

## ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ КЛАССИЧЕСКОЙ СРЕДЫ ОКРУЖЕНИЯ НА ТУННЕЛЬНЫЕ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОЛЕКУЛАХ

*А. В. Белоусов\*, В. А. Коварский*

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

Поступила в редакцию 31 октября 1998 г.

Рассматриваются безызлучательные переходы в молекулах, учитывающие влияние классической полярной среды окружения на процессы туннельного переноса заряда. Учтен эффект изменения колебательных частот молекулы при электронном переходе. В случае медленных флуктуаций теория предсказывает низкотемпературный экспоненциальный (неаррениусовский) рост скорости туннельного безызлучательного перехода, находящийся в качественном согласии с экспериментом. В случае быстрых флуктуаций среды окружения при определенных значениях параметров молекулы получено уменьшение скорости туннельного распада с ростом температуры из-за нарушения условий резонансного туннелирования.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Туннельные процессы в молекулах (туннельный перенос заряда, туннельная химическая реакция, квантовый выход люминесценции и др.) представляют собой сравнительно детально разработанную область исследований (см., например, [1, 2]). Здесь, однако, остается до конца не выясненным вопрос о температурных зависимостях скоростей туннельных процессов. Традиционный взгляд на туннельные процессы как на процессы, не зависящие от температуры, в последнее время пересматривается и связывается обычно с влиянием среды окружения на эти процессы [3–7]. По существу речь идет о том, что среда окружения влияет на туннельный безызлучательный процесс и форму потенциального барьера реакции (заметим, что влияние среды окружения на скорость активационных безызлучательных переходов впервые, видимо, рассматривалось в цикле работ [8, 9]). С другой стороны, для оптических переходов в молекулах известен эффект так называемого динамического сужения формы линии поглощения, когда, например, учет быстрых флуктуаций среды окружения с уменьшением времени корреляции  $\tau_c$  среды приводит при определенных условиях не к уширению, а к эффективному сужению линий поглощения [10–12]. Для безызлучательных переходов этот эффект может, как будет показано ниже, также играть принципиальную роль, поскольку существенно влияет на условия резонанса и изоэнергетичности туннельного процесса и обеспечивает его специфическую температурную зависимость. Действительно, рассмотрим влияние случайных электрических полей, создаваемых полярной средой окружения на безызлучательные переходы в примесной молекуле в области низких температур. Ограничимся приближением двух электронных термов с близкими значениями

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

энергий. Будем полагать, что соответствующая разность энергий  $\Delta_{21} \gg kT$ , так что вероятности активационных процессов пренебрежимо малы. Существование электрических полей полярной среды окружения может приводить к флуктуациям, при которых эффективная энергетическая щель  $\Delta_{21}$  исчезает из-за штарковских смещений уровней и реализуется туннельный безызлучательный переход. Если характерное время изменения флуктуации среды окружения много больше времени туннелирования, то скорость безызлучательного перехода будет возрастать с ростом интенсивности флуктуаций. Если, однако, время изменения флуктуаций среды окружения достаточно мало (значительно короче времени туннелирования), то величина энергетической щели  $\Delta_{21}$  практически не изменяется из-за взаимной компенсации электрических полей, создаваемых диполями полярной среды окружения в точке нахождения примесной молекулы на временах, пропорциональных времени туннелирования. Именно это отключение влияния флуктуаций среды окружения приводит к исчезновению условий изоэнергетичности для туннельного процесса и обеспечивает уменьшение («сужение») скорости безызлучательного перехода, несмотря на рост интенсивности флуктуаций.

Оба описанных выше случая исследованы в настоящей статье как предельные случаи общей развиваемой теории. В отличие от [6], где рассматривалась так называемая основная модель (модель сдвинутых парабол с одинаковыми частотами в электронных состояниях) для примесной молекулы, в настоящей работе будет принята во внимание более реалистичная модель примесной молекулы, учитывающая изменение колебательных частот при электронном переходе, что, как отмечалось в [13–15], может значительно изменить скорость безызлучательного перехода. Полярную среду окружения будем характеризовать гаусс-марковской автокорреляционной функцией

$$\varphi(t_1, t_2) = B_0^2 \exp(-\gamma|t_1 - t_2|). \quad (1)$$

Здесь  $B_0^2$  — интенсивность шума, зависящая от температуры,  $\gamma = 1/\tau_c$ . Параметр теории  $b/\kappa$  (см. ниже), определяющий температурную зависимость скорости безызлучательного перехода, во многом определяется выбором модели среды окружения. Для низкочастотной классической среды окружения  $B_0^2 \sim T$ . Ниже показано, что для медленных флуктуаций среды окружения скорость туннельного процесса пропорциональна  $e^{cT}$  ( $c$  — константа) и растет с температурой не по аррениусовскому закону. Для быстрых флуктуаций ( $\kappa \gg 1$ ) и в случае выбранных параметров ( $\Delta_{21} \gtrsim \hbar\omega$ ) и достаточно широкого барьера скорость перехода уменьшается с ростом температуры как  $1/\sqrt{T}$ .

## 2. ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ СКОРОСТИ ТУННЕЛЬНОГО БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА В МОЛЕКУЛЕ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ ОКРУЖЕНИЯ

Рассмотрим двухтермовую молекулу, адиабатические потенциалы которой учитывают изменение как положения ядер, так и их колебательных частот в электронных состояниях 1 и 2. Нас будет интересовать туннельный переход системы из состояния 1 в состояние 2 по пути  $ab$  (см. рис. 1). Предполагаем, что для колебательных частот в состоянии 1 ( $\omega_1$ ) и в состоянии 2 ( $\omega_2$ ) выполнено условие  $\omega_1 \gg \omega_2$  ( $\hbar\omega_1 \gg kT$ ). Это условие приводит к тому, что низкочастотная полярная среда окружения будет более сильно взаимодействовать с низкочастотным ( $\omega_2$ ) молекулярным колебанием в конечном состоянии 2, и для простоты пренебрежем воздействием колебаний среды окружения на колебательную моду с частотой  $\omega_1$  в начальном электронном состоянии 1.

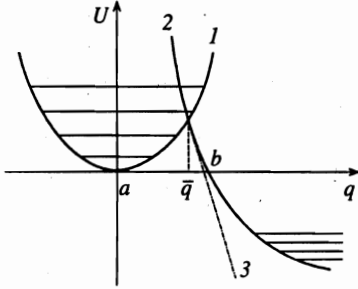


Рис. 1. Кривые 1, 2 соответствуют различным электронным термам молекулы, прямая 3 — отталкивательному терму молекулы,  $\bar{q}$  — точка пересечения,  $ab$  — путь туннелирования

Колебательные гамильтонианы в электронных состояниях 1, 2 имеют вид

$$\begin{aligned}
 H_{1,2} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + U_{1,2}(q), \\
 U_1(q) &= \frac{m\omega_1^2}{2} q^2, \\
 U_2(q) &= \frac{m\omega_2^2}{2} q^2 - v(\bar{q})(q - \bar{q}) - f(t)q
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

( $\bar{q}$  — точка пересечения колебательных термов (см. рис. 1). Сила  $f(t)$  представляет собой гаусс-марковский процесс с корреляционной функцией (1). Скорость туннельного безызлучательного процесса может быть представлена в виде (см. Приложение)

$$W_{21} = \frac{V_{21}^2}{\hbar^2} 2 \operatorname{Re} \int_0^\infty d\tau \exp(iE_0\tau/\hbar) I_{21}(\tau),
 \tag{3}$$

$$I_{21}(\tau) = \int dq \int dq' \phi_0(q) \langle K(q\tau|q') \rangle \phi_0(q').
 \tag{4}$$

Здесь  $V_{12}$  — матричный элемент перехода  $1 \rightarrow 2$ ,  $\epsilon_0 = (1/2)m\omega_1^2\bar{q}^2$ ,  $E_0 = \epsilon_0 + v(\bar{q})\sqrt{\epsilon_0} \times \sqrt{2/m\omega_1^2}$ ,  $\phi_0(q)$  — волновая функция основного состояния осциллятора с частотой  $\omega_1$ ,  $K(q\tau|q')$  — функция Грина, определяемая гамильтонианом  $H_2$ . Угловыми скобками обозначено усреднение по реализациям случайного процесса  $f(t)$ . Запишем функцию Грина  $K(q\tau|q')$  в виде функционального интеграла:

$$K(q\tau|q') = \int Dq(\tau) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S(q\tau|q') \right\}.
 \tag{5}$$

Здесь  $S(q\tau|q')$  — классическое действие:

$$S(q\tau|q') = \int_0^\tau dt \left[ \frac{m}{2} \dot{q}^2 - \frac{m\omega_2^2}{2} q^2 + (v + f(t))q \right].$$

Континуальный интеграл (5) вычисляется по траекториям  $q(t)$ , удовлетворяющим граничным условиям  $q(0) = q'$ ,  $q(\tau) = q$ . Вычисление среднего по реализациям случайного процесса  $f(t)$  дает

$$\left\langle \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^\tau dt f(t)q(t) \right\} \right\rangle = \exp \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^\tau dt_1 \int_0^\tau dt_2 q(t_1) \varphi(t_1, t_2) q(t_2) \right\}. \quad (6)$$

Усредненную функцию Грина  $\langle K(q\tau|q') \rangle$  можно записать как

$$\langle K(q\tau|q') \rangle = \int Dq(\tau) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_{eff}(q\tau|q') \right\}. \quad (7)$$

Эффективное действие  $S_{eff}(q\tau|q')$  имеет вид

$$S_{eff} = \int_0^\tau dt \left[ \frac{m}{2} \dot{q}^2 - \frac{m}{2} \omega_2^2 q^2 + vq + \frac{iB_0^2}{2\hbar} \int_0^\tau ds \exp(-\gamma|t-s|) q(t)q(s) \right]. \quad (8)$$

Экстремальная траектория  $q(t)$ , минимизирующая действие  $S_{eff}(q\tau|q')$  удовлетворяет уравнению

$$\ddot{q} + \omega_2^2 q = \frac{iB_0^2}{\hbar m} \int_0^\tau ds \exp(-\gamma|t-s|) q(s) + \frac{v}{m}. \quad (9)$$

Эффективное действие на экстремальной траектории (9) имеет вид

$$S_{eff}^{(cl)}(q\tau|q') = \frac{m}{2} q\dot{q}|_0^\tau + \frac{1}{2} v \int_0^\tau dt q(t). \quad (10)$$

Континуальный интеграл (7) с экспоненциальной точностью можно записать как [16]

$$\langle K(q\tau|q') \rangle = \left[ -\frac{1}{2\pi\hbar i} \frac{\partial^2 S_{eff}^{(cl)}}{\partial q \partial q'} \right]^{1/2} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S_{eff}^{(cl)}(q\tau|q') \right]. \quad (11)$$

Отметим, что предэкспоненциальный множитель не зависит от  $q$ ,  $q'$ , так как экстремальная траектория  $q(t)$  есть линейная форма по  $q$ ,  $q'$ . Следовательно, выражение (11) для усредненной функции  $\langle K(q\tau|q') \rangle$  является точным. Интегриродифференциальное уравнение (9) можно привести к дифференциальному уравнению четвертого порядка:

$$Q^{(4)} + (\omega_2^3 - \gamma^2)Q^{(2)} - (2i\gamma D + \gamma^2\omega_2^2)Q = 0, \quad (12)$$

$$Q = q - A, \quad A = \frac{F_0\gamma^2}{2i\gamma D + \gamma^2\omega_2^2}, \quad D = \frac{B_0^2}{\hbar m}, \quad F_0 = \frac{v}{m}.$$

Две дополнительные константы интегрирования определяем из уравнения (9) в точках  $t = 0$ ,  $t = \tau$ . Подставляя (11) в выражение для производящей функции (4) и вычисляя элементарные гауссовские интегралы по  $q$ ,  $q'$ , находим  $I_{21}(\tau)$ ; затем по формуле (3) определим скорость безызлучательного перехода. Решение граничной задачи (9), (12) очень громоздко. Рассмотрим поэтому предельные случаи медленных и быстрых флуктуаций среды окружения.

а) Случай медленных флуктуаций среды окружения

Заменяем параболический терм для координаты реакции вблизи точки пересечения  $\bar{q}$  на линейный терм  $v(q - \bar{q})$  (см. рис. 1). В пределе медленных флуктуаций случайной силы  $f(t)$  (квазистатистический случай),  $b/\kappa \gg 1$  ( $b = B_0^2/\hbar m \omega_1^3$ ,  $\kappa = \gamma/\omega_1$ ) решение уравнения для экстремальной траектории (9) имеет вид

$$q(t) = \frac{q - q'}{\tau} t + q' + \frac{1}{2} \frac{F_0 + (1/2)D(q + q')\tau}{1 + (D\tau^3/12)} (t^2 - t\tau). \quad (13)$$

Используя выражение для экстремальной траектории (13), с помощью (10), (11) получим следующее выражение для производящей функции:

$$I_{21}(x) = \frac{1}{\sqrt{1 + ix/2}} \frac{\sqrt{1 - ibx}}{\sqrt{1 + (bx^2/2)(1 + ix/6)}} \exp \left[ -\frac{V_0^2}{4} x^2 \frac{1 + ix/6}{1 + (bx^2/2)(1 + ix/6)} \right], \quad (14)$$

$$x = \omega_1 \tau, \quad V_0^2 = v^2/\hbar m \omega_1^3.$$

Выражение (14) получено в пределе медленных флуктуаций среды окружения,  $\kappa \rightarrow 0$ .

б) Случай быстрых флуктуаций среды окружения.

В пределе быстрых флуктуаций среды окружения ( $\kappa \gg 1$ ,  $b/\kappa \ll 1$ ) экстремальная траектория имеет вид

$$q(t) = \frac{1}{\sin(\Omega\tau)} [q \sin(\Omega t) + q' \sin(\Omega(\tau - t))] + \frac{v}{m\Omega^2} \left[ 1 - \frac{\sin(\Omega(\tau - t)) + \sin(\Omega t)}{\sin(\Omega\tau)} \right]. \quad (15)$$

Здесь введены обозначения

$$\Omega^2 = \omega_2^2(1 - id), \quad d = D\tau_c/\omega_2^2.$$

Используя (10), (11), (15), получим следующее выражение для производящей функции в случае быстрых флуктуаций среды окружения:

$$I_{21}(x) = \left[ \cos \lambda x + \frac{i}{2} \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \frac{1}{\lambda} + \frac{\omega_2}{\omega_1} \lambda \right) \sin(\lambda x) \right]^{-1/2} \times \\ \times \exp \left[ i \frac{V_0^2}{2} \frac{x}{\lambda^2} - \frac{iV_0^2}{\lambda^3} \frac{\sin(\lambda x/2)}{\cos(\lambda x/2) + i\lambda(\omega_2/\omega_1) \sin(\lambda x/2)} \right]. \quad (16)$$

Здесь  $x = \omega_2 \tau$ ,  $\lambda = \Omega/\omega_2$ .

3. НЕКОТОРЫЕ ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные выше выражения для скоростей туннельных процессов в случае медленных и быстрых флуктуаций могут быть рассчитаны численно по формулам (3), (4). Ограничимся качественным анализом некоторых следствий из этих формул.

а) Случай медленных флуктуаций. Производящую функцию  $I_{21}(x)$  (14) с экспоненциальной точностью можно представить в виде

$$I_{21}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi} 2B_0} \int_0^{\infty} df \exp\left(-\frac{f^2}{2B_0^2}\right) I_{21}^{(0)}(x; f). \quad (17)$$

Здесь введено обозначение

$$I_{21}^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{1+ix/2}} \exp\left[-\frac{(V_0+f)^2}{4} x^2 \left(1+\frac{ix}{6}\right)\right]. \quad (18)$$

Выражение (18) представляет собой производящую функцию для процесса безызлучательного перехода на отталкивательный терм при фиксированном значении внешней силы  $f$ , действующей на молекулу. В соответствии с (18) имеем

$$W_{21} = \frac{1}{\sqrt{\pi} 2B_0} \int_0^{\infty} df \exp\left(-\frac{f^2}{2B_0^2}\right) W_{21}^{(0)}(f). \quad (19)$$

Таким образом, скорость безызлучательного перехода  $W_{21}$  есть результат усреднения выражения  $W_{21}^{(0)}(f)$  для скорости перехода [17] по гауссовому распределению случайной силы  $f$ . В приближении достаточно широкого потенциального барьера скорость туннельного перехода (19) можно записать как

$$W_{21} \approx W_{21}^{(tun)} \exp\left(\frac{2B_0^2}{V_0^2} \xi^2\right). \quad (20)$$

Скорость туннельного безызлучательного перехода  $W_{21}^{(tun)}$  в отсутствие влияния среды окружения имеет вид [17]

$$W_{21}^{(tun)} \approx \bar{\omega} \frac{\sqrt{2\pi}}{s_0} \exp(-2s_0) \exp\left\{-\frac{4}{3} \frac{\varepsilon_0^{3/2}}{v}\right\}, \quad s_0 = \frac{E_0}{\hbar\omega_1}. \quad (21)$$

Здесь  $\omega$  — частота скорости перехода, по порядку равная частоте колебаний в основном электронном состоянии, константа  $\xi$  в приближении  $V_0^2 \ll 1$  равна

$$\xi = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_0^{3/2}}{V_0(\hbar\omega_1)^{3/2}} - \frac{\varepsilon_0}{\hbar\omega_1} (\sqrt{2}-1). \quad (22)$$

В качестве примера туннельного процесса, зависящего от температуры, можно привести известные эксперименты, выполненные при низких температурах [18], по окислению низкопотенциального цитохрома. Не обсуждая многочисленные попытки объяснения низкотемпературной зависимости этого процесса с помощью стандартных методов теории многофонных процессов (см. обзор в [19]), отметим альтернативный подход, основанный на учете влияния полярного окружения (в том числе белковой среды) на скорость безызлучательного перехода цитохрома из восстановленной в окисленную форму за счет роста классических флуктуаций с температурой в соответствии с (20). Вместо закона Аррениуса

$$W_{21} \propto \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\}$$

( $E$  — энергия активации процесса) при низких температурах согласно (20) реализуется закон

$$W_{21} \approx \exp(\text{const} \cdot T),$$

поскольку  $B_0^2 \sim T$ . Для параметров цитохрома  $\hbar\omega_1 \approx 0.05$  эВ,  $V_0 \sim 0.5$ ,  $\varepsilon_0/\hbar\omega_1 \sim 3$ ,  $\bar{\omega} \sim 10^{14}$  с<sup>-1</sup>,  $\xi^2 \approx 4$  получим

$$W_{21} \approx 3 \cdot 10^2 \exp(T/43 \text{ К}). \tag{23}$$

Полученная формула хорошо аппроксимирует данные в интервале температур, при которых выполнен эксперимент. Заметим, что использованная при расчете модель линейного терма ближе к экспериментальной ситуации, чем модель смещенных парабол из-за эффектов ангармонизма для высоковозбужденных состояний окисленной формы цитохрома. Мы ограничимся только разобранным примером, поскольку для него известны практически все параметры. Применение развитой теории к другим процессам такого же типа может быть выполнено путем прямого численного расчета по формулам (3), (14).

б) Случай быстрых флуктуаций. Этот случай ( $\kappa \gg 1$ ) рассматривался в работе [6] в рамках основной модели ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ). Приведем результат работы [6] для случая малых констант  $V_0^2 \ll 1$ , который не анализировался в [6]. Для скорости безызлучательного перехода в рамках статической модели в качестве оператора перехода может быть выбрано электронно-колебательное взаимодействие частоты  $\omega$ , смешивающее электронные состояния 1 и 2. Будем полагать, что  $\Delta_{21} \gtrsim \hbar\omega$ . В этом случае можно получить для скорости туннельного перехода ( $\hbar\omega \gg kT$ ) следующее выражение:

$$W_{21} = W_{21}^{(0)} \frac{\hbar\Gamma + (b/\kappa)\hbar\omega}{(\Delta_{21} - \hbar\omega)^2 + (\hbar\Gamma + (b/\kappa)\hbar\omega)^2}. \tag{24}$$

Здесь  $W_{21}^{(0)}$  — постоянный множитель,  $\Gamma$  — ширина электронного уровня в отсутствие влияния среды окружения. Для интенсивных флуктуаций из (24) следует

$$\frac{b}{\kappa} \omega \gg \Gamma.$$

Ширина может стать больше расстройки резонанса  $\Delta_{21}/\hbar - \omega$  и, тем самым, определять скорость туннельного безызлучательного перехода. Параметр  $b/\kappa$  изменяется с температурой ( $b \propto T$ ), а скорость туннельного распада уменьшается с ростом температуры, т. е. происходит уменьшение («сужение») скорости перехода. В исследуемой в настоящей работе более общей модели может быть получен аналогичный результат. При значениях параметров  $V_0^2 \ll 1$ ,  $\Delta_{21} \gtrsim \hbar\omega$  общее выражение (3) для скорости безызлучательного туннельного перехода может быть преобразовано к виду

$$W_{21} = W_{21}^{(0)} J, \tag{25}$$

$$J = 2 \text{Re} \int_0^\infty dt \frac{\exp\{i(\Delta_{21} - \hbar\omega)t/\hbar - (\Gamma + \sqrt{b/\kappa}\omega_1)t\}}{\sqrt{1 + i\omega_1 t/2}},$$

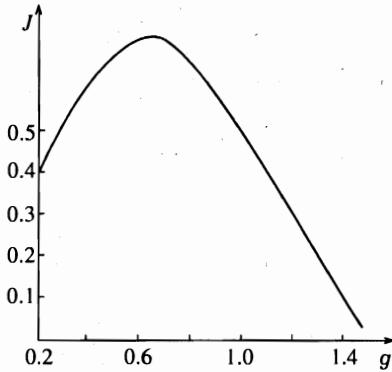


Рис. 2. Зависимость интеграла  $J$  от параметра  $g = \sqrt{b/\kappa}(1/\Delta)$  ( $\Delta \sim 1$ )

$W_{21}^{(0)}$  — константа, не зависящая от температуры, интеграл  $J$  сводится к выражению

$$J = \sqrt{\frac{b}{\kappa}} \frac{1}{\Delta^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\exp(-x^2\Delta)}{(x^2/2 - 1)^2 + (b/\kappa)(1/\Delta^2)}. \quad (26)$$

Температурная зависимость скорости перехода определяется выражением (26). На рис. 2 приведена зависимость вероятности туннельного перехода от параметра  $b/\kappa$  при фиксированном значении  $\Delta_{21} - \hbar\omega$ . В модели, где  $b \propto T$ , из рис. 2 видно, что скорость безызлучательного перехода уменьшается с ростом температуры, как и в рассмотренном выше случае основной модели.

Приведенный выше анализ температурной зависимости скоростей туннельного перехода электронно-колебательной системы при температурах  $\hbar\omega \gg kT$  показывает, что полярная среда окружения с частотами  $\nu$  ( $\hbar\nu \gtrsim kT$ ) существенно влияет на скорость безызлучательного перехода. В случае медленных флуктуаций среды окружения получим неаррениусовский температурный рост скорости перехода, а для быстрых флуктуаций при определенном выборе параметров системы получим уменьшение скорости перехода с ростом температуры.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Запишем волновую функцию молекулы:

$$|\psi(t)\rangle = S(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (\text{П.1})$$

Начальное состояние молекулы в момент времени  $t_0 \rightarrow -\infty$  запишем в виде

$$|\psi(t_0)\rangle = |1\rangle|0\rangle,$$

где  $|1\rangle$  — волновая функция электронного состояния 1,  $|0\rangle$  — волновая функция колебательного состояния электронного терма 1. Матрица рассеяния  $S(t, t_0)$  определяется гамильтонианом

$$H = H_0 + V, \quad (27)$$

$$H_0 = \begin{pmatrix} H_1 & 0 \\ 0 & H_2 \end{pmatrix}, \quad V = \begin{pmatrix} 0 & V_{12} \\ V_{21} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{П.2})$$



где  $H_{1,2}$  — колебательные гамильтонианы в электронных состояниях 1, 2;  $V$  — оператор, вызывающий переход (в частности,  $V$  может быть связан с промотирующими модами молекулы, вызывающими переход). Конечное состояние  $|\psi_f\rangle = |2\rangle|\varphi_p\rangle$ , где  $|2\rangle$  — волновая функция электронного состояния 2,  $|\varphi_p\rangle$  — колебательная функция отталкивательного термина 2. Амплитуду перехода  $1 \rightarrow 2$  в первом порядке по оператору возмущения  $V$  можно представить в виде

$$A_{12} = -\frac{i}{\hbar} V_{12} \int_{t_0}^t d\tau \int dq \phi_0(q) \psi_p(q, \tau). \quad (\text{П.3})$$

Здесь

$$\phi_0(q) = \langle q|0\rangle, \quad \psi_p(q, \tau) = \langle q|U_2(\tau, t_0)|\varphi_p\rangle,$$

$U_2(\tau, t)$  — оператор эволюции, определяемый колебательным гамильтонианом  $H_2$ . Дифференциальная вероятность перехода в единицу времени имеет вид

$$dw_{12}(p) = \frac{V_{12}^2}{\hbar^2} 2 \operatorname{Re} \int_{-\infty}^t d\tau \int dq_1 dq_2 \exp(-iE_0(\tau - t)/\hbar) \phi_0(q_1) \psi_p^*(q_1 t) \psi_p(q_2 \tau) \phi_0(q_2). \quad (\text{П.4})$$

Интегрируя выражение (П.4) по импульсам  $\phi$ , получим для дифференциальной вероятности перехода выражение

$$W_{21} = \frac{V_{12}^2}{\hbar^2} 2 \operatorname{Re} \int_0^{\infty} d\tau \exp(iE_0\tau/\hbar) I_{21}(\tau), \quad (\text{П.5})$$

$$I_{21}(\tau) = \int dq_1 dq_2 \phi_0(q_1) K(q_1 t | q_2 t - \tau) \phi_0(q_2).$$

При получении (П.5) использовалось представление функции Грина:

$$\int dp \psi_p^*(q_1 t) \psi_p(q_2 \tau) = K(q_1 t | q_2 \tau)$$

и была произведена замена переменной  $t - \tau \rightarrow \tau$ . Усредняя (П.5) по реализациям случайного процесса  $f(t)$  и используя стационарность гаусс-марковского процесса, получим формулу (3) настоящей статьи.

## Литература

1. Г. Эйринг, С. Т. Лин, С. М. Лин, *Основы химической кинетики*, Мир, Москва (1983).
2. В. И. Гольдманский, Л. И. Трахтенберг, В. Н. Флеров, *Туннельные явления в химической кинетике*, Наука, Москва (1986).
3. I. Rins and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **87**, 2090 (1987).
4. Л. Д. Зусман, *ТЭХ* **15**, 227 (1979).
5. А. I. Burstein and A. G. Kofman, *Chem. Phys.* **40**, 289 (1979).

6. И. Ш. Авербух, В. А. Коварский, А. А. Мосяк, Н. Ф. Перельман, ТМФ **81**, 271 (1989).
7. A. O. Caldeira and A. Leggett, Phys. Rev. Lett. **46**, 211 (1981).
8. Н. Н. Корст, В. И. Ошеров, ЖЭТФ **51**, 825 (1966).
9. V. I. Osherov, J. Chem. Phys. **47**, 3885 (1967).
10. R. H. Dicke, Phys. Rev. **89**, 472 (1953).
11. С. А. Ахманов, Ю. Е. Дьяков, А. С. Чиркин, *Введение в статистическую радиофизику и оптику*, Наука, Москва (1981).
12. А. И. Герман, В. А. Коварский, Н. Ф. Перельман, ЖЭТФ **106**, 801 (1994).
13. М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин, УФН **116**, 193 (1975).
14. Э. С. Медведев, В. И. Ошеров, *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах*, Наука, Москва (1983).
15. R. Engelman, *Non-Radiative Decay of Ions and Molecules in Solids*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1979).
16. Р. Фейнман, А. Хибс, *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, Мир, Москва (1968).
17. V. Kovarskii, L. Chernysh, and A. Belousov, Phys. Stat. Sol. (B) **123**, 345 (1984).
18. D. De Vault, J. H. Parkes, and B. Chance, Nature **215**, 642 (1967).
19. Э. Г. Петров, *Физика переноса заряда в биосистемах*, Наукова думка, Киев (1984).