



Г. В. Квитко, Э. Л. Кузин, Д. В. Шотъ

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ТАУТОМЕРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ ПРОТОНА

Предложена квантово-статистическая модель внутримолекулярного таутомерного превращения, учитывающая колебательную релаксацию протона за счет его взаимодействия с окружающей средой, моделируемой квантованным полем излучения. Эффективные адиабатические потенциалы протона аппроксимированы параболой разной кривизны. Дана оценка для времени колебательной релаксации и приведено выражение для константы таутомерного равновесия.

A quantum statistical model of intramolecular tautomeric transformation is offered, accounts for the vibration of a proton as a result of its interaction with the surrounding medium simulated by the quantized field of radiation. Effective adiabatic potentials of the proton are approximated by the parabolas of various curvatures. The estimation for the vibrational relaxation time and the formula for the constant of tautomeric equilibrium.

Ключевые слова: математическая модель, протон, таутомерное превращение, релаксация протона.

Keywords: mathematical model, proton, tautomeric transformation, proton relaxation.

Разработка теории внутримолекулярных изомерных превращений соединений с водородными связями — прототропных таутомеров — имеет большое значение для интерпретации широкого круга физических, химических и биологических явлений.

Каждая из таутомерных форм относится к невырожденному состоянию точного электронно-ядерного гамильтониана молекулы. Поэтому начало элементарному акту таутомерного превращения может положить только стартовое внешнее воздействие, например фотовозбуждение — воздействие коротких (пико- и фемтосекундных) импульсов ультрафиолетового диапазона. В этой связи можно говорить, что фотостимулирование процессов изомеризации инициирует процесс получения новых веществ с определенными свойствами. В свою очередь цепочечная изомеризация может обеспечить внутримолекулярный перенос энергии и сигналов, а также запись и преобразование информации молекулярными и супрамолекулярными системами [1; 2].

Необычайно высокий интерес к таким процессам и, соответственно, к соединениям, в которых они происходят, обусловлен выявленной возможностью использования их как физического объекта при создании квантовых компьютеров. Известно, что метод ядерного магнитного



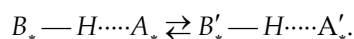
резонанса в ряде прототропных соединений уже позволил продемонстрировать экспериментальное выполнение основных квантовых алгоритмов, в частности алгоритма Дойча — Джозса, и методов коррекции ошибок с использованием при селективном воздействии до тридцати кубитов в ансамблевом квантовом компьютере [3; 4].

В рамках одномерной адиабатической модели, предложенной в работах [5; 6], элементарный акт таутомерного превращения описывался последовательностью двух процессов: мгновенным электронным возбуждением молекулы, которое интерпретировалось ее франк-кондоновским переходом из одного адиабатического электронно-колебательного состояния в другое, и последующим перераспределением протона в новом адиабатическом потенциале. Однако в этой модели не были учтены процессы релаксации, существенным образом влияющие на величину константы таутомерного равновесия: $K_T = \tau_{II \rightarrow I} / \tau_{I \rightarrow II}$, где $\tau_{II \rightarrow I}(\tau_{I \rightarrow II})$ — среднее время образования равновесной формы II (I) из формы I (II). В данной работе константа K_T вычисляется с учетом одного из процессов колебательной релаксации.

Выбор модели

В реальной молекуле процессы колебательной релаксации возникают вследствие следующих трех основных причин: 1) неадиабатичности, приводящей к электронно-колебательному взаимодействию; 2) ангармоничности колебаний ядер; 3) взаимодействия исследуемого таутомера с внешним излучением, а также с молекулами окружающей среды (раствора) при неупругом рассеянии их друг на друге. В настоящей работе ограничимся учетом только третьего механизма релаксации.

Будем моделировать элементарный акт прототропного таутомерного превращения реакцией



где точки означают внутримолекулярную водородную связь. Знак «*» указывает на то, что движение протона в истинном адиабатическом потенциале заменяется его движением в эффективном потенциале, создаваемом центрами $B(B')$ и $A(A')$, а также фрагментами молекулы, не указанными на моделях I и II. Будем считать, что разным таутомерным формам соответствуют и разные эффективные адиабатические потенциалы [5].

Рассмотрим простейшую одномерную модель для аналитического исследования колебательной релаксации протона. Пусть эффективные адиабатические потенциалы — параболы (осцилляторы) $U_I(x)$ и $U_{II}(x)$, имеющие разную кривизну и сдвинутые одна относительно другой:

$$U_I(x) = \frac{k_I}{2}(x + x_0)^2, \quad U_{II}(x) = \frac{k_{II}}{2}x^2 + \Delta U.$$

В таком приближении движение протона i -й таутомерной формы ($i = I, II$) описывается наиболее просто в представлении вторичного квантования. В этом случае гамильтониан протона H_0^i имеет вид



$$H_0^i = \hbar \omega_i a_i^+ a_i, \quad (1)$$

где a_i^+ и a_i – соответственно операторы рождения и уничтожения возбуждений i -го молекулярного осциллятора с частотой ω_i .

Окружающую среду будем моделировать квантовым полем излучения [7; 8], гамильтониан которого имеет вид

$$H_R = \sum_v \hbar \omega_v b_v^+ b_v, \quad (2)$$

где b_v^+ и b_v – операторы рождения и уничтожения n -й моды поля, а ω_v – частота этой моды. В соотношениях (1) и (2) несущественными постоянными слагаемыми типа $\hbar \omega_i / 2$ и $\hbar \omega_v / 2$ пренебрегаем.

Оператор взаимодействия H_{int}^i протона, соответствующего i -й таутомерной форме с полем излучения в однофотонном приближении, запишем в следующем виде [8]:

$$H_{\text{int}}^i = \sum_{\mu} \hbar (g_{\mu i} a_i^+ b_{\mu} + g_{\mu i}^+ a_i b_{\mu}^+), \quad (3)$$

где $g_{\mu i}$ – константа взаимодействия μ -й моды поля с протоном i -й таутомерной формы.

Пусть в результате внешнего воздействия в момент времени $t = 0$ произошло мгновенное изменение адиабатического потенциала протона от вида $U_I(x)$ к виду $U_{II}(x)$. Тогда гамильтониан системы «осциллятор – поле» для любого момента t можно записать в следующем виде:

$$H(t) = H^I(x) \cdot \theta(-t) + H^{II}(x) \cdot \theta(t); \quad (4)$$

$$H^i = H_0^i + H_R + H_{\text{int}}^i; \quad (5)$$

$\theta(t)$ – функция скачка: $\theta(t) = \begin{cases} 0, & t \in (-\infty, 0], \\ 1, & t \in (0, \infty). \end{cases}$

Пусть при $t < 0$ состояние протона таутомерной формы (I) описывалось матрицей плотности $\rho(0) = \rho_0$, соответствующей состоянию термодинамического равновесия осциллятора I и поля окружения. Исследуем процесс колебательной релаксации протона в эффективном адиабатическом потенциале $U_{II}(x)$, рассмотрев выражение для квантово-статистического среднего значения энергии протона в потенциале:

$$\langle E(t) \rangle = \hbar \cdot \omega_{II} \langle a_{II}^+(t) \cdot a_{II}(t) \rangle = \hbar \cdot \omega_{II} \cdot Sp \{ \rho_0 \cdot a_{II}^+(t) \cdot a_{II}(t) \}. \quad (6)$$

Здесь и далее $a_{II}^+(t)$ и $a_{II}(t)$ – эрмитово-сопряженные бозе-операторы рождения и уничтожения, записанные в представлении Гейзенберга.

Уравнения движения

Гейзенберговские уравнения движения для $a_{II}(t)$ и $b_v(t)$:

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{da_{II}(t)}{dt} = [a_{II}(t), H]; \quad (7)$$

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{db_v(t)}{dt} = [b_v(t), H]. \quad (8)$$



Учтем коммутационные соотношения для бозевских операторов

$$[a_{\Pi}, a_{\Pi}^{\dagger}] = [b_{\nu}, b_{\nu}^{\dagger}] = 1; \quad [a_{\Pi}, b_{\nu}] = [a_{\Pi}^{\dagger}, b_{\nu}^{\dagger}] = [a_{\Pi}, b_{\nu}^{\dagger}] = 0$$

и явный вид гамильтониана (4–5), тогда из уравнений (7 и 8) для моментов времени $t \geq 0$ получим систему для ν уравнений вида

$$\begin{cases} \frac{da_{\Pi}(t)}{dt} = -i\omega_{\Pi} a_{\Pi}(t) - i \sum_{\mu=1}^{\infty} g_{\mu\Pi} \cdot b_{\mu}(t) \\ \frac{d}{dt} b_{\nu}(t) = -i\omega_{\nu} b_{\nu}(t) - i g_{\nu\Pi}^* a_{\Pi}(t) \end{cases} \quad (9)$$

Начальные условия выбираем в виде

$$a_{\Pi}(0) = a_{\Pi}; \quad b_{\nu}(0) = b_{\nu}, \quad (10)$$

где a_{Π} и b_{ν} – операторы, записанные в представление Шредингера. Используя приближенный метод Вигнера – Вайскопфа [9], решение системы (9) с начальными условиями (10) получим в виде

$$a_{\Pi}(t) = u(t) \cdot a_{\Pi} + \sum_{\mu} c_{\mu}(t) \cdot b_{\mu}, \quad (11)$$

$$u(t) = \exp\left(-\frac{\gamma}{2}t - i\omega_{\Pi}' \cdot t\right), \quad (12)$$

$$c_{\mu}(t) = \frac{g_{\mu\Pi} \cdot \exp(-i\omega_{\mu})}{\omega_{\mu} - \omega_{\Pi}' + i\gamma/2} \left\{ 1 - \exp\left[i(\omega_{\mu} - \omega_{\Pi}')t - \frac{\gamma}{2}t\right] \right\}. \quad (13)$$

Здесь и далее γ – параметр энергетических потерь осциллятора; $\Delta\omega = \omega_{\Pi} - \omega_{\Pi}'$ – сдвиг его уровней, вызванный взаимодействием осциллятора с полем излучения. Обе величины зависят от констант взаимодействия $g_{\mu\Pi}$ и от спектральной плотности колебательных мод поля.

Используя соотношение (11) и его следствие $a_{\Pi}^{\dagger}(t) = u^*(t) a_{\Pi}^{\dagger} + \sum_{\mu} c_{\mu}^*(t) b_{\mu}^{\dagger}$, а также приближение случайных фаз [10], из которого $b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} = \delta_{\nu\nu'}$, $b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu}$, получим следующее выражение для произведения $a_{\Pi}^{\dagger}(t) \cdot a_{\Pi}(t)$:

$$\begin{aligned} a_{\Pi}^{\dagger}(t) a_{\Pi}(t) = & |u(t)|^2 a_{\Pi}^{\dagger} a_{\Pi} + u^*(t) \sum_{\mu} c_{\mu}(t) a_{\Pi}^{\dagger} b_{\mu} + \\ & + u(t) \sum_{\nu} c_{\nu}^*(t) a_{\Pi} b_{\nu}^{\dagger} + \sum_{\nu} |c_{\nu}(t)|^2 \cdot b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} \end{aligned} \quad (14)$$

Операторы a_{Π} и a_I не являются независимыми. Их вводят в зависимости от вида потенциальных кривых $U_I(x)$ и $U_{\Pi}(x)$. В нашем случае имеем

$$\begin{aligned} a_{\Pi} &= N_{\Pi} \cdot (\omega_{\Pi} x + i \cdot p / m), \quad a_{\Pi}^{\dagger} = N_{\Pi} \cdot (\omega_{\Pi} x - i \cdot p / m), \\ a_I &= N_I \cdot [\omega_I (x + x_0) + i \cdot p / m], \quad a_I^{\dagger} = N_I \cdot [\omega_I (x + x_0) - i \cdot p / m]. \end{aligned}$$

Здесь $N_i = m^{1/2} (2\hbar\omega_i)^{-1/2}$ ($i=I, \Pi$), p – оператор импульса протона; m – его эффективная масса. Исключая p и x , находим

$$a_{\Pi}^{\dagger} = \Omega_p \cdot a_I^{\dagger} + \Omega_m \cdot a_I - A_{\Pi} x_0, \quad (15)$$

$$a_{\Pi} = \Omega_m \cdot a_I^{\dagger} + \Omega_p a_I - A_{\Pi} x_0, \quad (16)$$



$$A_{\text{II}} = (\omega_{\text{II}} m)^{1/2} \cdot (2\hbar)^{-1/2}, \Omega_p = [(\omega_{\text{II}} / \omega_{\text{I}})^{1/2} + (\omega_{\text{I}} / \omega_{\text{II}})^{1/2}] / 2,$$

$$\Omega_m = [(\omega_{\text{II}} / \omega_{\text{I}})^{1/2} - (\omega_{\text{I}} / \omega_{\text{II}})^{1/2}] / 2.$$

Подставляя (15 и 16) в выражение (14), выразим $a_{\text{II}}^+(t) a_{\text{II}}(t)$ через a_1^+ и a_1 :

$$a_{\text{II}}^+(t) a_{\text{II}}(t) = X_1(t) (a_1^+)^2 + X_2(t) a_1^+ a_1 + X_3(t) a_1^2 + Y_1(t) a_1^+ + Y_2(t) a_1 +$$

$$+ \sum_{\nu} V_{\nu}^{(1)}(t) b_{\nu} a_1^+ + \sum_{\nu} V_{\nu}^{(2)}(t) b_{\nu} a_1^+ + \sum_{\nu} V_{\nu}^{(3)}(t) b_{\nu} a_1 + \sum_{\nu} V_{\nu}^{(4)}(t) \cdot b_{\nu}^+ \cdot a_1 +$$

$$+ \sum_{\nu} W_{\nu}^{(1)}(t) b_{\nu}^+ + \sum_{\nu} W_{\nu}^{(2)}(t) \cdot b_{\nu} + \sum_{\nu} |c_{\nu}(t)|^2 \cdot b_{\nu}^+ \cdot b_{\nu} + Z(t).$$

Из коэффициентов правой части (17) нам понадобятся лишь коэффициенты $X_2(t)$ и $Z(t)$: $X_2(t) \equiv X(t) = \Omega_p \cdot |u(t)|^2$, $Z(t) = \Omega_p^2 \cdot |u(t)|^2 + A_{\text{II}}^2 \cdot x_0^2$.

Релаксация энергии осциллятора

Для вычисления $E(t)$ по формуле (6) учтем, что в состоянии термодинамического равновесия осциллятора I и поля излучения, в котором он находился к моменту $t = 0$, матрица плотности $\rho(0)$ имеет вид [7]

$$\rho(0) = \frac{\exp(-\beta \hbar \omega_{\text{I}} a_1^+ a_1 - \beta \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} b_{\nu}^+ b_{\nu})}{\text{Sp} \left\{ \exp(-\beta \hbar \omega_{\text{I}} a_1^+ a_1 - \beta \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} b_{\nu}^+ b_{\nu}) \right\}}, \quad (18)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$. В базисе, где векторы $|n\rangle$ и $|\{n_{\nu}\}\rangle$ являются собственными векторами операторов чисел возбуждения, соответственно для осциллятора I и мод поля излучения оператор (19) преобразуется к виду

$$\rho(0) = (1 - \exp(-\lambda)) \prod_{\nu} (1 - \exp(-\lambda_{\nu})) \times$$

$$\times \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\lambda n) \exp(-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} n) \cdot |n; \{n_{\nu}\}\rangle \langle n; \{n_{\nu}\}|,$$

где $\lambda = \beta \hbar \omega_{\text{I}} / kT$, $\lambda_{\nu} = \beta \hbar \omega_{\nu} / kT$. Используя явный вид (17) оператора $a_{\text{II}}^+(t) a_{\text{II}}(t)$ и основываясь на теореме Вика [11], из соотношения (6)

$$\langle a_{\text{II}}^+(t) a_{\text{II}}(t) \rangle = X(t) + Z(t) - |u(t)|^2 + 1 - [1 - \exp(-\lambda)] \times \exp[\exp(-\lambda)] X(t) +$$

$$+ \left\{ \prod_{\nu} [1 - \exp(-\lambda_{\nu})] \right\} \sum_{\nu} \exp[\exp(-\lambda_{\nu})] |c_{\nu}|^2 \quad (19)$$

Будем моделировать среду, окружающую молекулу таутомера, полем термостата со спектральной плотностью мод $p(\omega)$ вида [12]

$$p(\omega) = 2\omega^2 / (\pi^2 c^3). \quad (20)$$

Тогда произведение $\prod_{\nu} [1 - \exp(-\hbar\omega_{\nu} / kT)]$ переходит в выражение

$$\exp \int_0^{\infty} \ln [1 - \exp(-\hbar\omega / kT)] \cdot p(\omega) d\omega = \exp(-\alpha T^3), \quad (21)$$

где $\alpha = \pi^2 k^3 / (15 c^3 \hbar^3)$. При вычислении $\sum_{\nu} \exp[\exp(-\lambda_{\nu})] \cdot |c_{\nu}|^2$ учтем, что последовательность $\left\{ \exp[\exp(-\hbar\omega_{\nu} / kT)] \right\}$ изменяется в пределах



от $e \cong 2,7$ при $\omega_v = 0$ до 1 при $\omega_v = \infty$, к тому же с удалением ω_v от нуля убывает достаточно быстро. С другой стороны, из выражения (13) следует, что $|c_v(t)|^2$ максильно при $\omega_v = \omega_{\Pi}$. Поэтому, в интервале частот, в котором $|c_v|^2$ дает наибольший вклад в значение суммы, можно пренебречь изменением $\exp[\exp(-\lambda_v)]$:

$$\sum_v \exp[\exp(-\lambda_v)] \cdot |c_v(t)|^2 \approx \sum_v |c_v(t)|.$$

Из выражений (12 и 13) видно, что $\sum_v |c_v(t)|^2 = 1 - |u(t)|^2$.

Учитывая выражения (19) и (20), из (21) окончательно получаем:

$$\langle a_{\Pi}^+(t) \cdot a_{\Pi}(t) \rangle = F(\omega_1, \omega_{\Pi}; T) \cdot \exp(-\gamma t) + \frac{\omega_{\Pi} m}{2\hbar} x_0^2 + \exp(-\alpha T^3) + 1, \quad (22)$$

$$F(\omega_1, \omega_{\Pi}; T) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{3}{2} \xi + [1 - S] \cdot \exp(S) \cdot \xi - \exp(-\alpha \cdot T^3) - 1 \right\},$$

$$S = \exp(-\hbar \omega_{\Pi} / kT), \quad \xi = (\omega_{\Pi} / \omega_1 + \omega_1 / \omega_{\Pi}).$$

Из выражения (22) имеем время релаксации колебательной энергии протона в модели внутримолекулярного таутомерного превращения

$$\tau = 1 / \gamma \quad (23)$$

Параметр потерь γ определяется в методе Вигнера – Вайскопфа [9] как

$$\gamma = 2\pi |g_{v0\Pi}|^2 p(\omega_{v0}), \quad (24)$$

а константа взаимодействия $g_{v0\Pi}$ и спектральная плотность мод поля термостата $p(\omega_{v0})$ берутся для моды с частотой $\omega_{v0} = \omega_{\Pi}$.

Вычисляя $g_{v\Pi}$, учтем, что матричные элементы H_{int}^{Π} имеют вид

$$\langle n; n_1, \dots, n_v, \dots | H_{\text{int}}^{\Pi} | n-1; n_1, \dots, n_v+1, \dots \rangle = \hbar g_{v\Pi} \sqrt{n(n_v+1)}. \quad (25)$$

С другой стороны, матричный элемент (25) оператора взаимодействия, записанный в дипольном приближении [10] равен

$$\begin{aligned} & \langle n; n_1, \dots, n_v, \dots | H_{\text{int}}^{\Pi} | n-1; n_1, \dots, n_v+1, \dots \rangle = \\ & = -\frac{i}{\hbar} e \cdot (E_n - E_{n-1}) \sqrt{\hbar / (2\omega_v \varepsilon_0)} \cdot (n_v+1) \cdot \exp(ik_v x) \cdot e_{v\sigma} \cdot x_{n,n-1} \end{aligned} \quad (26)$$

где индекс σ нумерует поляризационные состояния фотона поля; $e_{v\sigma}$ – вектор поляризации v -го фотона; k_v – его волновой вектор; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; $x_{n,n-1}$ – дипольный момент перехода между состояниями $|n\rangle$ и $|n-1\rangle$. Сравним выражения (25 и 26), найдем

$$|g_{v\Pi}|^2 = \frac{e^2 \omega_{\Pi}^2}{2\omega_v \varepsilon_0 \hbar n} (e_{v\sigma} \cdot x_{n,n-1})^2. \quad (27)$$



Поскольку фотоны поля могут иметь произвольную поляризацию, то выражение (38) следует усреднить по поляризациям фотонов:

$$\overline{(e_{\nu\sigma} \cdot x_{mn})^2} = \frac{1}{3}(x_{mn})^2, \quad \overline{|g_{\nu\Pi}|^2} = \frac{e^2 \omega_{\Pi}^2}{12 \omega_{\nu} \hbar \varepsilon_0 n} (x_{n,n-1})^2.$$

Оценим среднее время элементарного акта таутомерного превращения для модели, в которой частота валентных колебаний группы $A_*—H$ имеет величину $\nu = 1500 \text{ см}^{-1}$. Вероятность перехода из состояния $|n-1\rangle$ в состояние $|n\rangle$ пропорциональна заселенности состояния $|n-1\rangle$. При выбранной частоте колебаний уже заселенность состояния $|2\rangle$ пренебрежимо мала (при температуре $T = 300 \text{ K}^\circ$ она в $\approx 10^3$ раз меньше заселенности состояния $|1\rangle$). Поэтому при вычислении времени τ будем учитывать только два нижних состояния осциллятора. Для матричного элемента дипольного момента перехода x_{01} и константы взаимодействия $g_{\nu\Pi}$ имеем

$$x_{01} = \hbar^{1/2} (2m\omega_1)^{-1/2}; \quad |g_{\nu\Pi}|^2 = e^2 \omega_{\Pi} (12 \omega_{\nu} \varepsilon_0 m)^{-1}.$$

Используя выражения (23) и (24), получим

$$\tau = \gamma^{-1} = 6 \pi^2 \varepsilon_0 m c^3 e^{-2} \omega_{\Pi}^{-2}. \quad (28)$$

Подстановка численных значений в выражение (28) дает $\tau \approx 10^{-1} \text{ с}$. Если рассмотренный здесь механизм является доминирующим, то кинетика таутомерных переходов вполне может быть исследована с использованием современных скоростных спектрофотометров.

До сих пор мы вычисляли время образования равновесной таутомерной формы II из формы I, то есть время τ_{I-II} . Обратный процесс $II \rightarrow I$ описывается симметричным образом относительно индексов таутомеров. Аналогичные рассуждения дадут для времени τ_{II-I}

$$\tau_{II-I} = 6 \pi^2 \varepsilon_0 m c^3 e^{-2} \omega_1^{-2}. \quad (29)$$

Выражение для константы таутомерного равновесия, основанное на введенных модельных представлениях, можно получить, подставляя в $K_T = \tau_{II \rightarrow I} / \tau_{I \rightarrow II}$ полученные в (28) и (29) выражение для средних времен образования равновесных форм II (I) из I (II):

$$K_T = (\omega_{II} / \omega_I)^2.$$

Итак, в нашей модели внутримолекулярного таутомерного превращения в рамках простой одноквантовой релаксации протона в резервуаре гармонических осцилляторов с непрерывным распределением частот константа таутомерного равновесия зависит только от отношения частот валентных колебаний протона на $A_*—H \cdots B_*$ и $A_* \cdots H—B_*$.

Понятно, что полученные в работе результаты в виде закона экспоненциальной релаксации средней энергии и выражения времени релаксации через основную формулу теории возмущения носят в основ-



ном оценочный характер, поскольку базируются на достаточно простой математической модели, описывающей процессы релаксации.

Для того чтобы иметь более точные результаты исследований, следует учесть целый ряд требований: неадиабатичность электронно-колебательного потенциала, его ангармонический характер и т.д. Кроме того, реальный характер сил взаимодействия протона с окружением порою таков, что не позволяет ограничиваться разложением по малому параметру, т.е. использовать методы теории возмущения. Особенно остро эта проблема проявляется при вычислении вейлевского символа матрицы плотности (статистического оператора $\rho(t)$). В этом случае необходимо будет прибегать к нетрадиционным численным методам.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 08-01-00-431.

Список литературы

1. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Завалий М. В. и др. Компьютерное моделирование изомеризации сложных молекул с использованием суперкомпьютера типа МВС-1000 // Журнал структурной химии. 2005. Т. 46, №2. С. 303–310.
2. Компьютеры и суперкомпьютеры в биологии. М., Ижевск, 2002.
3. Валиев К. А., Кокин А. А. Квантовые компьютеры: надежды и реальность. М., Ижевск, 2001.
4. Ежов А. А. Некоторые проблемы квантовой нейротехнологии // Лекции по нейроинформатике. V Всерос. науч.-техн. конф. М., 2003. С. 29–79.
5. Квитко Г. В., Кузин Э. Л., Новиков В. И. Квантовая статистическая модель внутримолекулярного таутомерного превращения // Теоретическая и экспериментальная химия. 1975. Т. 11, №6. С. 754–761.
6. Квитко Г. В., Кузин Э. Л. Квантовая статистическая модель внутримолекулярного таутомерного превращения и проблема точечных мутаций // Тезисы докладов I Всесоюз. конф. «Математическая теория биологических процессов». Калининград, 1975. С. 207–208.
7. Nitzan A., Jortner J. Intramolecular Nonradiative Transition in the “Non-Condon” Scheme // The Journal of Chemical Physics. 1972. Vol. 56, № 7. P. 3360–3373.
8. Nitzan A., Jortner J. Vibrational relaxation of a molecule in a dense medium // Molecular Physics. 1973. Vol. 25, № 3. P. 713–734.
9. Weisskopf V.F., Vigner E.P. // Z. Physics. 1930. Vol. 63. P. 54–73; Vol. 65. P. 18–29.
10. Люиссел У. Излучения и шумы в квантовой электронике. М., 1972.
11. Боголюбов Н. Н., Ширков Д. В. Введение в теорию квантованных полей. М., 1973.
12. Пантел Р., Путхов Г. Основы квантовой электроники. М., 1972.

Об авторах

Г. В. Квитко — канд. физ.-мат. наук, доц., РГУ им. И. Канта.
Э. Л. Кузин — канд. хим. наук, доц., РГУ им. И. Канта.
Д. В. Шотъ — асп., РГУ им. И. Канта, e-mail: d.schott@triumph-adler.ru.

Authors

Dr G. V. Kvitko — assistant professor, IKSUR.
Dr E. L. Kuzin — assistant professor, IKSUR.
D. V. Schott — PhD student, IKSUR, e-mail: d.schott@triumph-adler.ru.

