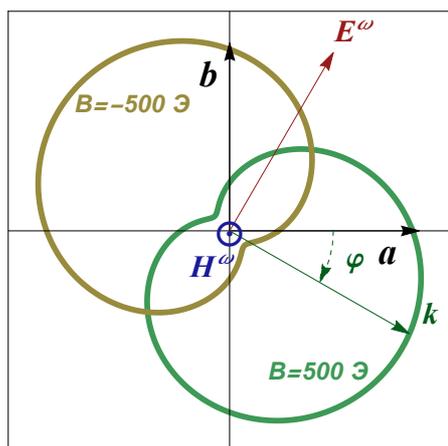


Рис. 3. Рассчитанная диаграмма относительной интенсивности фотолюминесценции в плоскости ab монокристалла CuV_2O_4 при переключении направления внешнего магнитного поля $B = \pm 500$ Э вдоль направления $[110]$. Длина полярного вектора (вдоль волнового вектора излучения \mathbf{k}^ω) считается пропорциональной вероятности суммарного электрического и дипольного переходов из возбужденных состояний $|e, \pm\rangle$ в основное $|g, -\rangle$, т.е. сумме $\sum_\sigma |\langle g | \hat{H}_E + \hat{H}_M | e, \sigma \rangle|^2$. Предполагается, что вектор антиферромагнетизма $\mathbf{L} \parallel [1\bar{1}0]$. Компонента световой волны \mathbf{H}^ω осциллирует вдоль оси c

дипольных моментов. Дипольный момент меняет знак при пространственной инверсии, а магнитный момент — при операции обращения знака времени. Таким образом, динамическая магнитоэлектрическая связь возможна, если одновременно нарушаются симметрии и пространственной, и временной инверсии. Кроме того, правая часть (16) должна быть инвариантна и относительно других операций симметрии (плоскостей отражения, поворотных осей и других) магнитной группы. Магнитная группа определяется пересечением точечной группы симметрии магнитно-упорядоченного кристалла и группы приложенного магнитного поля.

При $\mathbf{B} \parallel [110]$ пересечение кристаллографической точечной группы D_{2d} и магнитной группы дает группу симметрии $m_{x'}m_{y'}2'_c$. Здесь и далее, как и в работе [17], оси x' и y' считаются направленными соответственно вдоль $[110]$ и $[\bar{1}10]$. Действуя элементами симметрии $m_{x'}$, $m_{y'}$ и $2'_c$ на компоненту магнитоэлектрического тензора $\chi_{x'c}^{em} + \chi_{cx'}^{me}$, нетрудно убедиться, что она является инвариантом этой группы, т.е. при $\mathbf{E}^\omega \parallel [110]$, $\mathbf{H}^\omega \parallel [001]$ невязимость возможна.

При $\mathbf{B} \parallel [\bar{1}10]$ мы имеем магнитную группу симметрии $m'_{x'}m'_{y'}2'_c$. Действуя, например, элементом симметрии $m'_{x'}$ на компоненту $\chi_{x'c}^{em}$, находим, что она изменяет знак, и, следовательно, равна нулю.

Таким образом, отсутствие эффекта невязимости в этом случае легко объясняется.

На рис. 3с работы [36] приведены результаты экспериментов при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}^\omega \parallel [010]$, $\mathbf{E}^\omega \parallel [100]$, $\mathbf{H}^\omega \parallel [00\bar{1}]$ и при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}^\omega \parallel [100]$, $\mathbf{E}^\omega \parallel [010]$, $\mathbf{H}^\omega \parallel [001]$. В первом случае невязимость зарегистрирована, а во втором случае не обнаружена (отсутствует?). Конфигурация направления спинов и поля в первом случае соответствует магнитной группе $2_a2'_b2'_c$, а во втором случае — $2'_a2_b2'_c$. Действуя элементами симметрии этих групп на компоненту магнитоэлектрического тензора χ_{ac}^{em} можно установить, что она инвариантна относительно всех операций симметрии группы $2_a2'_b2'_c$, но не является инвариантом группы $2'_a2_b2'_c$. Таким образом, и в этом случае сценарий интерференции магнитных и электрических дипольных переходов объясняет экспериментальные данные.

Выше мы привели примеры применения микроскопического и теоретико-группового подхода к анализу явления невязимости в спектре поглощения, которые взаимно дополняют друг друга. Вместе с тем важно отметить, что имеется много вариантов направлений волнового вектора и магнитного поля, при которых соображения симметрии оказываются малоэффективными. Сильная сторона микроскопического подхода состоит в том, что он позволяет рассчитывать эффект невязимости при произвольных направлениях световой волны и внешнего магнитного поля, в том числе и тогда, когда магнитная симметрия достаточно низкая и теоретико-групповой подход оказывается неэффективным. В частности, микроскопический подход позволяет рассчитать эффект невязимости при отклонении направлений магнитного поля и волнового вектора света от осей симметрии кристалла. Так, допустив небольшие отклонения направления волнового вектора света от оси c кристалла, мы нашли, что «запрещенный» по симметрии эффект невязимости в геометрии Фарадея $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}^\omega \parallel [001]$ довольно быстро появляется, и при отклонениях порядка 3° уже вполне может быть зарегистрирован экспериментально. Кстати сказать, это обстоятельство можно использовать для контроля ориентации образцов.

5. УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Явление асимметрии в направлении фотолюминесценции (directional asymmetry of luminescence)

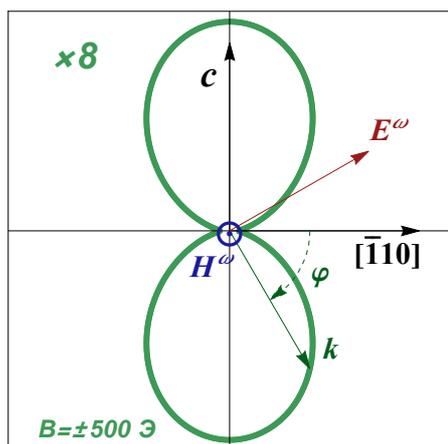


Рис. 4. Рассчитанная диаграмма изменения относительной интенсивности фотолюминесценции для однодоменного образца при изменении направления внешнего магнитного поля $B = \pm 500$ Э перпендикулярно плоскости рисунка. Предполагается, что вектор антиферромагнетизма $\mathbf{L} \parallel [1\bar{1}0]$. Компонента световой волны $\mathbf{H}^\omega \parallel [110]$. Полярный угол вектора излучения ϕ отсчитывается от направления $[\bar{1}10]$. Максимальное значение интенсивности примерно в 8 раз меньше ее значения на рис. 3

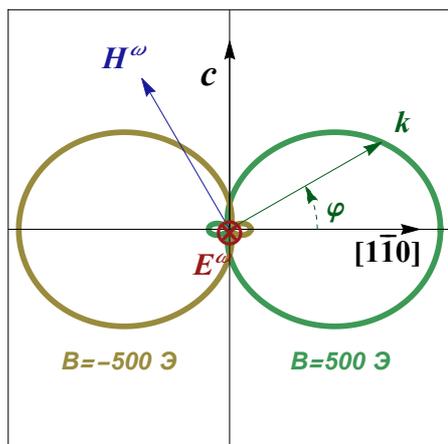


Рис. 5. Рассчитанная диаграмма изменения относительной интенсивности фотолюминесценции для однодоменного образца при изменении направления внешнего магнитного поля $B = \pm 500$ Э перпендикулярно плоскости рисунка. Предполагается, что вектор антиферромагнетизма $\mathbf{L} \parallel [1\bar{1}0]$. Компонента световой волны $\mathbf{E}^\omega \parallel [110]$. Полярный угол вектора излучения ϕ отсчитывается от направления $[\bar{1}10]$

кристалла CuB_2O_4 обнаружено в работе [20]. Оно зарегистрировано при изменении направления внешнего магнитного поля \mathbf{B} вдоль $[110]$ на противоположное. Компоненты волны поляризованы следующим образом: $\mathbf{E}^\omega \parallel [110]$, $\mathbf{H}^\omega \parallel [001]$. Согласно общей теории излучения, естественно считать,

что предпочтительным направлением люминесценции является такое, при котором вероятность перехода между исходным и конечным состояниями имеет наибольшее значение. В этом плане явления асимметрии люминесценции и невязанность в спектре поглощения — это два разных оптических явления, имеющих общее происхождение. Однако для практических приложений наибольший интерес представляют диаграммы излучения для различных произвольных направлений волнового вектора. Результаты наших расчетов приведены на рис. 3–5.

Отметим, что диаграмма асимметрии фотолюминесценции на рис. 4 ($\mathbf{B} \parallel [110]$, вектор антиферромагнетизма $\mathbf{L} = \mathbf{S}_{A1} - \mathbf{S}_{A2} \parallel [1\bar{1}0]$, $\mathbf{E}^\omega \parallel [110]$, $\mathbf{H}^\omega \parallel [001]$) соответствует экспериментальным данным, приведенным на рис. 2 в работе [20]. Тот факт, что асимметрия люминесценции в геометрии Фарадея, т. е. $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}^\omega \parallel [110]$, отсутствует, можно легко понять на основе соображений симметрии, как это пояснялось при описании невязанности в спектрах поглощения.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитанное изменение коэффициента поглощения света антиферромагнетиком CuB_2O_4 во внешнем постоянном магнитном поле соответствует имеющимся экспериментальным данным [18]. Наши микроскопические и теоретико-групповые расчеты поддерживают идею о том, что явление невязанности в CuB_2O_4 может быть объяснено интерференцией магнитных и электрических дипольных переходов. При этом объясняется также явление асимметрии в спектре фотолюминесценции [20]. Развитая микроскопическая теория необратимости (невязанности) позволяет рассчитать относительную интенсивность фотолюминесценции при различных направлениях волнового вектора излучения относительно кристаллографических осей CuB_2O_4 , а также при различных поляризациях световой волны. В этом плане интересно продолжить исследование фотолюминесценции с большим разрешением спектральных линий, принципиальная возможность чего была недавно продемонстрирована в работе [37]. При этом, конечно, надо выбрать такие конфигурации полей, при которых эффект динамической магнитоэлектрической связи будет разрешен по симметрии, и принять во внимание асимметрию диаграмм излучения. Можно также надеяться, что значения параметров электрических

дипольных переходов окажутся полезными при анализе явления невзаимности на других частотах.

Благодарности. Авторы благодарны Р. В. Писареву и М. Н. Поповой за обсуждения экспериментальных данных по оптическим свойствам CuV_2O_4 .

Финансирование. Данная работа была поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982) с. 250.
2. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **37**, 881 (1959).
3. А. К. Звездин, А. А. Мухин, *Письма в ЖЭТФ* **88** 581 (2008)
4. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *УФН* **182**, 593 (2012).
5. F. Popkov, M. D. Davydova, K. A. Zvezdin, S. V. Solov'yov and A. K. Zvezdin, *Phys. Rev. B* **93**, 094435 (2016).
6. D. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
7. A. S. Moskvina and S. L. Drechsler, *Eur. Phys. J. B* **71**, 331 (2009).
8. Y. Tokura, S. Seki and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
9. Shuai Dong, Jun-Ming Liu, Sang-Wook Cheong and Zhifeng Ren, *Adv. Phys.* **64**, 519 (2015).
10. M. Martínez-Ripoll, S. Martínez-Carrera and S. García-Blanco, *Acta Crystallographica Section B* **27**, 677 (1971).
11. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, A. S. Wills, B. Ouladdiaf, E. Lelièvre-Berna, U. Staub and G. A. Petrákovskii, *Phys. Rev. B* **68**, 024405 (2003).
12. S. Toyoda, N. Abe and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 077401 (2019).
13. G. Nénert, L. N. Bezmaternykh, A. N. Vasiliev and T. T. M. Palstra, *Phys. Rev. B* **76**, 144401 (2007).
14. М. В. Еремин, А. Р. Нурмухаметов, *Письма в ЖЭТФ* **114** 31 (2021).
15. A. I. Nikitchenko and R. V. Pisarev, *Phys. Rev. B* **104**, 184108 (2021).
16. M. Saito, K. Taniguchi and T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 013705 (2008).
17. S. W. Lovesey, U. Staub, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 142201 (2009).
18. S. Toyoda, N. Abe, S. Kimura, Y. H. Matsuda, T. Nomura, A. Ikeda, S. Takeyama and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 267207 (2015).
19. K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh and M. N. Popova, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 247210 (2015).
20. S. Toyoda, N. Abe and T. Arima, *Phys. Rev. B* **93**, 201109 (2016).
21. R. V. Pisarev, A. M. Kalashnikova, O. Schops and L. N. Bezmaternykh, *Phys. Rev. B* **84**, 075160 (2011).
22. M. Boehm, S. Martynov, B. Roessli, G. Petrákovskii, J. Kulda, *J. Magn. Magn. Mater.* **250**, 313 (2002).
23. S. Miyahara and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 023712 (2012).
24. S. Miyahara, N. Furukawa, *Phys. Rev. B* **89**, 195145 (2014).
25. I. Kézsmárki, D. Szaller, S. Bordacs, V. Kocsis, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Tokura, H. Engelkamp, T. Room and U. Nagel, *Nat. Commun.* **5**, 3203 (2014).
26. W. Low, M. Weger, *Phys. Rev.* **118**, 1119 (1960).
27. B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
28. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
29. A. Kornienko, A. A. Kaminskii, E. B. Dunina, *Phys. Stat. Sol. (b)* **157**, 267 (1990).
30. E. B. Dunina, A. A. Kornienko, L. A. Fomicheva, *Cent. Eur. J. Phys.* **6**, 407 (2008).
31. Е. Б. Дунина, А. А. Корниенко, *Оптика и спектроскопия* **116**, 763 (2014).
32. А. А. Корниенко, М. В. Еремин, *ФТТ* **19**, 52 (1977).
33. М. В. Еремин, *ЖЭТФ* **156**, 1084 (2019).
34. M. V. Eremin, *Phys. Rev. B* **100**, 140404(R) (2019).
35. N. E. Kopteva, D. Kudlacik, D. R. Yakovlev, M. V. Eremin, A. R. Nurmukhametov, M. Bayer and R. V. Pisarev, *Phys. Rev. B* **105**, 024421 (2022).
36. M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117402 (2008).
37. D. Kudlacik, V. Yu. Ivanov, D. R. Yakovlev, V. F. Sapega, J. J. Schindler, J. Debus, M. Bayer, and R. V. Pisarev *Phys. Rev. B* **102**, 035128 (2020).