

02

Теория кристаллических полей и спектров возбуждения в $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ © М.В. Еремин, К.В. Васин, А.Р. Нурмухаметов [✉]Институт физики, Казанский федеральный университет,
420111 Казань, Россия[✉] e-mail: srgalex@list.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

В окончательной редакции 05.12.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Рассчитаны параметры четных и нечетных кристаллических полей на ионах железа в тетраэдрических и октаэдрических позициях кристалла $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Полученные схемы энергетических уровней нижайших мультиплетов обсуждаются в контексте с имеющимися экспериментальными данными. Путем сравнения рассчитанных интенсивностей магнитных и электрических дипольных переходов с экспериментальными данными уточнены параметры эффективного гамильтониана взаимодействия $3d$ -электронов с электрическим полем. Найдено, что основные линии поглощения при $T < T_N$ в области терагерцевых частот обусловлены возбуждениями ионов железа и не связаны с коллективными колебаниями магнитных моментов. Расщепление линий поглощения при наложении внешнего магнитного поля является следствием различия ориентаций магнитных подрешеток относительно кристаллографических осей.

Ключевые слова: $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, мультиферроики, кристаллическое поле, электрические дипольные переходы.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55551.66-22

Введение

Первые исследования соединений $(\text{FeM})\text{Mo}_3\text{O}_8$ (где $M = \text{Mg, Zn, Mn, Co, Ni}$) методами мессбауэровской спектроскопии были проведены ещё в 1970-х годах [1]. Соединения эти достаточно сложные, но обладают интересными физическими свойствами. Ионы Fe^{2+} в этих кристаллах занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции. Обменное взаимодействие между ионами железа приводит к магнитным структурам, которые могут меняться при наложении внешнего магнитного поля и при частичной замене ионов железа на немагнитные ионы цинка или магния. Интерес к соединению $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ как наиболее простому модельному объекту в последние годы возрос в связи с обнаружением в нем гигантских магнитоэлектрических эффектов [2,3], происхождение которых пока не выяснено. $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ является коллинеарным антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 60$ К. При наложении внешнего магнитного поля магнитная структура и электрическая поляризация меняются [3]. Как в тетраэдрических, так и в октаэдрических координациях ионов Fe^{2+} основным состоянием являются орбитально вырожденные мультиплеты с богатой тонкой структурой. Для её выяснения в последние годы активно используется техника терагерцевой спектроскопии [4,5]. Однако интерпретация экспериментальных данных пока затруднена.

Цель настоящей работы — привлечь для данной цели современные методы микроскопической теории кристаллического поля. Первые попытки определения параметров кристаллического поля по данным мессбауэровской спектроскопии предпринималась ещё в работе [1]. Затем для этой цели начали привлекать технику терагерцевой

и инфракрасной спектроскопии [1,6]. Однако решение этой задачи ещё не получено. В частности, ещё не выяснена связь феноменологических наборов параметров кристаллического поля с микроскопическими моделями позиций ионов железа в этих кристаллах. Как будет показано в данной работе, в используемых в [1,6] наборах параметров требуются сделать важные уточнения. В частности, учесть, что знаки параметров кристаллического поля четвертого ранга для тетраэдрического и октаэдрического окружения ионов железа должны быть не одинаковыми, а разными. В дополнение к микроскопическому анализу параметров четного кристаллического поля мы приведем также результаты расчета параметров нечетного кристаллического поля, которые затем используем для построения эффективного оператора взаимодействия $3d$ -электронов с электрическим полем. Анализируется происхождение линий поглощения в терагерцевой области спектра и их поведение при наложении внешнего магнитного поля. Результаты микроскопического расчёта корректируются и уточняются путем сопоставления с имеющимися экспериментальными данными.

Модель и метод расчета энергетических схем уровней ионов Fe^{2+}

Обе позиции ионов (А и В) железа имеют тригональную симметрию (рис. 1). Ось квантования выбираем вдоль оси третьего порядка.

Принимая во внимание тригональную симметрию позиций ионов железа, расчет энергетической схемы уров-

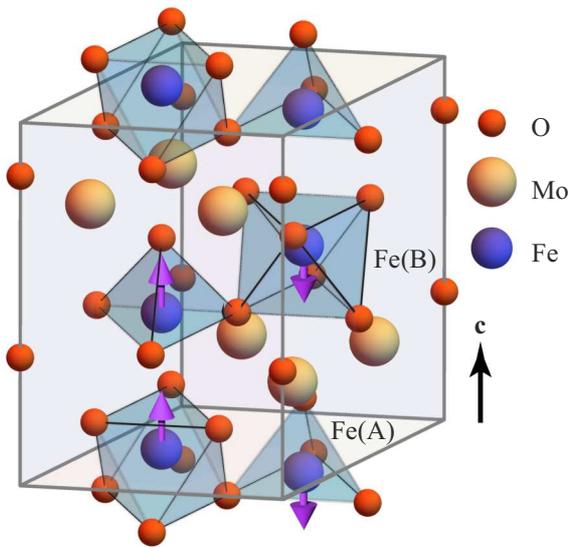


Рис. 1. Структура ячейки $Fe_2Mo_3O_8$ [7]. Имеются два типа позиций ионов Fe^{2+} — тетраэдрические Fe(A) и октаэдрические Fe(B), окруженные ионами кислорода. При проведении расчетов ось z выбирается вдоль оси c , которая обладает гексагональной симметрией (а точнее — это направление от позиций Fe(A) на вершинные атомы кислорода). Имеется геометрическая фрустрация. „Одноименные“ координации из ионов кислорода повернуты относительно друг друга на 180 градусов вокруг оси c . Стрелками изображены направления магнитных моментов железа в антиферромагнитной фазе.

ней проводим путем диагонализации оператора энергии:

$$H = B_0^{(2)}C_0^{(2)} + B_0^{(4)}C_0^{(4)} + B_{\pm 3}^{(4)}C_{\pm 3}^{(4)} + \lambda LS + \rho(LS)^2 + I_z S_z + \mu_B(L_z + 2S_z)B_z. \quad (1)$$

Здесь $C_q^{(k)}$ — операторы кристаллического поля. Они связаны со сферическими функциями соотношением:

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{k+1}} \sum_i Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i). \quad (2)$$

Суммирование в (2) осуществляется по всем электронам $3d$ -оболочки Fe^{2+} ($3d^6$). Для сокращения числа параметров кристаллического поля локальные системы координат выбирались так, чтобы мнимые части параметров кристаллического поля $B_3^{(4)}$ обратились в ноль. Буквами λ и ρ обозначены параметры спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий соответственно — их ориентировочные значения для ионов Fe^{2+} хорошо известны [8].

Метод расчета внутренних параметров кристаллического поля

На первом этапе расчета параметры $B_q^{(k)}$ оценивались с учетом перекрытия волновых функций ионов железа

с ближайшими ионами кислорода. В модели суперпозиции, т.е. когда энергия системы определяется как сумма энергий отдельных пар, параметры кристаллического поля определяются выражением

$$B_q^{(k)} = \sum a^{(k)}(R_j) (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\theta_j, \varphi_j), \quad (3)$$

где индекс j относится к окружающим ионам решетки, $a^{(k)}(R_j)$ — так называемые внутренние (intrinsic) параметры вкладов от ионов решетки (лигандов), отстоящих от магнитного иона на расстоянии R_j . В наших расчетах величины $a^{(k)}(R_j)$ содержали три слагаемых:

$$a^{(k)}(R_j) = a_{pc}^{(k)}(R_j) + a_{ex}^{(k)}(R_j) + a_{kl}^{(k)}(R_j). \quad (4)$$

Первое слагаемое учитывает электростатическое поле от ионов решетки с эффективными зарядами $Q_j|e|$ и выражение для него хорошо известно [8]. Второе слагаемое в (4) учитывает эффекты перекрытия электронов незаполненных оболочек с электронными оболочками ближайших лигандов, оно рассчитывалось как модели обменных зарядов [9,10]:

$$a_{ex}^{(k)}(R_j) = G_{ll'} \frac{e^2}{R_j} \frac{(2k+1)}{(l||C^{(k)}||l')} \times \sum_{\rho} (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} S_{lm,\rho} S_{\rho,l'm'}, \quad (5)$$

где $G_{ll'}$ — параметры (в терминологии Малкина — обменные заряды на связях металл-лиганд [9]), квантовые числа l, l' относятся к состояниям незаполненных оболочек иона металла, а ρ — к состояниям лиганда. Интегралы перекрытия $S_{lm,\rho}$ определяются в локальных системах координат с осями z , направленными вдоль оси выделенной пары металл-лиганд. Параметр G определялся по величине расщепления состояний $3d$ -электронов кубической компонентой кристаллического поля.

Третий вклад в $a^{(k)}(R_j)$ обусловлен электростатическим взаимодействием $3d$ -электронов с пространственно распределенной плотностью внешних электронов лигандов (ионов кислорода). Как и обменный (5), он главным образом обусловлен ближайшими ионами кислорода. Впервые на важность этого вклада в формировании кристаллического поля обратил внимание Клейнер [11], поэтому его нередко называют клейнеровским. В настоящей работе этот вклад рассчитывался с использованием разложения (как и в [12]):

$$U(r) = \frac{Q|e|}{r} + \frac{|e|}{r} \sum_k p_k e^{-\gamma_k r^2}. \quad (6)$$

Здесь радиус r отсчитывается от ядра лиганда с эффективным зарядом $Q|e|$. Первое слагаемое в (6) приводит к небольшому уточнению вклада от точечных зарядов лигандов (так как учитывает области интегрирования $r > R$). Второе — описывает потенциальную

Таблица 1. Рассчитанные значения вкладов $a_{dd}^{(k)}$ и $a_{pd}^{(k)}$ для тетраэдрической и октаэдрической координаций ионов железа (в см^{-1}). R — расстояние до лиганда, создающего вклад (в Å). Обменный вклад приведен при $G = 12$. Символом pc обозначен вклад от точечных зарядов, kl — клейнеровский и ex — обменный

Вклады	FeO ₄				FeO ₆			
	pc	kl	ex	R	pc	kl	ex	R
$a_{dd}^{(2)}$	12294	-12571	4312	1.9456	10217	-12571	4312	2.0694
$a_{dd}^{(2)}$	11587	-10696	3535	2.0041	9000	-10696	3535	2.1588
$a_{dd}^{(4)}$	2933	-4448	3607	1.9456	2155	-4448	3607	2.0694
$a_{dd}^{(4)}$	2527	-3653	3040	2.0041	1744	-3653	3040	2.1588
$a_{pd}^{(1)}$	24695	-9705	15357	1.9456	21806	-9705	15357	2.0694
$a_{pd}^{(1)}$	23251	-8577	13627	2.0041	20038	-8577	13627	2.1588
$a_{pd}^{(3)}$	11831	-16218	13911	1.9456	9224	-16218	13911	2.0694
$a_{pd}^{(3)}$	10487	-13787	12488	2.0041	7789	-13787	12488	2.1588

энергию $3d$ -электронов, обусловленную электростатическим взаимодействием $3d$ -электронов с пространственно распределенной плотностью внешних электронов лигандов (в нашем случае $2s$ - и $2p$ -электронами кислорода). Ниже это слагаемое обозначается буквой V . Численные значения p_k и γ_k приведены в работе [12].

Радиальные волновые функции $3d$ - и $4p$ -электронов предварительно записывались в виде разложений по гауссовым орбиталям:

$$R_{3d}(r) = \sum_i A_i r^2 \exp(-\alpha_i r^2),$$

$$R_{4p}(r) = \sum_j B_j r \exp(-\beta_j r^2). \quad (7)$$

Преимущество использования разложения вида (7) связано с тем, что формулы для расчета вклада от пространственного распределения электронов лигандов (клеянеровский вклад) оказывается возможным записать в аналитическом виде. Часть таких формул приведена в работе [13]. При выполнении данной работы дополнительно потребовались следующие формулы:

$$a_{kl}^{(1)}\left(\frac{1}{r_b}\right) = \frac{3e^2 R}{2} \sum_{i,j,k} \frac{A_i B_j}{\alpha^2} \times \int_0^1 \left[\frac{5}{2} y^2 (1-y^2) + \alpha R^2 y^6 \right] \exp(-\alpha R^2 y^2) dy,$$

$$a_{kl}^{(3)}\left(\frac{1}{r_b}\right) = \frac{7e^2 R^3}{2} \sum_{i,j,k} \frac{A_i B_j}{\alpha} \int_0^1 y^6 \exp(-\alpha R^2 y^2) dy,$$

$$a_{kl}^{(1)}(V) = \frac{3e^2 R}{4} \sum_{i,j,k} \frac{p_k A_i B_j}{\xi^3} \times \int_0^1 z \left(\frac{2R^2}{\xi} z^2 + 5 - 5y^2 \right) \exp\left(-\frac{\alpha^2 R^2}{\xi} y^2\right) dy, \quad (8)$$

$$a_{kl}^{(3)}(V) = \frac{7e^2 R^3}{2} \sum_{i,j,k} \frac{p_k A_i B_j}{\xi^4} \int_0^1 z^3 \exp\left(-\frac{\alpha R^2}{\xi} z\right) dy,$$

где e — заряд электрона и введены обозначения: $z = (y^2 \alpha + \gamma)$, $\xi = \gamma_k + \alpha$, $\alpha = \alpha_i + \beta_j$.

Рассчитанные значения внутренних параметров, потребовавшихся при расчёте кристаллических полей от ближайших ионов кислорода в октаэдрических (FeO₆) и тетраэдрических (FeO₄) фрагментах, приведены в табл. 1. Отметим, что эти параметры обладают свойством переносимости и поэтому могут быть использованы для других оксидов с ионами Fe²⁺. Необходимые нам радиальные функции брались из работ [14,15].

Полученные нами значения параметров кристаллического поля и взаимодействия с обменными (молекулярными) полями отличаются от встречавшихся ранее. Так, в работе [1] оператор кристаллического поля использовался в виде

$$H_{cf} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3, \quad (9)$$

где O_n^m — операторы эквиваленты, которые широко использовались в теории кристаллического поля до появления техники неприводимых тензорных операторов [8]. Полученные в [8] значения были скорректированы с учетом новых экспериментальных данных в работе [6]. Следуя современной литературе по теории кристаллических полей, мы используем оператор кристаллического поля в виде:

$$H_{cf} = B_0^{(2)} C_0^{(2)} + B_0^{(4)} C_0^{(4)} + B_3^{(4)} C_3^{(4)} + B_{-3}^{(4)} C_{-3}^{(4)}. \quad (10)$$

Таблица 2. Сравнение параметров четного кристаллического поля (в cm^{-1}) для $Fe_2Mo_3O_8$

Параметры	Настоящая работа	Varret et al. [1]	Stanislavchuk et al. [6]	
Fe(A)	$B_0^{(2)}$	1250	158	233
	$B_0^{(4)}$	5500	-5507	-4148
	$B_3^{(4)}$	6040	-6693	-5067
Fe(B)	$B_0^{(2)}$	1020	2772	4172
	$B_0^{(4)}$	-10400	-17570	-16562
	$B_3^{(4)}$	-11500	16733	11462

Как отмечалось в тексте, для обеих позиций можно выбрать локальные системы координат так, чтобы мнимая часть параметров $B_{\pm 3}^{(4)}$ оказалась равной нулю. В таком случае число параметров в (9) и (10) одинаково, и можно их сравнить. Пересчитанные нами значения параметров из работ [1,6] приведены в табл. 2.

Наиболее важным отличием между нашим набором параметров и результатами [1,6] является то, что знаки $B_0^{(4)}$ для тетраэдрического и октаэдрического фрагментов противоположны друг другу, а не одинаковы. Следует отметить, что знак реальной части $B_3^{(4)}$ изменяется на противоположный при повороте системы координат на 60° или 120° вокруг оси c кристалла. Поэтому в выражениях для уровней энергий в отсутствие поперечного магнитного поля он фигурирует только по абсолютной величине. В этой связи различие в знаке у параметра $B_3^{(4)}$ не критично.

Расчет энергетической схемы уровней

На втором этапе расчетов проводилась численная диагонализация гамильтониана (1) в базе всех состояний основных термов ионов железа 5D . Для оценки величин параметров молекулярных полей I_z принимались во внимание результаты расчета параметров обменных взаимодействий, приведенных в работах [16,17]. Затем параметры входящих в (1) взаимодействий корректировались по имеющимся экспериментальным данным. Для тетраэдрической координации основным состоянием Fe^{2+} является орбитальный дублет 5E , для октаэдрической — орбитальный триплет 5T_2 . Энергетический интервал между 5E и 5T_2 мультиплетами (термами) по спектроскопическим данным работы [18] в позиции А составляет $0.5-0.6 eV$, а в позиции В — около $1.1-1.5 eV$. Рассчитанные нами вероятности переходов с учетом расщеплений кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием для этой области частот приведены на рис. 2. Измеренные методами мёссбауэровской спектроскопии магнитные моменты основных состояний ионов железа равны: $4.21 \mu_B$ в позиции А

и $4.83 \mu_B$ в позиции В [1]. Учитывались также данные терагерцевой спектроскопии [4], часть которых будет приведена ниже при сравнении расчета с экспериментом.

Известно, что в неискаженных тетраэдрических и октаэдрических координациях $B_0^{(2)} = 0$ и $Re(B_{\pm 3}^{(4)}) = \sqrt{10/7}B_0^{(4)}$. В соответствии с известными результатами [8] при $\lambda = \rho = 0$ имеем орбитальный триплет и орбитальный дублет. Результаты расчета энергетических уровней основных мультиплетов приведены в табл. 3.

Из сравнения уровней энергии, приведенных в табл. 3, видно, что в парамагнитной фазе тонкая структура мультиплета $Fe^{2+}(^5E)$, главным образом, определяется низкосимметричной компонентой кристаллического поля, а спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия играют меньшую роль. Тонкая структура мультиплета 5T_2 , напротив, главным образом, формируется спин-орбитальным взаимодействием, можно говорить о мультиплетах с фиктивным моментом $j = 3/2, 5/2$ и $7/2$. Низкосимметричные компоненты кристаллического поля играют для октаэдрической позиции меньшую роль, однако они все равно достаточно большие и приводят к перемешиванию состояний мультиплетов $j = 3/2, 5/2$ и $7/2$. В антиферромагнитной фазе к формированию энергетической схемы подключается обменное (молекулярное) поле. Его действие эквивалентно сильному внутреннему магнитному полю. При включении относительно слабого внешнего магнитного поля напряженности обменного и внешнего полей в одной из подрешеток спинов складываются, а в другой подрешетке вычитаются. В итоге в спектре возбуждения антиферромагнетика в общем случае появляются „кажущиеся“ расщепления линий антиферромагнитной фазы на две. Ниже этот эффект будет описан подробнее при сопоставлении расчета с экспериментальными данными.

Эффективный оператор взаимодействия с электрическим полем световой волны

Так как тетраэдрическая позиция иона не имеет центра инверсии, в начале исследований предполагалось, что магнитоэлектрические эффекты обусловлены, главным образом, ионами железа в позициях А, а ионы железа в позициях В играют второстепенную роль. Однако анализ полученных в работе [17] структурных данных и расчет нечетных кристаллических полей показал, что октаэдрическая позиция иона железа тоже не имеет центра инверсии, так как кристаллическая структура $Fe_2Mo_3O_8$ довольно сильно искажена.

Отсутствие у позиций ионов железа центра инверсии приводит к появлению на них нечетных кристаллических полей, индуцирующих переходы между основной конфигурацией $3d^6$ и $3d^5 4p$, разрешая таким образом

Таблица 3. Уровни энергии Fe^{2+} в тетраэдрической и октаэдрической позициях (в cm^{-1}). Все параметры гамильтониана указаны в cm^{-1} . Для каждой позиции приведено 5 колонок: первые две относятся к парамагнитной фазе ($I_z = 0$), последние три — к антиферромагнитной (АФМ). Колонка №1 — случай неискаженной кристаллической структуры ($B_3^{(4)} = \sqrt{10/7}B_0^{(4)}$ и $B_0^{(2)} = 0$); №2 — учтены искажения кристаллической решетки ($B_3^{(4)} \neq \sqrt{10/7}B_0^{(4)}$ и $B_0^{(2)} \neq 0$); №3 — АФМ фаза в нулевом магнитном поле; №4 и №5 — энергии в подрешетках АФМ фаз со спином, направленным соответственно против и вдоль внешнего магнитного поля $B_z = 7 T$

Тетраэдрическая позиция (5E) $B_0^{(2)} = 1250, B_0^{(4)} = 5500, B_3^{(4)} = 6040$ $\lambda = -70, \rho = 0.2, I_z = 72.5$					Октаэдрическая позиция (5T_2) $B_0^{(2)} = 1020, B_0^{(4)} = -10400, B_3^{(4)} = -11500$ $\lambda = -70, \rho = 0.2, I_z = 72.5$				
№1	№2	№3	№4	№5	№1	№2	№3	№4	№5
					426	508	735	848	795
					426	506	702	792	747
					426	506	679	790	740
					417	495	655	724	689
					417	495	623	663	638
39	51	337	364	309	417	495	576	592	576
21	48	289	318	261	405	410	477	527	483
21	37	253	273	232	167	409	430	481	469
21	37	229	251	207	167	243	309	386	346
14	24	170	185	156	167	243	297	339	301
14	24	170	184	155	162	168	269	322	295
7	16	108	116	100	162	131	260	318	290
7	6	90	97	83	0	34	174	281	228
0	6	42	44	41	0	0	113	154	135
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

электрические дипольные переходы. Эффективный оператор взаимодействия $3d$ -электронов с электрическим полем в обеих позициях А и В может быть описан следующим выражением [19]:

$$H_E = \sum_{p,t,k} \left\{ E^{(1)} U^{(k)} \right\}_t^{(p)} D_t^{(1k)p}. \quad (11)$$

Здесь фигурные скобки обозначают прямое (кронекеровское) произведение сферических компонент электрического поля $E_0^{(1)} = E_z$, $E_{\pm 1}^{(1)} = \mp (E_x \pm iE_y)/\sqrt{2}$ и единичного тензорного оператора $U_q^{(k)}$. Индексы суммирования принимают значения $k = 0, 2, 4$, $p = 1, 3, 5$, $t = 0, \pm 3$. В системах координат с $\text{Im}(B_3^{(4)}) = 0$ мнимые части параметров эффективного дипольного момента $D_t^{(1k)p}$ с $t = 3$ тоже равны нулю.

Параметры $D_t^{(1k)p}$ рассчитывались на хартри-фоксовских волновых функциях ионов железа и кислорода аналогично тому как это делалось в работах [20,21] для ионов железа в FeV_2O_4 и в $FeCr_2O_4$, а затем они корректировались по относительным интенсивностям электрических и магнитных дипольных переходов в терагерцевых спектрах [4]. По порядку величины и знакам они соответствуют полученным ранее в результате микроскопического расчета и при описании эффекта оптического диода в кристалле $FeZnMo_3O_8$ (позиции В) [21].

Отметим, что в модели суперпозиции для величин $D_t^{(1k)p}$ справедливо соотношение, аналогичное (3):

$$D_t^{(1k)p} = \sum_j d^{(1k)p}(R_j) (-1)^t C_{-t}^{(p)}(\theta_j, \phi_j). \quad (12)$$

Оно является следствием предполагаемой осевой симметрии в паре металл-лиганд. Однако в отличие от внутренних параметров кристаллического поля $a^{(k)}(R_j)$ величины $d^{(1k)p}(R_j)$ не обладают свойством переносимости. Это связано с тем, что в выражения для расчета $d^{(1k)p}(R_j)$ входят параметры нечетного кристаллического поля, которые определяются не только ближайшими лигандами, но и удаленными.

Из табл. 3 видно, что положения нижайших уровней энергии довольно сильно изменяются при фазовом переходе из-за изменения обменного (молекулярного) поля (параметр I_z). Соответственно меняются и волновые функции, что приводит к изменению матричных элементов от оператора взаимодействия с электрическим полем. Интенсивности суммарных электрических дипольных переходов (9), рассчитанных для параметров из табл. 3, и магнитных дипольных переходов приведены на рис. 2, 3.

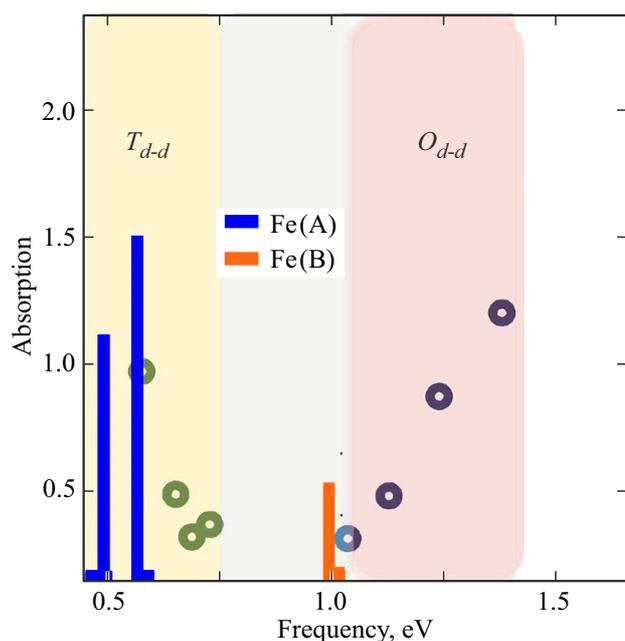


Рис. 2. Спектр поглощения образца в ИК области. Рассчитанные коэффициенты поглощения представлены вертикальными отрезками, кружки — экспериментальные данные из работы [18], T_{d-d} и O_{d-d} — обозначение полос поглощения, принадлежащих позициям Fe(A) и Fe(B) соответственно.

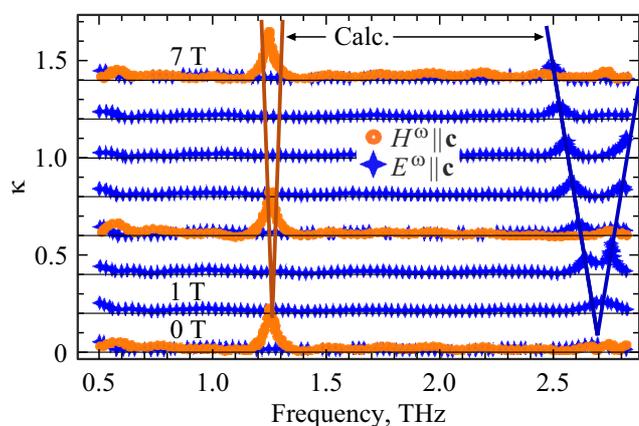


Рис. 3. Рассчитанные терагерцевые спектры поглощения для двух поляризаций света в постоянном магнитном поле вдоль оси c . Напряжённость магнитного поля меняется от 0 до 7 Т. Вертикальные линии — результат расчета, кривые с символами — экспериментальные данные работы [4]. При построении расчетных линий учтены реальные относительные интенсивности поглощения, а не только положение в магнитном поле (начальное положение линии отвечает интенсивности при 0 Т).

Сравнение с результатами спектроскопических исследований

Как видно из рис. 2 и 3, результаты расчета соответствуют спектроскопическим данным как по положению линий поглощения, так и по их интенсивностям.

Рассчитанные нами значения магнитных моментов при низких температурах ($4.21\mu_B$ в позиции А и $4.83\mu_B$ в позиции В) также согласуются с данными работы [1] по исследованию мёсбауэровской спектроскопии. Расщепление линии на 1.25 THz в нашем расчете, вероятно, несколько переоценено. В этой связи отметим, что величины эффектов расщепления в нашем расчете не подстраивались. При уточнении параметров расчета мы ориентировались исключительно на положения линий в нулевом магнитном поле, их интенсивности и на величины магнитных моментов ионов железа на позициях А и В. Новизна полученного здесь результата состоит ещё в том, что мы показали, что основные линии в спектре возбуждения в терагерцевой области антиферромагнетика $Fe_2Mo_3O_8$ обусловлены переходами между уровнями тонкой структуры ионов железа, а не коллективными возбуждениями (электромагнонами), как это предполагалось в работе [4]. Очевидно, что коллективные возбуждения также присутствуют, но спектральный вес этих возбуждений меньше, чем суммарных магнитных и вынужденных электрических дипольных переходов между компонентами тонкой структуры нижайших мультиплетов ионов железа

Заключение

Определены параметры четного и нечетного кристаллического поля, действующего на ионы железа в октаэдрических и тетраэдрических позициях в кристалле $Fe_2Mo_3O_8$. Их величины и знаки согласованы с особенностями кристаллической структуры. В частности, показано, что знаки параметра кристаллического поля $B_0^{(4)}$ для октаэдрических и тетраэдрических позиций в кристалле $Fe_2Mo_3O_8$ противоположны друг другу, как это и ожидалось исходя из опыта исследования других соединений, активированных ионами переходных металлов. Рассчитаны внутренние параметры, обусловленные взаимодействием с ближайшими ионами кислорода. В рамках модели суперпозиции эти параметры обладают свойством переносимости и поэтому могут быть использованы для других оксидов с ионами Fe^{2+} . Предложен эффективный оператор взаимодействия $3d$ -электронов ионов железа с электрическим полем. Он апробирован в расчетах относительных интенсивностей переходов спектров возбуждения в терагерцевой области спектра при различных поляризациях падающей электромагнитной волны. Найдено, что матричные элементы магнитных и электрических дипольных переходов в спектрах возбуждения сравнимы по величине. Построенный оператор взаимодействия с электрическим полем может быть также использован при расчете различных магнитоэлектрических эффектов, например, при изменении электрической поляризации при магнитных фазовых переходах. Расщепление линий поглощения в антиферромагнитной фазе при наложении внешнего поля („псевдоэффект Зеемана“) объясняется различной

ориентацией магнитных моментов подрешеток антиферромагнетика относительно внешнего магнитного поля. Среди обобщающих выводов можно отметить следующий. Мы показали, что основные линии в спектре возбуждения в терагерцевой области антиферромагнетика $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ обусловлены переходами между уровнями энергии ионов железа, а не проявлением коллективных возбуждений, как это первоначально предполагалось. Это заключение, как нам представляется, относится к широкому классу магнетиков, содержащих ионы в орбитально вырожденных состояниях и находящихся в позициях без центра инверсии. Последнее обстоятельство обуславливает наличие достаточно интенсивных вынужденных электрических дипольных переходов.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом, проект #19-12-00244.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Varret, H. Czeskleba, F. Hartmann-Boutron, P. Imbert. *J. Phys. France.*, **33**, 549 (1972). DOI: 10.1051/jphys:01972003305-6054900
- [2] T. Kurumaji, S. Ishiwata, Y. Tokura. *Phys. Rev.*, **5**, 031034 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevX.5.031034
- [3] Yazhong Wang, Gheorghe L. Pascut, Bin Gao, Trevor A. Tyson, Kristjan Haule, Valery Kiryukhin, Sang-Wook Cheong. *Sci. Rep.*, **5**, 12268 (2015). DOI: 10.1038/srep12268
- [4] T. Kurumaji, Y. Takahashi, J. Fujioka, R. Masuda, H. Shishikura, S. Ishiwata, Y. Tokura. *Phys. Rev. B*, **95**, 020405(R) (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.020405
- [5] B. Csizi, S. Reschke, A. Strinić, L. Prodan, V. Tsurkan, I. Kézsmárki, J. Deisenhofer. *Phys. Rev. B*, **102**, 174407 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.174407
- [6] T.N. Stanislavchuk, G.L. Pascut, A.P. Litvinchuk, Z. Liu, Sungkyun Choi, M.J. Gutmann, B. Gao, K. Haule, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, A.A. Sirenko. *Phys. Rev. B*, **102**, 115139 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.115139
- [7] S. Reschke, A.A. Tsirlin, N. Khan, L. Prodan, V. Tsurkan, I. Kézsmárki, J. Deisenhofer. *Phys. Rev. B*, **102**, 094307 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.094307
- [8] A. Abragam, B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford University Press, Oxford, 2012).
- [9] B.Z. Malkin. *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, ed. by Kaplyanskii A.A., Macfarlane R.M. (Elsevier, Amsterdam, 1987), v. 21, chap. 2, p. 13–50.
- [10] M.V. Eremin, A.A. Kornienko. *Phys. Stat. Sol. B*, **79**, 775 (1977).
- [11] W.H. Kleiner. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1784 (1952).
- [12] В.В. Игламов, М.В. Еремин. *ФТТ*, **49** (2), 221 (2007). [V.V. Iglamov, M.V. Eremin. *Phys. Solid State*, **49**, 229–235 (2007).
- [13] K.V. Vasin, M.V. Eremin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **33**, 225501 (2021). DOI: 10.1088/1361-648X/abe730
- [14] M. Synek, A.E. Rainis, E.A. Peterson. *J. Chem. Phys.*, **46**, 2039 (1967). DOI: doi.org/10.1063/1.1840999
- [15] E. Clementi, A.D. McLean. *Phys. Rev.*, **133**, A419 (1964). DOI: 10.1103/PhysRev.133.A419
- [16] I.V. Solovyev, S.V. Streltsov. *Phys. Rev. Materials*, **3**, 114402 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.114402
- [17] S.V. Streltsov, D.-J. Huang, I.V. Solovyev, D.I. Khomskii. *JETP Lett.*, **109**, 786–789 (2019). DOI: 10.1134/S0021364019120026
- [18] Y.M. Sheu, Y.M. Chang, C.P. Chang, Y.H. Li, K.R. Babu, G.Y. Guo, T. Kurumaji, Y. Tokura. *Phys. Rev. X*, **9**, 031038 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevX.9.031038
- [19] М.В. Еремин. *ЖЭТФ*, **156** (6), 1084 (2019). DOI: 10.1134/S0044451019120058 [M.V. Eremin. *JETP*, 129 (6), 1084–1092 (2019). DOI: 10.1134/S1063776119110037].
- [20] M.V. Eremin. *Phys. Rev. B*, **100**, 140404(R) (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.140404
- [21] К.В. Васин, М.В. Еремин, А.Р. Нурмухаметов. *Письма в ЖЭТФ*, **115** (7), 420–423 (2022). DOI: 10.31857/S1234567822070035 [K.V. Vasin, M.V. Eremin, A.R. Nurmukhametov. *JETP Letters*, **115** (7), 380–383 (2022). DOI: 10.1134/S0021364022100307].