

СВЕТОИНДУЦИРОВАННАЯ СВЕРХБЫСТРАЯ ДИНАМИКА СИСТЕМ СО СПИНОВЫМ КРОССОВЕРОМ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Ю. С. Орлов ^{a,b*}, С. В. Николаев ^{a,b}, А. И. Нестеров ^c, С. Г. Овчинников ^{a,b}

^a Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия

^b Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^c Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Código Postal
44420, Jalisco, Mexico

Поступила в редакцию 24 июля 2020 г.,
после переработки 7 декабря 2020 г.
Принята к публикации 7 декабря 2020 г.

В рамках многоэлектронной модели магнитных диэлектриков с двумя спиновыми термами на каждом катионе и со спиновым кроссовером при высоком давлении с помощью релаксационного уравнения для матрицы плотности исследована временная динамика внезапно возбужденного неравновесного спинового состояния. Получены различные времена релаксации намагниченности, чисел заполнения высокоспинового (HS) и низкоспинового (LS) состояний, а также длины связи металл–кислород для различных значений внешнего давления. Для каждого значения давления и температуры равновесное стационарное состояние согласуется с фазовыми диаграммами, полученными в рамках теории среднего поля. Начальное неравновесное состояние формируется под действием внезапного возмущения импульсом света и соответствует взаимной замене заселенностей HS- и LS-термов. Обнаружены различия времен релаксации для магнитных и упругих степеней свободы. При малом давлении для основного высокоспинового состояния, кроме стандартной экспоненциальной релаксации всех характеристик к равновесному состоянию, мы получили долгоживущие осцилляции намагниченности. Вблизи критического давления кроссовера плавная релаксация сопровождается набором высокочастотных нелинейных колебаний намагниченности и чисел заполнения HS- и LS-состояний, вызванных резонансами Франка–Кондона.

DOI: 10.31857/S0044451021030093

1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхбыстрый магнетизм — очень активная область современной физики конденсированных сред [1–11]. С помощью метода фемтосекундной накачки-зондирования было получено множество захватывающих результатов для различных магнитных материалов, включая металлы и изоляторы, в том числе сверхбыстрое размагничивание и долгоживущая прецессия намагниченности. Подобная динамика наблюдается, например, в экспериментах по накачке-зондированию [1, 5, 12] в виде долгоживущих периодических колебаний

намагниченности после оптической накачки FeVO₃. В настоящей работе рассматривается сверхбыстрая квантовая динамика релаксации фотовозбужденного состояния в магнитоупорядоченных веществах со спиновым кроссовером под давлением с учетом электронно-колебательного взаимодействия (за рамками адиабатического приближения) и спин-орбитального взаимодействия между высокоспиновым (HS) и низкоспиновым (LS) состояниями. Мы рассмотрели такую динамику не только при нормальных условиях, но и с повышением давления, поскольку во многих магнитных оксидах с ростом давления наблюдается спиновый кроссовер из высокоспинового в низкоспиновое состояние. Эксперименты под давлением с оптической накачкой еще не ставились. Поэтому наши результаты

* E-mail: jso.krasn@mail.ru

дают предсказания для будущих экспериментов. Мы обсудим здесь материалы, в которых переключение между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями вызвано некоторым внешним воздействием, таким как высокое давление (обычно оксиды железа) или температура (обычно комплексы металл–лиганд в органической матрице) [13–15]. Переход HS–LS был обнаружен также при облучении светом и назван эффектом LIESST (Light-Induced Spin State Trapping) [13, 14]. Эффект LIESST в $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ недавно был изучен с помощью XANES с временным разрешением и оптической спектроскопии на XPP LCLS XFEL (рентгеновская установка накачки-зондирования в линейном источнике когерентного света) в Стэнфорде [16]. Индуцированное светом переключение LS–HS и последующая релаксация выявили локальную деформацию и вибранные колебания лигандов.

Другая группа материалов, в которых переходы HS–LS вызваны высоким давлением, — это оксиды на основе железа с ионами Fe^{3+} или Fe^{2+} [17–22] с основным HS-состоянием и спиновым кроссовером при P_C , близком к 50–60 ГПа. Эти оксиды представляют собой типичные изоляторы Мотта–Хаббарда с электронной структурой и свойствами, определяемыми сильными электронными корреляциями [23, 24]. Есть еще одна уникальная группа $3d$ -оксидов с основным LS-состоянием, демонстрирующая спиновый кроссовер при нагревании, — редкоземельные кобальтиты LnCoO_3 . LaCoO_3 — один из ярких примеров, когда сильное взаимодействие зарядовых, спиновых и решеточных степеней свободы приводит к низкотемпературному спиновому переходу и высокотемпературному переходу полупроводник–металл [25]. Недавно была обнаружена сверхбыстрая металлизация в LaCoO_3 с помощью экспериментов по отражению мягкого рентгеновского излучения с временным разрешением [26]. Процесс металлизации в этом кобальтите сопровождается переходом LS–HS ионов Co^{3+} [27].

Концептуально довольно простая картина спинового кроссовера основана на ансамбле невзаимодействующих $3d$ -ионов в кристаллическом поле лигандов. Внутриаомное кулоновское взаимодействие приводит к образованию электронной HS-конфигурации (правило Хунда) с выигрышем энергии хундовского обменного взаимодействия J_H . Тем не менее в кристалле большое значение кубического кристаллического поля $10Dq$ может стабилизировать LS-состояние. Существует конкуренция между обменом Хунда и кристаллическим полем. Из диа-

грамм Танабэ–Сугано ясно, что спиновый кроссовер может иметь место для ионных d^n -соединений с $n = 4–7$ [28]. В рамках модели невзаимодействующих ионов спиновый кроссовер при $T = 0$ представляет собой квантовый фазовый переход, а фаза типа Берри является параметром порядка [29]. Такая простая одноионная модель качественно объясняет природу кроссовера, но не может ответить на несколько важных вопросов. Является ли спиновый кроссовер термодинамическим фазовым переходом при ненулевой температуре или нет? Какие эффекты кооперативности могут быть вызваны межатомным обменным взаимодействием или взаимодействием с решеткой в состоянии равновесия и сверхбыстрой динамикой возбужденных состояний?

В литературе есть несколько упрощенных моделей, учитывающих эффекты кооперативности и влияние давления, температуры и излучения на спиновые кроссоверы [30–39]. Вибронная модель комплексов металл–лиганд [40] рассматривает спиновый кроссовер и изменение локальных колебаний в комплексах в рамках неадиабатической теории электрон-вибронного взаимодействия. Расчеты молекулярной динамики с использованием стохастического подхода Монте-Карло [41, 42] позволяют описать фотоиндуцированный переход за пределами приближения Борна–Оппенгеймера [43]. Для магнитных оксидов важны оба механизма кооперативности: межатомное обменное взаимодействие и кооперативность магнитных катионов посредством электронно-колебательного взаимодействия. В данной статье мы исследуем влияние обоих механизмов кооперативности на спиновый кроссовер.

Мы рассматриваем многоэлектронную модель магнитного оксида с двумя локальными d^n -термами (HS и LS) и межатомным обменом между катионами. Электрон-вибронное взаимодействие в этом случае особенно важно из-за большой (около 10%) разницы ионных радиусов в HS- и LS-состояниях. Переход из состояния HS в состояние LS и обратно приводит к сильному сокращению/увеличению длины связи Me–O. Также необходимо учитывать спин-орбитальное взаимодействие, которое приводит к смешиванию HS- и LS-состояний. В рамках данной модели мы изучаем как равновесную термодинамику, так и неравновесную динамику системы.

Статья организована следующим образом. В разд. 2 мы описываем модель и выводим систему уравнений среднего поля для намагнитченности антиферромагнитной подрешетки m , заселенности HS-состояния n и длины связи Me–O q . Фазовые диаграммы в координатах давление–температура и

влияние кооперативности обсуждаются в разд. 3. Раздел 4 содержит результаты использования основного кинетического уравнения для рассматриваемых динамических величин. Результаты численных расчетов динамики системы при различных давлениях анализируются в разд. 5. Обсуждение результатов приведено в разд. 6.

2. ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТониАН МАГНИТНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ СО СПИНОВЫМ КРОССОВЕРОМ

Рассмотрим трехмерную решетку с $3d^n$ -ионами в каждом узле, окруженными z лигандами, с равновесной длиной связи $\text{Me-O } l_0$. В дальнейшем мы будем использовать термин — комплекс со спиновым кроссовером (СК-комплекс). Вместо полного набора многоэлектронных термов мы рассматриваем только два из них (HS и LS с энергиями E_{HS} и E_{LS}). Согласно одноионной модели, энергии этих термов за счет роста кристаллического поля с давлением становятся равны при некотором давлении P_{C0} , что и приводит к спиновому кроссоверу.

Для определенности ограничимся случаем $3d^6$ -ионов (FeO и $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$), для которых $S_{HS} = S = 2$ и $S_{LS} = 0$. Для описания возможного сосуществования различных катионных термов спиновые переменные неудобны, так как они действуют только в подпространстве спиновых подуровней данного спина. Более адекватен язык операторов Хаббарда, которые могут быть построены на базе собственных состояний катиона с учетом нескольких термов. В данном случае X -операторы Хаббарда построены на HS-состояниях с различной проекцией спина $|\sigma\rangle$ ($\sigma = -S, -S + 1, \dots, +S$) и синглетном LS-состоянии $|s\rangle$. Эффективный гамильтониан для описания влияния обменного взаимодействия между HS-состояниями с учетом вибронного и спин-орбитального взаимодействий может быть записан в виде

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}^{(S)} + \hat{H}^{(e,q)} + \hat{H}^{(ex)}. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(S)} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\hat{S}_i \hat{S}_j - \frac{1}{4} \hat{n}_i \hat{n}_j \right) + \\ + E_{LS} \sum_i X_i^{s,s} + E_{HS} \sum_{i,\sigma=-S}^{+S} X_i^{\sigma,\sigma} \quad (2) \end{aligned}$$

содержит антиферромагнитное обменное взаимодействие J и энергии E_{LS} и E_{HS} электронных кон-

фигураций соответственно LS- и HS-состояний. Анализ негейзенберговских эффектов, обусловленных вкладом немагнитных LS-состояний в (2) приведен в нашей работе [44], $\Delta_S = E_{LS} - E_{HS}$ — величина спиновой щели (энергетический интервал между LS- и HS-состояниями). В дальнейшем мы будем предполагать зависимость кристаллического поля и Δ_S от давления линейной, при этом P_{C0} — величина критического давления, при котором Δ_S сменяет знак в отсутствие кооперативных эффектов, \hat{S}_i — оператор спина. Для $S = 2$ в представлении операторов Хаббарда [45, 46]:

$$\begin{aligned} \hat{S}_i^+ &= 2X_i^{-1,-2} + \sqrt{6}X_i^{0,-1} + \sqrt{6}X_i^{+1,0} + 2X_i^{+2,+1}, \\ \hat{S}_i^- &= 2X_i^{-2,-1} + \sqrt{6}X_i^{-1,0} + \sqrt{6}X_i^{0,+1} + 2X_i^{+1,+2}, \\ \hat{S}_i^z &= -2X_i^{-2,-2} - X_i^{-1,-1} + X_i^{+1,+1} + 2X_i^{+2,+2}, \\ \hat{n}_i &= 6 \sum_{\sigma=-S}^{+S} X_i^{\sigma,\sigma} + 6X_i^{s,s} \end{aligned}$$

— оператор числа частиц на узле i . С учетом условия полноты для X -операторов Хаббарда

$$\sum_{\sigma=-S}^{+S} X^{\sigma,\sigma} + X^{s,s} = 1, \quad \langle \hat{n}_i \rangle = 6.$$

Эффективный гамильтониан (1) был получен в работе [47] из микроскопической многозонной p - d -модели с помощью техники проекционных операторов в рамках многоэлектронного метода LDA+GTB [48, 49].

Второе слагаемое в гамильтониане (1) содержит энергию локальных полносимметричных колебаний катион-анионного комплекса (который мы рассматриваем как элементарную ячейку и называем СК-комплексом, имея в виду возможность заселенности либо HS-, либо LS-состояний при спиновом кроссовере), электронно-колебательное (вибронное) взаимодействие [50, 51] и упругое взаимодействие катионов на соседних узлах решетки

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(e,q)} = \sum_i \left(\frac{1}{2} k \hat{q}_i^2 + \frac{\hat{p}_i^2}{2M} \right) - \\ - \sum_i (g_1 \hat{q}_i + g_2 \hat{q}_i^2) \left(-X_i^{s,s} + \sum_{\sigma=-S}^{+S} X_i^{\sigma,\sigma} \right) - \\ - \frac{1}{2} V_q \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{q}_i \hat{q}_j, \quad (3) \end{aligned}$$

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 различаются достаточно сильно (разница около 10%), в электронно-колебательном взаимодействии необходимо учитывать не только линейные, но и квадратичные по \hat{q} слагаемые. Это приводит к перенормировке констант упругой связи в LS- и HS-состояниях: $k_{LS} = k + 2g_2$, $k_{HS} = k - 2g_2$. Длину связи металл-лиганд можно представить в виде $l = l_0 + \langle \hat{q} \rangle$, где l_0 — регулярная составляющая, а $\langle \hat{q} \rangle$ — аномальный вклад, возникающий из-за смещения ионов кислорода.

Третье слагаемое в гамильтониане (1)

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

смешивает HS- и LS-состояния за счет спин-орбитального взаимодействия [52].

В общем, гамильтониан (1) включает в себя взаимодействия спиновых, зарядовых и решеточных степеней свободы, что представляет собой очень сложную многочастичную задачу. По этой причине мы используем приближение среднего поля для упругого и обменного межъядерных взаимодействий, но все взаимодействия внутри СК-комплекса учитываем точно. Тогда эффективный гамильтониан имеет вид

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

Здесь $B = zJSm$ — поле Вейсса, где $z = 6$ — число ближайших соседей, $m = \langle \hat{S}^z \rangle / S$ — намагниченность подрешетки; N — число узлов кристаллической решетки.

Рассмотрим представление оператора эффективного гамильтониана в матричной форме, используя ортонормированный базис функций в виде прямого произведения собственных состояний операторов проекции спина $|\alpha, s_z\rangle$, $s_z = -S, (-S+1), \dots, +S$ в случае HS-состояния ($\alpha = 1$) и $s_z = 0$ для LS-состояния ($\alpha = 2$), и гармонического осциллятора $|n_{ph}\rangle$: $|\alpha, s_z, n_{ph}\rangle = |\alpha, s_z\rangle |n_{ph}\rangle$, $n_{ph} = 0, 1, 2, \dots$. Для этого удобно воспользоваться выражениями операторов смещения

$$\hat{q}_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} (a_i + a_i^\dagger)$$

и импульса

$$\hat{p}_i = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar M \omega}{2}} (a_i - a_i^\dagger)$$

в представлении вторичного квантования, тогда

$$|n_{ph}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{ph}!}} (a^\dagger)^{n_{ph}} |0, 0, \dots, 0\rangle.$$

Такое представление соответствует введению локальных поляронов.

В этом базисе гамильтониан можно записать в матричном виде:

$$\begin{aligned} H_{\alpha s_z n_{ph}}^{\alpha' s'_z n'_{ph}} = & \left\{ \left[-\frac{\Delta_S}{2} - \frac{g_2 \hbar \omega}{2k} (2n_{ph} + 1) \right] \lambda_\alpha + \right. \\ & + \hbar \omega \left(n_{ph} + \frac{1}{2} \right) - (zJSm) s_z \left. \right\} \delta_{s_z s'_z} \delta_{\lambda_\alpha \lambda_{\alpha'}} \delta_{n_{ph} n'_{ph}} + \\ & + \frac{1}{2} \left(zJS^2 m^2 + V_q z \langle \hat{q} \rangle^2 \right) \delta_{s_z s'_z} \delta_{\lambda_\alpha \lambda_{\alpha'}} \delta_{n_{ph} n'_{ph}} + \\ & + J_x \delta_{\lambda_\alpha, -\lambda_{\alpha'}} \delta_{n_{ph} n'_{ph}} - \lambda_\alpha g_1 \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2k}} \times \\ & \times \left(\sqrt{n_{ph}} \delta_{n_{ph}-1, n'_{ph}} + \sqrt{n_{ph}+1} \delta_{n_{ph}+1, n'_{ph}} \right) \times \\ & \times \delta_{\lambda_\alpha \lambda_{\alpha'}} \delta_{s_z s'_z} - V_q z \langle \hat{q} \rangle \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2k}} \times \\ & \times \left(\sqrt{n_{ph}} \delta_{n_{ph}-1, n'_{ph}} + \sqrt{n_{ph}+1} \delta_{n_{ph}+1, n'_{ph}} \right) \times \\ & \times \delta_{\lambda_\alpha \lambda_{\alpha'}} \delta_{s_z s'_z} - \\ & - \lambda_\alpha g_2 \frac{\hbar \omega}{2k} \left(\sqrt{n_{ph} (n_{ph} - 1)} \delta_{n_{ph}-2, n'_{ph}} + \right. \\ & \left. + \sqrt{(n_{ph} + 2) (n_{ph} + 1)} \delta_{n_{ph}+2, n'_{ph}} \right) \delta_{\lambda_\alpha \lambda_{\alpha'}} \delta_{s_z s'_z}, \quad (6) \end{aligned}$$

где $\lambda_\alpha = 1$, если $\alpha = 1$ и $\lambda_\alpha = -1$, если $\alpha = 2$.

Набор собственных волновых функций можно представить в виде

$$|\varphi_k\rangle = \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} [a_{n_{ph},k} |2, 0, n_{ph}\rangle + \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{ph},s_z,k} |1, s_z, n_{ph}\rangle], \quad (7)$$

где N_{ph} — максимальное число фононов, подбираемое из следующего условия: начиная с этого числа добавка еще одного фонона при заданной величине электронно-колебательного взаимодействия перестает менять энергию основного состояния $|\varphi_0\rangle$ ($E_0(N_{ph} + 1) \approx E_0(N_{ph})$, погрешность вычисления меньше 1%) и весовые коэффициенты

$$a_{n_{ph},0}(N_{ph} + 1) \approx a_{n_{ph},0}(N_{ph}),$$

$$b_{n_{ph},s_z,0}(N_{ph} + 1) \approx b_{n_{ph},s_z,0}(N_{ph});$$

при рассмотрении различных температурных эффектов необходимо отслеживать неизменность энергии E_k ближайших к основному возбужденных состояний $|\varphi_k\rangle$ и весовых коэффициентов

$$a_{n_{ph},k}(N_{ph} + 1) \approx a_{n_{ph},k}(N_{ph}),$$

$$b_{n_{ph},s_z,k}(N_{ph} + 1) \approx b_{n_{ph},s_z,k}(N_{ph}).$$

Другими словами, N_{ph} определяет число фононов, которое необходимо учесть при данной величине электронно-колебательного взаимодействия, чтобы сформировалась «фононная шуба» основного и ближайших возбужденных состояний (хвост фононной шубы не превышал 0.01 от максимума шубы, т. е. относительная погрешность вычислений так же меньше 1%). В наших расчетах $N_{ph} = 300-500$ в зависимости от значений используемых параметров и величины давления и температуры. Для $3d^6$ -ионов в HS-состоянии электронная $t_{2g}^4 e_g^2$ -конфигурация имеет трехкратное орбитальное вырождение, которое для простоты не показано в (7), но учитывается в численных расчетах. Многофононные вклады в волновой функции (7) приводят к резонансам Франка–Кондона при возбуждении таких состояний [53]. Тогда квантовомеханические средние операторов заселенности HS-состояния \hat{n}_{HS} , смещения \hat{q} и проекции спина \hat{S}^z будут равны

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_{HS} \rangle_k &= \left\langle \varphi_k \left| \sum_{\sigma=-S}^{+S} X^{\sigma,\sigma} \right| \varphi_k \right\rangle = \\ &= \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} \sum_{s_z=-S}^{+S} |b_{n_{ph},s_z,k}|^2, \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{q} \rangle_k &= \langle \varphi_k | \hat{q}_k | \varphi_k \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} \sqrt{n_{ph}} \times \\ &\times \left(a_{n_{ph},k} a_{n_{ph}-1,k} + \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{ph},s_z,k} b_{n_{ph}-1,s_z,k} \right) + \\ &+ \sqrt{n_{ph} + 1} \left(a_{n_{ph},k} a_{n_{ph}+1,k} + \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{ph},s_z,k} b_{n_{ph}+1,s_z,k} \right), \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}^z \rangle_k &= \langle \varphi_k | \hat{S}^z | \varphi_k \rangle = \\ &= \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} \sum_{s_z=-S}^{+S} s_z |b_{n_{ph},s_z,k}|^2. \quad (10) \end{aligned}$$

Их квантостатистические средние равны

$$n = \langle \hat{n}_{HS} \rangle = \sum_k \frac{\langle \hat{n}_{HS} \rangle_k e^{-E_k/k_B T}}{Z}, \quad (11)$$

$$q = \langle \hat{q} \rangle = \sum_k \frac{\langle \hat{q} \rangle_k e^{-E_k/k_B T}}{Z}, \quad (12)$$

$$m = \frac{\langle \hat{S}^z \rangle}{S} = \frac{1}{S} \sum_k \frac{\langle \hat{S}^z \rangle_k e^{-E_k/k_B T}}{Z}, \quad (13)$$

где $Z = \sum_k e^{-E_k/k_B T}$ — статистическая сумма. Наличие LS-терма не позволяет записать намагниченность в виде функции Бриллюэна. Здесь проявляется отличие от модели Гейзенберга, где намагниченность уменьшается с ростом температуры за счет выравнивания чисел заполнения состояний с противоположными проекциями спина. В нашем случае (и всегда при учете возбужденных состояний) появляется дополнительный канал подавления намагниченности, связанный с постепенным заселением низкоспинового состояния. Такое поведение мы называем негейзенберговским.

Прежде чем перейти к численному моделированию, мы хотели бы обсудить типичные для $3d$ -оксидов параметры. Наиболее изученными при высоком давлении являются Fe_2O_3 и некоторые другие оксиды с $3d^5$ -(Fe^{3+}) ионом со значением $S = 5/2$ (HS) и $S = 1/2$ (LS) и $P_C = 47$ ГПа для FeBO_3 [21]. В этой статье мы рассматриваем спиновый кроссовер в оксидах с $3d^6$ -ионами, которые имеют $S = 2$ (HS) и $S = 0$ (LS), примером является $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ с $P_C = 55$ ГПа [54]. Значения спиновой щели для

всех $3d^n$ -ионов приведены в [55]. Для Fe^{2+} выражение для спиновой щели может быть записано в виде $\Delta_S = 2(2J_H - 10Dq)$, где J_H — интеграл внутриаомного обменного взаимодействия Хунда, стабилизирующий HS-состояние, а $10Dq$ — параметр кубического кристаллического поля, стабилизирующий LS-состояние. С увеличением давления и уменьшением межатомного расстояния кристаллическое поле и эффективное межатомное обменное взаимодействие линейно возрастают как $10Dq(P) = 10Dq(0) + \alpha_\Delta P$ [54] и $J(P) = J_0 + bP$ [54]. Из-за линейного увеличения кристаллического поля с ростом давления выражение для спиновой щели может быть записано в виде $\Delta_S = a(P_{C0} - P)$ с $a = 2\alpha_\Delta$ и критическим значением давления P_{C0} , которое определяло бы кроссовер при отсутствии эффектов кооперативности. Из-за наличия этих эффектов критическое давление P_C , при котором происходит кроссовер, отличается от P_{C0} , что будет показано в разд. 3. Для ионов железа типичными значениями являются $J_H = 0.8$ эВ и $\Delta_S \sim 1$ эВ. Например, кристаллическое поле при нулевом давлении $10Dq(0) = 1.57$ эВ для FeVO_3 было определено из оптических спектров [56–58].

Значение параметра J_x , приводящего к смешиванию HS- и LS-состояний из-за спин-орбитального взаимодействия, мы можем оценить, зная энергию магнитной анизотропии. HS-терм иона Fe^{3+} имеет нулевой орбитальный момент. Энергия анизотропии, индуцированная спин-орбитальным взаимодействием, появляется во втором порядке теории возмущений $E_a = J_x^2/\Delta_S$. Для иона Fe^{2+} учет спин-орбитального взаимодействия в первом порядке теории возмущений приводит к расщеплению HS-терма на подуровни с полным эффективным угловым моментом $\tilde{J} = 1, 2, 3$, но не смешивает HS-и LS-состояния [59]. Параметр перемешивания (4) появляется во втором порядке теории возмущений. Типичное значение энергии анизотропии около 1 мэВ. Для спиновой щели $\Delta_S \sim 1$ эВ мы получаем $J_x = 30$ мэВ. Ниже мы рассмотрим несколько значений параметра перемешивания J_x в диапазоне 10–50 мэВ.

Остальные параметры были фиксированы следующим образом: $z = 6$, $J_0 = 28$ К, $P_{C0} = 55$ ГПа, $a = 80$ К/ГПа, $b = 0.5$ К/ГПа [54], $\omega = 0.05$ эВ, $k = 7.5$ эВ/Å², $g_1 = 0.8$ эВ/Å, $g_2 = 0.75$ эВ/Å², $V_q = 0.2$ эВ/Å [40]. Еще два параметра, связанные с релаксацией возбуждений, будут введены в разд. 4 после формулы (23).

Из-за ангармонизма в электрон-фононном взаимодействии (3) частоты локальных колебаний различаются в HS- и LS-состояниях $\omega_{HS} = \sqrt{k_{HS}/M}$

и $\omega_{LS} = \sqrt{k_{LS}/M}$. Для выбранных значений параметров $\omega_{HS} = 0.045$ эВ, $\omega_{LS} = 0.055$ эВ. Рост частоты при переходе в более плотную низкоспиновую решетку очевиден. В отсутствие спин-орбитального взаимодействия равновесные положения лигандов, соответствующие минимумам потенциальной энергии, в LS- и HS-состояниях определяются выражениями

$$q_{LS}^0 = -g_1/k_{LS}, \quad q_{HS}^0 = g_1/k_{HS}.$$

Для выбранных значений параметров

$$q_{LS}^0 = -0.09 \text{ \AA}, \quad q_{HS}^0 = 0.13 \text{ \AA},$$

$$\Delta q^0 = q_{HS}^0 - q_{LS}^0 = 0.22 \text{ \AA}.$$

Поскольку длина связи l_0 при $T = 0$ порядка 2 \AA , Δq^0 составляет 10% от этой величины. Это число согласуется с известной разностью ионных радиусов в LS- и HS-состояниях. Видно, что в отсутствие электронно-колебательного взаимодействия $q_{LS(HS)}^0 = 0$ изменение объема системы с ростом температуры возможно только из-за ангармонизма колебаний кристаллической решетки.

Объем элементарной ячейки как функцию давления и температуры можно представить как

$$V(P, T) = V_r(P, T) + \Delta V(P, T),$$

где $V_r(P, T)$ — регулярная составляющая, обусловленная ангармонизмом колебаний решетки, и $\Delta V(P, T) \sim q^3$ — аномальный вклад, возникающий из-за вибронного взаимодействия. Кроме того, в случае материалов со спиновым кроссовером большой вклад в аномалию теплового расширения вносит перераспределение концентрации ионов в HS-, LS-состояниях из-за большой разницы в ионных радиусах [60].

3. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА P – T

Рассмотрим сначала самосогласованное решение уравнений (6)–(8) в отсутствие обменного взаимодействия при $J = 0$. В этом случае будем иметь $m = 0$ для намагниченности и резкий скачок заселенности HS-состояния n и смещения q (объема элементарной ячейки) в точке кроссовера P_{C0} при $T = 0$, соответствующий квантовому фазовому переходу. При $J = 0$ и $T = 0$ спиновый кроссовер является квантовым фазовым переходом, который с ростом температуры размывается в плавный кроссовер

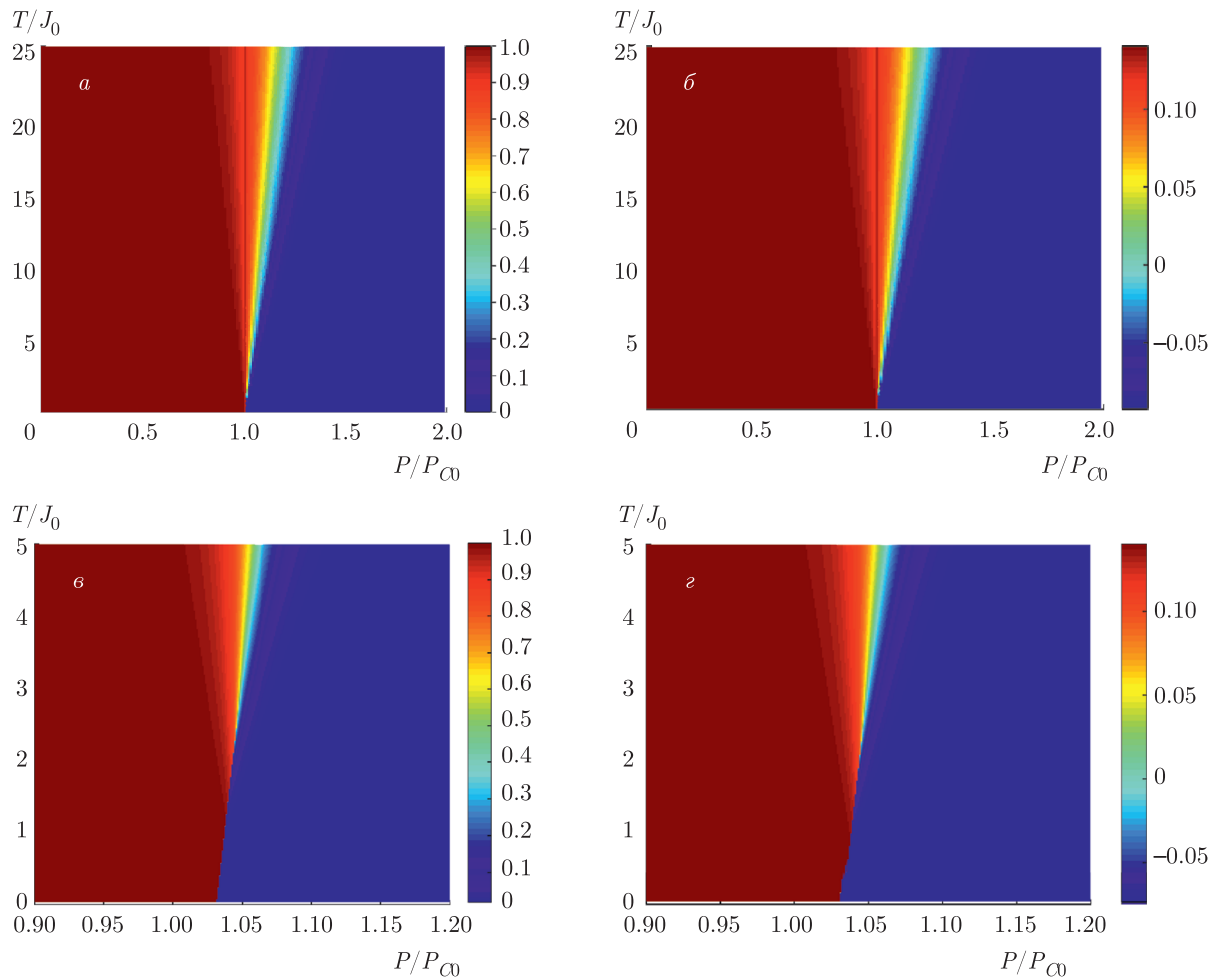


Рис. 1. Фазовые диаграммы $P - T$ для заселенности HS-состояния n (a, b) и смещения q (b, z) в отсутствие обменного взаимодействия $J = 0$. На рис. b и z показана увеличенная область вблизи критической точки, где хорошо виден резкий спиновый переход при низких температурах

между HS- и LS-состояниями (рис. 1*a, b*). Тем не менее, даже при $J = 0$ мы имеем другой тип кооперативности, обусловленный электрон-вибронным взаимодействием. На рис. 1*в, z* мы видим небольшой но конечный температурный диапазон резкого кроссовера вблизи критического давления. При $J = 0$ кроссовер от парамагнитного состояния HS к немагнитному LS сопровождается изоструктурным фазовым переходом с изменением объема (рис. 1*z*). Для удобства сравнения случаев $J = 0$ и $J \neq 0$ здесь и ниже внешнее давление и температура приведены соответственно в единицах P_{C0} и обменного взаимодействия J_0 .

На рис. 2 в координатах давления и температуры представлены диаграммы заселенности HS-состояния n (a), намагниченности m (b) и смещения q ($в$) при $J \neq 0$. Для заданных значений темпе-

ратуры и давления возможно появление нескольких решений для параметров m , n и q , из которых мы выбираем решения, соответствующие минимуму свободной энергии Гельмгольца $F = -k_B T \ln Z$. Видно, что из-за наличия кооперативного обменного взаимодействия J в системе сохраняется основное магнитоупорядоченное антиферромагнитное HS-состояние (AFM (HS)) вплоть до $P = P_C > P_{C0}$ (рис. 2*б*), несмотря на то, что в одноионной картине при $P > P_{C0}$ основным является LS-состояние. Сдвиг критического давления P_C за счет кооперативных эффектов вполне понятен, так как обменное взаимодействие больше стабилизирует HS-состояние. При $P > P_C$ основное антиферромагнитное HS-состояние сменяется диамагнитным LS-состоянием (DM (LS)) (рис. 2*б*), а объем испытывает скачок в точке перехода $P = P_C$ (рис. 2*в*).

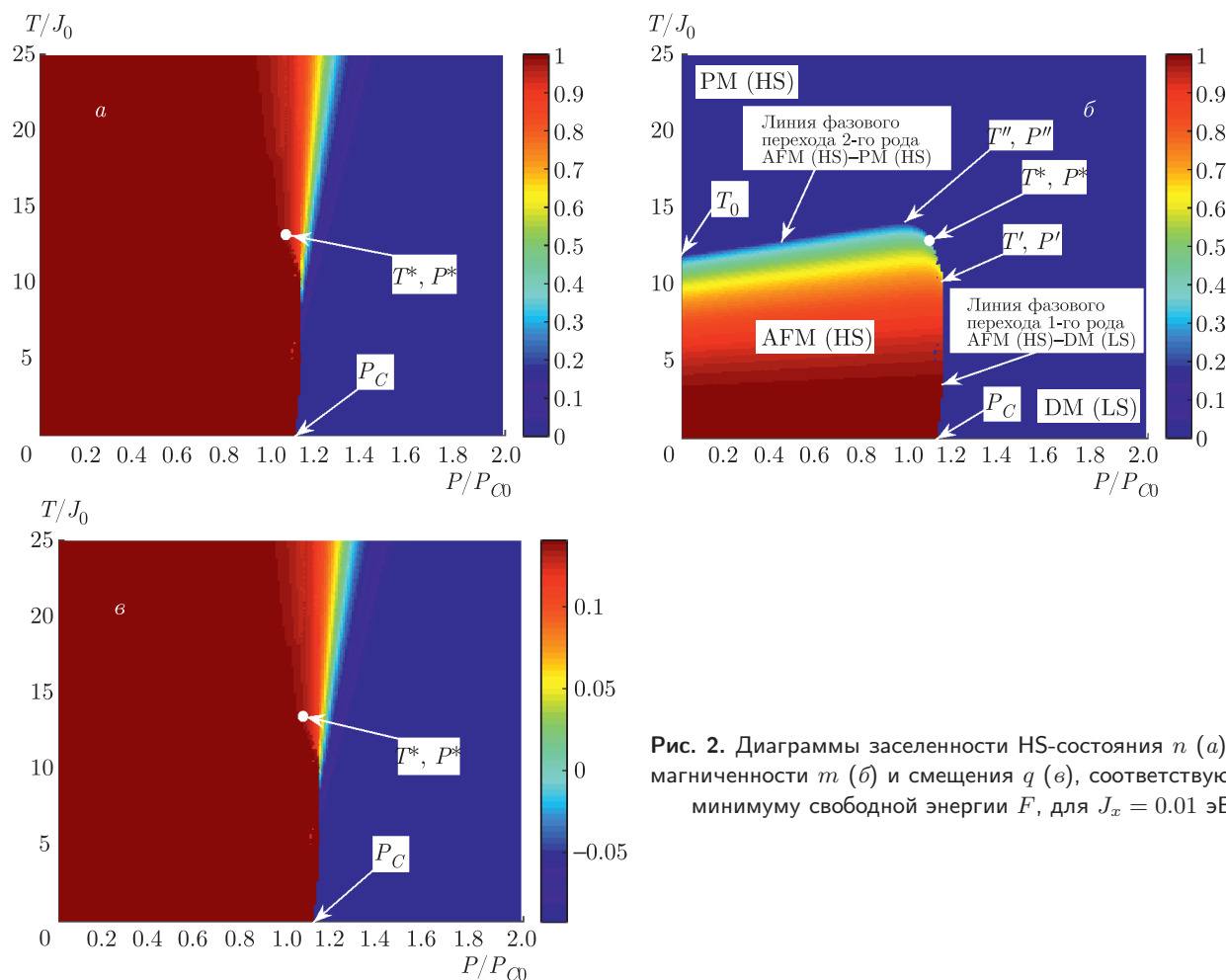


Рис. 2. Диаграммы заселенности HS-состояния n (а), намагниченности m (б) и смещения q (в), соответствующие минимуму свободной энергии F , для $J_x = 0.01$ эВ

В области давлений $P < P_C$ (рис. 2б) с ростом температуры система испытывает фазовый переход второго рода из AFM (HS) в парамагнитное состояние, если $P < P^*$, и первого рода, если $P^* < P < P_C$. В первом случае наблюдается плавное изменение объема, а во втором, наоборот, резкое (рис. 2в). На P - T -диаграммах хорошо видно существование особой точки, так называемой трикритической точки (T^* и P^* на рис. 2б), в которой линия фазовых переходов второго рода непрерывно переходит в линию фазовых переходов первого рода. При $P_C < P \leq P'$ основное состояние системы является немагнитным, но с ростом температуры заселяется магнитное HS-состояние, и в системе путем фазового перехода первого рода восстанавливается дальний магнитный порядок (рис. 2б), как энергетически более выгодный, объем системы меняется скачком (рис. 2в). Таким образом, благодаря антиферромагнитному обменному взаимодействию J в окрестности кроссовера возможно существование возвратной намагниченности. При дальнейшем увеличении температуры система переходит в пара-

магнитное состояние путем фазового перехода второго рода, если $P_C < P \leq P^*$, и первого рода близкого ко второму, если $P^* < P \leq P'$. С ростом давления при $P > P_C$ увеличивается энергетический интервал между основным немагнитным LS- и ближайшим возбужденным магнитным HS-состоянием и при $P > P'$ (рис. 2б) тепловая энергия, необходимая для заселения HS-состояния в нужной степени, становится сопоставимой с величиной обменного взаимодействия J — дальний магнитный порядок не возникает. В области давлений $P > P'$ с ростом температуры система испытывает плавный переход (кроссовер) из DM (LS) в парамагнитное состояние.

Кроме существования возвратной намагниченности по температуре при $P_C < P \leq P'$, с учетом увеличения обменного интеграла с ростом давления становится возможным существование возвратной намагниченности по давлению при $T_0 < T \leq T'$, где T_0 — температура Нееля при $P = 0$, а T' — максимально возможное значение температуры Нееля при увеличении давления. Так, при $T_0 < T \leq T'$ (рис. 2б) система из парамагнитного состояния при

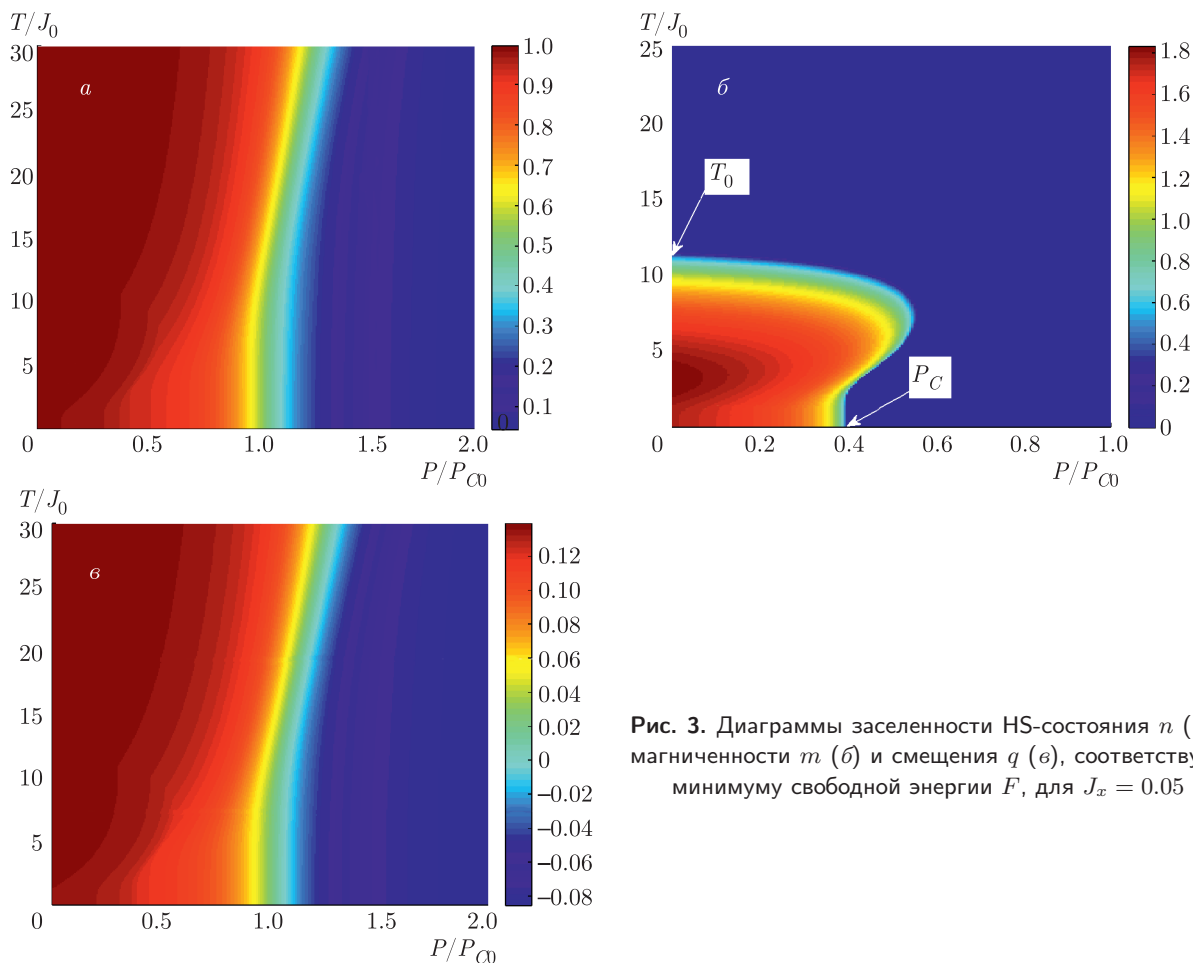


Рис. 3. Диаграммы заселенности HS-состояния n (а), намагнитченности m (б) и смещения q (в), соответствующие минимуму свободной энергии F , для $J_x = 0.05$ эВ

увеличении давления сначала переходит в магнитоупорядоченное антиферромагнитное состояние путем фазового перехода второго рода, а потом в парамагнитное путем фазового перехода второго рода, если $T^* < T_0$ и либо первого рода, если $T^* > T_0$ и $T_0 < T < T^*$, либо второго рода, если $T^* > T_0$, но $T^* < T < T'$. В нашем случае для используемого набора параметров $T^* > T_0$. При $0 \leq T \leq T^*$ с ростом давления объем системы меняется скачком, а при $T > T^*$ — непрерывным образом (рис. 2в).

Увеличение спин-орбитального параметра J_x сильно влияет на намагнитченность и уменьшает температуру Нееля с увеличением давления. Одновременно зависимости $n(P)$ и $q(P)$ показывают незначительные изменения, проявляющиеся в основном в более плавном кроссовере. Причину такого сильного подавления намагнитченности можно легко понять, если посмотреть на структуру гамильтониана (4), в котором оператор $X^{s,\sigma}$ переводит HS-состояние со спином σ в синглетное

LS-состояние $|s\rangle$, т.е. спин-орбитальное взаимодействие перемешивает HS/LS-состояния. Фазовая диаграмма для $J_x = 0.05$ эВ представлена на рис. 3.

Температура Нееля при нулевом давлении $T_0/J_0 \sim 12$ является одинаковой для обоих случаев (рис. 2, 3), но температурная зависимость намагнитченности существенно изменяется с увеличением величины J_x . Хорошо видно существование возвратной намагнитченности по температуре и давлению (рис. 3б), но в отличие от предыдущего случая ($J_x = 0.01$ эВ) уменьшается область существования дальнего магнитного порядка. Так, на рис. 3 наблюдается значительное уменьшение P_C ($P_C < P_{C0}$). Кроме того, существенным отличием является плавное изменение намагнитченности m при $T = 0$, отсутствие термодинамических фазовых переходов первого рода и трикритической точки на фазовой диаграмме. Заселенность HS-состояния n и смещение q плавно меняются во всем диапазоне давлений, что хорошо видно на рис. 3а,в. Все

характеристики системы изменяются непрерывным образом (без скачков).

4. НЕРАВНОВЕСНАЯ КВАНТОВАЯ ДИНАМИКА И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Для исследования процессов релаксации необходимо учесть взаимодействие системы с некоторой внешней средой. Рассмотрим релаксацию СК-комплекса, помещенного в равновесную среду (термостат или резервуар R), при внезапном возбуждении светом из HS- в LS-состояние и наоборот, в зависимости от величины внешнего давления P . Гамильтониан полной системы запишем в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_R + \hat{V}. \quad (14)$$

Здесь

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{MF} = \sum_k E_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k|$$

— гамильтониан СК-комплекса в приближении среднего поля;

$$\hat{H}_R = \sum_q \hbar \omega_q b_q^\dagger b_q$$

— гамильтониан термостата R , где b_q^\dagger (b_q) — операторы рождения (уничтожения) фононов термостата с волновым вектором q ; $\hat{V} = \hat{V}_{v-ph} + \hat{V}_{s-ph}$ — гамильтониан взаимодействия между СК-комплексом и термостатом, где

$$\hat{V}_{v-ph} = \sum_q (g_{v-ph,q} b_q^\dagger a + g_{v-ph,q}^* b_q a^\dagger),$$

$$\hat{V}_{s-ph} = \sum_q (g_{s-ph,q} b_q^\dagger \hat{S}^+ + g_{s-ph,q}^* b_q \hat{S}^-),$$

где a^\dagger (a) — операторы рождения (уничтожения) квантов локальных колебаний анионов СК-комплекса, g_{v-ph} и g_{s-ph} — константы соответственно виброн-фононного и спин-фононного взаимодействия.

Рассмотрим динамику системы в терминах редуцированной матрицы плотности (РМП) $\hat{\rho}_0(t)$, используя уравнение

$$\frac{d\hat{\rho}_0}{dt} = -i [\hat{H}_0(t), \hat{\rho}_0] + \hat{V} \hat{\rho}_0. \quad (15)$$

Влияние системы на термостат пренебрежимо мало, поэтому последний все время находится в состоянии теплового равновесия. Термостат имеет так много степеней свободы, что результат взаимодействия с

системой быстро исчезает и не оказывает сколько-нибудь значительной обратной реакции на систему, поэтому R всегда описывается с помощью теплового равновесного распределения при постоянной температуре независимо от количества энергии, перешедшей в него из системы. Другими словами, мы предполагаем, что можно пренебречь реакцией системы на термостат и корреляциями между рассматриваемой системой и термостатом R , вызванными взаимодействием.

Взаимодействие наблюдаемой системы с резервуаром приводит к уничтожению информации о ее поведении в прошлом. Движение системы демпфируется за счет ее связи с термостатом [61–64]. Поэтому можно считать, что изменение $\hat{\rho}_0(t)$ в каждый момент времени зависит только от ее текущего значения (марковское приближение). Если корреляционное время резервуара много меньше характерного времени, требуемого для заметного изменения $\hat{\rho}_0(t)$, то марковское приближение справедливо.

В базисе собственных функций гамильтониана подсистемы \hat{H}_0 уравнение (15) после некоторых преобразований и перехода от представления взаимодействия к представлению Шредингера принимает вид уравнения Редфилда [65]:

$$\frac{d}{dt} \rho_{kl}^0 = -i \omega_{kl} \rho_{kl}^0 - \sum_{m,n} \rho_{mn}^0 R_{klmn}. \quad (16)$$

Первое слагаемое в (16) описывает обратимые процессы в терминах частот переходов

$$\omega_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar}$$

между уровнями энергии системы, а второе слагаемое — процессы релаксации. Отметим, что приближение Редфилда справедливо на временах $\Delta t \gg \tau_c$, где τ_c есть корреляционное время резервуара, и вторым одновременным условием является требование $R_{klmn} \Delta t \ll 1$ [62]. Уравнение Редфилда (16) — это основное уравнение квантовой теории диссипации в приближении слабой связи «система–термостат». Оно описывает необратимое поведение системы и этим коренным образом отличается от точных уравнений движения — Шредингера и Лиувилля–фон Неймана. Для СК-системы с двумя каналами взаимодействия с резервуаром тензор релаксации (тензор Редфилда)

$$R_{klmn} = \sum_p \delta_{nl} \Gamma_{kppm}^+ + \sum_p \delta_{km} \Gamma_{nppl}^- - \Gamma_{nlkm}^+ - \Gamma_{nlkm}^-.$$

Здесь величины Γ_{klmn} даются выражениями

$$\begin{aligned}\Gamma_{mkl n}^+ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \exp(-it\omega_{ln}) \times \\ &\quad \times \text{Tr}_R (V_{mk}(t) V_{ln}(0) \rho_R(0)), \\ \Gamma_{mkl n}^- &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \exp(-it\omega_{mk}) \times \\ &\quad \times \text{Tr}_R (V_{mk}(0) V_{ln}(t) \rho_R(0)),\end{aligned}\quad (17)$$

где $V_{mk}(t)$ — матричные элементы оператора \hat{V} в представлении взаимодействия. Разные элементы тензора Редфилда дают неодинаковый вклад в динамику матрицы плотности. Влияние многих из них становится пренебрежимо малым при усреднении по некоторому промежутку времени. Роль элемента R_{klmn} ($\omega_{kl} \neq \omega_{mn}$) является существенной только на временах $t < (\omega_{kl} - \omega_{mn})^{-1}$. Это служит основой секулярного приближения, в котором в уравнении Редфилда учитывают только слагаемые, удовлетворяющие условию

$$E_k - E_m + E_n - E_l = 0.$$

В этом приближении уравнение Редфилда (16) приобретает следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{kl}^0 = -i\omega_{kl} \rho_{kl}^0 + \delta_{kl} \sum_{n \neq l} \rho_{nn}^0 W_{ln} - \gamma_{kl} \rho_{kl}^0, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned}W_{ln} &= \Gamma_{nlln}^+ + \Gamma_{nlln}^-, \\ \gamma_{kl} &= \sum_n (\Gamma_{knnk}^+ + \Gamma_{lenn}^-) - \Gamma_{llkk}^+ - \Gamma_{llkk}^-.\end{aligned}$$

В таком виде уравнение движения для РМП называют обобщенным основным кинетическим уравнением. Для диагональных элементов РМП оно принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{kk}^0(t) = \sum_{n \neq k} \rho_{nn}^0(t) W_{kn} - \rho_{kk}^0(t) \sum_{n \neq k} W_{nk}, \quad (19)$$

где коэффициенты W_{kn} имеют смысл вероятностей перехода между состояниями системы, вызванными взаимодействием с термостатом. Уравнение (19) часто называют основным кинетическим уравнением Паули.

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

$$\langle \hat{Q}_0 \rangle = \text{Tr} \hat{Q}_0 \rho^0(t).$$

Перейдем к конкретным приложениям теории Редфилда. Оператор взаимодействия представим в виде суммы произведений операторов, действующих на переменные соответственно динамической подсистемы и термостата:

$$\begin{aligned}\hat{V}_{v-ph} &= \sum_q \left(g_{v-ph,q} b_q^\dagger \sum_{ij} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| a |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j| + \right. \\ &\quad \left. + g_{v-ph,q}^* b_q \sum_{ij} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| a^\dagger |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j| \right), \\ \hat{V}_{s-ph} &= \sum_{ij,q} (g_{v-ph,q} b_q^\dagger a_{ij} + g_{v-ph,q}^* b_q a_{ji}^*) |\varphi_i\rangle \langle \varphi_j| = \\ &= \sum_{ij} \hat{B}_{ij}^{v-ph} \hat{Q}_{ij},\end{aligned}$$

где

$$\langle \varphi_i | a | \varphi_j \rangle = a_{ij}, \quad \hat{Q}_{ij} = |\varphi_i\rangle \langle \varphi_j|$$

и

$$\hat{B}_{ij}^{v-ph} = \sum_q (g_{v-ph,q} b_q^\dagger a_{ij} + g_{v-ph,q}^* b_q a_{ji}^*).$$

Аналогично для спин-фононного взаимодействия

$$\hat{V}_{s-ph} = \sum_{ij} \hat{B}_{ij}^{s-ph} \hat{Q}_{ij},$$

где

$$\begin{aligned}\hat{B}_{ij}^{s-ph} &= \sum_q (g_{s-ph,q} b_q^\dagger s_{ij} + g_{s-ph,q}^* b_q s_{ji}^*), \\ \langle \varphi_i | \hat{S}^+ | \varphi_j \rangle &= s_{ij}.\end{aligned}$$

Окончательно

$$\begin{aligned}\hat{V} &= \sum_{ij} (\hat{B}_{ij}^{v-ph} + \hat{B}_{ij}^{s-ph}) \hat{Q}_{ij} = \sum_{ij} \hat{B}_{ij} \hat{Q}_{ij}, \\ \hat{B} &= (\hat{B}_{v-ph} + \hat{B}_{s-ph}).\end{aligned}$$

Матричные элементы тензоров релаксации примут вид

$$\begin{aligned}\Gamma_{mkl n}^+ &= \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_{ln}\tau} \langle \hat{B}_{mk} \hat{B}_{ln}(\tau) \rangle_R, \\ \Gamma_{mkl n}^- &= \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_{mk}\tau} \langle \hat{B}_{mk}(\tau) \hat{B}_{ln} \rangle_R,\end{aligned}\quad (20)$$

где $\hat{B}(\tau) = e^{i\hat{H}_p\tau} \hat{B} e^{-i\hat{H}_p\tau}$.

Для виброн-фононного канала релаксации прямые вычисления приводят к

$$\begin{aligned} \Gamma_{nlln}^{(v-ph)+} &= \\ &= |a_{ln}|^2 \int_0^\infty \sum_q |g_{v-ph,q}|^2 \langle \hat{n}_q \rangle_R e^{i(\omega_q - \omega_{ln})\tau} d\tau + \\ &+ |a_{ln}|^2 \int_0^\infty \sum_q |g_{v-ph,q}|^2 (\langle \hat{n}_q \rangle_R + 1) e^{-i(\omega_q - \omega_{ln})\tau} d\tau \end{aligned}$$

или приближенно

$$\Gamma_{nlln}^{(v-ph)+} = \gamma_0^{v-ph} [|a_{ln}|^2 n_{BE}(\omega_{ln}) + |a_{ln}|^2 (n_{BE}(\omega_{nl}) + 1)], \quad (21)$$

где n_{BE} — функция распределения Бозе–Эйнштейна.

Аналогично для спин-фононного канала релаксации будем иметь

$$\Gamma_{nlln}^{(s-ph)+} = \gamma_0^{s-ph} [|s_{ln}|^2 n_{BE}(\omega_{ln}) + |s_{ln}|^2 (n_{BE}(\omega_{nl}) + 1)]. \quad (22)$$

Смешанные произведения типа $V_{v-ph}(t) V_{s-ph}(0)$ в выражениях (17) дают значительно меньший вклад, и соответствующими слагаемыми можно пренебречь по сравнению с выражениями (21), (22).

Окончательно

$$\Gamma_{nlln}^+ \approx \Gamma_{nlln}^{(v-ph)+} + \Gamma_{nlln}^{(s-ph)+}. \quad (23)$$

В нашем случае $\Gamma_{nlln}^+ = \Gamma_{nlln}^-$, $\Gamma_{llkk}^+ = \Gamma_{llkk}^- = 0$.

Коэффициенты γ_0^{v-ph} и γ_0^{s-ph} в уравнениях (21), (22), характеризующие динамику системы и отвечающие за виброн-фононную и спин-фононную связи системы с резервуаром, определяются соответственно константами g_{v-ph} и g_{s-ph} . В качестве типичного значения этих коэффициентов используем

$$\tau_0^{v-ph} \sim 1/\gamma_0^{v-ph} \sim 1 \text{ пс}, \quad \tau_0^{s-ph} \sim 1/\gamma_0^{s-ph} \sim 1 \text{ пс},$$

соответствующие экспериментам [26] по возбуждениям Co(LS)–O2p–Co(HS), а также [66–68] по возбуждениям спиновых термов через промежуточные 2p-состояния кислорода в металлоорганических комплексах. Для сокращения числа эмпирических параметров мы полагаем эти два параметра одинаковыми. Тем не менее, как будет показано ниже, времена релаксации для магнитной и упругой систем оказываются разными, что определяется различием матричных элементов в формулах (21), (22).

С помощью уравнений (21), (22) вычислялись коэффициенты Γ и их линейные комбинации W_{ln} и γ_{kl} , входящие в уравнения (18). Рисунок 4 дает представление о структуре этих коэффициентов.

Для двух значений давления на рис. 4 можно увидеть формирование системы ненулевых матричных элементов в виде кластеров, содержащих по 16 уровней энергии. Природу формирования этих кластеров можно легко понять, если рассмотреть структуру гамильтониана (1): 15 собственных состояний у высокоспинового терма (с учетом трехкратного орбитального вырождения) плюс одно синглетное состояние низкоспинового терма. При нулевой температуре можно видеть только матричные элементы, находящиеся под диагональю (рис. 4а,б), что соответствует возбуждениям с занятых состояний на свободные уровни. При $T = 300$ К матрица более симметрична относительно диагонали (рис. 4в,г), что указывает на наличие прямых и обратных переходов.

5. ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИНАМИКИ СИСТЕМЫ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ

Мы предполагаем, что основное при $P < P_C$ HS-состояние может быть внезапно переведено (например, ультракоротким электромагнитным импульсом) в LS-состояние или при $P > P_C$ основное LS-состояние может быть возбуждено в HS-состояние. Таким образом, в качестве начального фотовозбужденного состояния $|\psi_0\rangle$ задавалось состояние, которое получается из основного равновесного:

$$\begin{aligned} |\varphi_0\rangle &= \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} [a_{n_{ph},0} |2, 0, n_{ph}\rangle + \\ &+ \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{ph},s_z,0} |1, s_z, n_{ph}\rangle] \end{aligned}$$

путем переключения квантовых чисел α и s_z . Так, если основным при малых давлениях является магнитное HS-состояние, то

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle &= \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} [a_{n_{ph},0} |2, 0, n_{ph}\rangle + \\ &+ \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{ph},s_z,0} |2, 0, n_{ph}\rangle], \end{aligned}$$

при этом упругая (фононная) система оставалась неизменной, т. е. сохранялась в исходном, соответствующем электронной HS-конфигурации d -иона,

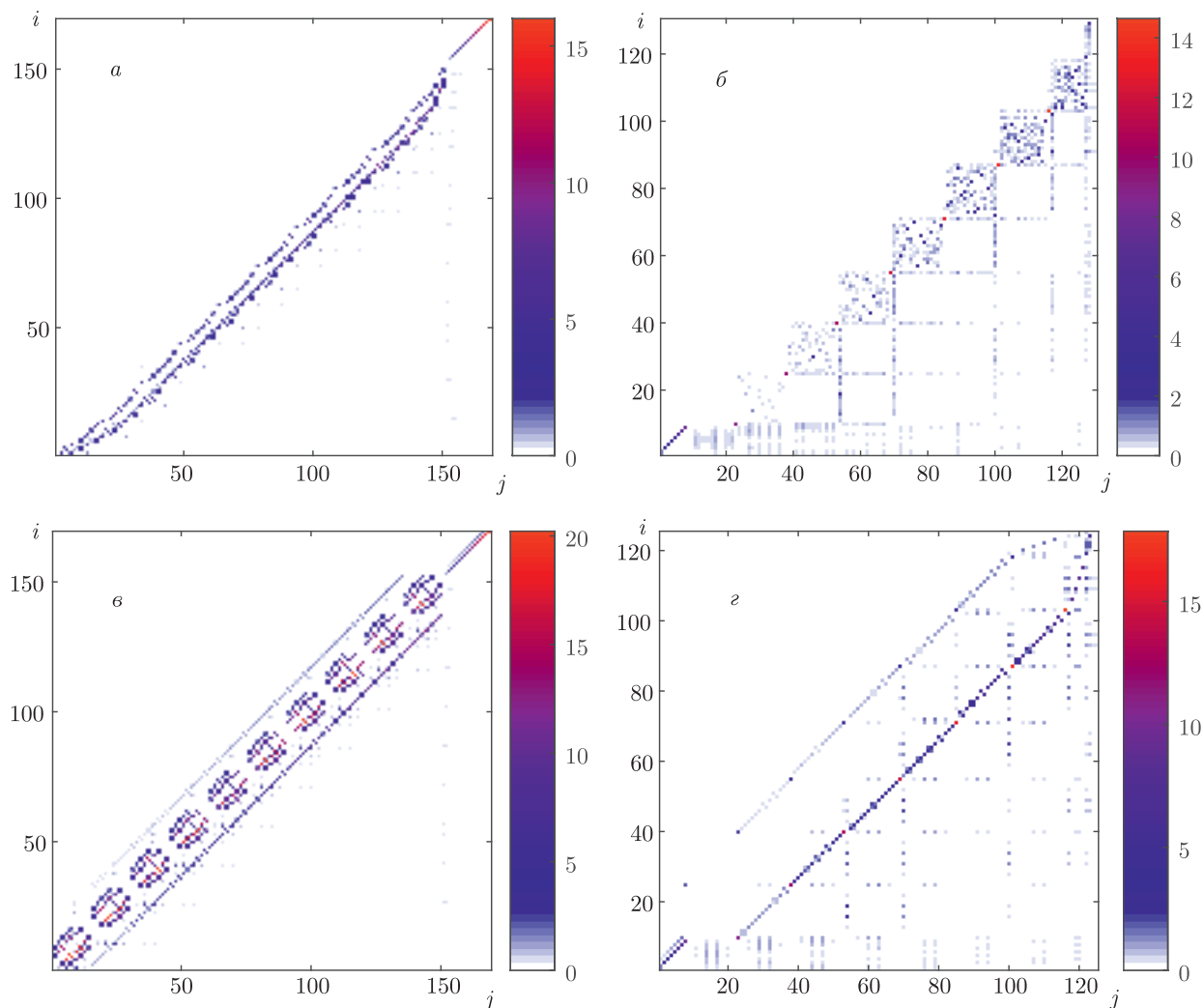


Рис. 4. Структуры релаксационных матричных элементов W_{ij} из уравнения (18) для набора из 169 низкоэнергетических уровней при $P/P_{C0} = 0.1$ (основное HS-состояние) для $T = 0$ (а) и 300 К (в) и для 130 уровней энергии при $P/P_{C0} = 1.5$ (основное LS-состояние) для $T = 0$ (б) и 300 К (г). Параметр спин-орбитального взаимодействия $J_x = 50$ мэВ

состоянии. И наоборот, если при высоком давлении основным является немагнитное LS-состояние, то

$$|\psi_0\rangle = \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} [a_{n_{ph},0} |1, +2, n_{ph}\rangle + \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{ph},s_z,0} |1, +2, n_{ph}\rangle],$$

при этом упругая система также оставалась неизменной, т. е. сохранялась в исходном, но уже соответствующем электронной LS-конфигурации d -иона, состоянии. Тем самым такое переключение состояний меняет электронное состояние иона, остав-

ляя при этом неизменным состояние лигандов. Другими словами, такое переключение состояний реализует динамический кроссовер катиона, оставляя при этом неизменным начальное состояние лигандов, и оправдано тем, что в эксперименте [16] фотовозбуждение системы из основного, например, высокоспинового ${}^1A_{1g}$ -состояния происходит сначала в некоторое промежуточное ${}^1T_{2g}$, ${}^1T_{1g}$ или состояние 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 фоновонного демпфирования уже гораздо медленнее релаксирует к основному состоянию. В случае же основно-

го низкоспинового ${}^5T_{2g}$ -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 [66, 68]. Характерное время каскадных переходов меньше 100 фс, а релаксации через фононную систему около 3 пс [66, 68], поэтому в настоящей работе мы не рассматриваем первичные каскадные процессы в системе, и в качестве начального состояния при $t = 0$ в случае малых давлений берется немагнитное вибронное LS-состояние.

Фотовозбужденное состояние может быть разложено по базису собственных состояний гамильтониана изолированной подсистемы

$$|\psi_0\rangle = \sum_k C_{0k} |\varphi_k\rangle, \quad C_{0k} = \langle \varphi_k | \psi_0 \rangle.$$

Начальная матрица плотности имеет вид

$$\rho_{kk'}^0(0) = C_{0k} C_{0k'}^*.$$

При конечных температурах подсистема находится в состояниях $|\varphi_k\rangle$ с вероятностью

$$p_k = \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) Z^{-1},$$

поэтому начальный оператор плотности имеет вид

$$\hat{\rho}^0(0) = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| = \sum_k \sum_{ii'} p_k C_{ik} C_{i'k}^* |\varphi_i\rangle \langle \varphi_{i'}|,$$

$$|\psi_k\rangle = \sum_i C_{ki} |\varphi_i\rangle, \quad C_{ki} = \langle \varphi_i | \psi_k \rangle.$$

Ниже показаны временные зависимости намагниченности подрешетки m , заселенности HS-состояния n и длины катион-анионной связи q при внезапном возмущении. На рис. 5 параметр спин-орбитальной связи был мал, $J_x = 0.01$ эВ, а на рис. 7 $J_x = 0.05$ эВ. В расчетах мы фиксировали температуру $T = 100$ К и варьировали давление от $0.1P_{C0}$ до $1.5P_{C0}$.

Для определения характерного времени затухания (релаксации) 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} брались из стационарного самосогласованного решения уравнений в приближении среднего поля (11)–(13).

На рис. 6 и 7 представлены результаты такой аппроксимации для случая низкого $P/P_{C0} = 0.1$ (верхний ряд) и высокого $P/P_{C0} = 1.5$ (нижний ряд) давления соответственно при $J_x = 0.01$ и $J_x = 0.05$ эВ.

Как видно из сравнения рис. 5 и рис. 6, выведенные из состояния равновесия намагниченность m , заселенность HS-состояния n и смещение q возвращаются к своим равновесным значениям за разные времена, причем для намагниченности свое время релаксации τ_m , а для n и q времена практически совпадают. Это совпадение неудивительно, поскольку изменение длины связи q пропорционально ионному радиусу катиона. Времена релаксации и их анализ приведены ниже в табл. 1.

Сильное изменение магнитной динамики, заметное на рис. 8б, в по сравнению с рис. 5б, в, связано с сильным подавлением критического давления (рис. 3б). Для $J_x = 0.05$ эВ и $P/P_{C0} = 0.5$ $m(T=0) = 0$, но для этого давления появляется возвратная намагниченность в интервале температур $4 < T/J_0 < 10$. Эта возвратная намагниченность также проявляется и в динамике с максимальным значением при $t = 0.25$ (рис. 8б). Тем не менее, в соответствии с фазовой диаграммой равновесное состояние немагнитно. На рис. 8в мы видим большую амплитуду начальных колебаний заселенности HS-состояния n . На фазовой диаграмме (рис. 3а) видно, что при $P/P_{C0} = 1$ и $T = 0$ величина $n \sim 0.8$ и плавно изменяется от $n = 1$ при $P/P_{C0} = 0.8$ до $n = 0$ при $P/P_{C0} = 1.2$. Такая широкая область изменения n проявляется также и во временной зависимости.

Сравнение рис. 8а с рис. 8г показывает, что для HS-состояния n и q релаксируют быстрее, чем намагниченность m , имеющая долгоживущие колебания. Для LS-состояния, наоборот, m и q затухают быстрее, а n более медленно. Так, при $t = 5$ величина n остается достаточно большой ($n = 0.2$) вместо ожидаемого $n = 0$. Вообще говоря, при определенных динамических режимах нагрузки стационарное состояние может быть смесью HS- и LS-состояний [69], поэтому мы специально рассмотрели поведение системы при $P/P_{C0} > 1$ на больших временах до 80 пс и увидели, что при большом давлении возбужденное HS-состояние при $T = 300$ К медленно, но все-таки релаксирует к стационарному LS-состоянию (рис. 9).

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения времен релаксации и частот колебаний из рис. 5, 8 приведены в табл. 1, 2. Из табл. 1 следует,

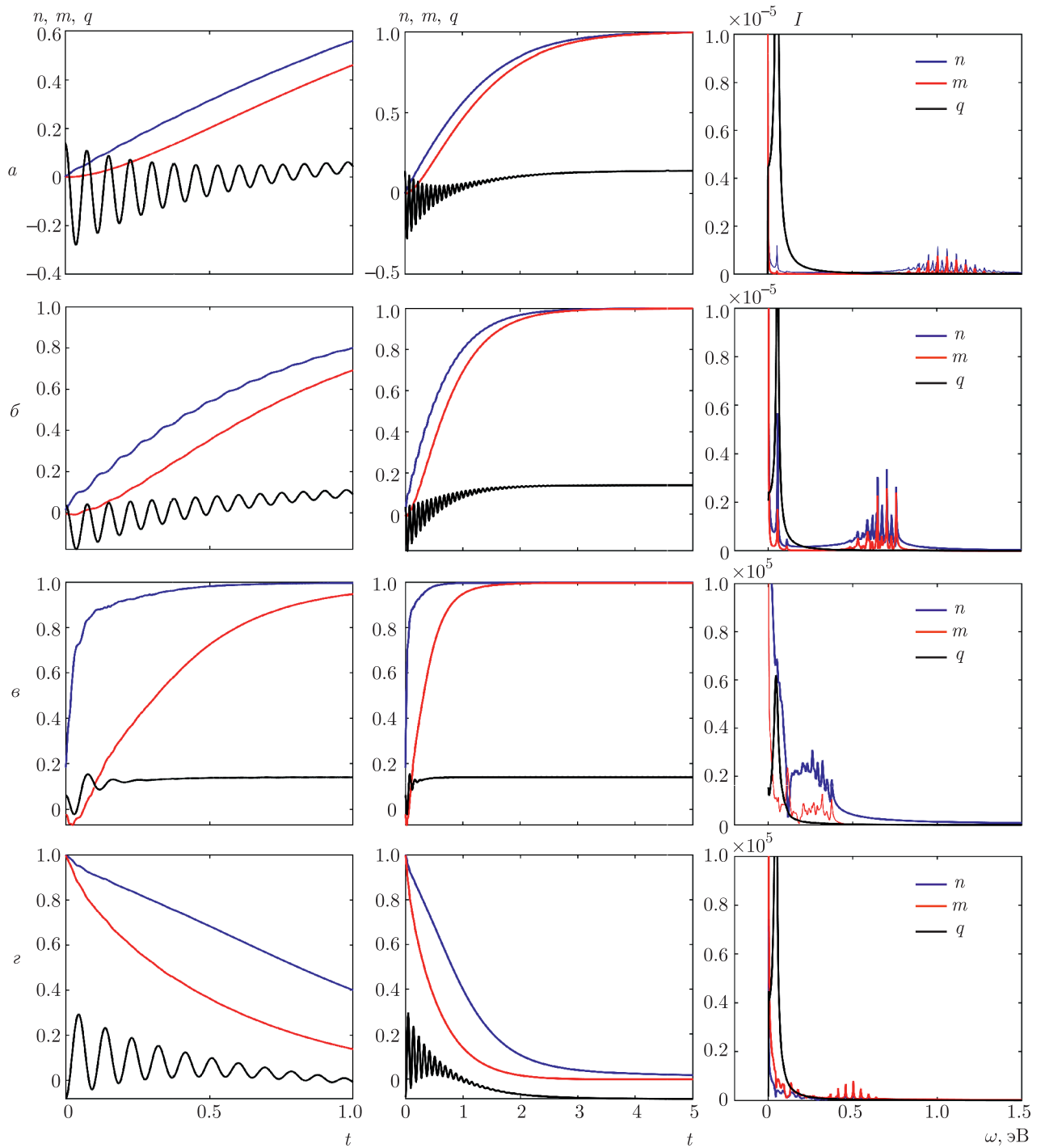


Рис. 5. Квантовая динамика релаксации фотовозбужденных франк-кондоновских состояний в магнитоупорядоченных веществах со спиновым кроссовером при $T = 100$ К при давлениях $P/P_{C0} = 0.1$ (а), 0.5 (б), 1 (в) и 1.5 (г) при $J_x = 0.01$ эВ. В правом столбце приведены результаты анализа фурье-зависимостей намагниченности m , заселенности HS-состояния n и смещения q от времени для определения интенсивности и частоты спектральных составляющих полученных решений

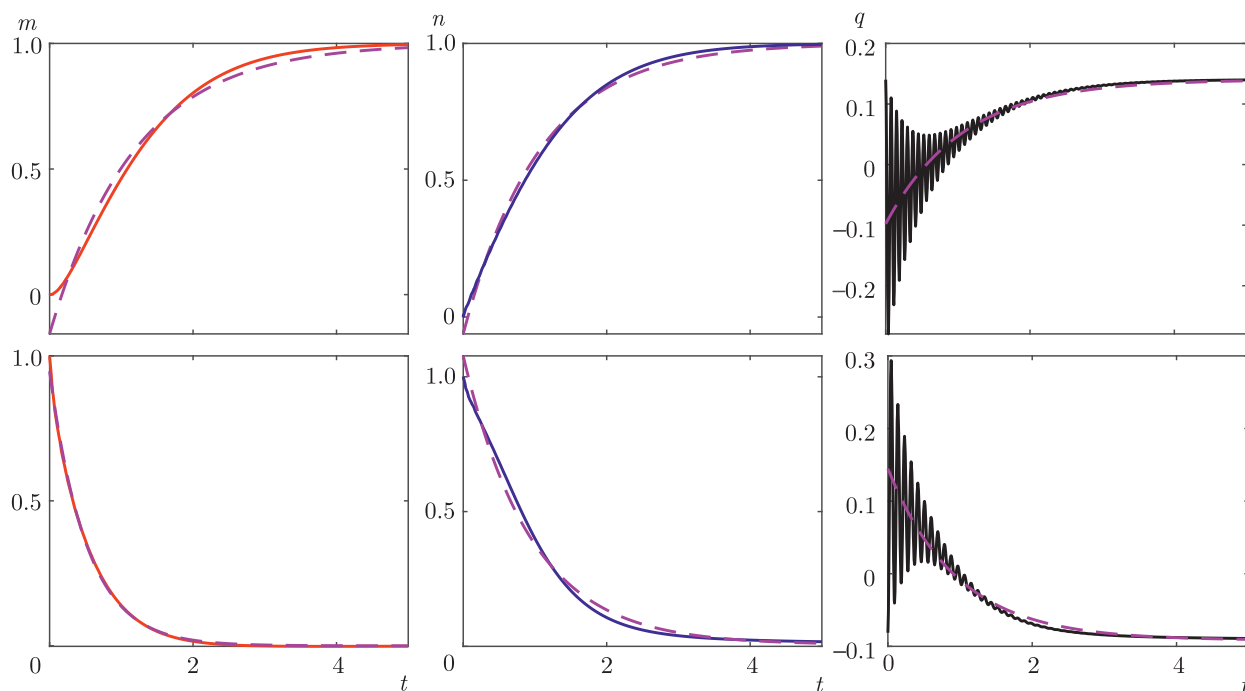


Рис. 6. Экспоненциальная аппроксимация функцией $y = y_0 + \eta e^{-\xi t}$ зависимостей намагниченности m , заселенности HS-состояния n и смещения q от времени для случая низкого $P/P_{C0} = 0.1$ (верхний ряд) и высокого $P/P_{C0} = 1.5$ (нижний ряд) давления при $J_x = 0.01$ эВ: $a - m = 1.00 - 1.17e^{-0.85t}$, $n = 1.00 - 1.06e^{-0.94t}$, $q = 0.14 - 0.24e^{-0.94t}$; $b - m = 0 + 0.95e^{-1.94t}$, $n = 0 + 1.07e^{-1.06t}$, $q = -0.09 + 0.24e^{-1.05t}$

Таблица 1. Времена релаксации намагниченности (τ_m), заселенности HS-состояния (τ_n) и искажения решетки (τ_q) при различном давлении и спин-орбитальном взаимодействии J_x

J_x , мЭВ	P/P_{C0}	τ_m , пс	τ_n , пс	τ_q , пс
10	0.1	1.18	1.06	1.06
	1.5	0.52	0.94	0.95
50	0.1	0.40	0.18	0.18
	1.5	0.33	0.93	0.95

что все времена релаксации уменьшаются с увеличением спин-орбитального взаимодействия J_x , и это довольно очевидно. Мы получили противоположное соотношение для времен магнитной/немагнитной релаксации при малых и высоких давлениях. Действительно, когда $P/P_{C0} = 0.1$ и HS-состояние является равновесным, время релаксации намагниченности τ_m больше, чем время релаксации заселенности HS-состояния τ_n и решеточной релаксации τ_q для обоих значений спин-орбитальной связи. Напротив, когда основным состоянием является немагнитное

LS-состояние при $P/P_{C0} = 1.5$, релаксация намагниченности происходит быстрее, чем релаксация заселенности HS-состояния и решеточная релаксация. Из табл. 2 следует, что частоты колебаний практически не зависят от давления и спин-орбитального взаимодействия. Что касается колебаний намагниченности и заселенности HS-состояния, которые демонстрируют мультимодальное поведение, можно заметить, что они имеют высокочастотные составляющие для некоторых значений давления помимо основной частоты колебаний.

Из спектрального анализа, приведенного на рис. 5 и 8, следует, что можно выделить несколько временных масштабов сложной динамики системы. Заметна существенная разница временной динамики системы в случае слабого и сильного спин-орбитальных взаимодействий. Так, например, при $J_x = 0.05$ эВ в зависимостях $m(t)$ и $n(t)$ можно выделить ряд возмущений с перерывами между ними (волновой пакет или пуг высокочастотных волн с энергией колебаний около 1 эВ). Узкие пики в фурье-спектре этого пуга высокочастотных волн (рис. 8) разделены интервалом частот $\Delta\omega = 58$ мЭВ, что практически совпадает с энергией колебаний

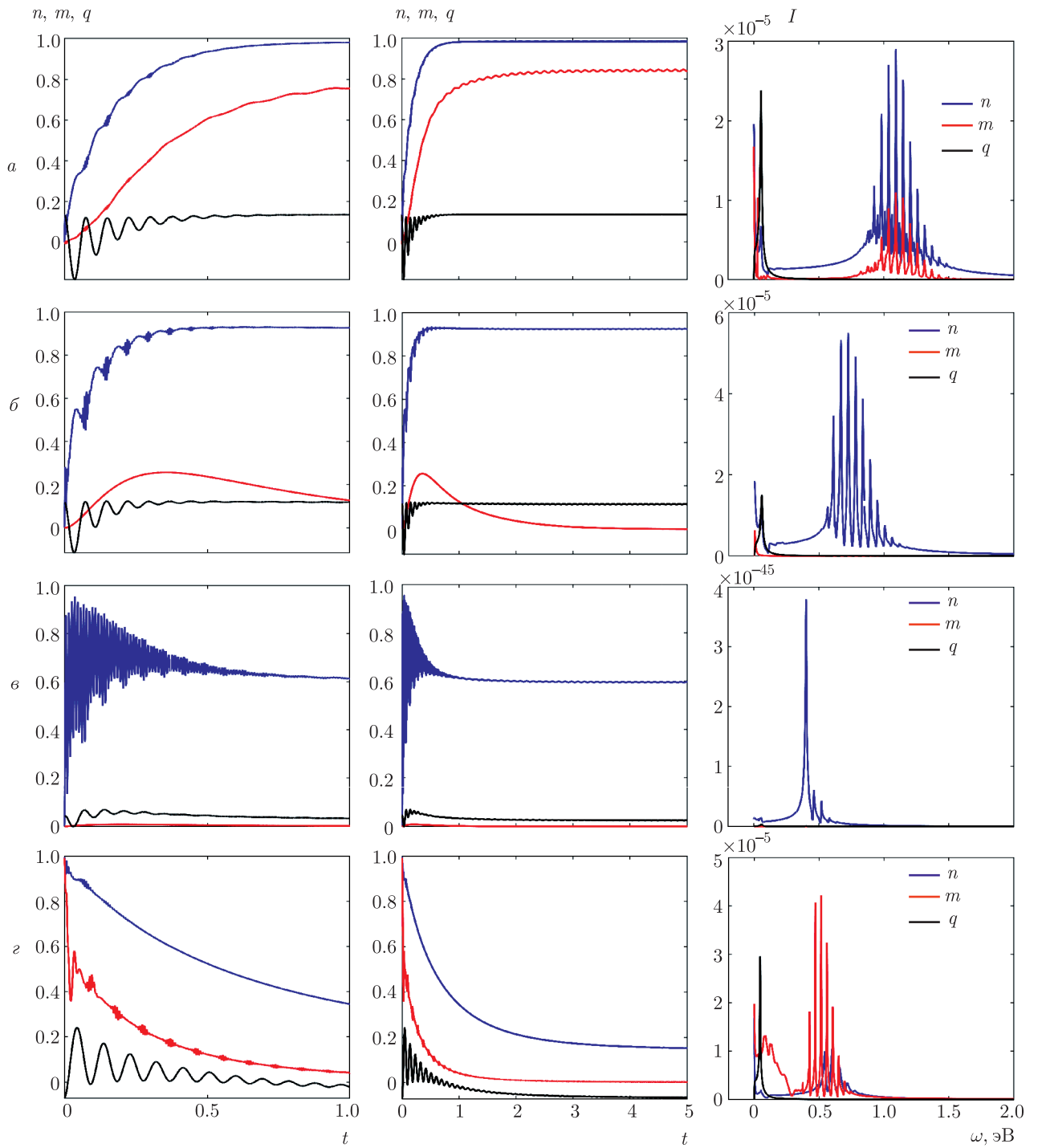


Рис. 7. Квантовая динамика релаксации фотовозбужденных франк-кондоновских состояний в магнитоупорядоченных веществах со спиновым кроссовером при $T = 100$ К при давлениях $P/P_{C0} = 0.1$ (a), 0.5 (b), 1 (c) и 1.5 (d) при $J_x = 0.05$ эВ. В правом столбце приведены результаты анализа Фурье зависимости намагниченности m , заселенности HS-состояния n и смещения q от времени для определения интенсивности и частоты спектральных составляющих полученных решений

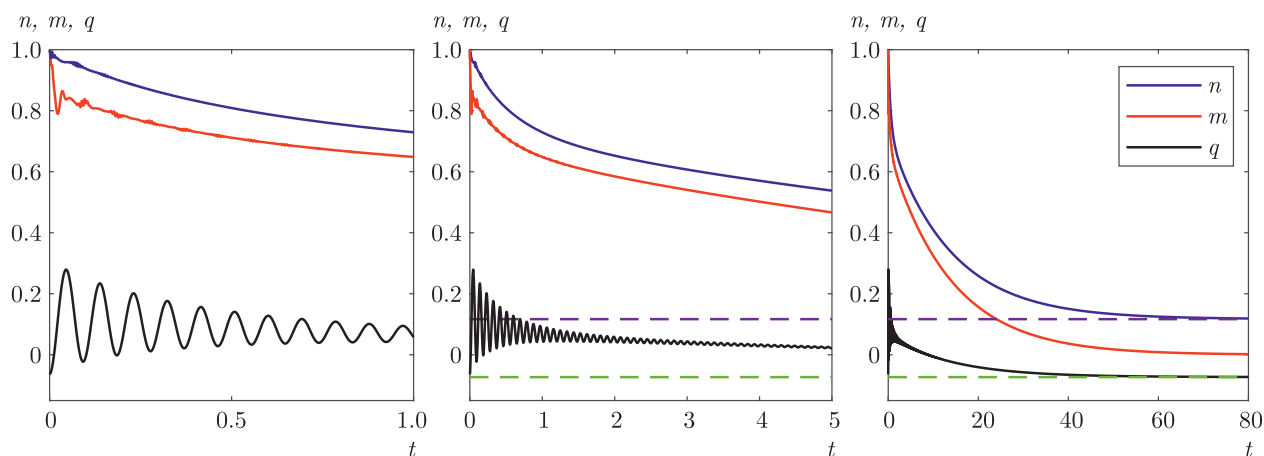


Рис. 8. Медленная релаксация возбужденного HS-состояния при $P/P_{C0} = 1.5$, $J_x = 0.05$ эВ и $T = 300$ К к стационарному LS-состоянию, показанному для переменных n и q штриховыми линиями. Для намагниченности асимптотическое равновесное значение $m = 0$

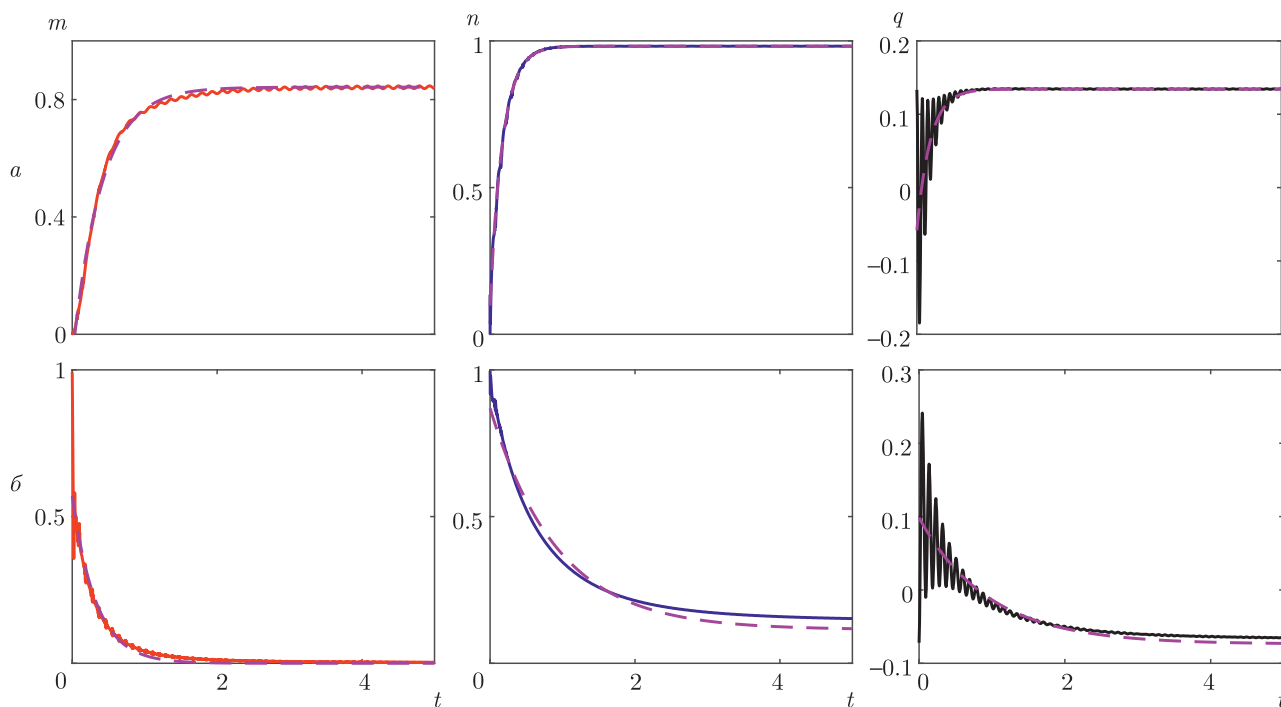


Рис. 9. Экспоненциальная аппроксимация функцией $y = y_0 + \eta e^{-\xi t}$ зависимостей намагниченности m , заселенности HS-состояния n и смещения q от времени для случая низкого $P/P_{C0} = 0.1$ (верхний ряд) и высокого $P/P_{C0} = 1.5$ (нижний ряд) давления при $J_x = 0.05$ эВ: $a - m = 0.84 - 0.92e^{-2.51t}$, $n = 0.98 - 0.88e^{-5.76t}$, $q = 0.13 - 0.19e^{-5.45t}$; $b - m = 0 + 0.95e^{-1.94t}$, $n = 0 + 1.07e^{-1.06t}$, $q = -0.09 + 0.24e^{-1.05t}$

решетки $\omega_{LS} = 55$ мэВ и позволяет отождествить пуг высокочастотных колебаний, коррелирующих с минимумами и максимумами осцилляций $q(t)$, с резонансами Франка – Кондона. Эти возмущения затухают за время порядка τ_q , после чего при малых

давлениях $P/P_{C0} = 0.1$ 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 (рис. 5), но амплитуды колебаний в

Таблица 2. Частоты колебаний намагниченности, заселенности HS-состояния и длины связи для различных давлений и спин-орбитального взаимодействия J_x . Слабый/сильный означает малую/большую амплитуду. FCR 675 представляет собой набор узких эквидистантных резонансов Франка–Кондона с центром около 675 мэВ

J_x , мэВ	P/P_{C0}	ω_m , мэВ	ω_n , мэВ	ω_q , мэВ
10	0.1	FCR 1100 с $\Delta\omega = 55$	55 слабый, FCR 1100 с $\Delta\omega = 27.5$	55 сильный
	0.5	55 слабый, FCR 675 с $\Delta\omega = 55$	55 сильный, FCR 675 с $\Delta\omega = 27.5$	55 сильный
	1.0	250 ± 100	250 ± 100	47
	1.5	FCR 500 с $\Delta\omega = 45$		45
50	0.1	29, FCR 1100 с $\Delta\omega = 55$	55 слабый, FCR 1100 с $\Delta\omega = 27.5$	55 сильный
	0.5		55, FCR 723 с $\Delta\omega = 57$	55
	1.0	широкий FCR 84 с $\Delta\omega = 48$	56, FCR 400 с $\Delta\omega = 60$	56 слабый
	1.5	FCR 515 с $\Delta\omega = 45$	45 слабый, FCR 600 с $\Delta\omega = 45$	45

этом случае много меньше, чем на рис. 8. Подобные низкочастотные колебания намагниченности при фемтосекундной накачке скошенного антиферромагнетика FeVO_3 при нормальном давлении были обнаружены экспериментально в работах [70, 71]. В этих работах исходное HS-состояние ($S = 5/2$) иона Fe^{3+} возбуждалось в промежуточно спиновое состояние Fe^{3+} со спином $S = 3/2$, и спустя примерно 4 пс после возбуждения наблюдались периодические колебания намагниченности с периодом около 2 фс. В наших расчетах периодические 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 FeVO_3 , претендовать на количественные совпадения с экспериментом не имеет смысла. В то же время качественная картина наблюдаемых в работах [70, 71] осцилляций вполне соответствует описанной нами теории.

Заметим, что при низком давлении $P/P_{C0} = 0.1$ и $P/P_{C0} = 0.5$ в случае основного HS-состояния после резкого возбуждения электронной и магнитной систем в LS-состояние без изменения окружающих анионов релаксация длины связи характеризуется частотой 55 мэВ, что соответствует частоте LS-колебаний ω_{LS} . И наоборот, при давлении $P/P_{C0} = 1.5$, когда электронная и магнитная системы основного LS-состояния резко возбуждаются в исходное HS-состояние релаксация характеризуется частотой $\omega_{HS} = 45$ мэВ. Этот факт демонстрирует,

что электронные, магнитные и упругие подсистемы в материалах со спиновым кроссовером настолько сильно коррелированы, что колебания в одной из них приводят к аналогичным колебаниям других.

7. ВЫВОДЫ

В магнитных материалах со спиновым кроссовером переключение между HS- и LS-состояниями сильно связано с взаимодействием с решеткой и межатомным обменным взаимодействием, что и обеспечивает эффекты кооперативности. До сих пор большая часть экспериментальных исследований сверхбыстрой динамики спинового кроссовера проводилась с немагнитными материалами. В этой статье мы обнаружили колебания намагниченности и сложную многомасштабную динамику магнитной релаксации, заселенности HS-состояния и длины связей Me–O в сильнокоррелированной электронной системе с дальним магнитным порядком. Мы надеемся, что наша теория может стимулировать новые экспериментальные исследования сверхбыстрой магнитной динамики с переключением различных спиновых состояний многоэлектронных катионов при облучении световыми импульсами.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00022).

ЛИТЕРАТУРА

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. Хивинец, 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. H. S. Rhie, H. Darr, and W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 247201 (2003).
9. S. Wall, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, and A. Cavalleri, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 097402 (2009).
10. D. Afanasiev, A. Gatilova, D. J. Groenendijk, B. A. Ivanov, M. Gibert, S. Gariglio, J. Mentink, J. Li, N. Dasari, M. Eckstein, Th. Rasing, A. D. Caviglia, and A. V. Kimel, *Phys. Rev. X* **9**, 021020 (2019).
11. А. М. Калашникова, В. В. Павлов, Р. В. Писарев, Л. Н. Безматерных, М. Бауер, Т. Расинг, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 339 (2004).
12. R. V. Mikhaylovskiy, T. J. Huisman, V. A. Gavrichkov, S. I. Polukeev, S. G. Ovchinnikov, D. Afanasiev, R. V. Pisarev, Th. Rasing, and A. V. Kimel, *Phys. Rev. Lett* **125**, 157201 (2020).
13. P. Gutlich and H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III*, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany (2004).
14. M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley and Sons, Ltd., Oxford, UK (2013).
15. S. Maekawa, T. Tohyama, S. E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshibae, and G. Khaliullin, *Physics of Transition Metal Oxides*, Springer, Berlin (2004).
16. M. Cammarata, R. Bertoni, M. Lorenc, H. Cailleau, S. D. Matteo, C. Mauriac, S. F. Matar, H. Lemke, M. Chollet, S. Ravy, C. Laulhe, J-F Letard, and E. Collet, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 227402 (2014).
17. J. Badro, G. Fiquet, V. V. Struzhkin, M. Somayazulu, H-K. Mao, G. Shen, and T. L. Bihan, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 205504 (2002).
18. J-F. Lin, A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen, W. Sturhahn, M. Y. Hu, P. Chow, and C-S. Yoo, *Phys. Rev. B* **73**, 113107 (2006).
19. I. Y. Kantor, L. S. Dubrovinsky, and C. A. McCompton, *Phys. Rev. B* **73**, 100101 (2006).
20. J. F. Lin, S. D. Jacobsen, and R. M. Wentzcovitch, *Eos* **88**, 13 (2007).
21. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, *УФН* **179**, 1047 (2009).
22. L. Dubrovinsky, T. Boffa-Ballaran, K. Glazyrin, A. Kurnosov, D. Frost, M. Merlini, M. Hanfland, V. B. Prakapenka, P. Schouwink, T. Pippinger, and N. Dubrovinskaia, *High Pressure Res.* **30**, 620 (2010).
23. N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis LTD, London (1974).
24. J. Zaanen, G. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
25. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Еремин, Н. В. Казак, *УФН* **179**, 837 (2009).
26. M. Izquierdo, M. Karolak, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, A. O. Scherz, A. Lichtenstein, and S. L. Molodtsov, *Comm. Phys.* **2**, 8 (2019).
27. С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов, И. А. Некрасов, Э. В. Пчелкина, *ЖЭТФ* **139**, 162 (2011).
28. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 753 (1954).
29. А. И. Нестеров, С. Г. Овчинников, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 580 (2009).
30. T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 1806 (1980).
31. N. Sasaki and T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **74**, 3472 (1981).
32. N. Sasaki and T. Kambara, *Phys. Rev. B* **40**, 2442 (1989).
33. K. Koshino and T. Ogawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2164 (1999).
34. S. W. Biernacki and B. Clerjaud, *Phys. Rev. B* **72**, 024406 (2005).

35. J. Chang, A. J. Fedro, and M. van Veenendaal, *Phys. Rev. B* **82**, 075124 (2010).
36. M. van Veenendaal, J. Chang, and A. J. Fedro, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 067401 (2010).
37. S. Klokishner and J. Linares, *J. Phys. Chem. C* **111**, 10644 (2007).
38. N. Klinduhov, D. Chernyshov, and K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B* **81**, 094408 (2010).
39. K. Boukheddaden, M. Nishino, and S. Miyashita, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 177206 (2008).
40. G. D'Avino, A. Painelli, and K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B* **84**, 104119 (2011).
41. G. Mazzola, A. Zen, and S. Sorella, *J. Chem. Phys.* **137**, 134112 (2012).
42. N. M. Tubman, L. Kylanpaa, S. Hammes-Schiffer, and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. A* **90**, 042507 (2014).
43. B. G. Levine and T. J. Martinez, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **58**, 613 (2007).
44. V. I. Kuz'min, Yu. S. Orlov, A. E. Zarubin, T. M. Ovchinnikova, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **100**, 144429 (2019).
45. P. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **68**, 207 (1975).
46. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *ТМФ* **50**, 466 (1982).
47. A. I. Nesterov, Yu. S. Orlov, S. G. Ovchinnikov, and S. V. Nikolaev, *Phys. Rev. B* **96**, 134103 (2017).
48. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. Г. Горячев, *ЖЭТФ* **118**, 422 (2000).
49. М. М. Korshunov, V. A. Gavrichkov, S. G. Ovchinnikov, Z. V. Pchelkina, I. A. Nekrasov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, *ЖЭТФ* **126**, 642 (2004).
50. N. O. Lipari, C. B. Duke, and L. Pietronero, *J. Chem. Phys.* **65**, 1165 (1976).
51. A. Painelli and A. Girlando, *J. Chem. Phys.* **84**, 5655 (1986).
52. J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge (1961).
53. G. A. Sawatzky, *Nature* **342**, 480 (1989).
54. I. S. Lyubutin and S. G. Ovchinnikov, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3538 (2012).
55. С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **134**, 172 (2008).
56. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, *ФТТ* **15**, 3084 (1973).
57. С. Г. Овчинников, В. Н. Заблуда, *ЖЭТФ* **125**, 198 (2004).
58. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, С. Г. Овчинников, И. С. Любутин, В. А. Саркисян, *ЖЭТФ* **126**, 650 (2004).
59. Z. Ropka and R. J. Radwanski, *Phys. Rev. B* **67**, 172401 (2003).
60. Yu. S. Orlov, L. A. Solovyov, V. A. Dudnikov, A. S. Fedorov, A. A. Kuzubov, N. V. Kazak, V. N. Voronov, S. N. Vereshchagin, N. N. Shishkina, N. S. Perov, K. V. Lamonova, R. Yu. Babkin, Yu. G. Pashkevich, A. G. Anshits, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **88**, 235105 (2013).
61. K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications, 3rd ed., Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2012).
62. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance (3rd Enlarged and Updated Edition)*, Springer (1996).
63. U. Weiss, *Quantum dissipative systems, 3rd ed., Series in Modern Condensed Matter Physics*, World Scientific Publishing Company (2008).
64. F. P. H-P. Breuer, *The Theory of Open Quantum Systems*, Oxford University Press, USA (2002).
65. A. G. Redfield, *Adv. Magn. Res.* **1**, 1 (1965).
66. G. Aubock and M. Chergui, *Nat. Chem.* **7**, 629 (2015).
67. A. Cannizzo, C. J. Milne, C. Consani, W. Gawelda, Ch. Bressler, F. van Mourik, and M. Chergui, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2677 (2010).
68. H. T. Lemke, K. S. Kjaer, R. Hartsock, T. B. van Driel, M. Chollet, J. M. Glowina, S. Song, D. Zhu, E. Pace, S. F. Matar, M. M. Nielsen, M. Benfatto, K. J. Gaffney, E. Collet, and M. Cammarata, *Nat. Comm.* **8**, 15342 (2017).
69. A. I. Nesterov, S. G. Ovchinnikov, and G. A. Iaroshenko, *Cent. Eur. J. of Phys.* **11**, 894 (2013).
70. A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, R. V. Pisarev, V. N. Gridnev, A. Kirilyuk, and Th. Rasing, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 167205 (2007).
71. 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. Comm.* **6**, 8190 (2015).