Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 268 – 274

Сверхбыстрая квантовая динамика релаксации магнитоупорядоченных систем со спиновым кроссовером в возбужденном состоянии при внезапном возмущении

Ю. С. Орлов[+*1)], *С. В. Николаев*[*], *С. Г. Овчинников*[+*], *А. И. Нестеров*[×]

[+]*Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[×]*Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI), Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Codigo Postal 44420, Jalisco, Mexico*

Поступила в редакцию 19 июля 2020 г.
После переработки 19 июля 2020 г.
Принята к публикации 29 июля 2020 г.

На основе релаксационного уравнения для матрицы плотности предложена теоретическая модель для описания ультрабыстрой временной динамики магнитоупорядоченных систем со спиновым кроссовером в возбужденном состоянии при внезапном возмущении. Обнаружены осцилляции намагниченности, заселенности высокоспинового состояния и генерация локальных вибронов при переходе системы из световозбужденного Франк-Кондоновского состояния низкоспинового состояния в основное высокоспиновое состояние.

DOI: 10.31857/S1234567820160090

1. В последнее десятилетие в физике конденсированного состояния возникло и получило развитие новое направление – ультрабыстрый магнетизм (*ultrafast magnetism*) [1–5]. Ультракороткие лазерные импульсы высокой интенсивности способны возбуждать в магнитных материалах спиновую динамику, которая представляет значительный интерес с фундаментальной и прикладной точек зрения. Основной экспериментальной методикой в этой области является техника накачка–зондирование (*pump–probe technique*) [6, 7]. В зависимости от свойств магнитной среды импульс накачки приводит к сверхбыстрым размагничиванию или перемагничиванию образца либо к возбуждению прецессии намагниченности. В результате взаимодействия со светом возможно изменение обменного взаимодействия [8].

Одним из нестандартных объектов среди различных систем, интересных для исследования ультрабыстрого магнитного переключения, являются системы со спиновым кроссовером (СК) [9–11], которые могут встречаться в кристаллической фазе и в виде сложномолекулярных непериодических соединений. Так, например, в соединении $Fe(phen)_2(NCS)_2$ авторы [12] недавно исследовали LIESST-эффект (*Light Induced Spin State Trapping* [9, 10]) методами XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) и оптической спектроскопии с временным разрешением. Были обнаружены локальные деформации лигандов и возбуждение различных вибронных мод при переключении иона Fe^{2+} из низкоспинового (LS) в высокоспиновое (HS) состояние. Другим важным классом соединений со спиновым кроссовером являются окислы железа с ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} с основным HS-состоянием, в которых спиновый кроссовер в LS-состояние происходит при высоких давлениях [13].

В настоящей работе рассматривается сверхбыстрая квантовая динамика релаксации фотовозбужденного состояния со спином, отличающимся от спина основного состояния (что можно назвать динамическим спиновым кроссовером) в магнитоупорядоченных веществах с учетом спин-орбитального взаимодействия между HS- и LS-состояниями и электронно-колебательного взаимодействия за рамками адиабатического приближения. Спецификой магнитоупорядоченных систем является наличие межатомного обменного взаимодействия, которое наряду с упругим взаимодействием приводит к кооперативным явлениям вблизи спинового кроссовера.

2. Для определенности ограничимся случаем d^6-ионов (FeO и $Mg_{1-x}Fe_xO$), для которых $S_{HS} = S = 2$ и $S_{LS} = 0$. Для описания возможного сосуществова-

1) e-mail: jso.krasn@mail.ru

вания различных катионных термов спиновые переменные неудобны, так как они действуют только в подпространстве спиновых подуровней данного спина. В этом случае более адекватен язык операторов Хаббарда, которые могут быть построены на базисе собственных состояний катиона с учетом нескольких термов. В данном случае X-операторы Хаббарда построены на HS-состояниях с различной проекцией спина $|\sigma\rangle$, $\sigma = -S, -S+1, \ldots, +S$ и синглетном LS-состоянии $|s\rangle$. Эффективный гамильтониан для описания влияния обменного взаимодействия между HS-состояниями с учетом вибронного и спин-орбитального взаимодействия может быть записан в виде

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}^{(S)} + \hat{H}^{(e,q)} + \hat{H}^{(SO)}. \tag{1}$$

Здесь первое слагаемое

$$\hat{H}^{(S)} = \frac{1}{2}J\sum_{\langle i,j\rangle}\left(\hat{\mathbf{S}}_i\hat{\mathbf{S}}_j - \frac{1}{4}\hat{n}_i\hat{n}_j\right) + \Delta_S\sum_i X_i^{s,s} \tag{2}$$

содержит энергии E_{LS} и E_{HS} электронных конфигураций LS- и HS-состояний и межатомное обменное взаимодействие J, $\Delta_S = E_{\text{LS}} - E_{\text{HS}}$ – величина спиновой щели (энергетический интервал между LS- и HS-состояниями). Δ_S определяется конкуренцией внутриатомного хундовского обменного взаимодействия с кристаллическим полем $10Dq$. Мы будем рассматривать только случай высокоспинового основного состояния, $E_{\text{LS}} > E_{\text{HS}}$. Операторы спина для $S = 2$ в представлении операторов Хаббарда выглядят следующим образом [14]: $\hat{S}_i^+ = 2X_i^{-1,-2} + \sqrt{6}X_i^{0,-1} + \sqrt{6}X_i^{+1,0} + 2X_i^{+2,+1}$, $\hat{S}_i^- = 2X_i^{-2,-1} + \sqrt{6}X_i^{-1,0} + \sqrt{6}X_i^{0,+1} + 2X_i^{+1,+2}$, $\hat{S}_i^z = 2X_i^{-2,-2} + X_i^{-1,-1} + X_i^{+1,+1} + 2X_i^{+2,+2}$; оператор числа частиц на узле i равен $\hat{n}_i = 6\sum\limits_{\sigma=-S}^{+S} X_i^{\sigma,\sigma} + 6X_i^{s,s}$. Условие полноты для X-операторов Хаббарда $\sum\limits_{\sigma=-S}^{+S} X^{\sigma,\sigma} + X^{s,s} = 1$, среднее число электронов для d^6-иона $\langle\hat{n}_i\rangle = 6$. Вывод эффективного гамильтониана (2) из микроскопической многозонной $p-d$-модели с помощью техники проекционных операторов в рамках многоэлектронного LDA + GTB метода [15] можно найти в работе [16].

Второе слагаемое содержит энергию локальных полносимметричных колебаний катион-анионного комплекса (который мы рассматриваем как элементарную ячейку и в дальнейшем будем называть СК-комплексом, имея в виду возможность заселенности либо HS, либо LS при спиновом кроссовере), электронно-колебательное (вибронное) взаимодействие [17, 18] и упругое взаимодействие катионов на соседних узлах решетки, и описывает изменение объема системы при изменении температуры

$$\hat{H}^{(e,q)} = \sum_i\left(\frac{1}{2}k\hat{q}_i^2 + \frac{\hat{p}_i^2}{2M}\right) - \tag{3}$$

$$-\sum_i(g_1\hat{q}_i + g_2\hat{q}_i^2)\left(-X_i^{s,s} + \sum_{\sigma=-S}^{+S}X_i^{\sigma,\sigma}\right) - \frac{1}{2}V_q\sum_{\langle i,j\rangle}\hat{q}_i\hat{q}_j,$$

где g_1 и g_2 – константы электронно-колебательного взаимодействия, k – константа упругой связи, $\hat{q}$ – оператор нормальной координаты, соответствующий дыхательной моде колебаний лигандов и сопряженный ему оператор импульса $\hat{p}$, V_q – константа упругого межмолекулярного взаимодействия, M – эффективная масса осциллятора. Поскольку ионные радиусы катионов в LS- и HS-состояниях отличаются достаточно сильно (разница около 10 %), в электронно-колебательном взаимодействии необходимо учитывать не только линейные, но и квадратичные по $\hat{q}$ слагаемые. Константы упругой связи в LS- и HS-состояниях равны $k_{\text{LS}} = k + 2g_2$ и $k_{\text{HS}} = k - 2g_2$ соответственно. Из-за ангармонизма в электрон-фононном взаимодействии частоты локальных колебаний отличаются в HS и LS состоянии, $\omega_{\text{HS}} = \sqrt{(k-2g_2)/M}$, $\omega_{\text{LS}} = \sqrt{(k+2g_2)/M}$. Для выбранных значений параметров, приведенных ниже, $\omega_{\text{HS}} = 0.045$ эВ, $\omega_{\text{LS}} = 0.055$ эВ.

Третье слагаемое

$$\hat{H}^{(SO)} = J_x\sum_i\sum_{\sigma=-S}^{+S}(X_i^{s,\sigma} + X_i^{\sigma,s}) \tag{4}$$

смешивает HS- и LS-состояния за счет спин-орбитального взаимодействия [19].

При точном учете всех взаимодействий внутри СК-комплекса и приближении среднего поля для упругого и обменного межячеечных взаимодействий гамильтониан (1) имеет вид:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{eff}} = &-B\sum_i\hat{S}_i^z + \Delta_S\sum_i X_i^{s,s} + \\ &+\sum_i\left(\frac{1}{2}k\hat{q}_i^2 + \frac{\hat{p}_i^2}{2M}\right) - \sum_i(g_1\hat{q}_i + g_2\hat{q}_i^2)\times \\ &\times\left(-X_i^{s,s} + \sum_{\sigma=-S}^{+S}X_i^{\sigma,\sigma}\right) - V_q z\langle\hat{q}\rangle\sum_i\hat{q}_i + \\ &+J_x\sum_i\sum_{\sigma=-S}^{+S}(X_i^{s,\sigma} + X_i^{\sigma,s}) + \frac{1}{2}JzNS^2m^2 + \frac{1}{2}V_q zN\langle q\rangle^2.\end{aligned} \tag{5}$$

Здесь $B = zJSm$ – поле Вейсса, где $z = 6$ – число ближайших соседей, $m = \frac{\langle \hat{S}^z \rangle}{S}$ – намагниченность; N – число узлов кристаллической решетки. Мы рассматриваем двухподрешеточный антиферромагнетик с намагниченностью подрешетки m.

Набор собственных волновых функций (5) можно представить в виде

$$|\varphi_k\rangle = \tag{6}$$

$$= \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} \left[a_{n_{\rm ph},k} |2, 0, n_{\rm ph}\rangle + \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{\rm ph},s_z,k} |1, s_z, n_{\rm ph}\rangle \right],$$

где $|\alpha, s_z, n_{\rm ph}\rangle = |\alpha, s_z\rangle |n_{\rm ph}\rangle$ – ортонормированный базис функций в виде прямого произведения собственных состояний операторов проекции спина $|\alpha, s_z\rangle$, $s_z = -S, (-S+1), \ldots, +S$ в случае HS-состояния ($\alpha = 1$) и $s_z = 0$ для LS-состояния ($\alpha = 2$) и гармонического осциллятора $|n_{\rm ph}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\rm ph}!}} (a^\dagger)^{n_{\rm ph}} |0, 0, \ldots, 0\rangle$, $n_{\rm ph} = 0, 1, 2, \ldots, N_{\rm ph}$. $N_{\rm ph}$ – число фононов, начиная с которого при $n_{\rm ph} > N_{\rm ph}$ перестает меняться энергия $E_0(N_{\rm ph} + 1) \approx E_0(N_{\rm ph})$ основного состояния $|\varphi_0\rangle$ (погрешность вычисления меньше 1 %). При рассмотрении различных температурных эффектов необходимо отслеживать неизменность энергии E_k ближайших к основному возбужденных состояний $|\varphi_k\rangle$. Другими словами, $N_{\rm ph}$ определяет число фононов, которое необходимо учесть при данной величине электронно-колебательного взаимодействия, чтобы сформировалась "фононная шуба" основного и ближайших возбужденных состояний. В наших расчетах $N_{\rm ph} = 300 \div 500$ в зависимости от значений используемых параметров и температуры. Многофононные вклады в функции (6) приводят к резонансам Франка–Кондона при возбуждении таких состояний [20]. Тогда квантово-статистические средние операторов намагниченности $\hat{m} = \hat{S}^z/S$, смещения $\hat{q}$ и заселенность HS-состояния $\hat{n}_{\rm HS}$ будут равны

$$n = \langle \hat{n}_{\rm HS} \rangle = \sum_k p_k \left\langle \varphi_k \left| \sum_\sigma X^{\sigma,\sigma} \right| \varphi_k \right\rangle =$$

$$= \sum_k \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} \sum_{s_z=-S}^{+S} p_k |b_{n_{\rm ph},s_z,k}|^2, \tag{7}$$

$$q = \langle \hat{q} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \sum_k \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} p_k \times$$

$$\times \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{n_{\rm ph}} \Big(a_{n_{\rm ph},k} a_{n_{\rm ph}-1,k} + \\ + \sum\limits_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{\rm ph},s_z,k} b_{n_{\rm ph}-1,s_z,k} \Big) + \\ + \sqrt{n_{\rm ph}+1} \Big(a_{n_{\rm ph},k} a_{n_{\rm ph}+1,k} + \\ + \sum\limits_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{\rm ph},s_z,k} b_{n_{\rm ph}+1,s_z,k} \Big) \end{array} \right\}, \tag{8}$$

$$m = \langle \hat{m} \rangle = \sum_k p_k \langle \varphi_k | \hat{m} | \varphi_k \rangle =$$

$$= \frac{1}{S} \sum_k \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} \sum_{s_z=-S}^{+S} p_k s_z |b_{n_{\rm ph},s_z,k}|^2, \tag{9}$$

где $p_k = \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) Z^{-1}$, $Z = \sum\limits_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right)$ – статистическая сумма.

Длину связи металл-лиганд можно представить в виде $l = l_0 + q$, где l_0 – регулярная составляющая, обусловленная ангармонизмом колебаний решетки и аномальный вклад q, возникающий из-за вибронного взаимодействия. В отсутствии спин-орбитального взаимодействия равновесные положения лигандов, соответствующие минимумам потенциальной энергии, в LS- и HS-состояниях определяются выражениями $q^0_{\rm LS} = -\frac{g_1}{k_{\rm LS}}$, $q^0_{\rm HS} = \frac{g_1}{k_{\rm HS}}$. Для выбранных значений параметров, приведенных ниже, $q^0_{\rm LS} = -0.09$ Å, $q^0_{\rm HS} = 0.13$ Å, а $\Delta q^0 = q^0_{\rm HS} - q^0_{\rm LS} = 0.22$ Å. Поскольку длина связи l_0 при $T = 0$ порядка 2 Å, то Δq^0 составляет 10 % от этой величины. Это число согласуется с известной разностью ионных радиусов в LS- и HS-состояниях. Видно, что в отсутствии электронно-колебательного взаимодействия $q^0_{\rm LS(HS)} = 0$ и изменение объема системы с ростом температуры возможно только из-за ангармонизма.

3. Рассмотрим релаксацию СК-комплекса, помещенного в равновесную среду (термостат), при внезапном возбуждении светом из HS- в LS-состояние. Гамильтониан полной системы запишем в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_R + \hat{V}. \tag{10}$$

Здесь $\hat{H}_0 = \sum\limits_k E_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$ – гамильтониан ячейки (5); $\hat{V} = \hat{V}_{v-{\rm ph}} + \hat{V}_{s-{\rm ph}} = \sum\limits_q (g_{v-{\rm ph},q} b_q^\dagger a + g^*_{v-{\rm ph},q} b_q a^\dagger) + \sum\limits_q (g_{s-{\rm ph},q} b_q^\dagger \hat{S}^+ + g^*_{s-{\rm ph},q} b_q \hat{S}^-)$ – оператор взаимодействия между СК-комплексом и термостатом, где $a^\dagger(a)$ – операторы рождения (уничтожения) квантов локальных колебаний (вибронов), введенные выше, $g_{v-{\rm ph}}$ и $g_{s-{\rm ph}}$ – константы виброн-фононного и спин-фононного взаимодействия соответственно; $\hat{H}_R = \sum\limits_q \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q$ – гамильтониан термостата, где $b_q^\dagger(b_q)$ –

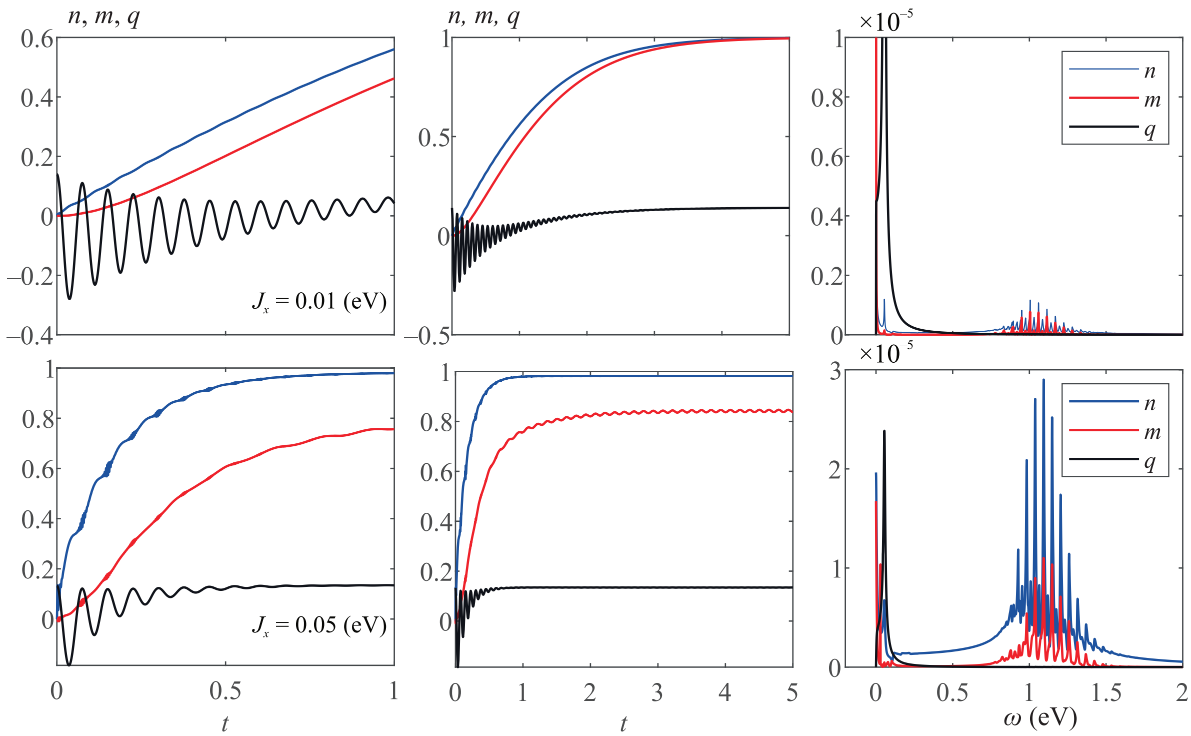

Рис. 1. (Цветной онлайн) Квантовая динамика релаксации низкоспиновых в начальный момент времени фотовозбужденных Франк-Кондоновских состояний при $T = 100\,\text{К}$ для $J_x = 0.01\,\text{эВ}$ – верхний ряд и $J_x = 0.05\,\text{эВ}$ – нижний ряд. В первом столбце время t по оси абсцисс приведено от 0 до 1, а во втором столбце – от 0 до 5 и указано в единицах $\tau_0 = 10^{-12}\,\text{с}$. В правом столбце приведены результаты анализа Фурье спектров намагниченности m (красная линия), заселенности HS-состояния n (синяя линия) и смещения q (черная линия)

операторы рождения (уничтожения) фононов термостата с волновым вектором q.

Рассмотрим динамику системы в терминах редуцированной матрицы плотности $\hat{\rho}_0(t)$, используя обобщенное основное кинетическое уравнение (*generalized Master equation*) [21].

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^0_{kl} = -i\omega_{kl}\rho^0_{kl} + \delta_{kl}\sum_{n\neq l}\rho^0_{nn}W_{ln} - \gamma_{kl}\rho^0_{kl}, \qquad (11)$$

где $W_{ln} = \Gamma^+_{nlln} + \Gamma^-_{nlln}$, $\gamma_{kl} = \sum\limits_n(\Gamma^+_{knnk} + \Gamma^-_{lnnl}) - \Gamma^+_{llkk} - \Gamma^-_{llkk}$. Величины Γ даются выражениями

$$\Gamma^+_{mkln} = \frac{1}{\hbar^2}\int\limits_0^\infty dt\exp(-it\omega_{ln})Tr_R(V_{mk}(t)V_{ln}(0)\rho_R(0)), \qquad (12)$$

$$\Gamma^+_{mkln} = \frac{1}{\hbar^2}\int\limits_0^\infty dt\exp(-it\omega_{mk})Tr_R(V_{mk}(0)V_{ln}(t)\rho_R(0)), \qquad (13)$$

где $V_{mk}(t)$ – матричные элементы в представлении взаимодействия, $\omega_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar}$. Если $\hat{Q}_0$ – оператор, действующий на переменные только интересующей нас подсистемы (в нашем случае в качестве $\hat{Q}_0$ выступают операторы $\hat{m}$, $\hat{n}$, $\hat{q}$), тогда среднее значение некоторой величины, определяемой этим оператором, запишется в виде: $\langle\hat{Q}_0\rangle = \mathrm{Tr}\,\hat{Q}_0\hat{\rho}^0(t)$.

Стандартные вычисления коэффициентов Γ, входящих в уравнение (11), дают:

$$\Gamma^+_{nlln} = \Gamma^{(v-\mathrm{ph})+}_{nlln} + \Gamma^{(s-\mathrm{ph})+}_{nlln}, \qquad (14)$$

$$\Gamma^{(v-\mathrm{ph})+}_{nlln} \approx \gamma_0^{v-\mathrm{ph}}[a^2_{nl}n_{\mathrm{BE}}(\omega_{ln}) + a^2_{ln}(n_{\mathrm{BE}}(\omega_{nl}) + 1)], \qquad (15)$$

$$\Gamma^{(s-\mathrm{ph})+}_{nlln} \approx \gamma_0^{s-\mathrm{ph}}[s^2_{nl}n_{\mathrm{BE}}(\omega_{ln}) + s^2_{ln}(n_{\mathrm{BE}}(\omega_{nl}) + 1)], \qquad (16)$$

где $a_{ij} = \langle\varphi_i|a|\varphi_j\rangle$, $s_{ij} = \langle\varphi_i|\hat{S}^+|\varphi_j\rangle$, $n_{\mathrm{BE}}(\omega)$ – функция распределения Бозе–Эйнштейна. В нашем случае $\Gamma^+_{nlln} = \Gamma^-_{nlln}$, $\Gamma^+_{llkk} = \Gamma^-_{llkk} = 0$. Коэффициенты $\gamma_0^{v-\mathrm{ph}}$ и $\gamma_0^{s-\mathrm{ph}}$ в уравнениях (15), (16) определяются константами $g_{v-\mathrm{ph}}$ и $g_{s-\mathrm{ph}}$ соответственно. В качестве типичного значения этих коэффициентов используем $\tau_0^{v-\mathrm{ph}} \sim \frac{1}{\gamma_0^{v-\mathrm{ph}}} \sim 1\,\text{пс}$ и $\tau_0^{s-\mathrm{ph}} \sim \frac{1}{\gamma_0^{s-\mathrm{ph}}} \sim 1\,\text{пс}$, соответствующие экспериментам [22, 23].

На рисунке 1 представлены результаты расчета квантовой динамики релаксации намагниченности

m (красная линия), заселенности HS-состояния n (синяя линия) и смещения q (черная линия) для различной величины параметра спин-орбитального взаимодействия $J_x = 0.01$ эВ (верхний ряд) и $J_x = 0.05$ эВ (нижний ряд). Расчеты были выполнены с учетом трехкратного орбитального вырождения HS-состояния, при $T = 100$ К для следующего набора параметров: $J = 28$ К (для $Fe_xMg_{1-x}O$) [24] и $k = 7.5$ эВ/Å^2, $\omega = 0.05$ эВ, $g_1 = 0.8$ эВ/Å^2, $g_2 = 0.75$ эВ/Å^2, $V_q = 0.2$ эВ/Å [25]. Время t по оси абсцисс в левом столбце приведено от 0 до 1, а в центре от 0 до 5 и указано в единицах $\tau_0 = 10^{-12}$ с. Справа приведены результаты анализа Фурье зависимости намагниченности m, заселенности HS-состояния n и смещения q от времени для определения интенсивности и частоты спектральных составляющих решений уравнения (11). В качестве начального фотовозбужденного состояния $|\psi_0\rangle$ задавалось состояние, которое получается из основного $|\varphi_0\rangle = \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} \left[a_{n_{\rm ph},0}|2,0,n_{\rm ph}\rangle + \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{\rm ph},s_z,0}|1,s_z,n_{\rm ph}\rangle \right]$ путем переключения квантовых чисел α и s_z. Так, если основным является магнитное HS-состояние, то возбужденное состояние $|\psi_0\rangle = \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} \left[a_{n_{\rm ph},0}|2,0,n_{\rm ph}\rangle + \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{\rm ph},s_z,0}|2,0,n_{\rm ph}\rangle \right]$ является низкоспиновым, при этом упругая (фононная) система оставалась неизменной, т.е. сохранялась в исходном, соответствующем HS-электронной конфигурации d-иона, состоянии. Другими словами, такое переключение состояний реализует динамический кроссовер катиона, оставляя при этом неизменным состояние лигандов, и оправдано тем, что в эксперименте фотовозбуждение системы из основного, например, LS $^1A_{1g}$ состояния происходит сначала в некоторое промежуточное $^1T_{2g}$, $^1T_{1g}$ или состояния с переносом заряда, из которого система достаточно быстро может вернуться обратно в основное или каскадным образом свалиться в возбужденное вибронное HS-состояние и в дальнейшем из-за фононного демпфирования уже гораздо медленнее релаксирует к основному состоянию. В случае же основного HS $^5T_{2g}$ состояния в качестве промежуточного выступает ^5E_g терм, из которого система достаточно быстро каскадным образом сваливается в возбужденное вибронное, но уже LS-состояние и в дальнейшем также из-за фононного демпфирования гораздо медленнее релаксирует к основному HS состоянию [22, 23]. Характерное время каскадных переходов меньше 100 фс, а релаксации по фононной лестнице около 3 пс [22, 23], поэтому в настоящей работе мы не рассматриваем первичные каскадные процессы в системе и в качестве начального состояния при $t = 0$ в уравнении (11) берется немагнитное вибронное LS-состояние. Фотовозбужденное состояние может быть разложено по базису собственных состояний гамильтониана изолированной подсистемы $|\psi_0\rangle = \sum_k C_{0k}|\varphi_k\rangle$, где $C_{0k} = \langle\varphi_k|\psi_0\rangle$, поэтому начальная матрица плотности имеет вид $\rho^0_{kk'}(0) = C_{0k}C^*_{0k'}$.

При конечных температурах подсистема находится в состояниях $|\varphi_k\rangle$ с вероятностью p_k, поэтому начальный оператор плотности имеет вид $\hat{\rho}^0(0) = \sum_k p_k|\psi_k\rangle\langle\psi_k| = \sum_k\sum_{ii'} p_k C_{ik}C^*_{i'k}|\varphi_i\rangle\langle\varphi_{i'}|$, где $|\psi_k\rangle = \sum_i C_{ki}|\varphi_i\rangle$, $C_{ki} = \langle\varphi_i|\psi_k\rangle$.

Для определения характерного времени затухания фотовозбужденных состояний использовалась экспоненциальная аппроксимация $y_i = y_{0i} + \eta_i e^{-\xi_i t}$ зависимости от времени намагниченности ($i = m$), заселенности HS-состояния ($i = n$) и смещения ($i = q$), где η_i и ξ_i – подгоночные параметры, а равновесное значение y_{0i} бралось из статического самосогласованного решения уравнений среднего поля (7)–(9). На рисунке 2 представлены результаты такой аппроксимации для $J_x = 0.01$ эВ и $J_x = 0.05$ эВ.

Как видно из рис. 1 и рис. 2, время релаксации для n и q практически одинаково, $\tau_n \approx \tau_q$. Это неудивительно, поскольку изменение длины связи q пропорционально ионному радиусу катиона. Времена релаксации приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1. Характерное время релаксации намагниченности (τ_m), заселенности HS-состояния (τ_n) и длины связи металл-лиганд (τ_q) для двух значений параметра спин-орбитального взаимодействия J_x

J_x (мэВ)	τ_m (пс)	τ_n (пс)	τ_q (пс)
10	1.18	1.06	1.06
50	0.40	0.18	0.18

Из рисунков 1, 2 видно, что можно выделить несколько временных масштабов сложной динамики системы: период осцилляций намагниченности m, заселенности HS-состояния n и смещения q и характерное время релаксации системы к основному состоянию. Кроме того, заметна существенная разница временной динамики системы в случае слабого и сильного спин-орбитального взаимодействия. Так, например, при $J_x = 0.05$ эВ в зависимости $m(t)$ и $n(t)$ можно выделить ряд возмущений с перерывами между ними (волновой пакет или цуг высокочастотных волн с энергией колебаний ~ 1 эВ). Узкие пики в фурье-

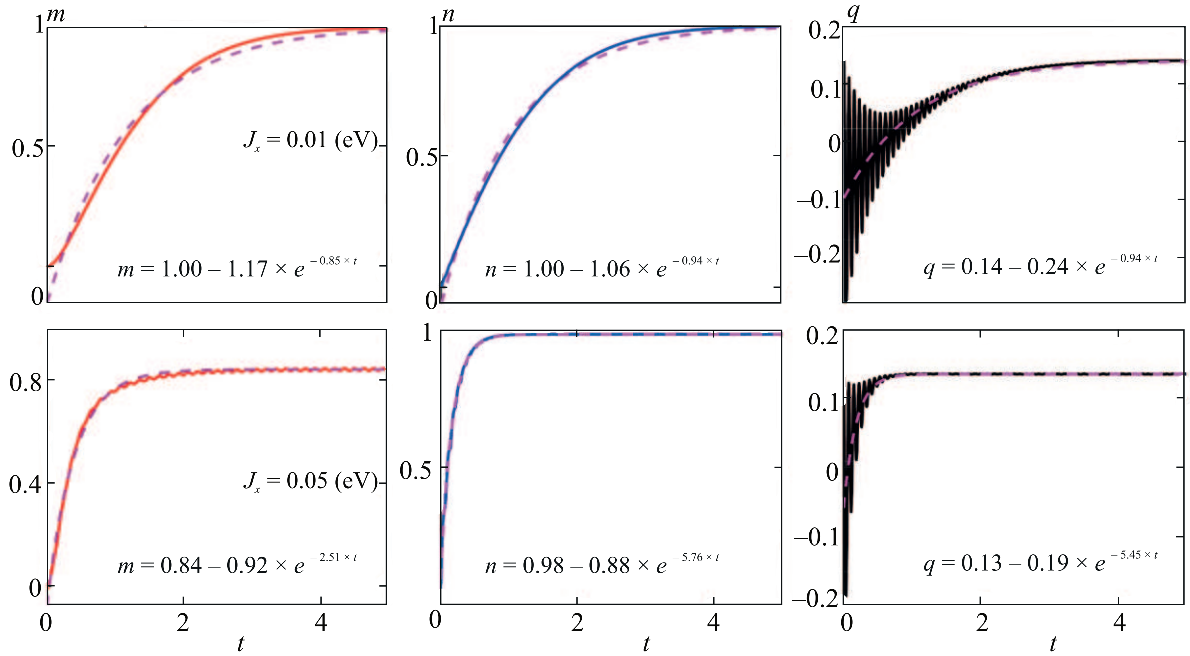

Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспоненциальная аппроксимация функцией $y = y_0 + \eta e^{-\xi t}$ зависимости от времени намагниченности m, заселенности HS-состояния n и смещения q для $J_x - 0.01$ эВ – верхний ряд и $J_x = 0.05$ эВ – нижний ряд

спектре этого цуга высокочастотных волн в правой части рис. 1 (третий столбец) разделены интервалом частот дельта $\Delta\omega = 58$ мэВ, что практически совпадает с энергией колебаний решетки $\omega_{\rm LS} = 55$ мэВ и позволяет отождествить цуг высокочастотных колебаний как резонансы Франка–Кондона, коррелирующих с минимумами и максимумами осцилляций $q(t)$. Эти возмущения затухают за время $\sim \tau_q$, после чего наблюдаются долгоживущие периодические колебания намагниченности с периодом 140 фс и энергией 35 мэВ. Такие же частоты видны и для $J_x = 0.01$ эВ по результатам фурье-анализа (верхний ряд справа на рис. 1), но амплитуды колебаний много меньше, чем для случая $J_x = 0.05$ эВ (рис. 1, нижний ряд справа). Подобные низкочастотные колебания намагниченности при фемтосекундной накачке скошенного антиферромагнетика $FeBO_3$ были обнаружены экспериментально в работах [26, 27]. В этих работах исходное HS ($S = 5/2$) состояние иона Fe^{3+} возбуждалось в промежуточно спиновое состояние Fe^{3+} со спином $S = 3/2$, и спустя примерно 4 пс после возбуждения наблюдались колебания намагниченности с периодом около 2 пс. В наших расчетах колебания намагниченности устанавливались после возвращения электронной и упругой системы к равновесным HS значениям за время порядка 2 пс и имели период 0.14 пс. Поскольку в этой работе мы не рассматривали модель, соответствующую схеме уровней иона Fe^{3+} и адекватную $FeBO_3$, то претендовать на количественные совпадения с экспериментом не имеет смысла. В то же время качественная картина полученных нами долгоживущих магнитных колебаний вполне соответствует данным [26, 27].

4. В заключение отметим, что в настоящей работе впервые получены осцилляции намагниченности и сложная многомасштабная временная динамика релаксации намагниченности, заселенности HS-состояния и длины связи катион–анион в сильно коррелированных системах со спиновым кроссовером и дальним магнитным порядком. Мы надеемся, что наша работа послужит толчком для дальнейшего экспериментального исследования сверхбыстрой временной динамики магнитоупорядоченных систем со спиновым кроссовером.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант # 18-12-00022.

1. А. М. Калашникова, А. В. Кимель, Р. В. Писарев, УФН **185**, 1064 (2015).
2. А. П. Пятаков, А. С. Сергеев, Е. П. Николаева, Т. Б. Косых, А. В. Николаев, К. А. Звездин, А. К. Звездин, УФН **185**, 1077 (2015).
3. А. А. Мухин, А. М. Кузьменко, В. Ю. Иванов, А. Г. Пименов, А. М. Шуваев, В. Е. Дем, УФН **185**, 1089 (2015).

4. С. А. Никитов, Д. В. Калябин, И. В. Лисенков, А. Н. Славин, Ю. Н. Барабаненков, С. А. Осокин, А. В. Садовников, Е. Н. Бегинин, М. А. Морозова, Ю. П. Шараевский, Ю. А. Филимонов, Ю. В. Хивинцев, С. Л. Высоцкий, В. К. Сахаров, Е. С. Павлов, УФН **185**, 1099 (2015).
5. D. Bossini, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin, A. N. Kalish, and A. V. Kimel, ACS Photonics **3**, 1385 (2016).
6. A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov, and Th. Rasing, Nature **435**, 655 (2005).
7. T. Satoh, Y. Terui, R. Moriya, B. A. Ivanov, K. Ando, E. Saitoh, T. Shimura, and K. Kuroda, Nature Photon. **6**, 662 (2012).
8. С. О. Демокритов, Н. М. Крейнес, В. И. Кудинов, Письма в ЖЭТФ **41**, 38 (1985).
9. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III*, ed. by P. Gütlich and H. A. Goodwin, Springer: Berlin, Heidelberg, Germany (2004).
10. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, ed. by M. A. Halcrow, John Wiley & Sons, Ltd.: Oxford, UK (2013).
11. S. Maekava, T. Tohyama, S. E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshibae, and G. Khaliullin, *Physics of Transition Metal Oxides*, Springer, Berlin (2004).
12. M. Cammarata, R. Bertoni, M. Lorenc, H. Cailleau, S. Di Matteo, C. Mauriac, S. F. Matar, H. Lemke, M. Chollet, S. Ravy, C. Laulhe, J.-F. Létard, and E. Collet, Phys. Rev. Lett. **113**, 227402 (2014).
13. I. S. Luibutin and A. G. Gavrilyuk, Phys.-Uspekhi **52**, 989 (2009).
14. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, ТМФ **50**, 466 (1982).
15. M. M. Korshunov, S. G. Ovchinnikov, E. I. Shneyder, V. A. Gavrichkov, Yu. S. Orlov, I. A. Nekrasov, and Z. V. Pchelkina, Mod. Phys. Lett. B **26**, 1230016 (2012).
16. A. I. Nesterov, Yu. S. Orlov, S. G. Ovchinnikov, and S. V. Nikolaev, Phys. Rev. B **96**, 134103 (2017).
17. N. O. Lipari, C. B. Duke, and L. Pietronero, J. Chem. Phys. **65**, 1165 (1976).
18. A. Painelli and A. Girlando, J. Chem. Phys. **84**, 5655 (1986).
19. J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge (1961).
20. G. A. Sawatzky, Nature (London) **342**, 480 (1989).
21. K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, 3rd ed., Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2012).
22. G. Aubock and M. Chergui, Nature Chem. **7**, 629 (2015).
23. A. Cannizzo, C. J. Milne, C. Consani, W. Gawelda, Ch. Bressler, F. van Mourik, and M. Chergui, Coordination Chemistry Reviews **254**, 2677 (2010).
24. I. S. Lyubutin and S. G. Ovchinnikov, JMMM **324**, 3538 (2012).
25. G. D'Avino, A. Painelli, and K. Boukheddaden, Phys. Rev. B **84**, 104119 (2011).
26. A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, R. V. Pisarev, V. N. Gridnev, A. Kirilyuk, and Th. Rasing, Phys. Rev. Lett. **99**, 167205 (2007).
27. R. V. Mikhaylovskiy, E. Hendry, A. Secchi, J. H. Mentink, M. Eckstein, A. Wu, R. V. Pisarev, V. V. Kruglyak, M. I. Katsnelson, Th. Rasing, and A. V. Kimel, Nat. Commun. **6**, 8190 (2015).