

Влияние подсистемы растворителя на низкотемпературную релаксацию в спин-кроссоверных конденсированных средах

В состав многих кристаллических структур кроссоверных конденсированных систем наряду со спин-активными металлическими комплексами входят и спин-неактивные компоненты, такие, как контр-ионы и молекулы растворителя, обозначаемые часто как просто «растворитель». Части этой архитектуры довольно часто разупорядочены в высокоспиновой фазе и могут, однако, проявлять индуцированный температурой порядок параллельно с переходом в низкоспиновую фазу. Экспериментальные и теоретические результаты исследований температурных переходов, учитывающие связь двух подсистем, спин-активной и спин-неактивной, отражены в работах [1–4].

С другой стороны, нужно учесть, что высокоспиновое состояние в спин-кроссоверных конденсированных системах является возбужденным метастабильным состоянием в области низких температур. С течением времени система спин-активных молекул релаксирует обратно к низкоспиновому состоянию. Наблюдаемая релаксация имеет необычный, отличный от экспоненциального, так называемый сигмоидальный, вид. Впервые этот факт был учтен в феноменологической модели Хаузера [5]. Более детальное теоретическое исследование этой модели было проведено в работе [6], где, однако, влияние молекул растворителя никак не учитывалось.

Целью же данной работы является попытка восполнить этот пробел, а именно, исследовать учет влияния спин-неактивной подсистемы на низкотемпературную динамику, в частности, релаксацию спин-кроссоверных систем из высокоспинового состояния в низкоспиновое.

Материал и методы. Для исследования динамики в спин-кроссоверных конденсированных системах был построен модельный гамильтониан, учитывающий колебания решетки, являющиеся основным механизмом кооперативных явлений. Далее, используя аппарат теории матрицы плотности, было получено основное кинетическое уравнение, на основе которого записаны дифференциальные уравнения параметров порядка системы. Решения конечных уравнений проводились численно в системе Mathcad.

Полученные результаты. Спин-кроссоверная проблема хорошо известна как явление, совмещающее в себе как изменение электронной структуры, так и эластические деформации конденсированных сред под воздействием различных факторов, таких, как температура, электромагнитное излучение, давление, магнитное поле и т.д., представляя в основном вибронную проблему, в которой кристаллическая решетка и электронные свойства молекул имеют сильную взаимную связь. За счет этой связи, например, происходит изменение объема образца при переходе из высокоспинового состояния в низкоспиновое.

Итак, начнем с построения гамильтониана, являющегося суммой спин-активной (H_{HL}), спин-неактивной (H_S), фононной (H_{ph}), фонон-спин-активной (H_{HL-ph}), фонон-спин-неактивной (H_{S-ph}) подсистем:

$$H = H_{HL} + H_S + H_{ph} + H_{HL-ph} + H_{S-ph}. \quad (1)$$

Допустим, что спин-активная подсистема состоит из невзаимодействующих фиктивных спинов σ^z с зависящим от температуры расстоянием между уровнями $\Delta(T) = \Delta_0 - \frac{kT}{2} \ln g_{HS} / g_{LS}$, которое содержит энергию поля лигандов Δ_0

и энтропийный член $(T/2) \ln(g_{HS}/g_{LS})$, где g_{LS} и g_{HS} – эффективное вырождение низкоспинового и высокоспинового состояния соответственно [7]. Аналогично спин-неактивная часть состоит из свободных фиктивных спинов s^z , разделенных не зависящей от температуры энергетической щелью δ . Добавим также внутримолекулярную часть, слабое поперечное поле $\Omega_\sigma \sigma^x$, учитывающее туннельный вклад, берущий свое происхождение от высших порядков спин-орбитального взаимодействия [8]. Примем к сведению тот факт, что чаще всего в «беспорядке» по двум положениям (обозначим условно их как А и Б) спин-неактивных молекул растворителя участвуют сравнительно легкие ОН-группы. Тогда аналогично моделям сегнетоэлектриков типа KDP [9] учтем туннелирование между положениями А и Б в виде вклада $\Omega_s s^x$. Положим также, что константы туннелирования Ω_σ и Ω_s не зависят от соответствующих спиновых состояний. Тогда гамильтонианы спин-активной и спин-неактивной подсистем примут вид:

$$H_{HL} = \Delta(T) \sum_l \sigma_l^z + \hbar \Omega_\sigma \sum_l \sigma_l^x, \quad H_S = \delta \sum_l s_l^z + \hbar \Omega_s \sum_l s_l^x. \quad (2)$$

Смоделируем решетку как совокупность независимых гармонических осцилляторов, гамильтониан которых равен

$$H_{ph} = \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q \quad (3)$$

в представлении нормальных мод. Здесь b_q и b_q^+ – обычные операторы рождения и уничтожения, ω_q представляет частоту q-ой нормальной моды.

Далее предположим, что основное влияние фононного окружения на спин-активную (спин-пассивную) подсистему проявляется в индуцировании асимметрии двухъямного потенциала; константы туннелирования при этом остаются неизменными. Также ограничимся линейным вкладом осцилляторных координат в спин-активно-решеточное (спин-неактивно-решеточное) взаимодействие. Таким образом, спин-решеточные гамильтонианы H_{HL-ph} , H_{S-ph} примут вид

$$H_{HL-ph} = \sum_{lq} \gamma_{ql}^\sigma \sigma_l^z (b_q^+ + b_q), \quad H_{S-ph} = \sum_{lq} \gamma_{ql}^s s_l^z (b_q^+ + b_q), \quad (4)$$

где константы спин-решеточной связи γ_{ql}^σ , γ_{ql}^s положены не зависящими от спинового состояния.

В итоге полный гамильтониан системы примет вид

$$H = -\Delta(T) \sum_l \sigma_l^z - \delta \sum_l s_l^z + \hbar \Omega_\sigma \sum_l \sigma_l^x + \hbar \Omega_s \sum_l s_l^x + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{lq} \gamma_{ql}^\sigma \sigma_l^z (b_q^+ + b_q) + \sum_{lq} \gamma_{ql}^s s_l^z (b_q^+ + b_q). \quad (5)$$

Преобразуем полный гамильтониан системы унитарным преобразованием, подобным преобразованию Ланга–Фирсова [10–11] в теории поляронов

$$U = \exp \left(- \sum_{lq} \frac{\gamma_{ql}^\sigma}{\hbar \omega_q} \sigma_l^z (b_q^+ - b_q) - \sum_{lq} \frac{\gamma_{ql}^s}{\hbar \omega_q} s_l^z (b_q^+ - b_q) \right). \quad (6)$$

Трансформированный гамильтониан (5) приобретает вид

$$H = -\Delta(T) \sum_l \sigma_l^z - \delta \sum_l s_l^z + \sum_l V_l^\sigma \sigma_l^x + \sum_l V_l^s s_l^x + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q - \sum_{lm} J_{lm}^\sigma \sigma_l^z \sigma_m^z - \sum_{lm} J_{lm}^{s,s} \sigma_l^z s_m^z - \sum_{lm} J_{lm}^s s_l^z s_m^z, \quad (7)$$

в котором эффективные константы тунnelирования V_l^σ , V_l^s и обменные параметры J_{lm}^σ , $J_{lm}^{s,s}$, J_{lm}^s удовлетворяют следующим выражениям:

$$V_l^\sigma = \hbar \Omega_\sigma \exp \left(-2 \sum_q \frac{\gamma_{ql}^\sigma}{\hbar \omega_q} \sigma_l^z (b_q^+ - b_q) \right), V_l^s = \hbar \Omega_s \exp \left(-2 \sum_q \frac{\gamma_{ql}^s}{\hbar \omega_q} s_l^z (b_q^+ - b_q) \right), \quad (8a)$$

$$J_{lm}^\sigma = \sum_q \frac{\gamma_{qm}^\sigma \gamma_{ql}^\sigma}{\hbar \omega_q}, J_{lm}^{s,s} = 2 \sum_q \frac{\gamma_{qm}^s \gamma_{ql}^s}{\hbar \omega_q}, J_{lm}^s = \sum_q \frac{\gamma_{qm}^s \gamma_{ql}^s}{\hbar \omega_q}. \quad (8b)$$

Стоит отметить, что гамильтониан (7) имеет тот же вид, что и в работе [4], если пренебречь членом эффективного тунnelирования, который не существует при описании статических свойств.

Полагая, что вклад тунnelирования в общий гамильтониан довольно слабый [5–6] и используя приближение Маркова [12–13], для диагональных элементов матрицы плотности спиновой подсистемы $\langle \sigma_1 \dots \sigma_N s_1 \dots s_N | \rho(t) | \sigma_1 \dots \sigma_N s_1 \dots s_N \rangle = P(\{\sigma s\}, t)$ получим основное кинетическое уравнение Глауберовского типа:

$$\begin{aligned} \dot{P}(\{\sigma s\}, t) = & -P(\{\sigma s\}, t) \sum_l W_l^\sigma(\sigma_l) + \sum_l W_l^\sigma(-\sigma_l) P(\sigma_1 \dots -\sigma_l \dots \sigma_N s_1 \dots s_N, t) - \\ & - P(\{\sigma s\}, t) \sum_l W_l^s(s_l) + \sum_l W_l^s(-s_l) P(\sigma_1 \dots \sigma_N s_1 \dots -s_l \dots s_N, t) \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь величина $P(\{\sigma s\}, t)$ играет роль вероятности нахождения системы в состоянии с конфигурацией спинов $\sigma_1 \dots \sigma_N s_1 \dots s_N$, где σ_i и s_i могут принимать значения ± 1 . $W_l^\sigma(\sigma_l)$ есть частота перехода для l -того псевдоспинового флипа спин-активной подсистемы со значения σ_l в $-\sigma_l$, в то время как остальные значения, в том числе и спин-неактивной подсистемы, остаются неизменными; аналогичный смысл имеет частота перехода $W_l^s(s_l)$ для l -того флипа, но только уже для спин-неактивной подсистемы.

В области низких температур выражения для скоростей перехода примут довольно простую форму

$$W_l^\sigma(\sigma_l) = A_\sigma(T) \exp \left[-\frac{E_l^\sigma \sigma_l}{T} \right] = A_\sigma(T) \left[\cosh \left(\frac{E_l^\sigma}{T} \right) - \sigma_l \sinh \left(\frac{E_l^\sigma}{T} \right) \right], \quad (10a)$$

$$W_l^s(s_l) = A_s(T) \exp \left[-\frac{E_l^s s_l}{T} \right] = A_s(T) \left[\cosh \left(\frac{E_l^s}{T} \right) - s_l \sinh \left(\frac{E_l^s}{T} \right) \right], \quad (10b)$$

где выражения

$$E_l^\sigma = \sum_{l \neq m} J_{lm}^\sigma \sigma_m + \sum_{l \neq m} J_{lm}^{s,s} s_m - \Delta(T), E_l^s = \sum_{l \neq m} J_{lm}^{s,s} \sigma_m + \sum_{l \neq m} J_{lm}^s s_m - \delta \quad (11a)$$

представляют собой локальное поле, зависящее от окружения ближайших соседей l -того спина. Формулы

$$A_\sigma(T) = \Omega_\sigma^2 \sum_q \frac{(\gamma_{ql}^\sigma)^4}{\hbar^4 \omega_q^4} e^{-\frac{\hbar \omega_q}{T}}, A_s(T) = \Omega_s^2 \sum_q \frac{(\gamma_{ql}^s)^4}{\hbar^4 \omega_q^4} e^{-\frac{\hbar \omega_q}{T}}, \quad (12)$$

являются параметрами, которые зависят от фононного и спин-фононного взаимодействия, а также от температуры.

Теперь на основе основного кинетического уравнения (9) можно записать выражения для средних значений $\mu=\langle\sigma\rangle$ спин-активной и $p=\langle s\rangle$ спин-неактивной «намагниченностей» в приближении молекулярного поля:

$$\frac{d\mu}{dt} = A_{\sigma}(T) \left[\sinh\left(\frac{\varepsilon^{\sigma}(\mu, p)}{T}\right) - \mu \cosh\left(\frac{\varepsilon^{\sigma}(\mu, p)}{T}\right) \right], \quad (13a)$$

$$\frac{dp}{dt} = A_s(T) \left[\sinh\left(\frac{\varepsilon^s(\mu, p)}{T}\right) - p \cosh\left(\frac{\varepsilon^s(\mu, p)}{T}\right) \right], \quad (13b)$$

где $\varepsilon^{\sigma}=J\mu+lp-\Delta(T)$, $\varepsilon^s=J\mu+Kp-\delta$, J^{σ} , $J=2zJ^{\sigma}$, $l=zJ^{\sigma s}$ и $K=2zJ^s$. Здесь для простоты положено, что число ближайших соседей z для всех типов взаимодействия одинаково. Следует отметить, что для равновесного случая, т.е. когда $d\mu/dt=0$ и $dp/dt=0$, уравнения (13) дают температурные зависимости, полученные в работе [4].

Обсуждение результатов. Хотелось бы отметить здесь частный случай скоростей перехода (10), когда γ_{ql}^{σ} и γ_{ql}^s имеют максимум соответственно при $q=q_1$ и $q=q_2$ и изменяются гораздо быстрее ω_q , что приводит (10) к новому виду

$$W_l^{\sigma}(\sigma_l) = \frac{\Omega_{\sigma}^2}{\hbar^4 \omega_1^4} e^{-\frac{\hbar\omega_1 - E_l^{\sigma} \sigma_l}{T}} \sum_q (\gamma_{ql}^{\sigma})^4, \quad W_l^s(s_l) = \frac{\Omega_s^2}{\hbar^4 \omega_2^4} e^{-\frac{\hbar\omega_2 - E_l^s s_l}{T}} \sum_q (\gamma_{ql}^s)^4, \quad (14)$$

где $\omega_1=\omega(q_1)$ и $\omega_2=\omega(q_2)$ соответствуют частотам фононов, при которых спин-фононная связь максимальна. Таким образом, $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ могут быть интерпретированы как мера внутримолекулярного энергетического барьера спин-кроссоверной молекулы и молекулы растворителя соответственно. Теперь перепишем (13) с учетом (14) в терминах «спиновых» параметров порядка $x=(1+\mu)/2$ (высокоспиновая фракция) и $y=(1+p)/2$ (фракция молекул растворителя в положении Б), считая при этом δ меньшим либо близким по значению к $l+K$:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\sigma}} x e^{-\frac{\Delta E_{\downarrow}^{\sigma}}{T}} e^{-\frac{2(Jx+ly)}{T}}, \quad \frac{dy}{dt} = -\frac{1}{\tau_s} y e^{-\frac{\Delta E_{\downarrow}^s}{T}} e^{-\frac{2(lx+Ky)}{T}}, \quad (15)$$

где величины $E_{\downarrow}^{\sigma}=\hbar\omega_1+T \ln(g_{HS}/g_{LS})/2-\Delta-l-J$ и $E_{\downarrow}^s=\hbar\omega_2-\delta-l-K$ имеют смысл энергетического барьера перехода из высокоспинового состояния в низкоспиновое и перехода из положения Б в положение А соответственно, а величины

$$\tau_{\sigma} = \frac{\hbar^4 \omega_1^4}{\Omega_{\sigma}^2 \sum_q (\gamma_{ql}^{\sigma})^4}, \quad \tau_s = \frac{\hbar^4 \omega_2^4}{\Omega_s^2 \sum_q (\gamma_{ql}^s)^4} \quad (16)$$

представляют собой характерное время релаксации для каждой из подсистем и задают временную шкалу динамики.

С учетом приведенных выше замечаний и отбросив спин-неактивную часть, получим из (15) точно такое уравнение, как и в работах [5–6]. Однако, предыдущая модель не дает сигмоидальный вид релаксации, наблюдаемый на эксперименте [5, 14–15]: расчетные релаксационные кривые высокоспиновой фракции имеют более резкий характер спада к нулю, чем кривые, полученные из эксперимента.

Численный анализ решений системы (15) в области низких температур позволяет заключить, что при близких по значению характерных временах релаксации τ_{σ} и τ_s вид кривых $x(t)$ и $y(t)$ слабо отличается от результатов из [6]. Однако, при $\tau_{\sigma} \ll \tau_s$ $y(t)$ имеет близкий к экспоненциальному вид, в то время как для $x(t)$ получается сигмоидальная кривая с характерными для экспери-

ментальных данных «хвостами» для малых значений $x(t)$ высокоспиновой фракции (рис.).

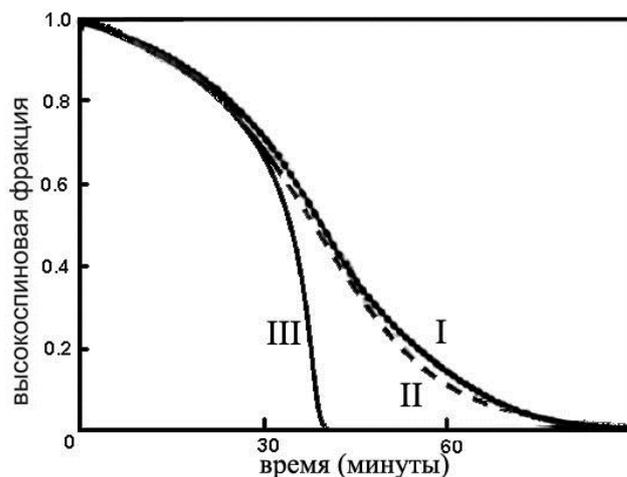


Рис. Сравнение экспериментальных данных по низкотемпературной релаксации спиновой фракции композита $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ [15] (кривая I) с рассчитанной кривой, предложенной в работе модели (кривая II), и кривой релаксации для предыдущих моделей, не учитывающих влияние спин-неактивной подсистемы (кривая III).

Заключение. В данной работе предложен новый тип Изинго-подобного гамильтониана для двухуровневой системы псевдо-спинов спин-активной части и спин-неактивной, включающей туннельные эффекты, фононы, а также взаимодействие между фононами и псевдоспинами. На основе предположения о слабости туннельных эффектов было получено основное кинетическое уравнение Глауберовского типа, для области низких температур были получены дифференциальные уравнения для параметров порядка спин-активной подсистемы и подсистемы растворителя.

Полученная модель не только расширяет и дополняет предыдущие феноменологические модели, но и качественно лучше описывает некоторые особенности релаксации высокоспиновой фракции спин-кроссоверных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. **König, E.** Nature of the Continuous High-Spin (5T_2) \leftrightarrow Low-Spin (1A_1) Transition in the Acetone Solvate of Dichlorobis [cis-1,2-bis (diphenylphosphino) ethylene] iron(II). Coupling with the Order-Disorder Transition of Acetone Molecules / E. König [ect.] // *Inorg. Chem.* – 1984. – № 23. – P. 1241–1246.
2. **Money, V.A.** A study of the thermal and light induced spin transition in $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ and $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$ L = 2,6-di(3-methylpyrazol-1-yl)-pyrazine / V.A. Money [ect.] // *Dalton Trans.* – 2004. – № 1. – P. 65–69.
3. **Chernyshov, D.** Ordering Phenomena and Phase Transitions in a Spin-Crossover Compound – Uncovering the Nature of the Intermediate Phase of $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ / D. Chernyshov [ect.] // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. – № 42. – P. 3825–3830.
4. **Chernyshov, D.** Coupling between spin conversion and solvent disorder in spin crossover solids / D. Chernyshov [ect.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76, № 1. – P. 014406-1–014406-7.
5. **Hauser, A.** Intersystem Crossing in $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole) / A. Hauser // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 94, № 4. – P. 2741–2746.

6. **Boukheddaden, K.** Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach / K. Boukheddaden [ect.] // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, № 22. – P. 14796–14805.
7. **Miyashita, S.** Structures of Metastable States in Phase Transitions with a High-Spin Low-Spin Degree of Freedom / S. Miyashita [ect.] // Progress of Theoretical Physics. – 2005. – Vol. 114, № 4. – P. 719–735.
8. **Ogawa, Y.** Effect of the magnetic field on the dynamics of the cooperative photoinduced spin-state transition and relaxation / Y. Ogawa [ect.] // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, № 7. – P. 073104-1–073104-4.
9. **Вакс, В.Г.** Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков / В.Г. Вакс // М.: Наука, 1973. – 328 с.
10. **Александров, А.С.** Поляроны в высокотемпературных сверхпроводниках / А.С. Александров, А.Б. Кребс // УФН. – 1992. – Т. 162, № 5. – С. 1–85.
11. **Goychuk, I.** Quantum dynamics in strong fluctuating fields / I. Goychuk, P. Hänggi // Adv. in Phys. – 2005. – Vol. 54, № 6–7. – P. 525–584.
12. **Carmichel, H.** An open systems approach to quantum optics / H. Carmichel. – Amsterdam: Springer-Verlag, 1991. – 179 с.
13. **Blum, K.** Density matrix theory and its applications / K. Blum. – N. Y.: Plenum Press, 1981. – 248 с.
14. **Jeftic, J.** The HS→LS Relaxation under External Pressure in the Fe(II) Spin Crossover System $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ / J. Jeftic, A. Hauser // Chem. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 248, № 5–6. – P. 458–463.
15. **Hauser, A.** High-spin → low-spin relaxation in the two-step spin-crossover compound $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ (pic = 2-picolyamine) / A. Hauser, H. Romstedt, H. Spiering // J. Phys. Chem. Solids. – 1998. – Vol. 59, № 2. – P. 265–275.

S U M M A R Y

In the present work a generalized version of the Ising-like Hamiltonian describing the spin-crossover solids accounting for the tunneling effect and spin-active spin-passive (solvent) interaction are considered. By using the density matrix theory Glauber type master equations are derived. Finally, differential equations of order parameters are aimed.

Поступила в редакцию 31.12.2009