

# Эффект квантовой интерференции вероятностей магнитного дипольного и электрического квадрупольного резонансных переходов в ЭПР-спектроскопии примесных ионов $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в $\text{BaF}_2$

Р. Б. Зарипов<sup>1</sup>, В. Ф. Тарасов<sup>1</sup>, В. А. Уланов

Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр  
“Казанский научный центр Российской академии наук”, 420029 Казань, Россия

Поступила в редакцию 5 декабря 2025 г.

После переработки 18 декабря 2025 г.

Принята к публикации 20 декабря 2025 г.

В спектрах электронного парамагнитного резонанса одиночных ионов и димерных ассоциатов примесных ионов меди в монокристалле  $\text{BaF}_2$  обнаружено аномальное изменение относительной амплитуды резонансных линий на спектрах при изменении ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей. Предполагается, что эффект вызван квантовой интерференцией амплитуд вероятностей магнитных дипольных и электрических квадрупольных резонансных переходов, одновременно возбуждаемых между электронными спиновыми состояниями димерного ассоциата.

DOI: 10.31857/S0370274X26020172

**Введение.** Квантовая интерференция амплитуд вероятностей резонансных переходов при взаимодействии электромагнитных волн с электронными системами атомов и ионов лежит в основе нескольких физических эффектов. Вероятно, самым первым экспериментально обнаруженным и самым известным является эффект Ханле [1, 2]. Квантовая интерференция наблюдалась при измерении люминесценции с участием двух электронных уровней, причем, возбужденный уровень являлся двукратно вырожденным в нулевом магнитном поле. Если обозначить эффективный оператор связи электромагнитной волны с одним из возбужденных уровней  $H_i$  ( $i = 1, 2$ ), то интенсивность резонансной люминесценции при переходе с возбужденного состояния  $|e\rangle$  в основное  $|g\rangle$  будет пропорциональна квадрату модуля суммы матричных элементов переходов

$$I_H \sim |\langle \psi_1 | \hat{H}_1 + \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle|^2. \quad (1)$$

Если внешнее магнитное поле снимает вырождение уровней благодаря эффекту Зеемана, квантовая интерференция исчезает, и люминесценция с каждого возбужденного подуровня будет происходить независимо. Тогда суммарная интенсивность будет равна

$$I_0 \sim |\langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle|^2 + |\langle \psi_1 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle|^2. \quad (2)$$

Это приводит к заметному изменению параметров люминесценции, известному как эффект Ханле.

Квантовая интерференция может наблюдаться и в конечном магнитном поле, когда один из уровней, участвующих в резонансном переходе, становится вырожденным при пересечении электронных уровней в многоуровневой системе [3, 4].

Квантовая интерференция резонансных переходов возможна при возбуждении электромагнитной волной резонансных переходов между двумя синглетными электронными уровнями в случае, если между ними одновременно возможны магнитный дипольный и электрический дипольный резонансные переходы. Правила отбора для магнитного дипольного излучения разрешают переходы между состояниями одинаковой четности, а для электрического излучения – между состояниями противоположной четности. Поэтому одновременное возбуждение обоих типов переходов между двумя электронными уровнями возможно только для активных центров, не обладающих инверсионной симметрией [5]. В этих условиях осциллирующая электрическая компонента может вызвать электрические дипольные переходы с изменением величины электрического дипольного момента, а магнитная компонента волны вызывает магнитные дипольные переходы, приводящие к изменению величины магнитного дипольного момента. При квантово-механическом описании резонансных переходов вероятность перехода пропорциональна квадрату модуля матричного элемента возмущающего поля (возмущения), вызывающего переход. При наличии двух возмущающих полей ампли-

<sup>1</sup>e-mail: tarasov@kfti.knc.ru

туды вероятностей переходов складываются, и вероятность определяется квадратом модуля суммы амплитуд вероятностей. Если обозначить эффективные операторы связи магнитной и электрической компонент электромагнитной волны с электрическим и магнитным дипольными моментами активного центра  $H_{MD}$  и  $H_{ED}$ , соответственно, то интенсивность резонансного взаимодействия будет пропорциональна [6, 7]

$$I_{MDED} \sim |\langle \psi_1 | \hat{H}_{MD} + \hat{H}_{ED} | \psi_2 \rangle|^2. \quad (3)$$

В этом случае в результирующей вероятности перехода появляются слагаемые, пропорциональные произведению магнитного и электрического вкладов. Знак этого произведения зависит от фазовых соотношений между электрической и магнитной компонентами. При изменении направления волнового вектора электромагнитной волны или направления внешнего магнитного поля изменяется знак этого произведения, что приводит к изменению эффективности взаимодействия электромагнитной волны с активным центром. Во многих случаях изменение величины оптического поглощения или поляризации люминесценции при инверсии направления распространения волны проявляется в магнитно и/или электрически упорядоченных средах, в которых оптически активными являются  $3d$ -ионы переходных металлов, образующие кристаллическую решетку [8–13]. На примесных  $4-f$  ионах в парамагнетиках также наблюдались эффекты интерференции магнитных и электрических дипольных переходов. Это проявилось во влиянии направления распространения бегущей электромагнитной волны на спектры люминесценции при оптическом возбуждении [14, 15], амплитуду сигналов фотонного эха [16] и интенсивность резонансных переходов в электронном парамагнитном резонансе (ЭПР) [17].

В данной работе мы сообщаем о новом эффекте квантовой интерференции вероятностей магнитных дипольных и электрических квадрупольных переходов, обнаруженном при ЭПР-спектроскопии примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{BaF}_2$ .

**Образец и методика измерений.** Измерения проводились на монокристаллическом образце  $\text{BaF}_2$ , моноизотопно легированном ионами  $^{63}\text{Cu}^{2+}$ . Особенностью этого материала является присутствие одиночных ионов и димерных ассоциатов меди в примерно одинаковой концентрации [18, 19]. Примесные ионы меди замещают в кубической кристаллической решетке  $\text{BaF}_2$  ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , располагающиеся в центре куба, состоящего из 8 ионов  $\text{F}^-$ . Однако ориентационные зависимости спектров ЭПР, измеренные для этих центров в [18, 19], показали, что вследствие

эффекта Яна–Теллера происходит смещение примесных ионов меди от центра куба в направлении оси четвертого порядка кубической кристаллической решетки  $\text{BaF}_2$ . Поэтому для обоих центров имеются по 3 магнитно неэквивалентных центра тетрагональной симметрии с главными магнитными  $z$ -осями, направленными вдоль осей 4-го порядка. Два электронных уровня одиночного иона  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S = 1/2$  в нулевом магнитном поле двукратно вырождены, а в магнитном поле расщепляются пропорционально величине магнитного поля. Димерный ассоциат описывается полным эффективным спином  $S = 1$ . В нулевом магнитном поле тонкая структура уровней состоит из синглета  $S_z = 0$  и дублета  $S_z = \pm 1$  с расщеплением между ними  $D = 1095$  МГц [18, 19]. В магнитном поле  $\mathbf{B}_0 \parallel z$  уровни  $S_z = +1$  и  $S_z = -1$  также расщепляются. При  $\mathbf{B}_0 \parallel z$  это расщепление пропорционально  $B_0$ . Схематически такая зависимость энергии электронных уровней от магнитного поля приведена на рис. 1. Для одиночного иона в спек-

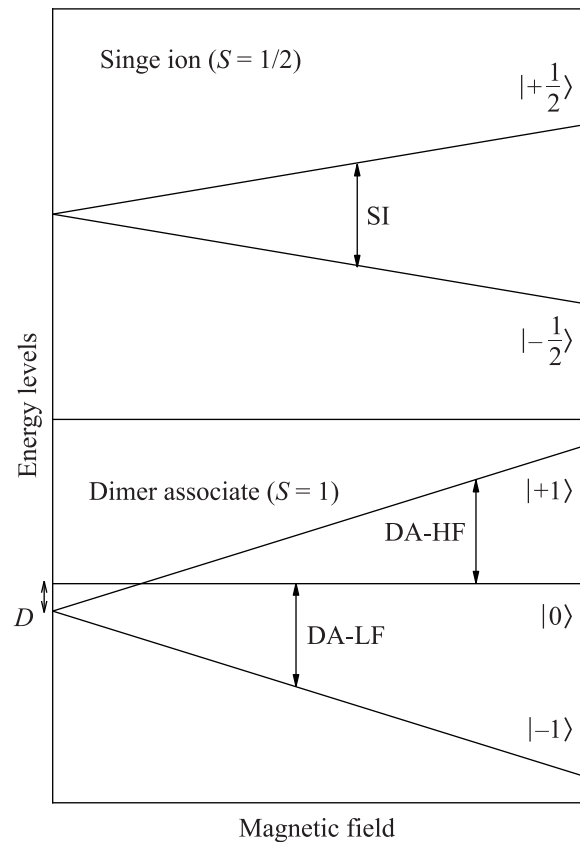


Рис. 1. Схема электронных уровней одиночного иона  $\text{Cu}^{2+}$  с эффективным спином  $S = 1/2$  и димерного ассоциата с эффективным спином  $S = 1$ . Стрелками показаны резонансные переходы, наблюдаемые в ЭПР-спектроскопии

трах ЭПР регистрируется один переход (SI), соответствующий резонансному значению магнитного поля при данной рабочей частоте спектрометра, а для димерного ассоциата регистрируются переходы DA-LF и DA-HF в более низком, и более высоком магнитных полях, соответственно. Измерения проводились в стационарном режиме с модуляцией магнитного поля на частоте 100 кГц при амплитуде 0.1 мТл на спектрометре ЭПР ELEXSYS E-580, работающем в  $Q$ -диапазоне частот (длина волны  $\lambda \sim 8$  мм) с использованием цилиндрического коммерческого резонатора ER 5106 QT-W, работающего в TE<sub>012</sub> моде. При измерении ориентационной зависимости спектров вращение образца проводилось вокруг кристаллографической оси второго порядка, которая принималась за  $x$ -ось парамагнитных центров. Магнитная компонента микроволнового поля  $\mathbf{V}_1$  была направлена вдоль оси вращения. Постоянное магнитное поле  $\mathbf{V}_0$  было направлено перпендикулярно оси вращения. Образец имел размеры примерно  $1 \times 1 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Методика приготовления образцов ВаF<sub>2</sub>, легированных медью, подробно изложена в [20].

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Резонансные переходы на спектрах ЭПР, принадлежащие одиночному иону и димерному ассоциату, легко идентифицируются по характерным сверхтонкой и суперсверхтонкой структурам (СТС и ССТС) спектров. Ядерный спин изотопа <sup>63</sup>Cu  $I^{\text{Cu}} = 3/2$ . Поэтому СТС одиночного иона содержит  $(2I + 1) = 4$  линии, соответствующие разрешенным переходам между электронно-ядерными уровнями с равными  $I_z$ . СТС димерного ассоциата образуется в результате взаимодействия двух электронных спинов с двумя ядрами меди, и СТС должна состоять из 16 разрешенных переходов, которые группируются в 7 линий, соответствующих суммарному ядерному спину димера  $I = 3$  с относительной интенсивностью 1:2:3:4:3:2:1. Смещенный из центра куба одиночный ион меди эффективно взаимодействует с 4 ядрами фтора, расположенными на одной грани, а электронные спины димерного ассоциата взаимодействуют с 8 ядрами. Значительная разница СТС и ССТС спектров ЭПР одиночного иона и димерного ассоциата позволяет однозначно определить тип парамагнитного центра. На рисунке 2 приведены спектры ЭПР ВаF<sub>2</sub>:Cu, записанные при различных ориентациях кристалла относительно внешнего магнитного поля. Цифры в левой части спектров показывают отклонение направления магнитного поля от  $z$ -оси парамагнитных центров. Стик-спектры (DA-LF) и (DA-HF) в нижней части рис. 2 соответствуют СТС низкополевого и высокополевого резонансных пере-

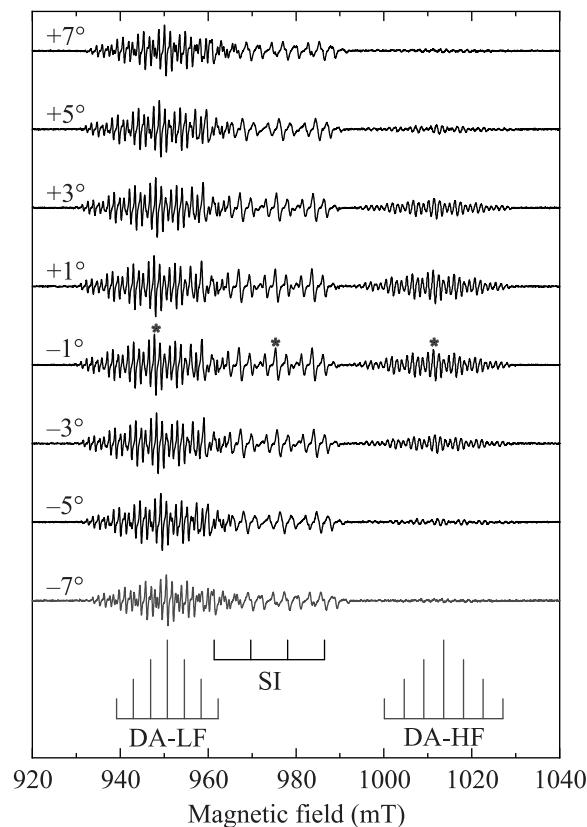


Рис. 2. Спектры ЭПР примесных центров <sup>63</sup>Cu<sup>2+</sup> в ВаF<sub>2</sub>. Цифры в левой части спектров показывают отклонение направления магнитного поля от  $z$ -оси центров. Частота спектрометра 34.1467 ГГц, микроволновая мощность 0.1 мВт.  $T = 80$  К

ходов димерного ассоциата. Спектры (SI) соответствуют СТС одиночного иона. Смещение спектра SI в более низкое поле относительно среднего значения для двух спектров DA объясняется небольшой разницей в значениях продольного  $g$ -фактора для одиночного иона  $g_{\parallel}^{\text{SI}} = 2.511$  и димерного ассоциата  $g_{\parallel}^{\text{DA}} = 2.490$  [18, 19]. На рисунке 2 видно, что амплитуда линий низкополевого спектра димерного ассоциата DA-LF превышает амплитуду линий высокополевого спектра DA-HF. Причем, разница в амплитуде линий DA-LF и DA-HF сильно зависит от ориентации магнитного поля. На рисунке 3а представлена ориентационная зависимость амплитуд линий (разницы между максимумом и минимумом производной линии резонансного поглощения) для трех резонансных линий, помеченных звездочками на спектре, соответствующем ориентации  $-1^\circ$  на рис. 2. На рисунке 3б представлены отношения амплитуд линий димерного ассоциата и одиночного иона. Видно, что при отклонении  $z$ -оси парамагнитных центров от направления магнитного поля это отношение увеличи-

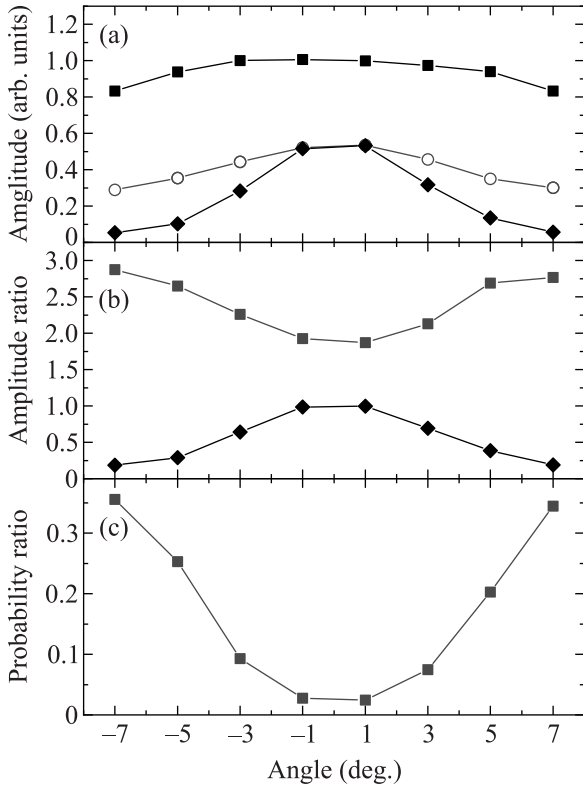


Рис. 3. (а) – Зависимость амплитуд спектральных линий димерного ассоциата и одиночного иона  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{BaF}_2$  от угла между направлением магнитного поля и  $z$ -осью парамагнитных центров. Значки – эксперимент, линии соединяют значки между собой. Заполненные квадраты и ромбы соответствуют переходам димерного ассоциата DA-LF и DA-HF соответственно. Пустые круги соответствуют спектру SI одиночного иона; (б) – отношение амплитуд DA-LF/SI (квадраты) и DA-HF/SI (ромбы); (в) – отношение вероятностей электрического квадрупольного и магнитного дипольного переходов  $P_{EQ}/P_{MD}$

валяется и уменьшается для DA-LF и DA-HF спектров, соответственно.

Обычно в ЭПР рассматривают взаимодействие электронного магнитного момента с осциллирующей на резонансной частоте магнитной компонентой микроволнового поля  $\mathbf{B}_1$ . При этом для линейно поляризованного микроволнового поля ( $\mathbf{B}_1 \parallel x$ ) вероятность магнитного дипольного перехода

$$P_{MD} \sim |\langle \psi_1 | g\mu_B B_1 \mathbf{S}_x | \psi_2 \rangle|^2 = I_{MD}^2 |\langle \psi_1 | \mathbf{S}_x | \psi_2 \rangle|^2, \quad (4)$$

где  $I_{MD} = g\mu_B B_1$ ,  $g$  – эффективный  $g$ -фактор,  $\mu_B$  – магнетон Бора. Спиновые матрицы для одиночного иона ( $S = 1/2$ ) и димерного ассоциата ( $S = 1$ ) определяются как [21]

$$\mathbf{S}_x^{1/2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{S}_x^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

В соответствии с этим вероятности двух переходов между состояниями  $|0\rangle$  и  $|\pm 1\rangle$  димерного ассоциата должны быть равны, и должна сохраняться пропорциональность между вероятностями переходов одиночного иона и димерного ассоциата. Однако, в рассматриваемом случае это не так. Мы полагаем, что зависимость отношения амплитуд линий от ориентации образца в магнитном поле связана с возбуждением в спиновой системе димерного ассоциата резонансных переходов между квадрупольными степенями свободы спиновой системы, вызванными осциллирующим градиентом электрической компоненты микроволнового поля  $\nabla E_1$ . Ранее влияние квадрупольных резонансных переходов на спектры ЭПР, записывавшиеся при температуре  $T = 20$  К в этом же образце в условиях частичного насыщения резонансных переходов, обсуждалось в работе [20]. В данной работе измерения проводились при  $T = 80$  К в режиме линейного отклика в отсутствие насыщения.

Известно, что для полного описания динамики высокоспиновой ( $S > 1/2$ ) системы необходимо учитывать квадратичные по спину операторы, соответствующие квадрупольному моменту [22–26]. В работе [26] эти операторы приведены в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{xy} &= \mathbf{S}_x \mathbf{S}_x - \mathbf{S}_y \mathbf{S}_y; \\ \mathbf{Q}_{zz} &= \mathbf{S}_z \mathbf{S}_z - 2/3 \mathbf{F}; \\ \mathbf{Q}_{xy} &= \mathbf{S}_x \mathbf{S}_y + \mathbf{S}_y \mathbf{S}_x; \\ \mathbf{Q}_{xz} &= \mathbf{S}_x \mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z \mathbf{S}_x; \\ \mathbf{Q}_{yz} &= \mathbf{S}_y \mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z \mathbf{S}_y, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\mathbf{F}$  – единичный оператор.

Вероятность резонансных переходов между состояниями электрического квадрупольного момента с изменением магнитного квантового числа  $\Delta m = \pm 1$  в общем виде можно записать как [27]

$$P_{EQ} \sim |\langle \psi_1 | eQ G_{xz} \mathbf{Q}_{xz} | \psi_2 \rangle|^2 = I_{EQ}^2 |\langle \psi_1 | \mathbf{Q}_{xz} | \psi_2 \rangle|^2, \quad (7)$$

где  $I_{EQ} = eQ G_{xz}$ ,  $e$  – заряд электрона,  $Q$  – квадрупольный момент,  $G_{xz} = \nabla E_1$  – величина градиента микроволнового электрического поля  $E_1$ . Спиновая матрица для  $\mathbf{Q}_{xz}$  [21]

$$\mathbf{Q}_{xz} = \mathbf{Q}_{zx} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Здесь элементы матрицы имеют разные знаки. Если рассматривать только электрические квадрупольные переходы, то вероятности переходов между состояниями  $|0\rangle$  и  $|\pm 1\rangle$  должны быть равны. Разница в величине вероятности переходов возникает, если имеется квантовая интерференция амплитуд вероятностей магнитных дипольных и электрических квадрупольных переходов. Тогда полная вероятность переходов может быть записана в виде

$$P_{MDEQ} \sim |\langle \psi_1 | I_{MD} \mathbf{S}_x + I_{EQ} \mathbf{Q}_{xz} | \psi_2 \rangle|^2. \quad (9)$$

Здесь квадрупольный член имеет разные знаки для электрических квадрупольных переходов между состояниями  $|0\rangle \leftrightarrow |0\rangle$  и  $|\pm 1\rangle$ . Поэтому возникающий вследствие интерференции перекрестный член в вероятности переходов будет иметь разный знак для переходов  $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$  и  $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ . В результате, амплитуды резонансных линий в спектрах DA-LF и DA-HF будут различными.

При измерениях исследуемый образец располагался на оси цилиндрического резонатора ER 5106 QT-W в пучности магнитной компоненты микроволнового поля  $B_1$ . В этом резонаторе электрическое поле  $\mathbf{E}_1$  имеет вихревую структуру [28]. На оси резонатора  $E_1 = 0$ , в то же время  $\nabla \mathbf{E}_1 \neq 0$ . Этот градиент возбуждает между спиновыми уровнями высокоспинового ( $S = 1$ ) димерного ассоциата электрические квадрупольные переходы. При вращении образца в резонаторе направление  $\mathbf{B}_1$  остается ортогональным как  $z$ -оси центров, так и полю  $\mathbf{B}_0$ . Небольшое изменение амплитуды резонансных линий на спектрах одиночного иона, где интерференция отсутствует, вызвано анизотропией эффективного  $g$ -фактора. Для одиночного иона  $g_{\parallel}^{SI} = 2.511$ ,  $g_{\perp}^{SI} = 2.092$ , а для димерного ассоциата  $g_{\parallel}^{DA} = 2.490$ ,  $g_{\perp}^{DA} = 2.086$  [18, 19]. В то же время при вращении образца изменяется ориентация  $\nabla \mathbf{E}_1$ , и изменяется вероятность электрических квадрупольных переходов. Наблюдаемая ориентационная зависимость амплитуд линий соответствует конструктивному и деструктивному характеру интерференции вероятностей магнитных дипольных и электрических квадрупольных переходов для спектров DA-LF и DA-HF соответственно. Выражение (9) для вероятностей переходов между состояниями  $S_z = 0$  и  $S_z = \pm 1$  можно переписать в простой безоператорной форме

$$P_{MDEQ}(0 \leftrightarrow \pm 1) = I_{MD}^2 \mp 2I_{MD}I_{EQ} + I_{EQ}^2. \quad (10)$$

Если считать, что амплитуды линий на спектрах пропорциональны вероятностям переходов, то, используя это выражение, по отношению амплитуд резонансных линий можно рассчитать отношение вероятностей  $P_{EQ}/P_{MD}$ . Зависимость этого отношения от ориентации образца в магнитном поле представлена на рис. 3с.

**Выводы.** Методом стационарной ЭПР-спектроскопии в  $Q$ -диапазоне на частоте 34 ГГц исследована ориентационная зависимость амплитуды резонансных линий одиночных ионов и димерных ассоциатов  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{BaF}_2$ . Обнаружена аномальная зависимость относительной амплитуды наблюдаемых резонансных переходов от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей, которая не соответствует ожидаемой ориентационной зависимости для магнитных дипольных переходов, обычно регистрируемых в ЭПР-спектроскопии. Показано, что обнаруженный эффект можно объяснить квантовой интерференцией амплитуд вероятностей двух типов резонансных переходов, одновременно возбуждаемых между спиновыми уровнями димерного ассоциата. Это магнитный дипольный переход, возбуждаемый магнитной компонентой осциллирующего микроволнового поля, и электрический квадрупольный переход, возбуждаемый осциллирующим градиентом электрической компоненты микроволнового поля.

Измерения спектров ЭПР проводились с использованием научного оборудования Коллективного спектро-аналитического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов Федерального исследовательского центра “Казанский научный центр Российской академии наук”.

**Финансирование работы.** Работа была выполнена в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра “Казанский научный центр Российской академии наук”.

**Конфликт интересов.** Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. W. Hanle, “Über magnetische Beeinflussung der Polarization der Resonanzfluoreszenz”, *Zeitschrift für Physik* **30**, 93 (1924).
2. Л.Н. Новиков, Г.В. Скродский, Г.И. Соломахо, “Эффект Ханле”, *УФН* **113**, 597 (1974) [L. N. Novikov, G. V. Skrotskii, and G. I. Solomakho, “The Hanle effect”, *Sov. Phys.-Uspekhi* **17**, 542 (1975)].
3. F. D. Colegrove, P. A. Franken, R. R. Lewis, and R. H. Sands, “Novel method of spectroscopy with

- applications to precision fine structure measurements”, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 420 (1959).
4. P. A. Franken, “Interference Effects in the Resonance Fluorescence of “Crossed” Excited Atomic States”, *Phys. Rev.* **121**, 508 (1961).
  5. А. А. Каплянский, Н. А. Москвин, “Комбинированные магнитно-электрические дипольные переходы в спектрах кристаллов щелочных фторидов с шестивалентным ураном”, *ДАН* **148**, 558 (1963) [A. A. Kaplyanskii and N. A. Moskvina, “Kombinirovannye magnitno-ectricheskie dipolnie perekhody v spectrah kristallov shelochih ftoridov s shestivalentnym uranom”, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **148**, 558 (1963)].
  6. К. В. Васин, М. В. Еремин, А. Р. Нурмухаметов, “К теории оптического диода на ионах железа в  $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ ”, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 420 (2022) [K. V. Vasin, M. V. Eremin, and A. R. Nurmukhametov, “On the Theory of Optical Diode on Iron Ions in  $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ ”, *JETP Lett.* **115**, 380 (2022)].
  7. А. Р. Нурмухаметов, М. В. Еремин, “К теории динамической магнитоэлектрической связи в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ ”, *ЖЭТФ* **162**, 390 (2022) [A. R. Nurmukhametov and M. V. Eremin, “On the Theory of the Dynamic Magnetolectric Coupling in  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ ”, *JETP* **135**, 339 (2022)].
  8. J. H. Jung, M. Matsubara, T. Arima, J. P. He, Y. Kaneko, and Y. Tokura, “Optical Magnetolectric Effect in the Polar  $\text{GaFeO}_3$  Ferrimagnet”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 037403 (2004).
  9. S. Toyoda, N. Abe, S. Kimura, Y. H. Matsuda, T. Nomura, A. Ikeda, S. Takeyama, and T. Arima, “One-Way Transparency of Light in Multiferroic  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 267207 (2015).
  10. S. Toyoda, N. Abe, and T. Arima, “Gigantic directional asymmetry of luminescence in multiferroic  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ ”, *Phys. Rev. B* **93**, 201109 (2016).
  11. S. Yu, B. Gao, J. W. Kim, S-W. Cheong, M. K. L. Man, J. Madéo, K. M. Dani, and D. Talbayev, “High-Temperature Terahertz Optical Diode Effect without Magnetic Order in Polar  $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 037601 (2018).
  12. K. Kimura, T. Katsuyoshi, Y. Sawada, S. Kimura, and T. Kimura, “Imaging switchable magnetolectric quadrupole domains via nonreciprocal linear dichroism”, *Commun. Mater.* **1**, 39 (2020).
  13. K. V. Vasin, A. Strinić, F. Schilberth, S. Reschke, L. Prodan, V. Tsurkan, A. R. Nurmukhametov, M. V. Eremin, I. Késmárki, and J. Deisenhofer, “Optical magnetolectric effect in the polar honeycomb antiferromagnet  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ”, *Phys. Rev. B* **110**, 054401 (2024).
  14. Y. Shimada, M. Matsubara, Y. Kaneko, J. P. He, and Y. Tokura, “Magnetolectric emission in a magnetic ferroelectric Er-doped  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101112 (2006).
  15. Y. Shimada, H. Kiyama, and Y. Tokura, “Magnetolectric emission in rare-earth doped ferroelectric crystals  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:R^{3+}$  ( $R = \text{Er, Eu, and Nd}$ )”, *Phys. Rev. B* **75**, 245125 (2007).
  16. А. М. Шегеда, С. Л. Кorableва, О. А. Морозов, В. Н. Лисин, Н. К. Соловаров, В. Ф. Тарасов, “Проявление памяти и бабочка в фотонном эхо на ионах эрбия в  $\text{LuLiF}_4$  и  $\text{YLiF}_4$ ”, *Письма в ЖЭТФ* **117**, 264 (2023) [A. M. Shegedaa, S. L. Korableva, O. A. Morozov, V. N. Lisin, N. K. Solovarov, and V. F. Tarasov, “Manifestation of Memory and Butterfly in the Photon Echo on Erbium Ions in  $\text{LuLiF}_4$  and  $\text{YLiF}_4$ ”, *JETP Lett.* **117**, 267 (2023)].
  17. М. В. Еремин, В. Ф. Тарасов, “Эффект магнитоэлектрической невязимности в субмиллиметровой ЭПР-спектроскопии  $\text{LiYF}_4$ , легированного ионами  $^{166}\text{Er}^{3+}$ ”, *Письма в ЖЭТФ* **121**, 455 (2025) [M. V. Eremin and V. F. Tarasov, “Effect of Magnetolectric Nonreciprocity in the Submillimeter EPR Spectroscopy of  $\text{LiYF}_4$  Doped by  $^{166}\text{Er}^{3+}$  Ions”, *JETP Lett.* **121**, 434 (2025)]; DOI: 10.1134/S0021364024604895.
  18. М. М. Зарипов, В. А. Уланов, “Исследование методом ЭПР ионов меди в кристалле  $\text{BaF}_2$ ”, *ФТТ* **31**, 254 (1989) [M. M. Zaripov and V. A. Ulanov, “Issledovanie metodom EPR ionov medi v kristalle  $\text{BaF}_2$ ”, *Fizika Tverdogo Tela* **31**, 254 (1989)].
  19. S. K. Hoffmann, J. Goslar, S. Lijewski, and V. A. Ulanov, “Molecular structure and dynamics of off-center  $\text{Cu}^{2+}$  ions and strongly coupled  $\text{Cu}^{2+}$ – $\text{Cu}^{2+}$  pairs in  $\text{BaF}_2$  crystals: Electron paramagnetic resonance and electron spin relaxation studies”, *J. Chem. Phys.* **127**, 124705 (2007).
  20. Р. Б. Зарипов, В. Ф. Тарасов, В. А. Уланов, “Магнитоэлектрический спиновый резонанс димерных ассоциатов  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{BaF}_2$ ”, *Письма в ЖЭТФ* **121**, 51 (2025) [R. B. Zaripov, V. F. Tarasov, and V. A. Ulanov, “Magneto-Electric Spin Resonance of  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  Dimer Associates in a  $\text{BaF}_2$  Single Crystal”, *JETP Lett.* **121**, 47 (2025)].
  21. Д. А. Варшало́вич, А. Н. Моска́лев, В. К. Херсонский, *Квановая теория углового момента* (Наука, Л., 1975), гл. 2. [D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988)].
  22. U. Fano, “Precession Equation of a Spinning Particle in Nonuniform Fields”, *Phys. Rev.* **133**, B828 (1964).
  23. R. C. Hilborn, L. R. Hunter, K. Johnson, S. K. Peck, and A. Spencer, J. Watson, “Atomic barium and cesium alignment-to-orientation conversion in external electric and magnetic fields”, *Phys. Rev. A* **50**, 2467 (1994).

24. R. Wieser, “Role of quadratic terms in the Heisenberg model for quantum spin dynamics”, *Phys. Rev. B* **84**, 054411 (2011).
25. H.-J. Stöckmann and D. Dubbers, “Generalized spin precession equation”, *New J. Phys.* **16**, 053050 (2014).
26. К. М. Салихов, “Новый взгляд на “нutation” спинов”, *ЖЭТФ* **162**, 630 (2022) [К. М. Salikhov, “New View on Spin “Nutation”, *JETP* **135**, 617 (2022)].
27. A. G. Maryasov, A. R. Melnikov, M. V. Fedin, and S. L. Veber, “Inter-Kramers electric quadrupole transitions in high-spin systems induced by resonant alternating inhomogeneous electric field”, *J. Appl. Phys.* **138**, 123906 (2025).
28. C. P. Poole, *Electron spin resonance. A comprehensive treatise on experimental techniques* (Dover Publications, Mineola, N.Y., 1996).