ЖЭТФ, 2017, том 151, вып. 2, стр. 326–334

ЭКСИТОНЫ В ЦЕНТРЕ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА В МАГНИТОЭЛЕКТРИКЕ CuB_2O_4

В. В. Меньшенин[*]

Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук 620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 14 июля 2016 г.

Проведен теоретико-групповой анализ возможности возбуждения экситонов в магнитоэлектрике CuB_2O_4 в точке $\Gamma(0,0,0)$ зоны Бриллюэна. Найдены все возможные ориентации электрического и магнитного полей, позволяющие возбудить эти экситоны.

DOI: 10.7868/S0044451017020110

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к соединению CuB_2O_4 в последние годы связан с интерпретацией результатов работы [1] относительно возможности внесения малым магнитным полем кристаллической киральности в это соединение и контроля киральности этим полем.

Известно [2], что какая-либо фигура или группа точек называется киральной, т. е. обладающей киральностью, если ее изображение в идеальном плоском зеркале не может быть с ней совмещено. В связи с тем, что кристаллическая киральность является геометрической характеристикой, ее можно определить путем отнесения кристалла или молекулы к некоторой группе симметрии. Так, кристаллические структуры, чья пространственная группа симметрии содержит только операции первого рода (т. е. нет пространственной инверсии, поворотно-инверсионных осей и плоскостей отражения), являются киральными.

В 3D-измерениях имеются системы, которые не только являются киральными, но и появляются в двух модификациях, связанных в идеале как киральный объект и его изображение в плоском зеркале [2]. Такие модификации системы называются энантиоморфными [2]. Существует всего 11 пар энантиоморфных пространственных групп, содержащих 22 пространственные группы. Внутри каждой пары пространственная инверсия переводит одну пространственную группу в другую [2]. Эти 22 пространственные группы являются киральными группами.

Магнитоэлектрик CuB_2O_4 имеет пространственную группу $I\bar{4}2d(D_{2d}^{12})$. Эта группа содержит инверсионно-поворотные оси, диагональные плоскости отражения. Поэтому указанное соединение не является киральным в отсутствие внешнего электрического и магнитного полей. Однако, как выше уже упоминалось, в работе [1] было высказано утверждение, что киральность может быть внесена в кристалл с помощью статического магнитного поля. Наведение этой киральности происходит благодаря гигантскому росту магнитокирального дихроизма, резонирующего с бесфононными переходами d–d на ионах меди. Эти переходы формируют экситонные возбуждения кристалла. Отметим, что магнитокиральный дихроизм связан с циркулярно поляризованным светом.

В работе [3] был проведен анализ дихроизма в метаборате меди с использованием для его описания электронных мультиполей и при наличии магнитного поля. Авторы этой работы утверждают, что сигналы, полученные в работе [1], определены линейным дихроизмом. Авторы же работы [1] сделали предположение о том, что сигнал относится исключительно к естественному циркулярному дихроизму, который наблюдается только в киральных кристаллах.

В работе [4] проведено экспериментальное изучение оптической спектроскопии соединения CuB_2O_4 с линейно-поляризованным светом в той же самой геометрии, что и в работе [1]. Было установлено, что ниже температуры Нееля в системе имеет место линейный дихроизм. Этот дихроизм связан с

[*] E-mail: menshenin@imp.uran.ru

Таблица 1. Перестановки атомов меди в позиции $2b$ под действием элементов пространственной группы $I\bar{4}2d(D_{2d}^{12})$

$I\bar{4}2d$	h_{38}	h_4	h_{39}	h_{37}	h_3	h_2	h_{40}
1 $\mathbf{a}_p$	1 $-\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2$	1 $-$	1 $-\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2$	2 $\mathbf{a}_2$	2 $-\mathbf{a}_1$	2 $-\mathbf{a}_1$	2 $\mathbf{a}_2$
2 $\mathbf{a}_p$	2 $-\mathbf{a}_1$	2 $\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3$	2 $-\mathbf{a}_1$	1 $\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3$	1 $\mathbf{a}_3$	1 $-\mathbf{a}_1$	1 $-$

бесфононными d–d-переходами, приводящим к образованию экситонов. Таким образом, в этой работе не обнаружен циркулярный дихроизм. Обнаружено давыдовское расщепление экситонных возбуждений и дано краткое обсуждение возможности его возникновения из симметрийного рассмотрения. Однако этот анализ требует уточнения, поскольку с нашей точки зрения он содержит некоторые неточности.

Цель работы состоит в теоретико-групповом анализе возможных экситонных возбуждений в метаборате меди с целью выяснения их возможной симметрии и определения тех электрических и магнитных полей, которые позволяют возбудить эти экситоны.

2. МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ МЕТАБОРАТА МЕДИ В СОИЗМЕРИМОЙ ФАЗЕ

Выше уже говорилось, что соединение CuB_2O_4 имеет кристаллическую структуру, описываемую пространственной группой $I\bar{4}2d(D_{2d}^{12})$. Далее будем рассматривать эту группу в установке Ковалева [5]. Ионы меди занимают позицию $2b$ (2 — число атомов в примитивной ячейке) и $4d$-позицию. В позиции $2b$ координаты ионов меди следующие: 1. (001), 2. (0,1,1/2). Локальная (местная) симметрия этой позиции определяется группой $\bar{4} = S_4$. Координаты первого атома в позиции $4d$ равны $(x, 1/2, 3/4)$. Локальная симметрия этой позиции есть 2. Перестановки ионов меди в позиции $2b$ под действием элементов симметрии пространственной группы определим, используя равенство [6]

$$g\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}_p, \qquad (1)$$

где g — элемент симметрии пространственной группы, заданный в представлении Вигнера–Зейтца, $\mathbf{r}_j$, $\mathbf{r}_i$ — радиус-векторы иона с номером j в нулевой примитивной ячейке до преобразования, а с номером i — в той же ячейке после преобразования, $\mathbf{a}_p$ — возвращающая трансляция. Эти перестановки приведены в табл. 1.

В табл. 1 в соответствии с обозначениями в справочнике [5] $h_{38} = \overline{4_3} = S_4^3$ — инверсионный поворот вокруг оси z, $h_{39} = \overline{4_3^3} = S_4$, $h_{37} = m_{\bar{x}y}$, $h_{40} = m_{xy}$ — отражения соответственно в плоскостях $(\bar{1}10)$ (110), h_4 — поворот вокруг оси z на $180°$, h_3, h_2 — повороты на этот же угол соответственно вокруг осей y и x. Векторы $\mathbf{a}_1 = (-\tau, \tau, \tau_Z) = (\bar{1}10)$, $\mathbf{a}_2 = (\tau, -\tau, \tau_Z) = (1\bar{1}1)$, $\mathbf{a}_3 = (\tau, \tau, -\tau_Z) = (11\bar{1})$ задают основные периоды решетки. При этом операции h_{38}, h_{39}, h_4 имеют нулевые нетривиальные трансляции, тогда как операции h_{37}, h_{40}, h_3, h_2 обладают вектором нетривиальной трансляции (1,0,1/2). Из табл. 1 следует, что группа местной симметрии $\bar{4} = S_4$ не переставляет местами атомы 1 и 2 в позиции $2b$. Аналогичным образом можно найти перестановки атомов в позиции $4d$.

В настоящее время имеются две точки зрения на магнитное упорядочение метабората меди. Первая точка зрения базируется на исследованиях магнитного основного состояния этого соединения с помощью рассеяния поляризованных и неполяризованных нейтронов в работе [7]. В этих исследованиях был найден фазовый переход при температуре $T_N = 21$ К из парамагнитной фазы в соизмеримую с волновым вектором $\mathbf{k} = (0,0,0)$ антиферромагнитную структуру. Было установлено, что в этой фазе дальний магнитный порядок имеет место только для ионов Cu^{2+} в позиции $2b$, тогда как ионы в позиции $4d$ остаются существенно разупорядоченными. Анализ экспериментов по неупругой нейтронной дифракции [8] показал, что спектры магнитных возбуждений, полученные при $T = 12$ К, хорошо объясняются двумя независимыми магнитными подрешетками ионов меди в разных позициях. Спины ионов в позиции $2b$ слабо скошены, а ферромагнитный момент ориентирован вдоль осей $\{[110]\ [\bar{1}\bar{1}0]\}$ и $\{[1\bar{1}0]\ [\bar{1}10]\}$, допуская два типа 90-градусных антиферромагнитных доменов [4, 7]. Силь-

Таблица 2. Матрицы двумерного НП группы $I\bar{4}2d$ для волнового вектора $\mathbf{k}=0$

	h_{38}	h_4	h_{39}	h_{37}	h_3	h_2	h_{40}
Γ_5	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$

ное изотропное антиферромагнитное обменное взаимодействие между ближайшими моментами Cu($2b$) стабилизирует магнитное упорядочение выше температуры $T^* = 10$ K, при которой имеет место переход в длиннопериодическую структуру. Обменное взаимодействие между спинами Cu($4d$) фрустрировано и препятствует магнитному упорядочению этих спинов выше температуры T^*. Ниже этой температуры значения моментов Cu($4d$) растут и, по утверждению авторов статьи [7], взаимодействие между двумя спиновыми подрешетками становится важным. Благодаря взаимодействию Дзялошинского – Мория, допускаемому симметрией системы на обеих позициях ионов меди, две подрешетки совместно переходят в геликоидальное состояние при T^*. Волновой вектор структуры зависит от температуры. Обратим внимание на то, что в интервале температур $T^* < T \le T_N$ никакого расщепления магнитных пиков найдено не было.

Другая точка зрения была предложена в работе [9]. На основе анализа полевой зависимости намагниченности в метаборате меди авторами работы было высказано утверждение о том, что в интервале температур $T^* < T \le T_N$ соизмеримое антиферромагнитное состояние со слабоферромагнитным моментом индуцируется лишь магнитным полем, а с его уменьшением переходит в несоизмеримую магнитную структуру без спонтанного магнитного момента. Отсутствие на нейтронограммах характерных для модулированной структуры расщеплений магнитных пиков в этом температурном интервале связано, по мнению авторов, с тем, что модулированная структура является длиннопериодической и ее волновой вектор значительно меньше разрешающей способности экспериментов по рассеянию нейтронов. Никаких оценок модуля волнового вектора несоизмеримой структуры в работе приведено не было. Однако в работе [10] часть авторского коллектива предыдущей статьи в рамках феноменологического подхода показала несовпадение температуры появления дальнего магнитного порядка в CuB_2O_4 с температурой образования в этом соединении спиральной структуры. Было найдено устойчивое магнитное состояние с равным нулю волновым вектором в температурном интервале между переходом в магнитоупорядоченное состояние и в спиральную структуру.

Первая точка зрения, по нашему мнению, является экспериментально более обоснованной, в связи с чем в настоящей работе использована именно та магнитная структура, которая получена в работе [7]. Отметим, что в работе [4] и приведенных в ней ссылках, именно первая точка зрения на структуру метабората меди применяется в исследованиях.

Пространственная группа $I\bar{4}2d$ для волнового вектора $\mathbf{k}=0$ имеет пять неприводимых представлений (НП), четыре из которых одномерны, а одно — двумерное. Приведя к вещественному виду матрицы двумерного представления, приведенные в [5], с помощью унитарного преобразования, определяемого следующим образом —

$$U = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1+i & -1+i \\ 1-i & -1-i \end{bmatrix}, \quad U^{-1} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1-i & 1+i \\ -1-i & -1+i \end{bmatrix}, \tag{2}$$

— получим матрицы двумерного представления, которые приведены в табл. 2.

Используя теперь пять НП пространственной группы, сразу можно найти, какие из этих представлений содержатся в магнитном представлении пространственной группы, определяемом соотношениями [6]

$$d_m^k(g) = d_p^k(g) \otimes V', \tag{3}$$

где матрицы $\{d_p^k(g)\}_{i,j}$ перестановочного представления задаются в виде

$$\{d_p^k(g)\}_{i,j} = \exp[-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_p(g,j)]\delta_{i,g,j}, \tag{4}$$

V' — псевдовекторное представление пространственной группы, знак $\otimes$ означает прямое произведение матриц. Явный вид матриц перестановочного представления для позиции $2b$ ионов меди имеет вид

$$d_p^k(g_2) = d_p^k(g_3) = d_p^k(g_{37}) = d_p^k(g_{40}) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix},$$

а для остальных элементов — единичная двумерная матрица, в полном соответствии с табл. 1. Отсюда получим в согласии с работой [7], что для позиции $2b$ магнитное представление содержит следующие НП пространственной группы

$$d_m^k = \Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_5. \qquad (5)$$

Только эти представления определяют допустимый симметрией возможный магнитный порядок метабората меди.

В работах [7, 10] были найдены базисные функции этих НП, выраженные через компоненты спинов, локализованных на ионах меди. Так, для НП Γ_1 базисной функцией является L_z-компонента вектора антиферромагнетизма, равная разности $S_{1z} - S_{2z}$, где S_{iz} $(i = 1, 2)$ — проекции спинов атомов 1 и 2 на ось z. Для представления Γ_2 такой базисной функцией является компонента M_z вектора суммарного магнитного момента $S_{1z} + S_{2z}$. Для первого из представлений Γ_5 базисную функцию образует набор $(M_x, -M_y)$, а для второго из них — (L_y, L_x). Отметим, что аналогичный результат получается при использовании подхода, предложенного в работах [11, 12]. Из экспериментальных данных, приведенных в работе [7], ее авторы нашли, что в позиции $2b$ магнитная подсистема ионов меди ниже температуры 21 К спонтанно упорядочивается в антиферромагнитную соизмеримую структуру с основным вектором антиферромагнетизма, лежащим в легкой плоскости x, y. Спины в этой плоскости слабо скошены благодаря взаимодействию Дзялошинского – Мория, с ориентациями слабоферромагнитного момента, указанными выше. Кроме того, спины имеют небольшой выход из плоскости x, y, с вектором антиферромагнетизма, ориентированным вдоль оси z. Мы будем считать, что работаем в приближении равномодульной модели, для которой выполняется равенство $\mathbf{L} \cdot \mathbf{M} = 0$. Спины ионов меди в позиции $4d$ в соизмеримой фазе метабората меди находятся в ненасыщенном состоянии с доминирующим антиферромагнитным упорядочением вдоль оси z. На основе результатов работы [8] мы ниже считаем спины ионов меди в позициях $2b$ и $4d$ независимыми, но принимаем во внимание возможное влияние $4d$-подсистемы на появление проекции вектора антиферромагнетизма на ось z в $2b$-подсистеме.

3. ЛОКАЛЬНЫЕ ЭКСИТОНЫ НА ИОНАХ МЕДИ

Поскольку целью нашей работы является симметрийное описание в соизмеримой магнитной фазе экситонов, т. е. электронных возбуждений ионов меди, не связанных с переносом массы и заряда [13], необходимо, прежде всего, определить симметрию операторов, которые вызывают электронные переходы из основного в возбуженное состояние на ионах меди в магнитоупорядоченном состоянии. Будем рассматривать позицию $2b$, так как только в этой позиции имеет место спонтанное упорядочение спинов. Отметим, что в антиферромагнетиках возникают экситоны Френкеля.

Найдем, прежде всего, расщепление терма свободного иона Cu^{2+} с конфигурацией d^9 в кристаллическом поле местной симметрии $\bar{4} = S_4$ и за счет спин-орбитального взаимодействия. Будем работать в приближении среднего кристаллического поля. В этом приближении кристаллическое поле вызывает более сильное расщепление уровней, нежели спин-орбитальное взаимодействие (СОВ). Тогда без учета СОВ собственные функции терма ^2D, соответствующего конфигурации d^9, могут быть представлены в виде произведения орбитальной и спиновой частей. Орбитальные функции образуют базис НП $D^{(2,+)}$ группы вращений и отражений трехмерного пространства, а спиновые — базис двузначного представления $D^{(1/2,\pm)}$ этой же группы.

В группе S_4 представление $D^{(2,+)}$ становится приводимым. Формально, для группы S_4 нужно построить приводимое представление на базисных функциях НП $D^{(2,+)}$ Ψ_{κ,L,M_L}, где L — орбитальный момент, M_L — его проекции на ось z, κ — другие квантовые индексы [14]. Нам потребуются лишь характеры элементов этой группы для этого представления. Найдем характеры элементов E, S_4, 2_3, S_4^3. Воспользуемся при вычислении этих характеров равенствами [14]

$$\begin{gathered} C(\varphi)\Psi_{\kappa,L,M_L} = \exp\{iM_L\varphi\}\,\Psi_{\kappa,L,M_L}, \\ \bar{1}\Psi_{\kappa,L,M_L} = (-1)^L \Psi_{\kappa,L,M_L}, \quad L = 2, \\ \chi(E) = 2L + 1 = 5, \quad \chi(S_4) = \chi\left(C\left(\pi + \pi/4\right)\right), \end{gathered} \qquad (6)$$

где $C(\varphi)$ — оператор поворота вокруг некоторой оси, $\bar{1}$ — пространственная инверсия. В этом случае имеем равенства $\chi(S_4) = \chi(S_4^3) = -1$, $\chi(2_3) = 1$. Представление $D^{(2,+)}$ расщепляется на НП-группы местной симметрии следующим образом:

$$D^{(2,+)} = \Gamma_1 + 2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4.$$

Далее необходимо принять во внимание принцип дополнительности [15], согласно которому конфигурации d^1 и d^9 имеют обратные схемы расположения уровней. В нашем случае минимальной энергией будет обладать уровень, соответствующий представлению Γ_2 с базисной волновой функцией $d_{x^2-y^2}$, далее — уровень, соответствующий представлению Γ_2 с базисной функцией d_{xy}, затем — уровень с симметрией Γ_1, базисной функцией которого является d_{z^2}, наконец, наибольшей энергией обладает двукратно вырожденный уровень, соответствующий физически НП $\Gamma_3+\Gamma_4$ с базисными функциями d_{xz}, d_{yz}, что согласуется с рис. 1 распределения энергетических уровней в дополнении к работе [4].

Теперь необходимо принять во внимание влияние спин-орбитального взаимодействия. Это влияние можно учесть путем разложения приводимых представлений $\Gamma_i \times D^{(1/2,\pm)}$ $(i=1,2,3,4)$ по двузначным НП группы $\bar{4}=S_4$, поскольку последние представления принимают во внимание наличие спина у ионов меди. В этом случае в группе $\bar{4}=S_4$ представление $D^{(1/2,\pm)}$ сводится к приводимому представлению местной группы, но теперь уже на базисных функциях Ψ_{S,M_S}, где S — спин терма, равный 1/2, а M_S — проекция спина на ось z. Вычисление характеров элементов S_4, S_4^3 для этого представления должно принимать во внимание, что пространственная инверсия не меняет направление спинов, т. е. выполняется равенство $\bar{1}\Psi_{S,M_S}=\Psi_{S,M_S}$. Однако, учитывая операцию поворота на угол 2π (которую обозначим через $\bar{E}$ и которая обладает тем свойством, что $\bar{E}^2=E$, где E — единичный элемент), необходимо учесть, что имеет место равенство $\bar{E}\bar{1}\Psi_{S,M_S}= -\Psi_{S,M_S}$. Тогда характеры элементов рассматриваемого представления равны

$$\chi(E)=2, \quad \chi(\bar{E})=-2, \quad \chi(S_4)=-\sqrt{2},$$
$$\chi(\bar{E}S_4)=\sqrt{2}, \quad \chi(2_3)=0, \quad \chi(\bar{E}2_3)=0,$$
$$\chi(S_4^3)=\sqrt{2}, \quad \chi(\bar{E}S_4^3)=-\sqrt{2}.$$

Представления для двойной группы S_4 приведены, например, в монографии [13]. Используя эти результаты, можно показать, что имеют место следующие разложения по НП двойной группы S_4 прямых произведений представлений $\Gamma_i \times D^{(1/2,\pm)} = (i=1,2,3,4)$:

$$\begin{aligned}
\Gamma_1 \times D^{(1/2,\pm)} &= \Gamma_7^{(S_4)}+\Gamma_8^{(S_4)},\\
\Gamma_2 \times D^{(1/2,\pm)} &= \Gamma_5^{(S_4)}+\Gamma_6^{(S_4)},\\
\Gamma_3 \times D^{(1/2,\pm)} &= \Gamma_5^{(S_4)}+\Gamma_8^{(S_4)},\\
\Gamma_4 \times D^{(1/2,\pm)} &= \Gamma_6^{(S_4)}+\Gamma_7^{(S_4)}.
\end{aligned}$$

Из полученного разложения видно, что под действием спин-орбитального взаимодействия невырожденные в кристаллическом поле местной симметрии уровни Γ_1, Γ_2 оказываются двукратно вырожденными, так как описываются соответственно физически НП

$$\Gamma_{78}^{(S_4)}=\Gamma_7^{(S_4)}+\Gamma_8^{(S_4)} \quad \text{и} \quad \Gamma_{56}^{(S_4)}=\Gamma_5^{(S_4)}+\Gamma_6^{(S_4)}.$$

Уровень же, описываемый в кристаллическом поле физически неприводимыми представлениями Γ_{34}, спин-орбитальным взаимодействием расщепляется на два уровня, описываемые физически неприводимыми представлениями $\Gamma_{78}^{(S_4)}$ и $\Gamma_{56}^{(S_4)}$. Уровень с наименьшей энергией обладает симметрией $\Gamma_{56}^{(S_4)}$, а не $\Gamma_{78}^{(S_4)}$, как указано в дополнении к работе [4]. Важно обратить внимание на то обстоятельство, что уровни оказываются вырожденными относительно обращения времени, т. е. для всех уровней имеет место крамерсово вырождение. Лоудон [16] обратил внимание на то, что это вырождение имеет место в парамагнитном состоянии. При антиферромагнитном упорядочении системы для ионов меди в позиции $2b$ благодаря магнитным полям подрешеток, направленным в противоположные стороны, вырождение относительно обращения времени снимается.

Определим теперь местную магнитную точечную группу симметрии ионов меди в позиции $2b$. В дополнении к работе [4] было указано, что эта симметрия описывается магнитной точечной группой $C_1=\{E\}$, однако выбор этой группы не был обоснован. Напомним, прежде всего, что как следует из табл. 1, элементы местной точечной группы не переставляют местами ионы меди в позициях 1 и 2 в примитивной ячейке. Ранее указано также, что спины на этих ионах ориентированы так, что наибольшую проекцию вектор антиферромагнетизма имеет на плоскости x, y, а проекция этого вектора на ось z мала. Слабый ферромагнитный момент также лежит в плоскости x, y. В этом случае операция 2_3 меняет ориентацию проекций спинов на плоскость x, y на противоположную, не меняя проекцию на ось z. Рассматривая далее возможную операцию $2_3'$, где штрих означает, что вращение дополнено операцией обращения времени, видим, что для нее остаются неизменными проекции спинов на оси x и y, но знак проекции на ось z меняется на противоположный. Следовательно, эта операция не сохраняет направление спинов ионов меди. Операции S_4 и S_4^3 также изменяют проекции спинов в базисной плоскости и не изменяют их проекции на ось z. Поэтому дополнение этих операций операцией изменения знака времени также не приводит к сохранению ориентации спиновых моментов. Вследствие отсутствия перестановки ионов меди, это изменение ориентации означает, что три этих элемента группы не оставляют инвариантной магнитную структуру. Эту структуру сохраняет только тождественное преобразование, что и служит обоснованием того, что точечной магнитной группой является $C_1 = \{E\}$. Эта магнитная группа является унитарной. Имеется два представления двойной группы $C_1 = \{E\}$ [13], в каждом из которых характер тождественного преобразования равен единице. Ясно поэтому, что любой из уровней симметрии $\Gamma_i^{(S_4)}$ ($i = 5, 6, 7, 8$) расщепляется в магнитоупорядоченном состоянии на два подуровня с симметрией $\Gamma_1^{(C_1)}$ и $\Gamma_2^{(C_1)}$. Эти уровни уже не вырождены по отношению к операции обращения времени. Найдем теперь симметрию экситонов, возникающих при переходе на ионах меди в позиции $2b$. Симметрия этого экситона определяется симметрией оператора, который вызывает электронные переходы с основного на возбужденный уровень. Рассмотрим переход между основным уровнем местной симметрии $\Gamma_2^{(C_1)}$ и одним из возбужденных уровней симметрии $\Gamma_1^{(C_1)}$. В этом случае симметрия оператора, вызывающего этот переход, определяется прямым произведением представлений [13] $\Gamma_1^{(C_1)} \times \Gamma_2^{*(C_1)} = \Gamma_2^{(C_1)}$, поскольку $\Gamma_2^{(C_1)}$ — представление с вещественным характером тождественного преобразования. Если же осуществляется переход с уровня с симметрией $\Gamma_2^{(C_1)}$ на уровень с симметрией также $\Gamma_2^{(C_1)}$, то симметрия оператора есть $\Gamma_2^{(C_1)} \times \Gamma_2^{*(C_1)} = \Gamma_1^{(C_1)}$. Поскольку здесь принято, что основной уровень есть $\Gamma_2^{(C_1)}$, среди именно этих переходов имеется тот, в котором локальный экситон обладает минимальной энергией.

Если на ионе 1 имеют место рассмотренные выше переходы, то на ионе 2 переходы будут осуществляться из состояния с симметрией $\Gamma_1^{(C_1)}$ в состояние с симметрией $\Gamma_2^{(C_1)}$ и $\Gamma_1^{(C_1)}$. Тогда симметрия оператора, ответственного за переход с наименьшей энергией локального экситона, есть $\Gamma_1^{(C_1)} \times \Gamma_1^{*(C_1)} = \Gamma_1^{(C_1)}$, так как снова представление $\Gamma_1^{(C_1)}$ обладает вещественным характером элемента E. Второй переход на этом ионе определяется оператором, обладающим симметрией $\Gamma_2^{(C_1)} \times \Gamma_1^{*(C_1)} = \Gamma_2^{(C_1)}$. Снова среди переходов, вызываемых оператором с симметрией $\Gamma_1^{(C_1)}$, имеется локальный экситон с минимальной энергией.

4. СИММЕТРИЯ ЭКСИТОНОВ В ЦЕНТРЕ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Возбужденное состояние одного из ионов меди ввиду периодического расположения их в кристаллической решетке не может быть локализовано на нем, а передается по всему кристаллу [13] в результате взаимодействия между ионами меди. Поэтому в системе возникает коллективное возбуждение, называемое экситоном. Определим симметрию этого экситона для ионов в позиции $2b$. Для определения симметрии этого возбуждения необходимо знать точечную группу магнитной симметрии магнитных ионов в позиции $2b$.

Таблица 3. Неприводимые представления точечной группы $\{E, h_{40}\}$

	E	h_{40}	Базисные функции
A_1	1	1	$z, y', M_{x'}$
A_2	1	-1	$x', M_{y'}, M_Z$

Примечание: x', y' — координатные оси новой системы координат, повернутой на 45° против часовой стрелки относительно оси z, $\mathbf{M} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$.

Рассмотрим для определенности ситуацию, когда слабоферромагнитный момент ориентирован вдоль направления (1,1,0). В равномодульной модели это означает, что вектор антиферромагнетизма с учетом его проекции на ось z лежит в диагональной плоскости отражения $h_{40} = m_{xy}$, хотя спины $\mathbf{S}_1$ и $\mathbf{S}_2$ слегка скошены и выходят из этой плоскости. Действие операции отражения h_{40} на вектор $\mathbf{S}_1$ переводит его в вектор $\mathbf{S}_2$, т. е. в вектор спина, локализованного на атоме 2. Ввиду того, что отражение в диагональной плоскости $(h_{40}|1, 0, 1/2)$ переводит атом 1 в позиции $2b$ в атом 2, видно, что отражение в этой диагональной плоскости сохраняет магнитную структуру. Выше уже показано, что операция вращения вокруг оси z на угол π, а также инверсионные повороты не сохраняют магнитную структуру ни отдельно, ни в комбинации с операцией обращения времени. Аналогично можно показать, что и оставшиеся элементы пространственной группы, исключая, разумеется, тождественное преобразование, не сохраняют магнитную структуру. Таким образом, магнитная пространственная группа оказывается такой: $\{E, (h_{40}|1, 0, 1/2)\}$. Поскольку рассматриваются экситоны с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$, точечной магнитной группой является группа $\{E, h_{40}\}$, в которой плоскость диагонального отражения является нечетным элементом симметрии относительно вектора антиферромагнетизма [17,18]. Эта группа имеет два обычных НП, которые нам понадобятся ниже. Поэтому приведем только эти представления (табл. 3).

Отметим теперь, что все наше рассмотрение сохраняет силу, если слабоферромагнитный момент ориентирован вдоль оси $(\bar{1}, \bar{1}, 0)$.

Сделаем сейчас одно важное замечание. В работах [3, 4] в точечную группу магнитной симметрии включалась операция $2'_3$. Однако выше показано, что она не сохраняет инвариантной магнитную структуру, вследствие двух обстоятельств. Первое из них связано с тем, что операция поворота вокруг оси z на угол π не переставляет местами атомы 1 и 2, а второе связано с тем, что элемент симметрии $2'_3$ изменяет знак z-компоненты спинового вектора. Поскольку атомы местами не переставляются, для инвариантности магнитной структуры операция $2'_3$ должна сохранять неизменной эту компоненту. Таким образом, в отсутствии внешнего магнитного поля эта операция не входит в группу магнитной симметрии. Она может появиться, например, в случае, когда внешнее магнитное поле, ориентированное вдоль направления (1,1,0) или $(\bar{1}, \bar{1}, 0)$, индуцирует ориентационный переход, в котором проекции спинов на ось z исчезают.

Выясним теперь симметрию оператора перехода для возбужденных состояний, обладающих одной и той же энергией от всех ионов меди в позиции $2b$. Найдем для этого комбинации одноионных переходов на всех ионах меди в указанной позиции [13]. При этом предполагается, что взаимодействие, которое объединяет возбуждения разных ионов, мало по сравнению с энергией одноионных возбуждений. Тогда экситоны могут быть образованы из таких возбуждений, обладающих одинаковой энергией и одной и той же симметрией для каждого иона меди в позиции $2b$. Используя метод суммирования представлений локальной группы для образования экситонов с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$, описанный в монографии [13], найдем, что каждый из операторов локальных переходов симметрии $\Gamma_1^{(C_1)}$ и $\Gamma_2^{(C_1)}$ порождает соответственно по одному экситону симметрии A_1 и A_2. Эти экситоны не вырождены относительно обращения времени и являются компонентами давыдовского расщепления, наличие которого следует из экспериментальных данных работы [4]. Из вида базисных функций представлений A_1 и A_2 находим, что экситон симметрии A_1 может возбуждаться в электродипольных переходах электрическим полем электромагнитной волны параллельным оси z, а также параллельным оси y'. Однако в этом случае получен более общий результат. Экситон этой симметрии может возбуждаться линейно-поляризованной электромагнитной волной, когда ее вектор напряженности электрического поля лежит в плоскости h_{40}. При этом вектор напряженности магнитного поля этой волны перпендикулярен вектору электрического поля, но не совпадает по направлению с осью x'. Такое ограничение относительно направления магнитного поля связано с тем, что этот экситон может возбуждаться в магнитодипольных процессах, когда вектор напряженности магнитного поля ориентирован вдоль оси x'. Экситон симметрии A_2 может возбуждаться в электродипольных процессах линейно-поляризованной электромагнитной волной с вектором напряженности электрического поля параллельным оси x'. В магнитодипольных процессах экситон симметрии A_2 возбуждается линейно-поляризованным электромагнитными волнами, вектор напряженности магнитного поля которых лежит в плоскости $h_{40} = m_{xy}$.

Отметим, что в случае, если пренебречь наличием z-компоненты вектора антиферромагнетизма ось, y' становится параллельной вектору антиферромагнетизма, а ось x' перпендикулярна этому вектору. Сравнивая эти результаты с приведенными в дополнении к работе [4], видим, что для экситона симметрии A_1 в электродипольных процессах в этой работе найден лишь частный результат для линейно-поляризованной электромагнитной волны, когда вектор напряженности электрического поля ориентирован вдоль оси y', поскольку в этой работе не принималось во внимание наличие проекции вектора антиферромагнетизма на ось z для ионов меди в позиции $2b$. Аналогичным образом для магнитодипольных процессов также указан при возбуждении экситонов симметрии A_2 лишь частный случай, поскольку из всех возможных ориентаций вектора напряженности магнитного поля выбрана только одна, когда он перпендикулярен вектору антиферромагнетизма, что обеспечивает возможность выбора ориентации вектора электрического поля, когда он параллелен вектору $\mathbf{L}$.

Обратим внимание на одно важное обстоятельство. Если к образцу приложить внешнее магнитное поле порядка нескольких сотен эрстед в плоскости x, y в направлении [1,1,0] ($[\bar{1}, \bar{1}, 0]$) или $[1, \bar{1}, 0]$ ($[\bar{1}, 1, 0]$), то группа магнитной симметрии будет та же самая, что и в отсутствие магнитного поля при условии, что проекция вектора антиферромагнетизма на ось z останется отличной от нуля. Поэтому результаты, полученные ниже, справедливы и при наличии этого магнитного поля, по крайней мере, для электродипольных механизмов возбуждения экситонов.

На первый взгляд можно составить комбинацию базисных функций z и y', которая приводила бы к возможности возбуждения экситонов симметрии A_1 в общем случае эллиптически-поляризованными волнами. Например, такой комбинацией может быть $z+iy'$, где i — мнимая единица. В этом случае, однако, должна возникнуть и базисная функция $z - iy'$, комплексно сопряженная к исходной. Это, в свою очередь, означает, что у магнитной группы должно иметься одно двумерное физически неприводимое представление, у которого базисными функциями являются выписанные выше функции. Однако такого обычного физически неприводимого представления у магнитной точечной группы нет. Таким образом, экситоны с волновым вектором равным нулю могут возбуждаться в метаборате меди только линейно-поляризованными электромагнитными волнами.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе проведен теоретико-групповой анализ экситонов с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$ на ионах меди, занимающих позицию $2b$ в метаборате меди. Рассмотрение этой позиции в соизмеримой магнитной структуре связано с тем, что именно в этой позиции имеет место спонтанное упорядочение спинов, тогда как на ионах меди в позиции $4d$ такого спонтанного упорядочения нет, а спины находятся в ненасыщенном состоянии, хотя и обладают малым антиферромагнитным магнитным моментом, ориентированным вдоль оси z.

Проанализирована магнитная симметрия этого соединения. Показано, что местная (локальная) точечная магнитная группа содержит лишь тождественное преобразование, поскольку остальные элементы местной точечной группы не сохраняют магнитную структуру ни сами по себе, ни в сочетании с операцией обращения времени. Определена также магнитная точечная группа метабората меди в соизмеримой магнитной структуре. Установлено, что эта группа, в отличие от указанной в дополнении к работе [4], не содержит антиунитарных элементов и содержит только тождественное преобразование и отражение в плоскости m_{xy}. Последняя операция является нечетным элементом относительно вектора антиферромагнетизма. Отсутствие антиунитарных элементов связано с ориентацией вектора антиферромагнетизма спинов, локализованных на ионах меди в позиции $2b$, имеющего проекции как на ось z, так и на плоскость x, y, и в приближении равномодульной модели расположенного в плоскости отражения m_{xy}. При этом вектор слабого ферромагнетизма ориентирован вдоль направлений (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$.

Найдено расщепление энергетических уровней ионов меди под действием кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия в приближении среднего кристаллического поля. Показано, что энергетический уровень с минимальной энергией обладает симметрией $\Gamma_{56}^{(S_4)}$, где верхний индекс указывает на то, по НП какой группы проведено разложение, а не $\Gamma_{78}^{(S_4)}$, как указано в дополнении к работе [4].

Показано, что симметрия операторов перехода, характеризующих экситоны метабората меди с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$, определяется НП A_1, A_2 точечной магнитной группы метабората меди. Эти операторы перехода оказываются невырожденными относительно обращения времени, что полностью согласуется с результатами работы [4]. Получены более общие условия возбуждения этих экситонов в электродипольных и магнитодипольных процессах линейно-поляризованными электромагнитными волнами, чем найденные в дополнении к работе [4].

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования по теме «Квант» № 01201443331.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, and T. Arima. Phys. Rev. Lett. **101**, 117402 (2008).
2. H. D. Flack, Helvetica Chimica Acta **86**, 905 (2003).
3. S. W. Lovesey and U. Staub, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 142201 (2009).
4. K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmatrnykh et al., Phys. Rev. Lett. **114**, 242210 (2015).
5. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
6. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, *Нейтронография магнетиков*, Атомиздат, Москва (1981).
7. M. Boehm, B. Roessly, J. Schefer et al., Phys. Rev. B **68**, 024405 (2003).
8. M. Boehm, S. Martynov, B. Roessli et al., J. Magn. Magn. Matter. **250C**, 313 (2002).
9. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, М. А. Попов и др., Письма в ЖЭТФ **78**, 1058 (2003).

10. М. А. Попов, Г. А. Петраковский, В. И. Зиненко, ФТТ **46**, 478 (2004).

11. В. В. Меньшенин, ФТТ **54**, 1891 (2012).

12. В. В. Меньшенин, ЖЭТФ **147**, 1174 (2015).

13. В. В. Еременко, *Введение в оптическую спектроскопию магнетиков*, Наукова думка, Киев (1975).

14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).

15. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, Физматгиз, Москва (1963).

16. R. Loudon, Adv. Phys. **17**, 243 (1968).

17. Е. А. Туров, А. В. Колчанов, В. В. Меньшенин и др., *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, Физматлит, Москва (2001).

18. В. В. Меньшенин, ФММ **115**, 1121 (2014).