

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОЙ СРЕДЫ ОКРУЖЕНИЯ НА МНОГОФОТОННЫЕ РЕЗОНАНСЫ В ДИПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛАХ

*В. А. Коварский, О. Б. Препелица**

*Институт прикладной физики Академии наук Молдовы
277028, Кишинев, Молдова*

Поступила в редакцию 26 мая 1999 г.

Рассматривается влияние флуктуаций полярной среды окружения на многофотонные резонансы в дипольных молекулах, взаимодействующих с внешним электромагнитным полем. Показано, что электрические поля, создаваемые флуктуирующими дипольными моментами среды, существенно влияют на выполнение условий многофотонного резонанса. Отдельно рассмотрены случаи медленных и быстрых флуктуаций полярной среды окружения. Установлена неаррениусовская температурная зависимость вероятности многофотонного резонанса для медленных флуктуаций, обусловленная влиянием флуктуаций на форму потенциального барьера. Для быстрых флуктуаций предсказано уменьшение скорости многофотонного перехода с ростом интенсивности флуктуаций полярной среды окружения.

PACS: 33.80.Rv

1. ВВЕДЕНИЕ

Многофотонные переходы в изолированных молекулах являются предметом многочисленных теоретических и экспериментальных работ (см., например, монографию [1]). В последнее время возрос интерес к новому классу нелинейных оптических эффектов — генерации высших гармоник [2–4]. Именно эта проблема выявила возможную роль среды окружения в многофотонных процессах высокого порядка. Простейшей задачей теории нелинейного взаимодействия электромагнитного излучения с атомами и молекулами является изучение процесса многофотонного поглощения, поэтому в настоящей работе предпринято рассмотрение влияния среды окружения на этот процесс, а именно, рассматривается влияние полярной среды окружения на многофотонный резонанс в дипольной примесной молекуле. Наличие флуктуирующих дипольных моментов среды окружения может вносить существенные изменения в процессы многофотонного поглощения и рассеивания света изолированной молекулой. Такое влияние полярной среды окружения на квантовые безызлучательные переходы с участием внутримолекулярных колебаний уже ранее

рассматривалось в литературе [5–22]. Для молекулы, имеющей дипольно-активное колебание, среда окружения существенно влияет на процесс поглощения из-за диполь-дипольного взаимодействия. С другой стороны, реализация многофотонных резонансов в молекуле во многом зависит от вклада электрон-колебательных взаимодействий. Именно с этим, прежде всего, связано влияние электрических полей, создаваемых флуктуациями дипольных моментов среды окружения, на динамику внутримолекулярных колебаний, а следовательно, и на реализацию многофотонных резонансов. Дипольный момент молекулы формируется электронными и колебательными состояниями и определяет ее взаимодействие с внешним электромагнитным полем. Для простоты часто используется модель [20–22], в которой учитывается прямое взаимодействие электромагнитного поля только с электроном и пренебрегается нерезонансным взаимодействием электромагнитного поля как с внутримолекулярными колебаниями, так и с полярной средой окружения. Мы также будем следовать этой модели.

Наличие ненулевого среднего электронного дипольного момента молекулы приводит к сильному взаимодействию такой молекулы с интенсивным электромагнитным полем. В простейшем случае двухтермовой молекулы во внешнем электро-

*E-mail: exciton@cc.acad.md

магнитном поле система может быть описана гамильтонианом вида

$$H = H_e + H_{vib} + H_{int},$$

где

$$H_e = \frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\sigma_z + \frac{1}{2}\mathbf{E}_0(\mathbf{d}_{22} - \mathbf{d}_{11}) \times \times \sigma_z \cos(\Omega t) + \mathbf{E}_0\mathbf{d}_{21}\sigma_x \cos(\Omega t) \quad (1)$$

— гамильтониан двухуровневой системы, невозмущенным состояниям которой $|i\rangle$ отвечают энергии ε_i и собственные дипольные моменты \mathbf{d}_{ii} . Здесь $i = 1, 2$ обозначает основное и возбужденное состояния системы, \mathbf{d}_{21} — дипольный момент перехода между основным и возбужденным состояниями, σ_z, σ_x — матрицы Паули, удовлетворяющие известным коммутационным соотношениям, \mathbf{E}_0 и Ω — соответственно, амплитуда напряженности и частота приложенного линейно поляризованного электромагнитного поля. H_{vib} — гамильтониан колебательной подсистемы, H_{int} — гамильтониан взаимодействия электронной и колебательной подсистем.

В простом случае многофотонного перехода без участия колебаний задача во многом аналогична задаче о многофотонном переходе на вырожденный уровень атома водорода [23]. При этом скорость перехода W_{21} описывается производящей функцией $I_{21}(t, \tau)$ многофотонного процесса:

$$W_{21} = 2 \int_0^\infty d\tau \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\tau\right) I_{21}(t, \tau), \quad (1)$$

где производящая функция

$$I_{21}(t, \tau) = \left(\frac{\mathbf{E}_0\mathbf{d}_{21}}{\hbar}\right)^2 \times \times \exp\{i(\rho_{22} - \rho_{11})[\sin(\Omega t) - \sin(\Omega(t - \tau))]\} \times \times \cos(\Omega t) \cos(\Omega(t - \tau)), \quad (2)$$

$$\rho_{22} = \frac{\mathbf{E}_0\mathbf{d}_{22}}{\hbar\Omega}, \quad \rho_{11} = \frac{\mathbf{E}_0\mathbf{d}_{11}}{\hbar\Omega},$$

записана в нижайшем порядке теории возмущений по взаимодействию $(\mathbf{E}_0\mathbf{d}_{21})\sigma_x \cos(\Omega t)$, смешивающему состояния $|1\rangle$ и $|2\rangle$, при этом взаимодействие собственных дипольных моментов \mathbf{d}_{ii} , $i = 1, 2$, с электромагнитным полем учитывается точно [1].

Дальнейшее обобщение формулы (1) соответствует учету вклада колебательных степеней свободы в вероятность многофотонного перехода. Ограничимся случаем одной колебательной моды q частоты ω , активной в электронном переходе. Обычно используется адиабатическое приближение для

описания электрон-колебательного взаимодействия. В соответствии с этим электрон-колебательное взаимодействие в электронном состоянии $|2\rangle$ выберем в виде

$$H_{int} = Vq.$$

Здесь V — матричный элемент коэффициентной функции электрон-колебательного взаимодействия. Принятое ограничение линейным по координате q членом в гамильтониане H_{int} и ограничение гармонического приближения для гамильтониана H_{vib} соответствуют модели «смещенных парабол» для адиабатических термов основного и возбужденного электронных состояний. В этом случае расчет производящей функции стандартными методами теории многофотонных процессов [1] приводит к следующей формуле:

$$W_{21}^{(a)} = 2 \int_0^\infty d\tau I_{21}(t, \tau)S(\tau). \quad (3)$$

Здесь производящая функция $I_{21}(t, \tau)$ определена формулой (2),

$$S(\tau) = \langle \exp(iH_2\tau) \exp(-iH_1\tau) \rangle_{av},$$

где H_i — гамильтонианы колебательной подсистемы в состояниях $i = 1, 2$, а $\langle \dots \rangle_{av}$ — усреднение по колебательным состояниям в начальном электронном состоянии с матрицей плотности

$$\rho_T = A^{-1} \exp(-\beta H_1),$$

$$A = \text{Sp}(\exp(-\beta H_1)), \quad \beta = \frac{1}{k_0 T},$$

k_0 — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Величина $S(\tau)$ может быть вычислена точно [1]:

$$S(\tau) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\tau + z \cos(\omega\tau + \varphi)\right\}, \quad (4)$$

$$z = a\sqrt{\bar{n}(\bar{n} + 1)}, \quad \bar{n} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_0 T) - 1},$$

$$\varphi = \frac{i}{1 + 2\bar{n}}.$$

Величина a есть так называемая константа тепловыделения, определяемая как квадрат смещения адиабатических потенциалов друг относительно друга:

$$a = \left(\frac{V}{\hbar\omega}\right)^2 \frac{\hbar}{m\omega}. \quad (5)$$

Нетрудно показать, что используя формулы (3)–(5), скорость многофотонного процесса с

участием колебательных квантов можно привести к виду

$$W_{21}^{(a)} = 2\pi \frac{(\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{21})^2}{\hbar} \times \\ \times \sum_{n,p=-\infty}^{\infty} R_p(z) n^2 \frac{J_n^2(\rho)}{\rho^2} \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - n\hbar\Omega + p\hbar\omega), \quad (6) \\ R_p(z) = \exp\left(-a\left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right)\right) \left(1 + \frac{1}{\bar{n}}\right)^{p/2} I_p(z), \\ \rho = \rho_{22} - \rho_{11}.$$

Здесь $J_n(\rho)$ и $I_p(z)$ — соответственно, функции Бесселя действительного и мнимого аргументов.

Ниже будет исследовано влияние полярной среды окружения на многофотонные процессы в дипольных молекулах, обусловленное их активным взаимодействием с флуктуациями дипольных моментов среды окружения. При этом будет приведено обобщение формулы (6) на случай полярной среды окружения и выяснены условия, при которых эта среда оказывает стабилизирующее либо дестабилизирующее влияние на многофотонные резонансы. Для этого мы исходим из того, что при определенных условиях (быстрые флуктуации) имеет место известный эффект сужения оптических полос поглощения с ростом интенсивности флуктуаций [24] и уменьшение скоростей безызлучательных процессов [21, 22].

Для реальных энергетических уровней примесной молекулы резонансное условие с участием фотонов электромагнитного поля и колебательных квантов не всегда реализуется. Существующая расстройка резонанса может компенсироваться за счет добавочных взаимодействий, вносимых полярной средой окружения, изменением кинетической энергии при столкновениях и других причин. Мы, однако, выделяем особую роль, которую могут играть флуктуации полярной среды окружения, поскольку интенсивность этих флуктуаций, как будет видно из дальнейшего, может не только увеличивать скорость многофотонного перехода, но и, что особенно важно, уменьшать вероятность многофотонного резонанса. Уменьшение скорости перехода в последнем случае обусловлено уширением энергетических уровней, что вызвано взаимодействием примесной молекулы с полярной средой окружения.

2. ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ ПОЛЯРНОЙ СРЕДЫ ОКРУЖЕНИЯ НА СКОРОСТЬ МНОГОФОТОННОГО ПЕРЕХОДА

Рассмотрим примесную дипольную молекулу во внешнем электромагнитном поле, взаимодействующую с полярной средой окружения. Предлагаемая

модель основана на том, что электромагнитное поле активно взаимодействует с примесной молекулой и мало возмущает полярную среду окружения. Если средой окружения, создающей флуктуации дипольного момента, является плазма, это означает, что частота электромагнитного поля Ω находится далеко от резонанса с плазменными частотами ω_p . Сохраняя для примесной молекулы модель, изложенную во Введении, т. е. наличие собственных дипольных моментов в основном и возбужденном электронных состояниях, при этом $|\mathbf{d}_{11}| \neq |\mathbf{d}_{22}|$, будем использовать для описания флуктуации полярной среды окружения гаусс-марковскую автокорреляционную функцию:

$$\langle\langle F(t)F(t') \rangle\rangle = F_0^2 \exp(-\gamma|t-t'|), \quad (7)$$

где $F(t)$ — случайная сила, F_0^2 — интенсивность флуктуаций среды окружения, зависящая от температуры ($F_0^2 \propto T$), γ^{-1} — характерное время затухания корреляций. Предполагается, что случайные силы неодинаково действуют на колебательные движения ядер в разных электронных состояниях. Поэтому для простоты можно положить $F(t) \neq 0$ только для колебаний в возбужденном электронном состоянии. Кроме того, можно пренебречь прямым изменением электронного состояния, вносимого флуктуациями среды окружения [20–22]. Воздействие дипольной среды окружения на колебательный спектр молекулы в возбужденном электронном состоянии будем описывать гамильтонианом взаимодействия $F(t)q$. Таким образом, колебательные гамильтонианы в электронных состояниях 1 и 2 имеют вид

$$H_{1,2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + U_{1,2}(q),$$

$$U_1(q) = \frac{m\omega^2}{2} q^2,$$

$$U_2(q) = \frac{m\omega^2}{2} q^2 - Vq - F(t)q.$$

Скорость перехода между электронными состояниями 1 и 2 примесной молекулы под действием приложенного электромагнитного поля в присутствии дипольной среды окружения записывается в виде

$$W_{21} = 2 \int_0^{\infty} d\tau \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\varepsilon'_2 - \varepsilon_1)\tau\right) I_{21}(t, \tau) \times \\ \times \int dq_1 dq_2 \langle\langle \varphi_0^*(q_2) \sum_p \Psi_p(q_2, t) \Psi_p^*(q_1, t-\tau) \varphi_0(q_1) \rangle\rangle.$$

Здесь $\varepsilon'_2 = \varepsilon_2 + \hbar\omega a/2$, $\varphi_0(q) = \langle q|0\rangle$ — начальное (основное) состояние осциллятора (здесь и ниже считается $k_0 T \ll \hbar\omega$, так что вероятность прямого

теплового возбуждения осциллятора пренебрежимо мала), относящиеся к электронному состоянию [1], кроме того

$$\Psi_p(q, t) = \langle q|U(t, -\infty)|\varphi_p\rangle,$$

где $\varphi_p(q)$ — осцилляторные волновые функции электронного состояния $|2\rangle$, $U(t, -\infty)$ — оператор эволюции, определяемый колебательным гамильтонианом H_2 , двойными угловыми скобками обозначено усреднение по реализациям случайного процесса $F(t)$ (см. формулу (7)).

Используя представление функции Грина

$$K(q_2, t, q_1, t - \tau) = -\frac{i}{\hbar} \sum_p \Psi_p(q_2, t) \Psi_p^*(q_1, t - \tau), \quad \tau \geq 0,$$

запишем вероятность перехода следующим образом:

$$W_{21} = 2i\hbar \int_0^\infty d\tau \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\varepsilon'_2 - \varepsilon_1)\tau\right) \times \\ \times I_{21}(t, \tau) \langle\langle K(q_2, t, q_1, t - \tau)\rangle\rangle,$$

а функцию Грина $K(q_2, t, q_1, t - \tau)$ запишем в виде функционального интеграла:

$$K(q_2, t, q_1, t - \tau) = \int Dq \exp\left(\frac{i}{\hbar}S(t, t - \tau)\right), \quad (8)$$

где

$$S(t, t - \tau) = \int_{t-\tau}^t dt_1 \times \\ \times \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dq(t_1)}{dt_1}\right)^2 - \frac{m\omega^2}{2} q^2(t_1) + (V + F(t_1)) q(t_1) \right]$$

— классическое действие.

Континуальный интеграл (8) вычисляется по траекториям $q(t)$, удовлетворяющим граничным условиям $q(t - \tau) = q_1$, $q(t) = q_2$.

Воспользуемся известным свойством гаусс-марковского процесса:

$$\left\langle\left\langle \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t-\tau}^t dt_1 f(t_1) q(t_1)\right)\right\rangle\right\rangle = \\ = \exp\left(\frac{1}{2} \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t-\tau}^t dt_1 \times \right. \\ \left. \times \int_{t-\tau}^t dt_2 q(t_1) \langle\langle F(t_2) F(t_1)\rangle\rangle q(t_2)\right),$$

тогда усредненную функцию Грина $\langle\langle K(q_2, t, q_1, t - \tau)\rangle\rangle$ можно записать как

$$\langle\langle K(q_2, t, q_1, t - \tau)\rangle\rangle = \int Dq \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_{eff}(t, t - \tau)\right).$$

Эффективное действие имеет вид

$$S_{eff} = \int_{t-\tau}^t dt_1 \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dq(t_1)}{dt_1}\right)^2 - \frac{m\omega^2}{2} q^2(t_1) + Vq(t_1) + \right. \\ \left. + \frac{iF_0^2}{2\hbar} \int_{t-\tau}^t dt_2 \exp(-\gamma|t_2 - t_1|) q(t_2) q(t_1) \right].$$

Экстремальная траектория, минимизирующая действие, удовлетворяет уравнению

$$q^{(2)}(t_1) + \omega^2 q(t_1) = \frac{iF_0^2}{m\hbar} \int_{t-\tau}^t dt_2 \times \\ \times \exp(-\gamma|t_2 - t_1|) q(t_2) + \frac{V}{m}. \quad (9)$$

Эффективное действие на экстремальной траектории имеет вид

$$S_{eff}^{(cl)}(t, t - \tau) = \frac{m}{2} q(t_1) \left. \frac{dq(t_1)}{dt_1} \right|_{t-\tau}^t + \\ + \frac{V}{2} \int_{t-\tau}^t dt_1 q(t_1). \quad (10)$$

Континуальный интеграл (8) можно записать как

$$K(q_2, t, q_1, t - \tau) = \sqrt{-\frac{1}{2\pi\hbar i} \frac{\partial^2 S_{eff}^{(cl)}}{\partial q_2 \partial q_1}} \times \\ \times \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_{eff}^{(cl)}(t, t - \tau)\right). \quad (11)$$

Отметим, что в общем случае выражение (11) является экспоненциально точным, но поскольку экстремальная траектория $q(t)$ есть линейная форма по q_2 , q_1 , то предэкспоненциальный множитель в (11) не зависит от q_2 , q_1 , поэтому выражение (11) в данном случае также является точным.

После двукратного дифференцирования интегро-дифференциальное уравнение (9) приводится к обыкновенному дифференциальному уравнению четвертого порядка:

$$q^{(4)} + (\omega^2 - \gamma^2)q^{(2)} + \left(2i\gamma \frac{F_0^2}{m\hbar} - \gamma^2\omega^2\right)q + \\ + \gamma^2 \frac{V}{m} = 0 \quad (12)$$

с граничными условиями $q(t - \tau) = q_1$, $q(t) = q_2$.

Две дополнительные константы интегрирования определяются из уравнения (9) в точках $t_1 = t - \tau$, $t_1 = t$. Решение уравнения (12) в общем случае достаточно громоздко. Поэтому здесь удобно выделить предельные случаи быстрых и медленных флуктуаций среды окружения.

В случае медленных флуктуаций среды $b/\aleph \gg 1$, где $b = F_0^2/m\hbar\omega^3$, $\aleph = \gamma/\omega$, уравнение (12) дает выражение для многофотонного перехода, аналогичного формуле (6), в которой, однако, учет наличия среды окружения проявляется в появлении добавочной силы в константе тепловыделения (5). Эта константа должна быть заменена на

$$\tilde{a} = \left(\frac{V + F}{\hbar\omega} \right)^2 \frac{\hbar}{m\omega}.$$

При этом скорость перехода W_{12} должна быть усреднена по медленным флуктуациям величины F с функцией распределения

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}F_0} \exp\left(-\frac{F^2}{2F_0^2}\right).$$

Таким образом, искомая скорость перехода записывается в следующем виде:

$$W_{21} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}F_0} \int_0^\infty dF \exp\left(-\frac{F^2}{2F_0^2}\right) W_{21}(\tilde{a}), \quad (13)$$

где $W_{21}(\tilde{a})$ определено формулой (6), при этом константа a в (6) следует заменить на \tilde{a} .

Ограничимся рассмотрением процессов, идущих с излучением фононов. Расчет интеграла (13) проведем методом перевала, в результате с экспоненциальной точностью получаем

$$W_{21} \sim \exp\left(\frac{ab}{2} \left[\frac{2n_0}{a} - \ln\left(\frac{2n_0}{a} + 1\right) \right]^2\right) W_{21}^{(a)}, \quad (14)$$

где n_0 — фотонность процесса, вносящего основной вклад в вероятность перехода, сопровождаемого излучением фононов. Как следует из полученного выражения, флуктуации среды окружения в случае $2n_0/a \ll 1$, $bn_0/a > 1$ значительно увеличивают вероятность многофотонного перехода. При этих соотношениях между параметрами выражение (14) может быть упрощено и приведено к виду

$$W_{21} \sim \exp\left(\frac{bn_0^2}{a}\right) W_{21}^{(a)}.$$

Поскольку $b \sim F_0^2 \sim T$, из последнего выражения следует, что для переходов, идущих с

излучением фононов, имеет место «аномальная» температурная зависимость вероятности перехода $W_{21} \sim \exp(T/A)$, где A — константа. (Здесь учтено, что в силу условия $k_0T \ll \hbar\omega$ вероятность переходов с излучением фононов в отсутствие среды окружения не зависит от T .) Характерное значение параметра A для некоторых биомолекул (см. [22]) достигает 43 К.

Рассмотрим теперь противоположный случай — быстрые флуктуации среды окружения. Если время затухания корреляций полярной среды окружения достаточно мало по сравнению с периодом молекулярных колебаний, то действия флуктуаций среды окружения на процессы квантовых переходов малы. В асимптотическом пределе $\aleph \rightarrow \infty$ происходит «отключение» влияния среды окружения на процесс многоквантового перехода, т. е. вероятность перехода перестает зависеть от флуктуаций среды. Более интересен случай $\aleph \geq 1$ при $b/\aleph \ll 1$. В этом случае экстремальная траектория, являющаяся решением уравнения (12) с соответствующими начальными условиями, имеет вид

$$q(t_1) = \frac{1}{\sin(\Omega_f \tau)} \times \\ \times [q_2 \sin(\Omega_f(t_1 - t + \tau)) - q_1 \sin(\Omega_f(t_1 - t))] + \\ + \frac{V}{m\Omega_f^2} \left[1 + \frac{\sin(\Omega_f(t_1 - t)) - \sin(\Omega_f(t_1 - t + \tau))}{\sin(\Omega_f \tau)} \right], \\ \Omega_f = \omega(1 - iD), \quad D = b/\aleph.$$

Используя полученное решение, после некоторых преобразований находим

$$W_{21} = 2\pi \left(\frac{e\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{21}}{\rho} \right)^2 \sum_n n^2 J_n^2(\rho) \times \\ \times \frac{\Gamma + D}{(\varepsilon'_2 - \varepsilon_1 - n\hbar\Omega + \hbar\omega)^2 + \hbar^2(\Gamma + D)^2}. \quad (15)$$

Здесь Γ — ширина электронного состояния в отсутствие полярной среды окружения.

В частном случае $\varepsilon'_2 - \varepsilon_1 + \hbar\omega \sim n_0\hbar\Omega$, когда вклад резонансного слагаемого (со значком n_0) в вероятность перехода является определяющим, зависимость скорости многофотонного перехода от интенсивности флуктуаций (через параметр D), аналогична зависимости в случае эффекта динамического сужения скоростей оптических переходов [24]. При этом вероятность многофотонного перехода уменьшается с ростом интенсивности флуктуаций. Действительно, при $\varepsilon'_2 - \varepsilon_1 - n_0\hbar\Omega + \hbar\omega \ll \hbar(\Gamma + D)$ и $\Gamma \ll D$ выражение (15) может быть записано в виде

$$W_{21} \approx 2\pi \left(\frac{e\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{21}}{\hbar\rho} \right)^2 n_0^2 J_{n_0}^2(\rho) \frac{1}{D}.$$

Отсюда следует, что с ростом интенсивности флуктуаций вероятность многофотонного перехода уменьшается. Кроме того, поскольку $D \sim b$, $b \sim T$, вероятность оптического перехода уменьшается с увеличением температуры.

3. ВЫВОДЫ

Проведенный выше анализ показывает, что флуктуации полярной среды окружения приводят к изменению вероятности реализации многофотонных резонансов. Это влияние в значительной мере определяется соотношением между временем затухания корреляций и частотой молекулярного колебания, активного в оптическом переходе. Принципиально новым является вывод о неаррениусовской температурной зависимости вероятности многофотонного перехода для сред с медленным затуханием корреляций. Этот эффект целиком связан с изменением формы потенциального барьера, вызванного флуктуациями среды окружения. В другом предельном случае — при быстрых флуктуациях — теория предсказывает уменьшение вероятности многофотонного перехода с ростом интенсивности флуктуаций. Нетрудно убедиться, что особенности, обусловленные средой окружения, имеют место и для процессов многофотонного рассеяния когерентного излучения примесными дипольными молекулами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Коварский, Н. Ф. Перельман, И. Ш. Авербух, *Многоквантовые процессы*, Энергоатомиздат, Москва (1985).
2. M. Ferray, A. Huillier, X. Li et al., *J. Phys. B* **21**, L31 (1988).
3. J. H. Eberly, Q. Su, and J. Jawainen, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1989 (1989).
4. T. P. Platonenko, *Laser Physics* **6**, 1173 (1996).
5. R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **90**, 3460 (1986).
6. A. Warshel and S. T. Russell, *Quarterly Rev. Biophys.* **17**, 283 (1984).
7. H. Sumi and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **84**, 4894 (1986).
8. A. I. Burshtein and A. G. Kofman, *Chem. Phys.* **40**, 289 (1979).
9. Л. Д. Зусман, *ТЭХ* **15**, 227 (1979).
10. L. D. Zusman, *Chem. Phys.* **49**, 295 (1980).
11. И. В. Александров, *ТЭХ* **16**, 435 (1980).
12. А. Б. Гельман, *ТЭХ* **19**, 281 (1983).
13. А. В. Helman, *Chem. Phys.* **65**, 271 (1982).
14. E. M. Kosower and D. Huppert, *Chem. Phys. Lett.* **96**, 433 (1986).
15. J. N. Onuchic and D. N. Beratan, *J. Chem. Phys.* **16**, 3707 (1986).
16. A. Gard, J. N. Onuchic, and V. J. Ambegaokar, *Chem. Phys.* **83**, 4491 (1985).
17. I. Rips and J. J. Jortner, *Chem. Phys.* **87**, 4491 (1987).
18. G. W. Lohson and D. W. Oxtby, *Chem. Phys.* **87**, 781 (1987).
19. A. Warshel and J. Hwang, *J. Chem. Phys.* **84**, 4938 (1986).
20. И. Ш. Авербух, В. А. Коварский, А. А. Мосяк, Н. Ф. Перельман, *ТМФ* **81**, 271 (1989).
21. И. Ш. Авербух, В. А. Коварский, А. А. Мосяк, Н. Ф. Перельман, в сб. *Кинетические эффекты в молекулярных и твердотельных системах во внешних полях*, под редакцией В. А. Коварского, Штинца, Кишинев (1990).
22. А. В. Белоусов, В. А. Коварский, *ЖЭТФ* **114**, 1944 (1998).
23. В. А. Коварский, *ЖЭТФ* **57**, 1217 (1969).
24. С. А. Ахманов, Ю. Е. Дьяков, А. С. Чиркин, *Введение в статистическую радиофизику и оптику*, Наука, Москва (1989).