

27 октября 2023 г., ФИАН, Семинар Фазовые переходы

Скрытое мультипольное магнитное упорядочение в актуальных структурах: симметрийный 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 URu_2Si_2
2. Неколлинеарный магнетизм в UO_2 и USb_2
3. Скрытый магнетизм в сверхпроводящем рении



URu₂Si₂: tetragonal body-centered crystal

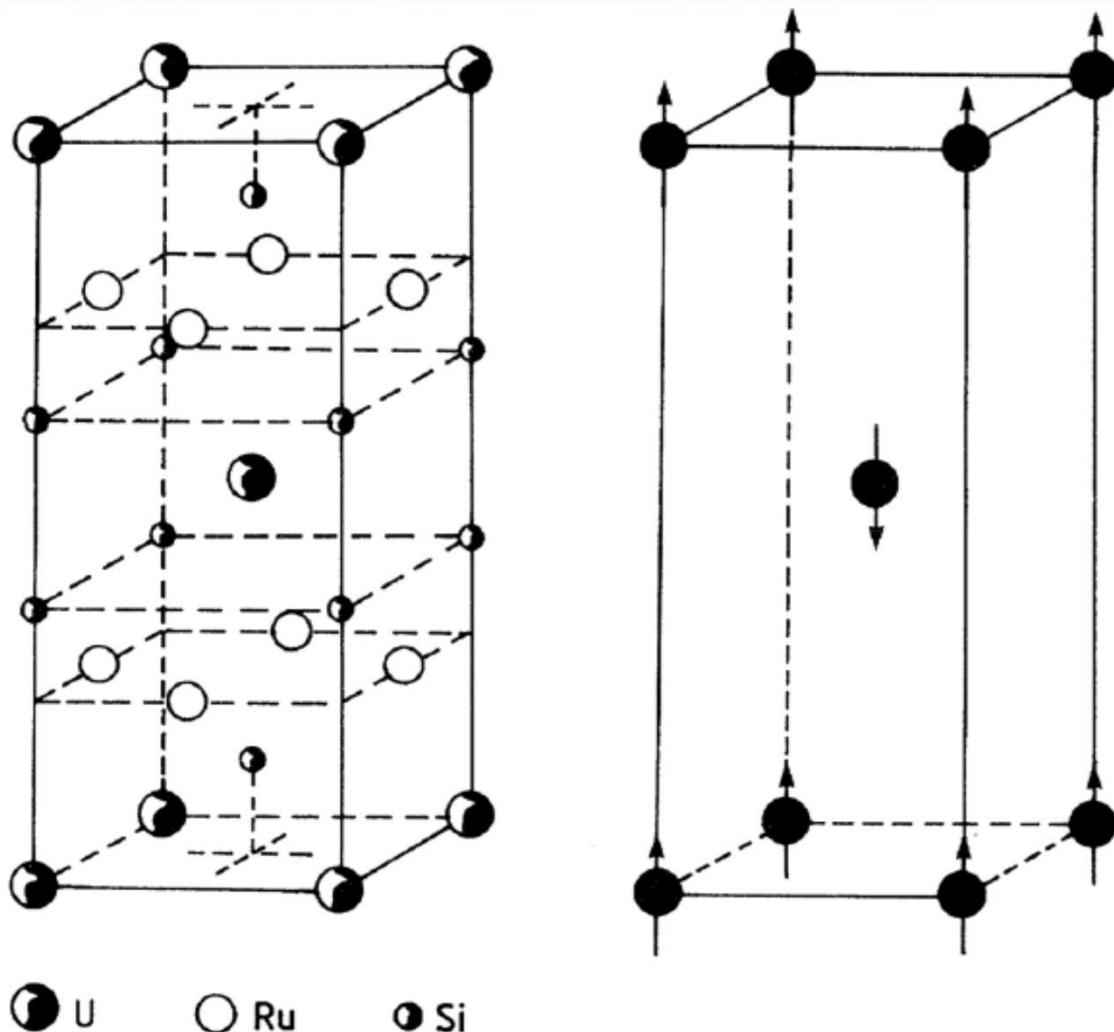


FIG. 5. Left: Crystal structure of body-centered-tetragonal URu₂Si₂ (space group: $I4/mmm$; lattice constants at 4.2 K $a = 4.124 \text{ \AA}$ and $c = 9.582 \text{ \AA}$ after a 0.1% contraction from 300 K). Right: The type-I antiferromagnetic c -axis spin alignment of U moments.

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

URu₂Si₂: Specific heat

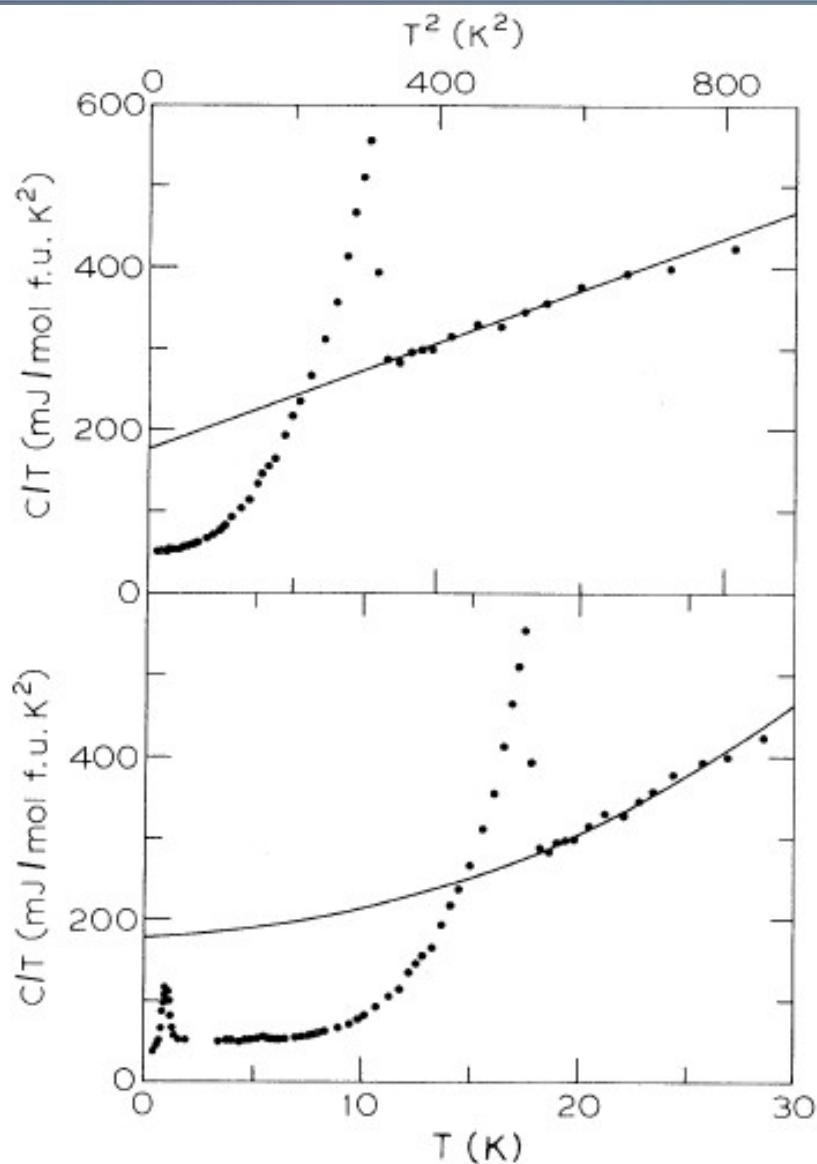


FIG. 1. Specific heat of URu₂Si₂ plotted as C/T vs T^2 (above) yielding γ and Θ_D , and as C/T vs T (below) showing the entropy balance.

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

URu₂Si₂: experimental

Table 1. Summary of ongoing contemporary experiments to characterize the HO transition and the HO and superconducting states of URu₂Si₂.

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]

URu₂Si₂: 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]

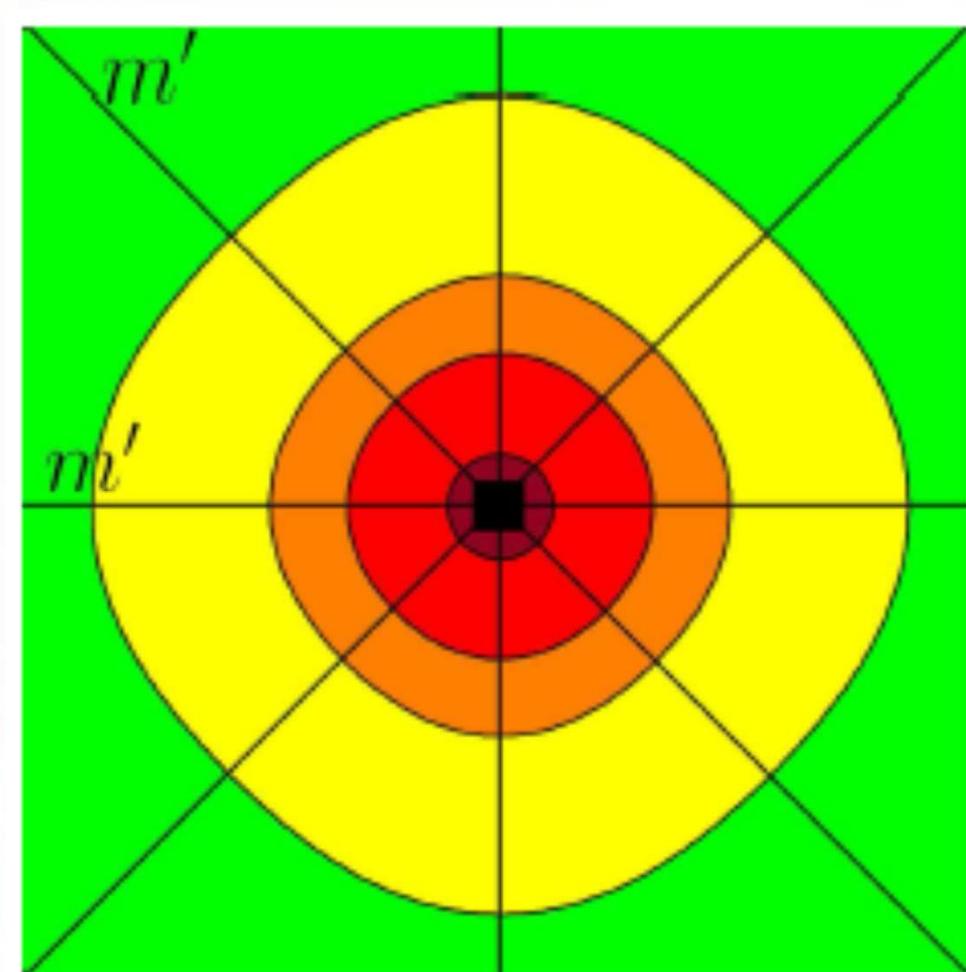
URu₂Si₂: multipolar magnetic ordering

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.

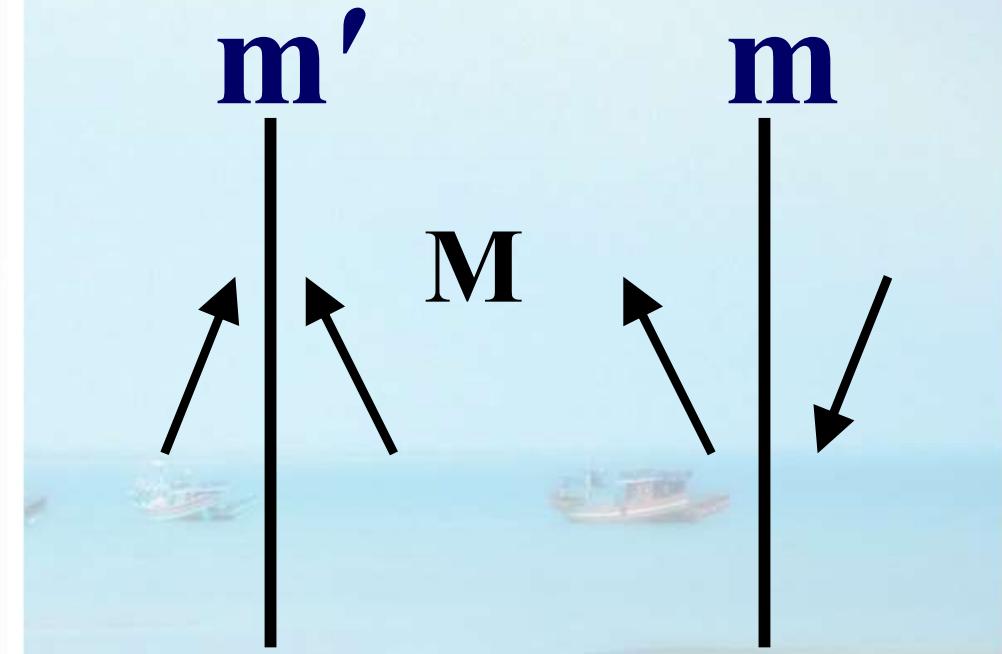
Nieuwenhuys (1987)	dipole (2^1) order [62]
Santini and Amoretti (1994)	quadrupolar (2^2) order [63]
Kiss and Fazekas (2005)	octupolar (2^3) order [64]
Hanzawa and Watanabe (2005)	octupolar order [65]
Hanzawa (2007)	incommensurate octupole [66]
Haule and Kotliar (2009)	hexadecapolar (2^4) order [67]
Cricchio 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
 $4/m m'm'$ symmetry

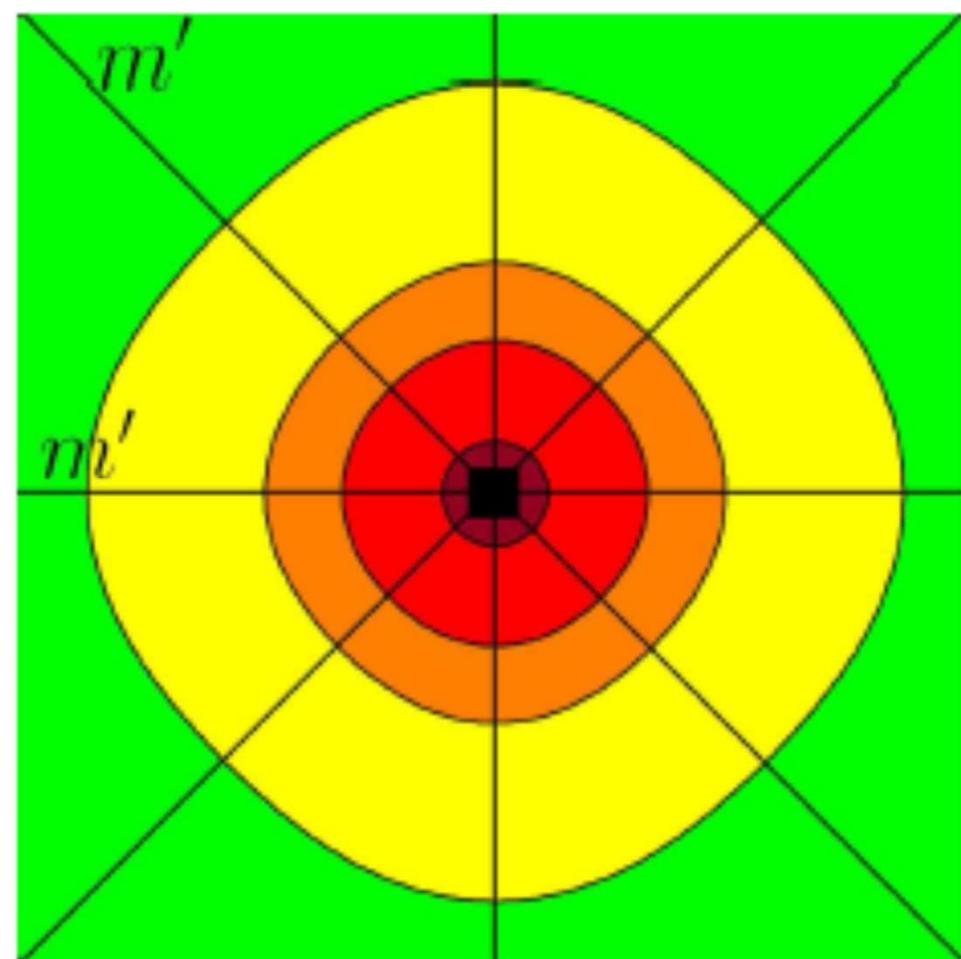


Mirror symmetry:
difference between
 m' and m planes

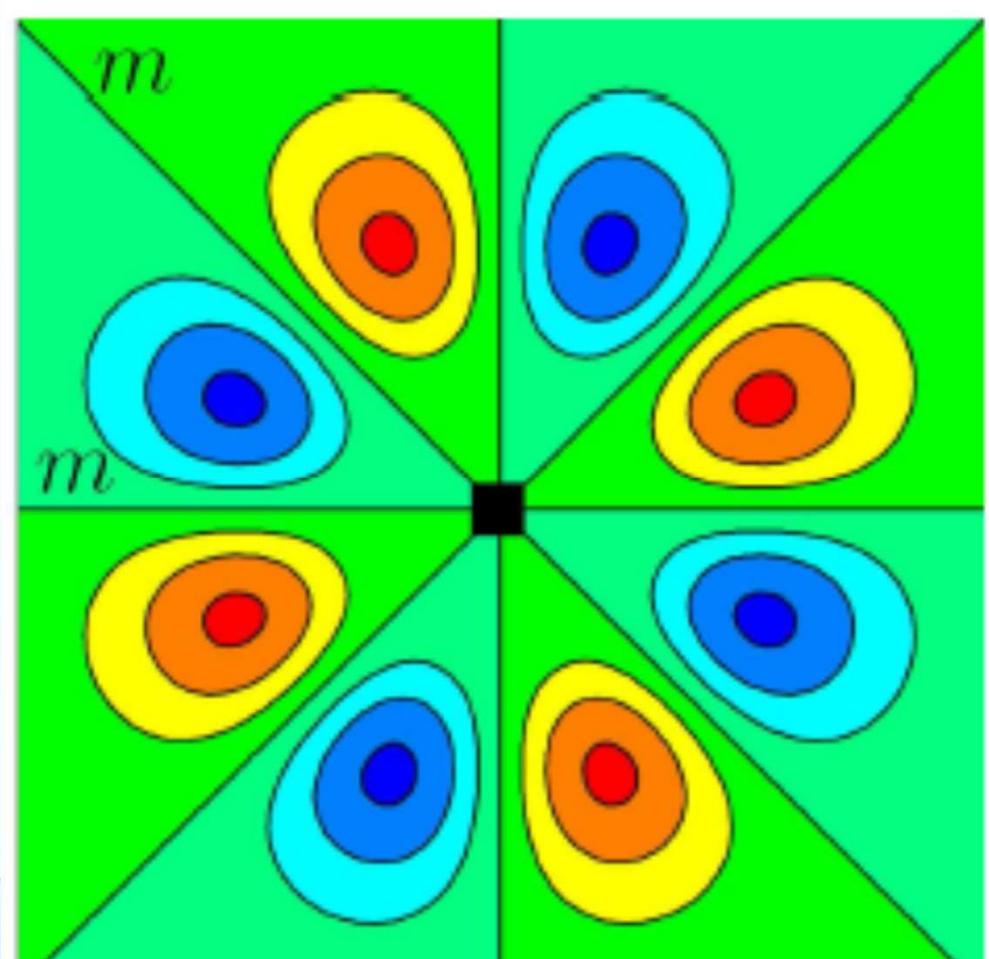


Magnetic symmetry: mirror planes

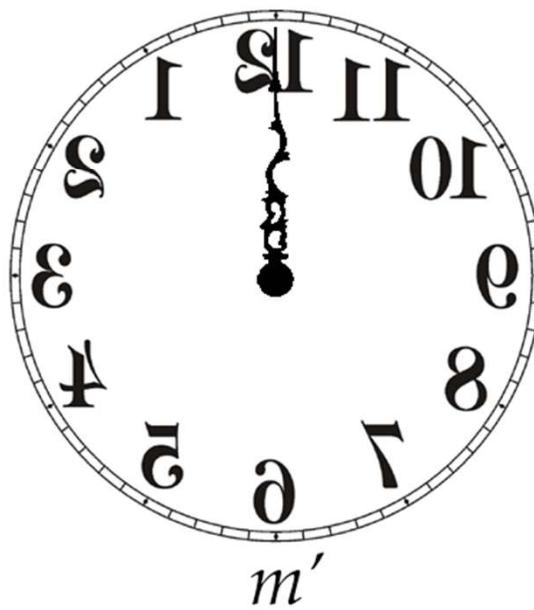
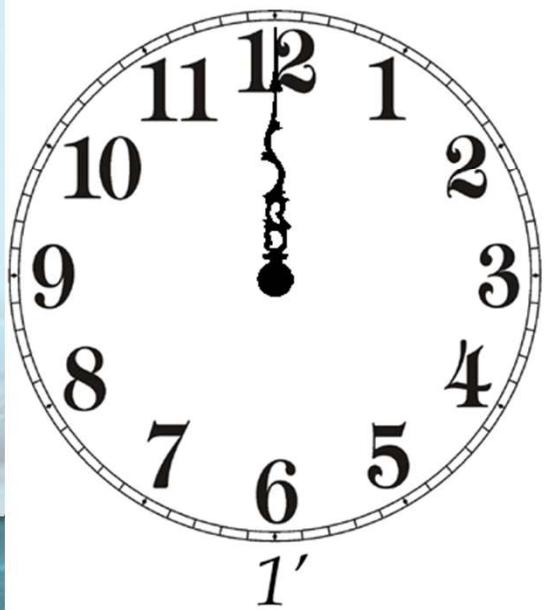
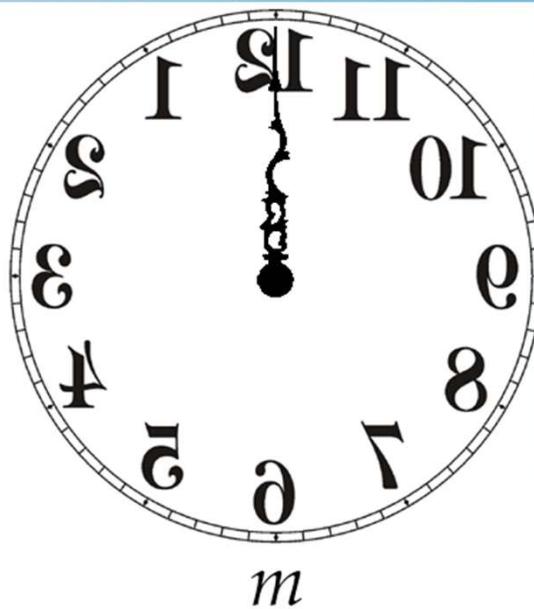
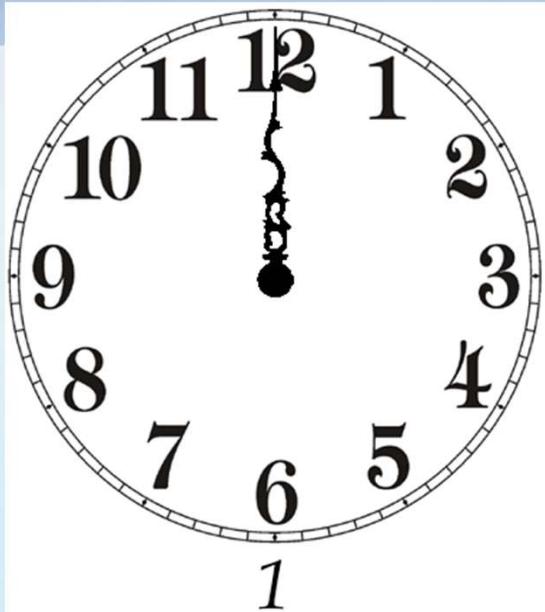
Conventional magnetism:
 M_z -component, m' planes,
 $4/mmm'm'$ symmetry



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

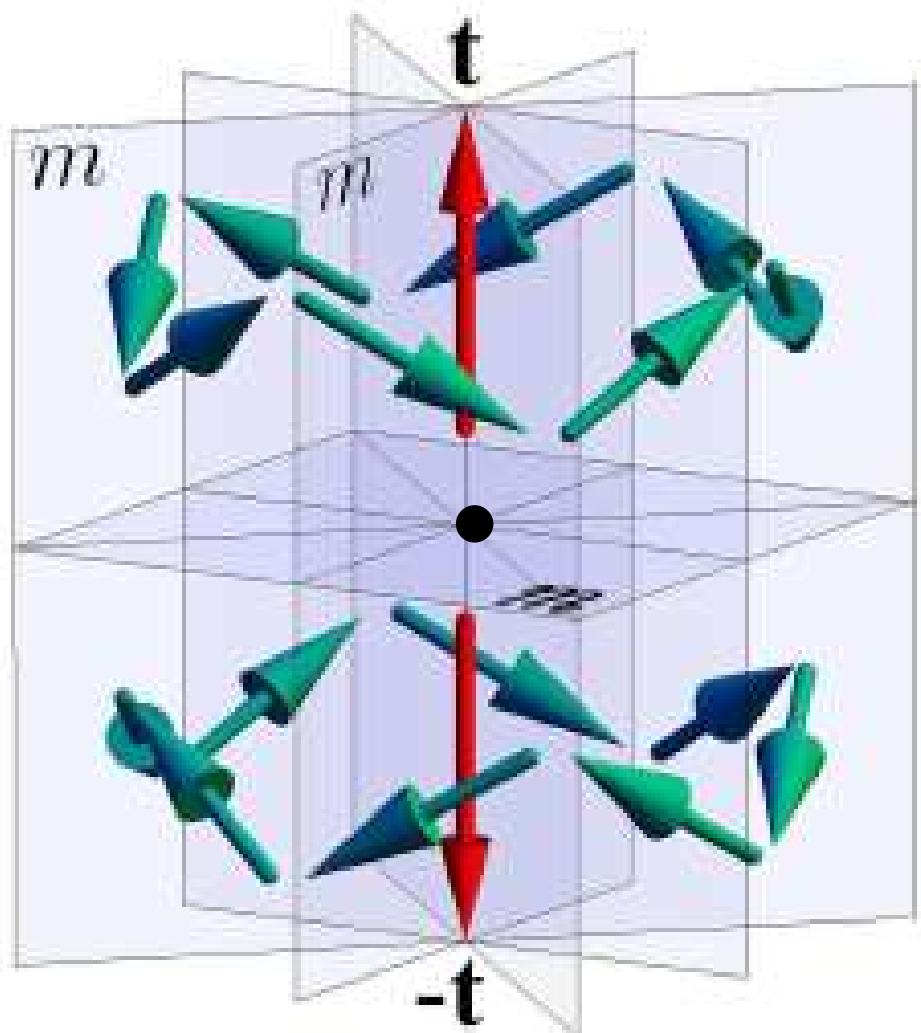


Spatial inversion vs. Time reversal



Magnetic symmetry $4/mmm$: 3d vortex

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

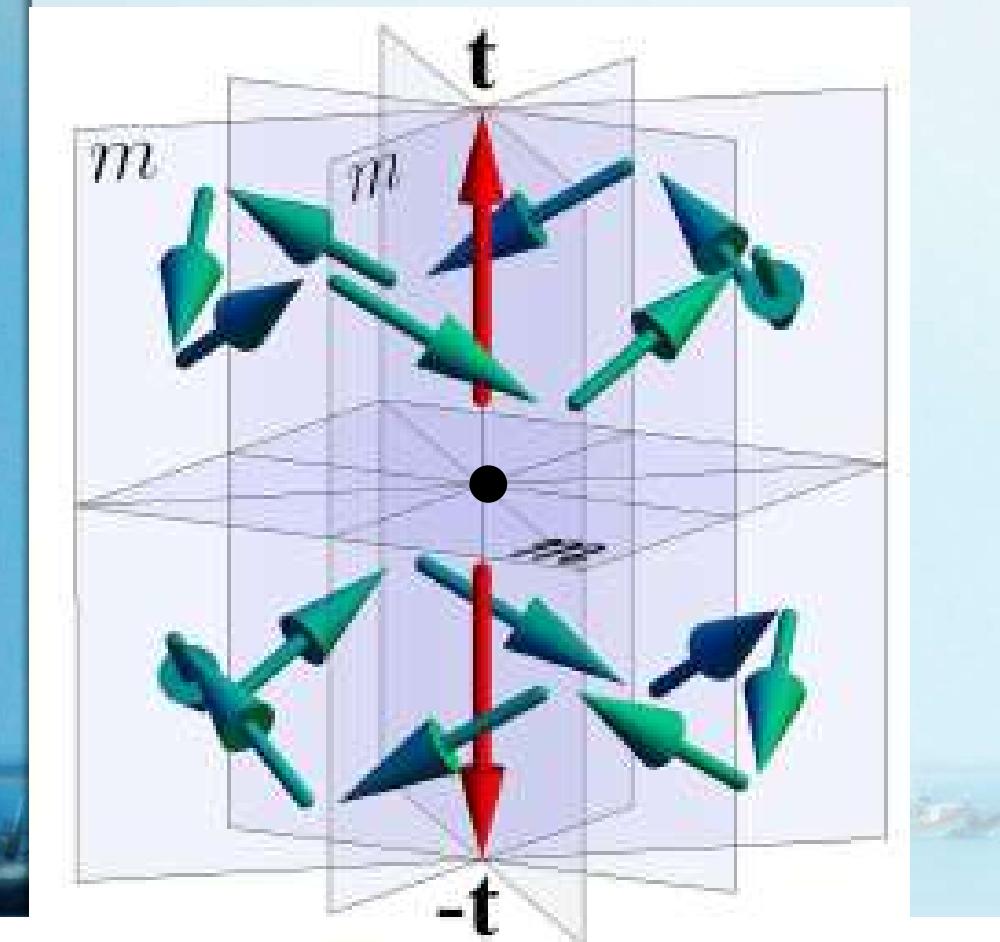


обращение времени
 $t \rightarrow -t$: clockwise →
anticlockwise vortex

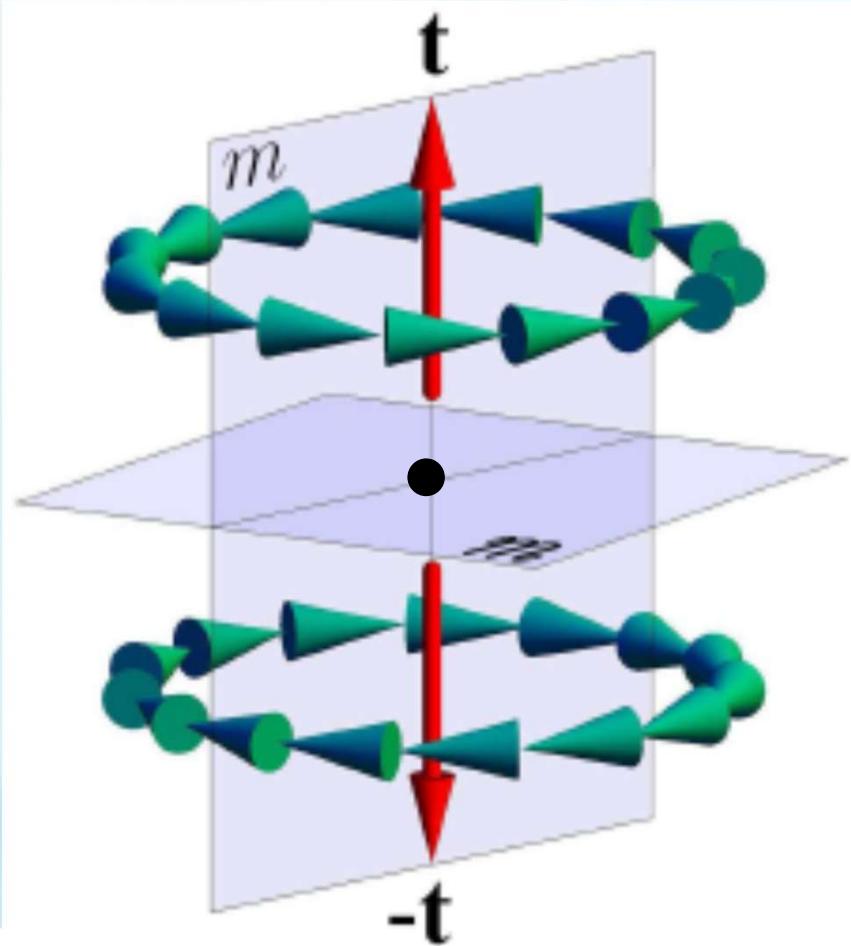
Никакие
пространственные
операции симметрии
не переводят clockwise
в anticlockwise!!!!!!

Magnetic symmetry: from $4/mmm$ to ∞/mm

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

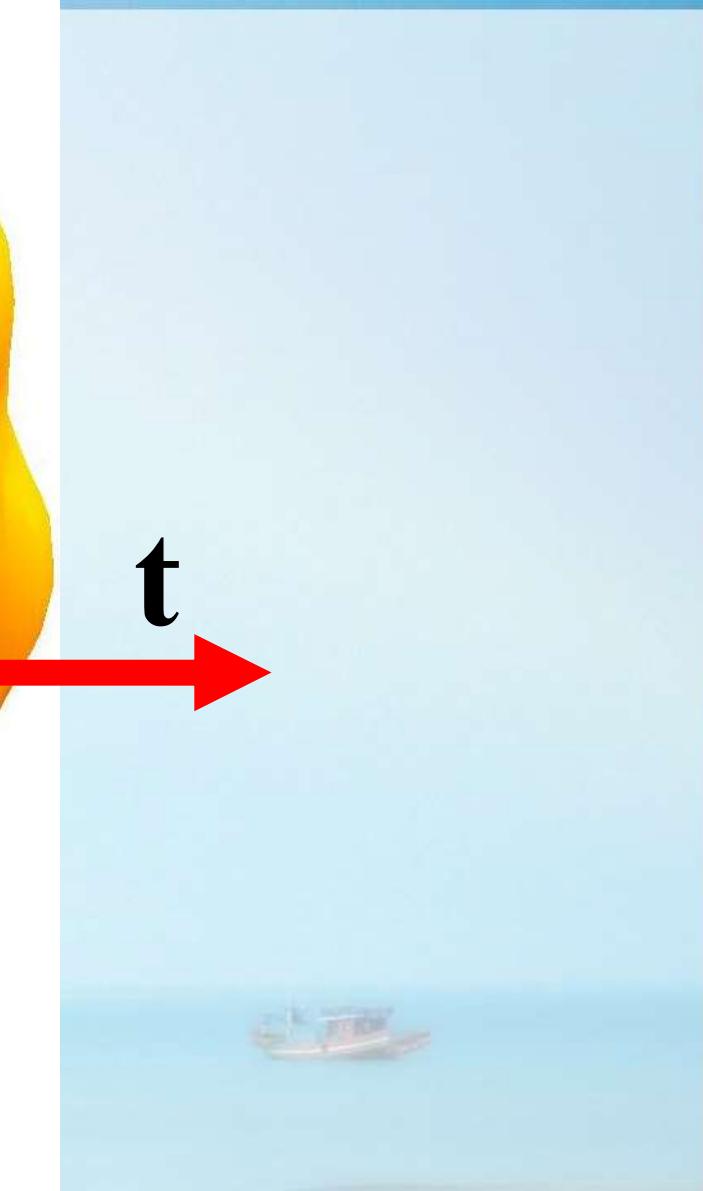
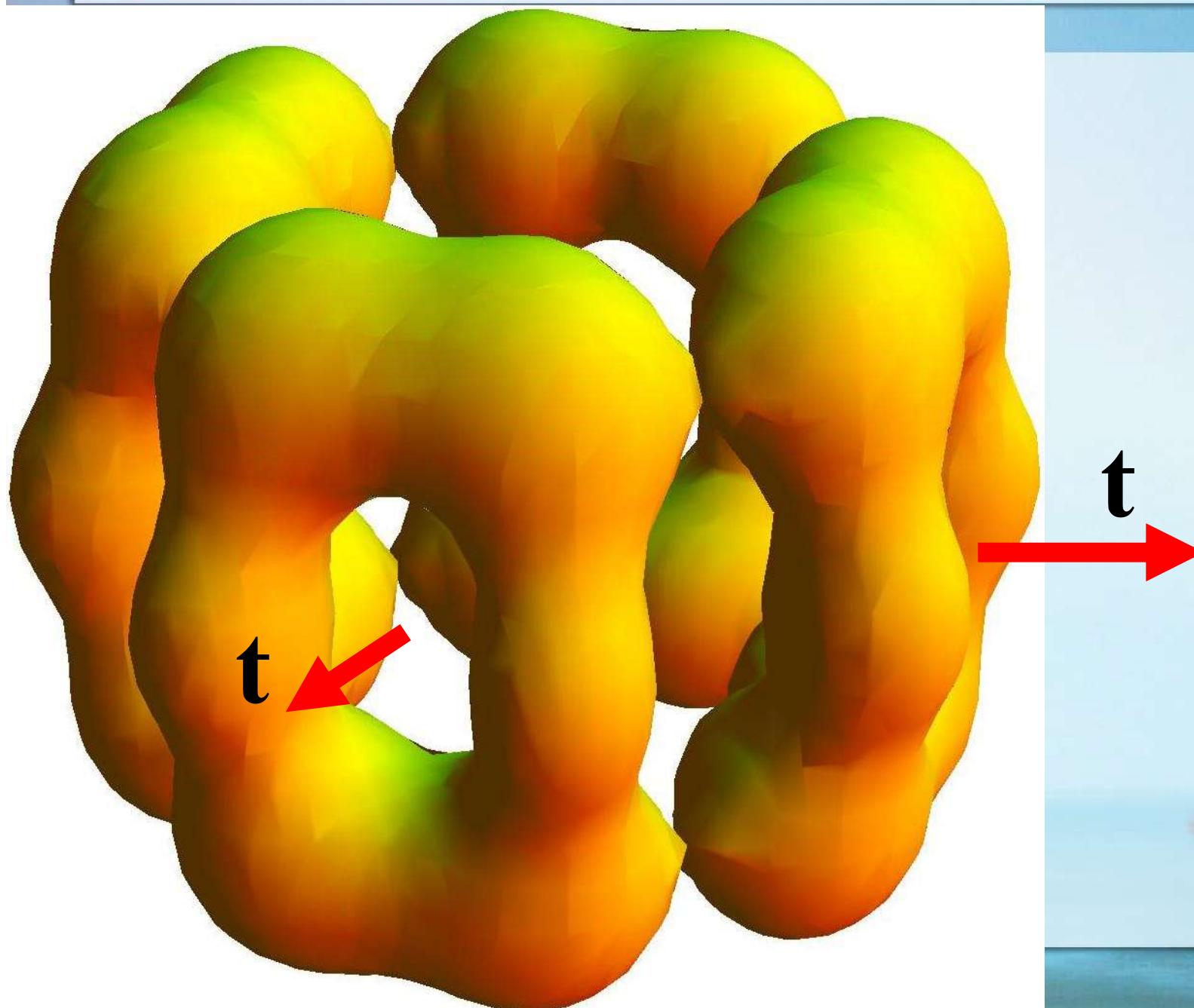


∞/mm symmetry:
nematic-like order



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

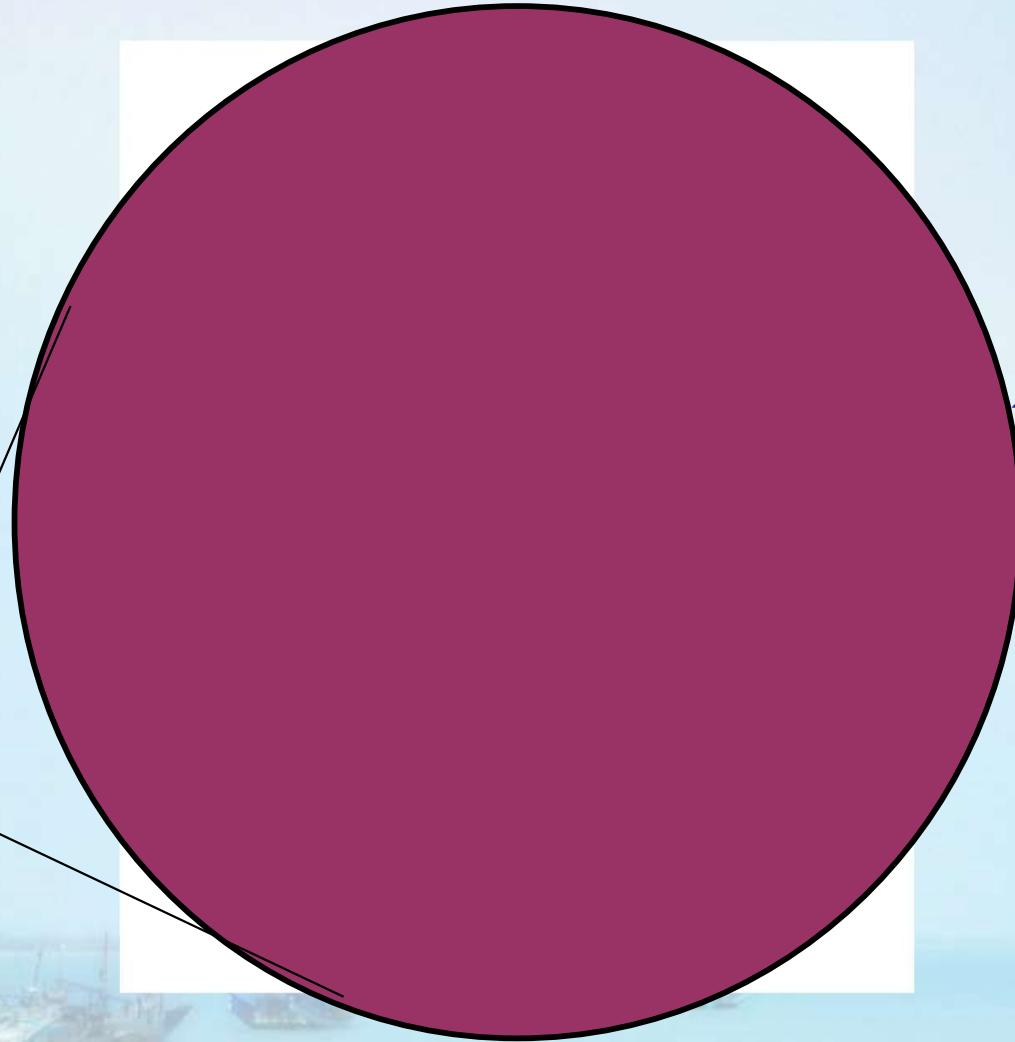
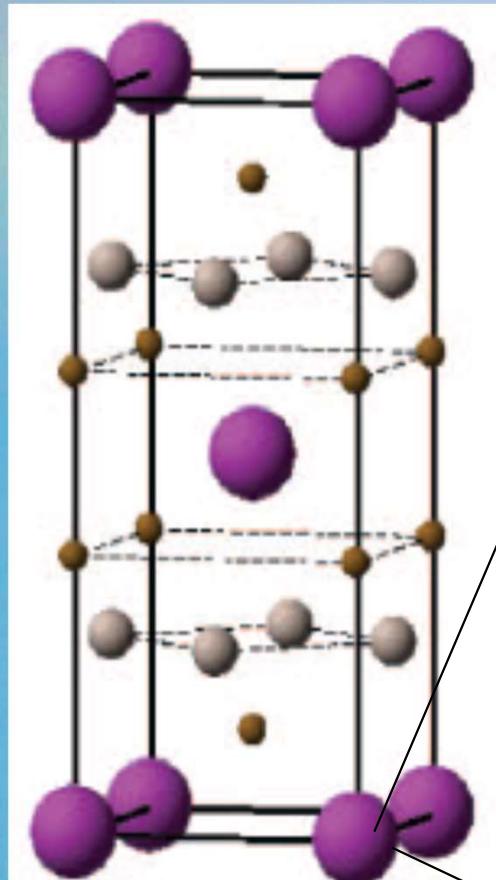
Magnetic symmetry $4/mmm$: another view



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.

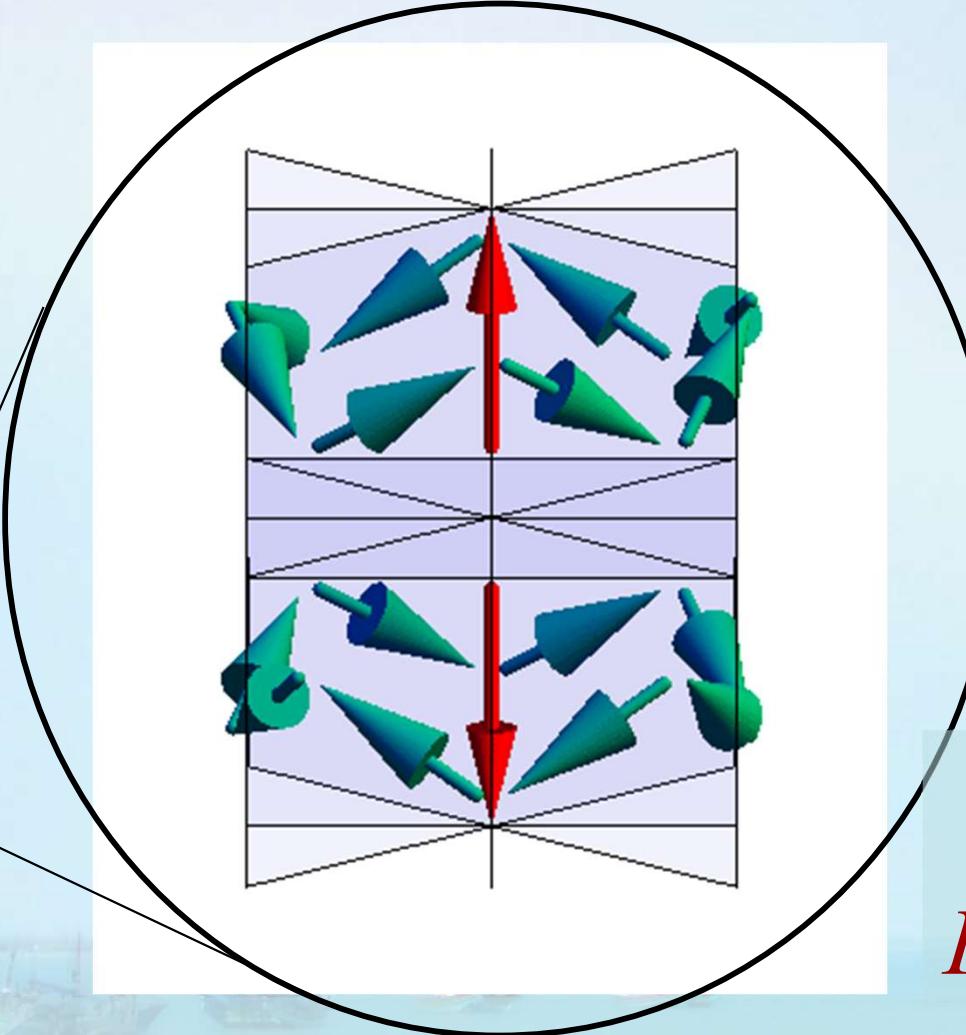
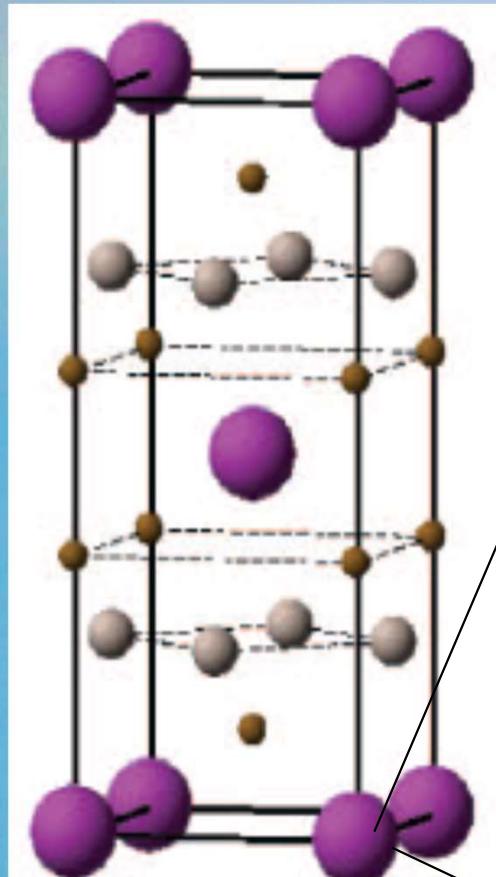
Magnetic symmetry of Uranium in URu₂Si₂



Uranium
atom

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

Magnetic symmetry of Uranium in URu_2Si_2



Uranium
atom

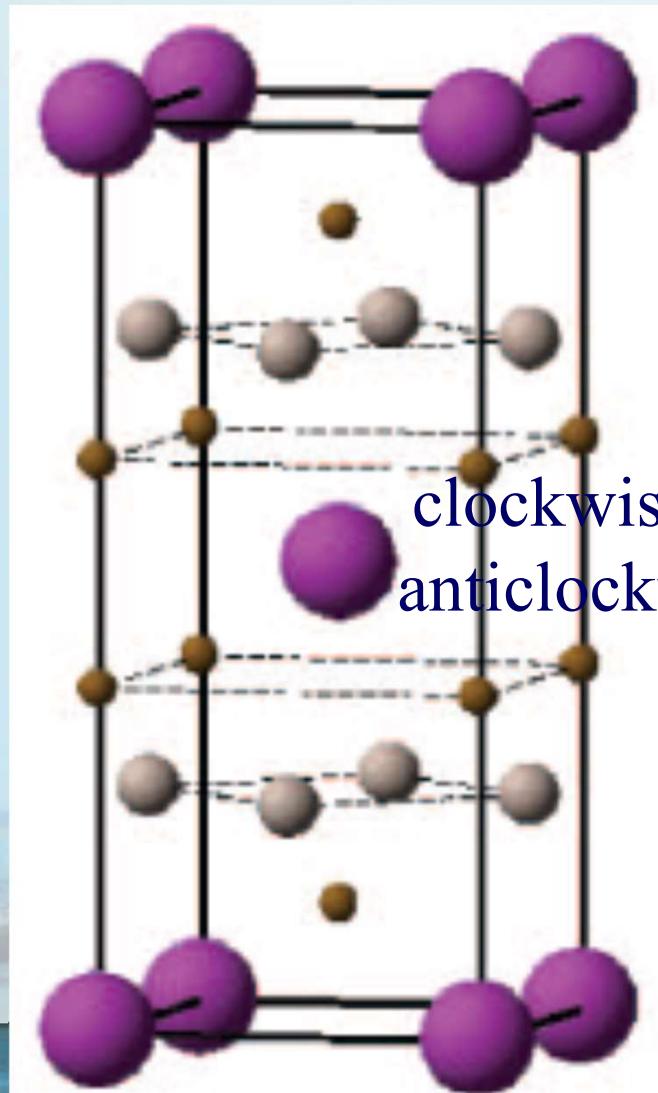
Skymion?
 P -even, t -odd

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

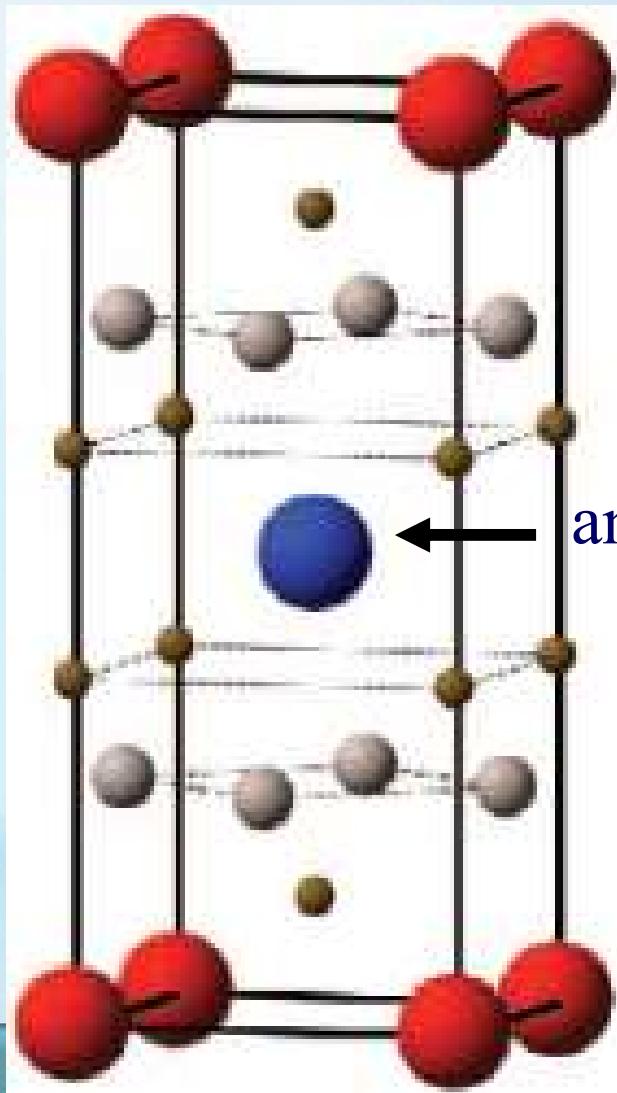
V. E. Dmitrienko, V. A. Chizhikov, Phys. Rev. B 98, 165118 (2018)

Magnetic space groups in URu_2Si_2

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



P_I4/mmm magnetic symmetry:
The antiferro-vortex structure



ab initio calculated magnetization density

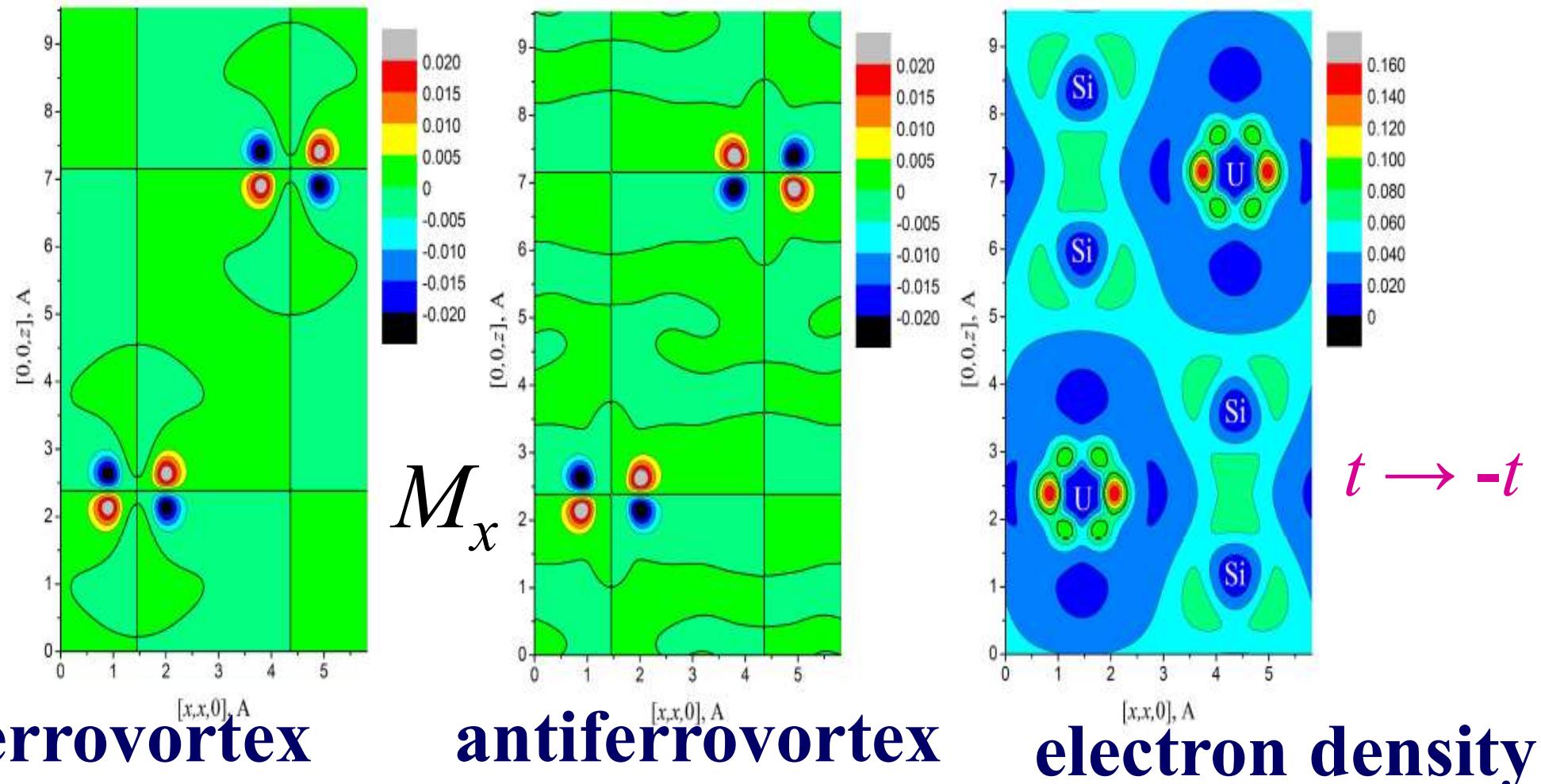
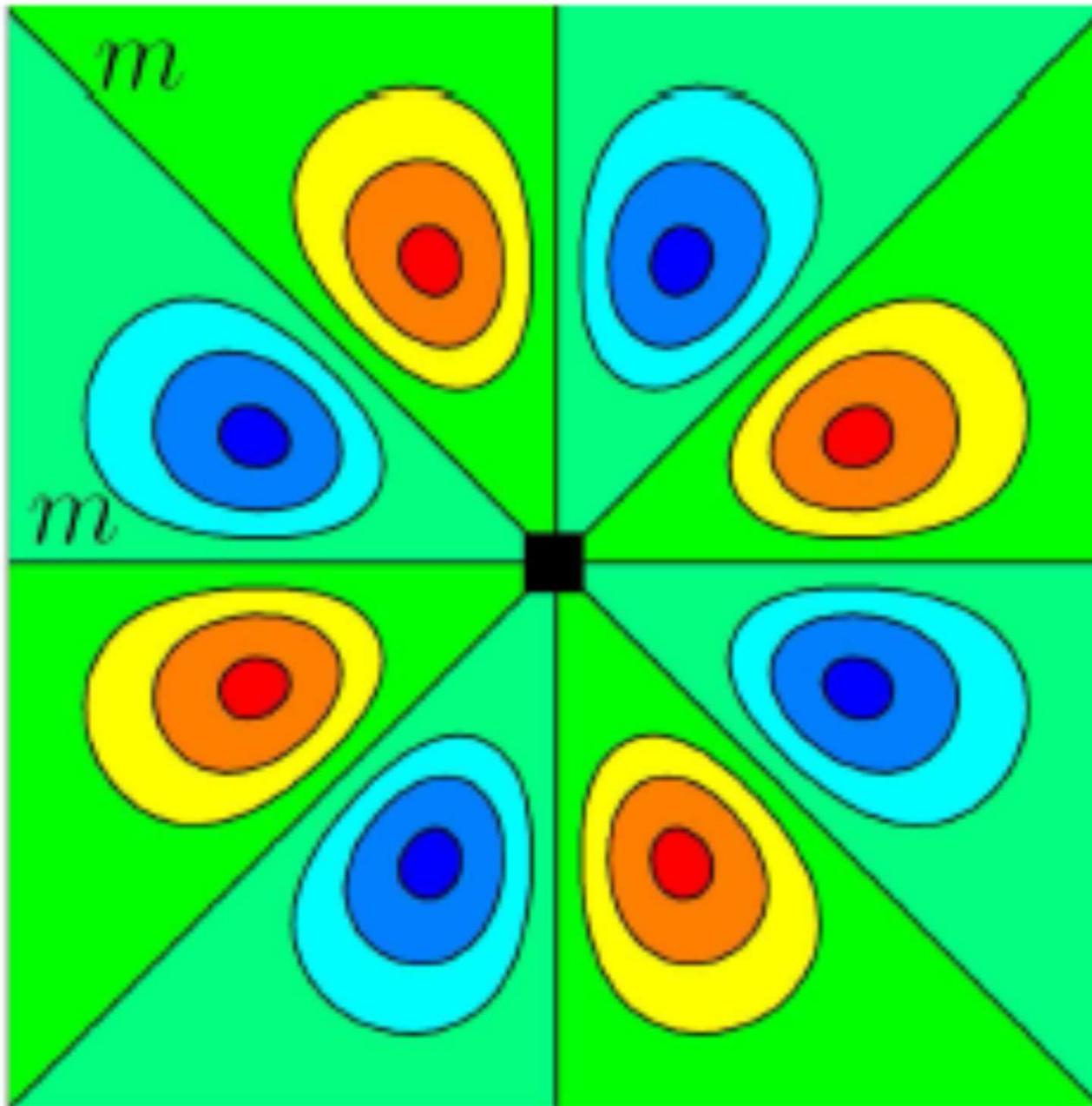


FIG. 2: (Color online) The calculated magnetization distribution $M_x(\mathbf{r})$ within the diagonal mirror plane formed by vectors $[1, 1, 0]$ and $[0, 0, 1]$ in the unit cell of the ferrovortex (a) and antiferrovortex (b) phases; (c) the calculated valence electron density which is almost equal for 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 theirs signs.

Magnetic symmetry 4/mmm in URu_2Si_2

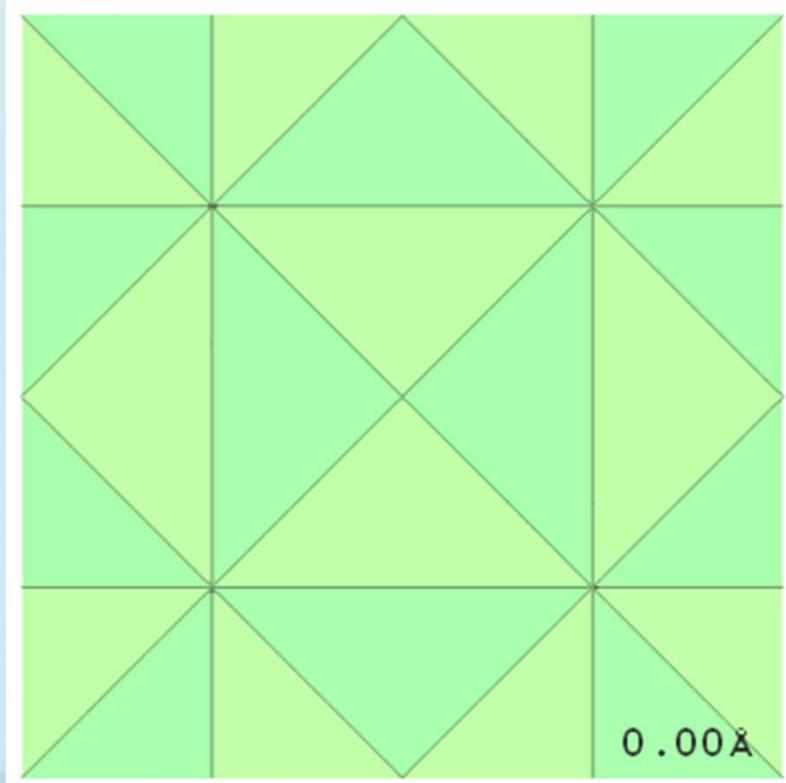


Uranium atom
in URu_2Si_2 ,
 M_z -component
in the horizontal
mirror plane;
 $M_x = M_y \equiv 0$



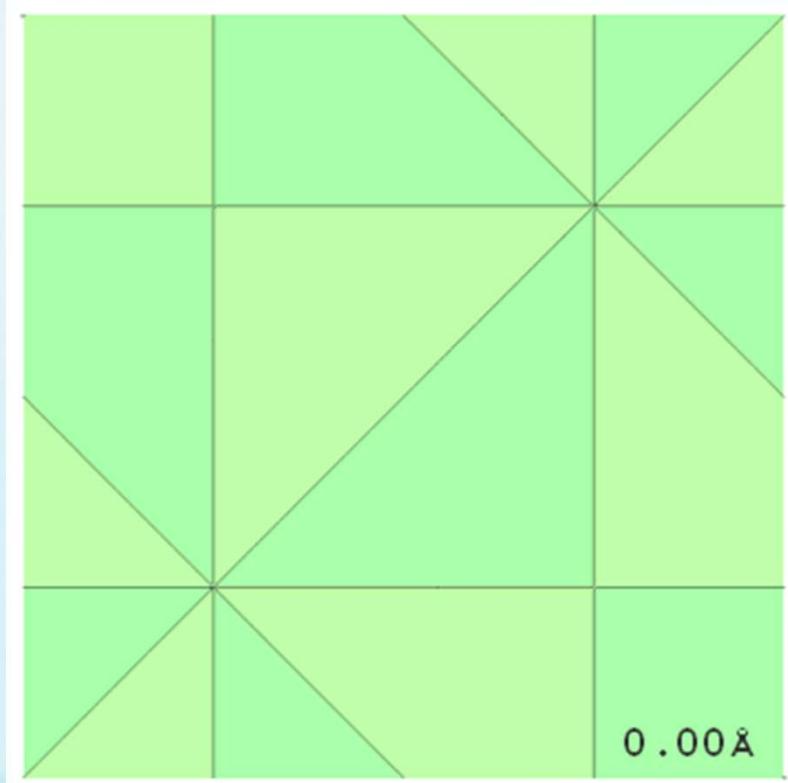
M_z in ferro- and antiferro-vortex phases

ferro-vortex



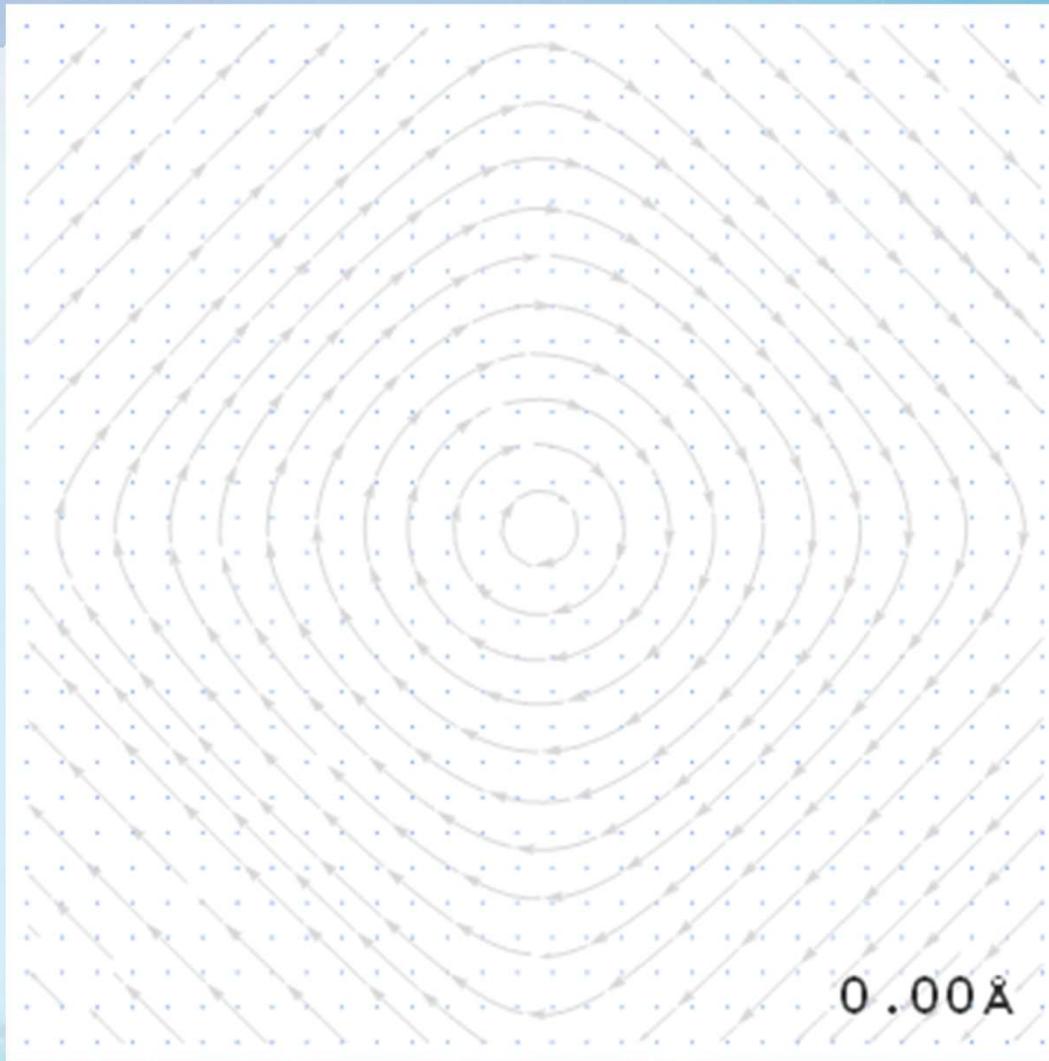
$\Delta E_{fv} = -0.0318 \text{ eV}$
 $|\mathbf{M}| = 0.93 \mu_B$

antiferro-vortex



$\Delta E_{av} = -0.0364 \text{ eV}$
 $|\mathbf{M}| = 0.96 \mu_B$

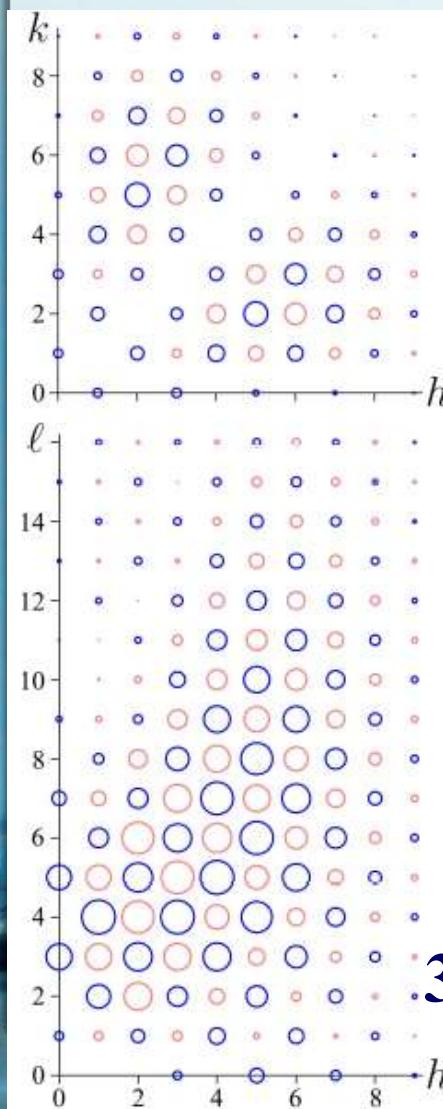
M_x & M_y components of magnetization



only one Uranium atom is shown

Neutron diffraction in URu₂Si₂

*I*4/*mmm* magnetic symmetry:
The **ferro-vortex** structure



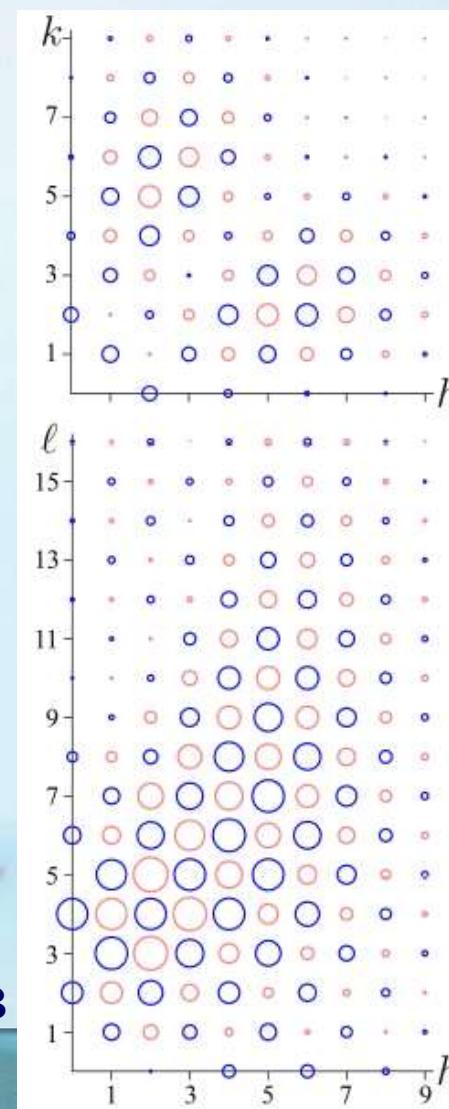
magnetic reflections
coincide with
nuclear reflections,
 $h+k+l = 2n$

Careful monitoring
of the reflection
intensities across
the phase transition

525: 0.25 μ_B

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

*P**I*4/*mmm* magnetic symmetry:
The **antiferro-vortex** structure



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

Нейтронная дифракция в URu_2Si_2

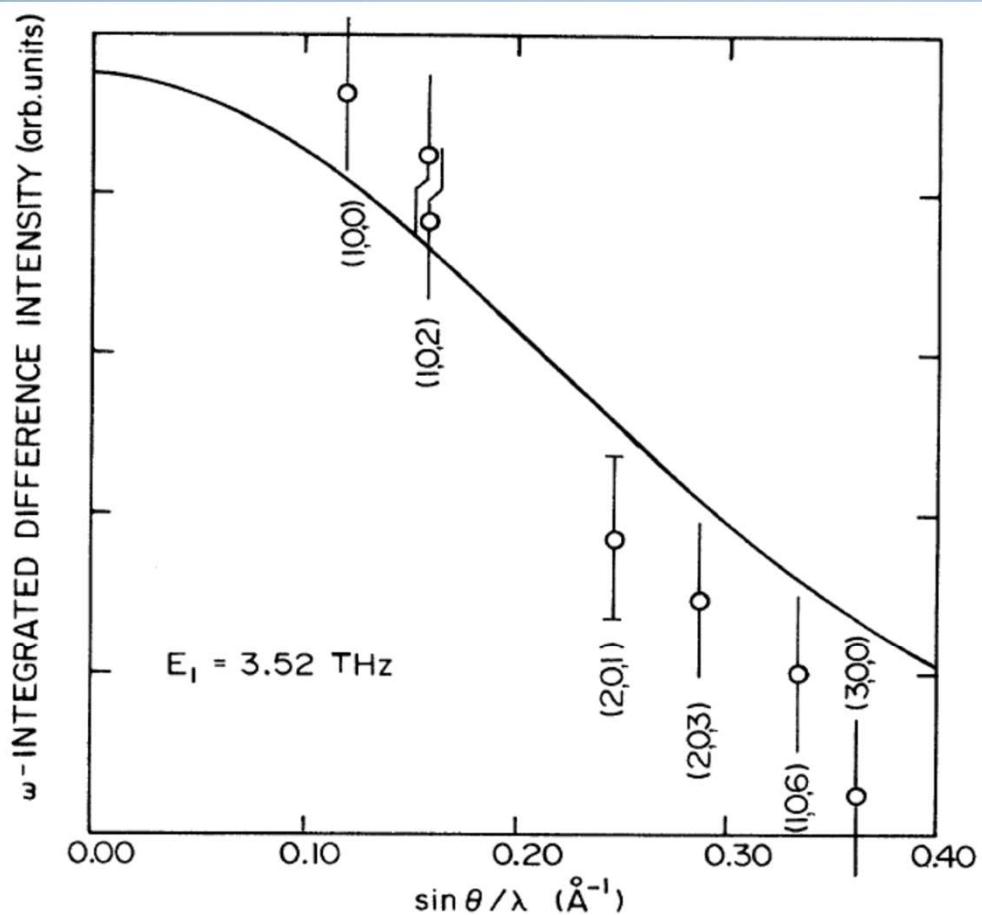
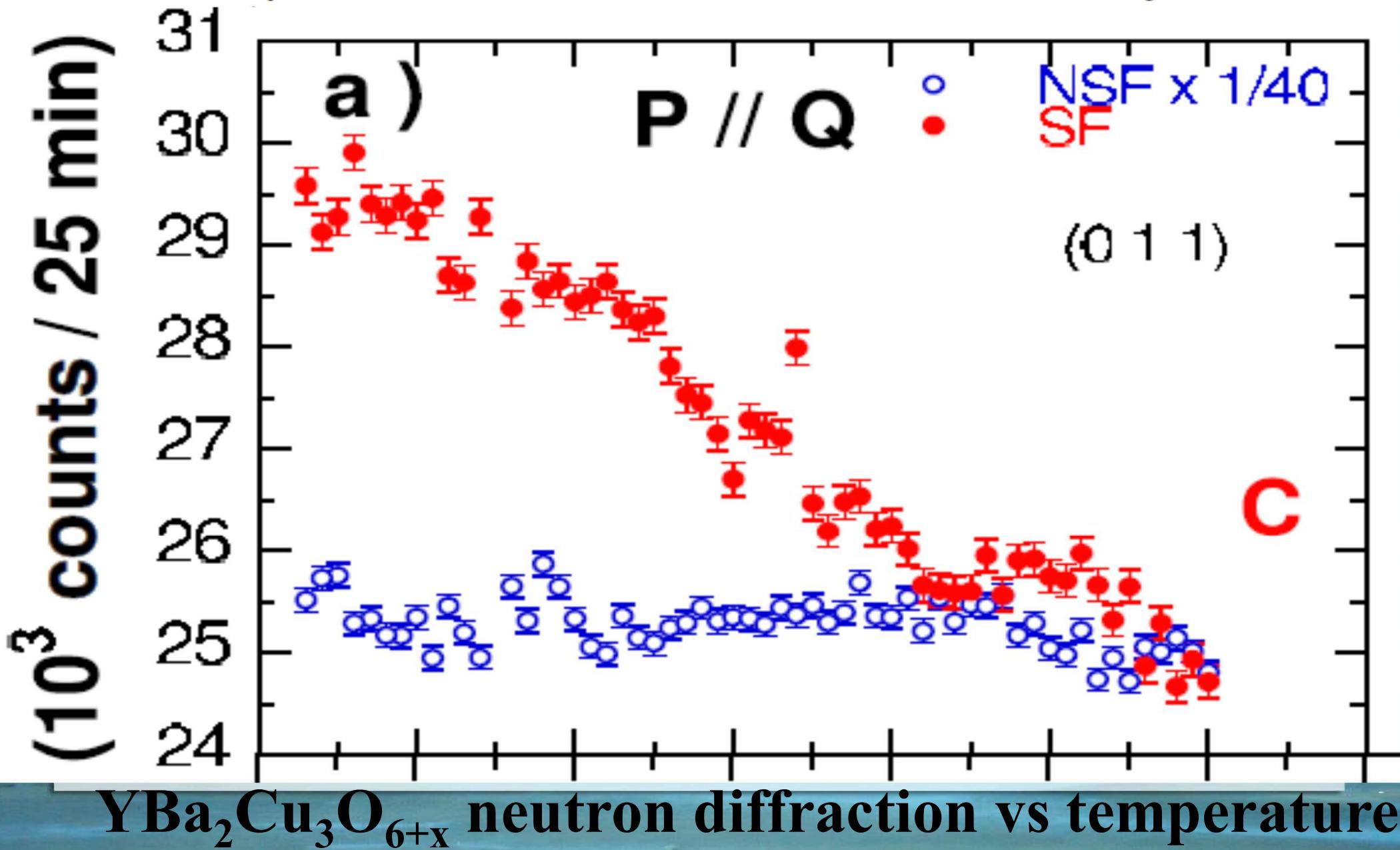
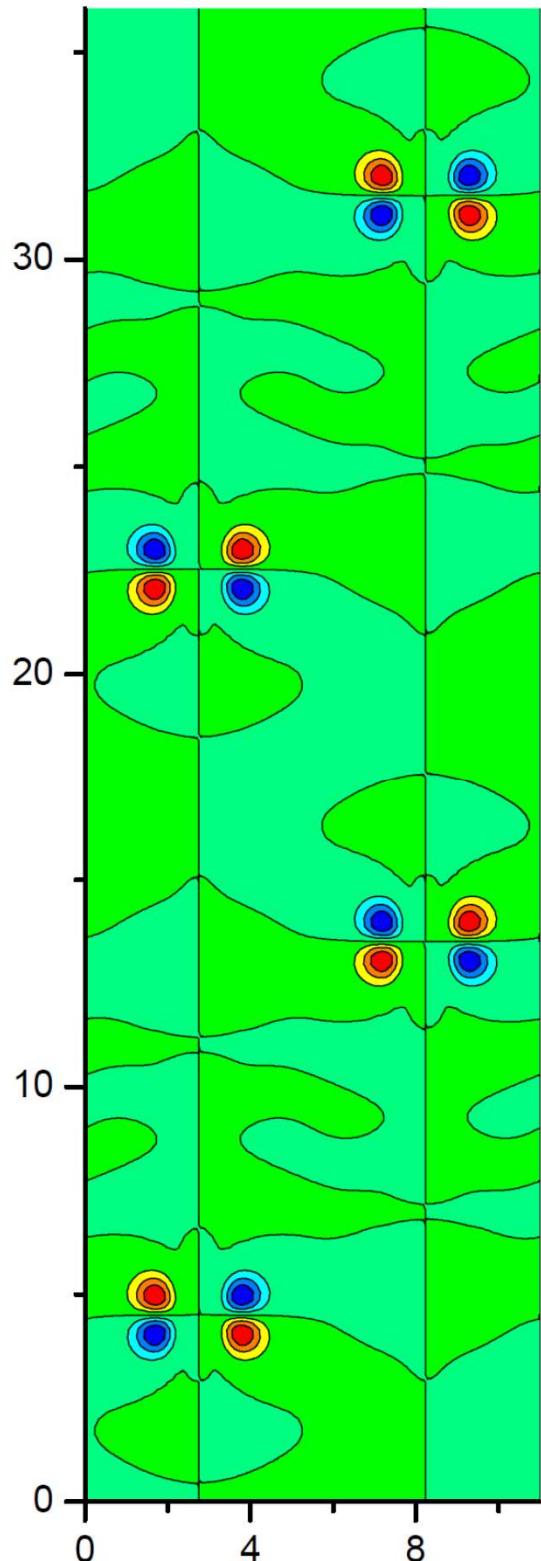


FIG. 3. Integrated difference of elastic scattering between $T=5$ and 30 K at forbidden nuclear reflection ($h0l$), $h+l=2n+1$, $h=0$. The difference intensity has been divided by a polarization factor as discussed in the text. Half the scattering angle is denoted by θ , and λ is the neutron wavelength. The solid line is a smooth interpolation of neutron-scattering data (Ref. 18) measuring the form factor of UO_2 .

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

Magnetic Order in the Pseudogap Phase of High- T_C SuperconductorsB. Fauqué,¹ Y. Sidis,¹ V. Hinkov,² S. Pailhès,^{1,3} C. T. Lin,² X. Chaud,⁴ and P. Bourges^{1,*}

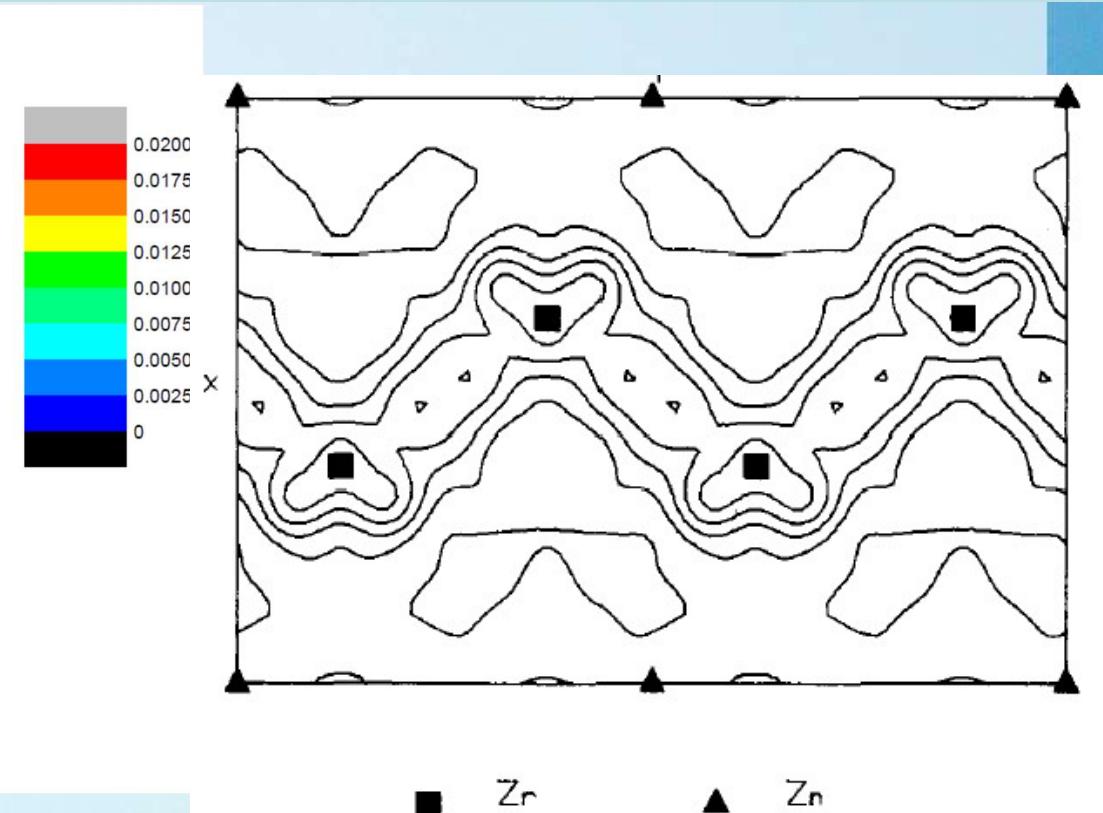
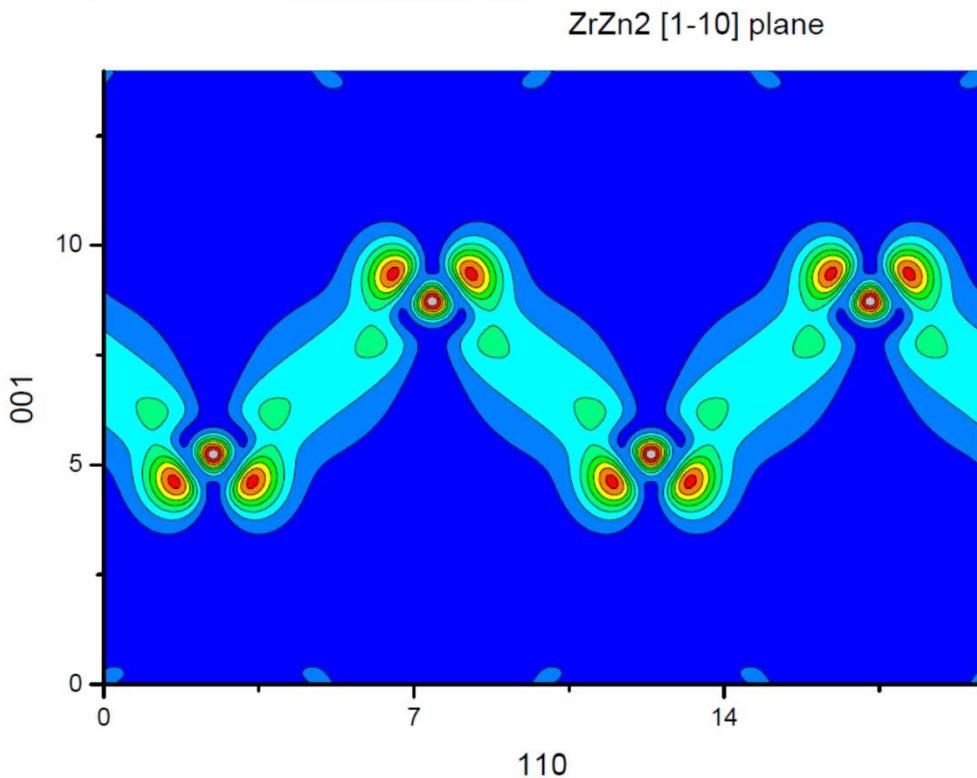


URu₂Si₂ - double unit cell, $c \times 2$

Even more hidden order:
the *acca* superstructure.

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

ZrZn₂ - *ab initio* calculations vs. experiment



Can we rely on
Quantum Espresso?

Fig. 2. A section of the magnetisation distribution in ZrZn₂ at 5 K perpendicular to [1-10] 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.

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

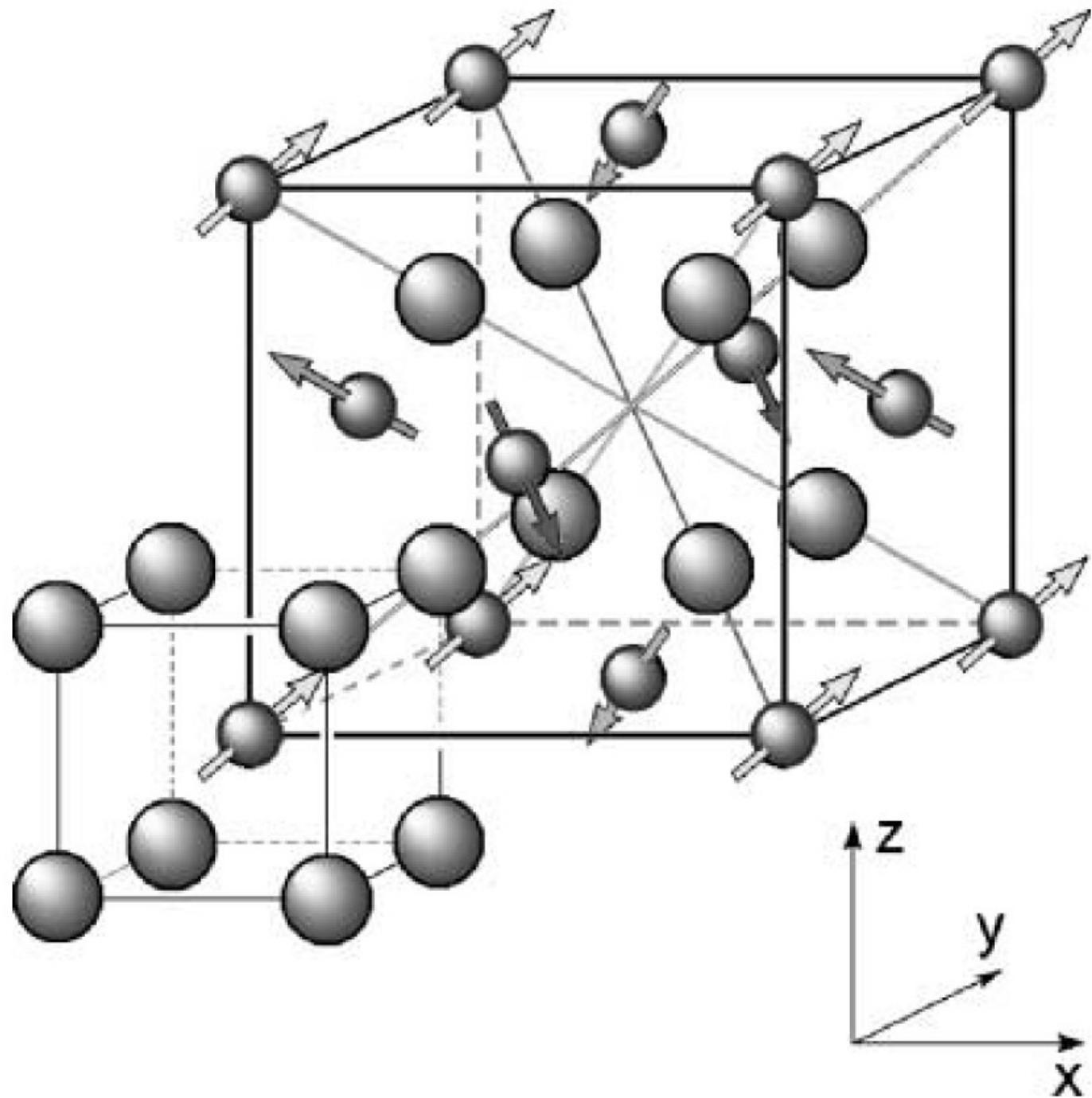
Результаты по URu₂Si₂

- Высокая магнитная симметрия кристалла URu₂Si₂ 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 UO_2 и USb_2



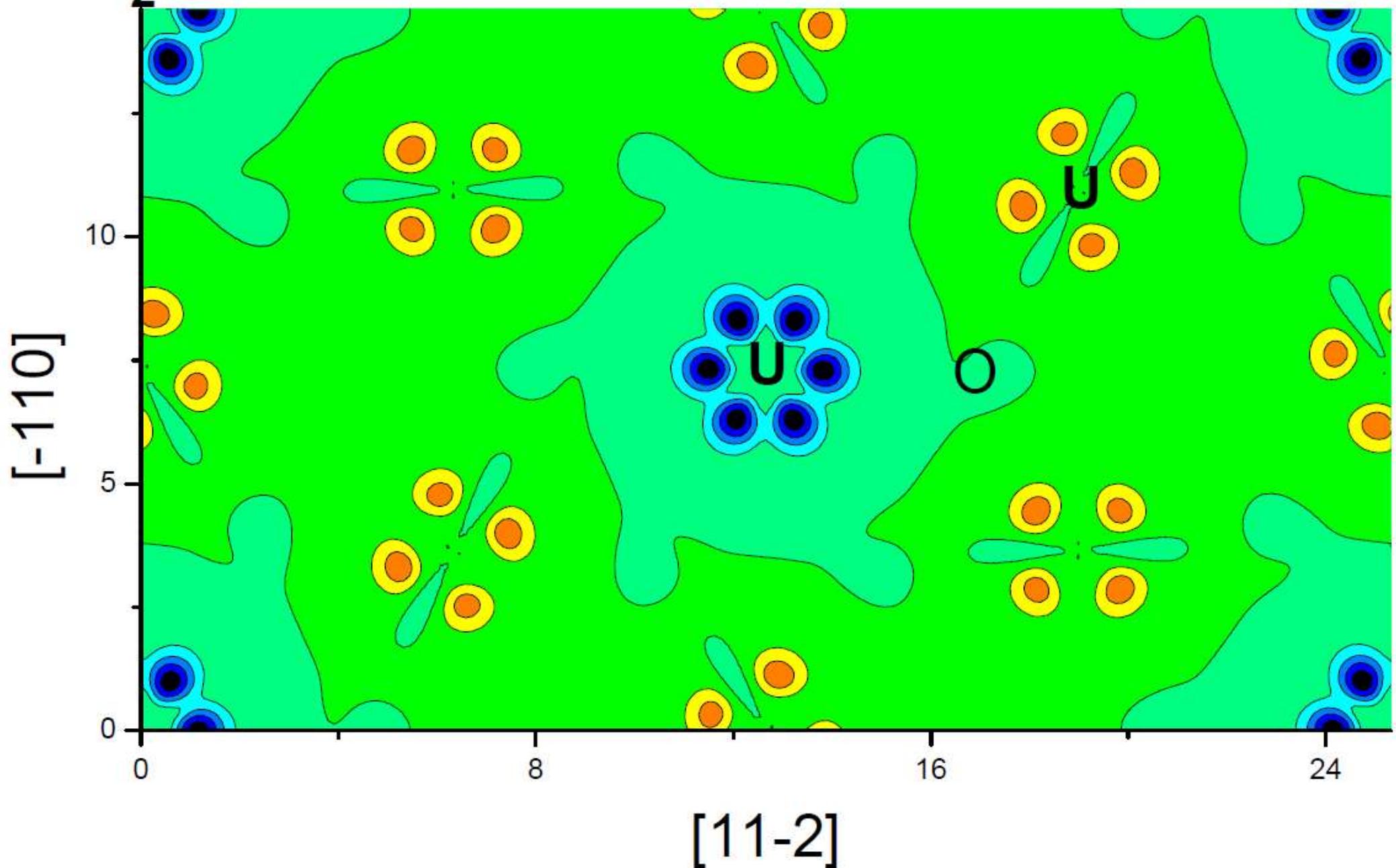


- UO_2
- 4 units per cubic cell
- Space group Pa3
- Antiferro
- $T_N = 30.8 \text{ K}$
- $\mathbf{M} = 1.74 \mu_B$
- $\mathbf{M}_{\text{QE}} = 1.6 \mu_B$

Fig. 2. The 3-k magnetic ordering in UO_2 below $T_N = 30.8 \text{ K}$. The magnetic moments of U^{4+} are directed along one of the space diagonals $\langle 111 \rangle$ of the cubic unit cell, as described by equation (1).

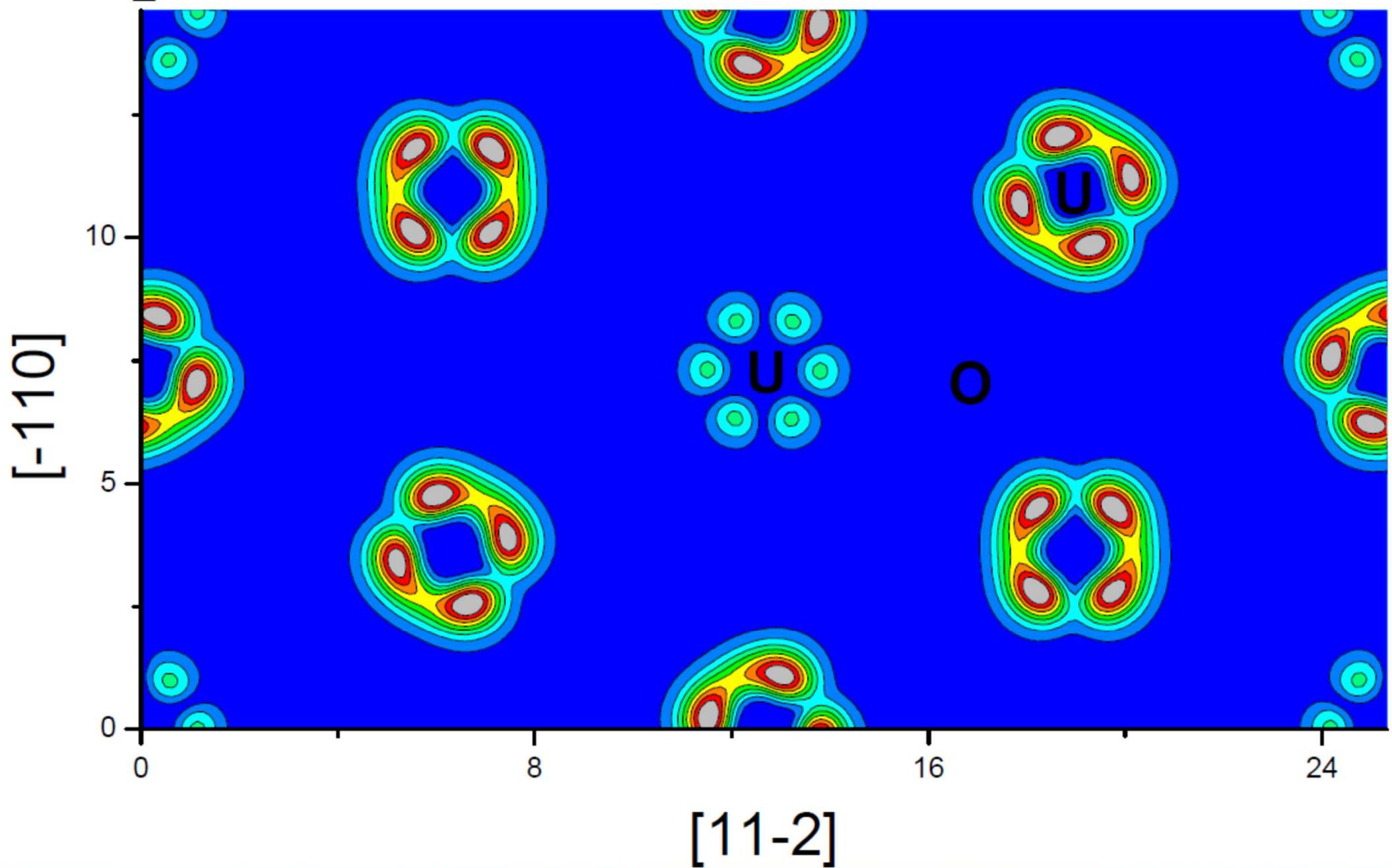
UO₂

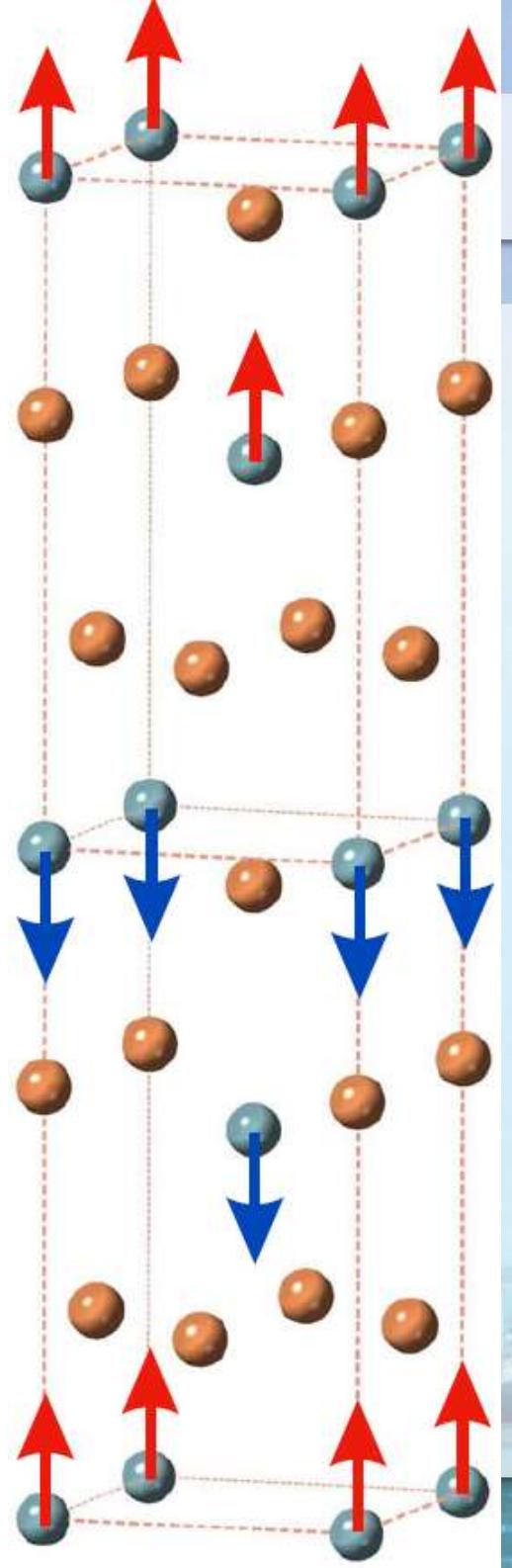
(Mx,My,Mz)||(111)



UO₂

|(M_x,M_y,M_z)perp(111)|

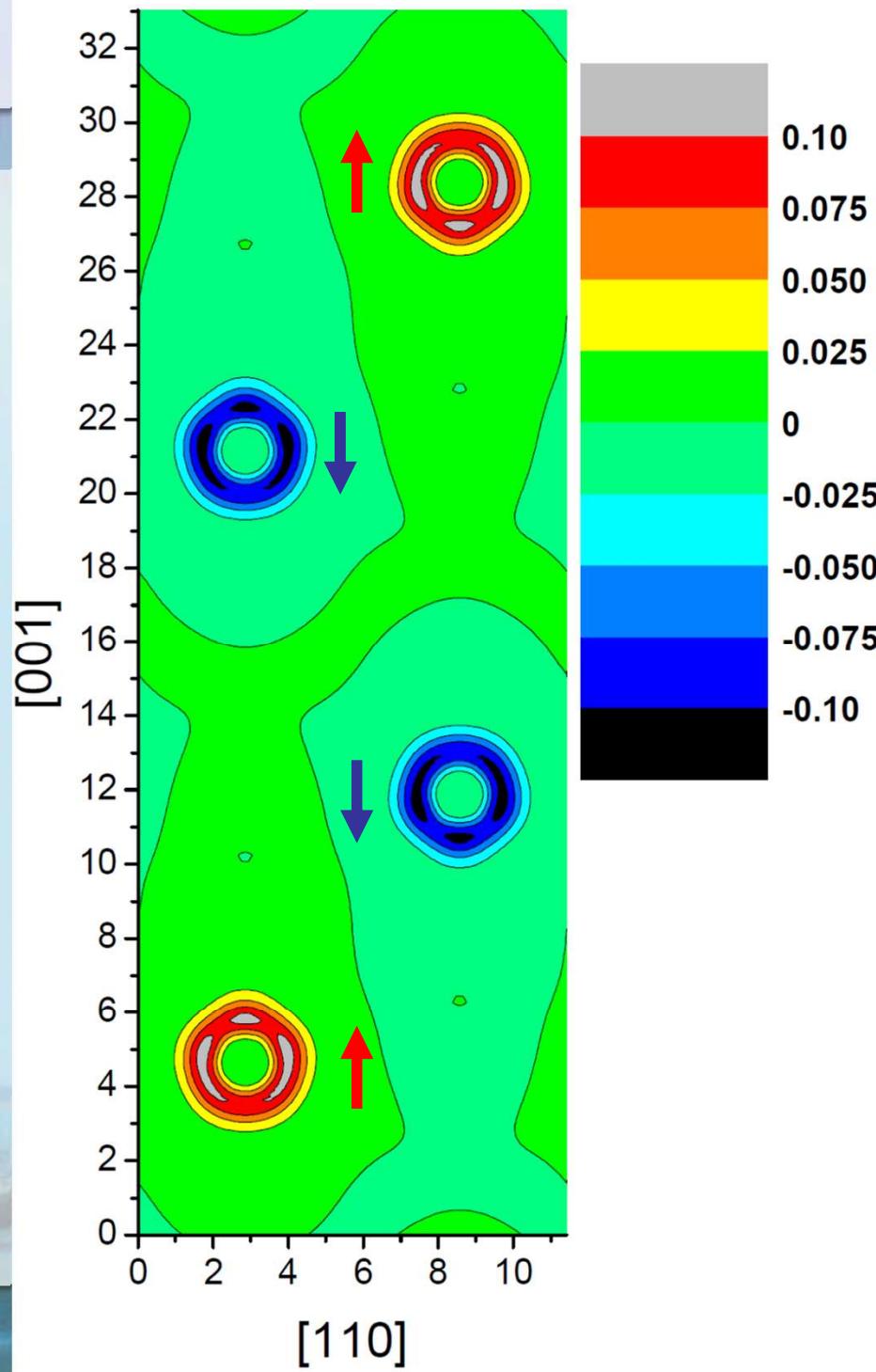




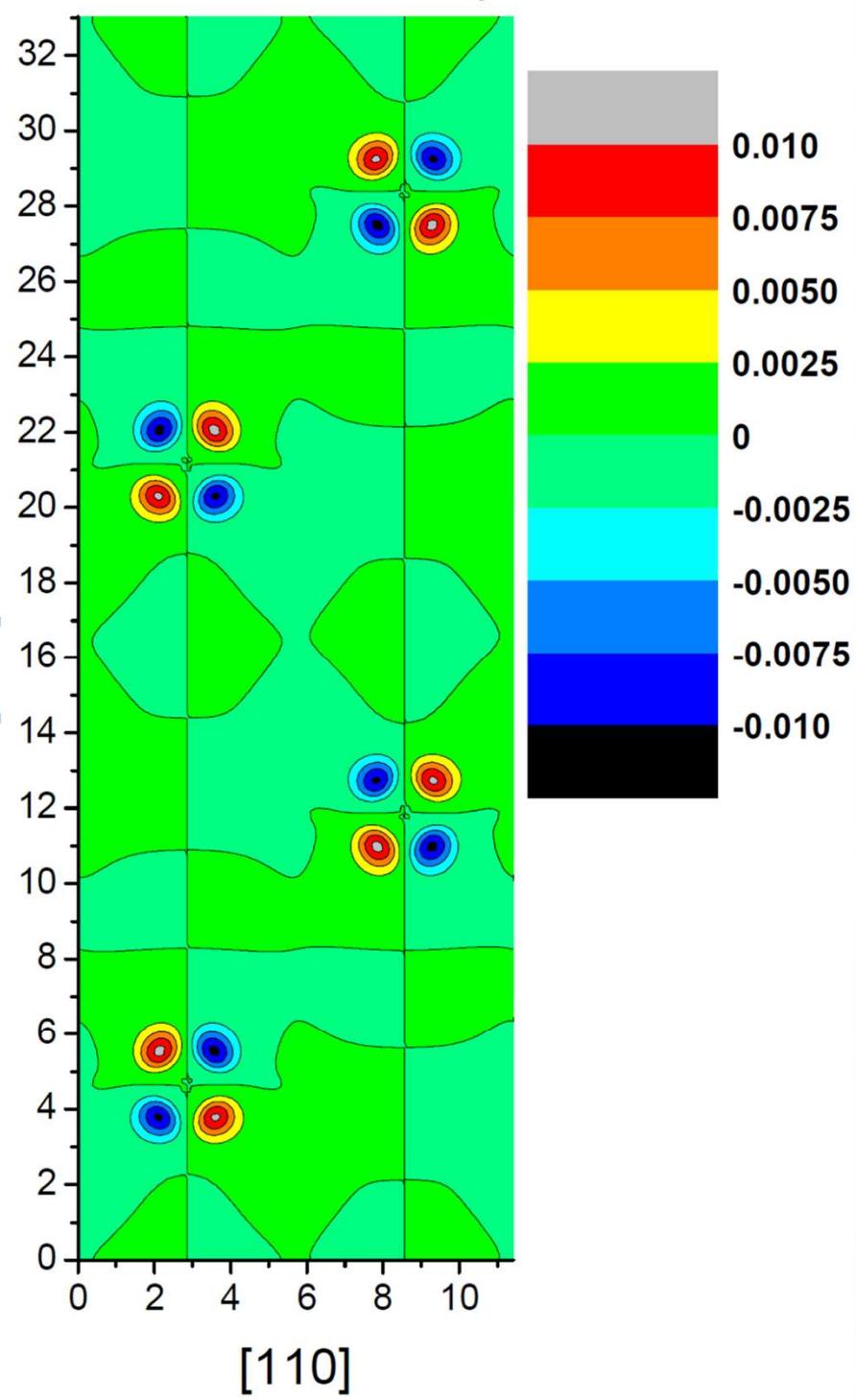
J. LECIEJEWICZ, R. TROC, A. MURASIK, A. ZYGMUNT,
phys. stat. sol. 22, 517 (1967)

- USb_2
- 4 units per tetragonal cell
- Space group P4/nmm
- Antiferro ||c
- $T_N = 203 \text{ K}$
- $M = 1.88 \mu_B$
- $M_{QE} = 2.25 \mu_B$

USb_2 : M_z -component

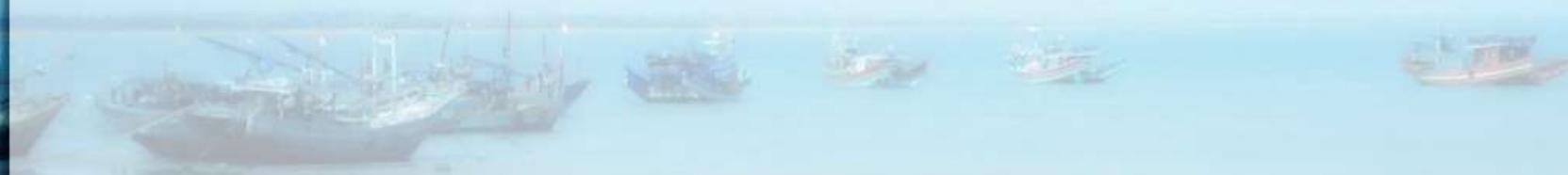


USb_2 : $M_x = M_y$



Результаты по UO_2 и USb_2

- В кристаллах UO_2 и 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

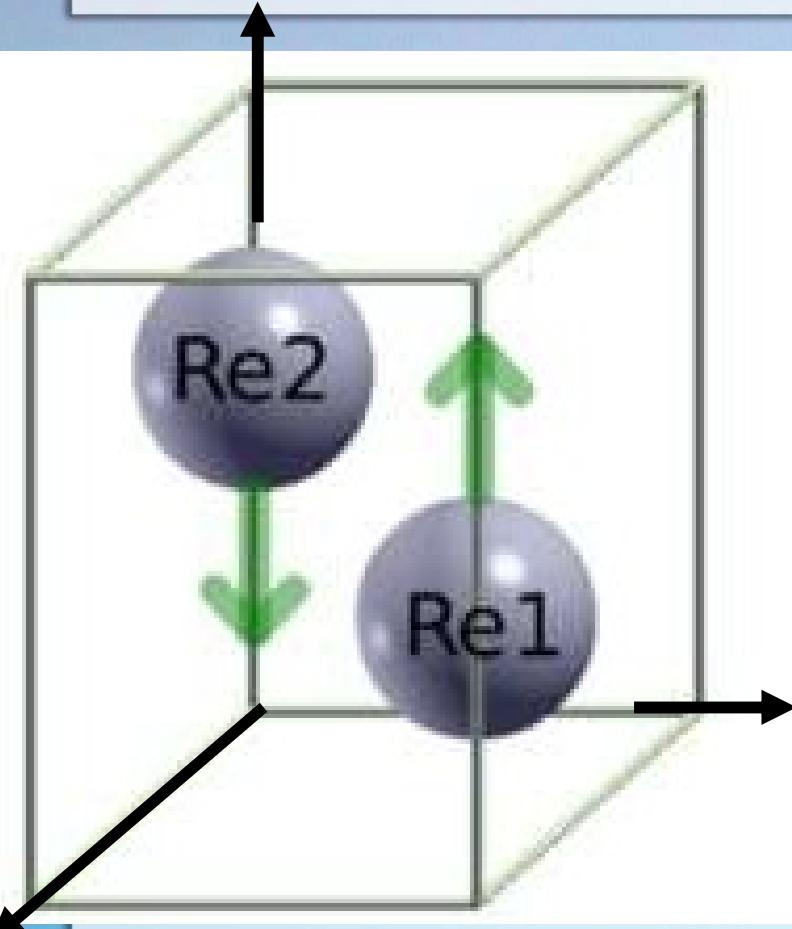
PHYSICAL REVIEW LETTERS 127, 237002 (2021)

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

B. M. Huddart^{1,*}, I. J. Onuorah^{2,†}, M. M. Isah², P. Bonfà,² S. J. Blundell,³
S. J. Clark¹, R. De Renzi² and T. Lancaster¹

Эксперименты по полярному эффекту Керра и по μ SR

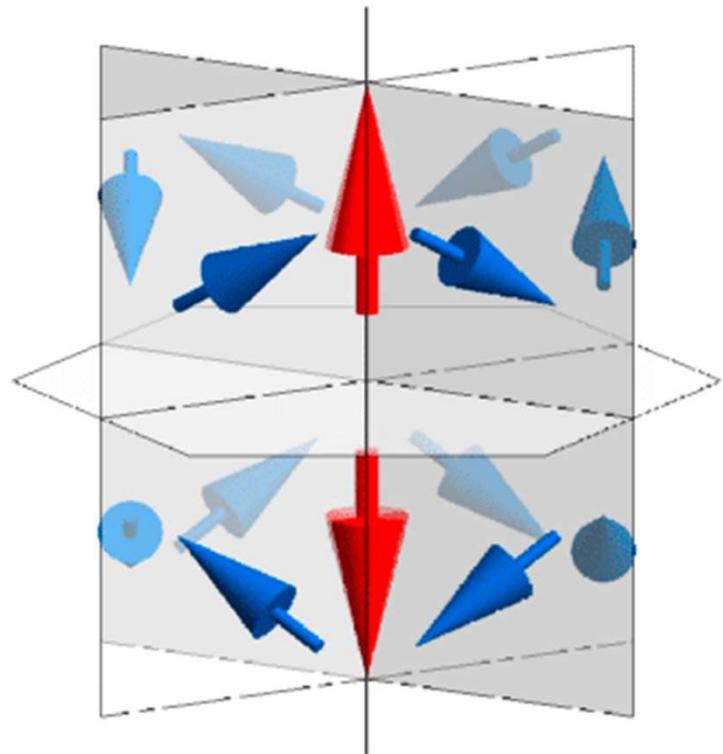
Рений: гексагональная плотноупакованная структура



Элементарная ячейка:
зелёные стрелочки –
магнитные моменты
атомов для наивной
антиферромагнитной
структуре

Кристаллическая
пространственная
группа $P6_3/mmc$,
в ячейке два атома
с симметрией $6\bar{m}2$,
связанные осью 2_1

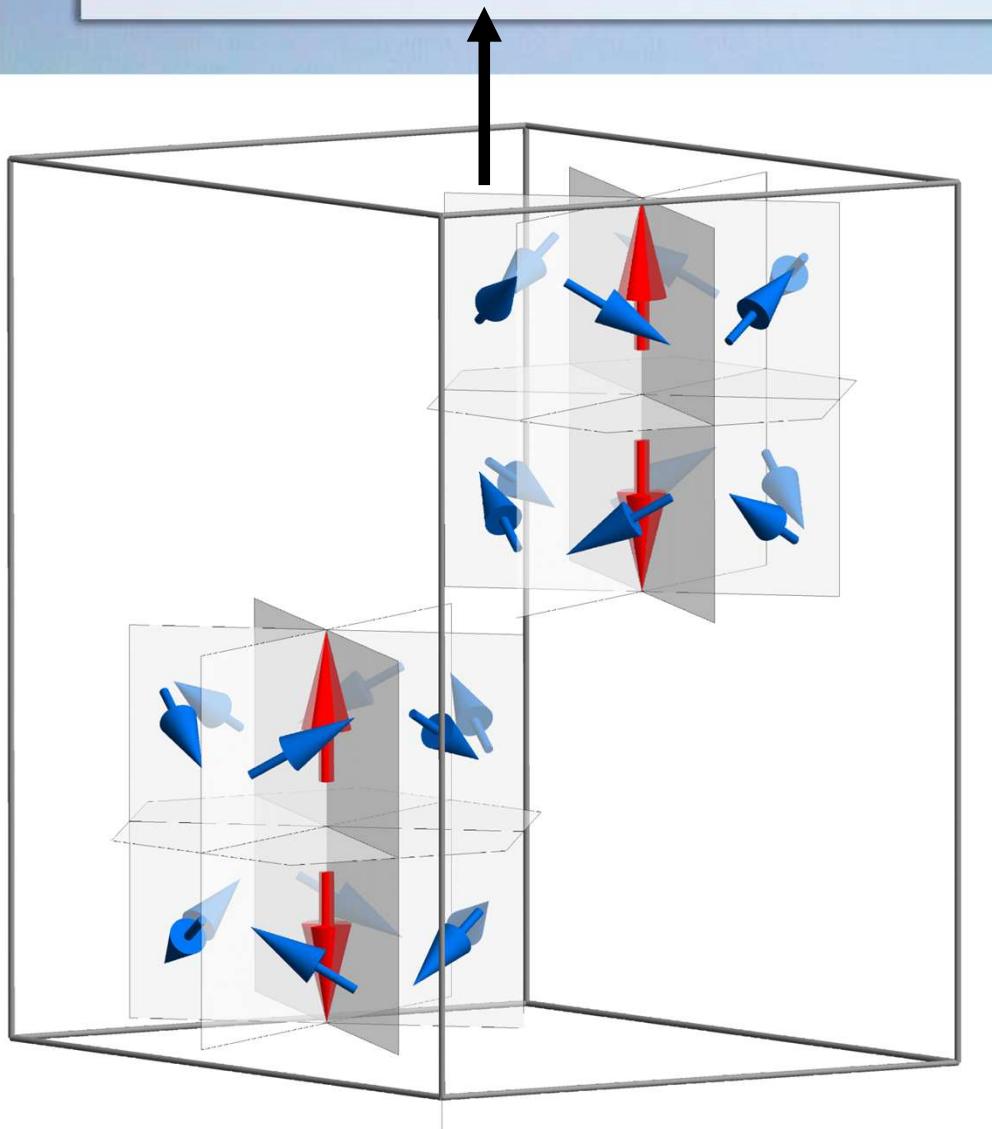
Возможное скрытое мультипольное магнитное упорядочение



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

Каждый атом
имеет магнитную
симметрию $6^- m^2$,
которая даёт
антитороидную
конфигурацию
локальных
моментов, $M_{tot} = 0$

Мультипольное магнитное упорядочение в ячейке



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

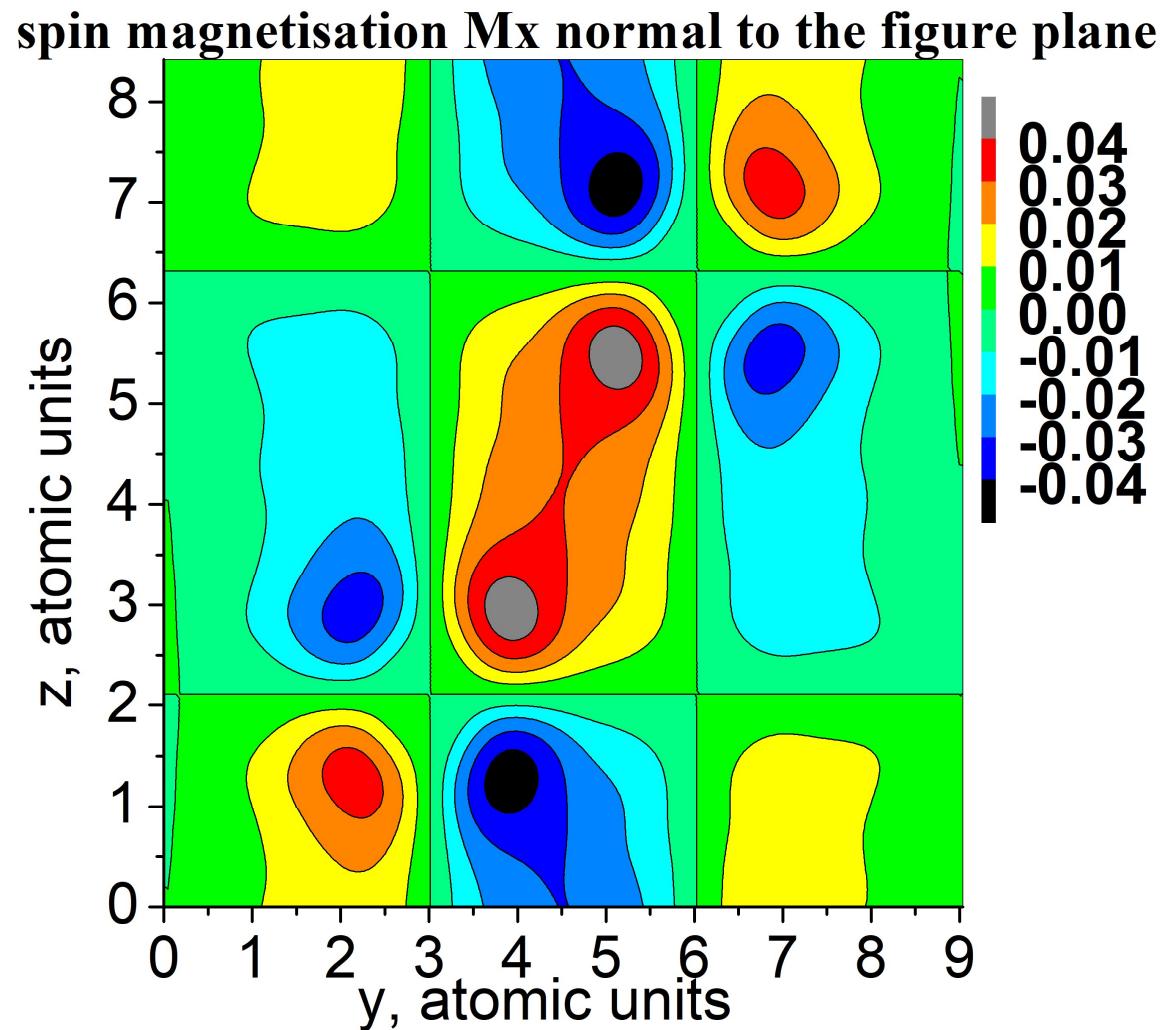
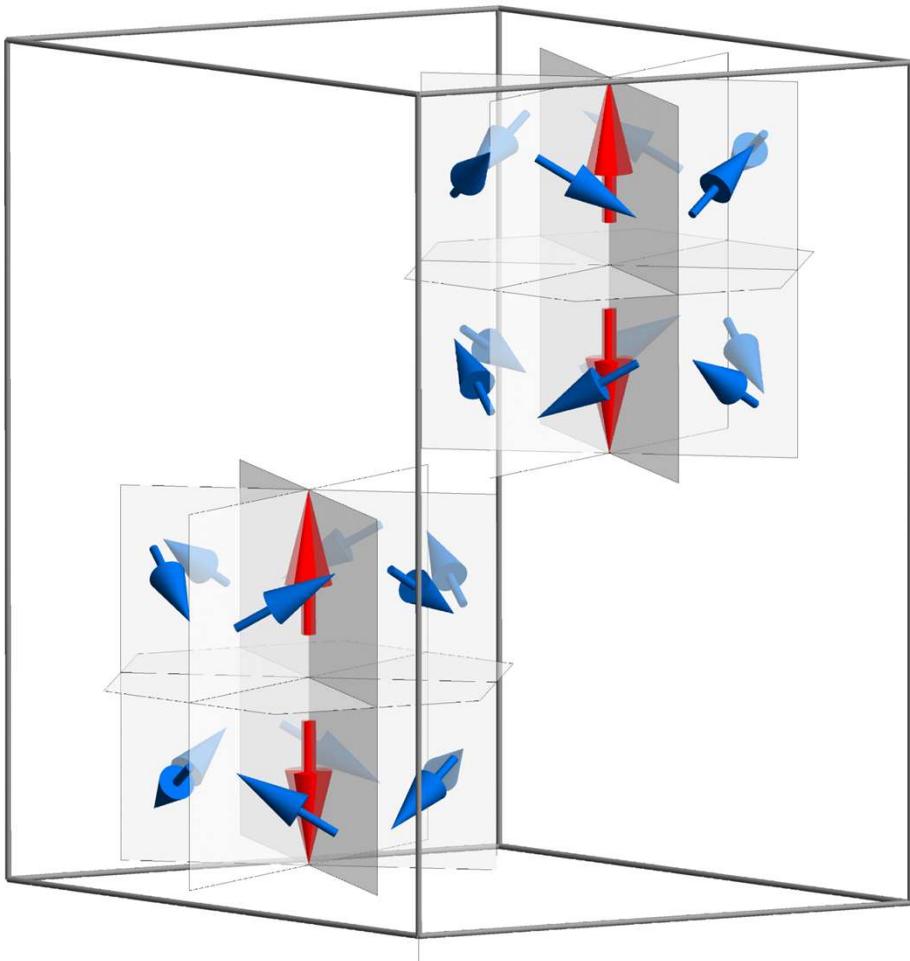
Два атома в ячейке,
связанные осью 2_1 .
Возникают чисто
магнитные рефлексы
в нейтронной
дифракции!!!
Для каждого атома
полный момент

$M_{tot} = 0$, но $|M|_{tot} \neq 0$

Моделирование с QUANTUM ESPRESSO

Плоскость, проходящая
через оба атома

Элементарная ячейка

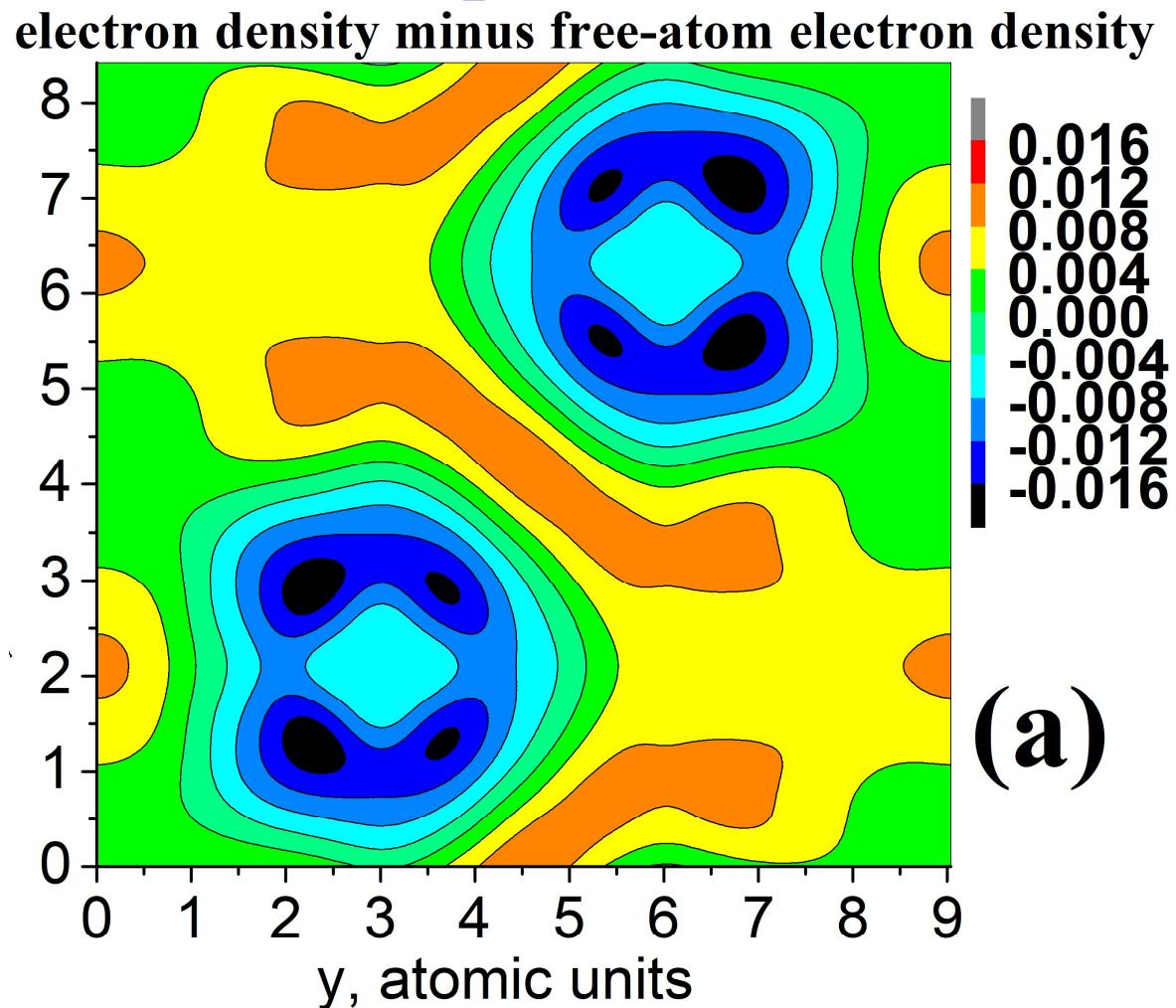
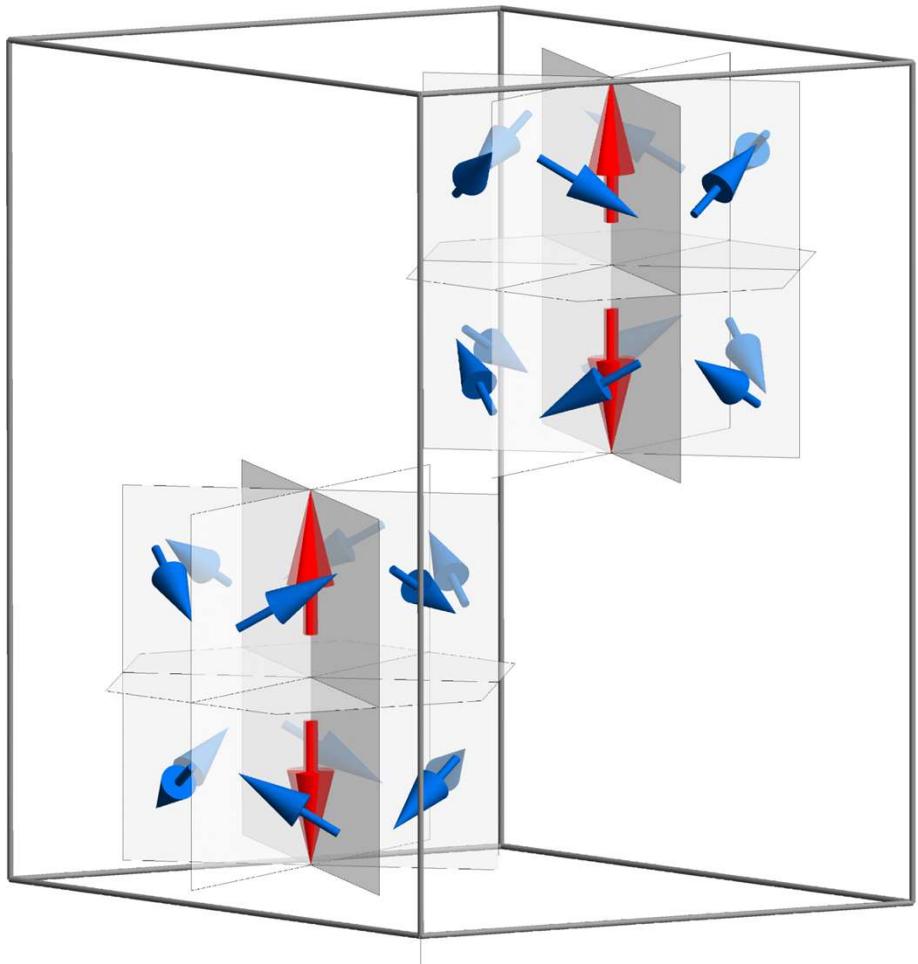


$|M|_{\text{tot}} \sim 3$ магнетона Бора

Моделирование с QUANTUM ESPRESSO

Плоскость, проходящая
через оба атома

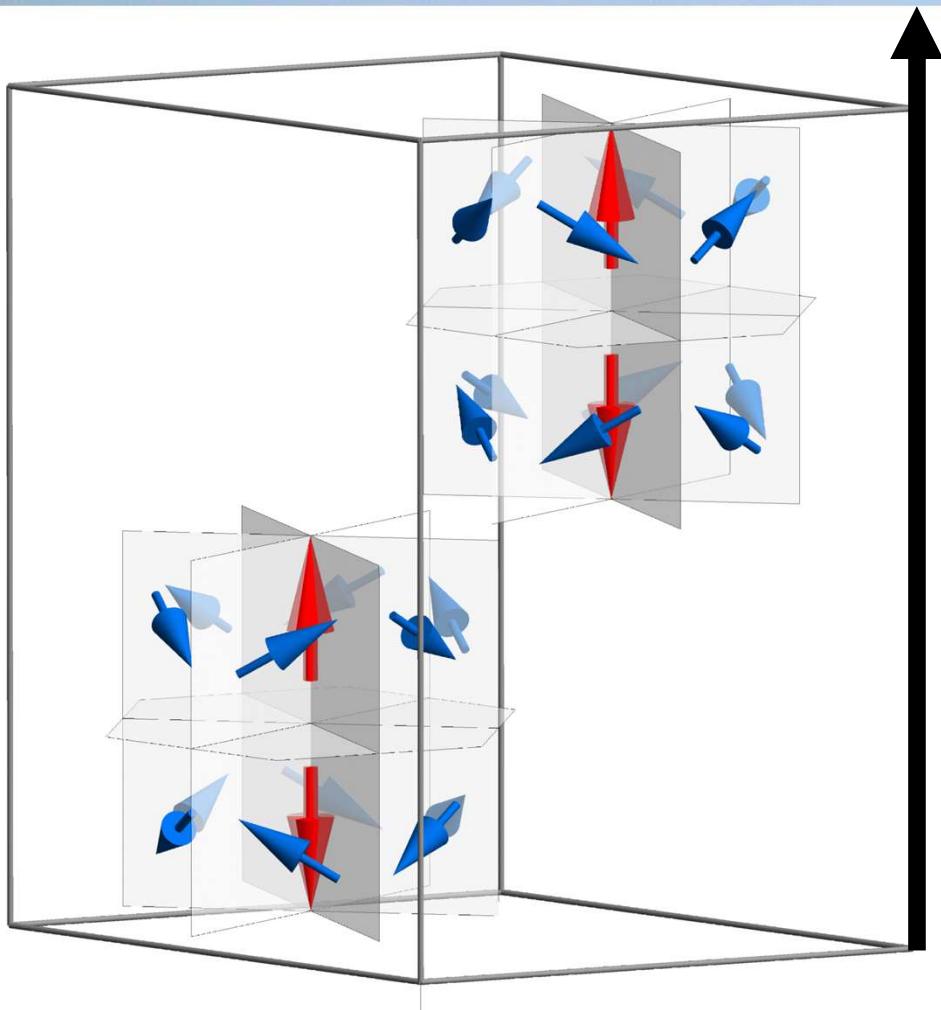
Элементарная ячейка



Электроны два 6s + пять 5d

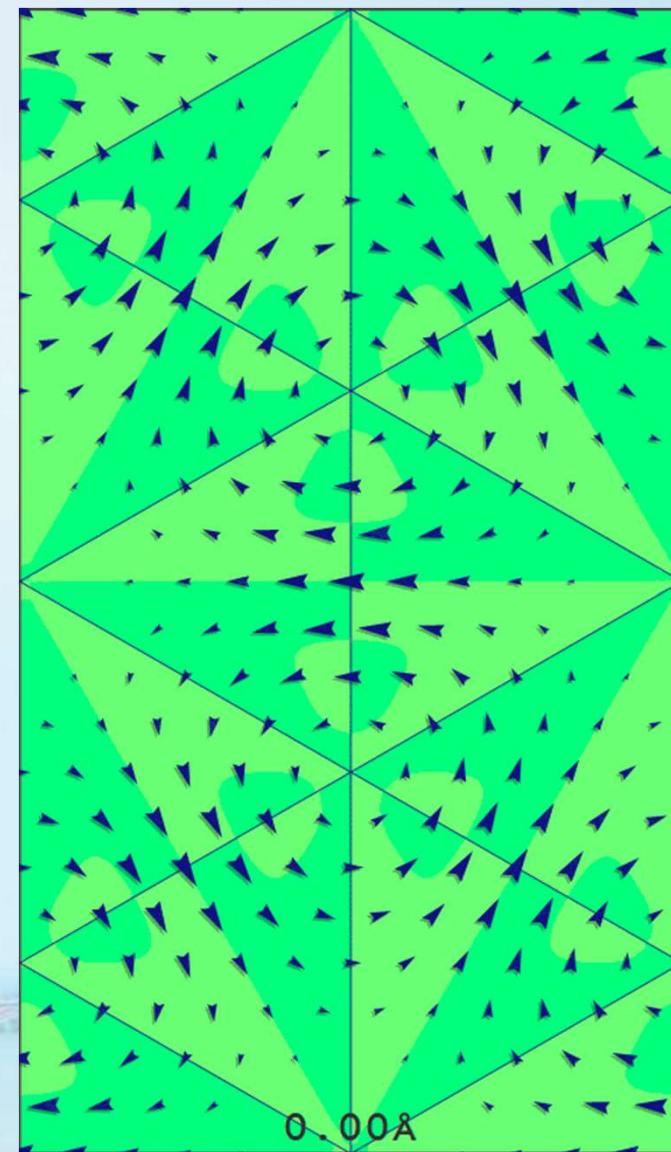
Моделирование с QUANTUM ESPRESSO

Элементарная ячейка



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

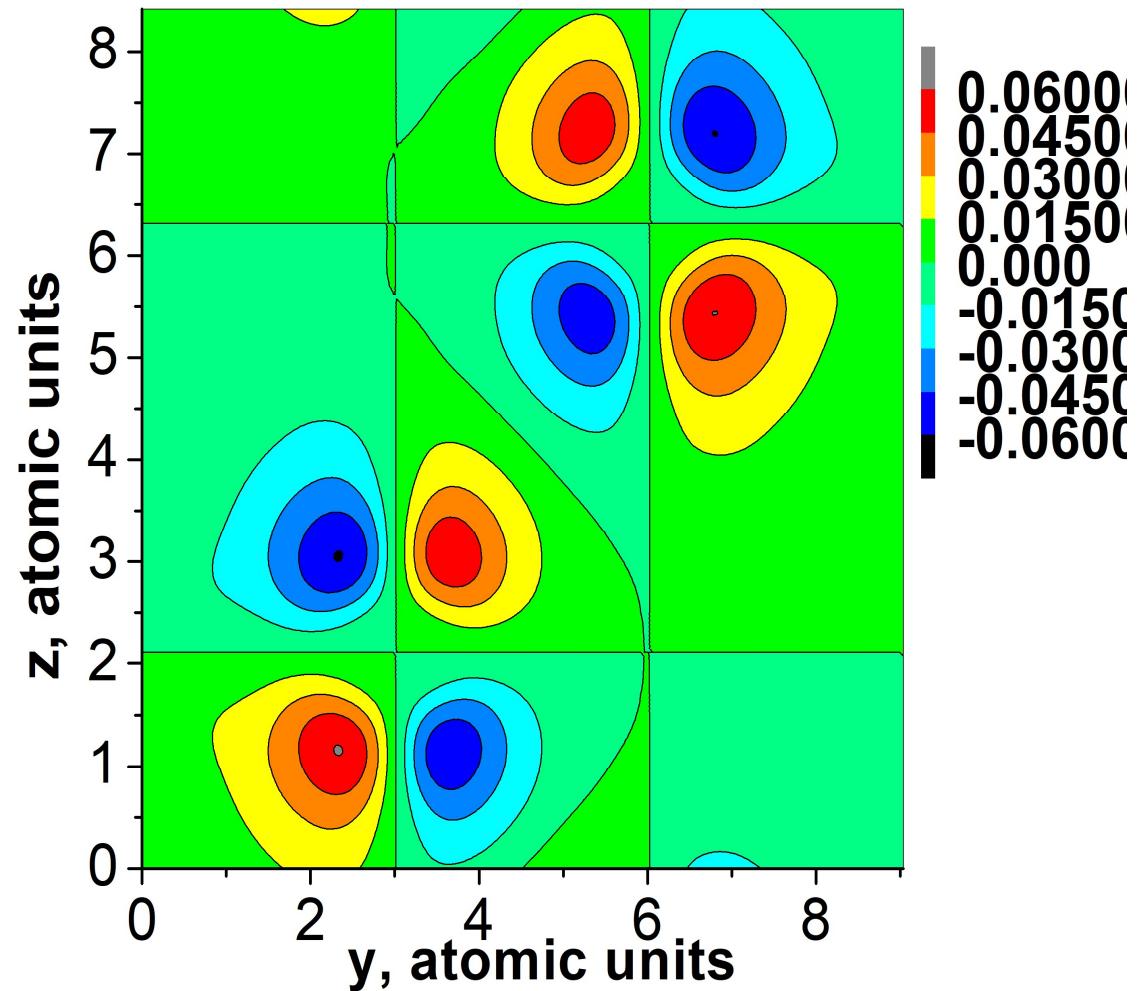
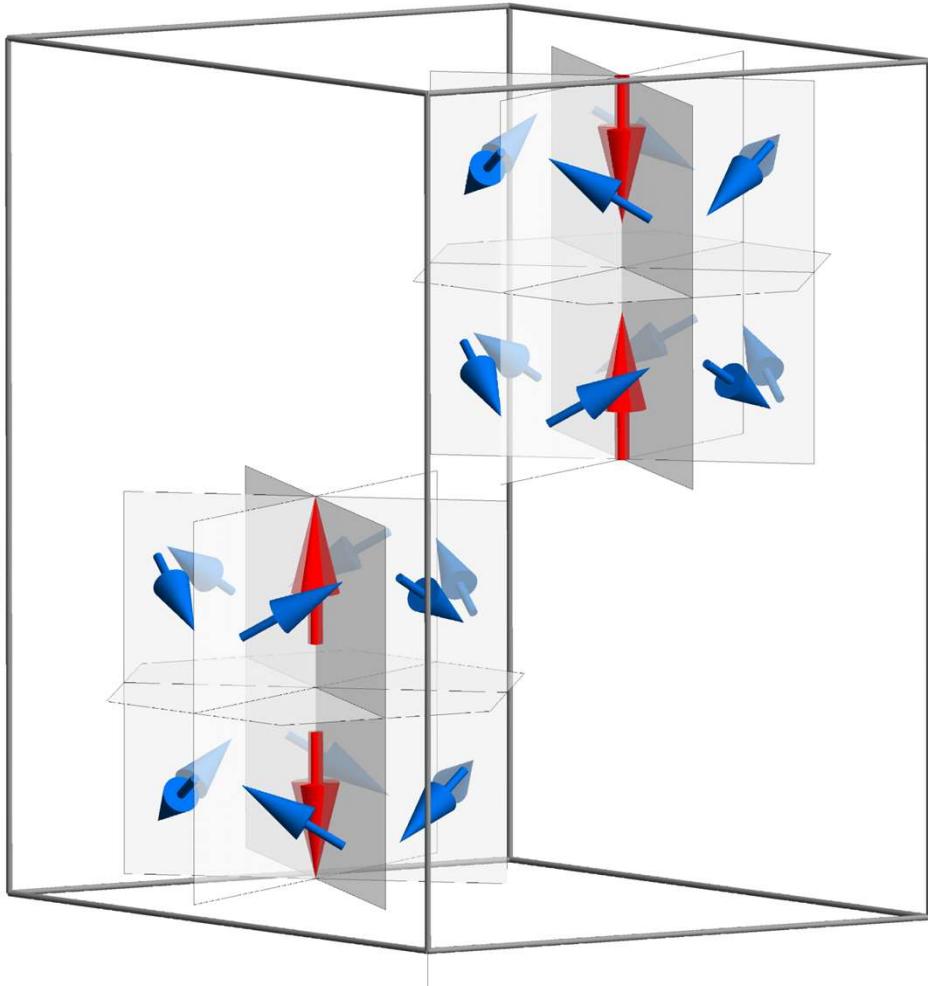
Намагниченность в
плоскости xy для разных z



АТОМЫ СВЯЗАНЫ обращением времени, QE

Плоскость, проходящая
через оба атома

Элементарная ячейка



$|M|_{\text{tot}} \sim 3$ 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. Ставятся 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 ~ 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 дипольных 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!

