

УДК 539.124.535

© 1990

ТЕОРИЯ ФОТОПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

В. А. Засуха

Разработана теория процесса при наличии взаимодействия электронов вырожденных T - или E -термов центров (комплексов) с полносимметричным a_1 и тетрагональными e колебаниями. Из теории следует, что вибронные эффекты в одном из состояний (начальном или конечном) комплексов обуславливают появление нескольких максимумов в спектрах фотопереноса электрона или расширение центральной полосы вертикальных переходов, включающих ионизацию донорного комплекса и захват электрона акцепторным комплексом.

В ряде работ [1-13] развита теория межмолекулярного (межкомплексного) излучательного и безызлучательного переносов электрона в конденсированных средах в отсутствие вырождения начального и конечного электронных термов взаимодействующих молекул (комплексов).

В настоящей работе попытаемся развить теорию фотопереноса электрона между ян-теллеровскими центрами (комплексами кубической симметрии октаэдра и тетраэдра) в твердых телах, растворах и расплавах. Эта задача, решение которой, кроме обсуждения безызлучательного процесса [14], в литературе отсутствует, представляет особый интерес при интерпретации и предсказании фотохимических реакций, диспропорционирования ионов и электронного переноса в системах с ионами переменной валентности, прыжковых токов и проводимостей. Интерес к изучению переноса электрона возрастает в связи с возможностью его применения в молекулярной электронике [15], которая, как считается, в перспективе частично или полностью может заменить твердотельную, а также при обсуждении свойств высокотемпературных сверхпроводящих неорганических материалов [16].

Т е о р и я

В известное выражение вероятности W фотоперехода между начальным i и конечным f состояниями

$$W = 2\pi\hbar^{-1} |\langle f | V | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\Omega) \quad (1)$$

подставим волновые функции и энергии соответственно в виде произведений $|k\rangle = |k_1\rangle|k_2\rangle|k_3\rangle$ и сумм $E_k = E_{k_1} + E_{k_2} + E_{k_3}$ ($k=i, f$) донорного (1) и акцепторного (2) комплексов и среды (3), учтем тождество типа

$$\delta(a - b - c) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(a - x) \delta(x - b - c) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy \delta(a - x) \delta(x - b - y) \delta(y - c), \quad (2)$$

просуммируем по колебательным уровням n_{fp} ($p=1, 2, 3$) конечных состояний и с помощью функций распределений Гиббса $\rho_{ip} = \exp(-E_{ip}/kT) \times [\text{Sp} \exp(-E_{ip}/kT)]^{-1}$ статически усредним по колебательным уровням n_{ip} начальных состояний. В результате получим

$$W = 2\pi\hbar^{-2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy \sum_{n_{ip}, n_{fp}} \rho_{i1}\rho_{i2}\rho_{i3} |\langle i_1 i_2 i_3 \rangle| V |f_1 f_2 f_3|^2 \delta[\hbar^{-1}(E_{f1} - E_{i1}) - \Omega - x] \times \\ \times \delta[x - y - \hbar^{-1}(E_{f2} - E_{i2})] \delta[y - \hbar^{-1}(E_{f3} - E_{i3})], \quad (3)$$

где V — оператор взаимодействия системы с излучением частоты Ω .

Рассмотрим случай, когда одно из состояний (начальное или конечное) донора и акцептора является невырожденным (полносимметричные термы A), для которых электронно-колебательные волновые функции имеют мультипликативный вид [17-19]. В этом случае квантовомеханическое усреднение по электронным переменным в выражении (2) осуществляется независимо от статистического усреднения по колебательным переменным [17-19]

$$F = W/A = \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy F_1(\hbar^{-1}I_1 - \Omega - x) F_2(x - y - \hbar^{-1}A_2) F_3(y + E_{3a}), \quad (4)$$

где

$$A = (\hbar^2/2\pi)^{-1} \sum |\langle i'_1 i'_2 i'_3 \rangle| V |f'_1 f'_2 f'_3|^2, \quad (5)$$

I_1, A_2 — потенциал ионизации донора и энергия сходства к электрону акцептора в среде при вертикальных переходах из минимумов начальных в конечные потенциальные поверхности; E_{3a} — энергия реорганизации среды, явный вид которой известен [20]; k'_p — электронные термы; в (5) суммирование ведется по строкам вырожденных термов. По аналогии с внутримолекулярными переходами F представляет собой форм-функцию фотопереноса электрона, а F_1, F_2, F_3 — функции соответственно ионизации донора, захвата электрона акцептором и релаксации среды со смещенными на произвольные величины $x, x-y$ и y энергиями вертикальных переходов этих процессов. Вид F_1, F_2, F_3 можно определить из теоретических или экспериментальных функций для указанных выше процессов, выполнив замены $\hbar^{-1}I_1 - \Omega \rightarrow \hbar^{-1}I_1 - \Omega - x, \hbar^{-1}A_2 \rightarrow x - y - \hbar^{-1}A_2, E_{3a} \rightarrow y + E_{3a}$. Отметим, что $I_1 = I_{1\alpha}^0 + E_{1\alpha}$ и $A_2 = A_{2\alpha}^0 - E_{2\alpha}$ или $A_2 = E_{2\alpha} - A_{2\alpha}^0$, где $I_{1\alpha}^0, A_{2\alpha}^0$ — указанные выше параметры, вычисленные как разности между минимумами потенциальных поверхностей, а $E_{1\alpha}, E_{2\alpha}$ — энергии реорганизации [1] или ян-теллеровские сдвиги энергии вдоль соответственно полносимметричного ($\alpha = a_1$) или несимметричных (тетрагональных $\alpha = e$, тригональных $\alpha = t$) колебаний вырожденного терма [17-19] в зависимости от того, для какого из термов (менее или более стабильного) характерно вырождение. Например, в случае вырождения более стабильных термов $E_{1\alpha}$ и $E_{2\alpha}$ представляют собой соответственно ян-теллеровский сдвиг и энергию реорганизации. Для вырожденных менее стабильных термов ситуация меняется на противоположную. В случае химически одинаковых комплексов, отличающихся зарядом на единицу, $I_{1\alpha}^0 = A_{2\alpha}^0$.

Заменой переменных интегрирования выражение (4) преобразуется к виду

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy F_1(x) F_2(y) F_3(\Omega_m - \Omega - x - y), \quad (6)$$

где

$$\Omega_m = \hbar^{-1}(I_1 - A_2 + E_{3a}) = \hbar^{-1}(I_{1\alpha}^0 - A_{2\alpha}^0 + E_{1\alpha} + E_{2\alpha} + E_{3a}). \quad (7)$$

Для невырожденных термов, подставив в (6) известные выражения для форм-функций F_p ($p=1, 2, 3$) в используемом здесь и ниже квазиклассическом приближении [2]

$$F_1 = \hbar(4\pi kT E_{1a})^{-1/2} \exp(-x^2/4kT\hbar^{-2}E_{1a}), \quad F_2 = \hbar(4\pi kT E_{2a})^{-1/2} \exp(-y^2/4kT\hbar^{-2}E_{2a}), \\ F_3 = \hbar(4\pi kT E_{3a})^{-1/2} \exp[-(\Omega_m - \Omega - x - y)^2/4kT\hbar^{-2}E_{3a}], \quad (8)$$

после интегрирования получим

$$F = \hbar [4\pi kT (E_{1a} + E_{2a} + E_{3a})]^{-1} \exp [-(\Omega - \Omega_m)^2 / 4kT \hbar^{-2} (E_{1a} + E_{2a} + E_{3a})], \quad (9)$$

где Ω_m — частота переноса в максимуме, $E_{pa} = (\hbar/2)\Delta_{pa}^2 \omega_{pa}$ ($p=1, 2, 3$) — энергии реорганизации комплексов (ω_{pa} — частоты колебаний моды a , Δ_{pa} — смещения равновесных расстояний при ионизации донора ($p=1$), захвате электрона акцептором ($p=2$) и среды [20]. Формула (9) ранее была получена другим методом [2].

Если для одного из состояний (начального или конечного) одного или обоих кубических комплексов характерно T — a — e взаимодействие (большими и малыми литерами обозначаем электронные термы и моды колебаний соответственно), фотоперенос электрона выражается соответственно двумя или четырьмя полосами (9) с совпадающими положениями максимумов Ω_m и отличающимися высотами и полуширинами. Для компонент с участием тетрагональных колебаний один или оба параметра E_{1a} и E_{2a} нужно заменить на ян-теллеровский сдвиг энергии $E_{pe} = V_p^2 / 2\omega_{pe}^2$ (V_p — константа связи электронов с тетрагональными колебаниями частоты ω_{pe}) [17-19]. Такая форма F обусловлена тем, что при T — e взаимодействии адиабатические потенциальные поверхности представляют собой три пересекающиеся, эквивалентные по глубине и расстоянию относительно симметричной точки, параболоида вращения. Поэтому все полосы накладываются друг на друга. При учете только a_1 или e колебаний F выражается одной полосой типа (9).

Здесь и ниже учет дисперсии колебаний среды соответствует переопределению частот комплексов моды α_p , согласно соотношению $\omega_{\alpha_p}^{-2} = \sum_{\chi} a_{\chi} (\alpha_p / \omega_{\chi}^2)$ ($\alpha = a_1, e$; ω_{χ} — частота колебаний среды с волновым вектором χ ; $a_{\chi} (\alpha_p)$ — коэффициенты Ван Флека).

В случае T — a — e взаимодействия в обоих состояниях одного или обоих комплексов форм-функция F представляет собой суперпозицию четырех или шестнадцати полос (9) с отличающимися положениями максимумов, поскольку функции F_1 и F_2 выражаются суммой трех различных слагаемых типа (8), т. е. соответствуют трем и шести эквивалентным переходам с сохранением и изменением тетрагональной оси искажения комплекса [17-19]. Эти полосы могут не разделяться и сливаться в одну широкую. При учете только a_1 или e колебаний F выражается одной или девятью полосами типа (9) соответственно.

Рассмотрим случай, когда для одного из комплексов, например в конечном терме E донорного комплекса, характерно взаимодействие с полностью симметричным a_1 и тетрагональными e колебаниями; последними формируется адиабатический потенциал терма E комплекса в виде «мексиканской шляпы» [17-19]. В этом случае F_1 имеет вид

$$F_1 = F_{1a} + F_{1e} = (E_{1a}/E_1) (c_{1a}/\pi)^{1/2} \exp(-c_{1a}x^2) + (E_{1e}/E_1)^{1/2} c_{1e} \exp(-c_{1e}x^2) \times \times \operatorname{erf} [(c_{1e}E_{1e}/E_{1a})^{1/2} x], \quad (10)$$

где

$$c_{1a} = (4kT \hbar^{-2} E_{1a})^{-1}, \quad c_{1e} = (4kT \hbar^{-2} E_1)^{-1}, \quad E_1 = E_{1a} + E_{1e}, \quad E_{1e} = V_1^2 / 2\omega_{1e}^2. \quad (11)$$

Подставив в (6) F_2 , F_3 и F_1 соответственно в виде (8) и (10), в результате интегрирования получим

$$F = F_e + \mathcal{F}_e + F_a = A \exp [-(\Omega - \Omega_m)^2 a] + Ab (\Omega - \Omega_m) \exp [-(\Omega - \Omega_m)^2 d] \times \times \operatorname{erf} [b (\Omega - \Omega_m)] + C \exp [-(\Omega - \Omega_m)^2 f], \quad (12)$$

где

$$A = \hbar (E_1 + E_{2a} + E_{3a})^{-1} [E_{1e} (E_{2a} + E_{3a}) / 4kT \pi E_1]^{1/2}, \quad (13)$$

$$C = (E_{1a}/E_1) [4kT \hbar^{-2} \pi (E_{1a} + E_{2a} + E_{3a})]^{-1/2}, \quad (14)$$

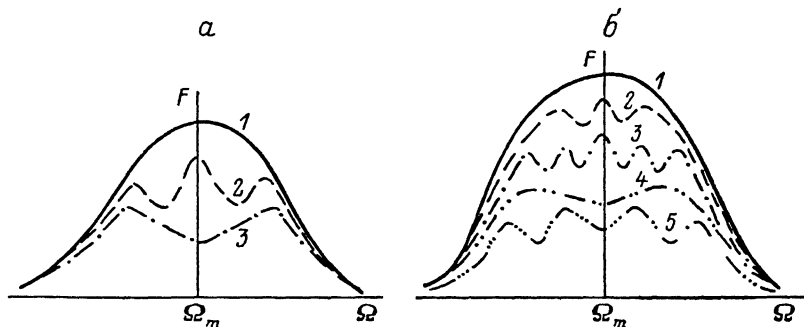
$$b = [E_1 / 4kT \hbar^{-2} (E_{2a} + E_{3a}) (E_1 + E_{2a} + E_{3a})]^{1/2}, \quad (15)$$

$$a = [4kT \hbar^{-2} (E_{2a} + E_{3a})]^{-1}, \quad d = [4kT \hbar^{-2} (E_1 + E_{2a} + E_{3a})]^{-1}, \quad (16)$$

$$f = [4kT \hbar^{-2} (E_{1a} + E_{2a} + E_{3a})]^{-1}.$$

С увеличением аргумента функция ошибок быстро достигает своего предельного единичного значения [21]. Поэтому при выводе формулы (12) функция ошибок заменена на +1 и -1 соответственно на положительном и отрицательном участках интегрирования.

Таким образом, форм-функция (12) представляет собой суперпозицию гауссовых полос F_a , F_e и двугорбой функции \mathcal{F}_e . Компонентами \mathcal{F}_e и F_e выражается перенос электрона через нижнюю и верхнюю ветви потенциальной поверхности E терма комплекса, из которых верхняя ветвь имеет форму параболоида вращения [17-19]. Компонента типа F_e в форм-функции (10) внутри комплексных переходов отсутствует, поскольку многофононные переходы между потенциальными поверхностями с совпадающими положениями минимумов не могут совершаться. Интенсивность бесфононных переходов ничтожна при выполнении условия большого тепловыделения, при котором возможно применение квазиклассического приближения. Однако многофононный перенос электрона через верхнюю ветвь терма E донорного комплекса возможен, поскольку зна-



Спектральные характеристики фотопереноса электрона между комплексами с E термами в одном из состояний (до или после процесса) одного (а) или обоих (б) из комплексов ($p \neq p' = 1, 2$).

а: $E_{pe} \ll E_{pa} \ll E_{p'a} + E_{3a}$ (1), $E_{pa} \ll E_{pe} \ll E_{p'a} + E_{3a}$ (2), $E_{pa} \ll E_{pe} \gg E_{p'a} + E_{3a}$ (3); б: $E_{pe} \ll \ll E_{pa} \ll E_{3a}$ (1), $E_{pa} \ll E_{pe} \ll E_{3a}$, $E_{p'e} \ll E_{p'a}$ (2), $E_{pa} \ll E_{pe} \gg E_{3a}$, $E_{p'e} \ll E_{p'a}$ (3), $E_{pa} \ll E_{pe} \ll \ll E_{3a}$ (4), $E_{pa} \ll E_{pe} \gg E_{3a}$ (5).

менатель показателя экспоненты компоненты F_e становится отличным от нуля из-за добавления энергии реорганизации акцепторного комплекса, т. е. вследствие кооперативного эффекта. Таким образом, провал в области частоты Ω_m форм-функции (12) сглаживается участием не только полносимметричного колебания, что характерно для внутрикомплексных переходов $A \rightleftharpoons E$ [18], но и тетрагональных колебаний посредством компоненты F_e .

При слабом взаимодействии электронов с колебаниями e по сравнению с а ($E_{1e} \ll E_{1a}$) форм-функция (12) выражается только гауссовой компонентой F_a с максимумом при Ω_m и полушириной $\Delta\Omega_a = [8kT\hbar^{-2}(E_{1a} + E_{2a} + E_{3a}) \ln 2]^{1/2}$. В противоположном случае ($E_{1e} \gg E_{1a}$) форм-функция (12) представляет собой суперпозицию гауссовой полосы F_e с максимумом при Ω_m и полушириной $\Delta\Omega_e = [8kT\hbar^{-2}(E_{2a} + E_{3a}) \ln 2]^{1/2}$ и двугорбой компоненты \mathcal{F}_e с максимумами на частотах

$$\Omega_{\pm} \simeq \Omega_m \pm [4kT\hbar^{-2}(E_1 + E_{2a} + E_{3a})]^{1/2}, \quad (17)$$

которые определяются из условия $\mathcal{F}'_e = 0$, если заменить \mathcal{F}_e функцию ошибок первым нулевым членом разложения в ряд по степеням $\Omega - \Omega_m$. Нетрудно показать, что отношения максимумов F_{em}/\mathcal{F}_{em} и \mathcal{F}_{em}/F_{am} могут быть больше или меньше единицы соответственно при $E_{1e} \gg E_{1a}$ и $E_{1e} \ll \ll E_{1a}$, а $F_{em}/\mathcal{F}_{em} = e(E_{2a} + E_{3a})/2E_1 > 1$ при $E_{2a} + E_{3a} \gg E_1$ и $F_{em}/\mathcal{F}_{em} < < 1$ при $E_{2a} + E_{3a} \ll E_1$.

Максимумы с ростом температуры падают в одинаковой степени, а положения Ω_{\pm} максимумов \mathcal{F}_e удаляются друг от друга.

Таким образом, спектральный анализ отдельных компонент формулы (12) свидетельствует о том, что для форм-функции в целом, кроме максимума или минимума при Ω_m , характерны дополнительные максимумы в области частот Ω_+ и Ω_- . Этот вывод подтверждается также следующим спектральным анализом форм-функции (12).

Нетрудно показать, что $\Omega = \Omega_m$ удовлетворяет уравнению $F' = 0$, а другие возможные корни этого уравнения в аналитическом виде не приводятся. Однако знак $F''(\Omega_m)$ зависит от соотношения параметров E_{1a} , E_{1e} и $E_{2a} + E_{3a}$ (см. рисунок, а). В случае минимума при Ω_m ($F''(\Omega_m) > 0$) должны реализоваться по обе стороны Ω_m дополнительные максимумы (F стремится к нулю при удалении от частоты Ω_m), а в случае максимума при Ω_m ($F''(\Omega_m) < 0$) эти дополнительные максимумы могут превращаться в плечи или отсутствовать при пренебрежимо слабых взаимодействиях электронов с тригональными колебаниями по сравнению с полносимметричными.

Ограничившись первыми двумя ненулевыми членами разложения экспонент и функции ошибок выражения (12) в ряд по степеням $\Omega - \Omega_m$, из условия $F' = 0$, кроме уравнения $\Omega - \Omega_m = 0$, получим биквадратное уравнение относительно $\Omega - \Omega_m$, корни которого определяют положения дополнительных максимумов и минимумов. Получающиеся в некоторых случаях комплексные значения решений биквадратного уравнения (см. рисунок, а) означают либо недостаточную точность вычислений (например, при условии 2), либо отсутствие экстремальных точек (например, при условии 1). На основании приведенных выше исследований построены возможные формы спектральной характеристики в зависимости от соотношения параметров E_{1a} , E_{1e} и $E_{2a} + E_{3a}$ (см. рисунок, а).

Если $E - a - e$ взаимодействие характерно для начального состояния донорного комплекса, то формулу для F следует умножить на выражение c_1 [17], удовлетворяющее условию детального равновесия $F_1(E \rightarrow A) = F_1(A \rightarrow E)c_1$. При наличии $E - a - e$ взаимодействия в конечном состоянии акцепторного комплекса, более стабильном по сравнению с начальным, в формуле для F нужно сделать замену $E_1 \rightleftharpoons E_{2a}$. Кроме этой замены, еще следует умножить на c_2 , если $E - a - e$ взаимодействие характерно для начального состояния акцепторного комплекса, менее стабильного по сравнению с конечным.

Рассмотрим фотоперенос электрона между комплексами с E термами, например, в конечном состоянии донорного комплекса и начальном состоянии акцепторного комплекса.

Представив в (6) F_1 , F_2 и F_3 соответственно в виде (10) и (8) (F_2 получим из F_1 заменами индексов $1 \rightarrow 2$ и аргументов $x \rightarrow y$), умножив на c_2 и проинтегрировав, получим

$$F = (E_{2a}/E_2) F_1 + (E_{1a}/E_1) F'_2 + (E_{1e}E_{2e}/E_1E_2)^{1/2} \mathcal{F} \quad (18)$$

или

$$F = (E_{1a}/E_1) F_2 + (E_{2a}/E_2) F'_1 + (E_{1e}E_{2e}/E_1E_2)^{1/2} \mathcal{F}, \quad (19)$$

где

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + \mathcal{F}_3 + \mathcal{F}_4, \quad (20)$$

$$\mathcal{F}_1 = [c_2 \pi^{1/2} E_{3a} / (E_1 + E_{3a})] \mathcal{F}'_1, \quad (21)$$

$$\mathcal{F}_2 = c_2 [\pi E_1 E_2 (E_1 + E_2 + E_{3a})^{-3} (4kT\hbar^{-2})^{-1}]^{1/2} \exp[-(\Omega - \Omega_m)^2 / 4kT\hbar^{-2} (E_1 + E_2 + E_{3a})], \quad (22)$$

$$\mathcal{F}_3 = c_2 [\pi E_1 E_2^{-1} (E_1 + E_2 + E_{3a})^{-3} (4kT\hbar^{-2})^{-3}]^{1/2} \times \\ \times (\Omega - \Omega_m)^2 \exp[-(\Omega - \Omega_m)^2 / 4kT\hbar^{-2} (E_1 + E_2 + E_{3a})], \quad (23)$$

$$\mathcal{F}_4 = 1/3 c_2 E_1 E_2^{-1} (4kT\hbar^{-2} E_{3a}^{1/2})^{-3/2} (E_1 + E_2)^{-2} [(\Omega - \Omega_m)^4 + 3(10kT\hbar^{-2} E_2)^{-1} (\Omega - \Omega_m)^3] \times \\ \times \exp[-(\Omega - \Omega_m)^2 / 4kT\hbar^{-2} E_2], \quad (24)$$

F_1 и F_1' — выражение (12) и его часть $F_e + \mathcal{F}_e$ соответственно; F_2 и F_2' — выражения, полученные из t_1 и t_1' заменами $E_1 \rightarrow E_{1a}$ и $E_{2a} \rightarrow E_2$; \mathcal{F}_1' — выражение, полученное из части $F_e + \mathcal{F}_e$ формулы (12) заменами $E_{1e} \rightarrow E_{2e}$, $E_1 \rightarrow E_2$ и $E_{2a} + E_{3a} \rightarrow E_{3a}$. Порядок вывода выражения \mathcal{F} , представляющего собой форм-функцию с учетом только тетрагональных колебаний комплексов, состоит в следующем. Положив функции ошибок в F_{1e} и F_{2e} равными $+1$ и -1 соответственно на положительных и отрицательных осях x и y , вначале интегрируем по x и затем по y . Интегрирование по y сведено к четырем интегралам, в трех из которых с пределами от 0 до $+\infty$ функция ошибок заменена указанным выше образом, а в четвертом с пределами от 0 до $\Omega - \Omega_m$ специальные функции, включая и функцию ошибок, заменены первыми ненулевыми членами разложения в ряд по степеням $\Omega - \Omega_m$.

Аналогично анализу выражения (12) можно показать, что для \mathcal{F}_1' , кроме максимума или минимума на частоте Ω_m соответственно при $E_2 \ll E_{3a}$ или $E_2 > E_{3a}$, характерны дополнительные, симметрично расположенные максимумы. Из выражения (22) следует, что \mathcal{F}_2 приобретает максимальное значение при Ω_m . Из условия $\mathcal{F}_n' = 0$ ($n=3, 4$) получим, что для \mathcal{F}_3 и \mathcal{F}_4 при Ω_m характерен нулевой экстремум, а при

$$\Omega_{3\pm} = \Omega_m \pm [4kTh^{-2}(E_1 + E_2 + E_{3a})]^{1/2}, \quad \Omega_{4\pm} = \Omega_m \pm [11kTh^{-2}E_2]^{1/2} \quad (25)$$

соответственно отрицательный минимум и положительный максимум, т. е. $\mathcal{F}_3 + \mathcal{F}_4$ при промежуточных значениях между $\Omega_{3\pm}$ и $\Omega_{4\pm}$ может приобретать максимальные значения. В соответствии с этим анализом построена спектральная характеристика \mathcal{F} (см. рисунок, б), к которой сводится выражение (18) или (19) при $E_{1a} \ll E_{1e}$ и $E_{2a} \ll E_{2e}$. При $E_{2e} \ll E_{2a}$ или $E_{1e} \ll E_{1a}$ форм-функция, согласно (18), (19), сводится соответственно к F_1 и F_2 , спектральный анализ которых проведен выше; при $E_{1a} \gg E_{1e}$ и $E_{2a} \gg E_{2e}$, форм-функция представляет собой гауссовую компоненту F_a выражения (12).

В случае $E-a-e$ взаимодействия в начальном состоянии донорного комплекса и в конечном состоянии акцепторного комплекса в формулах (18)–(24) следует c_2 заменить на c_1 . Эти формулы нужно соответственно умножить на c_1 или разделить на c_2 , если $E-a-e$ взаимодействие характерно в начальных или конечных состояниях комплексов.

Обсуждение результатов

Физическая сущность полученных в настоящей работе выводов состоит в следующем.

Потенциальная поверхность терма T комплекса (до или после переноса электрона) вдоль тетрагональных колебаний e представляет собой три независимых и эквивалентных параболоида вращения (по глубине и положению относительно полносимметричной структуры; например, минимума синглетного состояния A_1) [17–19]. Поэтому случаю T терма в начальном или конечном состоянии одного или обоих из комплексов фотопереносам электрона по всем каналам, включающим синглет–триплет переходы в комплексах, соответствуют гауссового типа полосы с совпадающими положениями максимумов при Ω_m и различными высотами и полуширинами. Если $T-a-e$ взаимодействие характерно в обоих из состояний одного или обоих из комплексов, спектральная кривая представляет собой суперпозицию соответственно четырех и шестнадцати полос с отличающимися положениями максимумов, полуширинами и высотами.

Потенциальная поверхность терма E комплекса вдоль тетрагональных колебаний e представляет собой разветвление на верхнюю (параболоид вращения) и нижнюю («мексиканская шляпа») ветви [17–19]. Переходам синглет–дублет $A \rightarrow E$ в комплексах с участием верхней ветви, как и с участием полносимметричных колебаний, соответствует центральная полоса при Ω_m , а участие нижней ветви обуславливает появление дополни-

тельных двух или четырех максимумов в случае E термина в одном из состояний одного или обоих из комплексов соответственно. Эти дополнительные максимумы располагаются попарно-симметрично относительно центрального максимума при Ω_m .

В заключение приведем сопоставление настоящей и ранее опубликованной работы [14]. В [14] предложена квазиклассическая теория безызлучательного переноса электрона при рассмотрении, как и в случае внутрикомплексных переходов [18], начальной и конечной потенциальных поверхностей с E или T вырождением в конечном состоянии. Это фактически соответствует безызлучательному переходу [18], и все формулы работы [14] автоматически следуют из формул излучательного перехода ранее опубликованной работы [18] при $\Omega=0$. В отличие от работы [14] здесь развита теория переноса электрона с явным учетом потенциальных поверхностей обоих комплексов до и после процесса.

Конечным состоянием донорного комплекса является ионизированное, а акцепторного — сродненное с электроном. Таким образом, на обоих комплексах рассматриваются начальные и конечные потенциальные поверхности, полностью отражающие реальные систему и процесс. Поэтому предложенная здесь теория адекватно описывает реакцию межкомплексного электронного переноса с участием верхней ветви E термов и при наличии вырождения на обоих комплексах в одном или обоих состояниях.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Волков С. В., Засуха В. А. Квантовая химия координационных конденсированных систем. Киев, 1985. 290 с.
- [2] Засуха В. А. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. № 1. С. 68—72; 1987. Т. 63. № 6. С. 1305—1310.
- [3] Засуха В. А. // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 9. С. 1402—1406.
- [4] Zasukha V. A., Volkov S. V. // Inter. J. Quant. Chem. 1979. V. 16. 761—767; 1985. V. 28. P. 17—26; 1986. V. 29. P. 1815—1824.
- [5] Zasukha V. A., Volkov S. V. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 130. P. 65—68.
- [6] Zasukha V. A. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1987. V. 20. P. 1925—1935.
- [7] Zasukha V. A. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. P. 382—386.
- [8] Zasukha V. A. // Chem. Phys. 1988. V. 128. P. 289—297.
- [9] Засуха В. А., Волков С. В. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 10. С. 1353—1358.
- [10] Засуха В. А., Волков С. В. // Теор. и эксп. химия. 1982. Т. 18. № 4. С. 392—395; 1985. Т. 21. № 3. С. 288—293.
- [11] Засуха В. А. // Теор. и эксп. химия. 1986. Т. 22. № 5. С. 524—530.
- [12] Волков С. В., Засуха В. А. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 11. С. 1123—1129.
- [13] Засуха В. А., Волков С. В. // Журн. структ. химии. 1988. Т. 29. № 6. С. 82—89.
- [14] Vekhter B. G., Rabalovich M. L. // Chem. Phys. 1977. V. 21. P. 21—25.
- [15] Joachim C., Launay J. P. // Chem. Phys. 1986. V. 109. P. 93—102.
- [16] Любимов В. С., Ионов С. П. // ДАН СССР. Т. 299. № 3. С. 627—632.
- [17] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., 1983. 395 с.
- [18] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев, 1974. 367 с.
- [19] Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М., 1974. 336 с.
- [20] Овчинников А. А., Овчинникова М. Я. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. № 4. С. 1278.
- [21] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М., 1974. 831 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
30 декабря 1989 г.
В окончательной редакции
21 июня 1990 г.