

УДК 538.11

© 1992

## ПОЛОСЫ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА ЗАРЯДОВО-УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛОВ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В КВАЗИДИНАМИЧЕСКОЙ ВИБРОННОЙ МОДЕЛИ

С. И. Клокишнер, Б. Л. Кушкулей, Б. С. Цукерблат

Развит приближенный квазидинамический подход для описания оптических полос переноса электрона в зарядово-упорядоченных кристаллах смешанной валентности. В рамках этого подхода адиабатическое приближение применяется к расчету параметра порядка в методе молекулярного поля. На основе решения динамической (квантовомеханической) задачи одноузельного (кластерного) типа в молекулярном поле исследована температурная зависимость формы полос переноса электрона в различных фазовых состояниях кристаллов смешанной валентности. Установлена связь формы полос с ключевыми характеристиками зарядово-упорядоченного состояния — параметрами двойного обмена, вибронная и межкластерного взаимодействия. Проведено сопоставление с адиабатической полуклассической моделью.

Соединения смешанной валентности (СВ) содержат ионы металла в различных степенях окисления. Механизм, приводящий к миграции (туннелированию) «лишнего» электрона, был назван в основополагающих работах [1–3] двойным обменом. Кристаллы СВ обычно обнаруживают характерные полосы поглощения в инфракрасной или видимой области спектра, связанные с переносом «лишнего» электрона с одного иона на другой под действием света. Поскольку лишний электрон сильно деформирует кристаллическое окружение, полосы переноса электрона являются электронно-колебательными и обладают значительной шириной и характерной формой. Вибронная модель СВ [4–6], развитая Пьефо, Краузом и Шатцем (модель ПКС), рассматривает два туннельных электронных уровня противоположной четности, смешиваемых единственной антисимметричной модой. Задача псевдоэффекта Яна—Теллера решалась численной диагонализацией матрицы вибронного взаимодействия, что позволило построить форму электронно-колебательных полос переноса электрона молекулярных кластеров СВ.

В последние годы [7–15] экспериментально обнаружено и исследовано так называемое зарядово-упорядоченное состояние в кристаллах триоидид диалкилбиферроцена с ионами-заместителями  $X = H, CH_2CH_3, (CH_2)_2CH_3, (CH_2)_3CH_3$ , в кристаллах триоидид и дибромиоид дигалобиферроцена с ионами-заместителями  $X = Br, I$ . Зарядовое упорядочение обнаружено также в кристаллах, содержащих трехъядерные комплексы смешанной валентности  $[Fe_3O(O_2CCH_3)_6(ру)_3](ру)$ , где  $ру$  — пиридин [16, 17]. Отметим серию работ по зарядовому упорядочению в кристаллах, содержащих РЗ-ионы [18–20].

В работах [21–25] исследован диполь-дипольный механизм межкластерного взаимодействия в кристаллах СВ и учтено наряду с двойным обменом также гайзенберговское обменное взаимодействие. Выявлены условия существования

зарядово-упорядоченного состояния и показано, что оно характеризуется частичным или полным подавлением двойного обмена и ферро- либо антиферроэлектрическим состоянием кристалла.

В работах [26, 27] сделана попытка расчета формы полос оптического поглощения зарядово-упорядочивающихся кристаллов. Квантовомеханический подход к расчету оптической полосы, основанный на численном решении динамической задачи псевдоэффекта Яна—Теллера, невозможно применить для описания многочастичной системы взаимодействующих кластеров. Поэтому в работах [26–28] использованы метод молекулярного поля и адиабатическое [29] полуклассическое приближение. Между тем, как хорошо известно, критерии адиабатического приближения в оптике ян-теллеровских систем ограничены случаем сильной связи и высоких температур. Подробное исследование [29] показывает также, что некоторые участки спектра поглощения, для расчета которых важны неадиабатические эффекты, не могут быть описаны даже в благоприятном случае высоких температур и сильной связи. Характерным примером является синглет-дублетный переход в ян-теллеровских примесных центрах, для которого полуклассическое приближение не описывает центральную часть двугорбой полосы, связанную с переходами в область неадиабатического смешивания термов. Аналогичные по своей физической сути проблемы возникают при описании полос переноса электрона в системах смешанной валентности с двухъямным адиабатическим потенциалом.

Поскольку полосы переноса электрона являются одним из основных проявлений смешанной валентности, удивительным представляется отсутствие измерений инфракрасных спектров зарядово-упорядоченных кристаллов. Между тем положение и форма этих полос в изолированных кластерах дают непосредственную информацию о ключевых характеристиках смешанной валентности — параметре активации электрона и двойном обмене. Вместе с тем указанные параметры определяют также характеристики фазовых переходов в кристаллах. Поэтому ниже предлагается приближенный подход для описания полос переноса электрона в зарядово-упорядоченных кристаллах СВ, учитывающий квантовый характер вибронных состояний.

## 1. Гамильтониан системы

Рассмотрим кристалл, содержащий в качестве структурной единицы димерные кластеры СВ. Ограничимся случаем кластера, содержащего единственный  $d$ -электрон поверх заполненных оболочек ионов. Спектр такой системы состоит из двух туннельных уровней с энергиями  $\pm p$  и волновыми функциями  $\psi_{\pm} = (1/\sqrt{2})(\varphi_a \pm \varphi_b)$ , где  $p$  — параметр двойного обмена,  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  — состояния электрона, локализованного на ионах  $a$  и  $b$ . В базисе  $\psi_+$ ,  $\psi_-$  электронный гамильтониан ячейки  $n$  кристалла (кластера  $n$ ) записывается в виде

$$H_c^n = p\hbar\omega\sigma_z^n, \quad (1)$$

где  $\sigma_z$  — матрица Паули,  $p$  — безразмерный параметр двойного обмена,  $\hbar\omega$  — энергия колебательного кванта (см. ниже). Туннельные состояния  $\psi_+$ , и  $\psi_-$  смешиваются антисимметричной (out-of-phase) модой  $q = (1/\sqrt{2})(Q_a - Q_b)$ , где  $Q_a$  и  $Q_b$  — полносимметричные (breathing) моды двух фрагментов кластера.

В принятом базисе гамильтонианы колебаний  $H_L$  и электронно-колебательного взаимодействия  $H_{eL}^n$  ячейки  $n$  кристалла имеют вид

$$H_{eL}^n = v\hbar\omega q_n \sigma_x^n;$$

$$H_L^n = \frac{\hbar\nu}{2} \left( q_n^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_n^2} \right), \quad (2)$$

где  $\nu$  — безразмерная константа вибронной связи. Межкластерное диполь-дипольное взаимодействие записывается в виде [21, 22]

$$V_{dd} = -\frac{1}{2} d_0^2 \sum_{n,m} K(n-m) \sigma_x^n \sigma_x^m. \quad (3)$$

Здесь  $d_0 = eR_{ab}/2$  — дипольный момент кластера с полностью локализованным электроном,  $K(n-m) = R_{nm}^{-3} (3\cos^2\vartheta_{nm} - 1)$ ,  $R_{nm}$  — расстояние между кластерами  $n$  и  $m$ ,  $\vartheta_{nm}$  — полярный угол вектора  $R_{nm}$ . Таким образом, гамильтониан кристалла может быть представлен в виде

$$H = \sum_n H_e^n + \sum_n H_{eL}^n + \sum_n H_L^n + V_{dd}. \quad (4)$$

Существенное отличие от работ [21, 22], где рассмотрено упорядочение в жесткой решетке, состоит в том что, принятая модель включает в себя также вибронное взаимодействие, учет которого необходим для описания полос переноса электрона.

## 2. Приближение молекулярного поля в полуклассической вибронной модели

Приближение молекулярного поля состоит в замене в гамильтониане межкластерного взаимодействия  $V_{dd}$  оператора электрического поля  $E_n = = d_0 \sum_m K(n-m) \sigma_x^m$  его среднестатистическим значением  $d_0 \bar{\sigma} L$  ( $L = \sum_m K(n-m)$ ).

Величина  $\bar{d} \equiv d_0 \bar{\sigma}_x = d_0 \bar{\sigma}$  — средний дипольный момент кластера, причем среднее значение  $\bar{\sigma}$  играет роль безразмерного параметра порядка

$$\bar{\sigma} = \frac{\text{Sp} [\exp(-\bar{H}/kT) \sigma_x^n]}{\text{Sp} [\exp(-\bar{H}/kT)]}. \quad (5)$$

Здесь  $\bar{H}$  — гамильтониан системы в приближении молекулярного поля, т. е. гамильтониан (4), в котором взаимодействие  $V_{dd}$  заменено на  $\bar{V}_{dd} = = -L d_0^2 \bar{\sigma} \sum_n \sigma_x^n$ . В приближении молекулярного поля полный гамильтониан  $\bar{H}$  распадается на сумму одноузельных

$$\bar{H}_n = H_L^n + H_e^n + H_{eL}^n - L d_0^2 \bar{\sigma} \sigma_x^n. \quad (6)$$

В соответствии с приближением молекулярного поля необходимо найти собственные значения гамильтониана (6) при произвольном значении параметра порядка  $\bar{\sigma}$ , т. е. при произвольной температуре. Затем эти собственные значения следует подставить в уравнение (5). Полученное таким образом самосогласованное уравнение определяет  $\bar{\sigma}(T)$ . Между тем в случае неадиабатической псевдоан-теллеровской вибронной задачи с гамильтонианом (6) получить самосогласованное уравнение для параметра порядка в явном виде не удастся.

Поэтому на следующем этапе мы прибегнем к адиабатическому приближению в рамках метода молекулярного поля. Одноузельные адиабатические гамильтонианы имеют вид

$$\mathcal{H} = p\hbar\omega\sigma_z + v\hbar\omega q\sigma_x + \frac{\hbar\omega}{2} q^2 - Ld_0^2\sigma_x\bar{\sigma} \quad (7)$$

(индекс  $n$  опущен), причем колебательная координата  $q$  играет роль параметра. Вычисление шпура в (5) удобно выполнить с помощью адиабатических функций, диагонализующих гамильтониан (7)

$$\psi_{1(2)} = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{p}{W(q)} \right) \right]^{1/2} \psi_+ \pm \left[ \frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{p}{W(q)} \right) \right]^{1/2} \psi_-, \quad (8)$$

где электронная энергия  $W(q)$  в принятом приближении определяет адиабатический потенциал узла

$$U_{1(2)} = \frac{\hbar\omega}{2} q^2 \pm W(q), \\ W(q) = \hbar\omega \sqrt{p^2 + (vq - \zeta\bar{\sigma})^2}, \quad (9)$$

где  $\zeta = Ld_0^2/\hbar\omega$  — безразмерный параметр межкластерного взаимодействия. Суммирование по электронно-колебательным состояниям в (5) заменяется в полуклассическом приближении интегрированием по колебательной координате  $q$ . В результате для параметра порядка получаем самосогласованное уравнение

$$\bar{\sigma} = \frac{2}{Z} \hbar\omega \int_{-\infty}^{\infty} dq \exp\left(-\frac{\hbar\omega q^2}{2kT}\right) (\zeta\bar{\sigma} - vq) \frac{\text{sh}(W(q)/kT)}{W(q)}, \quad (10)$$

$$Z = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dq \exp\left(-\frac{\hbar\omega q^2}{2kT}\right) \text{ch}\left(\frac{W(q)}{kT}\right).$$

На рис. 1 показано семейство кривых  $\bar{\sigma}(T) \equiv \bar{d}(T)/d_0$ , иллюстрирующих влияние вибронного взаимодействия на температурную зависимость параметра

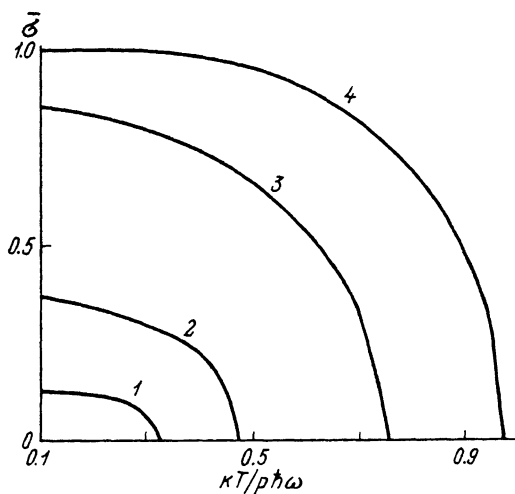


Рис. 1. Температурная зависимость параметра порядка.  $\zeta = 1, \rho = 1, v = -0.1$  (1),  $-0.3$  (2),  $-1$  (3),  $-3$  (4).

порядка. Видно, что с ростом вибронной связи  $\nu$  температура фазового перехода, а также среднее значение дипольного момента повышаются. Рис. 1 описывает случай относительно слабого межкластерного взаимодействия  $p = \zeta$ . Из этого рисунка видно, что включение вибронного взаимодействия приводит к дополнительному эффекту локализации электрона и, как следствие, к зарядовому упорядочению даже в области параметров  $p$ ,  $Ld_0^2$ , при которых в жесткой решетке упорядоченная фаза отсутствует вследствие быстрого туннелирования на узлах.

### 3. Динамическая вибронная задача

На следующем этапе мы прибегнем к приближенному описанию системы, которое можно рассматривать как первый шаг самосогласованной процедуры, упомянутой в разделе 2. Суть принятого приближения состоит в квантовомеханическом подходе к решению одноузельной вибронной задачи, в которой параметр порядка определен полуклассически. Математически это означает решение вибронной задачи с гамильтонианом (7), в который на этом этапе включена кинетическая энергия ядер

$$\mathcal{H} = H_L + p\hbar\omega\sigma_z + \nu\hbar\omega q\sigma_x - \zeta\hbar\omega\bar{\sigma}\sigma_x. \quad (11)$$

Наличие молекулярного поля приводит к утрате инверсионной симметрии, поэтому мы имеем с так называемым асимметричным случаем модели ПКС [4]. Роль возмущения, снимающего центр инверсии, играет взаимодействие кластера с молекулярным полем, т. е. температурно-зависимая величина  $\zeta\bar{\sigma}(T)$ . Вибронная волновая функция системы представляется в виде разложения по невозмущенным электронно-колебательным состояниям

$$\Phi_\nu = \sum_{n=0}^{\infty} [c_{\nu n}\psi_+(r)\chi_n(q) + b_{\nu n}\psi_-(r)\chi_n(q)], \quad (12)$$

где  $\chi_n(q)$  — волновые функции гармонического осциллятора, индекс  $\nu$  нумерует гибридные состояния кластера в молекулярном поле. Вибронные уровни  $E_\nu$  и собственные векторы  $\Phi_\nu$  определяются из системы уравнений модели ПКС

$$\begin{aligned} c_{\nu m} \left(m + \frac{1}{2} + p - E_\nu/\hbar\omega\right) + \sum_{n=0}^{\infty} b_{\nu n} \Lambda_{mn} &= 0, \\ b_{\nu m} \left(m + \frac{1}{2} - p - E_\nu/\hbar\omega\right) + \sum_{n=0}^{\infty} c_{\nu n} \Lambda_{mn} &= 0, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{mn} &= \nu \left( \sqrt{\frac{m}{2}} \delta_{m,n+1} + \sqrt{\frac{m+1}{2}} \delta_{m,n-1} \right) + \zeta\bar{\sigma}\delta_{mn}, \\ m &= 0, 1, 2, \dots, \nu = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (14)$$

В численных расчетах учтено 200 колебательных уровней. Температурная зависимость нескольких нижних уровней системы в молекулярном поле при  $\nu = 2.5$ ,  $p = 0.5$ ,  $\zeta = 1$  показана на рис. 2. Качественно особенности некоторых участков гибридного спектра понятны из рис. 3, где для тех же значений параметров приведены адиабатические потенциалы при  $T = 0$  и  $T = T_c$ . При низких температурах два первых вибронных уровня соответствуют состояниям, локализованным вблизи дна более глубокого минимума адиабатического потенциала (рис. 3, а). Эти уровни близки к уровням гармонического осцилля-

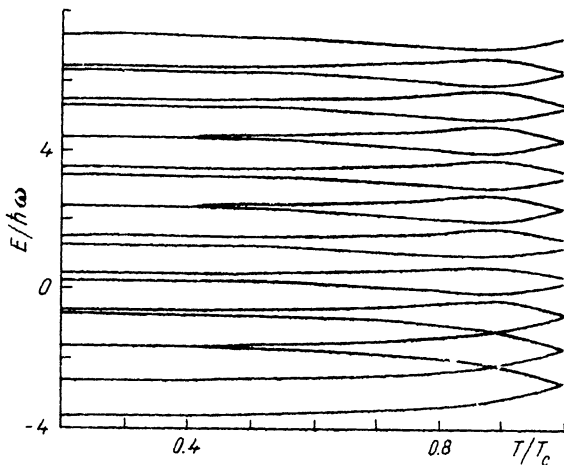


Рис. 2. Температурная зависимость вибронных уровней энергии в приближении молекулярного поля при  $\zeta = 1$ ,  $\rho = 0.5$ ,  $\nu = 2.5$ .

тора. С ростом температуры энергии минимумов нижнего листа адиабатического потенциала выравниваются, возникает туннельное расщепление уровней, что видно из рис. 2. Возбужденные уровни соответствуют полностью гибридинизованным электронно-колебательным состояниям.

Отметим, что в рамках излагаемого подхода учитывается квантовый характер вибронных состояний кластера в полуклассически определенном самосогласованном поле. Поэтому принятое приближение уместно назвать квазидинамическим. Традиционное полуклассическое приближение рассматривает электронные состояния квантовым образом, а движение ядер — классически. Полученные в квазидинамическом приближении вибронные состояния являются гибридными и сохраняют квантовые свойства как электронных, так и колебательных состояний.

#### 4. Полосы межвалентного переноса

Форм-функция полосы переноса электрона, вычисленная с помощью гибридных функций (12), описывается выражением

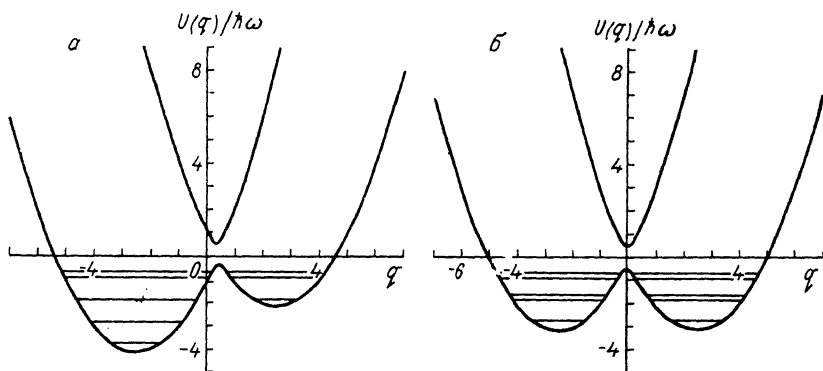


Рис. 3. Температурная зависимость адиабатических потенциалов в приближении молекулярного поля при  $T = 0$  (а) и  $T = T_c$  (б).  $\zeta = 1$ ,  $\rho = 0.5$ ,  $\nu = 2.5$ .

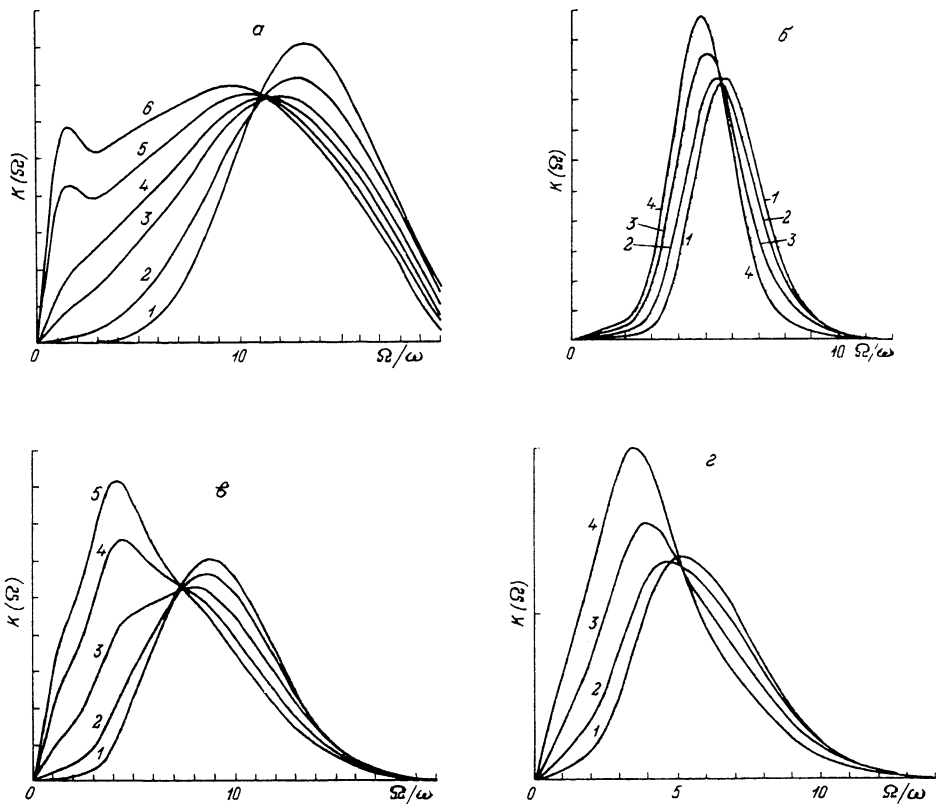


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента поглощения (в произвольных единицах).  $\zeta = 1$ . Значения  $p, v$ : а — 0.5, 2.5; б — 2.1; в — 1, 2; г — 1, 1.5. Значения  $T/T_c$ : 1 — 0.1, 2 — 0.5, 3 — 0.7, 4 — 0.8, 5 — 0.9, 6 — 1.

$$F(\Omega) = \sum_{\nu > \nu'} \sum_n \frac{(N_{\nu'} - N_{\nu})}{Z} d_{\nu\nu'}^2(\Omega) (c_{\nu'n} b_{\nu n} + b_{\nu'n} c_{\nu n}), \quad (15)$$

где  $N_{\nu}$  — равновесная заселенность вибронного уровня  $\nu$ ,  $Z = \sum_{\nu} \exp(-E_{\nu}/kT)$ ,

$\Omega$  — частота света,  $\rho_{\nu\nu'}$  — форма линии индивидуального перехода между вибронными состояниями  $\nu$  и  $\nu'$ , которая выбирается гауссовской. Второй момент  $\lambda$  индивидуальной линии выбран так ( $\lambda = \hbar\omega$ ), чтобы сгладить дискретную структуру полосы (15), связанную с квантовым характером вибронных состояний.

На рис. 4, а представлен коэффициент поглощения  $K(\Omega) \sim \Omega F(\Omega)$  в случае относительно сильной связи, т. е. глубоких минимумов адиабатического потенциала как в упорядоченном, так и неупорядоченном состояниях. При высоких температурах  $T \sim T_c$  полоса имеет два максимума. Высоочастотный максимум связан с франк-кондоновским переходом, который на языке полуклассического адиабатического приближения можно отнести к вертикальному переходу из минимума нижнего листа адиабатического потенциала на верхний лист. При относительно малых  $p$  ( $p < v^2$ ) частота этого максимума в полуклассическом приближении определяется выражением [26, 27]

$$\Omega_{\max}/\omega = v^2 + \zeta\bar{\sigma} + [(v_2 + \zeta\bar{\sigma})^2 - \frac{8v_2kT}{\hbar\omega}]^{1/2}. \quad (16)$$

Формула (16) показывает, что температурная зависимость максимума связана с двумя физическими факторами: 1) температурной зависимостью параметра порядка, определяющего зависимость формы адиабатического потенциала кластера от температуры; 2) явной температурной зависимостью формы полосы кластера, имеющей место при фиксированной форме адиабатического потенциала. Из рис. 4, а видно, что частота правого максимума приближенно удовлетворяет полуклассическому соотношению (16). Низкочастотный максимум имеет квантовую природу и является огибающей линий, связанных с переходами между туннельно-расщепленными уровнями. Эти туннельные состояния возникают лишь при температурах, близких к температуре фазового перехода, когда минимум потенциальной поверхности энергетически эквивалентны. При понижении температуры оптическая полоса сужается и смещается в сторону высоких частот.

Коэффициент поглощения в случае слабого вибронного взаимодействия представлен на рис. 4, б. Нижний лист адиабатического потенциала имеет только один минимум, полоса при всех температурах колоколообразная (но не гауссовская). Молекулярное поле вносит вклад в расщепление уровней, с понижением температуры полоса сдвигается в сторону высоких частот. На рис. 4, в, г показана форма полосы в случае умеренной связи. Сравнивая рис. 4, а, б и в, г, мы видим, что при уменьшении параметра вибронной связи исчезает низкочастотный максимум оптических кривых, возникающий при температурах, близких к  $T_c$ ; он превращается в плечо, а затем при дальнейшем уменьшении связи (рис. 4, г) отсутствует при всех температурах. При всех параметрах и температурах полосы переноса заряда остаются асимметричными и обладают длинным хвостом в высокочастотной области.

## 5. Сравнение с полуклассическими результатами

Сравним теперь результаты квазидинамической модели с полуклассическими, т. е. полученными в предположении о классическом движении ядер. Форма полосы в этом приближении определяется соотношением [29]

$$F(\Omega) = \frac{1}{Z} [1 - \exp(-\frac{\hbar\Omega}{kT})] \int dq \exp(-\frac{U_2}{kT}) |\langle \psi_1(q, r) | d | \psi_2(q, r) \rangle|^2 \times \\ \times \delta [U_1(q) - U_2(q) - \hbar\Omega], \quad (17)$$

где  $Z$  — статсумма. В работах [27, 28] детально обсуждаются результаты расчета формы полос зарядово-упорядочивающихся кристаллов, выполненные с помощью уравнения (17).

На рис. 5 представлены результаты расчета оптических полос в квазидинамической модели, которые сопоставляются с результатами, полученными по формуле (17). При сильной связи (рис. 5, а) и низких температурах полуклассическая и квазидинамическая модели дают похожие колоколообразные кривые, различающиеся, однако, по форме и положению максимумов. При  $T = T_c$  общие контуры полос в обеих моделях близки. Значительное различие имеет место в области  $\hbar\Omega \sim 2p$ , где полуклассическая кривая обладает расходимостью. При уменьшении вибронной связи нефизическая область  $\hbar\Omega \sim 2p$  расширяется и расхождение между полуклассическими и квазидинамическими результатами становится более значительным. В области промежуточной связи (рис. 5, б) высокотемпературная ( $T \sim T_c$ ) полоса поглощения в полуклассическом приближении монотонно спадает, начиная с области расходимости ( $\hbar\Omega = 2p$ ). Оптические кривые в квазидинамической модели в этой области радикально отличаются от полуклассических. Кривые являются колоколообразными, причем значительное поглощение имеет место в классически запрещенной области



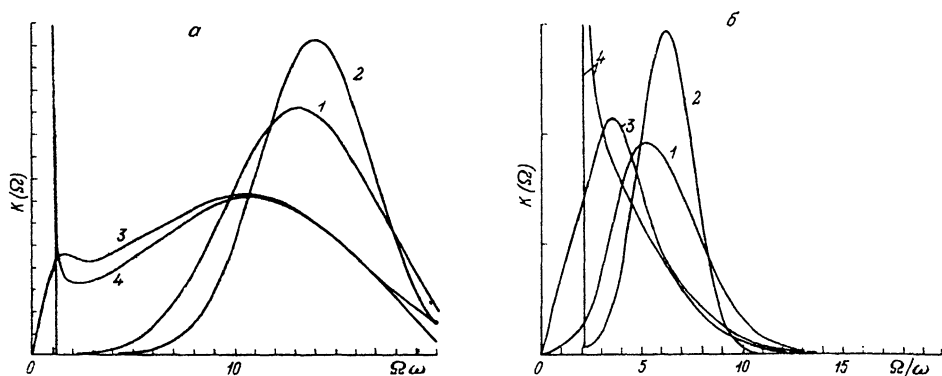


Рис. 5. Сравнение результатов расчета в квазидинамической (1, 3) и полуклассической (2, 4) моделях.

Значения  $p$ , в: а — 0,5, 2,5; б — 1, 1,5. 1, 2 —  $T = 0,1T_c$ ; 3, 4 —  $T = T_c$ ,  $\zeta = 1$ .

$\hbar\Omega < 2\rho$ . Аналогичный результат получается в случае слабой связи. Таким образом, при умеренной и слабой вибронной связи полуклассическое приближение плохо описывает контур полосы переноса заряда в зарядово-упорядочивающихся кристаллах как при низких, так и при высоких температурах, т. е. в области фазовых переходов. Уместно подчеркнуть, что при высоких температурах условия применимости полуклассического приближения при умеренной вибронной связи ухудшаются, что является спецификой рассматриваемой системы.

#### Список литературы

- [1] Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. N 3. P. 403—405.
- [2] Anderson P. W., Hasegawa H. // Phys. Rev. 1955. V. 100. N 2. P. 675—681.
- [3] De Gennes P.-G. // Phys. Rev. 1960. V. 118. N 1. P. 141—154.
- [4] Piepho S. B., Krausz E. R., Schatz P. N. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 10. P. 2996—3005.
- [5] Wong K. Y., Schatz P. N. // Prog. Inorg. Chem. 1981. V. 28. P. 369—449.
- [6] Piepho S. B. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. N 19. P. 6319—6326.
- [7] Dong T.-Y., Cohn M. J., Hendrickson D. N., Pierpont G. G. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 16. P. 4777—4778.
- [8] Cohn M. J., Dong T.-Y., Hendrickson D. N., Geib S. J., Rheingold A. L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 16. P. 1095—1097.
- [9] Dong T.-Y., Hendrickson D. N., Iwai K., Cohn M. J., Rheingold A. L., Sano H., Motoyoma I., Nakashima S. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 26. P. 7996—8008.
- [10] Dong T.-Y., Hendrickson D. N., Pierpont C. G., Moore M. F. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 5. P. 963—971.
- [11] Moore M. F., Wilson S. R., Cohn M. J., Dong T.-Y., Mueller—Westerhoff U. T., Hendrickson D. N. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. N 26. P. 4559—4565.
- [12] Dong T.-Y., Kambara T., Hendrickson D. N. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 15. P. 4423—4432.
- [13] Dong T.-Y., Kambara T., Hendrickson D. N. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 19. P. 5857—5865.
- [14] Sorai M., Nishimori A., Hendrickson D. N., Dong T.-Y., Cohn M. J. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. N 14. P. 4266—4275.
- [15] Kambara T., Hendrickson D. N., Dong T.-Y., Cohn M. J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 4. P. 2362—2374.
- [16] Oh S. M., Kambara T., Hendrickson D. N., Sorai M., Kaji K., Woehler S. E., Witterbort R. J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 19. P. 5540—5541.
- [17] Sorai M., Kaji K., Hendrickson D. N., Oh S. M. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 4. P. 702—708.
- [18] Ionov S. P., Ionova G. V., Lubimov V. S., Makarov E. F. // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 71. N 1. P. 11—57.
- [19] Ионов С. П., Ионова Г. В., Малдыбаев А. Т. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1981. Т. 45. № 3. С. 589—634.
- [20] Manakova L. A., Ionov S. P. // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 154. N 1. P. 126—132.

- [21] Клокишнер С. И., Цукерблат Б. С. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 1. С. 25—28; ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2679—2686.
- [22] Klokishner S. I., Tsukerblat B. S. // Chem. Phys. 1988. V. 125. N 1. P. 11—20.
- [23] Цукерблат Б. С., Белинский М. И., Клокишнер С. И. // ЖСХ. 1990. Т. 31. № 1. С. 137—159.
- [24] Klokishner S. I., Koryachenko A. V., Tsukerblat B. S. // Physica Status Sol. (b). 1990. V. 160. N 3. P. 641—647.
- [25] Koryachenko A. V., Klokishner S. I., Tsukerblat B. S. // Chem. Phys. 1991. V. 150. N 3. P. 295—309.
- [26] Клокишнер С. И., Цукерблат Б. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 85—90.
- [27] Klokishner S. I., Tsukerblat B. S. // Spectroscopy Letters. 1990. V. 23. N 5. P. 637—648.
- [28] Klokishner S. I., Palii A. V., Tsukerblat B. S. // Sol. St. Commun. 1989. V. 71. N 11. P. 879—883.
- [29] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца. 1984. 370 с.; Perlin Yu. E., Tsukerblat B. S. // Dynamical Jahn—Teller Effect in Localized Systems. Amsterdam: Elsevier Science Publ, 1984. B. V. P. 251—346.

Молдавский государственный университет  
Кишинев

Поступило в Редакцию  
1 октября 1991 г.

