

**27 октября 2023 г., ФИАН, Семинар Фазовые переходы**

# **Скрытое мультипольное магнитное упорядочение в актуальных структурах: симметричный анализ и первопринципные вычисления**

**Владимир Е. Дмитриенко, Вячеслав А. Чижиков**

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова,  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва*

Ландау и Лифшиц, Электродинамика сплошных сред:

Между электрическими и магнитными свойствами кристаллов существует глубокое отличие, связанное с разницей в поведении зарядов и токов по отношению к изменению знака времени. Замена  $t$  на  $-t$  меняет знак плотности тока  $\mathbf{j}(x,y,z)$  и плотности магнитного момента  $\mathbf{M}(x,y,z) = [\mathbf{r} \times \mathbf{j}(x,y,z)]$  внутри элементарной ячейки, но не меняет плотность зарядов  $\rho(x,y,z)$ .

# План:

1. Скрытый порядок в  $\text{URu}_2\text{Si}_2$
2. Неколлинеарный магнетизм в  $\text{UO}_2$  и  $\text{USb}_2$
3. Скрытый магнетизм в сверхпроводящем рении



# $\text{URu}_2\text{Si}_2$ : tetragonal body-centered crystal

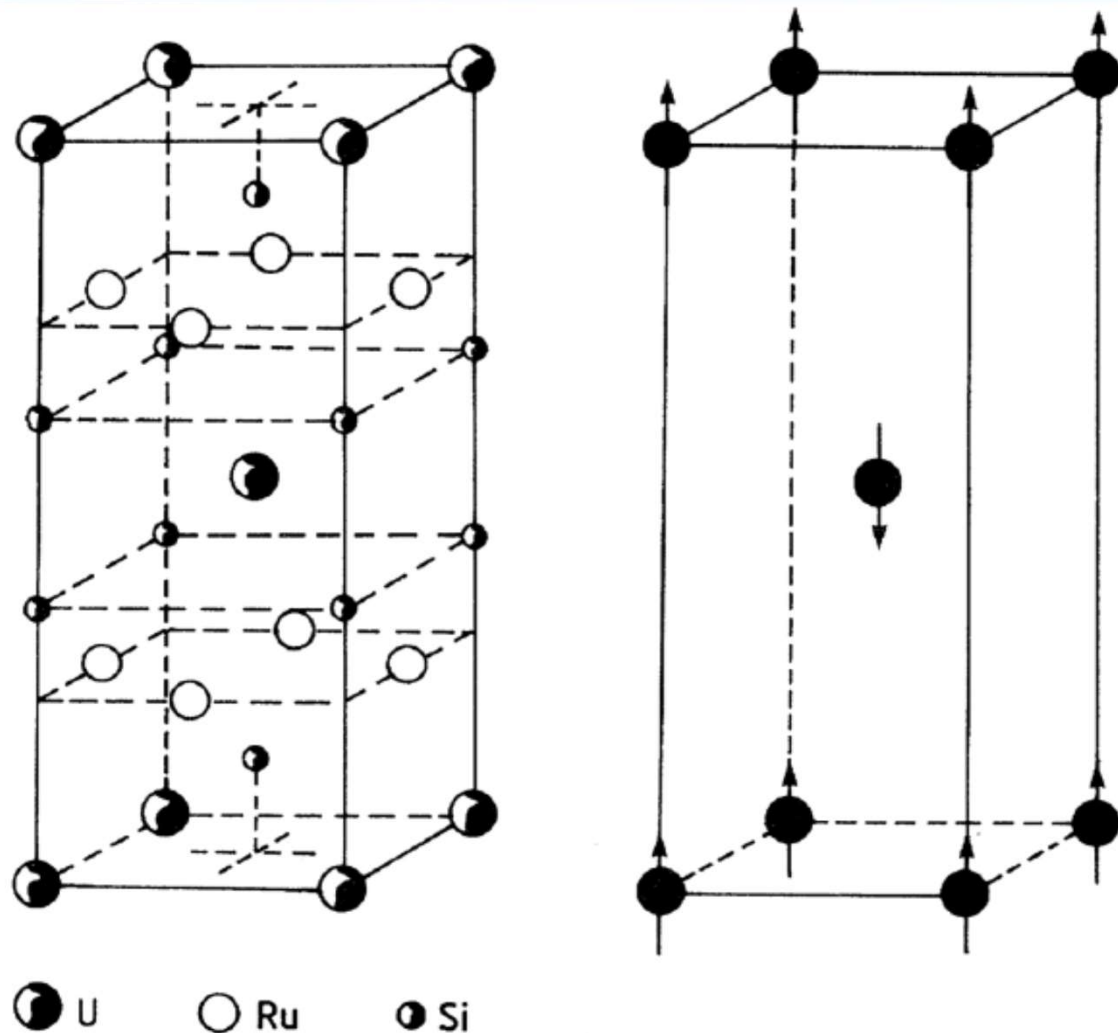


FIG. 5. Left: Crystal structure of body-centered-tetragonal  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  (space group:  $I4/mmm$ ; lattice constants at 4.2 K  $a = 4.124 \text{ \AA}$  and  $c = 9.582 \text{ \AA}$  after a 0.1% contraction from 300 K). Right: The type-I antiferromagnetic  $c$ -axis spin alignment of U moments.

- Space group  $I4/mmm$
- Antiferromagnetic?  
( $T_{\text{HO}} = 17.5 \text{ K}$ )
- Superconductor  
( $T_c = 1.5 \text{ K}$ )



# URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: Specific heat

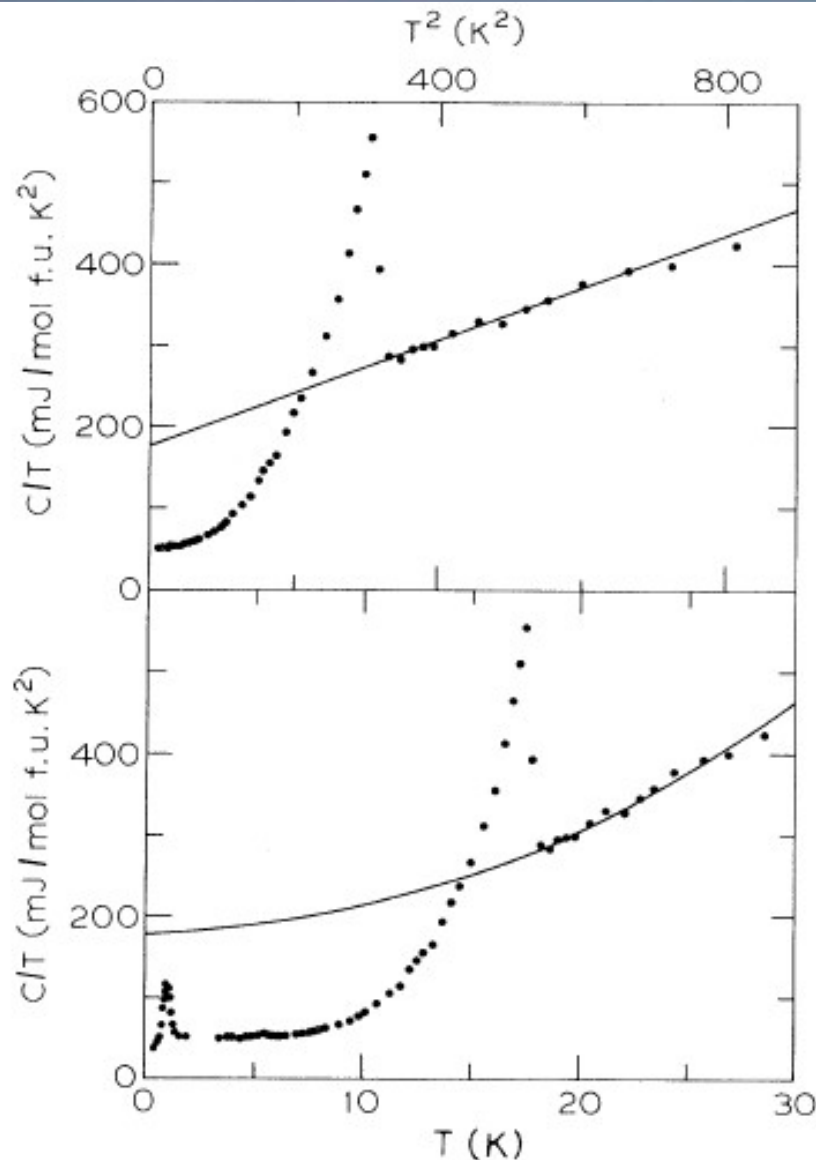


FIG. 1. Specific heat of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> plotted as  $C/T$  vs  $T^2$  (above) yielding  $\gamma$  and  $\Theta_D$ , and as  $C/T$  vs  $T$  (below) showing the entropy balance.

- Specific heat jump is too strong for the observed magnetic moment ( $\sim 0.01 \mu_B$ )

## URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: experimental

Table 1. Summary of ongoing contemporary experiments to characterize the HO transition and the HO and superconducting states of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

Angular resolved photoemission (ARPES) [7–11]

Quantum oscillations (QO) [12–14]

Elastic and inelastic neutron scattering [15–19]

Nuclear magnetic and quadrupolar resonance (NMR, NQR) [20–22]

Scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy (STS) [23,24]

Ultrafast time-resolved ARPES and reflection spectroscopy [25,26]

Phononic Raman [27] and electronic Raman spectroscopy [28]

Optical spectroscopy [29–31]

Polar Kerr effect [32]

Magnetic torque measurements [5,33]

Cyclotron resonance [34]

X-ray diffraction [35,36]

X-ray resonant scattering (XRS) [37,38]

Point contact spectroscopy (PCS) [39–41]

Resonance ultrasonics [42]

Core-level spectroscopy (XAS, EELS) [43]

Elasto-resistivity [44]



## URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: theoretical. Time-odd or time-even?

Table 2. Summary of analytic theories and models proposed to explain the HO, with an emphasis on the recent contributions. For proposals of specific multipolar magnetic order on the U ions, see Table 3.

Barzykin and Gorkov (1995)	three-spin correlations [45]
Kasuya (1997)	uranium dimerisation [46]
Ikeda and Ohashi (1998)	<i>d</i> -spin density wave [47]
Okuno and Miyake (1998)	CEF and quantum fluctuations [48]
Chandra et al. (2002)	orbital currents [49]
Viroszek et al. (2002)	unconv. spin density wave [50]
Mineev and Zhitomirsky (2005)	staggered spin density wave [51]
Varma and Zhu (2006)	helicity (Pomeranchuk) order [52]
Elgazzar et al. (2009)	dynamical symmetry breaking [53]
Kotetes et al. (2010)	chiral <i>d</i> -density wave [54]
Dubi and Balatsky (2011)	hybridization wave [55]
Pepin et al. (2011)	modulated spin liquid [56]
Fujimoto (2011)	spin nematic order [57]
Riseborough et al. (2012)	unconv. spin-orbital density wave [58]
Das (2012)	spin-orbital density wave [59]
Chandra et al. (2013)	hastatic order [60]
Hsu and Chakravarty (2013)	singlet-triplet <i>d</i> -density wave [61]

# URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: multipolar magnetic ordering

Table 3. Summary of proposals for a specific multipolar magnetic ordering on the uranium ion to explain the HO, with an emphasis on the recent contributions. Note that different symmetries are possible for high-rank multipoles, therefore some kind of multipoles appear more than once.

Nieuwenhuys (1987)

dipole ( $2^1$ ) order [62]

Santini and Amoretti (1994)

quadrupolar ( $2^2$ ) order [63]

Kiss and Fazekas (2005)

octupolar ( $2^3$ ) order [64]

Hanzawa and Watanabe (2005)

octupolar order [65]

Hanzawa (2007)

incommensurate octupole [66]

Haule and Kotliar (2009)

hexadecapolar ( $2^4$ ) order [67]

Cricchio et al. (2009)

dotriacontapolar ( $2^5$ ) order [68]

Harima et al. (2010)

antiferro quadrupolar order [69]

Thalmeier and Takimoto (2011)

$E(1, 1)$ -type quadrupole [70]

Kusunose and Harima (2011)

antiferro hexadecapole [71]

Ikeda et al. (2012)

$E^-$ -type dotriacontapole [72]

Rau and Kee (2012)

$E$ -type dotriacontapole [73]

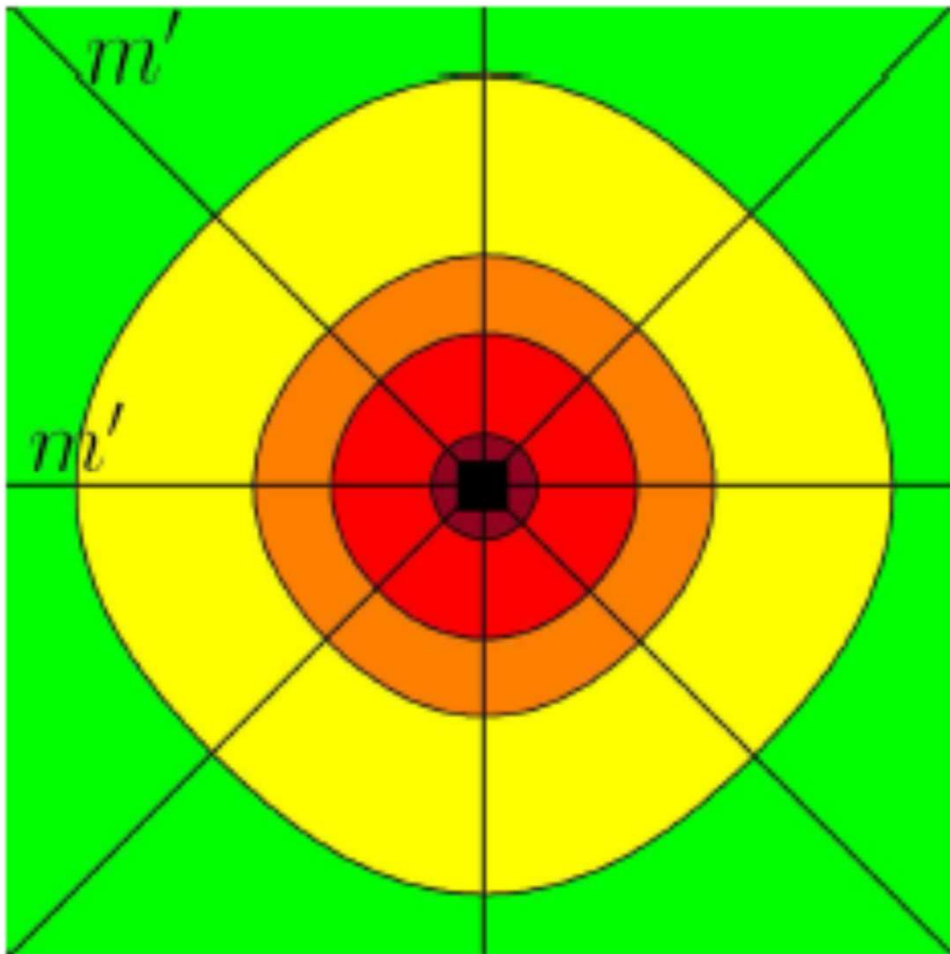
Ressouche et al. (2012)

dotriacontapolar order [16]

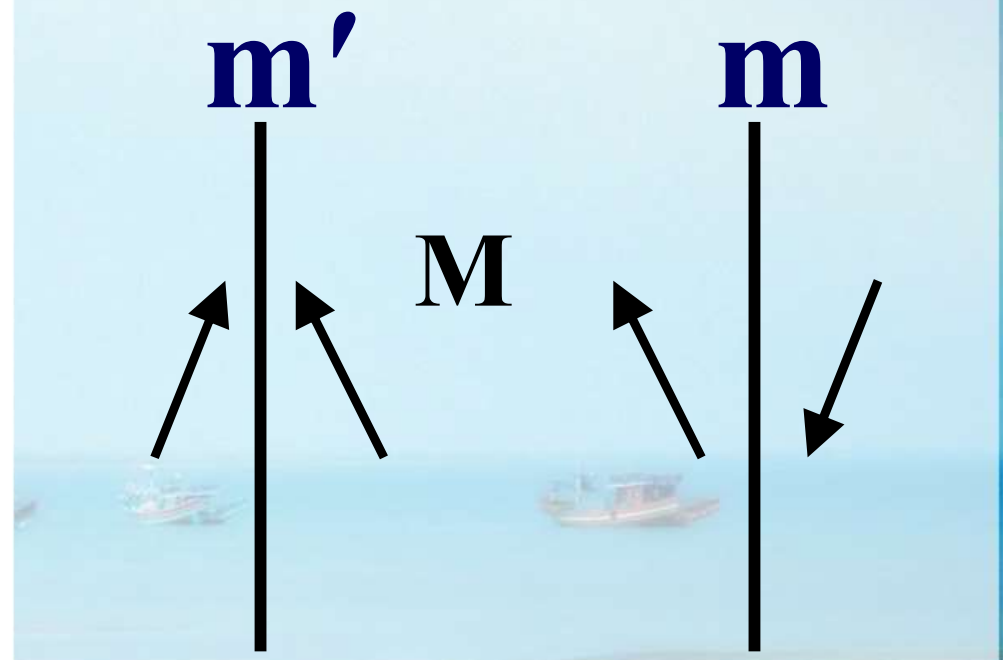


# Magnetic symmetry: pseudomirror planes

**Conventional magnetism:**  
 $M_z$ -component,  $m'$  planes  
 $4/m\bar{m}'m'$  symmetry



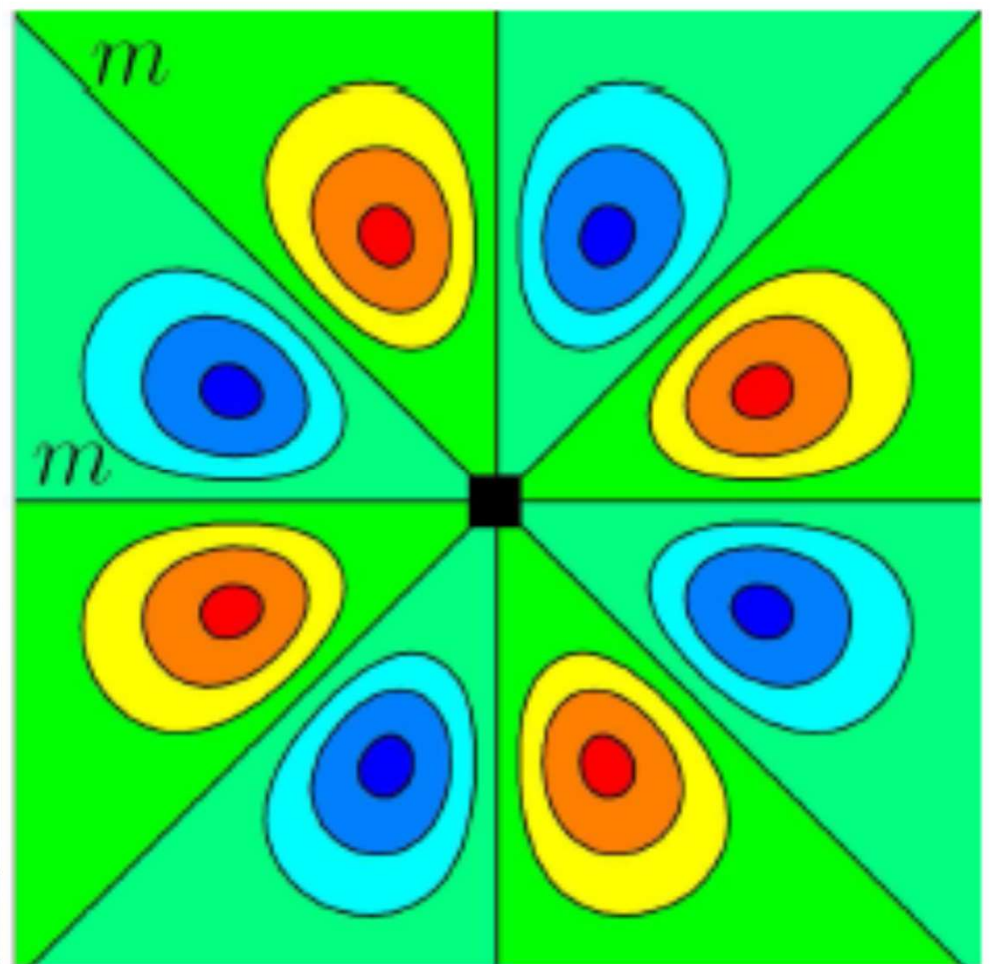
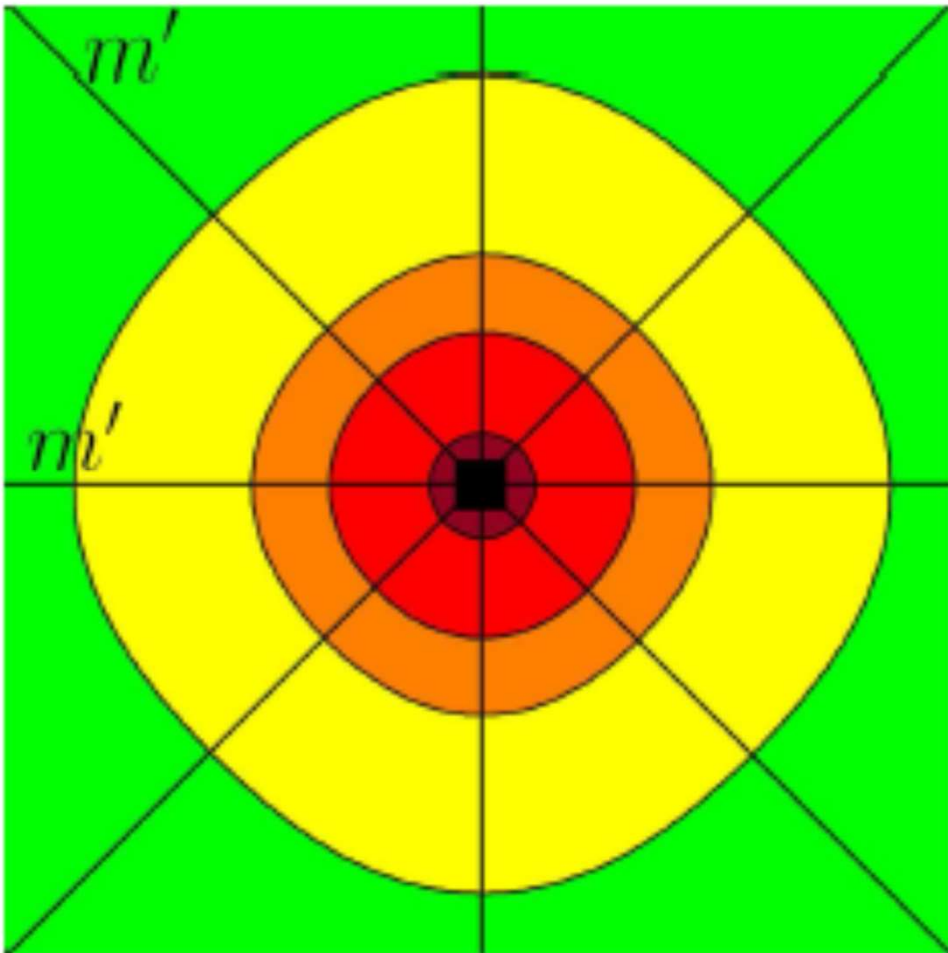
**Mirror symmetry:**  
difference between  
 $m'$  and  $m$  planes



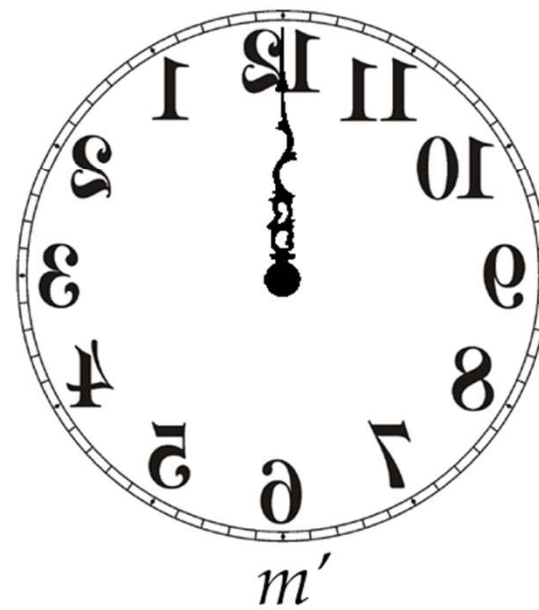
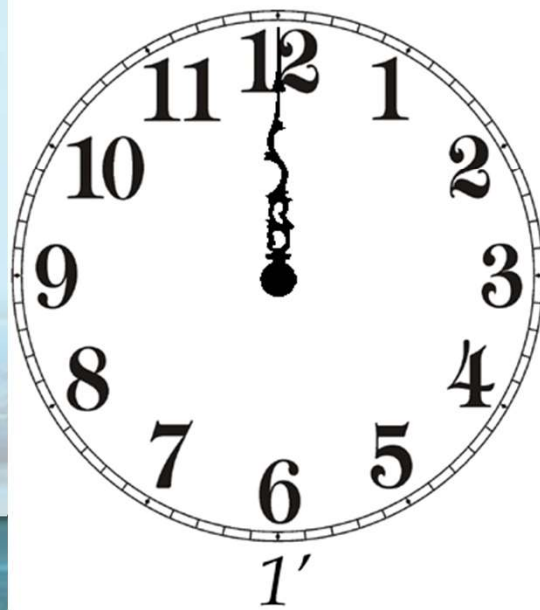
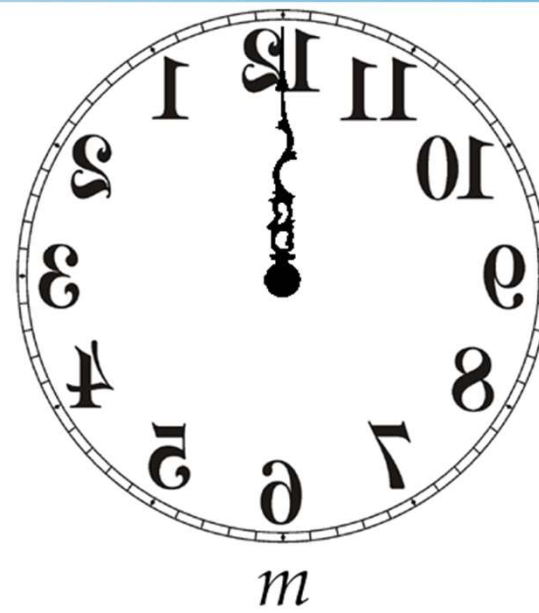
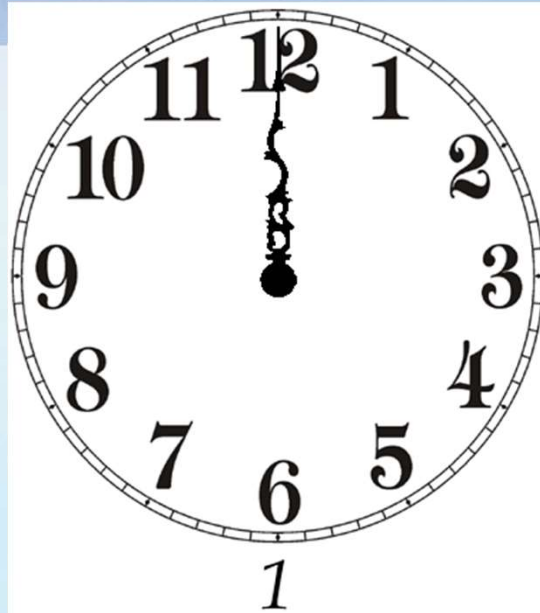
# Magnetic symmetry: mirror planes

**Conventional magnetism:**  
 $M_z$ -component,  $m'$  planes,  
 $4/mm'm'$  symmetry

**Keeping  $4/mmm$  symmetry:**  
 $M_z$ -component,  $m$  planes



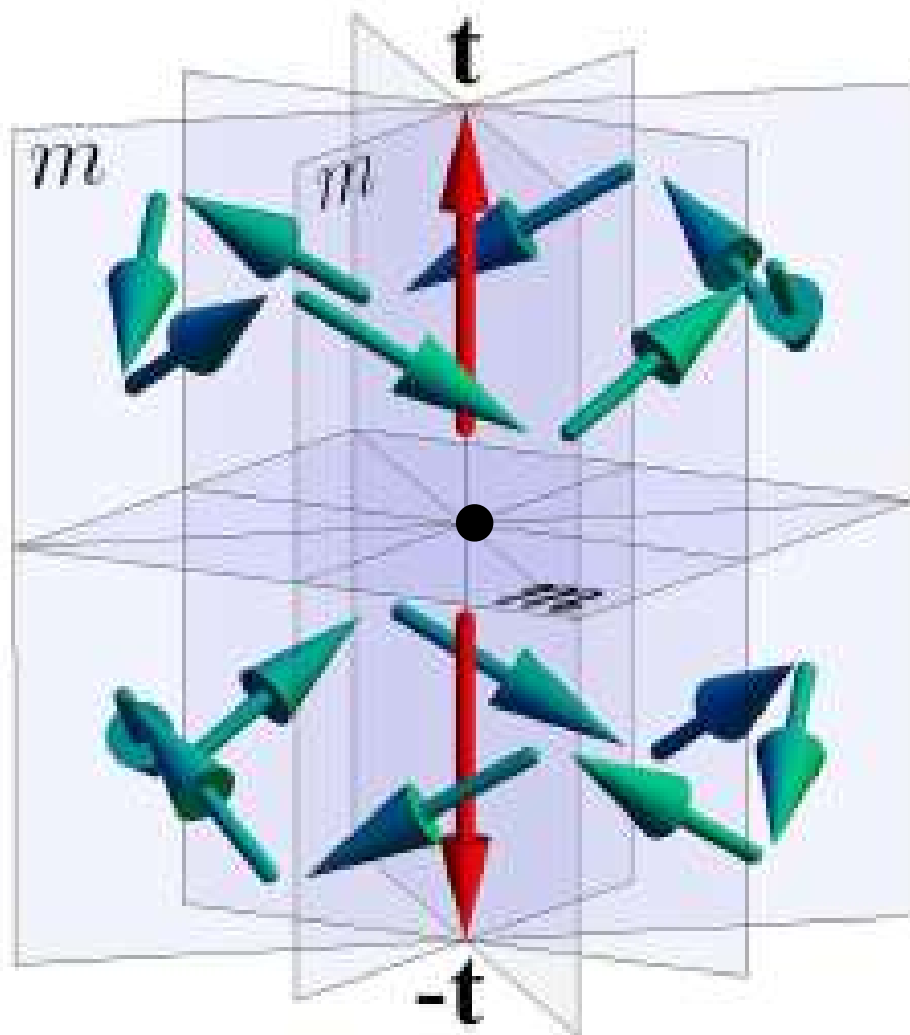
# Spatial inversion vs. Time reversal





# Magnetic symmetry $4/mmm$ : 3d vortex

3d picture with  $4/mmm$  symm:  
an Anti-Toroidal Vortex

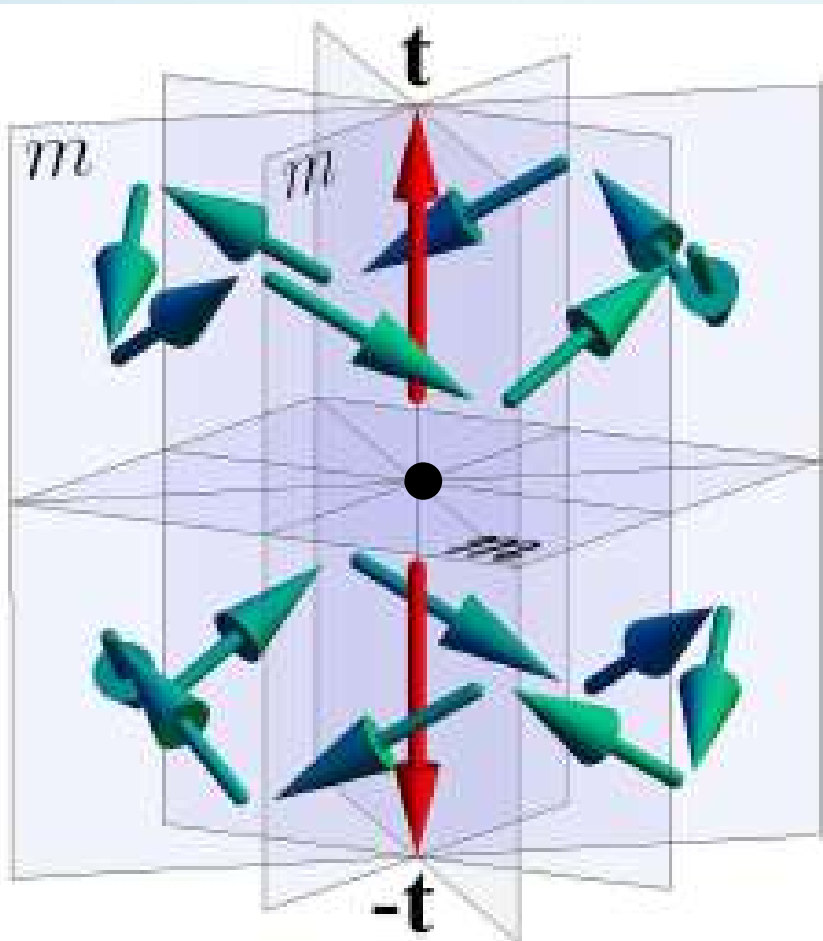


обращение времени  
 $t \rightarrow -t$  : clockwise  $\rightarrow$   
anticlockwise vortex

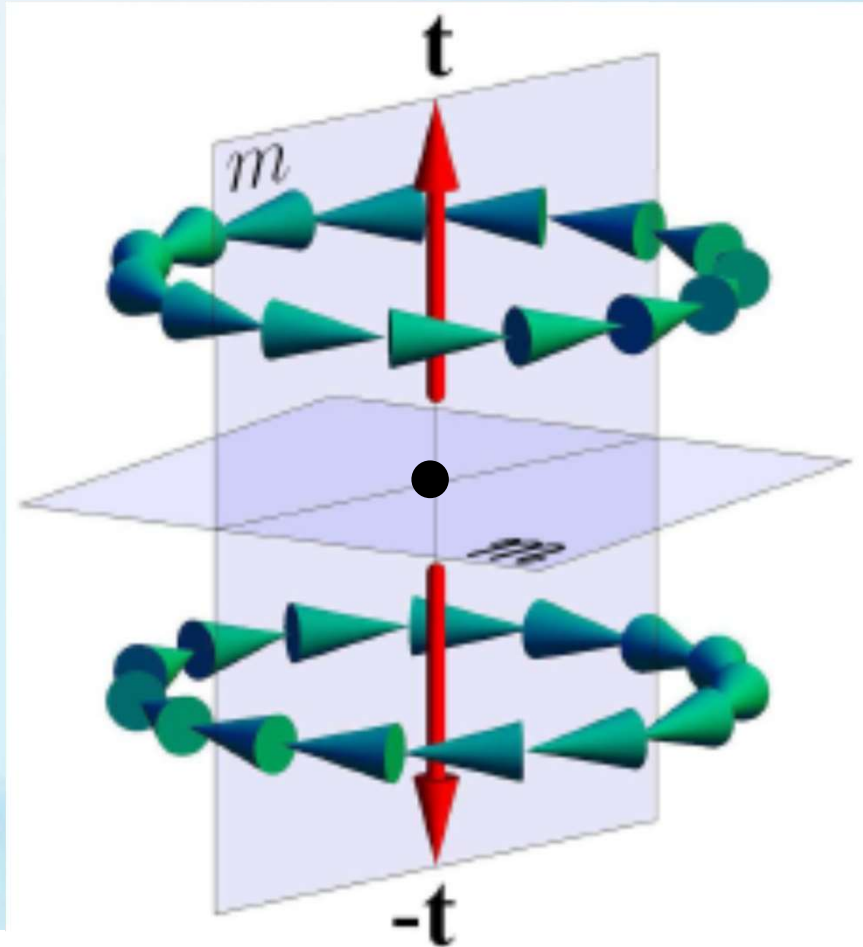
Никакие  
пространственные  
операции симметрии  
не переводят clockwise  
в anticlockwise!!!!!!

# Magnetic symmetry: from $4/mmm$ to $\infty/mm$

3d picture with  $4/mmm$  symm:  
an Anti-Toroidal Vortex

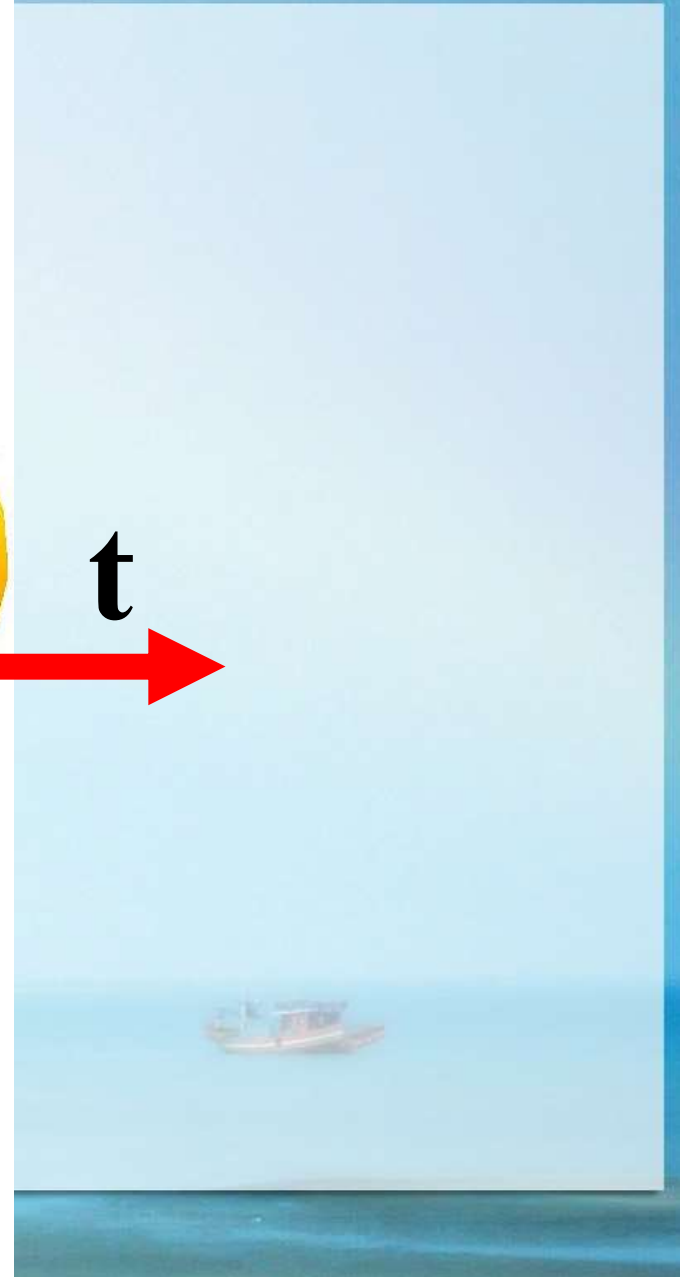
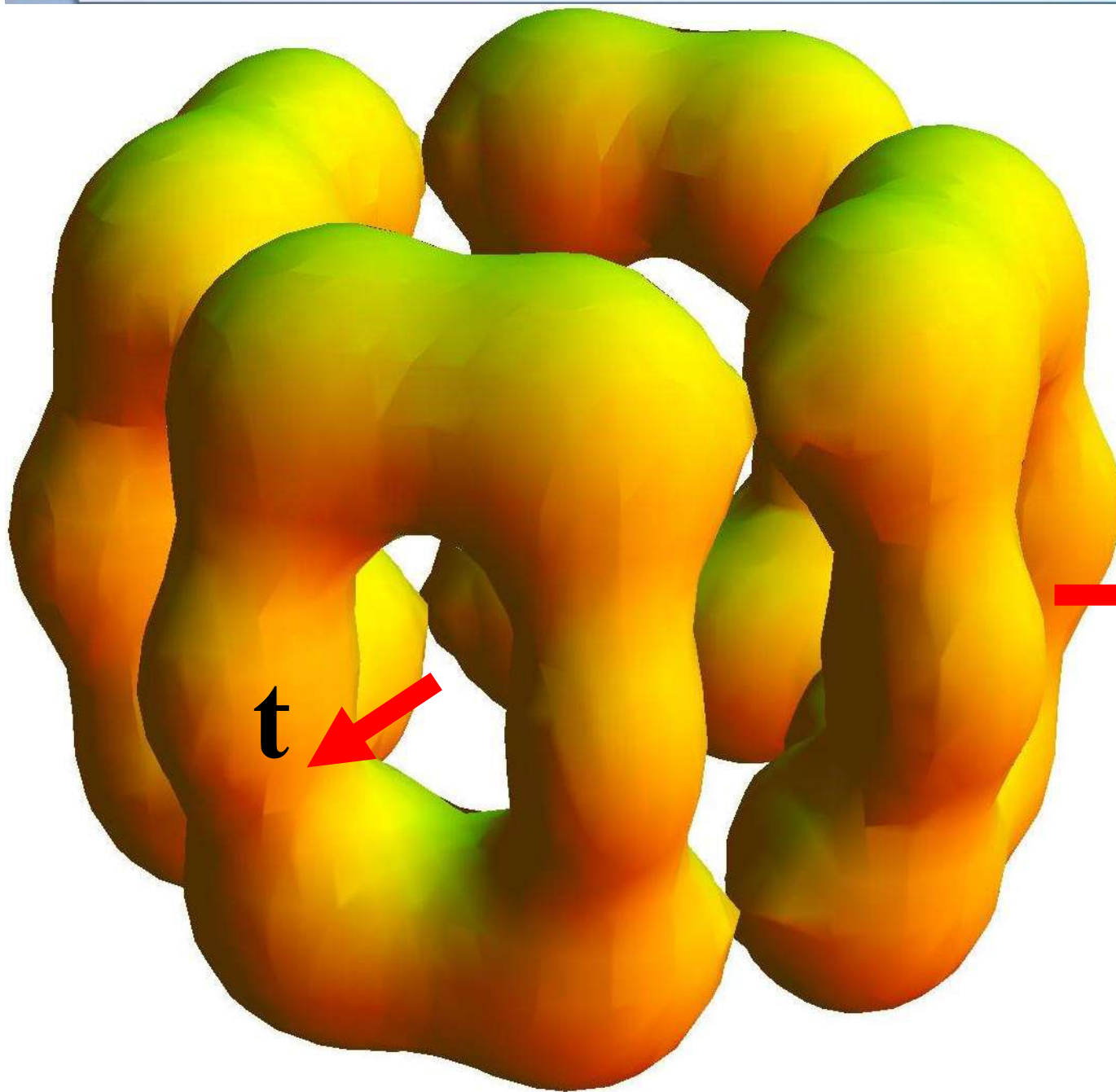


$\infty/mm$  symmetry:  
nematic-like order



$t \rightarrow -t$  : clockwise to anticlockwise vortex

# Magnetic symmetry $4/mmm$ : another view

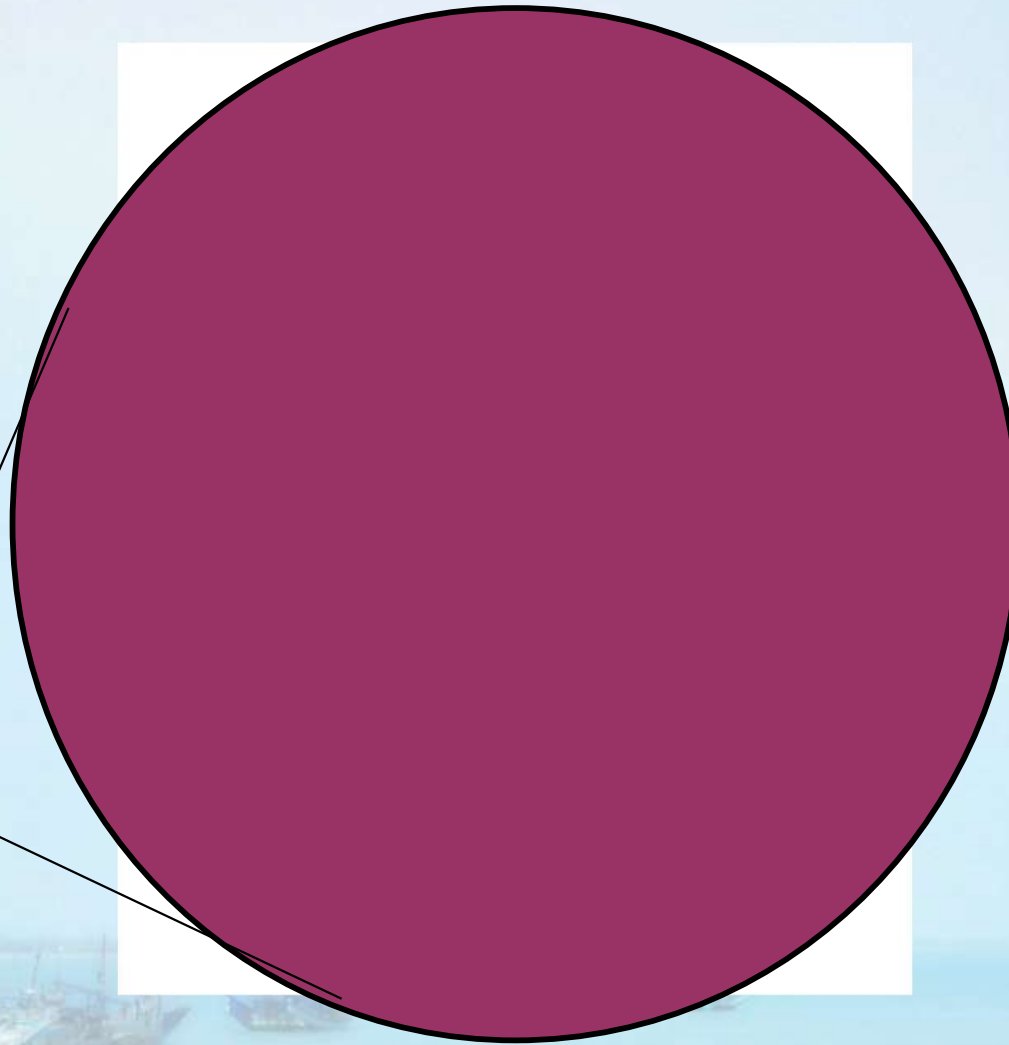
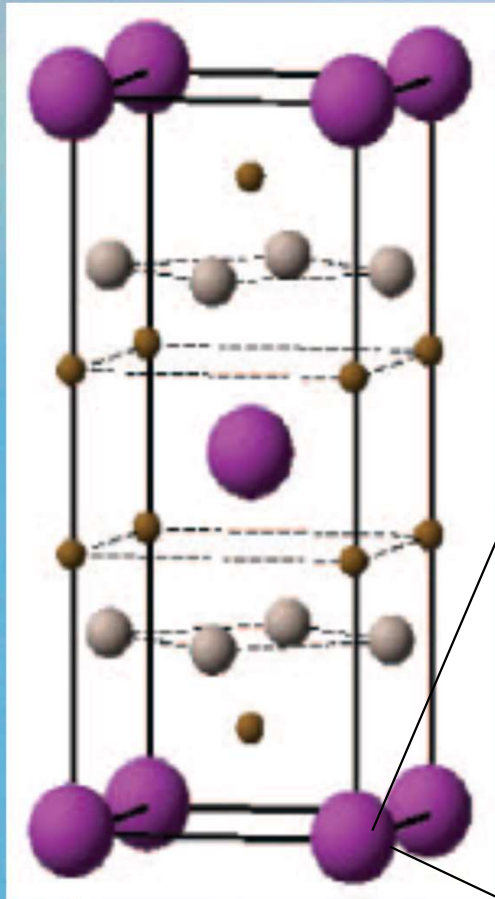




## Characterization of the magnetization density

- 1)  $\langle \mathbf{M} \rangle = 0$ ;  $\langle M_i x_k \rangle = 0$  owing to the  $4/mmm$  symmetry. The dipole, quadrupole, and toroidal moments are **zero**! The first non-zero tensor moment of the  $4/mmm$  ATV structure is the third-rank tensor  $M_{ikl} = \langle M_i x_k x_l \rangle$ , a **toroidal quadrupole**:  $M_{123} = M_{132} = -M_{231} = -M_{213}$ . It can be used as the order parameter in the Landau-type theory.
- 2) Simple characterization: the absolute value  $\langle |\mathbf{M}| \rangle \neq 0$
- 3) Another interesting possibility gives magneto-electric tensor  $\langle M_i E_k x_l \rangle$ . It contains the **time-odd scalar**  $[\mathbf{M} \times \mathbf{E}] \cdot \mathbf{r}$  which is non-zero even in the isotropic phase.

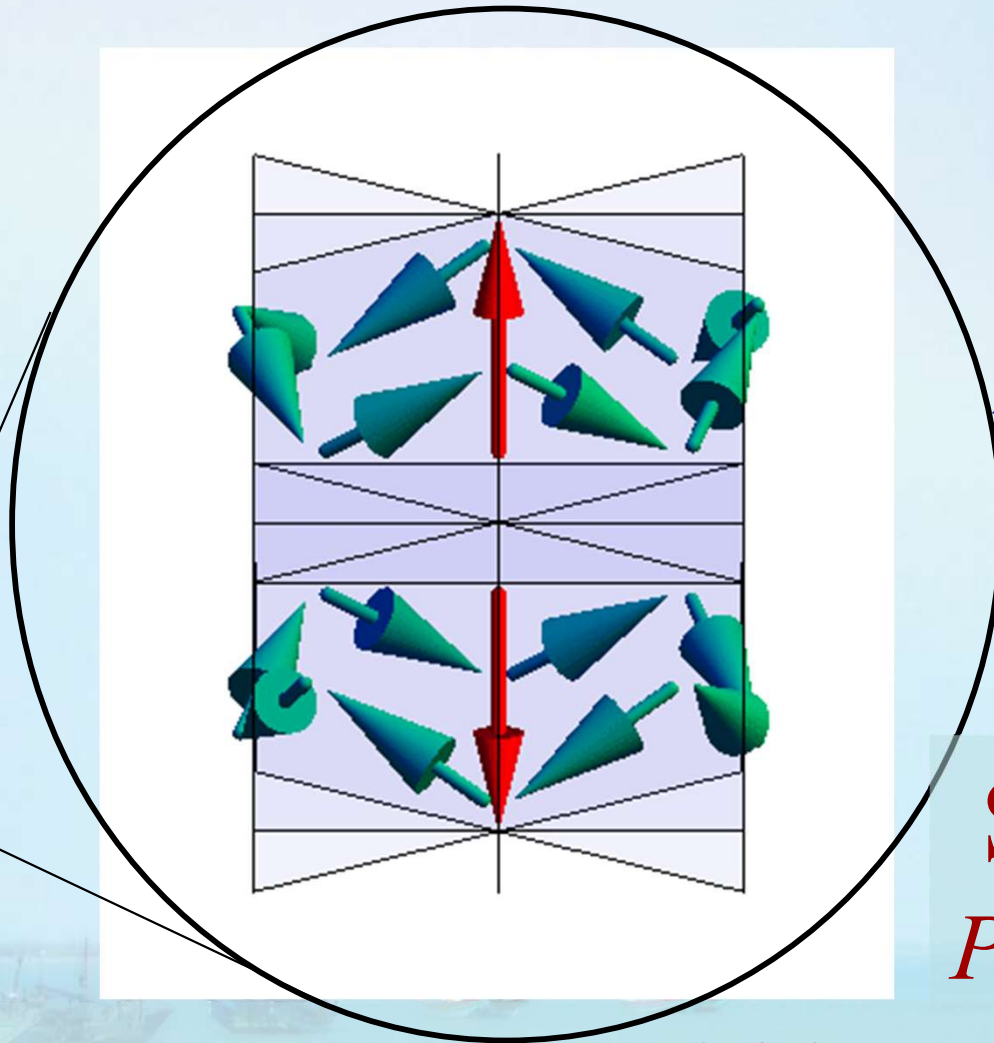
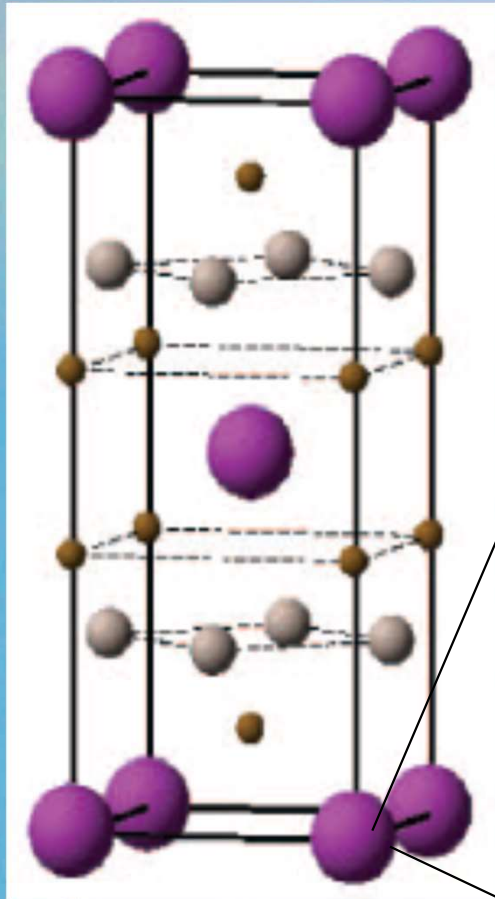
# Magnetic symmetry of Uranium in $\text{URu}_2\text{Si}_2$



**Uranium  
atom**

**$4/mmm$  symmetry,  $T > T_{\text{HO}}$**

# Magnetic symmetry of Uranium in $\text{URu}_2\text{Si}_2$



**Uranium  
atom**

**Skyrmion?**  
*P-even, t-odd*

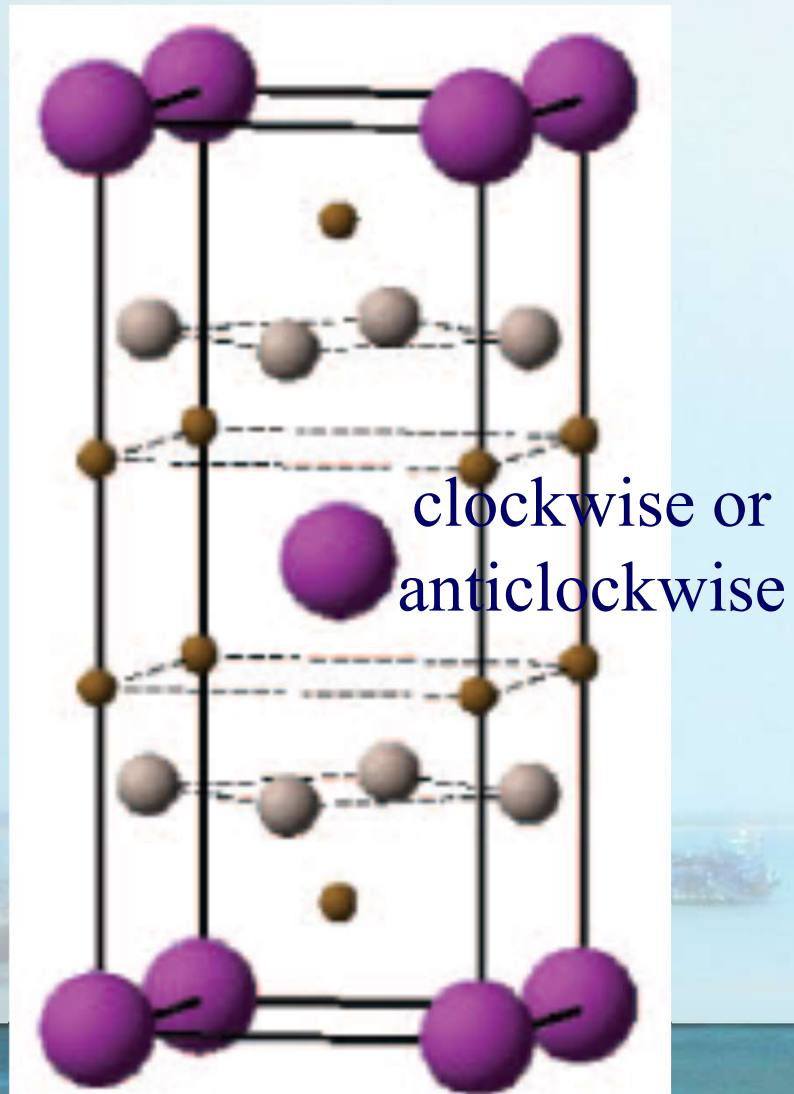
**4/mmm symmetry of the Hidden Order,  $T < T_{\text{HO}}$**

V. E. Dmitrienko, V. A. Chizhikov, Phys. Rev. B **98**, 165118 (2018)

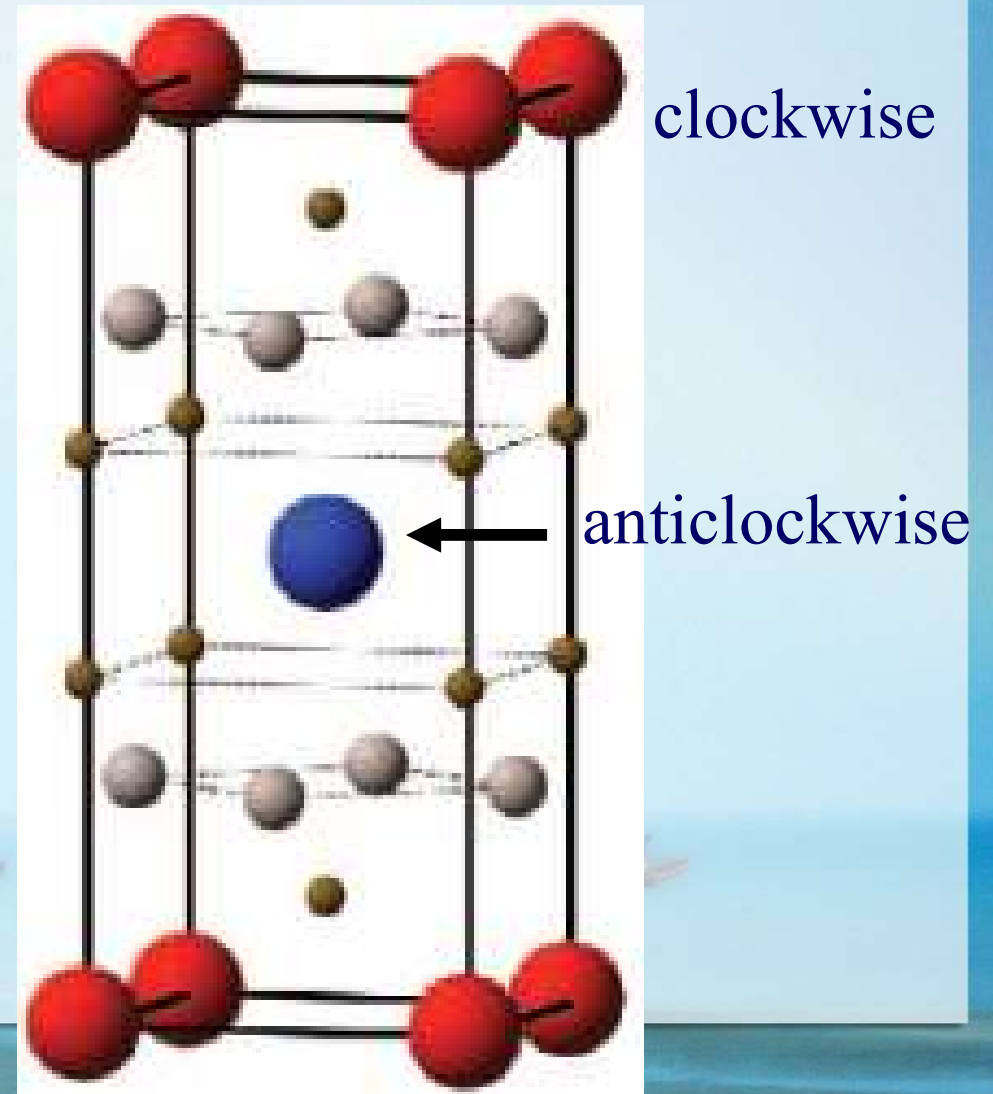


# Magnetic space groups in $\text{URu}_2\text{Si}_2$

**$I4/mmm$  magnetic symmetry:  
The ferro-vortex structure**



**$P4/mmm$  magnetic symmetry:  
The antiferro-vortex structure**



# *ab initio* calculated magnetization density

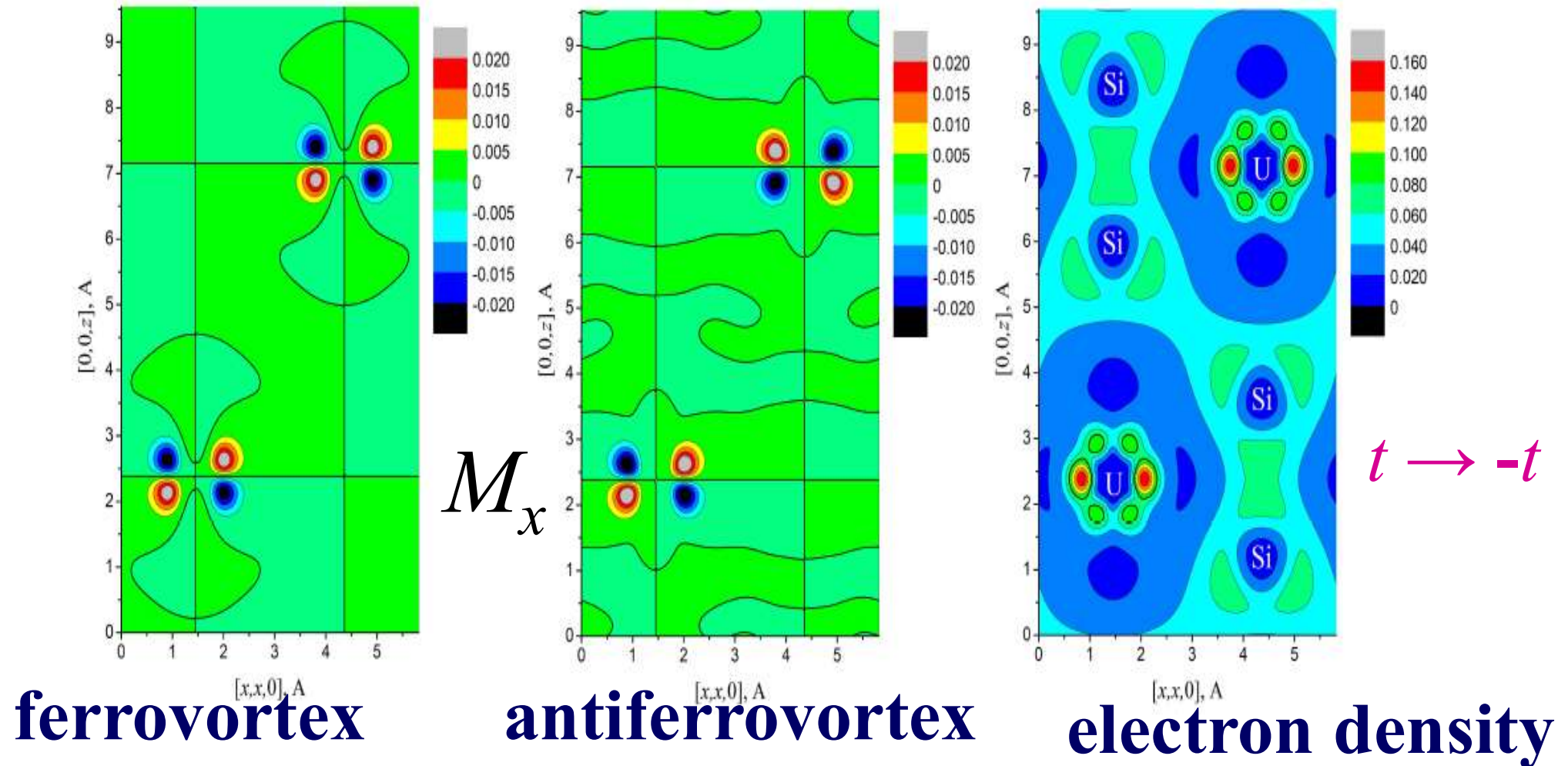
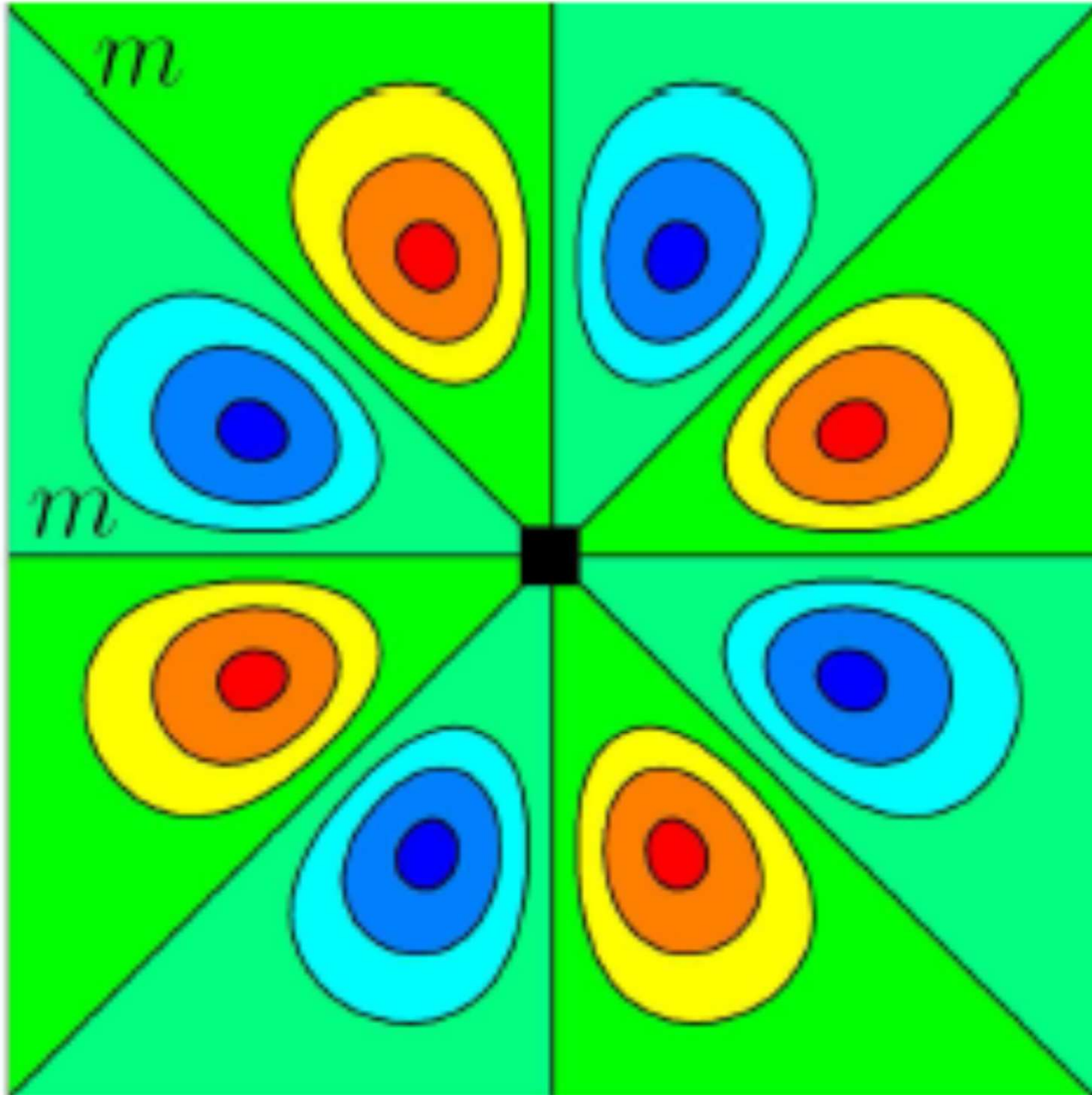


FIG. 2: (Color online) The calculated magnetization distribution  $M_x(\mathbf{r})$  within the diagonal mirror plane formed by vectors  $[1, 1, 0]$  and  $[0, 0, 1]$  in the unit cell of the ferrovortex (a) and antiferrovortex (b) phases; (c) the calculated valence electron density which is almost equal for both phases. In this plane,  $M_y(\mathbf{r}) = -M_x(\mathbf{r})$  and  $M_z(\mathbf{r}) = 0$ . Two uranium atoms are at  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$  positions with Si atoms surrounding them; Ru atoms are out of the plane. The straight lines are intersections with vertical and horizontal mirror planes where  $M_x$  and  $M_y$  change their signs.



# Magnetic symmetry $4/mmm$ in $URu_2Si_2$

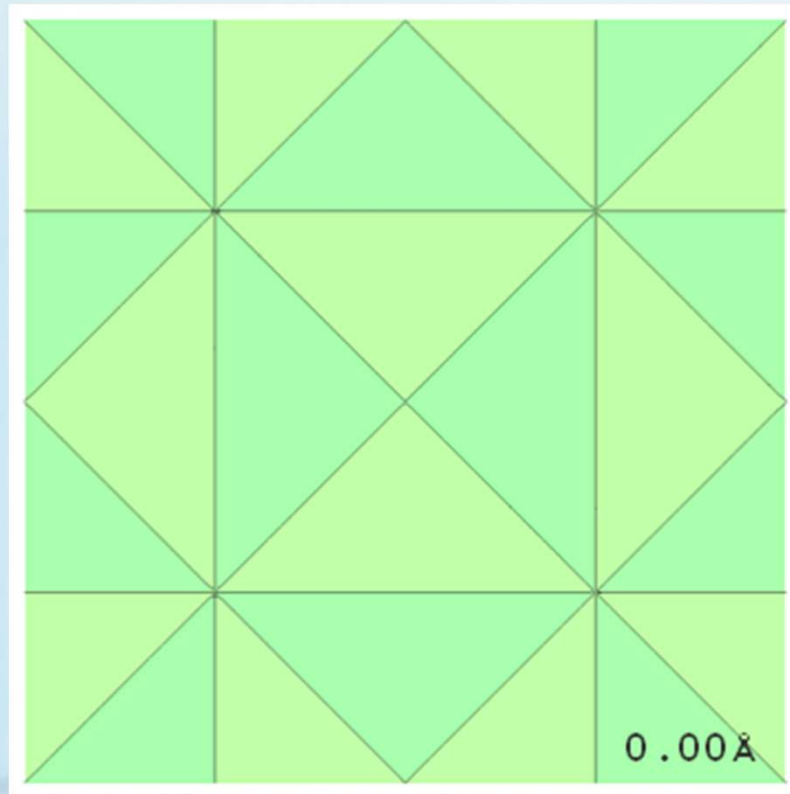


Uranium atom  
in  $URu_2Si_2$ ,  
 $M_z$ -component  
in the horizontal  
mirror plane;  
 $M_x = M_y \equiv 0$



# $M_z$ in ferro- and antiferro-vortex phases

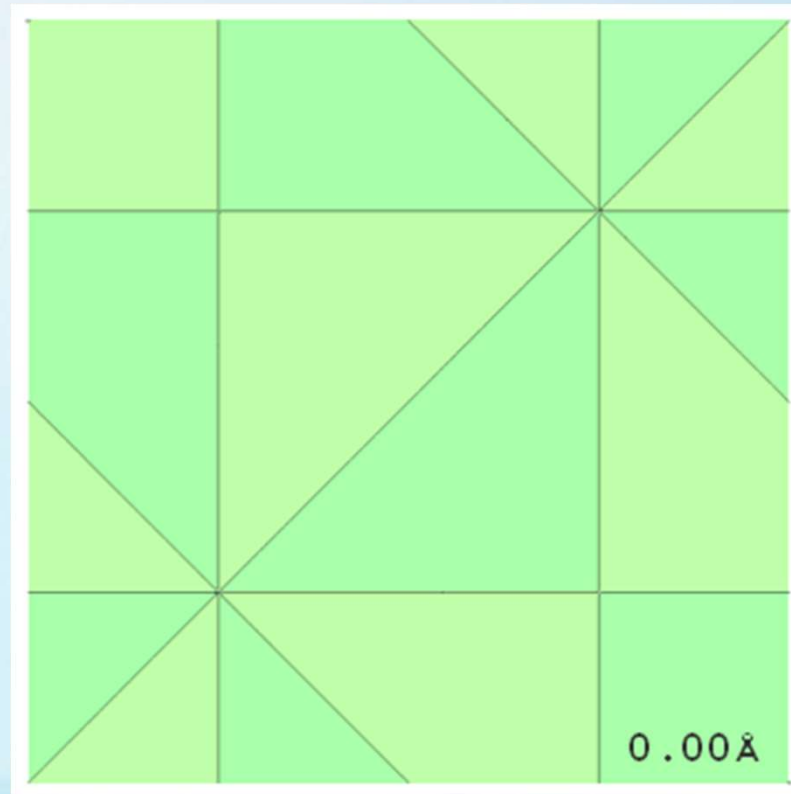
**ferro-vortex**



$$\Delta E_{fv} = -0.0318 \text{ eV}$$

$$|\mathbf{M}| = 0.93 \mu_B$$

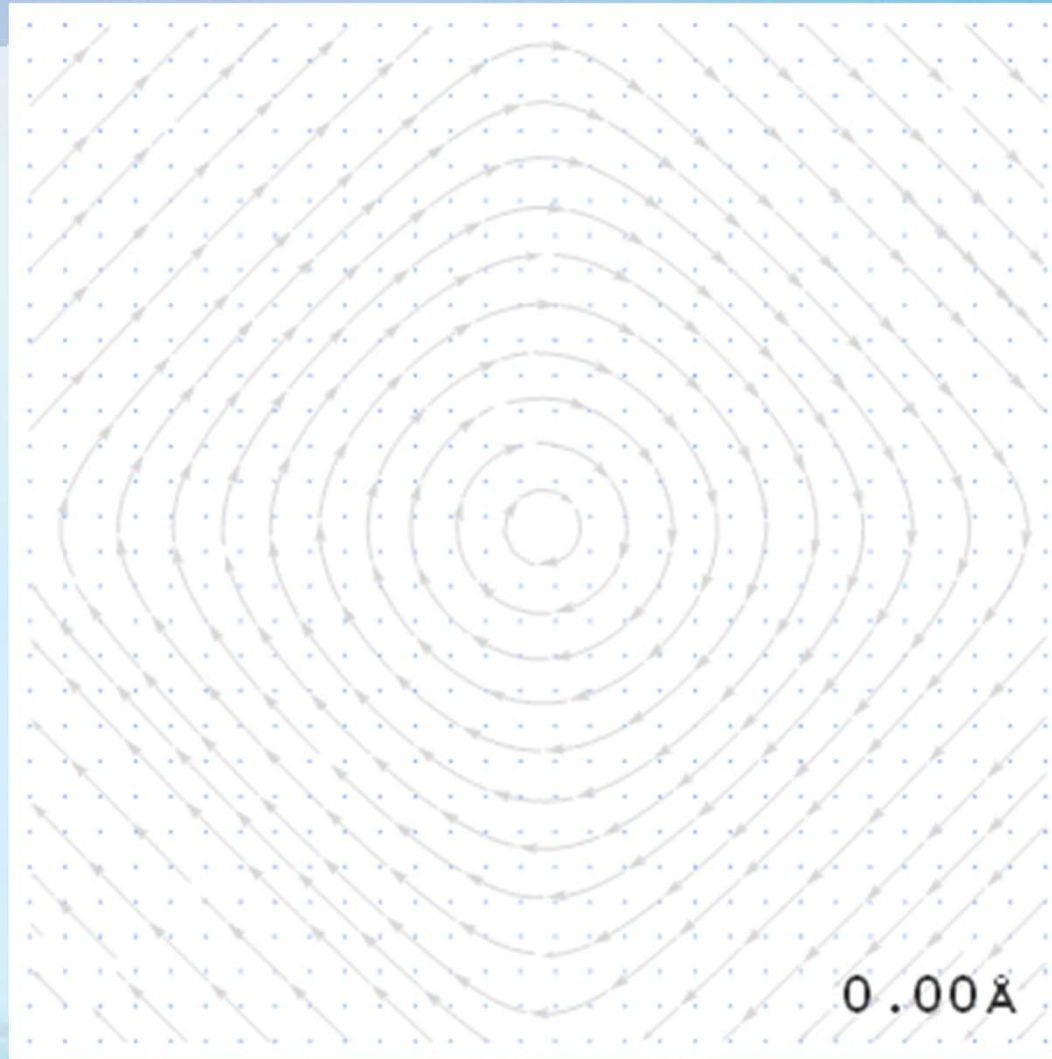
**antiferro-vortex**



$$\Delta E_{av} = -0.0364 \text{ eV}$$

$$|\mathbf{M}| = 0.96 \mu_B$$

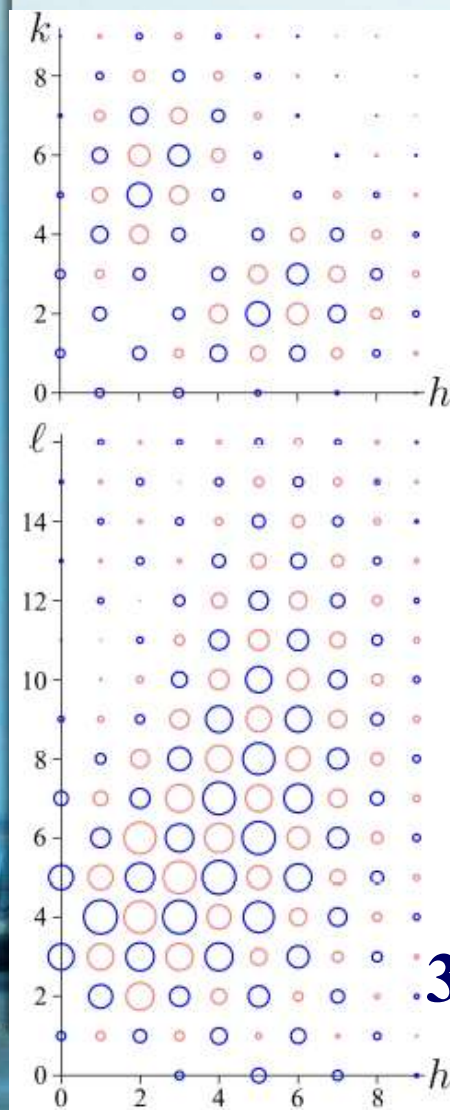
# $M_x$ & $M_y$ components of magnetization



**only one Uranium atom is shown**

# Neutron diffraction in $\text{URu}_2\text{Si}_2$

**$I4/mmm$  magnetic symmetry:**  
The **ferro-vortex** structure



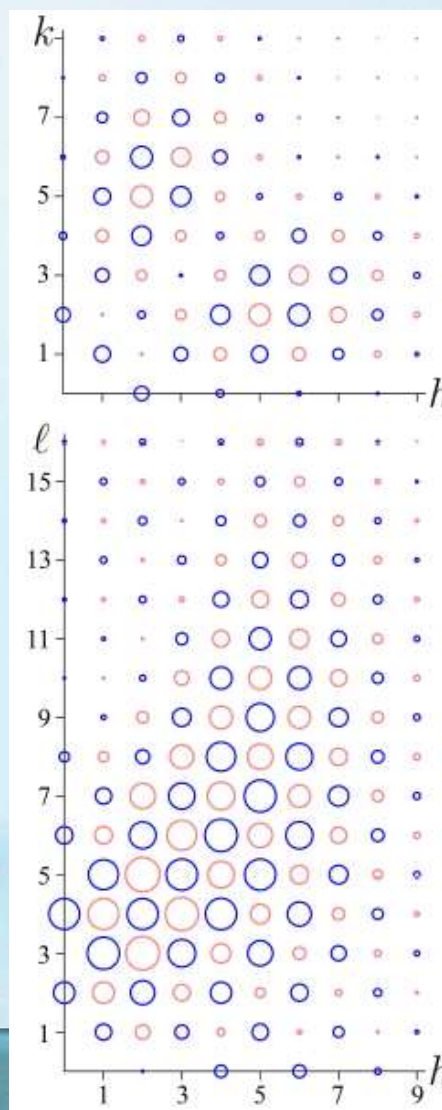
magnetic reflections  
coincide with  
nuclear reflections,  
 $h+k+l = 2n$

Careful monitoring  
of the reflection  
intensities across  
the phase transition

525:  $0.25 \mu_B$

307:  $\mathbf{F}=(0,0.2,0) \mu_B$

**$P4/mmm$  magnetic symmetry:**  
The **antiferro-vortex** structure



magnetic reflections  
 $h+k+l = 2n+1$



## Нейтронная дифракция в $\text{URu}_2\text{Si}_2$

**В нашей модели  
рефлексы 100 и 300  
должны быть нулевыми  
из-за магнитной  
симметрии  $4/mmm$ .  
Поэтому эти  
экспериментальные  
данные исключают  
антиферро-вихревую  
структуру.**

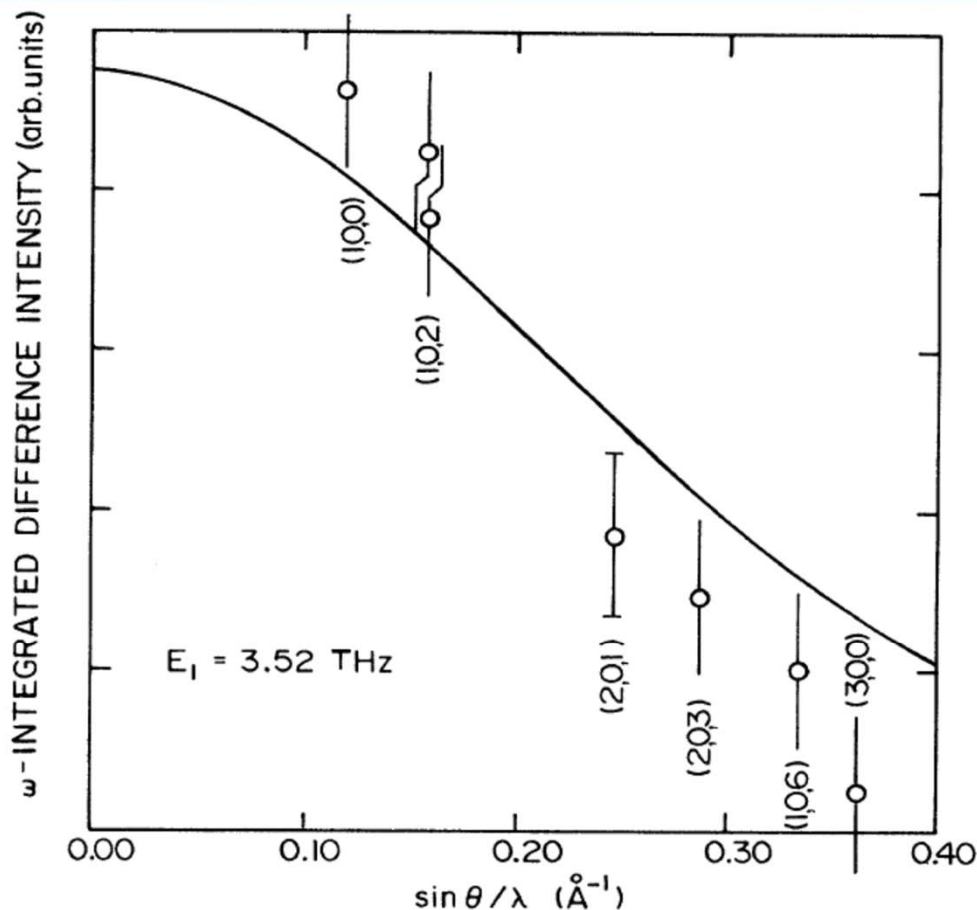
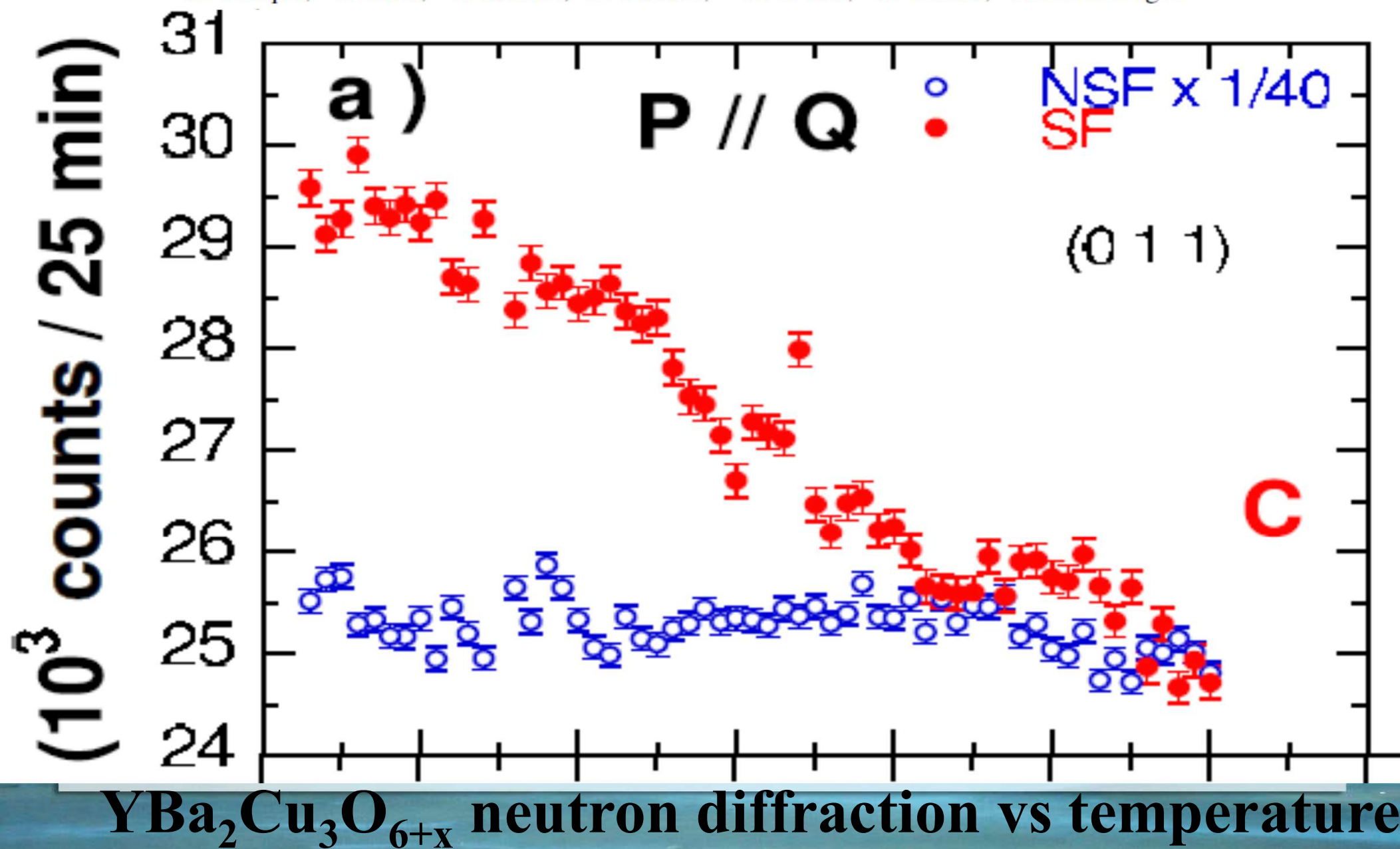


FIG. 3. Integrated difference of elastic scattering between  $T=5$  and 30 K at forbidden nuclear reflection  $(h0l)$ ,  $h+l=2n+1$ ,  $h=0$ . The difference intensity has been divided by a polarization factor as discussed in the text. Half the scattering angle is denoted by  $\theta$ , and  $\lambda$  is the neutron wavelength. The solid line is a smooth interpolation of neutron-scattering data (Ref. 18) measuring the form factor of  $\text{UO}_2$ .

# Magnetic Order in the Pseudogap Phase of High- $T_C$ Superconductors

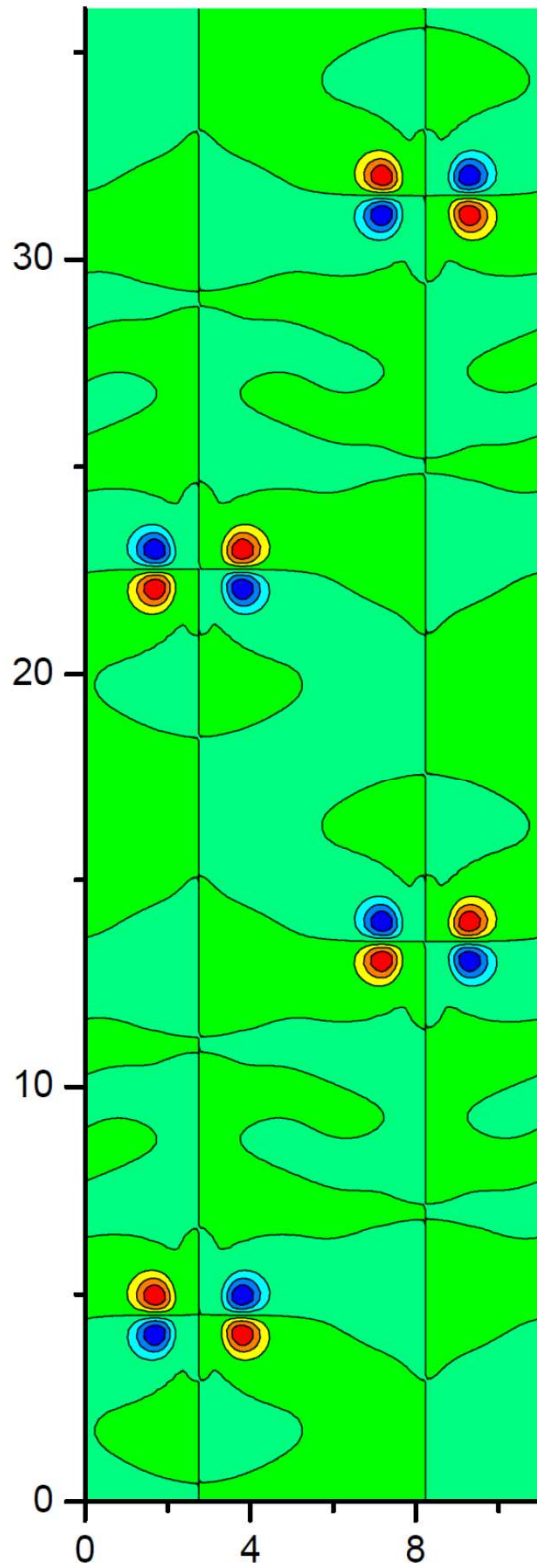
B. Fauqué,<sup>1</sup> Y. Sidis,<sup>1</sup> V. Hinkov,<sup>2</sup> S. Pailhès,<sup>1,3</sup> C. T. Lin,<sup>2</sup> X. Chaud,<sup>4</sup> and P. Bourges<sup>1,\*</sup>



$\text{URu}_2\text{Si}_2$  - double unit cell,  $c \times 2$

**Even more hidden order:  
the *acca* superstructure.**

- 1) there is no magnetic contribution to nuclear reflections.
- 2) reflections  $00(2n+1)/2$  are forbidden.





# ZrZn<sub>2</sub> - *ab initio* calculations vs. experiment

ZrZn<sub>2</sub> [1-10] plane

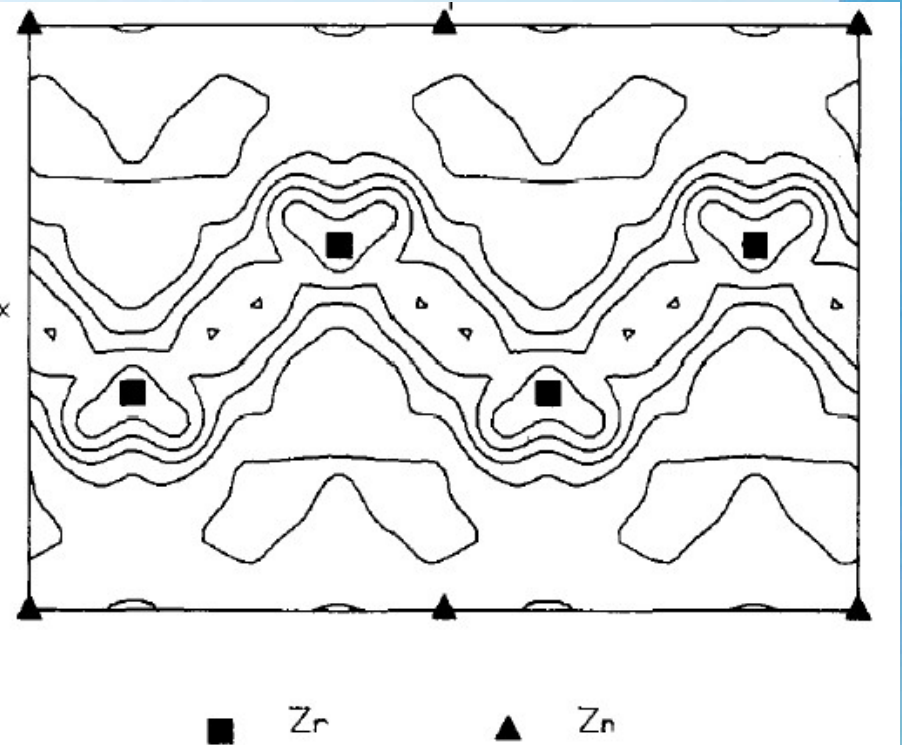
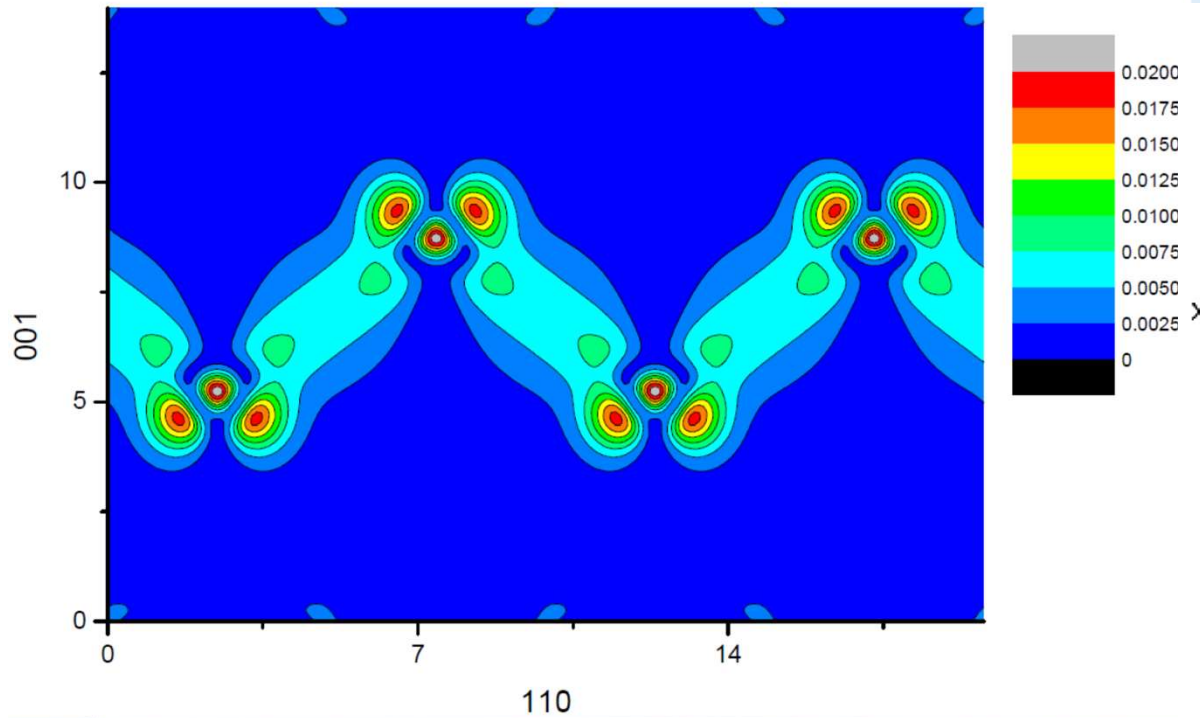


Fig. 2. A section of the magnetisation distribution in ZrZn<sub>2</sub> at 5 K perpendicular to [110] and passing through the origin. The X-axis runs from 0, 0, -0.5 to 1, 1, 0.5 and the Y axis from 0, 0, -0.5 to 1, 1, 0.5. The contour intervals are 0.004  $\mu_B \text{ \AA}^{-3}$  and the level at the zirconium site is  $\approx 0.02 \mu_B \text{ \AA}^{-2}$ . The positions of atoms whose centres lie in the section are marked.

Can we rely on  
Quantum Espresso?

Brown, Zieback, Mattocks.  
JMMM, **42**, 12 (1984).

# Результаты по $URu_2Si_2$

- Высокая магнитная симметрия кристалла  $URu_2Si_2$  объясняет почему его «скрытый порядок» остаётся скрытым на протяжении многих лет. В точке фазового перехода нарушается только симметрия обращения времени, но сохраняется пространственная симметрия, которая приводит к вихревой магнитной структуре.
- Благодаря своей  $4/mmm$  симметрии, атомы урана имеют **нулевые** дипольные и квадрупольные магнитные моменты, и первым ненулевым моментом анти-тороидных вихрей является **квадрупольный тороидный момент**, который можно использовать как параметр порядка в теории Ландау для этого фазового перехода.
- Первопринципные расчёты показали, что такая вихревая структура энергетически выгодна.

А что со сверхпроводимостью? А что с антиферромагнетизмом?

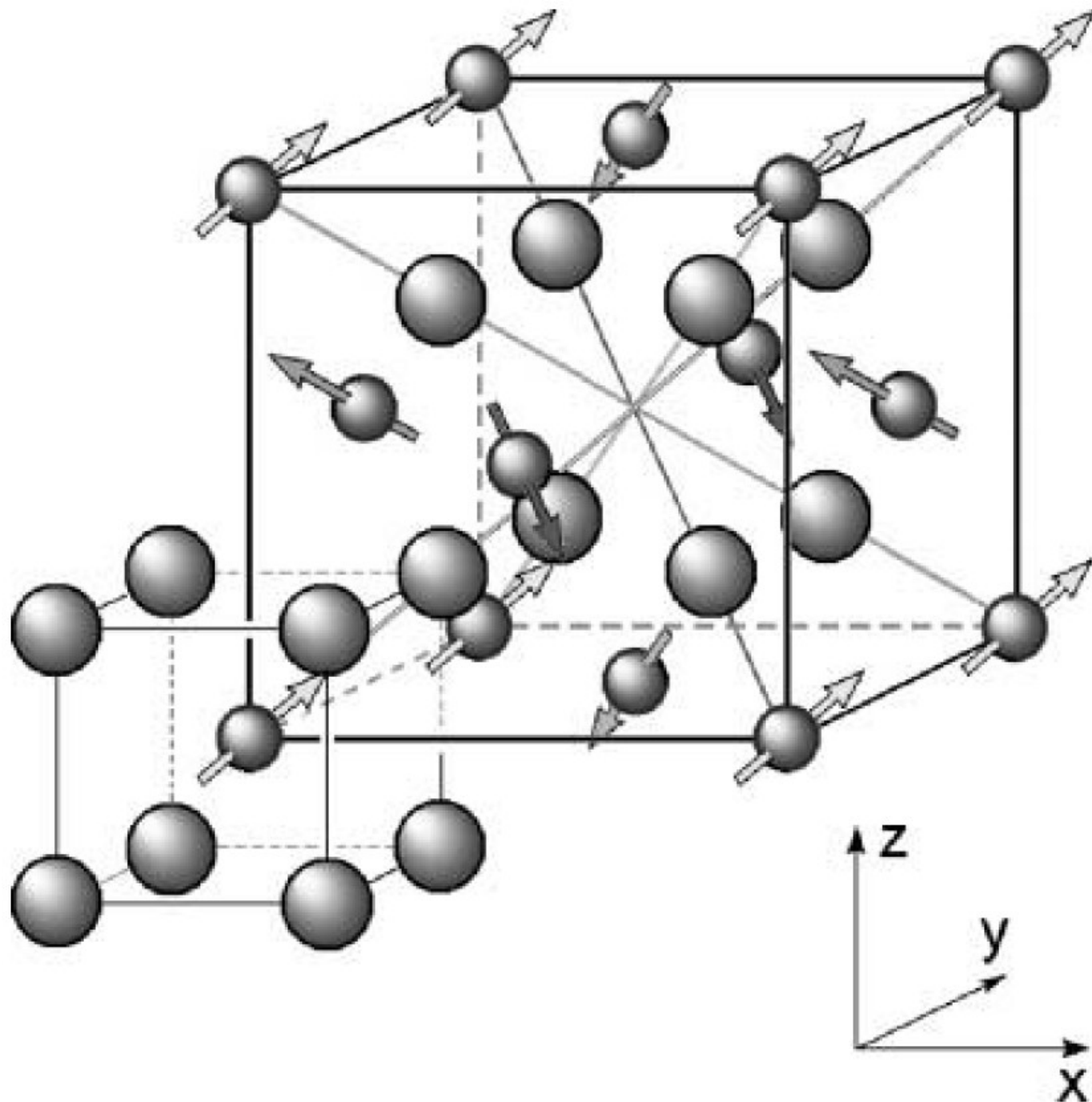
См. подробнее:

**V.E.Dmitrienko, V.A.Chizhikov, Phys. Rev. B98, 165118 (2018)**

# Первопринципные расчёты неколлинеарного магнетизма в кристаллах $\text{UO}_2$ и $\text{USb}_2$





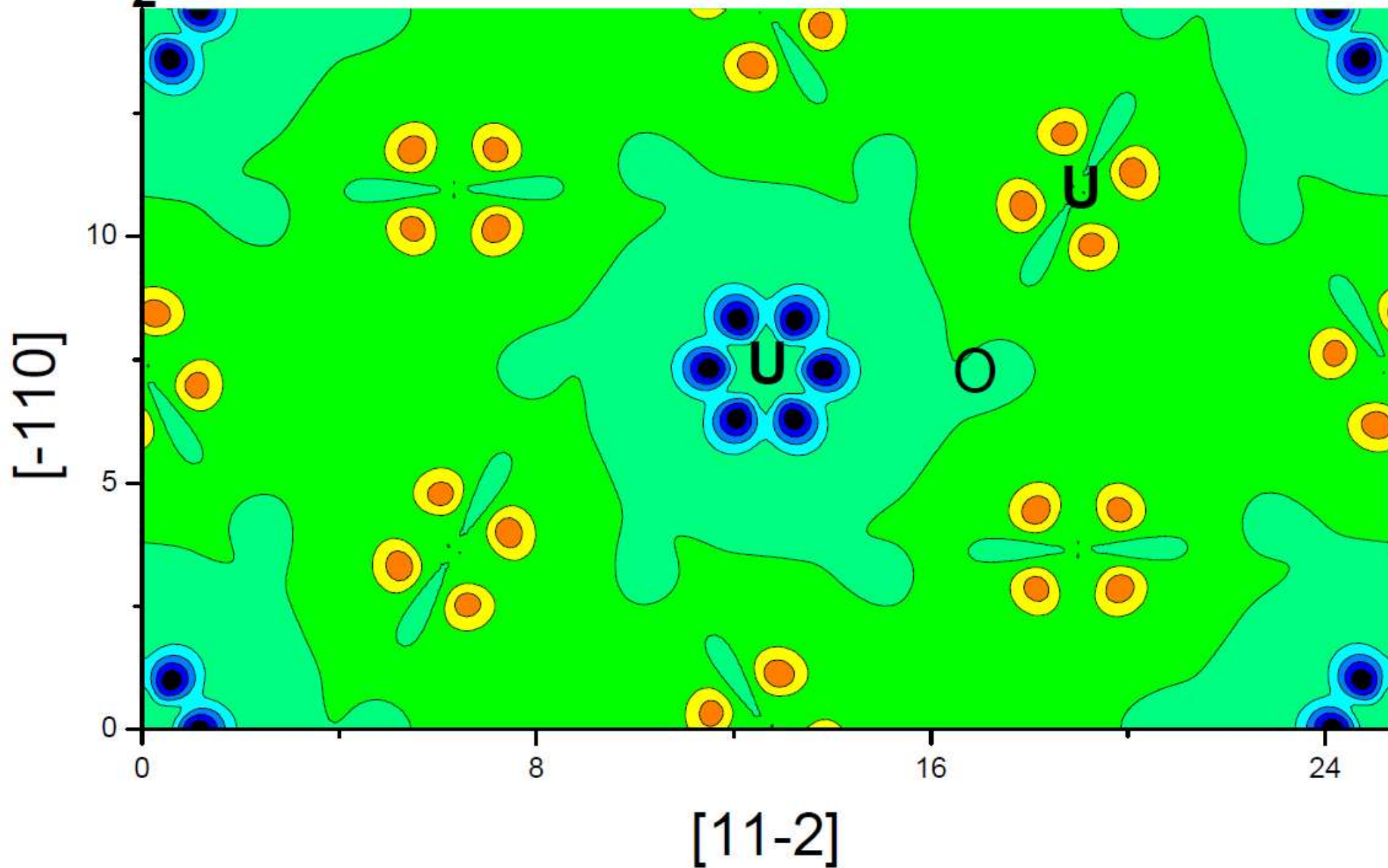


- UO<sub>2</sub>
- 4 units per cubic cell
- Space group Pa3
- Antiferro
- $T_N = 30.8$  K
- $\mathbf{M} = 1.74 \mu_B$
- $\mathbf{M}_{QE} = 1.6 \mu_B$

**Fig. 2.** The 3- $\mathbf{k}$  magnetic ordering in UO<sub>2</sub> below  $T_N = 30.8$  K. The magnetic moments of U<sup>4+</sup> are directed along one of the space diagonals  $\langle 111 \rangle$  of the cubic unit cell, as described by equation (1).

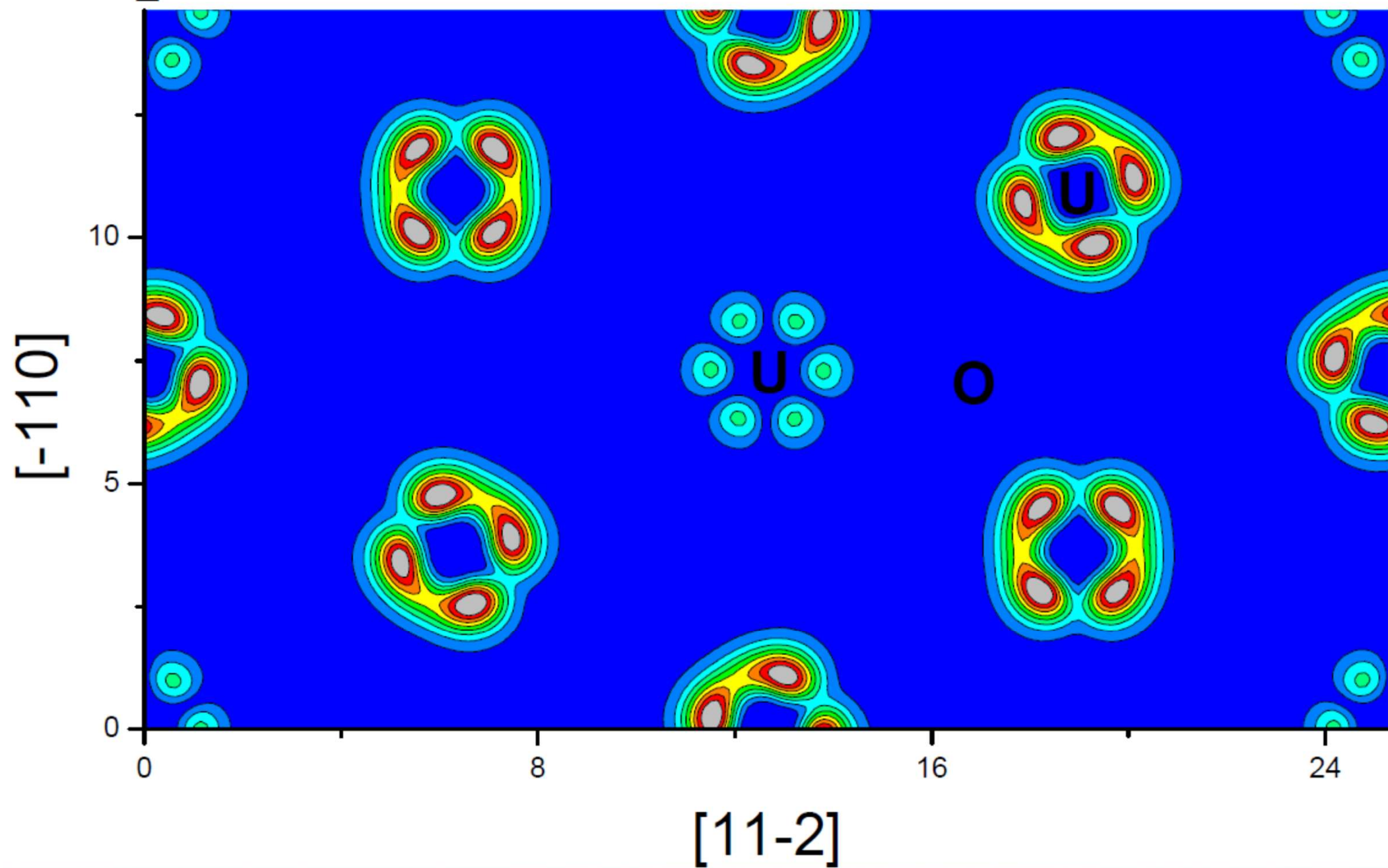
$\text{UO}_2$

$(M_x, M_y, M_z) \parallel (111)$

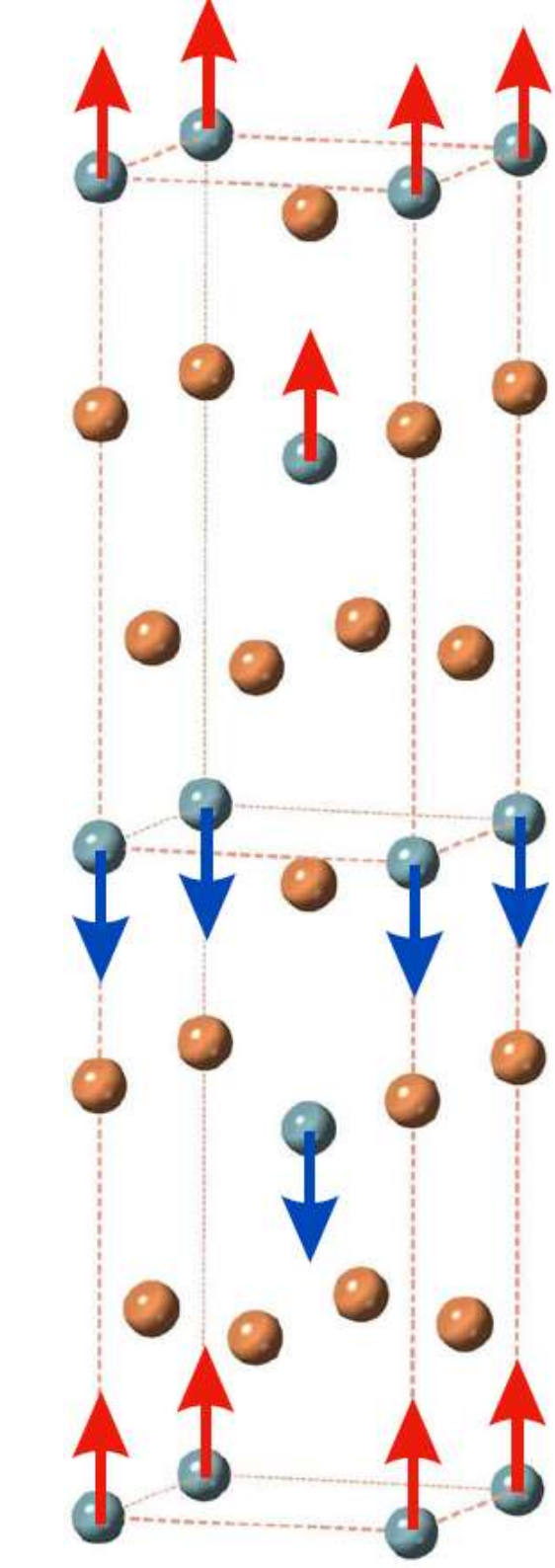


UO<sub>2</sub>

$|(\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y, \mathbf{M}_z)_{\text{perp}}(111)|$



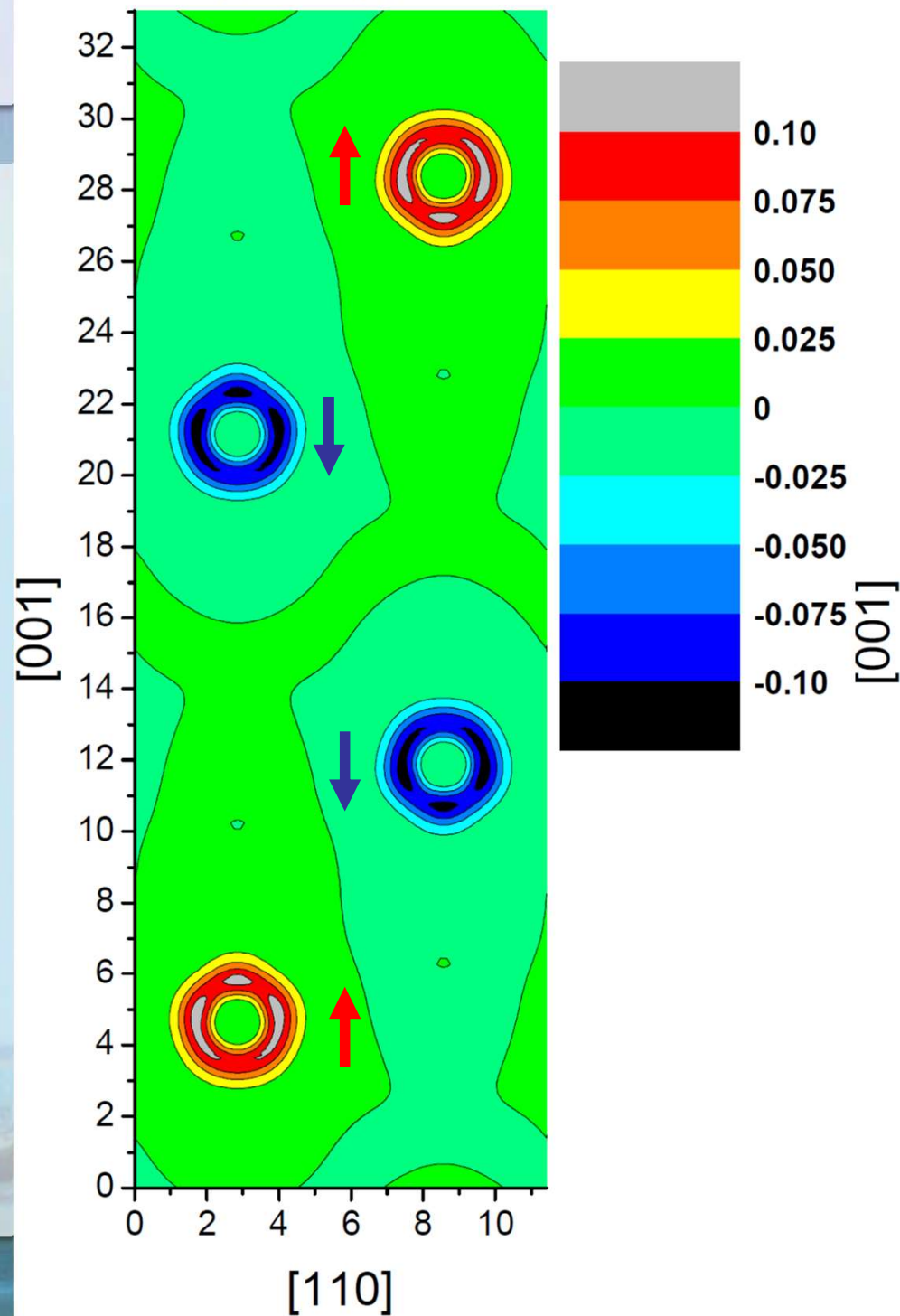




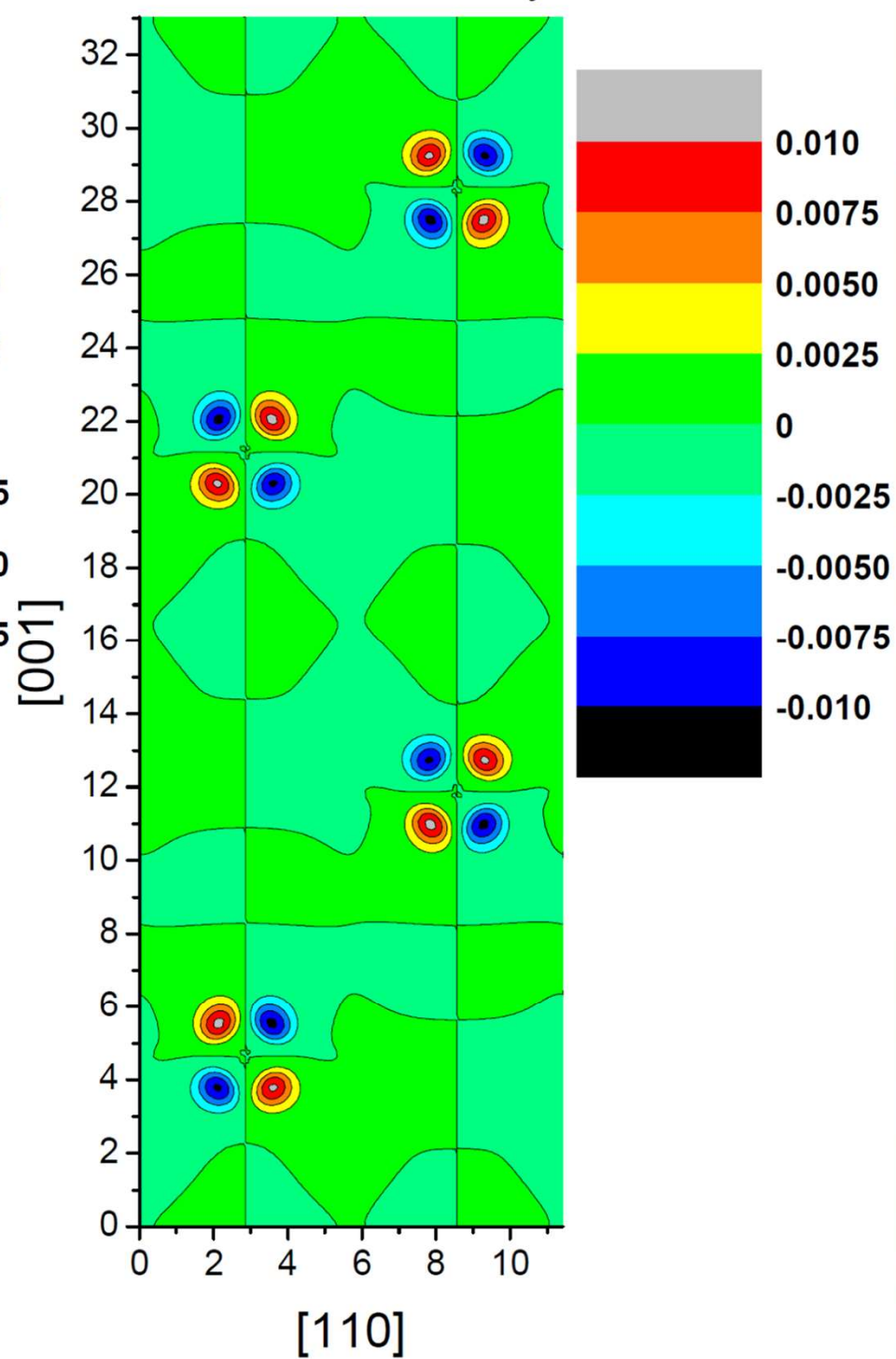
J. LECIEJEWICZ, R. TROC, A. MURASIK, A. ZYGMUNT,  
phys. stat. sol. **22**, 517 (1967)

- $\text{USb}_2$
- 4 units per tetragonal cell
- Space group P4/nmm
- Antiferro || c
- $T_N = 203 \text{ K}$
- $\mathbf{M} = 1.88 \mu_B$
- $\mathbf{M}_{QE} = 2.25 \mu_B$

USb<sub>2</sub>: M<sub>z</sub>-component



USb<sub>2</sub>: M<sub>x</sub> = M<sub>y</sub>



# Результаты по $\text{UO}_2$ и $\text{USb}_2$

- В кристаллах  $\text{UO}_2$  и  $\text{USb}_2$  “обычное” магнитное упорядочение сопровождается существенной неколлинеарной компонентой, возникающей из-за сильного спин-орбитального взаимодействия.
- Первопринципные расчёты хорошо воспроизводят известные параметры, так что есть надежда подтвердить предсказываемую неколлинеарность нейтронной дифракцией.





**Изучение возможных  
магнитных структур в  
сверхпроводящем рении  
при нарушении симметрии  
обращения времени**



# Магнитные поля в сверхпроводниках с нарушением симметрии обращения времени

PHYSICAL REVIEW LETTERS 127, 237002 (2021)

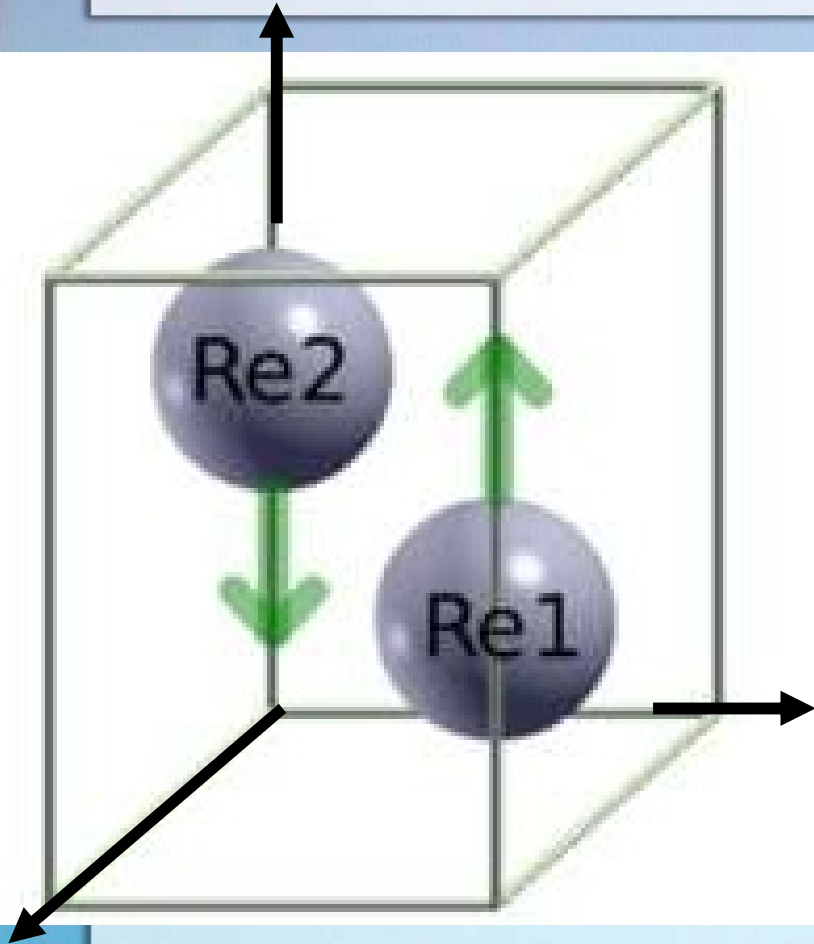
## Intrinsic Nature of Spontaneous Magnetic Fields in Superconductors with Time-Reversal Symmetry Breaking

B. M. Huddart<sup>1,\*</sup> I. J. Onuorah<sup>2,†</sup> M. M. Isah<sup>2</sup> P. Bonfà<sup>2</sup> S. J. Blundell,<sup>3</sup>  
S. J. Clark<sup>1</sup> R. De Renzi<sup>2</sup> and T. Lancaster<sup>1</sup>

Эксперименты по полярному эффекту Керра и по  $\mu$ SR

Рений:

гексагональная плотноупакованная структура

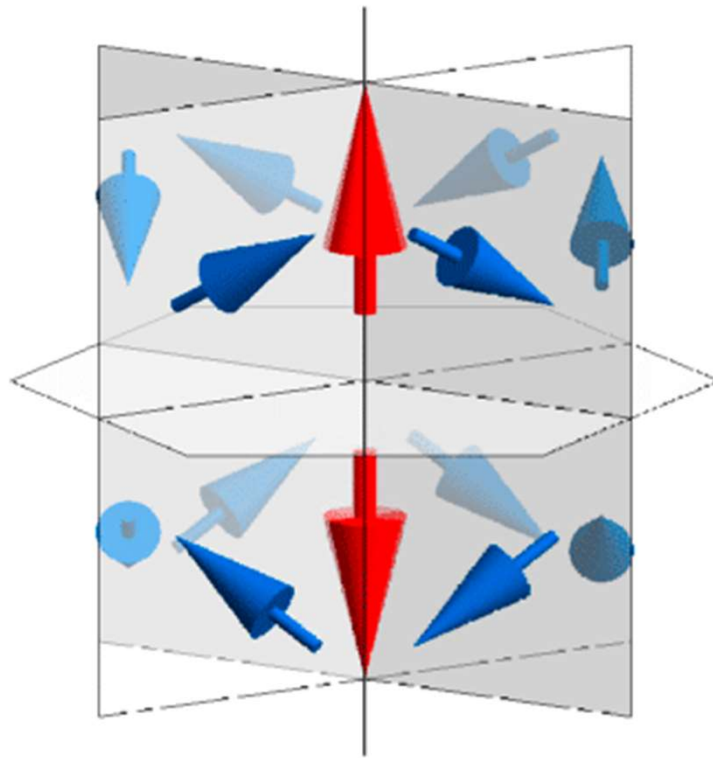


Кристаллическая  
пространственная  
группа  $P6_3/mmc$ ,  
в ячейке два атома  
с симметрией  $6^-m2$ ,  
связанные осью  $2_1$

Элементарная ячейка:  
зелёные стрелочки —  
магнитные моменты  
атомов для наивной  
антиферромагнитной  
структуры



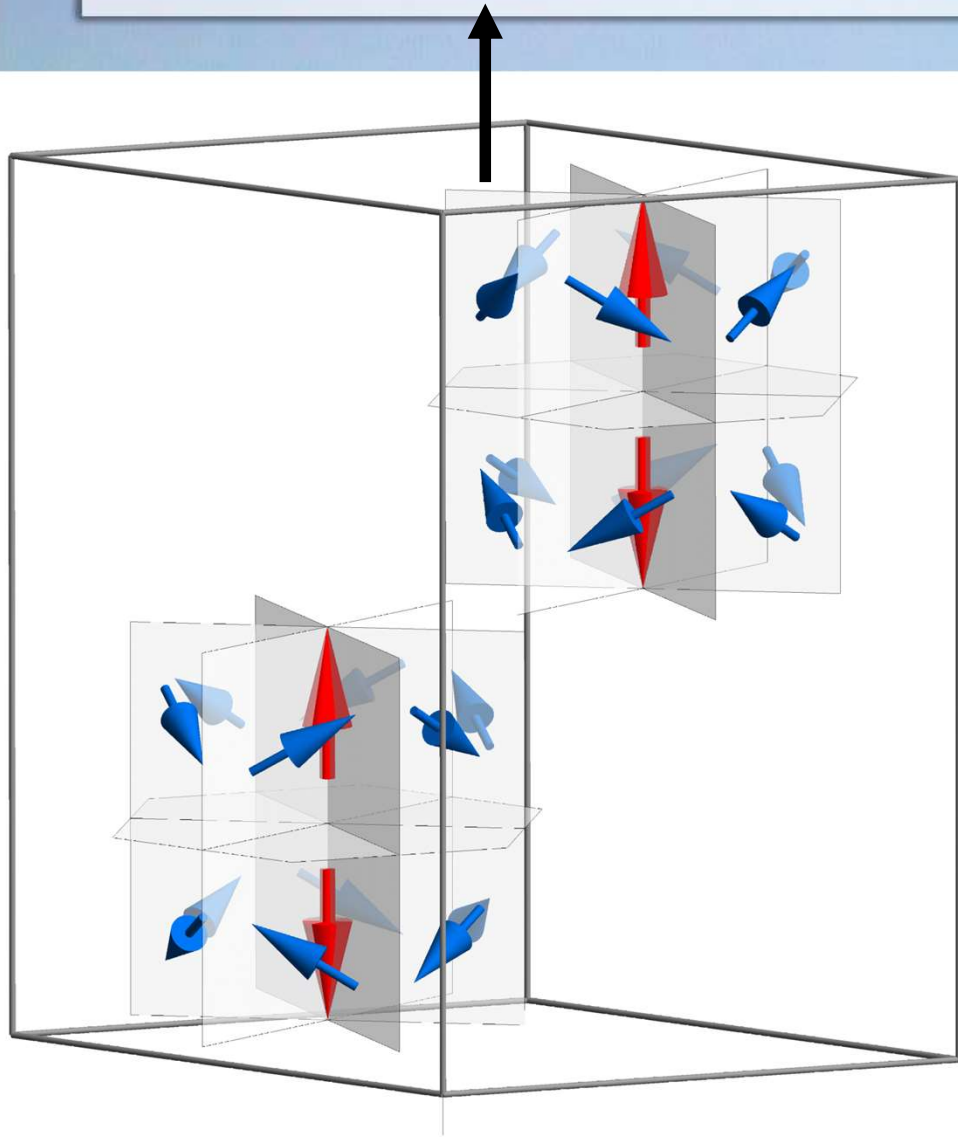
## Возможное скрытое мультипольное магнитное упорядочение



Магнитный мультиполь вокруг атома.  
Синие стрелки – локальные моменты.  
Красные стрелки – тороидные моменты.

Каждый атом имеет магнитную симметрию  $6^{-}m2$ , которая даёт антитороидную конфигурацию локальных моментов,  $M_{\text{tot}}=0$

# Мультипольное магнитное упорядочение в ячейке



Магнитные мультиполи вокруг атомов.  
Синие стрелки – локальные моменты.  
Красные стрелки – тороидные моменты.

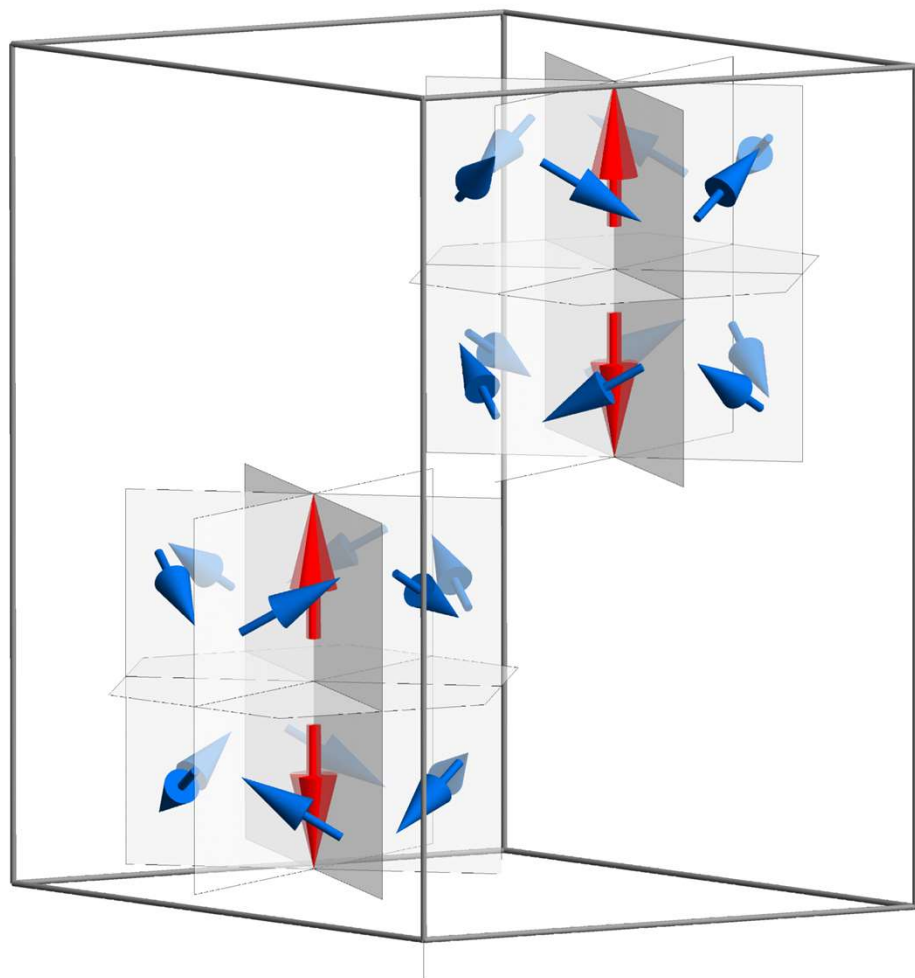
Два атома в ячейке,  
связанные осью  $2_1$ .  
Возникают чисто  
магнитные рефлекссы  
в нейтронной  
дифракции!!!

Для каждого атома  
полный момент  
 $\mathbf{M}_{\text{tot}}=0$ , но  $|\mathbf{M}|_{\text{tot}}$  не 0

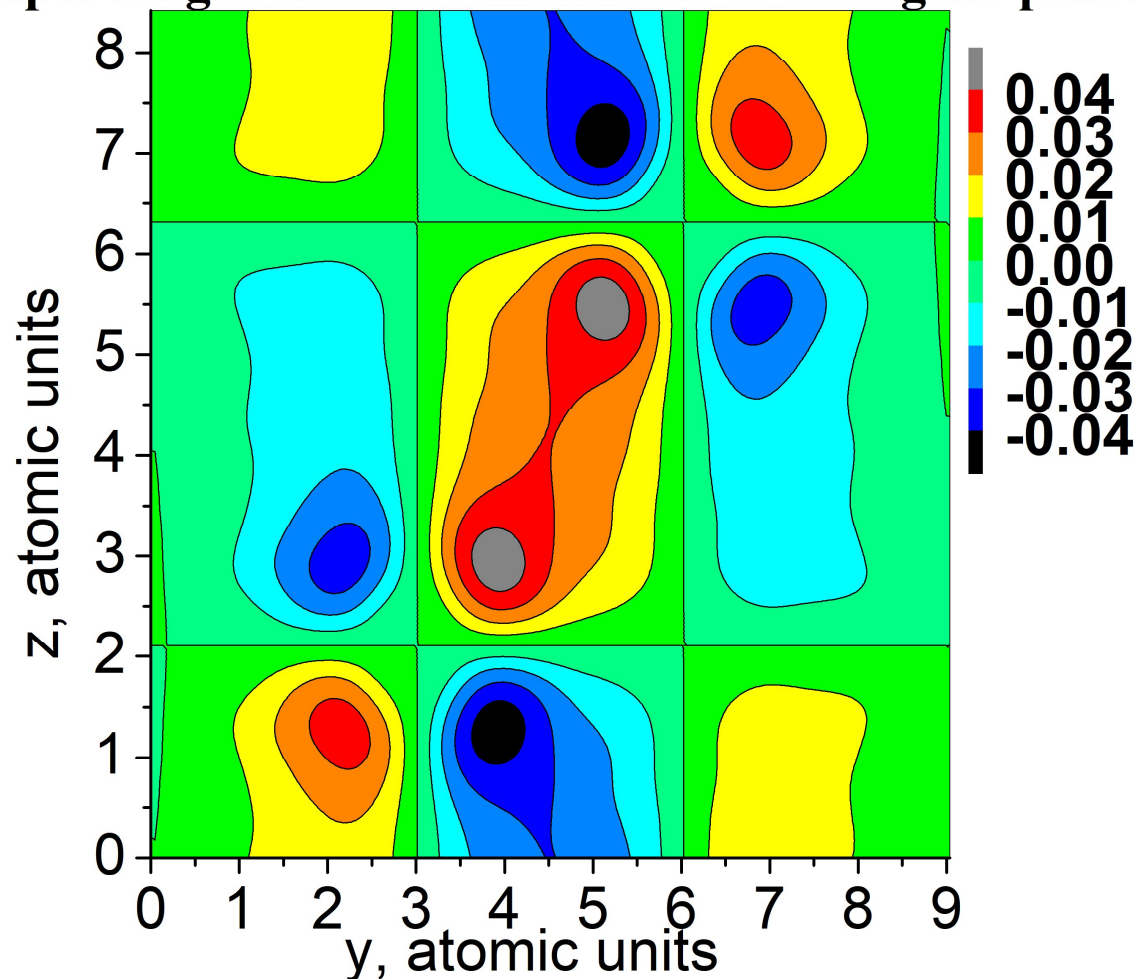
# Моделирование с QUANTUM ESPRESSO

Элементарная ячейка

Плоскость, проходящая  
через оба атома



spin magnetisation  $M_x$  normal to the figure plane



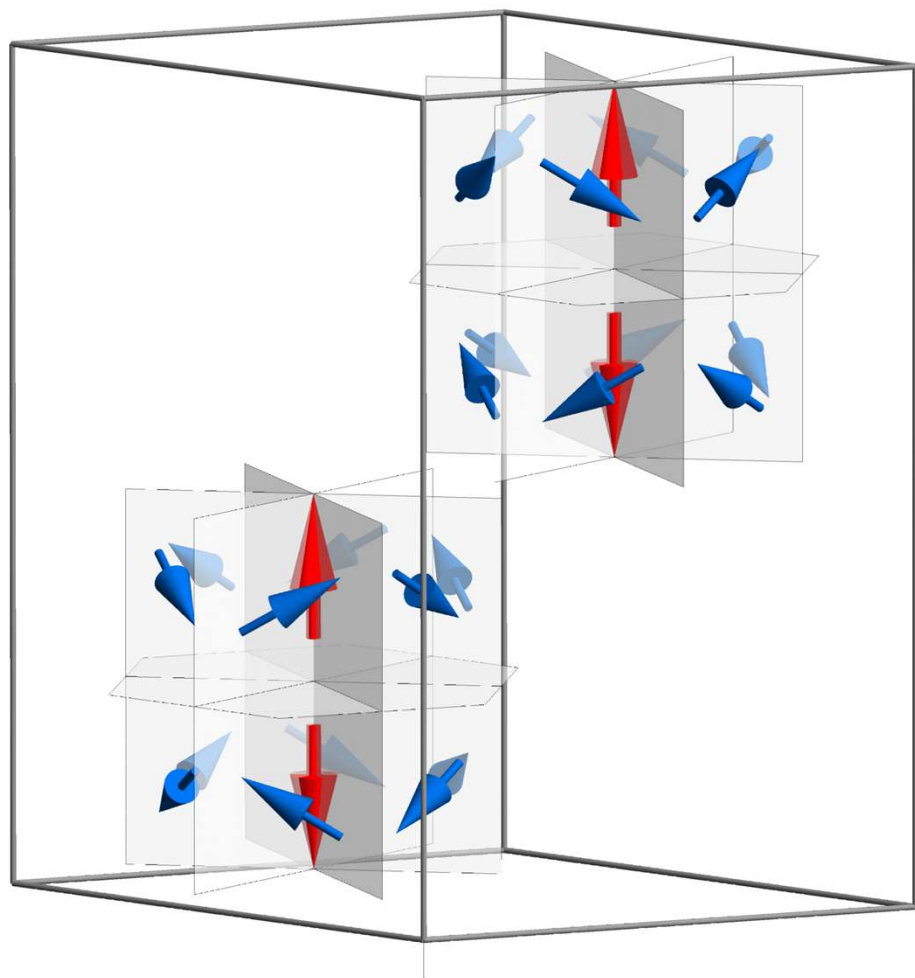
$|\mathbf{M}|_{\text{tot}} \sim 3$  магнетона Бора



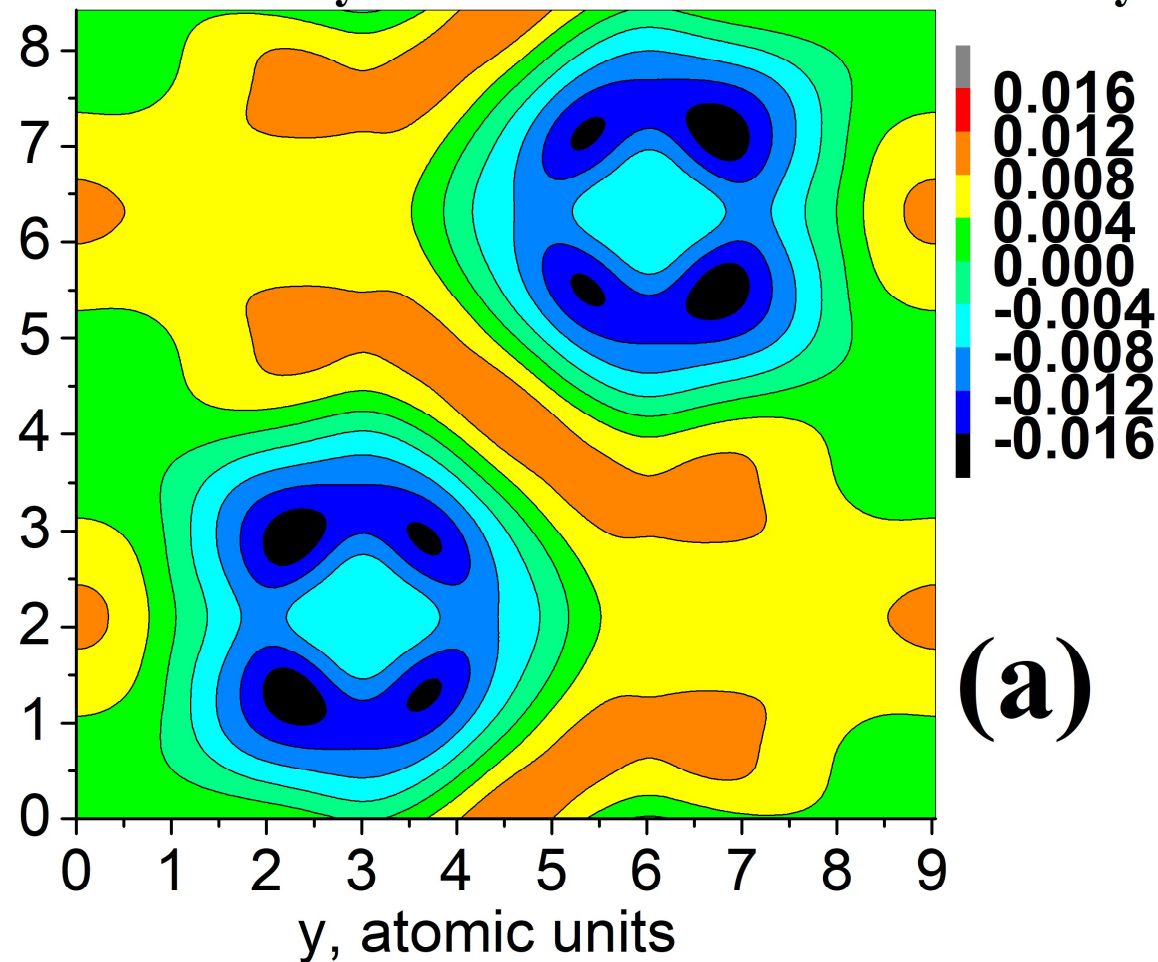
# Моделирование с QUANTUM ESPRESSO

Элементарная ячейка

Плоскость, проходящая  
через оба атома



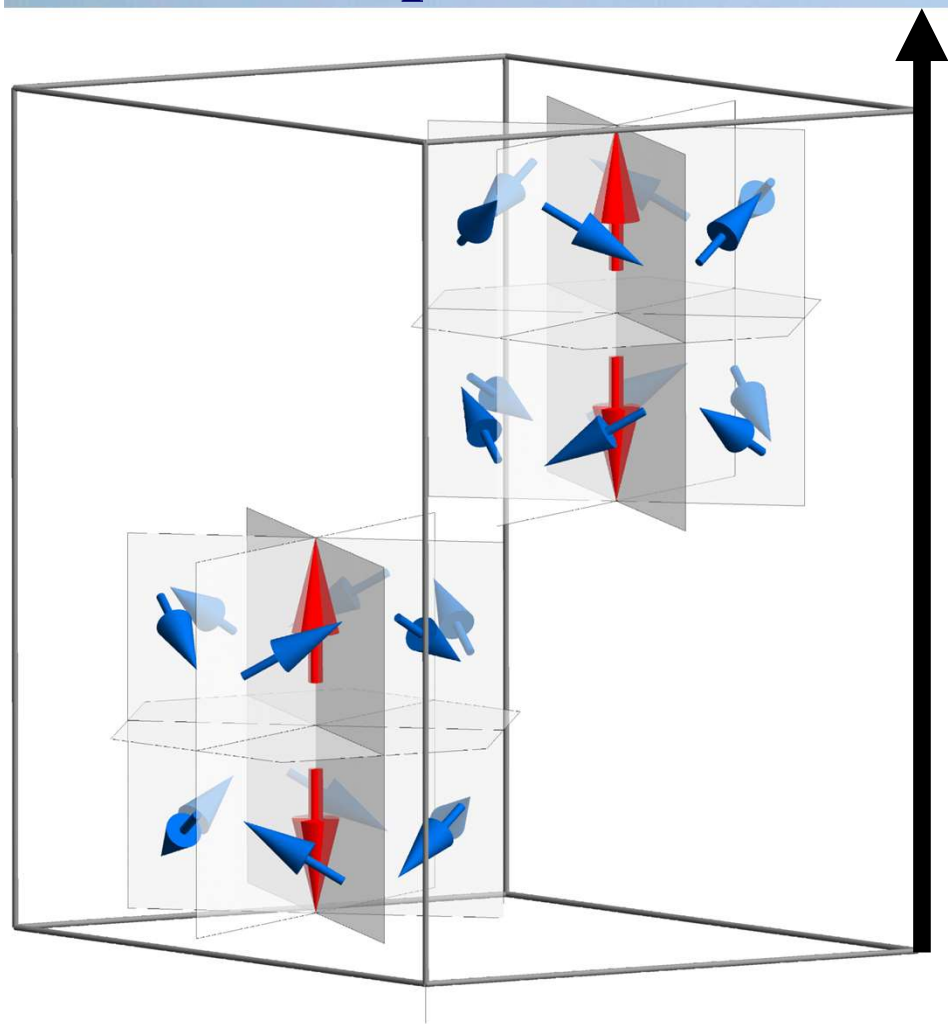
electron density minus free-atom electron density



Электроны два 6s + пять 5d

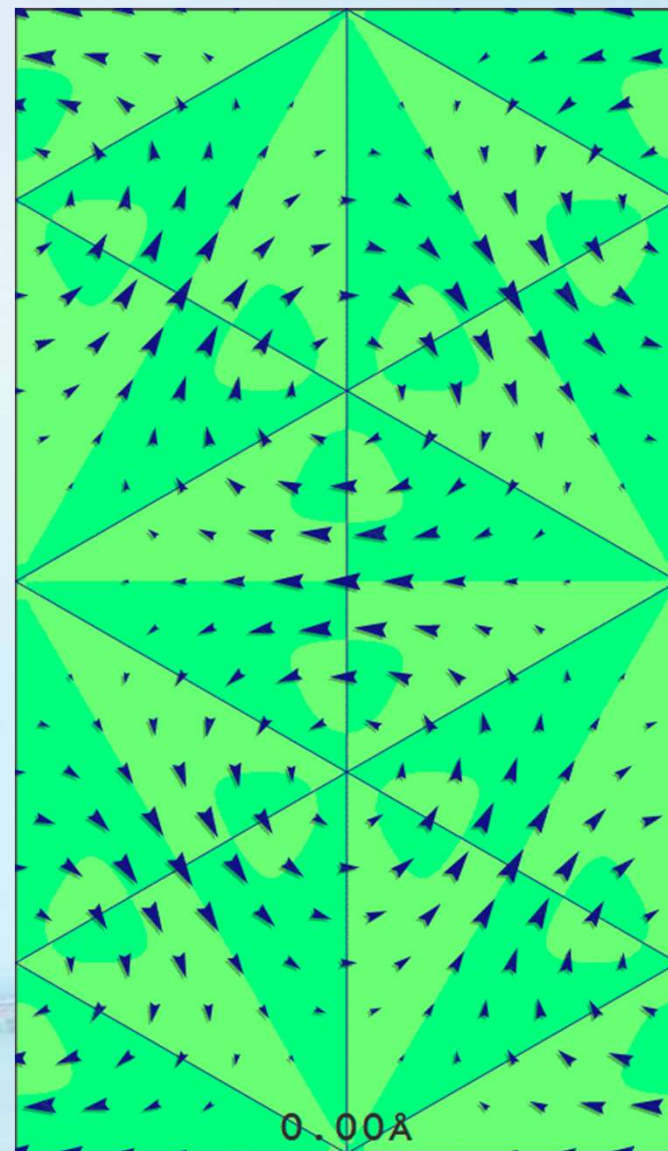
# Моделирование с QUANTUM ESPRESSO

Элементарная ячейка



$M_{\text{tot}} \sim 3$  магнетона Бора

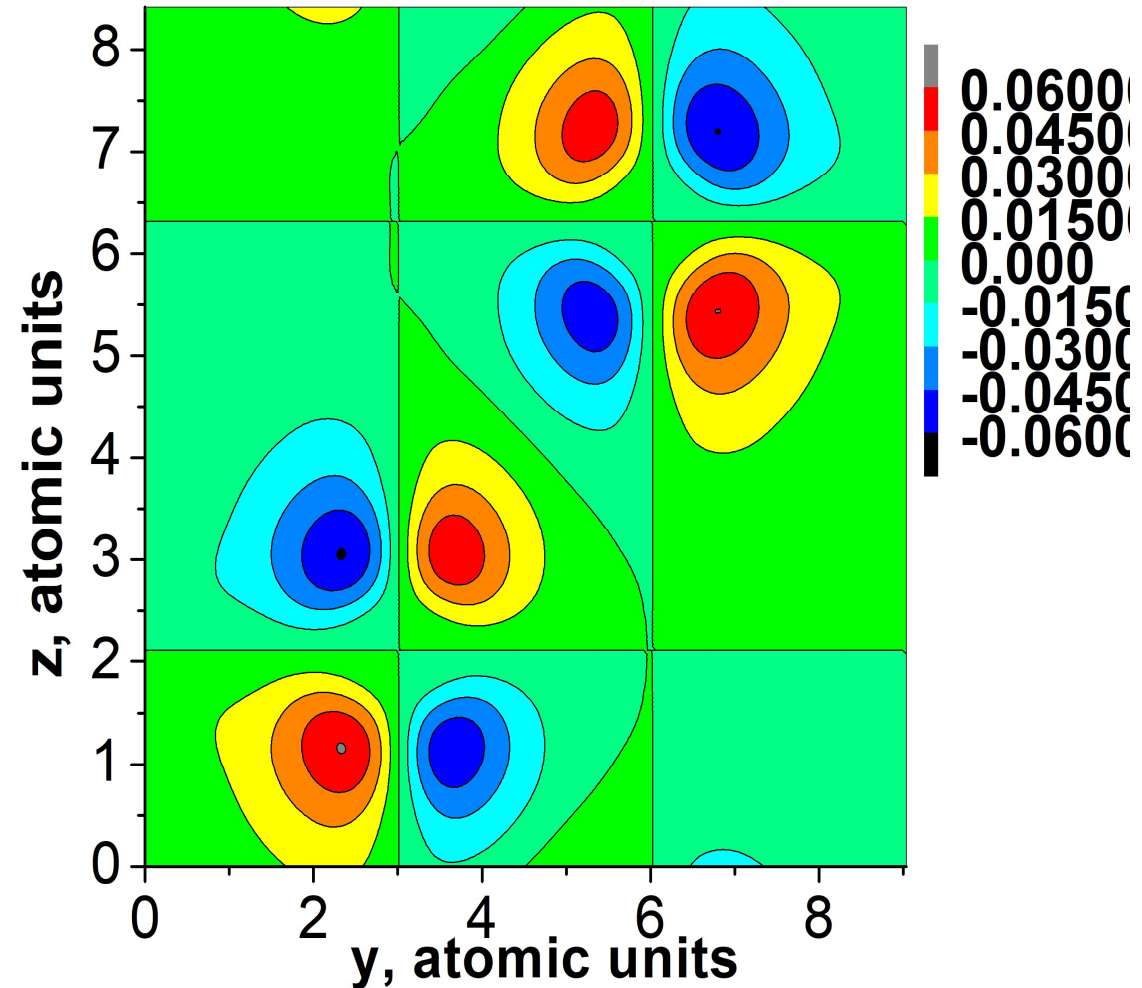
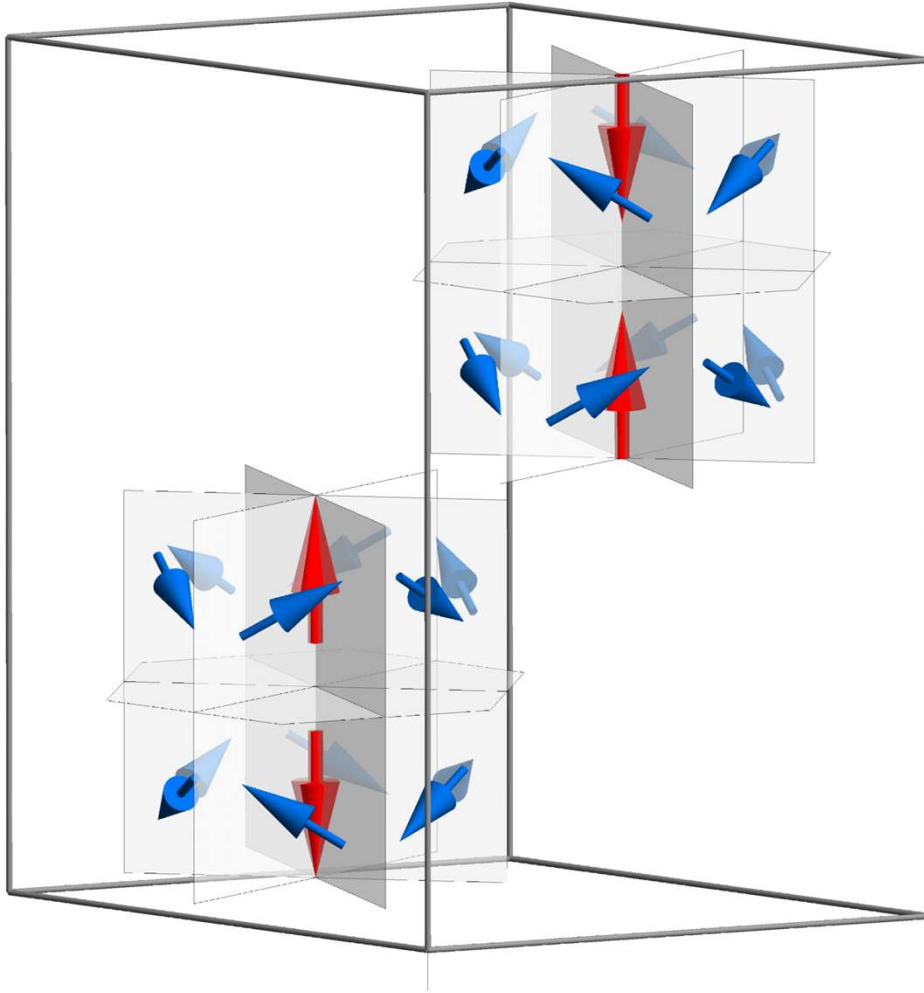
Намагниченность в  
плоскости  $xy$  для разных  $z$



# АТОМЫ СВЯЗАНЫ ОБРАЩЕНИЕМ ВРЕМЕНИ, QE

## Элементарная ячейка

## Плоскость, проходящая через оба атома



$$|\mathbf{M}|_{\text{tot}} \sim 3 \text{ магнетона Бора}$$



# Магнитная дифракция нейтронов в рении

Из вычисленной *ab initio* плотности намагниченности  $\mathbf{M}(x,y,z)$  проанализированы интенсивности брэгговских рефлексов.

1. Необычный формфактор.
2. Становятся разрешёнными два типа запрещённых рефлексов, связанных (а) с наличием плоскостей скользящего отражения и (б) со специальным положением атомов рения в ячейке, но их дифракционные амплитуды довольно малы, максимум  $\sim 0.2$  магнетона Бора.

# Результаты по рению

- Магнитная структура кристалла рения имеет симметрию, совпадающую с кристаллической, и определяется **мультипольными моментами атомов**, так что полный момент и момент каждого атома равны нулю (скрытый магнетизм).
- Средний **модуль** магнитного дипольными момента, вычисленный *ab initio*, довольно велик,  $\sim 3 \mu_B$  на ячейку.
- Возможно наблюдение двух типов запрещённых рефлексов, связанных (а) с наличием плоскостей скользящего отражения и (б) со специальным положением атомов рения в ячейке, но их дифракционные амплитуды довольно малы, максимум  $\sim 0.2 \mu_B$ .

# Acknowledgments

We are grateful to S. A. Pikin, M. V. Gorkunov, F. de Bergevin, G. Beutier, R. Caciuffo, S. P. Collins, M. Kléman, Y. O. Kvashnin, N. V. Ter-Oganesyan, and I. V. Tokatly for useful discussions and communications.

**И спасибо всем!**

