

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ТРИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ: КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Сергей БОЛДЫРЕВ

НИЛ физики многослойных структур и молекулярного магнетизма

În aproximația cvasiclasică au fost cercetare procesele de transfer al sarcinii. Au fost obținute expresiile analitice ale despăcii de tunel și ale factorului reducăiei vibronice. A fost generalizată analiza de tip Hush a benzii de transfer al sarcinii pentru sistemele trimerice. S-a demonstrat că expresiile pentru maximumul și semilățimea benzii de transfer coincid cu cazul sistemelor dimerice. Iar momentul dipolic al tranziției diferă cu factorul $\sqrt{2}$.

In the framework of semi-classical approximation the electron transfer processes in the trimeric systems were investigated. The analytical expressions for tunneling splitting and vibronic reduction factor were obtained for the limiting case of strong vibronic coupling. The Hush-type analysis of the inter-valence charge-transfer (IVCT) band was generalized for trimeric systems. It was shown that the expressions for maximum and half-width of the IVCT band are the same as or dimeric case. But the corresponding transition dipole moment is differing by the factor $\sqrt{2}$.

Введение

Перенос электрона играет фундаментальную роль в биологических, физических и химических системах [1]. Системы смешанной валентности (СВ), состоящие из двух и более ионов в различных валентных состояниях, являются простейшими моделями для изучения процессов внутримолекулярного переноса заряда. Эти системы являются объектом интенсивного исследования вследствие их необычных нелинейных оптических и магнитных свойств и их потенциального применения в молекулярной электронике и фотонике.

Согласно полуклассической теории переноса заряда, существует два главных параметра, определяющих процесс переноса, – это величина электронного межцентрового взаимодействия H_{ab} (параметр переноса) и энергия реорганизации E_{op} . Последняя возникает вследствие изменения молекулярной геометрии при добавлении или удалении электрона в одном из центров. Как показано в [2], оба параметра H_{ab} и E_{op} могут быть независимо определены из оптических данных. Важной особенностью электронного спектра систем СВ является наличие полосы поглощения в видимой или инфракрасной областях. Эту полосу относят к полосе переноса заряда, возникающей в результате переходов внутри электрон-колебательного мультиплетта состояний, генерируемых электронным взаимодействием между центрами. В рамках полуклассического подхода в [2] получена связь между энергией реорганизации и максимумом полосы переноса

$$E_{op} = \hbar \Omega_m \quad (1)$$

и параметром H_{ab} с интенсивностью полосы

$$H_{ab} = \frac{2.05 \times 10^{-2} [M_0 \Omega_m]^{\frac{1}{2}}}{R}, \quad (2)$$

где M_0 – интегральная интенсивность полосы переноса, R – расстояние между центрами. Следует отметить, что выражения (1), (2) получены для димерных систем и применять их для анализа полос переноса полиядерных систем СВ строго говоря нельзя. Нашей целью являлось исследование полосы переноса заряда в тримерной системе СВ в рамках полуклассического приближения и получение соотношений для оценки параметра переноса и энергии реорганизации.

Вибронный гамильтониан

Рассмотрим симметричную (C_{3v}) трехцентровую одноэлектронную систему. Предположим, что электрон, локализованный на одном из центров, занимает невырожденную орбиталь φ_i ($i=1,2,3$) и взаимодействует только с полносимметричными колебаниями Q_i ($i=1,2,3$) ближайшего окружения (вибронная модель Piepho-Krausz-Schatz [3]). Гамильтониан такой системы в базе функций φ_i имеет вид:

$$H = t \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} + \ell \begin{pmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & Q_3 \end{pmatrix} + H_{\text{vib}}, \quad (3)$$

где первое слагаемое описывает взаимодействие между локализованными состояниями и отвечает за перенос электрона, второе слагаемое описывает взаимодействие электрона с колебаниями, и H_{vib} есть гамильтониан гармонических колебаний. Перейдем к симметризованным волновым функциям, преобразующимся по представлениям A_1 и E группы симметрии системы (делокализованный базис),

$$\begin{aligned} \psi_{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3), \\ \psi_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2), \\ \psi_y &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + 2\varphi_3), \end{aligned} \quad (4)$$

и к аналогичным линейным комбинациям для Q_A , Q_x , Q_y . Вводя безразмерные координаты $q = 2\pi(\nu/h)^{\frac{1}{2}} Q$, константу вибронного взаимодействия $\lambda = (8\pi^2 h \nu^3)^{\frac{1}{2}} \ell^*$ и параметр переноса $\varepsilon = t/h\nu$, гамильтониан (3) в базисе функций (4) принимает вид

$$H = h\nu \left[\sum_{\Gamma=A,E} \left(-\frac{\partial^2}{\partial q_{\Gamma}^2} + \frac{1}{2} q_{\Gamma}^2 \right) \times \hat{\mathbf{1}} + \varepsilon \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\lambda}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{2}q_A & \sqrt{2}q_x & \sqrt{2}q_y \\ \sqrt{2}q_x & \sqrt{2}q_A + q_y & q_x \\ \sqrt{2}q_y & q_x & \sqrt{2}q_A - q_y \end{pmatrix} \right], \quad (5)$$

где $h\nu$ есть колебательный квант, $\hat{\mathbf{1}}$ – единичная матрица. Взаимодействие с полносимметричным колебанием q_A пропорционально единичной матрице и может быть исключено надлежащим выбором начала отсчета. Электронная часть гамильтониана (5) описывает двухуровневую систему – синглет A и дублет E с энергетической щелью $\Delta=3\varepsilon$, возникающей вследствие миграции электрона по центрам. В целом, гамильтониан (5) описывает суперпозицию эффекта и псевдоэффекта Яна-Теллера [4] – $(A+E) \otimes e$ -задачу. Для димерных систем имеет место только псевдоэффект Яна-Теллера типа $(A_U + A_G) \otimes a_{1u}$.

Отметим, что принятая одноэлектронная модель применима только к тримерным системам типа $d^0 - d^0 - d^1$ и $d^0 - d^1 - d^1$. Вибронная проблема в многоэлектронных тримерных системах $d^n - d^n - d^{n\pm 1}$ имеет различный характер в зависимости от числа n -электронов и приводит к более сложным псевдоянтеллеровским задачам [5].

Адиабатические потенциалы

Адиабатические потенциалы (АП), описываемые матрицей потенциальной энергии гамильтониана (5), исследованы в [6,7]. В [6] показано, что при положительном значении параметра переноса ($\varepsilon > 0$) нижний лист АП всегда имеет три минимума при произвольных значениях λ и ε . Форма нижнего листа АП подобна случаю $E \otimes e$ -задачи с учетом квадратичного вибронного взаимодействия, приводящего к гофрированию желоба [4]. В рассматриваемом случае тримерной системы гофрированный желоб на нижнем листе АП возникает в результате смешивания дублета E и синглета A вибронным взаимодействием уже в линейном приближении. В случае $\varepsilon < 0$ основным электронным уровнем является синглет A и форма нижнего листа АП определяется величиной параметра $|\varepsilon|/\lambda^2$. При $|\varepsilon|/\lambda^2 > 4/9$ нижний лист АП имеет только один минимум в точке $q_x^{(0)} = q_y^{(0)} = 0$. При $|\varepsilon|/\lambda^2 < 4/9$ нижний лист

* Для сравнения характеристик тримерных и димерных систем безразмерные величины введены тем же способом, что и для димерных систем.

имеет три минимума, координаты которых $q_i^0 = (q_{x_i}^{(0)}, q_{y_i}^{(0)})$ находятся в вершинах правильного треугольника в плоскости q_x, q_y . Таким образом, симметрия адиабатических потенциалов совпадает с симметрией системы. Один из минимумов лежит в сечении $q_x = 0, q_y = q$. Собственные значения матрицы потенциальной энергии в данном сечении имеют вид:

$$E_{1,2}/h\nu = \frac{1}{2} \left[q^2 + \varepsilon - \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda q \mp \left(9\varepsilon^2 + 2\sqrt{3}\varepsilon\lambda q + 3\lambda^2 q^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right],$$

$$E_3/h\nu = \frac{1}{2} q^2 - \varepsilon + \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda q.$$
(6)

В пределе сильной локализации $|\varepsilon|/\lambda^2 \ll 1$ выражения (6) имеют простой вид:

$$E_1/h\nu = \frac{1}{2} q^2 - \frac{2\sqrt{3}}{3} \lambda q,$$

$$E_{2,3}/h\nu = \frac{1}{2} q^2 + \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda q.$$
(7)

Координаты минимума нижнего листа AP и его энергия имеют вид:

$$q_m = \frac{2}{\sqrt{3}} \lambda, \quad E(q_m) = -\frac{2}{3} \lambda^2.$$
(8)

Минимумы разделены тремя седлообразными точками. Одна из этих точек является экстремумом $E_3(q)$. Координаты и энергия седлообразной точки равны:

$$q_s = -\frac{1}{\sqrt{3}} \lambda, \quad E(q_s) = -\frac{1}{2} \lambda^2.$$
(9)

Высота барьеров, разделяющих минимумы, или энергия активации равна

$$E_a = E(q_s) - E(q_m) = \frac{1}{2} \lambda^2.$$
(10)

Оптические переходы из минимума нижнего листа AP на верхние листы формируют полосу переноса заряда. Энергия "вертикального" Франк-Кондоновского перехода в рассматриваемом пределе сильной локализации равна

$$E_{op} = E_2(q_m) - E_1(q_s) = 2\lambda^2.$$
(11)

Из (10) и (11) следует, что соотношение Hush [2]

$$E_a = \frac{1}{4} E_{op},$$
(12)

связывающее энергию активации с энергией (как будет показано ниже) максимума полосы переноса заряда, одинаково для димерных и тримерных систем.

Рассмотрим случай, когда условие сильной локализации выполняется, но параметр переноса ε не является малой величиной. Выражение (6) в точке минимума нижнего листа $q_m = \frac{2}{\sqrt{3}} \lambda$ имеет следующий вид:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \varepsilon + \frac{1}{3} \lambda^2 \mp \left[1 + \frac{\varepsilon}{\lambda^2} + \frac{9}{4} \frac{\varepsilon^2}{\lambda^4} \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$E_3 = -\varepsilon + \frac{4}{3} \lambda^2.$$
(13)

Раскладывая радикал в (13) по малому параметру ε/λ^2 , находим энергетическую щель между верхними листами AP:

$$\Delta E = E_2 - E_3 = 2\varepsilon.$$
(14)

Следовательно, при достаточно больших значениях параметра переноса ε следует ожидать расщепления полосы поглощения между состояниями нижнего и двух верхних листов AP.

Туннельное расщепление

Как было показано в предыдущем разделе, нижний лист AP имеет три эквивалентных минимума, координаты которых $q_i^0 = (q_{x_i}^{(0)}, q_{y_i}^{(0)})$ и энергия которых в пределе сильной вибронной связи ($|\varepsilon|/\lambda^2 \ll 1$) имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} q_1^{(0)} &= \left(0, \frac{2\lambda}{\sqrt{3}}\right), \quad q_2^{(0)} = \left(\lambda, -\frac{\lambda}{\sqrt{3}}\right), \quad q_3^{(0)} = \left(-\lambda, -\frac{\lambda}{\sqrt{3}}\right), \\ E(q_i^{(0)}) &= -\frac{2}{3}\lambda^2. \end{aligned} \quad (15)$$

Эти минимумы разделены потенциальными барьерами, высота которых определяется выражением (10). Подставляя (15) в матрицу потенциальной энергии гамильтониана (5), находим электронные волновые функции в минимумах. Посредством несложных вычислений нетрудно убедиться, что электронные волновые функции в минимумах $q_i^{(0)}$ соответствуют локализованным состояниям φ_i электрона на одном из центров тримерной системы. Если потенциальные барьеры бесконечно высоки и широки, то локализованные состояния в минимумах в нулевом приближении могут считаться собственными функциями гамильтониана (5) и основное состояние системы будет трехкратно вырожденным. Если учесть, что потенциальные барьеры имеют конечную высоту, то система может туннелировать из минимума в минимум и вырождение уровней частично снимается.

Считая, что в пренебрежении туннелированием система совершает малые колебания в окрестности минимумов, для основного и нижайших возбужденных локализованных состояний в минимумах можно использовать гармоническое приближение. Адиабатическую волновую функцию, локализованную в i -ом минимуме, можно записать в виде

$$\Psi_n(r, q) = \varphi_i(r) \Phi_n(q - q_i^{(0)}), \quad (16)$$

где $\varphi_i(r)$ – электронная волновая функция, соответствующая локализации электрона на i -ом центре, а $\Phi_n(q - q_i^{(0)})$ – волновая функция n -го состояния гармонических колебаний в окрестности i -го минимума с координатами $q_i^{(0)}$. Для основного состояния системы в минимумах находим:

$$\begin{aligned} \Psi_0^{(1)} &= \varphi_1(r) \Phi_0(q - q_1^{(0)}), \\ \Psi_0^{(2)} &= \varphi_2(r) \Phi_0(q - q_2^{(0)}), \\ \Psi_0^{(3)} &= \varphi_3(r) \Phi_0(q - q_3^{(0)}). \end{aligned} \quad (17)$$

В пренебрежении туннелированием состояния (17) вырождены ввиду эквивалентности минимумов. При слабом туннелировании можно использовать теорию возмущений для вырожденного уровня, то есть диагонализировать гамильтониан (5) в ограниченном базисе состояний (17). Матрица гамильтониана (5) в базисе функций (17) имеет вид:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon S_{12} & \varepsilon S_{13} \\ \varepsilon S_{21} & 0 & \varepsilon S_{23} \\ \varepsilon S_{31} & \varepsilon S_{32} & 0 \end{pmatrix}, \quad (18)$$

где

$$S_{ik} = \int \Phi_0(q - q_i^{(0)}) \Phi_0(q - q_k^{(0)}) dq \quad (19)$$

суть интеграл перекрытия колебательных функций в разных минимумах. Состояния (17) образуют базис трехмерного приводимого представления группы симметрии системы. Это представление распадается на неприводимые $A_1 + E$. Правильные нормированные функции нулевого приближения и соответствующие собственные значения имеют вид:

$$\begin{aligned}\Psi_{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3(1+2\varepsilon S)}} (\Psi_0^{(1)} + \Psi_0^{(2)} + \Psi_0^{(3)}), \\ \Psi_{E_x} &= \frac{1}{\sqrt{2(1-\varepsilon S)}} (\Psi_0^{(1)} - \Psi_0^{(2)}), \\ \Psi_{E_y} &= \frac{1}{\sqrt{6(1-\varepsilon S)}} (\Psi_0^{(1)} + \Psi_0^{(2)} - 2\Psi_0^{(3)}).\end{aligned}\tag{20}$$

$$E(A_1) = \frac{2\varepsilon S}{1+2\varepsilon S}; \quad E(E) = -\frac{\varepsilon S}{1-\varepsilon S}.\tag{21}$$

Таким образом, основное трёхкратновырожденное состояние в результате туннелирования расщепляется на синглет и дублет. Величина туннельного расщепления равна:

$$\delta = E(A_1) - E(E) = \frac{3\varepsilon S}{1 + \varepsilon S - 2\varepsilon^2 S^2}.\tag{22}$$

Интеграл перекрытия S может быть вычислен с использованием колебательных функций основного состояния в минимумах:

$$\begin{aligned}\Phi_0(q - q_1^{(0)}) &= N_1 \exp \left[-\frac{1}{2} q_x^2 - \frac{1}{2} \left(q_y - \frac{2\lambda}{\sqrt{3}} \right)^2 \right], \\ \Phi_0(q - q_2^{(0)}) &= N_2 \exp \left[-\frac{1}{2} (q_x - \lambda)^2 - \frac{1}{2} \left(q_y + \frac{\lambda}{\sqrt{3}} \right)^2 \right], \\ \Phi_0(q - q_3^{(0)}) &= N_3 \exp \left[-\frac{1}{2} (q_x + \lambda)^2 - \frac{1}{2} \left(q_y + \frac{\lambda}{\sqrt{3}} \right)^2 \right].\end{aligned}\tag{23}$$

В результате несложных вычислений получается, что интеграл перекрытия (19) не зависит от индексов i, k и равен

$$S = e^{-\lambda^2} = e^{-2E_a},\tag{24}$$

где E_a – высота потенциальных барьеров, или энергия активации.

Как видно из (22), без учета вибронного взаимодействия система полностью делокализована и величина резонансного расщепления в электронном спектре равна 3ε . Учет вибронного взаимодействия приводит к подавлению параметра электронного переноса ε . Процесс переноса электрона между центрами системы может быть интерпретирован как туннелирование системы между минимумами нижнего листа AP. В пределе очень сильной вибронной связи ($S \ll 1$) туннельное расщепление δ практически равно нулю и система оказывается полностью локализованной. Поэтому величину

$$K(\lambda) \cong S = e^{-\lambda^2}\tag{25}$$

можно считать фактором вибронной редукции интеграла электронного переноса ε . Следует также отметить, что при учете вибронного взаимодействия симметрия основного состояния системы определяется только знаком параметра ε .

Полоса переноса заряда. Квазиклассическое рассмотрение

Характерной особенностью систем смешанной валентности является наличие оптической полосы поглощения (так называемой полосы переноса заряда), которая не присутствует в спектрах отдельных мономеров определенной валентности. Полосы переноса заряда были детально исследованы теоретически и экспериментально для димерных систем в [8]. В указанной работе в рамках квазиклассического приближения было показано, что из анализируя экспериментальные полосы переноса заряда можно оценить ключевые параметры системы: энергию реорганизации E_{op} и электронное взаимодействие ε .

Основным отличием тримерных систем от димерных является наличие трех листов потенциальной поверхности, переходы между которыми формируют полосу поглощения. Поэтому соотношения

Hush, позволяющие оценить упомянутые выше параметры системы, нельзя а priori применять для тримерных систем.

В квазиклассическом приближении форм-функция полосы поглощения может быть записана в виде [4].

$$F(\Omega) = \sum_{i=2,3} \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dq_x dq_y \exp[-E_i(q_x, q_y)/kT] |\langle \Psi_1(r, q) | d | \Psi_i(r, q) \rangle|^2 \delta[E_i - E_1 - \hbar\Omega], \quad (26)$$

где E_i и Ψ_i – энергии и волновые функции трёх листов адиабатического потенциала, d – оператор дипольного момента, Z – статистическая сумма. Выражение (26) представляет собой суперпозицию двух полос, описывающих переходы с нижнего листа AP E_1 на верхние E_2 и E_3 . Предполагается, что в случае высоких температур имеет место Больцмановское заселение континуума энергетических уровней нижнего листа AP. В локализованном пределе $\lambda^2 \gg |\epsilon|$ энергии листов AP E_i практически не зависят от параметра переноса ϵ и поэтому собственные значения матрицы потенциальной энергии гамильтониана (5) в случае $\epsilon \rightarrow 0$ являются хорошим приближением для энергий E_i в рассматриваемом случае. Решая соответствующее секулярное уравнение третьего порядка, получаем:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} q_x^2 + \frac{1}{2} q_y^2 - \frac{2\lambda}{\sqrt{3}} q_y, \\ E_2 &= \frac{1}{2} q_x^2 + \frac{1}{2} q_y^2 - \lambda q_x + \frac{\lambda}{\sqrt{3}} q_y, \\ E_3 &= \frac{1}{2} q_x^2 + \frac{1}{2} q_y^2 + \lambda q_x + \frac{\lambda}{\sqrt{3}} q_y. \end{aligned} \quad (27)$$

Рассмотрим в (26) одно из слагаемых $F_1(\Omega)$, описывающее переходы между листами E_1 и E_2 . Матричный элемент дипольного момента сложным образом зависит от колебательных координат q_x и q_y . Однако в локализованном пределе минимумы нижнего листа являются достаточно глубокими и вклад в полосу поглощения будут давать только переходы из q -точек, находящихся вблизи минимума. Поэтому матричный элемент дипольного момента с достаточной степенью точности можно заменить его значением в точке минимума (Кондоновское приближение [4]). Проводя несложное интегрирование в (26), получаем:

$$F_1(\Omega) = \sqrt{\frac{1}{8\pi kT}} |\langle \Psi_1(r, q) | d | \Psi_2(r, q) \rangle|^2 \Big|_{q=q_0} \exp\left[-\frac{(\Omega - \Omega_m)^2}{4kT\Omega_m}\right], \quad (28)$$

где $\Omega_m = 2\lambda^2$. Аналогичный результат дает второе слагаемое в (26). Таким образом, форм-функция полосы переноса заряда в локализованном пределе представляет собой гауссиан

$$F(\Omega) \sim \exp\left[-\frac{(\Omega - \Omega_m)^2}{4kT\Omega_m}\right] \quad (29)$$

с максимумом на частоте

$$\Omega_m = 2\lambda^2 \quad (30)$$

и полушириной

$$\Delta_{\frac{1}{2}} = \sqrt{16kT\Omega_m \ln 2}. \quad (31)$$

Из (30) и (31) следует, что максимум полосы переноса заряда соответствует частоте “вертикального перехода” из минимума нижнего листа AP, а полуширина полосы совпадает со случаем димерных систем [8]. Следует отметить, что выражение (31) является нижним пределом для полуширины полосы переноса в системах с сильной локализацией. Если полуширина полосы переноса заряда значительно уже, чем предсказывает соотношение (31), то это означает, что исследуемая система сильно делокализована.

Для оценки параметра электронного взаимодействия ϵ для димерных систем в [2] было получено соотношение, связывающее ϵ с параметрами полосы переноса:

$$\epsilon = \frac{2.05 \times 10^{-2} [M_0 \Omega_m]^{\frac{1}{2}}}{R}, \quad (32)$$

где M_0 – интегральная интенсивность полосы переноса, R – расстояние между центрами. Выражение (32) следует из того, что матричный элемент дипольного момента “вертикального” перехода из минимума нижнего листа AP связан с параметром переноса следующим соотношением:

$$\langle \Psi_1(r, q^{(0)}) | d | \Psi_2(r, q^{(0)}) \rangle = \frac{eR\varepsilon}{\Omega_m}, \quad (33)$$

где e – заряд электрона, $\Omega_m = 2\lambda^2$ – положение максимума полосы переноса.

Для вычисления матричных элементов дипольного момента между состояниями нижнего и двух верхних листов рассмотрим минимум с координатами $q_x^{(0)}=0$ и $q_y^{(0)}=2\lambda/\sqrt{3}$. Решая секулярное уравнение для матрицы потенциальной энергии гамильтониана (5) в данном минимуме, находим энергии и адиабатические волновые функции:

$$\begin{aligned} E_1 &= -\frac{2}{3}\lambda^2, \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{1+2\left(1+\frac{3}{2}\frac{\varepsilon}{\lambda^2}\right)^2}}|A_1\rangle - \frac{\sqrt{2}\left(1+\frac{3}{2}\frac{\varepsilon}{\lambda^2}\right)}{\sqrt{1+2\left(1+\frac{3}{2}\frac{\varepsilon}{\lambda^2}\right)^2}}|E_y\rangle; \\ E_2 &= \varepsilon + \frac{4}{3}\lambda^2, \quad \Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2+\left(1-\frac{3}{2}\frac{\varepsilon}{\lambda^2}\right)^2}}|A_1\rangle + \frac{1-\frac{3}{2}\frac{\varepsilon}{\lambda^2}}{\sqrt{2+\left(1-\frac{3}{2}\frac{\varepsilon}{\lambda^2}\right)^2}}|E_y\rangle; \\ E_3 &= -\varepsilon + \frac{4}{3}\lambda^2, \quad \Psi_3 = |E_x\rangle. \end{aligned} \quad (34)$$

Выражения (34) получаются в результате разложения радикала в (13) по степеням малого параметра ε/λ^2 в линейном приближении. Компоненты оператора дипольного момента в системе координат с началом в центре правильного треугольника и осью y , направленной на один из центров тримера, в базисе электронных состояний A , E_x , E_y имеют следующий вид:

$$d_x = \frac{eR}{\sqrt{12}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad d_y = \frac{eR}{\sqrt{12}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (35)$$

С учетом (34) и (35) для матричных элементов переходов получаем:

$$M_y = \langle \Psi_1 | d_y | \Psi_2 \rangle = eR \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon}{2\lambda^2}; \quad (36)$$

$$M_x = \langle \Psi_1 | d_x | \Psi_2 \rangle = \frac{eR}{\sqrt{2}} \frac{\varepsilon}{2\lambda^2}. \quad (37)$$

Если предположить, что параметр переноса ε есть величина порядка 1-2 колебательных квантов, то два перехода (36) и (37) лежат в одной спектральной области и их можно заменить одним переходом с моментом:

$$M = \sqrt{M_x^2 + M_y^2} = \sqrt{2}er \frac{\varepsilon}{2\lambda^2}. \quad (38)$$

С учетом (38) соотношение (32) для тримерных систем имеет вид:

$$\varepsilon = \frac{2.05 \times 10^{-2} [M_0 \Omega_m]^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}R}. \quad (39)$$

Следует также отметить, что в случае сильного переноса оптическая полоса поглощения расщепляется на две полосы, связанные с переходами на два верхних листа потенциальной поверхности. Расстояние между максимумами этих полос, как следует из (34), равно $2|\varepsilon|$, а отношение интенсивностей равно $M_y^2/M_x^2=3$. При положительных значениях параметра ε высокочастотная компонента полосы является более интенсивной и наоборот при $\varepsilon < 0$.

Литература:

1. Jortner J., Bixon M. // Adv. Chem. Phys., 1999, vol.106-107.
2. Hush N.S. Distance dependence of electron transfer rates // Coord. Chem. Rev., 1985, vol.64, p.135-157.
3. Piepho S.B., Krausz E.R., Schatz P.N. Vibronic coupling model for calculation of mixed-valence absorption profiles // J. Am. Chem. Soc., 1978, vol.100, p.2996-3005.
4. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. - Москва: Наука, 1983. - 336 с.
5. Boldyrev S.I., Gamurar V.Ya., Tsukerblat B.S., Palii A.V. Vibronic interaction in multielectronic mixed-valence trimeric clusters // Mol. Phys., 1994, vol.81, p.621-654.
6. Borshch S.A., Kotov I.N., Bersuker I.B. Electron delocalization in trinuclear mixed-valence clusters // Chem. Phys. Lett., 1982, vol.89, p.381-384.
7. Cannon R.D., Montri L.M., Brown D.B., Marshall K.M., Elliot C.M. Partial electron delocalization in a mixed-valence trinuclear Iron(III)-Iron(II) complex // J. Am. Chem. Soc., 1984, vol.106, p.2591-2594.
8. Wong K.Y., Schatz P.N., Piepho S.B. Vibronic coupling model for mixed-valence compounds. Comparison and predictions // J. Am. Chem. Soc., 1979, vol.101, p.2793-2803.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Молдовы, грант 06.408.036F.

Prezentat la 21.10.2010