

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 monochromatic 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 $t_{2g}^6 e_g^0$) в высокоспиновое состояние (ВС, $S=2$, квинтет $t_{2g}^4 e_g^2$). 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 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ электромагнитной волной в 530 нм в низкоспиновом состоянии при низкой температуре (20 К) 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. Це-

лю проведенной работы является исследование взаимодействия внешнего электромагнитного поля со спин-кроссоверными системами.

Материал и методы. Предложенный McGarvey [3] механизм фотовозбуждения для $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (рис.) включает два последовательных этапа.

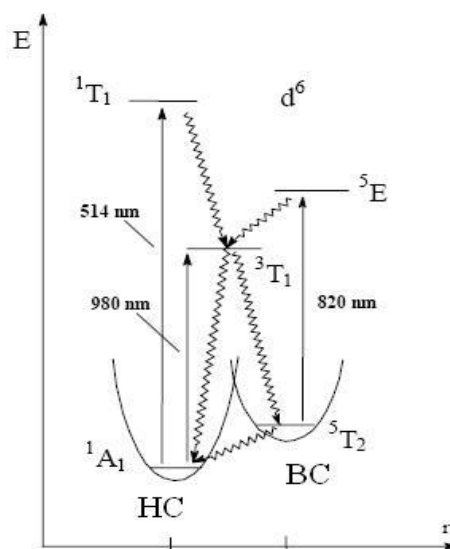


Рис. Диаграмма переходов при фотовозбуждении для $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.

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

$$H_{\text{int}} = -\varepsilon \cos \omega t \sum_l \sigma_l^z, \quad (1)$$

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, ω есть частота внешней электромагнитной волны.

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

$$H' = -\Delta \sum_l \sigma_l^z + \Omega \sum_l \sigma_l^x + \sum_q \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{lq} \gamma_{ql} \sigma_l^z \left(\sigma_q^+ + b_q \right), \quad (2)$$

Здесь $\Delta = \Delta_0 - \frac{kT}{2} \ln g_{HS}/g_{LS}$ 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:

$$H = H' + H_{\text{int}} = -\Delta \sum_l \sigma_l^z + \varepsilon \cos \omega t \sum_l \sigma_l^z + \Omega \sum_l \sigma_l^x + \sum_q \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{lq} \gamma_{ql} \sigma_l^z \left(\sigma_q^+ + b_q \right), \quad (3)$$

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

преобразованием

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

к виду

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

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

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

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

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:

$$H' = H_0 \left(\right) + \Delta H,$$

$$H_0 \left(\right) = -\Delta + \varepsilon \cos \omega t \sum_l \sigma_l^z + \sum_l \langle V_l \rangle \sigma_l^x + \sum_q \omega_q b_q^+ b_q - \sum_{lm} J_{lm} \sigma_l^z \sigma_m^z, \\ \Delta H = \sum_l F_l \sigma_l^x, F_l = V_l - \langle V_l \rangle.$$

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

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

в последующие, где $\Delta \rho$ – малый параметр порядка ΔH . В уравнении (8) величины $\rho_S = \text{tr}_R \rho$ и $\rho_R = \text{tr}_S \rho$ представляют собой приведенные матрицы плотности для спиновой и фононной подсистемы соответственно, которые используются для вычисления средних типа $\langle \bullet \rangle_S = \text{tr}(\rho_S \bullet)$ and $\langle \bullet \rangle_R = \text{tr}(\rho_R \bullet)$.

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

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

в первом порядке по $\Delta \rho$ (и, соответственно, по ΔH) примет вид:

$$\dot{\rho}_{SI} = -\int_0^{\tau} \text{Tr}_R \left[\mathbf{H} \rho_S \mathbf{H} \rho_R \right] d\tau. \quad (10)$$

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

$$\dot{P}(\{\sigma_i\}, t) = -P(\{\sigma_i\}, t) \sum_l \bar{W}_l(\sigma_l) + \sum_l \bar{W}_l(\sigma_l) P(\{\sigma_i\}, t) \quad (11)$$

Здесь величина $\bar{W}_l(\sigma_l)$ 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:

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

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

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

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

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

на $E_l + nw$.

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

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

В области низких температур выражение (14) примет вид

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

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

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

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

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

а частоту перехода теперь запишем как

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

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

Подобные результаты были получены Бухеддаденым 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 фо-

нонами 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. Gülich, K.M. Hasselbach, A. Hauser // *Inorg. Chem.* – 1985. – № 24. – P. 2174–2178.
2. Hauser, A. Intersystem 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 ↔ ⁵T equilibrium in Fe^{II} 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.