УДК 537

Модель взаимодействия сильной электромагнитной волны со спин-кроссоверной системой

Н.С. Буйнов, Н.А. Клиндухов
Учреждение образования «Витебский государственный университет им. П.М. Машерова»

В данной работе проводилось построение теоретической модели взаимодействия сильной электромагнитной волны со спин-кроссоверной подсистемой. Был построен микроскопический модельный гамильтониан, учитывающий влияние монохромной волны на спин-активную систему, а также эффекты туннелирования. Полученный гамильтониан представляет собой обобщение известного ранее изингоподобного гамильтониана модели Вайнфляша. С использованием техники теории матрицы плотности были получены основные кинетические уравнения Глауберовского типа и выражение для скорости перехода.

Ключевые слова: *спин-кроссовер, сильная электромагнитная волна, изингоподобный гамильтониан, матрица плотности, основное кинетическое уравнение, скорость перехода.*

Model of strong electromagnetic wave interaction with spin-crossover system

N.S. Buinov, N.A. Klinduhov
Educational establishment «Vitebsk State University named after P.M. Masherov»

In the present work a theoretical model of the strong electromagnetic wave interaction with spin-crossover subsystem is constructed. A microscopic model Hamiltonian accounting monochromic wave influence on spin-active system and tunneling effects was built. The acquired Hamiltonian is considered to be a generalized version of the Ising-like Wajnsflasz Hamiltonian known earlier. By using the density matrix theory, Glauber type master equations and transition rate expression are derived.

Key words*: spin-crossover, strong electromagnetic wave, Ising-like Hamiltonian, density matrix, master equation, transition rate.*

Спин-кроссоверные соединения, в основном представляющие молекулярные комплексы с ионами Fe(II), имеют при нагревании плавный или резкий переход из низкоспинового основного состояния (НС, S=0, синглет $t_{2g}^6e_g^0$) в высокоспиновое состояние (ВС, S=2, квинтет $t_{2g}^4e_g^2$). Подобный эффект может наблюдаться при низких температурах под влиянием электромагнитного излучения оптического диапазона. Этот так называемый LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) эффект может быть полезен для будущих применений спин-кроссоверных соединений в качестве оптических элементов памяти, молекулярных переключаемых устройств или дисплеев.

Первое изучение LIESST эффекта было сделано в работе Декуртинса в 1984 г. [1]. В статье авторы сообщили, что облучение кристаллов $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ электромагнитной волной в 530 нм в низкоспиновом состоянии при низкой температуре (20 K) позволяло перевести в возбужденное состояние со временем жизни свыше 10^6 сек. Это метастабильное состояние было отождествлено высокоспиновому состоянию $^5T_2$. В 1986 г. Хаузер доказал, что этот процесс может быть обратимым (reverse-LIESST или обратный LIESST) [2]. Однако, удовлетворительной микроскопической теории данных явлений в настоящее время не существует. Целью проведенной работы является исследование взаимодействия внешнего электромагнитного поля со спин-кроссоверными системами.

Материал и методы. Предложенный McGarvey [3] механизм фотовозбуждения для $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (рис.) включает два последовательных этапа.

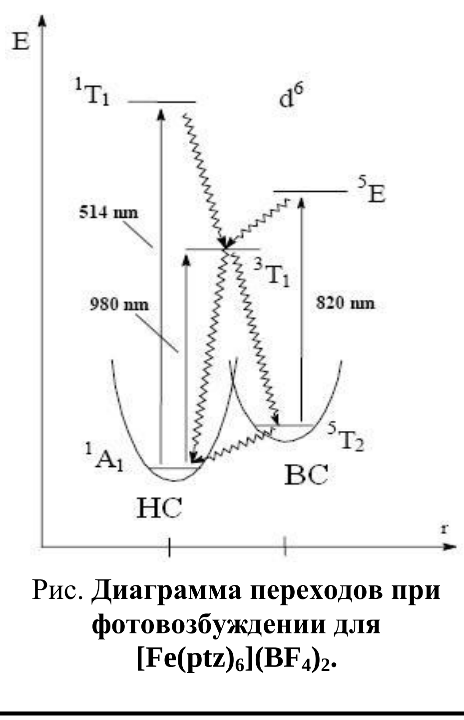

Рис. **Диаграмма переходов при фотовозбуждении для $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$.**

Облучение в полосе поглощения на длине 530 нм низкоспинового состояния $^1A_1$ переводит молекулярную систему на возбужденный уровень $^1T_1$. Далее система безизлучательно релаксирует к промежуточному состоянию $^3T_1$. Затем это состояние-посредник быстро и опять же безизлучательно переходит к метастабильному высокоспиновому состоянию $^5T_2$. Кроме того, возможен вариант более простой схемы перехода без посредников типа $^1A_1 \rightarrow {}^3T_1 \rightarrow {}^5T_2$ на длине волны 980 нм.

В итоге упрощенно влияние внешнего электромагнитного излучения на частоте поглощения спин-кроссоверной системы можно представить как изменение разницы в уровне энергии между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями. Математически это можно описать с помощью гамильтониана «продольного» взаимодействия или так называемого драйвинга

$$H_{\text{int}} = -\varepsilon \cos wt \sum_l \sigma_l^z\,, \qquad (1)$$

где матрицы Паули σ^z описывают высокоспиновые и низкоспиновые состояния отдельных молекул. Величина ε представляет собой амплитуду колебаний расстояний между уровнями и пропорциональна интенсивности внешнего излучения, w есть частота внешней электромагнитной волны.

Далее добавим гамильтониан [4], учитывающий взаимодействие спин-активной и фононной подсистем, полученный в предыдущих работах:

$$\begin{aligned} H' = -\Delta(T)\sum_l \sigma_l^z + \Omega_\sigma \sum_l \sigma_l^x + \sum_q \omega_q b_q^+ b_q + \\ + \sum_{lq} \gamma_{ql}^\sigma \sigma_l^z \left(b_q^+ + b_q\right), \end{aligned} \qquad (2)$$

Здесь $\Delta(T) = \Delta_0 - \frac{kT}{2}\ln g_{HS}/g_{LS}$ представляет собой зависящее от температуры расстояние между уровнями, 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 [5]; Ω – константа туннелирования, b_q и b_q^+ – обычные операторы рождения и уничтожения, ω_q представляет частоту q-ой нормальной моды, γ_{ql} – константы спин-решеточной связи. В итоге полный зависящий от времени гамильтониан примет вид:

$$\begin{aligned} H = H' + H_{\text{int}} = -\left(\Delta(T) + \varepsilon\cos wt\right)\sum_l \sigma_l^z + \Omega\sum_l \sigma_l^x + \\ + \sum_q \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{lq} \gamma_{ql}\sigma_l^z\left(b_q^+ + b_q\right) \end{aligned} \qquad (3)$$

Используя преобразование, подобное преобразованию Ланга–Фирсова [6], преобразуем полный гамильтониан (3) системы унитарным преобразованием

$$U = \exp\left(-\sum_{lq}\frac{\gamma_{ql}}{\omega_q}\sigma_l^z\left(b_q^+ - b_q\right)\right). \qquad (4)$$

к виду

$$\begin{aligned} H(t) = -\left(\Delta + \varepsilon\cos wt\right)\sum_l \sigma_l^z + \sum_l V_l \sigma_l^x + \\ + \sum_q \omega_q b_q^+ b_q - \sum_{lm} J_{lm}\sigma_l^z\sigma_m^z, \end{aligned} \qquad (5)$$

в котором эффективная константа туннелирования V_l и обменный параметр J_{lm} удовлетворяют следующим выражениям:

$$V_l = \Omega\exp\left(-2\sum_q\frac{\gamma_{ql}}{\omega_q}\sigma_l^z\left(b_q^+ - b_q\right)\right), \qquad (6)$$

$$J_{lm} = \sum_q \frac{\gamma_{qm}\gamma_{ql}}{\omega_q}. \qquad (7)$$

Полагая, что вклад туннелирования в общий гамильтониан довольно слабый [2], разобьем гамильтониан (5) на невозмущенную зависящую от времени часть $H_0(t)$ и возмущение ΔH, представляющее собой сопровождаемое фононами (phonon assisted) туннелирование:

$$\begin{aligned} &H' = H_0(t) + \Delta H, \\ &H_0(t) = -\left(\Delta + \varepsilon\cos wt\right)\sum_l \sigma_l^z + \sum_l \langle V_l\rangle \sigma_l^x + \\ &+ \sum_q \omega_q b_q^+ b_q - \sum_{lm} J_{lm}\sigma_l^z\sigma_m^z, \\ &\Delta H = \sum_l F_l \sigma_l^x,\ F_l = V_l - \langle V_l\rangle. \end{aligned}$$

Вследствие малости ΔH также следует применимость борновского приближения [7]. Тогда полную матрицу плотности системы ρ можно записать как $\rho(0)=\rho_S(0)\rho_R(0)$ в момент времени t=0 и

$$\rho(t)=\rho_S(t)\rho_R(0) + \Delta\rho \qquad (8)$$

в последующие, где Δρ – малый параметр порядка ΔH. В уравнении (8) величины $\rho_S=tr_R\rho$ и $\rho_R=tr_S\rho$ представляют собой приведенные матрицы плотности для спиновой и фононной подсистемы соответственно, которые используются для вычисления средних типа $<\bullet>_S = tr(\rho_S\ \bullet)$ and $<\bullet>_R=tr(\rho_R\ \bullet)$.

В представлении взаимодействия уравнение Лиувилля для приведенной матрицы плотности, соответствующей спиновой подсистеме, $\rho_{SI}(t)=U_I^+\rho_S(t)U_I$, где

$$U_I(t) = \exp\left(-i\int_0^t H_0(\tau)d\tau\right), \qquad (9)$$

в первом порядке по Δρ (и, соответственно, по ΔH) примет вид:

$$\dot{\rho}_{SI}(t) = -\int_0^{\tau} Tr_R\left[\Delta H(t), \left[\Delta H(\tau), \rho_S(t)\rho_R(0)\right]\right] d\tau \,. \quad (10)$$

В Марковском приближении [7, 8] и приближении нулевой гармоники [9] для диагональных элементов матрицы плотности спиновой подсистемы $<\sigma_1 \ldots \sigma_N|\rho(t)|\sigma_1 \ldots \sigma_N>=P(\{\sigma\},t)$ получим основное кинетическое уравнение Глауберовского типа:

$$\dot{P}(\{\sigma\},t) = -P(\{\sigma\},t)\sum_l \overline{W_l}(\sigma_l) + + \sum_l \overline{W_l}(-\sigma_l) P(\sigma_1 \ldots -\sigma_l \ldots \sigma_N, t). \quad (11)$$

Здесь величина $\overline{W_l}(\sigma_l)$ представляет собой частоту перехода для l-того псевдоспинового флипа спин-активной подсистемы со значения σ_l в $-\sigma_l$, в то время как остальные значения остаются неизменными. При этом частота перехода имеет вид бесконечного ряда:

$$\overline{W_l}(\sigma_l) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^2\left(\frac{A}{w}\right) W_l(E_l\sigma_l + nw), \quad (12)$$

где $J_n(x)$ – функция Бесселя 1-го рода, а

$$W_l(E_l\sigma_l + nw) = \Omega^2 \exp\left[-\frac{E_l\sigma_l + nw}{T}\right] \times \times \exp\left(-\sum_q \frac{4\gamma_{ql}^2}{\omega_q^2} \coth\left(\frac{\omega_q}{2T}\right)\right) \times \times \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \exp\left[-2i\tau E_l\sigma_l - 2i\tau nw\right] \left\{\exp\left(\sum_q \frac{4\gamma_{ql}^2}{\omega_q^2} \frac{\cos(\omega_q\tau)}{\sinh\left(\frac{\omega_q}{2T}\right)}\right) - 1\right\} \quad (13)$$

представляет собой по форме частоту перехода в отсутствии внешнего поля [4], однако, с заменой локального поля E_l

$$E_l = \Delta(T) + \sum_{l \neq m} J_{lm}\sigma_m$$

на E_l+nw.

Если допустить, что энергия отдельного фотона внешнего излучения гораздо больше локального поля E_l, т.е. что $E_l\sigma_l << w$, то тогда (12) можно переписать в виде

$$\overline{W_l}(E_l\sigma_l) = J_0^2\left(\frac{A}{w}\right) W_l(E_l\sigma_l) + + \sum_{n=-\infty, n\neq 0}^{\infty} J_n^2\left(\frac{A}{w}\right) W_l(nw). \quad (14)$$

В области низких температур выражение (14) примет вид

$$\overline{W_l}(E_l\sigma_l) = J_0^2\left(\frac{A}{w}\right) \exp\left[-\frac{E_l\sigma_l}{T}\right] \Omega^2 \sum_q \frac{\gamma_{ql}^4}{\omega_q^4} e^{-\frac{\omega_q}{T}} + + \sum_{n=1}^{\infty} J_n^2\left(\frac{A}{w}\right) \Omega^2 \frac{\gamma_l^2(\omega_q = nw)}{n^2 w^2}, \quad (15)$$

где $\gamma_l(\omega_q=nw)$ есть значение γ_{ql} при таком q, при котором $\omega_q=nw$.

Результаты и их обсуждение. В общем (15) можно переписать в виде

$$\overline{W_l}(E_l\sigma_l) = a(T)\left[\cosh\left(\frac{E_l}{T}\right) - \sigma_l \sinh\left(\frac{E_l}{T}\right)\right] + b\,, \quad (16)$$

здесь константа b связана исключительно с влиянием внешнего излучения. Таким образом, формула (16) отражает конкурентный характер двух процессов: процесса фотовозбуждения и температурной релаксации.

Если сделать допущение, как и в [4], о характере зависимости γ_{ql} от ω_q, тогда a(T) примет более конкретный вид

$$a(T) = \frac{\Omega^2}{\omega_1^4} e^{\frac{-\omega_1}{T}} \sum_q \gamma_{ql}^4\,,$$

а частоту перехода теперь запишем как

$$\overline{W_l}(E_l\sigma_l) = \frac{J_0^2\left(\frac{A}{w}\right)\Omega^2}{\omega_1^4} e^{\frac{-\omega_1}{T}} \times \times \sum_q \gamma_{ql}^4 \left[\cosh\left(\frac{E_l}{T}\right) - \sigma_l \sinh\left(\frac{E_l}{T}\right)\right] + b, \quad (17)$$

где $\omega_1=\omega(q_1)$ соответствует частоте фононов, при которой спин-фононная связь максимальна.

Подобные результаты были получены Букхеддаденым и коллегами [10] феноменологически. Притом в [10] частота перехода, обусловленная влиянием внешнего поля, зависела также и от спинового состояния в данном узле.

Заключение. В данной работе предложено описание взаимодействия внешней электромагнитной волны со спин-кроссоверной системой. За основу брался изингоподобный гамильтониан для двухуровневой системы псевдоспинов спин-активной части, включающий туннельные эффекты, фононы, взаимодействие между фононами и псевдоспинами, а также «продольное» взаимодействие с внешним полем. На основе предположения о слабости туннельных эффектов было получено основное кинетическое уравнение Глауберовского типа. Для области низких температур было получено выражение для частоты перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Decurtins, S. Light-induced excited-spin-state trapping in iron(II) spin-crossover systems. Optical spectroscopic and magnetic susceptibility study / S. Decurtins, P. Gütlich, K.M. Hasselbach, A. Hauser // Inorg. Chem. – 1985. – № 24. – P. 2174–2178.
2. Hauser, A. ntersystem crossing in the [Fe(ptz)6](BF4)2 spin crossover system (ptz=1-propyltetrazole) / A. Hauser // J. Chem. Phys. – 1991. – № 94. – P. 2741–2749.
3. McGarvey, J.J. Photochemically-induced perturbation of the $^1A \leftrightarrow ^5T$ equilibrium in Fe^{11} complexes by pulsed laser irradiation in the metal-to-ligand charge-transfer absorption band / J.J. McGarvey, I. Lawthers // J. Chem. Soc., Chem. Comm. – 1982. – P. 906–907.
4. Klinduhov, N. Choice of dynamics for spin-crossover systems / N. Klinduhov, D. Chernyshov, K. Boukheddaden // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81, № 9. – P. 094408– 094415.
5. Miyashita, S. Structures of Metastable States in Phase Transitions with a High-Spin Low-Spin Degree of Freedom / S. Miyashita, Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, K. Boukheddaden and F. Varret // Progress of Theoretical Physics. – 2005. – Vol. 114, № 4. – P. 719–735.
6. Goychuk, I. Quantum dynamics in strong fluctuating fields / I. Goychuk and P. Hänggi // Adv. in Phys. – 2005. – Vol. 54, № 6. – P. 525–584.
7. Carmichel, H. An open systems approach to quantum optics / H. Carmichel. – Berlin: Springer-Verlag, 1993. – 179 p.
8. Blum, K. Density matrix theory and its applications / K. Blum // N. Y.: Plenum Press, 1981. – 248 c.
9. Goychuk, I. Control of the dynamics of a dissipative two-level system by a strong periodic field / I. Goychuk, E. Petrov, V. May // Chem. Phys. Lett. – 1996. – № 253. – P. 428–437.
10. Boukheddaden, K. Dynamical model for spin-crossover solids. II. Static and dynamic effects of light in the mean-field approach / K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, F. Varret // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, № 22. – P. 14806–14817.

Поступила в редакцию 31.08.2010

Адрес для корреспонденции: 210038, г. Витебск, Московский пр-т, д. 33, кафедра теоретической физики, тел.: + 375-29-591-05-43 – Буйнов Н.С.