



НАНОСТРУКТУРЫ

математическая физика и моделирование



Nanostructures. Mathematical physics & modelling

НАНОСТРУКТУРЫ

математическая физика и моделирование

Nanostructures.
Mathematical Physics & Modelling

2014, volume 10(1)

Наноструктуры. Математическая физика и моделирование

Объединенная редколлегия:

Д.В. Быков, И.В. Волович, В.Л. Голо, В.В. Гусаров, П.Н. Дьячков, М.В. Карасев (зам. главного редактора), Ю.А. Косевич, Ю.Е. Лозовик, М.А. Мазо, В.П. Маслов (главный редактор), А.В. Махиборода (ответств. секретарь), А.Ю. Морозов, С.А. Никитов, Ю.И. Сезонов, А.К. Скуратов, И.С. Смирнов, Р.А. Сурис, В.А. Тулин, В.Е. Фортов, А.Р. Хохлов, А.В. Чаплик, Л.А. Чернозатонский, К.В. Шайтан; иностранные члены: А.С. Бакай, А. Шимизу; информационное обеспечение nanoиндустрии: В.Н. Азаров, А.Д. Иванников, Ю.Л. Ижванов, В.П. Кулагин, А.Н. Тихонов

Электронная версия журнала размещается на сайте
<http://nano-journal.ru>

Адрес редакции:

Москва 109028, Б. Трехсвятительский пер., 3/12,
НИУ ВШЭ, Московский институт электроники и математики,
nano@miem.edu.ru

Москва

© 2014, Европейский центр по качеству

Содержание

| | |
|--|-----|
| В.Н. Блинов Дальнодействующие взаимодействия в компьютерном моделировании систем в конденсированном состоянии | 5 |
| В.Л. Голо, Е.И. Кац, Д.О. Сеницын Одномерные текстуры биаксиальных жидких кристаллов | 29 |
| А.О. Иванов, А.С. Мищенко, А.А. Тужилин Геометрия ломаных и полипептидов | 39 |
| А.О. Иванов, А.С. Мищенко, А.А. Тужилин Геометрия аминокислот и полипептидов | 49 |
| А.В. Перескоков Квазиклассическая асимптотика спектра вблизи верхних границ спектральных кластеров для оператора типа Хартри | 76 |
| Информация и правила для авторов | 113 |

Contents

| | |
|--|-----|
| V.N. Blinov Long-range interactions treatment in computer simulations in condensed matter physics | 5 |
| V.L. Golo, E.I. Kats, D.O. Sinitsyn One dimensional textures of biaxial liquid crystals | 29 |
| A.O. Ivanov, A.S. Mishchenko, A.A. Tuzhilin Geometry of polygonal lines and polypeptides | 39 |
| A.O. Ivanov, A.S. Mishchenko, A.A. Tuzhilin Geometry of amino acids and polypeptides | 49 |
| A.V. Pereskokov Semiclassical asymptotics of the Hartree-type operator spectrum near the upper boundaries of spectral clusters | 76 |
| The information and rules for authors | 113 |

ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЬЮТЕРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ СИСТЕМ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

В.Н. Блинов

Московский институт электроники и математики при НИУ ВШЭ, Москва

blinov.veniamin@gmail.com

Поступила 16.04.2014

Учёт дальнодействующих взаимодействий является непростой особенностью компьютерного моделирования систем физики конденсированных сред. В то время как в моделировании кристаллов метод суммирования Эвальда позволяет учесть их естественную трансляционную симметрию, в случае жидких систем подобные схемы носят, скорее эмпирический характер, и основаны на определённых приближениях и результатах моделирования. В данном обзоре рассмотрены основные методы, применяемые при моделировании различных конденсированных систем, в частности, в молекулярно-динамических расчётах и Монте-Карло.

УДК 538.9, 519.245

Введение

Современное физическое исследование плотно опирается на компьютерное моделирование. Изначально численные методы применялись в основном для решения дифференциальных уравнений, уравнений в частных производных и их систем. Отличительной чертой подобных методов является наличие математической базы, позволяющей оценить ошибку, возникающую в виду приближённого характера применяемых разностных схем. Есть, однако, и другой класс задач, для которого теория позволяет получить оценки лишь для узкого класса систем. Классическим примером такой задачи

является поиск глобального минимума функции: в простых случаях ответ может быть найден, однако пока нет эффективного метода (то есть, не полного перебора), который позволил бы получить ответ в общем случае. Тот факт, что теоретически подобные алгоритмы могут приводить к неверным результатам, в случае моделирования физических систем и такие результаты могут иметь определённую ценность.

Развитие вычислительных средств значительным образом повлияло на класс решаемых задач. В частности, распространение получило решение задач N тел, рассматривающих большое число (более 10) материальных точек, взаимодействующих с некоторыми силами. Сегодня число частиц, которое можно учесть в разумном счёте достигает нескольких миллионов и более. Это позволяет моделировать гидродинамические задачи, разрушение и деформацию различных материалов на молекулярном уровне, небесную механику и динамику молекул и молекулярных комплексов. В случае сложных потенциалов взаимодействия это число значительно меньше и составляет порядка 10^4 - 10^5 , в зависимости от мощности вычислительных средств.

Граничные условия

Моделирование систем многих тел имеет характерную проблему. В любом моделировании ячейка, в которой содержатся все объекты, конечна. Ввиду очевидных соображений о симметрии можно предположить, что частицы у границы ячейки будут вести себя иначе, чем в середине ячейки. В случае, если частицы взаимодействуют слабо и имеют малую концентрацию эта проблема стоит не столь остро (под этот тип попадают задачи небесной механики и моделирование разреженных газов). Однако если мы хотим моделировать, например, воду, указанное обстоятельство будет видно более отчетливо.

Представим, что мы имеем систему из 10^6 молекул воды. Плотность в этом случае достаточно большая, поэтому можно представить, что молекулы образуют один или несколько плотных кластеров. Если нас интересуют капли воды (для исследования, например, поверхностных явлений), то полученная таким образом система нас устроит. Однако более часто исследователей интересует поведение воды в объёме (*bulk*). В этом случае нас будут интересовать лишь те молекулы, которые находятся в ядре каждой из таких капель. Оценим эффективность подобных вычислений. Пусть капля будет только одна и имеет форму шара радиусом ~ 62 частицы. Пусть поверхностный слой воды, структура молекул в котором отлична от объёмной, составляет 10 молекул, тогда радиус шара интересующей нас «объёмной» воды составляет около 52 частиц. Такой шар содержит 589 000 частиц, то есть, 41% всех вычислений производится «впустую». Это число ещё больше, если форма капли не сферическая или граничный слой толще. Подобное расточительство несколько беспокоит исследователей и вызывает желание использовать иные методы, которые позволили бы снизить затраты вычислительного времени.

Это желание удовлетворяется путём отождествления ячейки моделирования с некоторым пространством без границы. Роль такого пространства обычно играет тор или проективное пространство соответствующей размерности. В этом случае пространство моделирования не имеет границы, и любые области ячейки моделирования оказываются равнозначными.

Этот путь, однако, сопряжён с рядом трудностей, из которых сейчас мы выделим две. Для определённости рассмотрим случай, когда компактификация производится путём отождествления ячейки моделирования с трёхмерным тором. С топологической точки зрения такое представление равносильно рассмотрению бесконечного трёхмерного кристалла, элементарной ячейкой которого и является моделируемая ячейка. Такое представление делает более наглядными две проблемы.

Необходимость учёта образов во взаимодействиях возникает в виду периодичности и особенно критична в случае наличия дальнодействующих взаимодействий. Так, в случае если в элементарной ячейке имеется заряд, то полная энергия системы будет содержать член взаимодействия этого заряда с бесконечным числом своих образов. Если заряд один, то из симметричных соображений кажется вполне разумным предположение, что этот вклад не будет зависеть от положения этого заряда. Если же заряда два, то полную энергию можно разложить на четыре члена:

- 1) взаимодействие первого и всех образов второго,
- 2) взаимодействие второго со всеми образами первого,
- 3) взаимодействие первого со своими образами,
- 4) взаимодействие второго со своими образами.

Ввиду предыдущего соображения вклады 3 и 4 не представляют интереса, поскольку не зависят от положения зарядов в ячейке.

Рассмотрим любой из двух первых членов в выражении энергии. Он имеет вид ряда (1), который мы рассмотрим ниже. Этот ряд абсолютно расходится, откуда, как подсказывает нам математический анализ, либо его сумма равна бесконечности с каким-то знаком, либо его сумма может принимать любое значение в зависимости от порядка суммирования его членов. Часто удаётся сформулировать задачу так, чтобы имел место последний случай, однако вопрос о том, как же «правильно» складывать этот ряд представляется непростым. Доказательством существования такой суммы считается тот факт, что достаточно большие кристаллы получают в экспериментах, и они имеют какую-то энергию. С другой стороны, такие системы всё-таки не бесконечны, а потому, говоря формально, подобное доказательство не совсем по делу. В конечном счете, всё сводится к рассмотрению определённого метода, в котором посредством явного суммирования таких рядов или обхода этого суммирования получается выражение для энергии.

Второй проблемой, с которой неизбежно сталкивается исследователь, является *необходимость считаться с периодичностью при интерпретации результатов*. Другими словами, всякий результат, полученный в рамках указанного приближения, следует рассматривать с точки зрения сделанных упрощений. Периодичность граничных условий может создавать искусственные выделенные направления, а также образования, которые пропадают при рассмотрении элементарных ячеек большего объёма. По этой причине периодические граничные условия имеют существенные ограничения в применении. Особенно это касается систем с дальнодействующими силами, где положение даже достаточно удалённых частиц в совокупности с «удачно» сложившимися обстоятельствами может, гипотетически, повлиять на рассматриваемую частицу. В этом отношении, для такого типа взаимодействий нет явно выраженного характерного размера ячейки, который бы заведомо обеспечил отсутствие подобных «артефактов» вычислений.

Методы, основанные на суммировании рядов (явные методы)

В данном разделе обсуждаются методы, связанные с явным вычислением сумм рядов, получаемых для выражения электростатической энергии. Другими словами, записывается ряд, содержащий взаимодействие каждого заряда с каждым зарядом и образом зарядов, после чего этот ряд суммируется. Такая ситуация проиллюстрирована на рисунке 1.

Классическим (и наиболее часто применяемым) методом явного суммирования электростатических потенциалов является суммирование Эвальда [2]. В данном разделе мы повторяем вывод, приведённый в [3], с целью его анализа. Понимание основных идей этого вывода позволяет понять преимущества и недостатки обсуждаемого метода.

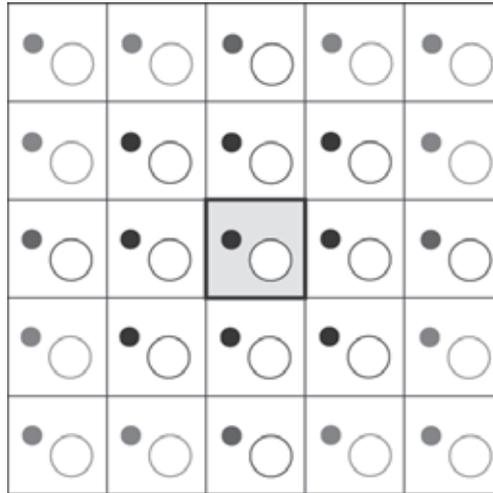


Рис. 1. В явных методах каждый заряд взаимодействует со всеми образами, дублирующими положение частиц в ячейке моделирования

Следует отметить, что изначально суммирование Эвальда было придумано для кристаллических структур. Для последних этот метод до сих пор остаётся актуальным, [1].

Шаг 1: формулировка задачи

Сумма Эвальда является одним из методов преодоления неприятностей с условно сходящимися рядами, возникающими в задачах многих тел с электростатическими взаимодействиями. Для понимания сути происходящего приведём один из выводов данного метода. В общем случае (пока опустим дипольные моменты и моменты более высоких порядков) такой ряд получается следующим образом. В рамках одной ячейки энергия имеет вид

$$E = C \sum_{i \neq j} \frac{q_i \cdot q_j}{|\mathbf{r}_{ij}|}, \quad (1)$$

где суммирование ведётся по всем зарядам ячейки, q_i – величина заряда, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ – вектор между центрами зарядов, а C – константа, зависящая от используемой системы физических единиц. Теперь, учитывая явно все периодические образы, эта сумма преобразуется к виду

$$E = C \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i \neq j} \frac{q_i \cdot q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|},$$

где L – период решётки, которую мы для удобства будем считать кубической, а \mathbf{n} – вектор из Z^3 , осуществляющий перебор всех ячеек в пространстве. Более точно эту сумму следует писать как

$$E = C \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i \cdot q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|},$$

где штрих означает условие $i \neq j$ при $\mathbf{n} = \mathbf{0}$. Такой вид суммы достаточно нагляден, и с ним уже можно работать. Этот ряд абсолютно расходится, а потому его сумма зависит от порядка слагаемых (если есть заряды обоих знаков) или бесконечна (если все заряды одного знака). Метод Эвальда позволяет переписать этот ряд в виде суммы абсолютно сходящихся, причём сходящихся заметно быстрее данного ряда. Такая формулировка может вызвать некоторое недоверие с математической точки зрения, поэтому следует проявить некоторое внимание к приведённому далее выводу.

Для удобства будем далее считать систему единиц СИ, чем объясняются появляющиеся далее коэффициенты при кулоновских взаимодействиях. Рассмотрим потенциал,

создаваемый бесконечной решёткой зарядов в некоторой точке \mathbf{r} . Используя соображения, аналогичные приведённым выше, он запишется как

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{nL}|}.$$

Аналогичным образом можно записать потенциал в точке \mathbf{r} , создаваемый всей решёткой без одного лишь заряда j (но с учётом его образов)

$$\phi_{-j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \prime \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{nL}|},$$

где штрих у суммы, как и ранее, обозначает, что $i \neq j$ при $\mathbf{n} = \mathbf{0}$. Энергия системы может быть теперь переписана в виде

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N q_j \phi_{-j}(\mathbf{r}_j). \quad (2)$$

Указанные выше формулы можно переписать через функцию плотности заряда

$$\rho_i(\mathbf{r}) = q_i \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

В этом случае полная энергия будет иметь вид

$$E = \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \prime \int \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}) \cdot \rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{nL}|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'.$$

Шаг 2: основная идея

Главная идея метода Эвальда состоит в следующем разбиении зарядов на части:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i^S(\mathbf{r}) + \rho_i^L(\mathbf{r})$$

$$\rho_i^S(\mathbf{r}) = q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - q_i G_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

$$\rho_i^L(\mathbf{r}) = q_i G_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

где введено гауссово распределение заряда

$$G_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\mathbf{r}|^2}{2\sigma^2}\right].$$

Дисперсия σ в этом выражении будет играть роль некоторого параметра, смысл которого станет ясным впоследствии. Гауссово распределение соответствует плотности заряда, получаемой при флуктуациях зарядов в окрестности устойчивых состояний ионов [1]. По этой причине данное разложение имеет естественный характер.

Выражение для энергии (2) в этом случае можно переписать в виде

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{-i}^S(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{-i}^L(\mathbf{r}_i),$$

или, выделив отдельно взаимодействие зарядов с собственными образами,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{-i}^S(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi^L(\mathbf{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_i^L(\mathbf{r}_i) = E^S + E^L - E^{self}$$

Шаг 3: выделение части, считаемой в реальном пространстве

В случае, когда заряд имеет гауссову форму, решение уравнения Пуассона может быть найдено аналитически следующим образом. Уравнение в этом случае имеет вид

$$\Delta \phi_\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{G_\sigma(\mathbf{r})}{\epsilon}.$$

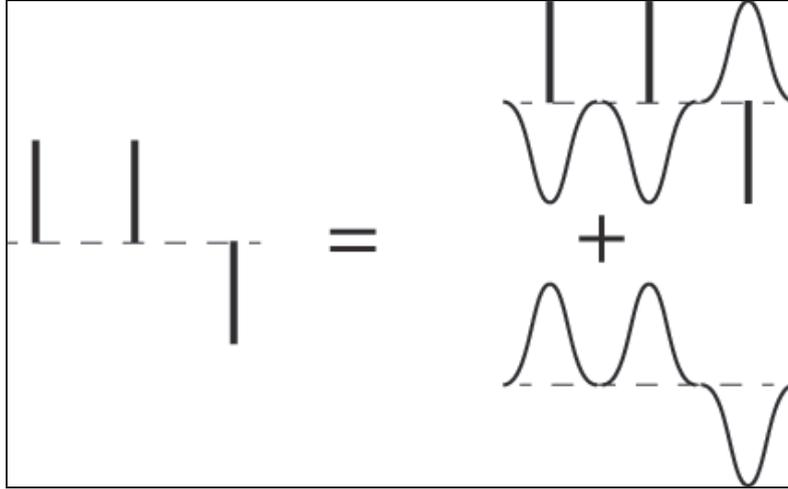


Рис. 2. Выделение гауссовых зарядов позволяет разложить плотность заряда на дальнодействующую и короткодействующие части

Из соображений симметрии, потенциал зависит от величины вектора $|\mathbf{r}|=r$. В сферических координатах это уравнение переписывается

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r\phi_\sigma(r)] &= -\frac{G_\sigma(r)}{\varepsilon} \\ \frac{\partial}{\partial r} [r\phi_\sigma(r)] &= \int_r^\infty \frac{rG_\sigma(r)}{\varepsilon} dr = \frac{\sigma^2}{\varepsilon} G_\sigma(r)r\phi_\sigma(r) \\ r\phi_\sigma(r) &= \frac{\sigma^2}{\varepsilon} \int_0^r G_\sigma(r) dr = \frac{\sigma^2}{\varepsilon} \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma}\right) \\ \phi_\sigma(r) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma}\right) \end{aligned}$$

В этих выражениях принято стандартное обозначение функции ошибок $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$. Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \phi_i^S(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{q_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \operatorname{erfc}\left[\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}{\sqrt{2}\sigma}\right] \\ \phi_i^L(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{q_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \operatorname{erf}\left[\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}{\sqrt{2}\sigma}\right] \end{aligned}$$

где, по определению, $\operatorname{erfc}(x)=1-\operatorname{erf}(x)$. Из поведения функции ошибок ясно, что первый (S -компонента) потенциала получается удалением дальнодействующей кулоновской компоненты из решения уравнения Пуассона и является, по сути, короткодействующим потенциалом. Напротив, вторая компонента представляет собой дальнодействующую часть.

Теперь мы можем переписать приведённые выше выражения в виде

$$\phi_{-i}^S(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|}{\sqrt{2}\sigma}\right)$$

и

$$E^S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{-i}^S(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|} \operatorname{erfc}\left[\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|}{\sqrt{2}\sigma}\right].$$

Это выражение аналогично исходному, но в нём дальнедействующий кулоновский потенциал обрезан функцией erfc , что превращает его в короткодействующий и делает простым в расчёте.

Далее, поскольку $\lim_{x \rightarrow 0} \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x$, можно переписать E^{self} в виде

$$E^{self} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i^2.$$

Таким образом, остаётся лишь посчитать третью, дальнедействующую часть.

Шаг 4: выделение части, вычисляемой в обратном пространстве

Для вычисления дальнедействующей составляющей потенциала применяется преобразование Фурье, приём достаточно естественный, поскольку заряды и все остальные функции имеют периодичную структуру. Так,

$$\rho^L(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \rho_i^L(\mathbf{r} + \mathbf{n}L)$$

периодична с периодом L по каждому из направлений. Фурье-образы данной функции и $\phi^L(\mathbf{r})$ будут иметь вид

$$\hat{\phi}^L(\mathbf{k}) = \int_V \phi^L(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

$$\hat{\rho}^L(\mathbf{k}) = \int_V \rho^L(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

где интегрирование проводится по элементарной ячейке. Обратное преобразование Фурье представляет собой суммирование по векторам обратной решётки \mathbf{k} и для указанных функций имеет вид

$$\phi^L(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\phi}^L(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\rho^L(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\rho}^L(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

Для дальнедействующей части зарядов уравнение Пуассона имеет вид

$$\Delta\phi^L(\mathbf{r}) = -\frac{\rho^L(\mathbf{r})}{\epsilon},$$

и после преобразования Фурье переписывается как

$$k^2 \hat{\phi}^L(\mathbf{k}) = \frac{\hat{\rho}^L(\mathbf{k})}{\epsilon}.$$

Отсюда видно, что потенциал может быть посчитан из этого выражения, если знать преобразование Фурье от правой части. Его можно посчитать следующим образом:

$$\begin{aligned}
\rho^L(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j=1}^N q_j G_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L) \\
\hat{\rho}^L(\mathbf{k}) &= \int_V \sum_{j=1}^N q_j G_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\
&= \sum_{j=1}^N q_j \int_{\square^3} G_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\
&= \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} e^{-\sigma^2 k^2 / 2}
\end{aligned}$$

Здесь используется тот факт, что \mathbf{k} – вектор обратной решётки, а потому $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}L) = 1$. Используя это выражение, получаем

$$\hat{\phi}^L(\mathbf{k}) = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \frac{e^{-\sigma^2 k^2 / 2}}{k^2},$$

а, применяя теперь обратное преобразование Фурье, получаем ответ

$$\phi^L(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \hat{\phi}^L(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{V \varepsilon} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)} e^{-\sigma^2 k^2 / 2}.$$

При этом вклад от члена $\mathbf{k} = 0$ нулевой, поскольку полный заряд элементарной ячейки предполагается нулевым. Таким образом, дальнедействующая часть кулоновских сил вносит в общую энергию член

$$E^L = \frac{1}{2V \varepsilon} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-\sigma^2 k^2 / 2}.$$

Далее, определим *структурный фактор* $S(\mathbf{k})$ выражением

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}.$$

Выражение для дальнедействующей части энергии с учётом такого обозначения переписывается в виде

$$E^L = \frac{1}{2V \varepsilon} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{-\sigma^2 k^2 / 2}}{k^2} |S(\mathbf{k})|^2.$$

Подводя итог, выражение для полной энергии после всех преобразований имеет вид

$$\begin{aligned}
E &= E^S + E^L - E^{self} = \\
&= \frac{1}{8\pi\varepsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \\
&+ \frac{1}{2V \varepsilon} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{-\sigma^2 k^2 / 2}}{k^2} |S(\mathbf{k})|^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i^2
\end{aligned}$$

Это выражение и называют *суммой Эвальда*.

Обсуждение

Как было отмечено ранее, сумма Эвальда сводит условно сходящийся ряд к сумме двух сходящихся быстро и абсолютно. Как известно, из условно сходящегося ряда можно получить ряд с любой суммой перестановкой его членов. В этом смысле, схема Эвальда представляет собой подобного рода перегруппировку слагаемых, результатом которой и является сходимоссть.

Интересным вопросом остаётся на сегодняшний день точный порядок слагаемых, к которому приводит схема Эвальда. Эта задача решена для кристалла типа NaCl, в случае которого суммирование происходит следующим образом. Сначала выбирается сфера радиуса R и выбираются все элементарные ячейки, которые попадают *полностью* в эту сферу. Далее, вычисляется энергия взаимодействия ионов из указанных ячеек. После этого радиус R увеличивается и операция повторяется. Получаемый в итоге результат совпадает с числом, получаемым методом Эвальда. Для других, более сложных структур, указать явный метод суммирования оказывается более сложно. В общем случае эта задача не решена.

При этом вопрос о порядке суммирования членов в частных случаях может оказаться крайне важным. Представим, что исследуемый образец кристалла NaCl имеет форму вытянутого эллипсоида. В этом случае появляется выделенное направление, и тот порядок суммирования, который даёт метода Эвальда, будет не соответствовать реальной ситуации, поскольку равносильен равномерному сферическому суммированию.

Ценность суммирования Эвальда состоит в том, что оно решает проблему сходимости рассматриваемых рядов. Он позволяет найти некоторое число, которое считается ответом. В этом отношении, суммирование Эвальда можно сравнить с «чёрным ящиком», позволяющим получить ответ для конкретной задачи.

Может возникнуть впечатление, что, раз данный метод столь плохо обоснован, то использовать его бессмысленно. Это не так: суммы Эвальда хорошо зарекомендовали себя в ряде задач, связанных, в основном, с моделированием кристаллических структур. При этом он часто используется для моделирования жидкостей и растворов, и многие силовые поля рассчитаны с использованием схемы Эвальда.

В случае моделирования жидкостей и других неупорядоченных на дальних масштабах систем, метод Эвальда может привести к различного рода ошибкам, связанных с наличием трансляционной симметрии. Поскольку при суммировании явно учитывается взаимодействие каждого заряда с образом каждого, недостаточно большая ячейка моделирования может вызвать наличие артефактных симметричных эффектов, не свойственных моделируемым системам. Так, например, в методе Эвальда заряд ячейки должен быть нулевой. Эту проблему можно решить добавлением зарядов, однако это может повлиять на распределение ионов, например, вокруг крупной молекулы белка или нуклеиновой кислоты.

Другие методы

Помимо суммирования Эвальда, энергия электростатических взаимодействий может быть вычислена с помощью сумм Ленкера, [5]. Идея Ленкера аналогична идее Эвальда: из условно сходящегося ряда выделяются части, которые удаётся вычислить аналитически, и полученный результат и называется суммой. Выражения, полученные Ленкером, аналитически более сложны, а потому не получили такого же распространения, как и схема Эвальда. Кроме того, суммы Ленкера не являются более понятными с физической точки зрения.

Отходя от торической компактификации ячейки моделирования, могут быть рассмотрены и совершенно иные случаи, в которых и основные формулы будут другими. Так, элементарная ячейка в трёхмерном пространстве может быть отождествлена некоторым образом с трёхмерной сферой (см., например, [4]). В этом случае уравнение Пуассона будет иметь вид

$$\Delta_{S_3} V(\mathbf{M}, \mathbf{M}_i) = -4\pi q_i \left[\delta(\mathbf{M}, \mathbf{M}_i) - \frac{1}{2\pi^2 R^3} \right],$$

где Δ_{S_3} – оператор Лапласа на гиперсфере S_3 , \mathbf{M} и \mathbf{M}_i – координаты некоторой точки и заряда q_i на трёхмерной сфере, R – радиус сферы. Приведённый случай является интересным примером нетривиальной компактификации ячейки моделирования, который, однако, как и метод Ленкера, не является широко распространённым.

Ещё одним методом явного суммирования рядов является т.н. *быстрый мультипольный метод* [23]. Его идея весьма элегантна: в периодической решётке выбирается некоторый параметр r , зависящий от требуемой, в конечном счете, точности. Далее, для вычисления полного потенциала группы атомов ячейки используется мультипольное разложение (по сути, ряд Тейлора). Такой подход позволяет явно оценить ошибку, возникающую в ходе вычислений, через оценку остаточного члена, убывающего степенным образом (показатель зависит от количества членов в разложении). Как результат, строится вычисление кулоновских сил и энергий взаимодействия с наперёд заданной точностью. Реализация мультипольного метода, приведённая в упомянутой работе не единственна, поскольку идея этого приёма весьма интересна и допускает вариации в выборе различных параметров.

Упомянем также ряд методов, использующий необычные граничные условия, специально подбираемые для конкретных физических систем. Примеры и их обсуждение можно найти в работе [29].

Методы, рассматривающие систему в континуальном приближении 1 (неявные методы)

Иной класс методов, предназначенных для обхода проблем с периодическими граничными условиями в случае дальнедействующих взаимодействий, связан с рассмотрением следующей картины. Рассмотрим некоторый заряд q в точке \mathbf{r} . Если методы предыдущего раздела рассматривали явно взаимодействие этого заряда со всеми остальными и их образами, то в этом случае явно это взаимодействие учитывается лишь для зарядов (образов), удалённых от рассматриваемого на расстояние, не превосходящее некоторой константы R_C , называемой *радиусом обрезания*. Последний выбирается, исходя из параметров конкретной задачи. Заряды и образы, расстояние до которых превосходит R_C , учитываются неявно. Указанная идея может быть сформулирована так: заряд не чувствует своего соседа, если последний удалён от него на достаточно большое расстояние. Вместо этого, он лишь ощущает некоторый коллективный эффект присутствия от всех удалённых зарядов одновременно. Данный вид учёта дальнедействующих взаимодействий приведён на рисунке 3. При этом учёт упомянутого коллективного эффекта может осуществляться различными способами в зависимости от используемого приближения.

Обрезание кулоновских взаимодействий

Простейшим приближением может служить такое, когда влияние удалённых зарядов просто игнорируется. Это приближение может быть использовано при достаточно большом радиусе обрезания для моделей с быстро убывающей корреляционной функцией. Применимость подобного метода, однако, может вызвать некоторые сомнения для широкого класса систем. Есть два основных аргумента, которые говорят в пользу возможности применения данного метода.

Первым из них является экранировка кулоновских взаимодействий. Так, было показано (см., например, [11]), что при малых концентрациях или высоких температурах имеет место экспоненциальное убывание электростатических взаимодействий. В других областях параметров подобное поведение потенциала, вообще говоря, строго не доказано, однако данное предположение возможно.

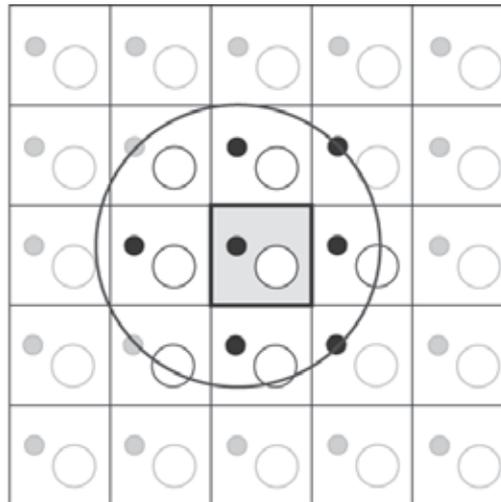


Рис. 3. В неявных методах взаимодействие учитывается явно лишь с зарядами внутри сферы радиуса обрезания. Остальные образы учитываются неявно

Второй аргумент кажется разумным при рассмотрении неупорядоченных систем. В этом случае, при достаточно большом радиусе обрезания, влияние всех зарядов вне этого радиуса компенсируется (ввиду неупорядоченности системы).

Из приведённых соображений можно заключить, что при моделировании гетерогенных систем, состоящих из частиц различного типа, а также систем значительной плотности (жидкостей и др.), прямое обрезание может привести к неправильному поведению системы у границы сферы обрезания потенциала. Подобные эффекты приводятся в литературе. Так, в работе [15] показано, что обрезание электростатических взаимодействий в некоторых силовых полях приводит к значительному отклонению в поведении макромолекулярных систем по сравнению с результатами моделирования с применением суммирования Эвальда.

Метод суммирования Вульфа

Более аккуратным методом является метод Вульфа, [6], основанный на предположении, что в реальных системах кулоновские взаимодействия не являются полностью дальнодействующими, а потому их можно обрезать, введя некоторые поправки.

Изложим идею данного метода (тут мы воспользуемся изложением, приведённым в работе [7]).

Метод Вульфа основан на соображении, что ряды, получаемые в результате явного суммирования потенциальных энергий взаимодействия зарядов и их образов, плохо сходятся потому, что суммарный заряд внутри сферы радиуса R_c оказывается не нейтрализованным. Если же предположить, что система внутри этой сферы электрически нейтральна, то можно посчитать энергию такой системы [8]. Метод состоит из трёх шагов.

Шаг 1. Принимается, что система внутри сферы электрически R_c нейтральна. При этом, заряд на сфере может быть не скомпенсирован, то есть, сама граничная сфера может иметь заряд. Поэтому, при вычислении энергии внутри сферы, в методе Вульфа вычитается член, соответствующий энергии взаимодействия зарядов с границей соответствующей сферы:

$$E^{\text{charge,neutral}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i, r_{ij} < R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \lim_{r_j \rightarrow R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} .$$

В этом выражении первый член соответствует кулоновской энергии внутри сферы R_c , в то время как второй представляет собой несбалансированные поверхностные заряды, энергия взаимодействия с которыми вычитается из полной энергии.

Шаг 2. Как было показано в работе [8], вычисление электрически нейтральной энергии сферически обрезанной системы приближает истинную энергию системы с точностью до константы, которая может быть посчитана как

$$E^{\text{shift}} = \frac{1}{2R_c} \sum_{i=1}^N q_i^2.$$

Следовательно, приближение энергии сферически обрезанной системы имеет вид

$$E^{\text{Wolf}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i, r_{ij} < R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \lim_{r_{ij} \rightarrow R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{1}{2R_c} \sum_{i=1}^N q_i^2.$$

Шаг 3. Энергия умножается на некоторую экранирующую функцию, чтобы сделать метод более эффективным с вычислительной точки зрения. Важно отметить, что предыдущее выражение сходится к верному выражению энергии для больших значений R_c и, в частности, когда $R_c \gg a$, где a – межатомное расстояние, [9]. Полученное в результате выражение имеет вид

$$E^{\text{Wolf}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i, r_{ij} < R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\alpha r_{ij}) - \lim_{r_{ij} \rightarrow R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\alpha r_{ij}) - \left[\frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{2R_c} + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right] \sum_{i=1}^N q_i^2$$

В этом выражении параметр α отвечает за силу экранировки; его большие значения обеспечивают сходимость при меньших значениях R_c .

Данный метод позволяет избежать проблем с искусственной периодичностью системы, что возможно, если использовать суммы Эвальда [7].

В связи с методом Вульфа следует отметить следующий момент. Это приближение есть, по сути, приближение дальнедействующего потенциала короткодействующим с некоторым приближением и оно существенно отличается от явного суммирования.

Физическая идея метода Вульфа основана на том, что плохая сходимость явных методов произрастает из того, что заряд внутри сферы суммирования оказывается не скомпенсированным, в результате чего и возникают флуктуации энергии. В данном методе происходит явное вычитание зарядов на границе сферы обрезания, что вызывает нейтрализацию системы. С точки зрения потенциалов кулоновских взаимодействий такой приём соответствует их гладкому сведению к нулю в окрестности границы сферы. Чтобы прийти к такому виду потенциала, можно сперва рассмотреть сдвинутый потенциал вида (*shifted potential*)

$$V_{SP} = \begin{cases} v(r) - v_c, & r \leq R_c, \\ 0, & r > R_c \end{cases}$$

Получаемые в этом приближении выражения для сил, однако, не являются гладкими на границе, что приводит к росту ошибок при проведении молекулярно-динамических расчётов. С другой стороны, можно рассмотреть аналогичный потенциал, но с иным сдвигом (*shifted force*):

$$V_{SF}(r) = \begin{cases} v(r) - v_c - \left(\frac{dv(r)}{dr} \right)_{r=R_C} (r - R_C), & r \leq R_C \\ 0, & r > R_C \end{cases}$$

В этом случае на сфере обрезания обнуляется как потенциал, так и силы взаимодействия, в то время как SP-форма лишь обеспечивает гладкость потенциала на границе R_C [18]. Ясно, что аналогичная регуляризация функций на границе может происходить не единственным образом. При этом оказалось, что её тип существенно влияет на сходимость потенциала. И хотя были возможны и другие варианты, [22], в итоге была выбрана экранировка, используемая в методе Эвальда. Последняя оказалась весьма удачной с точки зрения получаемых результатов.

Поле реакции

Основная идея данного метода состоит в рассмотрении среды вне сферы обрезания как диэлектрического континуума. Указанные методы основаны на работах Кирквуда, [12, 13], обобщающих идеи формулы Клаузиуса-Моссотти. Один из таких методов для зарядов реализован в работе [10], где, после всех преобразований, кулоновское взаимодействие зарядов имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij}) &= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \left[\frac{1}{r_{ij}^3} + \frac{(1+B_1)}{R_C^3} \right] \mathbf{r}_{ij} = \\ &= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \left[\frac{1}{r_{ij}^3} - \frac{1}{R_C^3} \frac{(2\epsilon_2 - 2\epsilon_1)(1 + \kappa R_C) + \epsilon_2(\kappa R_C)^2}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)(1 + \kappa R_C) + \epsilon_2(\kappa R_C)^2} \right] \mathbf{r}_{ij} \end{aligned}$$

В этом выражении ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость внутренней части сферы, ϵ_2 – внешней, а κ – обратная длина дебаевской экранировки, которая зависит от ионной силы системы.

Построенная теория, при этом, основана на линеаризованном уравнении Пуассона-Больцмана, поэтому область её использования ограничивается областью применимости линейного приближения указанного уравнения.

4.4 Обсуждение

Изложенные в данном разделе методы, в отличие от методов предыдущего, не претендуют на математически, как, впрочем, и физически, точное описание поведения систем с дальнодействующими силами. Значительным преимуществом алгоритмов этого класса является их скорость. Поскольку все взаимодействия имеют короткодействующий характер, вычислительная сложность таких расчётов растёт линейно с количеством частиц. В случае суммирования Эвальда сложность имеет асимптотику $O(N \log N)$, чем и объясняется преимущество неявных методов в скорости.

Кроме того, несмотря на наличие значительных приближений, методы данного класса интуитивно более понятны, особенно если дело касается рассмотрения жидкостей или газов.

Сравнение методов

Основной вопрос, который ставится в данном разделе, состоит в том, как соотносятся результаты, получаемые в моделировании различных систем различными методами.

Вообще говоря, следует различать типы сравнительных расчётов по рассматриваемым в них системам. Так, в случае молекулярно-динамических расчётов, проводимых на имеющемся готовом ПО, следует ожидать физически более достоверного поведения

от моделирования с использованием сумм Эвальда. Это объясняется тем, что многие современные силовые поля изначально рассчитывались именно для этого типа учёта электростатических взаимодействий. По этой причине, в подобных исследованиях именно расчёты с явным учётом дальнедействующих сил считаются эталонными.

В общем случае никто не может гарантировать, что метод Эвальда даст физически более корректный расчёт. Более того, иногда это просто не так [7]. Сегодня большая часть работ посвящена моделированию именно молекулярных систем и, в указанном выше смысле, ориентируются на суммы Эвальда.

Как уже неоднократно отмечалось, суммирование Эвальда является хорошим методом, когда речь заходит о моделировании кристаллических структур, поскольку он изначально и был придуман для исследования таких систем. Если и другие аргументы в его пользу [1].

Поле реакции.

Этот тип моделирования дальнедействующих взаимодействий сопоставлен с прочими в работе [10]. Приведённые результаты для системы ионов Na и Cl в воде свидетельствуют о том, что приближение среднего поля, основанное на линейаризованном уравнении Пуассона-Больцмана, плохо согласуется с данными, получаемыми в случае моделирования с суммами Эвальда. Это, прежде всего, объясняется значительной концентрацией ионов, при которой линейаризуемость упомянутого уравнения перестаёт быть адекватной. При этом, в отличие от обрезанного кулона, результаты для поля реакции оказываются более реалистичными для тех же значений радиуса обрезания.

Что же касается случаев малых концентраций и высоких температур, то здесь метод поля реакции оказывается весьма плодотворным и проводит к адекватным результатам. В частности, подобные методы оказываются эффективными в моделировании дипольных моделей, где сама дипольная структура напоминает диэлектрик, для которого самосогласованное поле является естественной физической моделью, позволяющей описать ряд реальных физических эффектов.

Метод Вульфа

Сравнительный анализ метода Вульфа с другими методами учёта дальнедействующих сил приводится в работе [14]. Проведённое авторами указанной работы моделирование свидетельствует о том, что в рамках исследованных моделей рассматриваемый метод даёт очень хорошее согласие с эталонными расчётами с использованием сумм Эвальда, воспроизводя аналогичные энергетические и динамические характеристики.

При этом, учитывая тот факт, что указанный метод требует вычислительных затрат, линейных по числу частиц, можно сказать, что данный метод является более предпочтительным с точки зрения практического использования. Кроме того, подобные методы легко поддаются параллельной реализации.

Кроме того, с помощью этого метода можно изучать системы, изучение которых не может осуществляться с помощью сумм Эвальда, или может оказаться достаточно сложным в реализации. К таким системам можно отнести пограничные поверхности фаз, для которых явное суммирование по решётке нежелательным образом усиливает периодичность системы.

Помимо схемы Эвальда, метод Вульфа сравнивался с методами поля реакции и обрезания потенциала. Последние два метода не

Дипольные системы

Отличие дипольных систем от систем зарядов выражается в порядке взаимодействий. Так, в отличие от взаимодействия зарядов, дипольные силы анизотропны, и потенциал диполь-дипольного взаимодействия убывает как куб расстояния:

$$U_{dd} = \frac{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{[\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}][\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}]}{r_{ij}^5}.$$

При этом, имеется простая зависимость между взаимодействиями зарядов и диполей. Так, формулы для диполей можно получить из формул для зарядов, применяя операторы $-\mathbf{d}_i \nabla_i$. Таким образом можно получить формулы для сумм Эвальда и Ленкера в случае дипольных систем. Указанные выражения приведены в обзоре [4].

Более интересно обстоят дела с континуальными методами. Так, из вида дипольных взаимодействий следует 2 факта. Во-первых, взаимодействия убывают значительно быстрее с расстоянием по сравнению с поведением энергии взаимодействия зарядов. По этой причине применение явных схем суммирования может оказаться менее продуктивным по сравнению с континуальными приближениями. Во-вторых, анизотропный характер взаимодействий приводит к образованию сложных структур на различных масштабах. Такие системы могут образовывать фазы с дальним порядком, [19]. По этой причине, симметрия периодических граничных условий должна быть согласована с симметрией таких фаз, а потому к выбору способа моделирования следует относиться крайне внимательно.

В ряде случаев применение суммирования Эвальда оправданно [16]. Однако ввиду того, что для дипольных моделей более естественной аналогией является диэлектрик, чаще используют метод самосогласованного поля, [17]. Его идея уже была упомянута ранее и в случае диполей имеет похожую форму. Так, выбирается некоторый радиус a с центром в некоторой частице, внутри которого все взаимодействия с этой частицей учитываются явно. Взаимодействия с частицами вне указанной сферы учитываются посредством введения внешнего поля, которое может, например, иметь вид [24]

$$\mathbf{R} = \frac{1}{a^3} \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \sum_j \mathbf{m}_j$$

где \mathbf{m}_j – вектор дипольного момента молекулы j , а сумма берётся по всем частицам внутри сферы, включая саму частицу. Это приближение соответствует формуле Клаузиуса - Моссотти

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha,$$

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \alpha \mathbf{R}$$

связывающей диэлектрическую проницаемость с поляризацией образца.

Главной проблемой такого подхода является использование параметра диэлектрической проницаемости, который, вообще говоря, нелинейно зависит как от температуры, так и от концентрации. В этом отношении наиболее распространённым подходом является расчёт таких систем при различных значениях (например, большом и малом) диэлектрической проницаемости среды. Сравнительный анализ результатов позволяет затем судить о влиянии данного параметра на свойства модели.

Применение метода самосогласованного поля в ряде случаев приводит к более осмысленным результатам по сравнению с методом Эвальда. Так, в случае условия проводящей фольги на бесконечности ($\varepsilon' = \infty$) метод самосогласованного поля даёт диполь-дипольную корреляционную функцию, не зависящую от числа частиц N в диапазоне 250-500, в то время как в случае суммирования методом Эвальда наблюдаются значительные различия [25]. В случае $\varepsilon' \ll \varepsilon$ моделирование показывает сходство результатов для обоих методов [26, 27]. В другой работе [28] было показано, что и метод явного суммирования, и метод самосогласованного поля являются последовательными и их результаты согласуются между собой.

Иногда используется и более сложное приближение, называемое в литературе формулой *Кирквуда*. Теоретические основы данного метода описаны в приложении А2 книги [20]. Мы лишь приведём основные идеи данного метода.

Необходимо найти диэлектрическую проницаемость полярной жидкости, исходя из следующей картины: сферический объём диэлектрика радиуса a диэлектрической проницаемости ε (область 1) помещён в сферу значительно большего объема радиуса b и диэлектрической проницаемости ε' (область 2). При этом вся система находится в вакууме (область 3), где приложено внешнее поле \mathbf{E} (рис.4). Потенциал в центре сферы 1 может быть получен из решения уравнения Пуассона с соответствующими граничными условиями (см. [20]): непрерывность нормальной составляющей \mathbf{D} и тангенциальной составляющей \mathbf{E} на границах 1 и 2, 2 и 3. В пределе $a \rightarrow \infty, b \rightarrow \infty, a/b \rightarrow 0$ можно написать следующее выражение для электрического поля в области 1:

$$\mathbf{E}_1 = \frac{9\varepsilon'}{(\varepsilon'+2)(2\varepsilon'+\varepsilon)} \mathbf{E},$$

откуда поляризация выражается как

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon-1}{4\pi} \mathbf{E}_1 = \frac{9\varepsilon'(\varepsilon-1)}{4\pi(\varepsilon'+2)(2\varepsilon'+\varepsilon)} \mathbf{E}.$$

Чтобы получить выражение для среднего значения дипольного момента в центре рассматриваемой сферы в зависимости от внешнего поля, нужно предположить, что $\varepsilon=1$, откуда получаем, что в области 1 имеется равномерное поле

$$\mathbf{E}'_1 = \frac{9\varepsilon'}{(\varepsilon'+2)(2\varepsilon'+1)} \mathbf{E}.$$

В простейшем случае линейной зависимости значения поляризации для системы одинаковых по модулю диполей можно записать выражение

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{P} \rangle &= \frac{1}{VQ} \int d\mathbf{r}^N \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i \exp \left[-\beta \left(H_0 - \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}'_1 \right) \right] = \\ &= \frac{\beta}{3V} (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2) \mathbf{E}'_1 \end{aligned}$$

Здесь введено обозначение для полного дипольного момента

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i.$$

Вводя в это выражение фактор *Кирквуда* g_k

$$g_k = \frac{1}{Nd^2} (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2),$$

Получим

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{3} \beta \rho g_k d^2 \mathbf{E}'_1,$$

откуда

$$\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon'+1)}{2\varepsilon'+\varepsilon} = \frac{4}{3} \pi \beta \rho g_k d^2.$$

В частном случае проводящей границы ($\varepsilon' \rightarrow \infty$) данное выражение переписывается как

$$\varepsilon = 1 + \frac{4}{3} \pi \beta \rho g_k d^2.$$

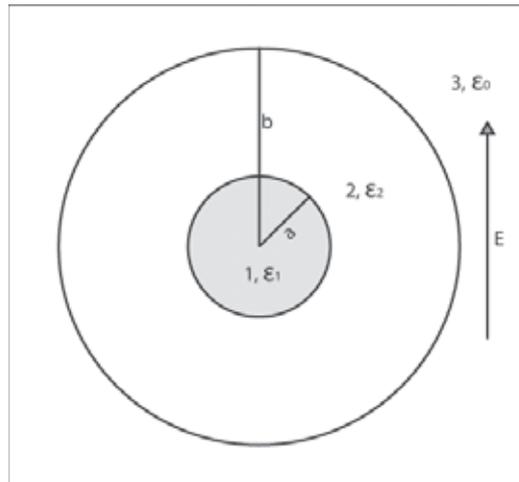


Рис. 4. К расчёту диэлектрической проницаемости в линейном приближении

Приведённые выражения часто используются при моделировании т.н. *моделей дипольных сфер*, см., например, [21], для оценки величины поля реакции.

Эффекты конечных размеров

Рассматривая дипольные системы, может получиться так, что влияние периодических граничных условий будет проявляться на любых расстояниях. Для лучшего понимания данного тезиса рассмотрим модели твёрдых дипольных сфер (т.н. модель Кеезома). Такая модель представляет собой совокупность сферических частиц, в центре каждой из которых находится дипольная частица. При этом, полная внутренняя энергия системы U_{int} выписывается явно в виде

$$U_{int} = \sum_{i < j} [U_{ij}^{sr} + U_{ij}^{dd}]$$

где U_{ij}^{sr} – короткодействующий потенциал (*short range*) взаимодействия частиц с номерами i и j

$$U_{ij}^{hs} = \begin{cases} 0, & \text{если } \mathbf{r}_{ij} > 2R \\ \infty, & \text{если } \mathbf{r}_{ij} \leq 2R \end{cases}$$

где R – радиус частицы, а U_{ij}^{dd} – энергия диполь-дипольного взаимодействия тех же частиц, имеющая обычный вид

$$U_{ij}^{dd} = \frac{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij}|^5}$$

Здесь и далее \mathbf{r}_i – радиус центра i -й частицы, а \mathbf{d}_i – её дипольный момент, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Возможное расположение двух частиц модели представлено на рисунке 5.

В рамках указанной модели поведение частиц определяется, прежде всего, диполь-дипольными силами, которые стремятся выстроить частицы в цепочки. Более подробно получающиеся цепочки и другие структуры рассмотрены в работе [30]. Рассмотрим эволюцию системы дипольных сфер при увеличении концентрации.

При низких концентрациях частицы из газа индивидуальных частиц с понижением температуры переходят в фазу, в которой частицы образуют цепочки и кольца, см. рис. 6.

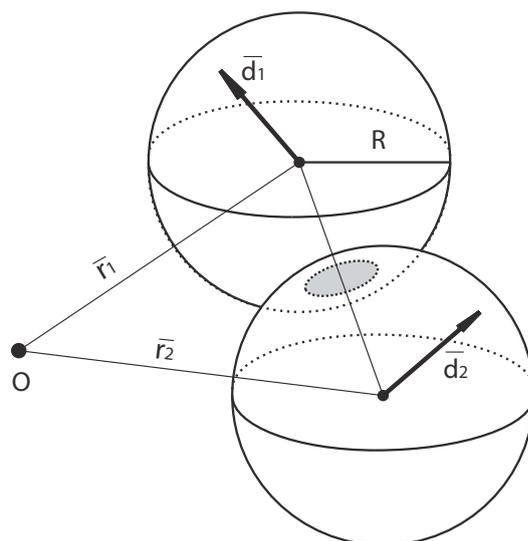


Рис. 5. Модель дипольных сфер

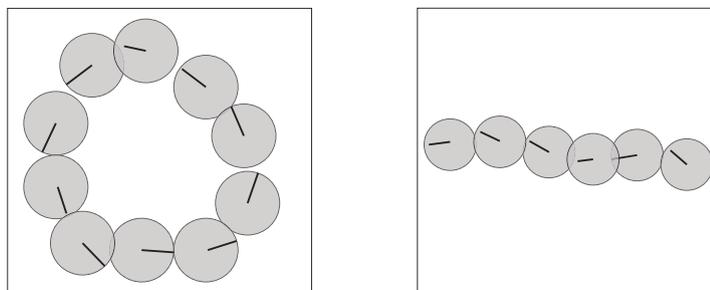


Рис. 6. Конфигурации частиц при низких концентрациях: кольца и цепочки

Если теперь начать плавно увеличивать концентрацию, то образование новой фазы будет происходить путём склейки цепочек в более сложные «вторичные» структуры, см. рис. 7. Как видно из рисунка, склейка происходит преимущественно двумя способами: параллельным и антипараллельным, причём в первом случае центры частиц образуют структуру шестиугольников, а во втором – квадратов. При этом подобная склейка приводит к образованию сложных «сетевых» конфигураций (см. рис. 8), строгое описание структуры которых является крайне непростой задачей.

Дальнейшее увеличение концентрации частиц приводит к росту плотности получающихся структур. Инвариантным, однако, является факт наличия локального ориентационного порядка, выражающегося в том, что фазы дипольных частиц сохраняют локально-цепочечную структуру, объединяясь, при этом, в кластеры с кристаллической структурой. Примеры таких кластеров для четырёх цепочек показаны на рисунке 9. Важно отметить, что при таком объединении частиц суммарный дипольный момент возрастает. При этом возрастает и жёсткость такого кристаллического «кластера»: получающиеся цепочки имеют значительную жёсткость, как благодаря дипольным силам, так и благодаря устойчивой кристаллической структуре.

Дальнейшее увеличение концентрации приводит к тому, что кластеры становятся более плотными, в результате чего появляются кристаллические структуры значительных линейных размеров, рис. 10. При этом если размер кластера становится сравнимым с размерами ячейки моделирования, начинают играть важную роль периодические граничные условия. Так, в моделировании, когда размер кластера становится сравнимым с величиной ячейки, наблюдается колончатая фаза (рис. 10).



Рис. 7. Структуры, получающиеся при склейке цепочек

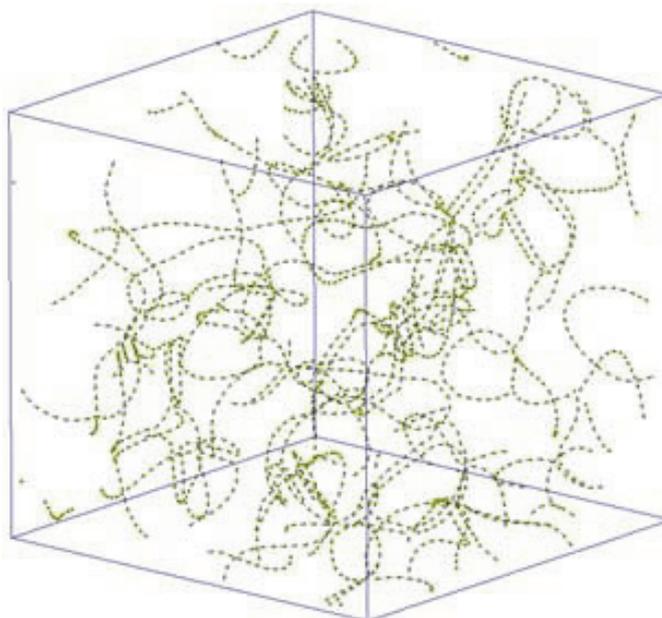


Рис. 8. Структуры, получающиеся при склейке цепочек. На рисунке изображены диполи частиц

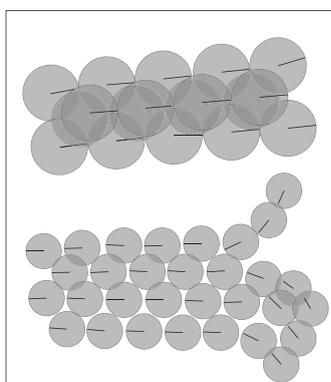


Рис. 9. Структуры, получающиеся при склейке цепочек

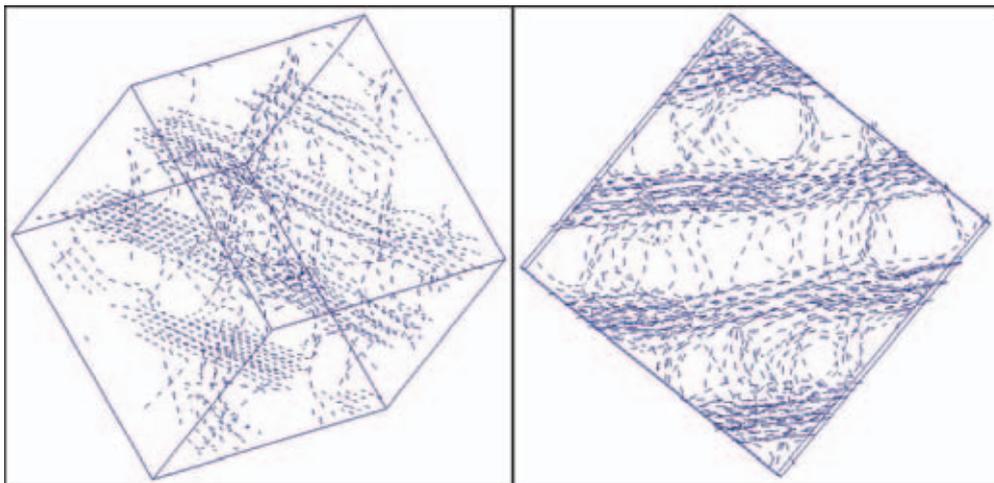


Рис. 10. Линейные кластеры, получающиеся при склейке цепочек

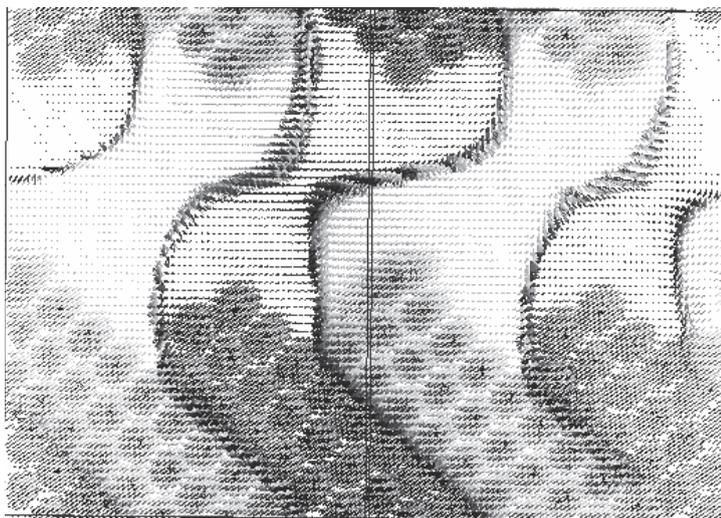


Рис. 11. Линейные кластеры, получающиеся при склейке цепочек. На рисунке изображён ортогональный к осям кластеров срез

При этом, структура такой фазы может варьироваться как по величине кластера, так и по их форме (рис. 11, 12). Примечательно, что структура кластеров оказывается различная (форма, количество частиц), хотя их относительное расположение и условия возникновения (концентрация, температура) практически не зависят от размера ячейки.

Таким образом, когда размер структур достигает размера ячейки, периодические граничные условия зачастую приводят к искажению результатов моделирования. Аналогичные проблемы могут проявляться и в других системах, образующих фазы с фрактальной структурой.

Такое поведение моделей дипольных сфер крайне усложняет численное изучение, поскольку характерные размеры кластеров в этом случае оказываются порядка размеров ячейки моделирования. В этом случае система в моделировании перестаёт быть жидкостью и становится кристаллической.

Вторым аргументом, препятствующим изучению таких систем при умеренных плотностях, являются значительные флуктуации плотности, наблюдаемые в эксперименте. Так, в случае ферромагнитных коллоидов магнитные частицы зачастую распределены в дисперсиях неравномерно. Может оказаться, что за пределами некоторого кластера частиц в некоторой его окрестности не будет вообще. По этой причине в мо-

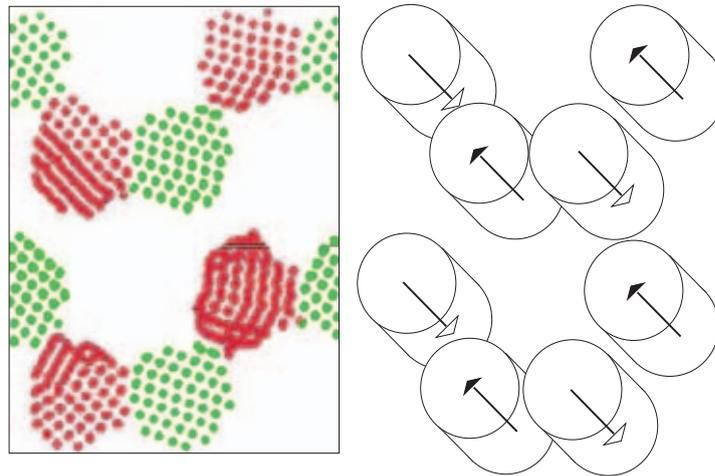


Рис. 12. Колончатая фаза, полученная в модели Штокмайера

делировании следует, скорее, использовать большое число частиц, нежели периодические граничные условия. Последнее, однако, не всегда возможно.

Указанные обстоятельства свидетельствуют о том, что для учёта дальнодействующих взаимодействий в этом случае использование радиуса обрезания вместо схем явного суммирования представляется весьма разумным. Такой выбор можно объяснить приближением, при котором взаимодействия всех частиц вне сферы определённого радиуса компенсируются в силу рассмотрения жидкой фазы.

Заключение

Большинство используемых сегодня методов не имеет строгого математического обоснования. Их применимость обусловлена, прежде всего, правдоподобностью получаемых в соответствующих рамках результатов, а также согласованностью результатов, получаемый в рамках различных приближений. На сегодняшний день наиболее часто используемым, и, в некотором смысле, эталонным считается метод Эвальда. Именно для такого приближения рассчитано большее число силовых полей и прочих параметров моделирования систем с электростатическими силами. Кроме того, этот метод является устойчивым для большинства исследуемых систем.

Кроме схемы Эвальда в последние годы появилось значительное число других алгоритмов, хорошо зарекомендовавших себя в ходе расчётов. Среди таких следует особо выделить методы Вульфа, которые очень хорошо согласуются с суммами Эвальда для ряда систем, [14]. Потенциал подобных систем, по-видимому, позволит в дальнейшем исследовать системы, которые не удалось ранее исследовать иными методами. Причиной тому является лучшая асимптотика роста вычислительной нагрузки, а также меньшее навязывание исследуемой системе периодичности.

Большинство многочастичных задач сегодня оперирует с большим числом частиц (порядка 10000), ввиду чего различия в результатах, обусловленные наличием эффектов конечных размеров, уходят на второй план. Исходя из накопленного опыта моделирования, на сегодняшний день ситуация такова, что для учёта дальнодействующих сил можно использовать любой из имеющихся методов, поскольку все они приводят к согласующимся результатам (при условии корректного выбора соответствующих параметров).

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

Литература

1. *Prasanna T.R.S.* Physical meaning of the Ewald sum method // *Phil. Mag. Letters* **92**(1) 29-37 (2012).
2. *Ewald P.P.* The calculation of optical and electrostatic grid potential // *Ann. Phys.* **64** 253 (1921).
3. *Lee H., Cai W.* Ewald summation for Coulomb interactions in a periodic supercell // http://micro.stanford.edu/mediawiki/images/4/46/Ewald_notes.pdf, (2009).
4. *Weis J.-J., Levesque D.* Simple dipolar fluids as generic models for soft matter // *Adv. Polym.Sci.* **185**, 163-225 (2005).
5. *Lenker J.* Summation of Coulomb fields in computer-simulated disordered systems // *Physica A* **176**, 485 (1991).
6. *Wolf D., Keblinski P., Phillpot S.R., Eggebrecht J.* Exact method for the simulations of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r⁻¹ summation // *J. Chem. Phys.* **110**, 8254 (1999).
7. *Gdoutos E.E., Agrawal R., Espinosa H.D.* Comparison of the Ewald and Wolf methods for modeling electrostatic interactions in nanowires // *Int. J. Numer. Meth. Engng.* **84**, 1541-1551 (2010).
8. *Adams D.J.* On the use of the Ewald summation in computer simulation // *J. Chem. Phys.* **78**(5), 2585 (1983).
9. *Demontis P., Spanu S., Suffritti G.B.* Application of the Wolf method for the evaluation of Coulombic interactions to complex condensed matter systems: aluminosilicates and water // *J. Chem. Phys.* **114**(18), 7980 (2001).
10. *Tironi I.G., Sperb R., Smith P.E., van Gunsteren W.F.* A generalized reaction field method for molecular dynamics simulations // *J. Chem. Phys.* **102**, 5451 (1995).
11. *Brydges D.C., Federbush P.* Debye Screening // *Commun. Math. Phys.* **73**, 197-246 (1980).
12. *Kirkwood J.G.* Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions // *J. Chem. Phys.* **2**(7), 351 (1934).
13. *Tanford C., Kirkwood J.G.* Theory of Protein Titration Curves. I. General Equations for Impenetrable Spheres // *J. Am. Chem. Soc.* **79**(20), 5333-5339 (1957).
14. *Fennell C.J., Gezelter J.D.* Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics // *J. Chem. Phys.* **124**, 234104 (2006).
15. *Norberg J., Nilsson L.* On the truncation of long-range electrostatic interactions in DNA // *Biophys. J.* **79**(3), 1537-1553 (2000).
16. *Groh B., Dietrich S.* Crystal structures and freezing of dipolar fluids // *Phys. Rev. E.* 2001. Vol. 63. P. 021203.
17. *Frenkel D., Smit B.* Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. Academic press, 2002.
18. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer simulation of liquids. Clarendon Press, Oxford, 1991.
19. *Блинов В.Н.* Колончатая фаза в модели Штокмайера // *ЖЭТФ*, **144**(2), 397-404 (2013).
20. *Froelich H.* Theory of dielectrics. // Oxford University Press, London, 1958.
21. *Bartke J., Hentschke R.* Dielectric properties and the ferroelectric transition of the Stockmayer-fluid via computer simulation // *Mol. Phys.* **104**(10), 3057-3068 (2006).
22. *Bartke J., Hentschke R.* Phase behavior of the Stockmayer fluid via molecular dynamics simulation // *Phys. Rev. E* **75**, 061503 (2007).
23. *Jia R., Braun H., Hentschke R.* Gas-liquid coexistence in a system of dipolar soft spheres // *Phys. Rev. E* **82**, 062501 (2010).
24. *Heyes D.M.* Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices // *J. Chem. Phys.* **74**(3), 1924 (1981).
25. *Greengard L., Rokhlin V.* A fast algorithm for particle simulations // *J. Comp. Phys.* **73**, 325-348 (1987).
26. *Barker J.A.* Reaction field, screening, and long-range interactions in simulations of ionic and dipolar systems // *Mol. Phys.* **83**(6), 1057-1064 (1994).
27. *Alder B. J., Pollock E. L.* Simulation of polar and polarizable fluids // *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 311 (1981).
28. *Kusalik P. G.* Computer simulation results for the dielectric properties of a highly polar fluid // *J. Chem. Phys.*, **93**(5), 3520 (1990).
29. *Kusalik P. G.* On the computer simulation of highly polar fluids using large systems // *Mol. Phys.*, **73**(6), 1349-1363 (1991).
30. *Neumann M., Steinhauser O., Pawley G. S.* Consistent calculation of the static and frequency-dependent dielectric constant in computer simulations // *Mol. Phys.*, **52**(1), 97 (1984).
31. *Frenkel D.* Simulations: the dark side // arXiv:1211.4440, cond-mat (2012).
32. *Блинов В.Н., Буравцев В.Н., Макарова Т.И., Полетаев А.И.* Самоорганизация системы дипольных частиц в модели Кеезома // *ВМВ. Серия 3. Физика. Астрономия.* 2013. Т. 4. С. 34-39.

LONG-RANGE INTERACTIONS TREATMENT IN COMPUTER SIMULATIONS IN CONDENSED MATTER PHYSICS

V.N. Blinov

MIEM at National Research University HSE, Moscow

blinov.veniamin@gmail.com

Received 16.04.2014

Long-range interaction treatment is an important issue in computer simulations of systems of condensed matter physics. The Ewald summation method essentially accounts for translational symmetry of crystals and thus turned out to be effective in modeling of such systems. In fluids consideration of such interactions usually relies on approximate methods. In this paper we consider and compare these methods.

ОДНОМЕРНЫЕ ТЕКСТУРЫ БИАКСИАЛЬНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В.Л. Голо¹, Е.И. Кац², Д.О. Синицын³

¹ *Механико-математический факультет Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia

² *Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау, Москва, Россия*

³ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

voislav.golo@gmail.com, kats@ill.fr

Поступила 28.04.2014

Показано, что уравнения одномерных текстур биаксиальных нематиков соответствуют структуре группы $SL(3;R)$ вещественных 3×3 матриц с определителем $+1$. Вводится вектор кривизны текстуры, $\vec{\Omega}$, который задаётся вещественной кососимметрической 3×3 матрицей, соответствующей бесконечно малому повороту параметра порядка при движении вдоль оси текстуры. Полученное наглядное описание текстуры удобно при анализе результатов численного моделирования. Последние указывают на наличие многопериодичности конформаций текстур биаксиальных нематиков. Полученные результаты могут быть применены для анализа оптических явлений в биаксиальных нематиках.

УДК 539.2

1. Параметр порядка

Концепция параметра порядка является основной в теории фазовых переходов. Примечательно, что последние были поняты как физические явления сравнительно недавно, в середине XIX века, хотя переход вода-лёд известен с древнейших времён. Решающую роль в этом отношении сыграли успешные эксперименты по ожижению газов Jean-François-Collet и Gaspard Monge. Мощным стимулом для теоретического осмысления явления фазового перехода послужили работы Pierre Curie по ферромагнетикам. Именно в этих работах появляется величина, играющая роль параметра

порядка, намагниченность. Wilhelm Lenz и Ernst Ising предложили теоретическую модель, позволившая на качественном уровне исследовать фазовый переход в магнетиках, получившую название модели Изинга. Дальнейшее развитие теории фазовых переходов связано тесно с теорией сверхтекучести и сверхпроводимости. Именно при построении последней появляется параметр порядка Гинзбурга-Ландау, комплексно значащая функция $\psi(\vec{r})$, [1]. В дальнейшем в теории сверхтекучих жидкостей в состоянии p -спаривания появляются матричные параметры порядка с усложнённой симметрией структуры. Можно сказать, что параметр порядка выступает здесь как термодинамическое описание внутренней структуры среды.

Жидкие кристаллы естественным образом вписываются в эту картину. Их можно представить себе как анизотропную жидкую среду, [2], имеющую внутренние степени свободы, порождённые геометрией составляющих молекул. По этой причине для их термодинамического описания необходимы параметры с достаточно сложной структурой. В простейшем случае нематического жидкого кристалла параметр порядка задаётся симметричным тензором второго ранга. Этот тензор может быть выражен через компоненты вектора единичной длины, директора, который описывает ориентационное упорядочивание в системе, т.е. указывает среднее направление молекул. Все известные нематические жидкие кристаллы не полярны, поэтому имеется симметрия по отношению к изменению знака директора (и именно поэтому, параметр порядка должен быть определен именно как тензор второго ранга, то есть квадратичная комбинация компонент директора).

В большинстве известных нематических жидких кристаллов, молекулы имеют удлиненную (стержнеобразную) форму, т.е. характерный поперечный размер L_{\perp} много больше продольного L_{\parallel}

$$L_{\perp} \ll L_{\parallel}.$$

Нематической фазе соответствует согласованная ориентация молекул (в одну сторону), т.е. имеет место

$$L_{\perp} \approx L_{\parallel},$$

но которые образуют в определённых условиях анизотропные жидкие фазы с оптической симметрией двухосных кристаллов (следовательно, параметр порядка не может быть описан одним директором). Такие фазы принято называть двухосными (или биаксиальными) нематиками. Если обыкновенные, или одноосные нематики, можно представлять себе как ансамбли палочек, то биаксиальные как ансамбли досок или кирпичей.

Для теоретического анализа существенен правильный выбор аналитического представления параметра порядка. В простейшем случае одноосного нематика можно с этой целью взять единичный вектор $\vec{n}(\vec{r})$, задающий локальную пространственную ориентацию молекул. В случае биаксиального нематика описание ориентации с помощью локального репера из трех директоров $\vec{n}_i(\vec{r})$, $i = 1, 2, 3$, подкупает своей внешней простотой, но в действительности не практично. Предпочтительнее пользоваться матричной формой параметра порядка. Этот подход восходит к de Gennes'у, [3], предложившему задавать параметр порядка одно-аксиального нематика в матричном виде

$$A_{ij} = \Delta(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}), \quad i, j = 1, 2, 3,$$

где n_i - вектор директора. Выделенное направление соответствует вектору директора. В случае биаксиального нематика можно применить описание параметра порядка, основанное на той же самой идее.

С этой целью удобно связать пространственную ориентацию жидкости с главными осями некоторой симметрической вещественной 3×3 матрицы A , со следом нуль $Tr(A) = 0$. Последнее продиктовано соображениями математической целесообразности. Для дальнейшего существенно, что такая матрица может быть представлена в виде

$$A = R^{-1}A_0R, \quad (1)$$

где

$$A_0 = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(\lambda_1 + \lambda_2) \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Таким образом, в выбранном представлении (1) для параметра порядка локальная ориентация жидкости описывается матрицей поворота $R(\vec{r})$, зависящей от точки пространства.

Согласно общепринятой сейчас теории параметр порядка является одним из аргументов свободной энергии \mathcal{F} системы, и состояние жидкокристаллической фазы соответствует минимуму \mathcal{F} . При этом следует иметь в виду, что даже в состоянии равновесия могут иметь место пространственные неоднородности, вызванные, например, граничными условиями на стенках сосуда. По этой причине необходимо учитывать зависимость свободной энергии жидкости, \mathcal{F} , также и от градиентов параметра порядка, т.е. свободная энергия имеет вид

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_\nabla, \quad \mathcal{F}_\nabla = \int F_\nabla d^3x,$$

где плотность F_∇ градиентной части свободной энергии имеет вид

$$F_\nabla = K_1 \partial_i A_{ki} \partial_j A_{kj} + K_2 \partial_i A_{kj} \partial_i A_{kj} + K_3 \partial_i A_{kj} \partial_j A_{ki}. \quad (3)$$

Эта энергия записана в гармоническом (квадратичном по параметру порядка и по градиентам) приближении. В общем случае число феноменологических коэффициентов упругости больше трех констант K_1, K_2, K_3 (из которых с точностью до полной производной, то есть поверхностных членов, только две являются независимыми) фигурирующих в вышеприведенной градиентной энергии.

Наш анализ основывается на матричной форме параметра порядка (1). Таким образом мы должны исследовать поведение матричной функции $R(\vec{r})$. С этой целью желая получить инфинитезимальное описание текстуры рассмотрим бесконечно малые повороты δR , заданные кососимметрическими матрицами, которые соответствуют переходам из данной точки пространства в близкие точки. Матрицы δR образуют алгебру Ли $\mathcal{L}S(3)$ группы $SO(3)$. Вспомним, что значения параметра порядка — вещественные симметричные 3×3 со следом 0. Совместно с $\mathcal{L}SO(3)$ они образуют алгебру Ли группы $\mathcal{L}SL(3, R)$ группы $SL(3, R)$ вещественных матриц с определителем 1, т.е. 3×3 матрицы со следом 0, поскольку любая матрица представима как сумма симметрической и кососимметрической. Стоит также отметить вещественных симметричных 3×3 со следом 0 является пространством неприводимого представления $SO(3)$ с весом $l = 2$. Эти простые алгебраические соображения являются основой для дальнейшего анализа.

Введём кривизну текстуры, описывающую изменение параметра порядка при перемещении по пространству

$$\Omega = R^{-1} \cdot \dot{R}. \quad (4)$$

Отметим, что приведённая конструкция по сути дела повторяет построение формул Френе в дифференциальной геометрии откуда и её название. Для дальнейшего нам понадобятся простые сведения о бесконечно малых поворотах, или, выражаясь более учёным языком, алгебре Ли группы трёхмерных вращений. Вспомним, что бесконечно малые повороты порождены матрицами f^k , $k = 1, 2, 3$,

$$(f^k)_{ij} = -\epsilon_{kij}. \quad (5)$$

Их коммутаторы равны

$$[f^i, f^j] = \sum_{k=1}^3 \epsilon_{kij} f^k. \quad (6)$$

Имеет место формула скалярного произведения (метрики в алгебре Ли)

$$\frac{1}{2} \text{Tr}(f^i \cdot f^j) = -\delta_{ij}. \quad (7)$$

Бесконечно малый поворот соответствует вектору согласно формуле

$$\delta\omega_k = -\frac{1}{2} \text{Tr}(\delta R \cdot f^k).$$

И аналогично по вектору кривизны можно восстановить матрицу кривизны

$$\Omega = \sum_{k=1}^3 \omega_k f^k.$$

Совокупность всех вещественных 3×3 матриц со следом 0 $\mathcal{LSL}(3, R)$ замкнута относительно операции коммутирования

$$[A, B] = C$$

и образует алгебру Ли, в которой $\mathcal{LSO}(3)$ образует подалгебру, что можно выразить в символической форме

$$\mathcal{LSL}(3, R) = \mathcal{LSO}(3, R) \oplus \mathcal{A}, \quad (8)$$

где \mathcal{A} пространство симметрических матриц со следом 0. Таким образом имеем условие на коммутаторы

$$[X, Y] = Z; \quad \begin{cases} X & \text{принадлежит } \mathcal{LSO}(3), \\ Y & \text{принадлежит } \mathcal{A}, \\ Z & \text{принадлежит } \mathcal{A}. \end{cases}$$

Приведённые условия оставляют ограниченный выбор для написания уравнений минимизации свободной энергии для биаксиальных нематиков. Эти уравнения должны основываться на структуре алгебры Ли $\mathcal{LSL}(3, R)$ заданной уравнениями (8). Таким образом они должны иметь вид

$$\frac{d}{dz} L + [L, \Omega] + [A, B] = 0; \quad \frac{d}{dz} A = [A, \Omega], \quad (9)$$

где A и B принадлежат \mathcal{A} . Стоит отметить, что уравнения (9) имеют ту же форму, что и уравнения Пуассона для движения твёрдого тела. Последние базируются на группе движений трёхмерного евклидова пространства $E(3)$ и её алгебре Ли $\mathcal{LE}(3)$, для которой имеет место разложение аналогичное заданному

$$\mathcal{LE}(3) = \mathcal{LSO}(3) \oplus \mathcal{LT}.$$

2. Вариационный принцип для 1D-текстур

Воспользуемся для окончательного вывода уравнения текстуры вариационным принципом, согласно которому равновесная конфигурация соответствует минимуму свободной энергии (11). Будем пользоваться обозначением

$$\frac{d}{dz}f = \dot{f}.$$

Получаем следующее выражение для плотности свободной энергии

$$\mathcal{F}_\nabla = \int F_\nabla dz, \quad F_\nabla = K_2 Tr(\dot{A} \cdot \dot{A}) + (K_1 + K_3) (\dot{A} \cdot \dot{A})_{33}. \quad (10)$$

Мы должны минимизировать \mathcal{F}_∇ при том условии, что матрица параметра порядка имеет фиксированные собственные значения. Воспользуемся кривизной текстуры, выраженной в векторной форме,

$$\omega_k = -\frac{1}{2} Tr(\Omega \cdot f_k).$$

Условия связи, наложенные на параметр порядка будут удовлетворены, если будем варьировать параметр порядка A , варьируя матрицу поворота R

$$\delta R = R \cdot \delta S,$$

где δS — матрица бесконечно малого поворота. Откуда получаем формулу для вариации параметра порядка, учитывающую наложенные связи,

$$\delta A = [A, \delta S]$$

и вариацию кривизны текстуры

$$\delta \Omega = \frac{d}{dz} \delta S - [\delta S, \Omega]$$

в виде ковариантной производной. Или в векторных обозначениях

$$\delta \vec{\omega} = \frac{d}{dz} \delta \vec{s} + \vec{\omega} \times \delta \vec{s},$$

где

$$\delta S = \sum_{k=1}^3 \delta s_k f^k.$$

Воспользовавшись приведёнными выше формулами для вариаций получаем уравнения минимизации в виде уравнений (9).

Плотность градиентной энергии F_∇ для одномерного случая имеет вид

$$F_\nabla = k_1 Tr(\partial_z A \cdot \partial_z A) + k_2 (\partial_z A \cdot \partial_z A)_{33}, \quad (11)$$

где $z = x_3$ и ∂_z — производная по z , а также введены обозначения для констант: $k_1 = K_2$, $k_2 = K_1 + K_3$. Граничные условия, значения параметра порядка на пластинках, рассматриваемых как параллельные, $A(z=0) = A(z=Z)$. Последнее условие (параллельности граничных условий), разумеется совсем не обязательно, и задача решается при произвольных граничных условиях. Чисто технически, однако,

удобнее решать задачу Коши, когда на одной границе заданы значения параметра порядка и его первой производной. Мы всегда можем свести задачу Коши к задаче с граничными условиями для параметра порядка на двух границах, подобрав подходящим образом толщину пленки жидкого кристалла.

Для минимизации свободной энергии мы воспользуемся уравнениями Лагранжа первого рода, задав связи, наложенные на параметр порядка, в виде

$$Tr(A) = 0, \quad Tr(A^2) = c_1, \quad Tr(A^3) = c_2, \quad (12)$$

где c_1, c_2 — константы, определяющие собственные значения матрицы параметра порядка. Минимум находим, решая уравнения Эйлера–Лагранжа для эффективного Лагранжиана

$$\mathcal{L} = F_{\nabla} - \lambda_1 Tr(A) - \lambda_2 Tr(A^2) - \lambda_3 Tr(A^3). \quad (13)$$

Следует иметь в виду, что при этом мы находим, вообще говоря, экстремали, которые не обязательно доставляют минимум рассматриваемой задачи. Поиски минимума требуют дополнительного исследования.

Численное моделирование текстур (см. также нашу недавнюю работу [7]) проводилось путем численного решения задачи Коши для уравнений Лагранжа первого рода, соответствующих лагранжиану (13), с различными начальными значениями матрицы параметра порядка и ее производной по z (называемой далее скоростью), удовлетворяющими условиям связей (12).

Тривиальная организация ориентационного параметра порядка возникает в случае нулевой начальной скорости, при которой параметр порядка постоянен (при любых значениях k_1, k_2), а структура однородна. Соответственно, в этом случае все двухосные молекулы (которые могут быть представлены в виде одинаковых кирпичей) имеют одинаковую ориентацию.

Уравнения Лагранжа для параметра порядка (при любых значениях k_1, k_2) имеют частное решение вида:

$$\hat{A}(z) = \hat{R}_3^{-1}(\omega z) \hat{A}(0) \hat{R}_3(\omega z), \quad (14)$$

где $\hat{R}_3(\omega z)$ — матрица трехмерного вращения вокруг оси Z на угол ωz , а $\hat{A}(0)$ дается формулой (2). Угловая скорость для этого решения не зависит от z :

$$\boldsymbol{\omega} = (0, 0, \omega).$$

Собственные векторы матрицы $\hat{A}(z)$ для этого решения имеют вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{l} &= (-\cos \omega z, \sin \omega z, 0), \\ \mathbf{m} &= (\sin \omega z, \cos \omega z, 0), \\ \mathbf{n} &= (0, 0, 1). \end{aligned}$$

Таким образом, от слоя к слою направления осей молекул совершают равномерное вращение в плоскости XY с угловой скоростью ω . Расположение молекул, соответствующее этому решению, показано на рис. 1, А. Эта фаза имеет некоторые сходства с *холестерической* структурой, а именно то, что эволюция ориентации молекул от слоя к слою состоит в вращении вокруг оси Z с угловой скоростью ω . Период этой структуры по Z имеет значение $T = \pi/\omega$ (π , а не 2π , потому что для неполярных двухосных нематиков \mathbf{n} , \mathbf{m} и \mathbf{l} физически эквивалентны $-\mathbf{n}$, $-\mathbf{m}$ и $-\mathbf{l}$ соответственно, таким образом, поворот на π радиан преобразует матрицу параметра порядка в себя). Это сходство является естественным следствием тесной связи между хиральностью

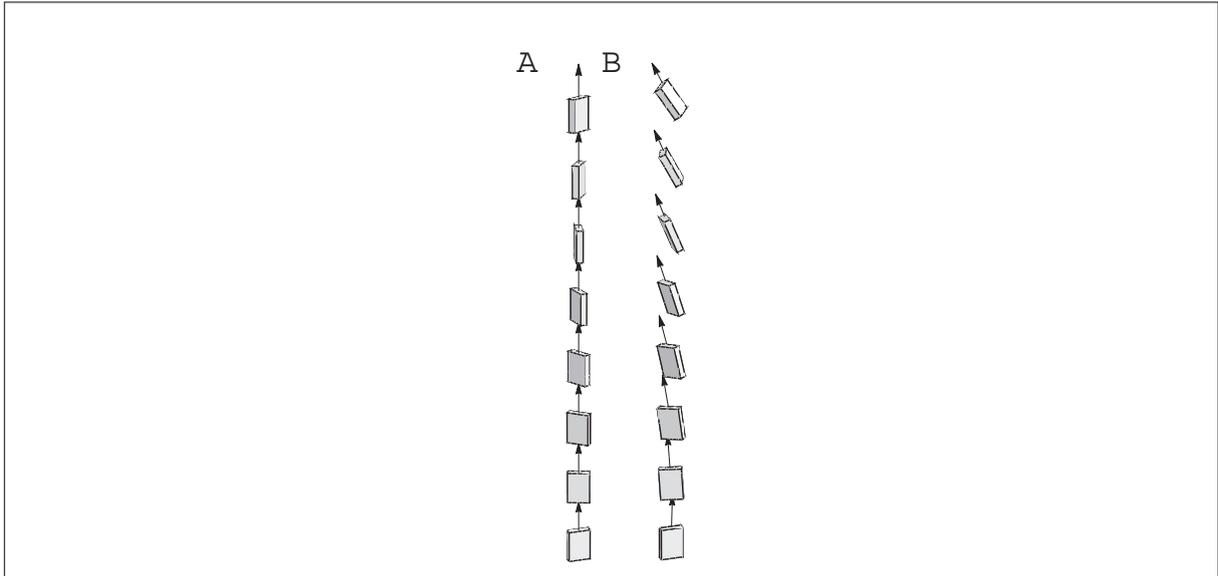


Рис. 1: Пространственная организация молекул. А: геликоидальная фаза, $\omega(0) = (0, 0, 1)$, В: квазипериодическая фаза, $\omega(0) = (\frac{1}{12}, \frac{1}{6}, 1)$. Стрелками показаны векторы угловой скорости. Другие параметры на обоих рисунках имеют значения: $k_1 = 1, k_2 = \frac{1}{2}, \lambda_1 = 7, \lambda_2 = 3$.

(нарушением зеркальной симметрии) и двуосностью (т.е. наличием дополнительного к одноосному директору \mathbf{n} упорядочения в перпендикулярной к \mathbf{n} плоскости). В нашем случае хиральность производится извне с помощью граничных условий, а двуосность является внутренним свойством жидко-кристаллического материала (поэтому может быть сколь угодно большой). В обычных холестериках хиральность — это свойство материала, в то время как двуосность является геометрическим следствием простой спирально закрученной структуры и, как правило, очень мала.

Когда направление начальной угловой скорости отличается от оси Z , возникает более сложное решение. Организация молекул этого типа показана на рис. 1, В. Видно, что в отличие от случая геликоидальной фазы в данной ситуации угловая скорость меняется от слоя к слою, и длинные оси молекул не параллельны.

Следует заметить, что для нахождения распределений параметра порядка, минимизирующих функционал свободной энергии, необходим дополнительный анализ экстремалей, в частности исследование второй вариации этого функционала. Данная процедура в типичном случае сводится к выделению участка экстремали до первой сопряженной точки [6]. Тем не менее, в дальнейшем анализе мы рассматриваем достаточно длинные участки экстремалей, которые могут содержать сопряженные точки, так как основная цель этого анализа — охарактеризовать уравнения экстремалей как динамическую систему. При переносе найденных на этом пути закономерностей на свойства текстур необходимо учитывать ограничения на длину траекторий, связанные с сопряженными точками.

Для более подробного изучения квазипериодической текстуры мы изображаем траектории собственных векторов $\mathbf{l}, \mathbf{m}, \mathbf{n}$ матрицы параметра порядка \hat{A} , соответствующие направлениям осей молекул, см. рис. 2. Наблюдается сложная динамическая картина, в которой вращение молекул вокруг длинной оси сочетается с прецессией этой оси (ей соответствует собственный вектор \mathbf{n} , траектория которого показана на

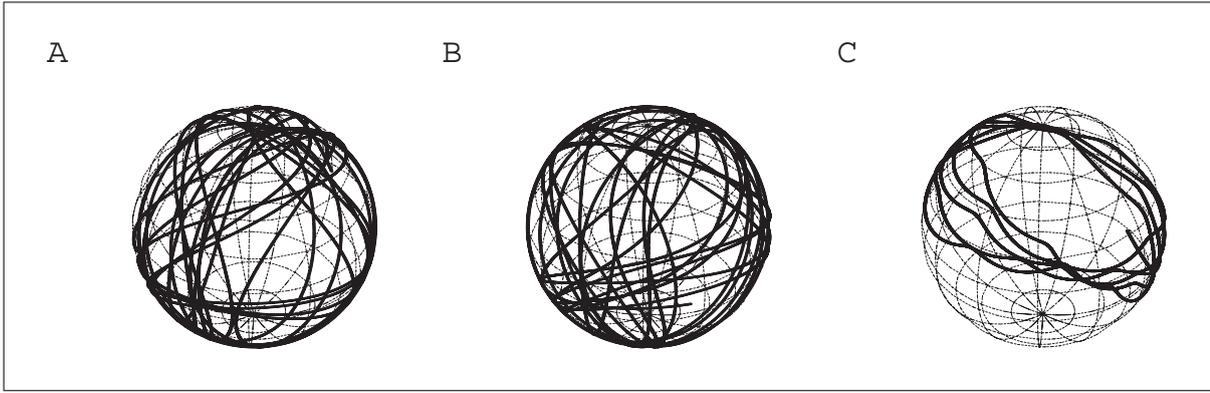


Рис. 2: А,В,С: траектории собственных векторов \mathbf{l} , \mathbf{m} , \mathbf{n} (соответственно) матрицы параметра порядка для квазипериодической фазы. Параметры имеют значения: $\boldsymbol{\omega}(0) = (\frac{1}{12}, \frac{1}{6}, 1)$, $k_1 = 1, k_2 = \frac{1}{2}, \lambda_1 = 7, \lambda_2 = 3$.

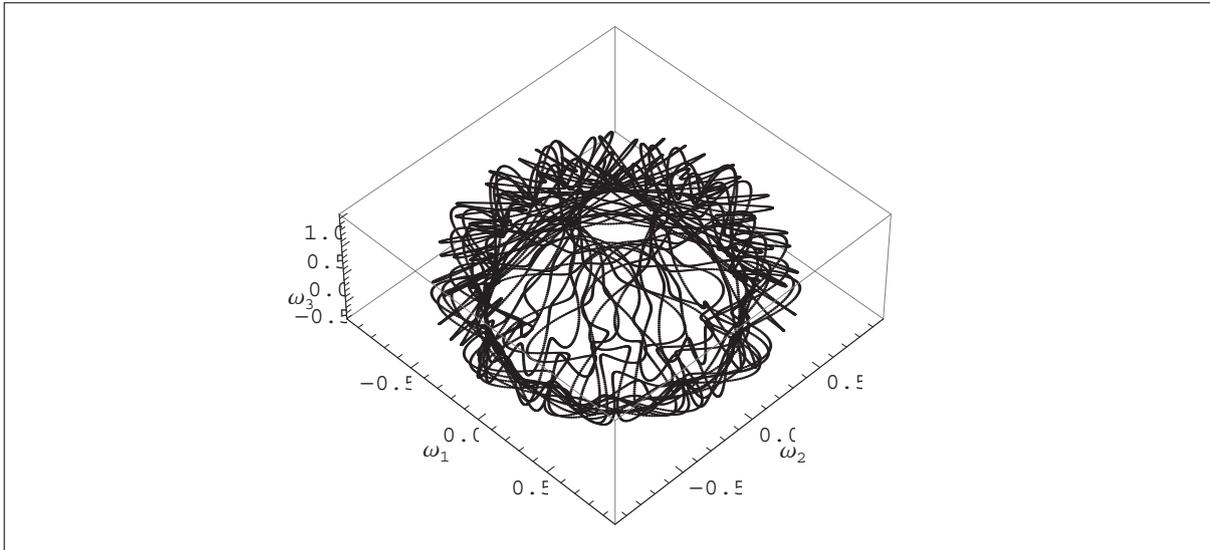


Рис. 3: Траектория вектора угловой скорости для квазипериодической фазы. Параметры имеют значения: $\boldsymbol{\omega}(0) = (\frac{1}{12}, \frac{1}{6}, 1)$, $k_1 = 1, k_2 = \frac{1}{2}, \lambda_1 = 7, \lambda_2 = 3$.

рис. 2, С). Таким образом, в отличие от геликоидальной фазы, эта текстура имеет более чем одну характерную частоту, демонстрируя квазипериодическую структуру.

Чтобы проследить за изменением ориентационного порядка вдоль оси Z , мы также исследуем эволюцию вектора угловой скорости для квазипериодического решения. Его траектория показана на рис. 3. В изображенном конкретном случае траектория имеет форму достаточно сложной пространственной кривой.

Характерные частоты (по Z) паттернов ориентации молекул могут указывать длины волн света, соответствующие специальным оптическим свойствам этих структур. Таким образом, важно изучить спектральные характеристики решений. В качестве характерной величины рассмотрим X -компоненту ω_x угловой скорости. Рис. 4 показывает эту функцию и ее (дискретное) преобразование Фурье. Видно, что количество значимых коэффициентов более одного. Это подтверждает, что текстура имеет более одной характерной частоты и имеет квазипериодическую природу.

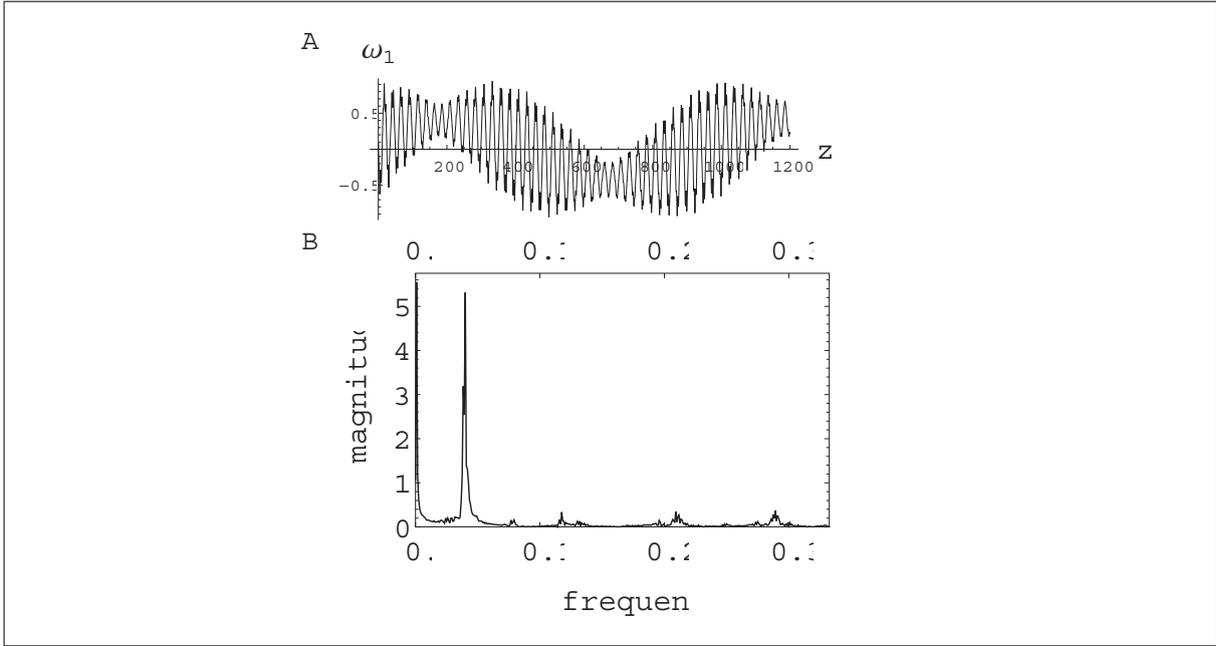


Рис. 4: А: первая компонента угловой скорости ω_1 как функция z в квазипериодической фазе; В: дискретное преобразование Фурье, примененное к последовательности значений этой функции на интервале $z = 0..1200$ с шагом 1.5. Параметры имеют значения: $\omega(0) = (\frac{1}{12}, \frac{1}{6}, 1)$, $k_1 = 1$, $k_2 = \frac{1}{2}$, $\lambda_1 = 7$, $\lambda_2 = 3$.

Общая структура множества характерных частот и их зависимость от параметров системы требует дальнейшего изучения. Одна из ситуаций, в которых могут появиться условно-периодические решения, - это случай интегрируемых или близких к интегрируемым уравнений Лагранжа. Таким образом, природа характерных частот в этой системе может быть уточнена с помощью дальнейшего анализа ее динамических свойств, в том числе первых интегралов и возможных редукций по размерности.

3. Выводы

Методика, применённая в настоящей работе, позволяет усмотреть аналогию аналитического строения $1D$ -структуры биаксиальных нематиков и классической теории волчков, [8]. В рассматриваемом нами случае речь идёт о $SL(3, R)$ волчке, насколько нам известно ранее не изучавшийся в математической физике. Следует отметить, что речь идёт о некомпактной группе Ли, что напоминает случай волчка в геометрии Лобачевского, рассмотренный в своё время Klein'м, [8].

Можно сказать, что нами был найден один из вариантов аналогии Kirhhoff'a: роль упругой эластики играет $1D$ -текстура, в качестве "упругого тела" — аналог системы уравнений Эйлера на группе $SL(3, R)$. Эта аналогия может быть полезна для анализа возможных конформаций текстур рассматриваемого вида. Например она сразу же подсказывает наличие условно периодических решений, которые, по видимому, могут быть полезны для анализа экспериментальных данных, в частности оптических эффектов.

В.Л.Г. благодарит Программу Прогресса Фундаментальных Исследований Высшей Школы Экономики за финансовую поддержку. Участие Е.И.К. в работе поддержано грантом РФФИ 13-02-00120.

Литература

1. Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical Physics, Volume 5 of Course of Theoretical Physics, Part 1 // Pergamon, Oxford, 1980.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, том VII, Теория Упругости, Гл. VI // Наука, Москва, 1987.
3. de Gennes P.G., Prost J. The Physics of Liquid Crystals // Clarendon Press, Oxford 1993.
4. Chandrasekhar J. Liquid Crystals // Cambridge University Press, London, 1992.
5. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах // Наука, Москва, 1981.
6. Гельфанд И.М., Фомин С.В. Вариационное исчисление // Физматлит, 1961.
7. Golo V.L., Kats E.I., Severyuk A.A., Sinitsyn D.O. Twisted quasiperiodic textures of biaxial nematic liquid crystals // Phys. Rev. E, 88, 042504-1 042504-7 (2013).
8. Klein F., Sommerfeld A. Über der Theorie des Kreisels // Teubner, Leipzig, 1910.

ONE DIMENSIONAL TEXTURES OF BIAxIAL LIQUID CRYSTALS

V.L. Golo¹, E.I. Kats², D.O. Sinitsyn³

¹ *Department of Mechanics and Mathematics The Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia*

National Research University Higher School of Economics Moscow, Russia

² *The Landau Institute for Theoretical Physics, Moscow, Russia*

³ *The Semenov Institute for Chemical Physics, Moscow, Russia*

voislav.golo@gmail.com, kats@ill.fr

Received 28.04.2014

We have derived the equations for 1D textures of biaxial nematics and showed that they are based on the structure of the group $SL(3;R)$ of real 3×3 matrices of determinant +1. To describe the conformations of the above textures we introduce the curvature vector $\vec{\Omega}$ that corresponds to a skew-symmetric matrix describing infinitesimal rotations of the order parameter while moving along the axis of the texture. The construction is helpful for the analysis of data provided by the numerical modelling. Thus we have obtained the conditional periodic textures of the biaxial nematics. Our results may be applied for studying the optical phenomena in the biaxial nematics.

ГЕОМЕТРИЯ ЛОМАННЫХ И ПОЛИПЕПТИДОВ

А.О. Иванов, А.С. Мищенко, А.А. Тужилин

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана*

aoiva@mech.math.msu.su, asmish@mech.math.msu.su, tuz@mech.math.msu.su

Поступила 29.04.2014

В работе показано, как конформацию полипептидов можно изучать по двум функциям дискретным аналогам кривизны и кручения пространственных кривых. Переход к таким функциям не только дает наглядную кодировку пространственной структуры, но и позволяет автоматизировать выделение различных структурных элементов конформации, таких, например, как спирали.

УДК 514.8, 51-76, 57.087

Введение

Цель данной работы — продемонстрировать возможности приложений дифференциальной геометрии и ее дискретных аналогов к изучению полипептидов. Хорошо известно, что химические свойства полипептидов зависят от их пространственной конфигурации (конформации), причем нарушение последней может существенно повлиять на эти свойства. Изменение конформации белков клеток живого организма иногда является причиной тяжелых болезней (например, коровьего бешенства).

Одной из наиболее важных задач молекулярной биологии клетки является изучение связи между первичной структурой белка (последовательностью составляю-

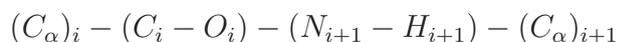
щих белок аминокислот) и его третичной структурой (пространственным расположением). Кроме того, интересна также и задача описания различных геометрических структур, встречающихся в тех или иных местах пептидного остова (вторичная структура). Традиционно выделяют разного рода спирали и слои.

Изучению пространственного строения биологических полимеров посвящено огромное количество работ. Вот некоторые из них [1]–[9], имеющие то или иное отношение к нашему исследованию.

1. Построение пространственной ломаной по полипептиду

В качестве первого шага, молекуле полипептида сопоставляется некоторая пространственная ломаная. Обычно для этой цели используется так называемый пептидный остов (backbone). Напомним, что полипептид — это цепочка последовательно соединенных между собой пептидов (аминокислот). Каждый пептид состоит из так называемого альфа-углерода C_α , к четырем валентным связям которого крепятся аминогруппа NH_3 (“азотистый конец”), карбоксильная группа $COOH$, содержащая еще один атом углерода C (“углеродный конец”), водород H и так называемый аминокислотный остаток (или радикал) R . Разные аминокислоты различаются именно радикалами. Два пептида соединяются друг с другом в бипептид так: аминогруппа одного взаимодействует с карбоксильной группой другого, выделяется вода и возникает так называемая пептидная связь между углеродом и азотом. У полученного бипептида снова есть “азотистый конец” и “углеродный конец”, поэтому процесс может продолжаться. Цепочка атомов вида $NC_\alpha C - NC_\alpha C - \dots - NC_\alpha C$, где черточки соответствуют пептидным связям, и образует пептидный остов белка. В качестве вершин ломаной L берутся или последовательные атомы пептидного остова, или только атомы C_α альфа-углеродов последовательных пептидов.

Замечание. И тот и другой выбор имеет свои преимущества. Химические связи вдоль пептидного остова считаются наиболее сильными и устойчивыми, расстояния между соседними атомами — почти постоянными. Кроме того, считается установленным, что шестерки атомов



(здесь индексы i и $i + 1$ обозначают номер пептида в цепочке, а атомы кислорода и водорода крепятся к стоящим с ними в одних скобках атомам углерода и азота из пептидного остова соответственно), расположены в одной двумерной плоскости. Эта шестерка атомов формирует так называемую пептидную группу P_{ii+1} , которая образуется за счет возникновения пептидной связи между C_i и N_{i+1} .

Итак, последовательные аминокислоты стыкуются друг с другом по пептидным связям, образуя на каждом таком стыке (почти плоскую) пептидную группу. Последовательные пептидные группы стыкуются по общим альфа-углеродам. При этом, плоскость пептидной группы P_{i+1i+2} можно получить из плоскости группы P_{ii+1} двумя последовательными поворотами вокруг оси связей $N_{i+1} - (C_\alpha)_{i+1}$ и $(C_\alpha)_{i+1} - C_{i+1}$. Углы этих поворотов называются торсионными углами. Принято считать, что именно за счет изменения торсионных углов меняется геометрия белковой молекулы. Таким образом, локальное устройство ломаной, составленной из звеньев пептидного остова, известно лучше и представляется более жестким. С другой стороны, эта ломаная имеет в 4 раза больше вершин и несет повторяющуюся информацию об более-менее

одинаковых плоских пептидных группах, что может усложнить анализ геометрии ломаной в целом.

Замечание. Если внимательно посмотреть на приведенное выше описание аминокислоты, то становится ясным, что ее пространственное строение не определено однозначно: направление обхода HNC вокруг связи RC_α может происходить как в одну, так и в другую сторону. Действительно, в природе встречаются и те, и другие (так называемые левые и правые) разновидности одних и тех же аминокислот. Любопытный (и, насколько мы знаем, до сих пор никак не объясненный) факт состоит в том, что в полипептидах один из двух типов аминокислот (левые) встречается гораздо чаще, чем другой.

2. Геометрия пространственных ломаных и автоматическое выделение спиралей

Рассмотрим произвольную *геометрическую реализацию* полипептида, т.е. некоторое конкретное расположение его в пространстве. Построим ломаную L , выбрав в качестве ее вершин последовательные альфа-углероды полипептида. Что нужно знать про ломаную, чтобы по имеющимся данным она восстанавливалась бы однозначно с точностью до сохраняющего ориентацию движения пространства? Ответ более менее очевиден: нужно знать длины ребер, углы поворота между парами последовательных ребер, а также углы поворота между последовательными парами плоскостей, первая из которых натянута на $(i-1)$ -ое и i -ое ребра, а вторая — на i -ое и $(i+1)$ -ое.

Определим описанными только что углы более строго. Пусть пространственная ломаная $L = A_0A_1 \cdots A_n$ задана последовательностью своих *вершин* A_i . Ребро e_i ломаной L — это пара $A_{i-1}A_i$. Нам будет удобно представлять ребра e_i как векторы $A_i - A_{i-1}$. Мы будем всегда предполагать, что последовательные векторы e_i, e_{i+1} неколлинеарны. Пусть α_i — величина угла между векторами e_i, e_{i+1} , т.е.

$$\alpha_i = \arccos \frac{\langle e_i, e_{i+1} \rangle}{\|e_i\| \cdot \|e_{i+1}\|},$$

где $\langle v, w \rangle$ — стандартное скалярное произведение векторов v и w , а $\|v\|$ — соответствующая норма вектора, т.е. $\|v\| = \sqrt{\langle v, v \rangle}$. Из сделанного предположения вытекает, что $0 < \alpha_i < \pi$.

Рассмотрим теперь произвольное *внутреннее* (т.е. неконцевое) ребро e_i ломаной L , тогда имеются соседние с ним ребра e_{i-1} и e_{i+1} . Мы хотим определить величину β_i угла между плоскостями, первая из которых натянута на ребра e_{i-1}, e_i , а вторая — на e_i, e_{i+1} . Мы поступим несколько хитрее, а именно, будем определять углы между этими плоскостями, но естественным образом *ориентированными*.

Более подробно, рассмотрим векторные произведения $\xi_i = [e_{i-1}, e_i]$ и $\xi_{i+1} = [e_i, e_{i+1}]$. Первый из этих векторов перпендикулярен первой плоскости, а второй — второй. Рассмотрим плоскость Π , перпендикулярную e_i . Тогда оба ξ_i и ξ_{i+1} ей параллельны. Введем в плоскости Π декартовы координаты. Для этого в качестве начала координат выберем точку пересечения плоскости Π и прямой, проходящей через ребро e_i ; ось x пустим в направлении e_x вектора ξ_i ; ось y выпустим в таком направлении e_y , чтобы тройка ξ_i, e_y и e_i была положительно ориентирована. Иными словами, $e_y = [e_i/\|e_i\|, \xi_i/\|\xi_i\|]$. Теперь рассмотрим направление $e = \xi_{i+1}/\|\xi_{i+1}\|$ вектора ξ_{i+1} . Тогда в базисе e_x, e_y вектор e имеет координаты $(\cos \beta_i, \sin \beta_i)$ для некоторого однозначно определенного угла $\beta_i \in [-\pi, \pi)$ (именно его мы будем использовать в качестве угла между рассматриваемыми плоскостями).

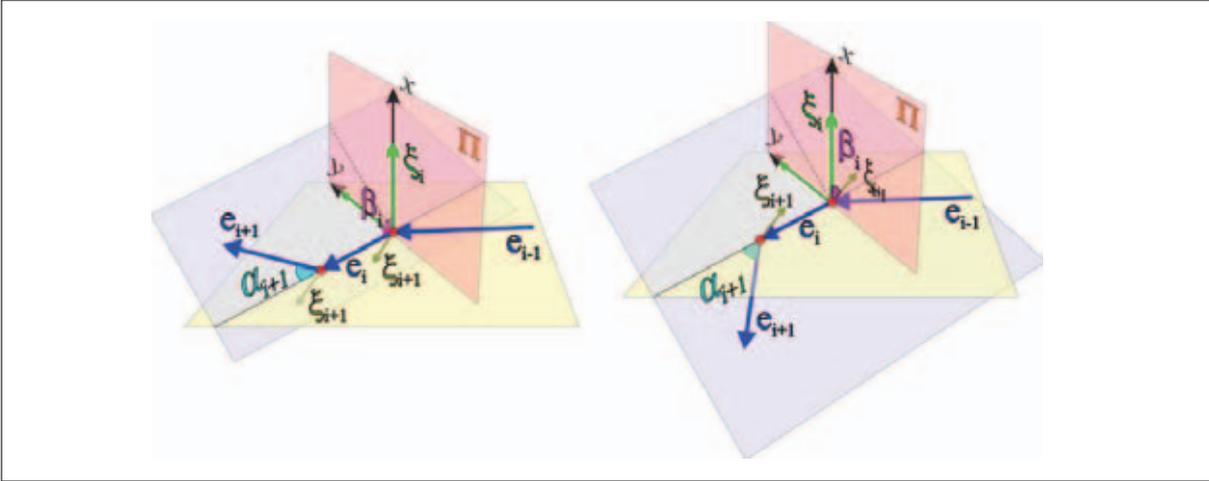


Рис. 1. Угловые характеристики ломаной

Найдем угол β_i явно. Заметим, что $\cos \beta_i = \langle e, e_x \rangle$, $\sin \beta_i = \langle e, e_y \rangle$, поэтому

$$\begin{aligned} \beta_i &= \text{sign}(\sin \beta_i) \arccos(\cos \beta_i) = \text{sign}(\langle e, e_y \rangle) \arccos(\langle e, e_x \rangle) = \\ &= -\text{sign}[\det(\xi_i, e_i, \xi_{i+1})] \arccos \frac{\langle \xi_i, \xi_{i+1} \rangle}{\|\xi_i\| \|\xi_{i+1}\|}. \end{aligned}$$

Покажем, что длины s_i ребер ломаной L ее углы α_i, β_j определяют ломаную L однозначно с точностью до движения.

(1) Выберем произвольное расположение начальной вершины A_0 ломаной L .

(2) Разместим вторую вершину A_1 ломаной L произвольным образом на расстоянии s_1 .

(3) Выпустим из вершины A_1 луч r_1 под углом α_1 к лучу $r_0 = A_0A_1$ (это можно сделать многими способами) и отложим на r_1 отрезок A_1A_2 длины s_2 .

Если у каждого из предыдущих построений была некоторая свобода выбора, то все оставшиеся шаги будут определены однозначно. Мы покажем это для шага, на котором строится вершина A_{i+1} . Итак, пусть все вершины A_0, \dots, A_i уже построены. В частности, у ломаной L уже реализованы ребра e_{i-1} и e_i .

(4) Вычисляем вектор $\xi_i = [e_{i-1}, e_i]$ и полагаем $e_x = \xi_i / \|\xi_i\|$.

(5) Вычисляем вектор $e_y = [e_i, e_x] / \|e_i\|$.

(6) Тогда, по определению, имеем $\xi_{i+1} / \|\xi_{i+1}\| = \cos \beta_i e_x + \sin \beta_i e_y$.

(7) Чтобы задать положение точки A_{i+1} , мы должны в плоскости, проходящей через ребро e_i и перпендикулярной ξ_{i+1} , отложить от A_i вектор e_{i+1} длины s_{i+1} в направлении, составляющем с вектором e_i угол α_{i+1} . Это можно сделать двумя способами. Однако, по определению вектора ξ_{i+1} , он должен быть равен $[e_i, e_{i+1}]$, так что подходит лишь один из этих двух способов. А именно,

$$e_{i+1} = s_{i+1} \left(\cos \alpha_{i+1} \frac{e_i}{\|e_i\|} + \sin \alpha_{i+1} \left[\cos \beta_i e_x + \sin \beta_i e_y, \frac{e_i}{\|e_i\|} \right] \right).$$

Пусть теперь все ребра ломаной L имеют одинаковую длину. Тогда постоянство отличных от нуля и π углов α_i и β_i равносильно тому, что вершины ломаной лежат на некоторой спирали. Это соображение позволяет отлавливать спирали в полипептидах. Напомним, что в оставшейся после очистки базе данных во всех полипептидах

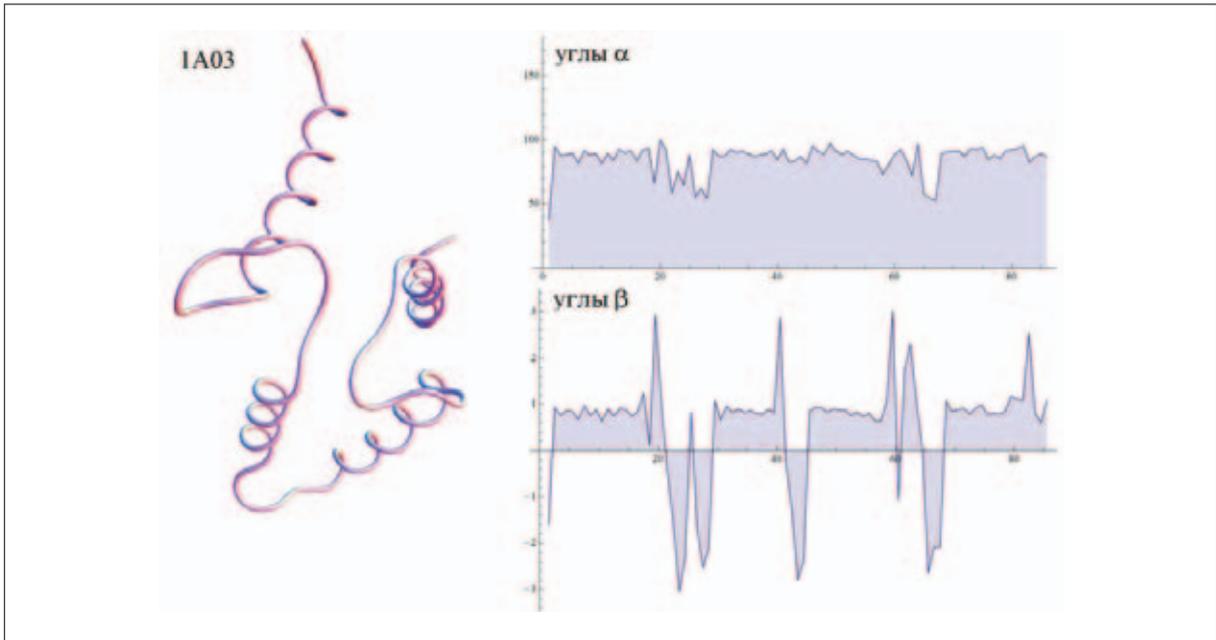


Рис. 2. Аппроксимация пептидного остова полипептида 1A03 кривой (слева) и графики последовательных углов α_i и β_i (справа).

расстояния между последовательными альфа-углеродами отклоняются от среднего значения не более, чем на 7.5%, поэтому эти расстояния можно считать почти постоянными. Таким образом, если для ломаной L , проведенной через альфа-углероды, на каком-то ее фрагменте углы α_i и β_i окажутся почти постоянными (и отличными от 0 и π), то этот фрагмент будет являться спиралью. Продемонстрируем, как это работает на примере.

Рассмотрим полипептид 1A03 из базы данных Protein Data Bank. Для наглядности мы провели кривую через альфа-углероды этого полипептида, см. рис. 2. На рис. 2 (слева) хорошо видно, что этот полипептид имеет четыре спирали.

Справа на этом рисунке приведены последовательности α - и β -углов ломаной, вершины которой — последовательные альфа-углероды полипептида 1A03. На этих графиках хорошо просматриваются участки локального постоянства. Таких участков также имеется четыре штуки, и они соответствуют спиральям полипептида. Несложно написать программу, которая будет автоматически определять участки постоянства последовательностей углов, тем самым, выделять спирали не прибегая к изображению.

Для большей наглядности можно изобразить оба графика одновременно (растянув для наглядности один из них), рис. 3.

Замечание. Было бы интересно найти критерий того, что произвольная ломаная (не обязательно с равными, но близкими по длине звеньями) вписана в спираль. Это условие позволило бы проводить аналогичное автоматическое определение спиралей и для полипептидов с большими отклонениями расстояний между последовательными альфа-углеродами.

В чем преимущество описанного только что подхода? Для коротких полипептидов можно, конечно же, определять фрагменты структуры и на глаз, но если полипептид достаточно длинный, то непосредственное изучение его трехмерного изображения является достаточно тяжелой работой. Вместо этого мы предлагаем смотреть на две

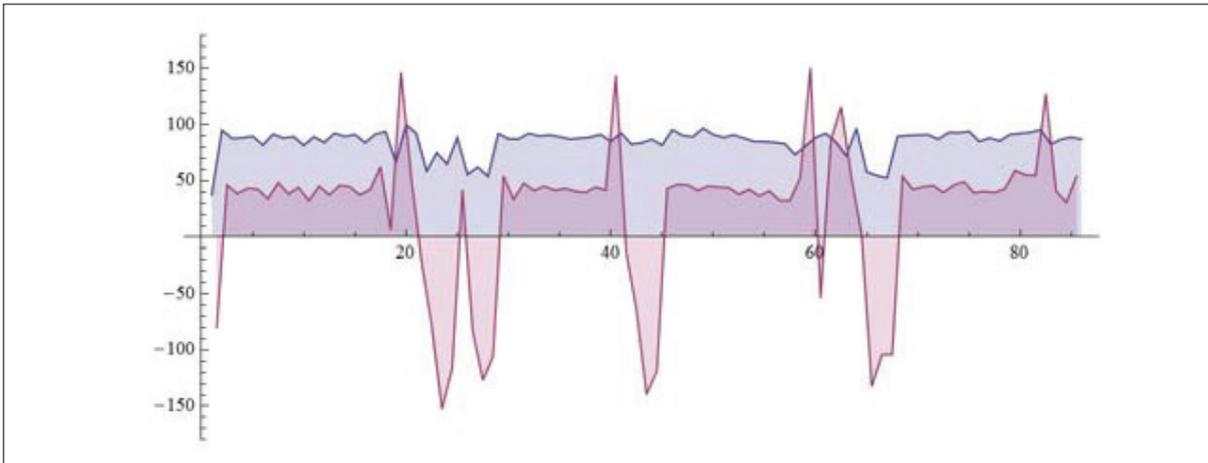


Рис. 3. Одновременное изображение обоих графиков α - и β -углов.

функции и исследовать их (или на три, если учитывать расстояния). Кроме того, различные свойства участков функций, скажем, монотонность или выпуклость, могут привести к целому ряду новых типов фрагментов полипептидов и, как следствие, к более глубокому пониманию геометрической структуры.

Изложенные здесь соображения характеристики спиралей в терминах углов являются дискретными аналогами хорошо известных в классической дифференциальной геометрии результатов, описывающих форму пространственных кривых. В следующем разделе мы напомним основные определения теории кривых, чтобы предложить читателю еще ряд тем для поиска аналогий.

3. Кривизна и кручение пространственных кривых

Рассмотрим гладкую кривую $\gamma(t) = (x_1(t), x_2(t), x_3(t))$ в пространстве \mathbf{R}^3 . Здесь гладкость означает, что координатные функции $x_i(t)$ непрерывно-дифференцируемы столько раз, сколько нам потребуется. *Скоростью кривой γ в точке $\gamma(t)$* называется вектор $\dot{\gamma}(t) = (\dot{x}_1(t), \dot{x}_2(t), \dot{x}_3(t))$, составленный из первых производных координатных функций. Если вместо первых производных рассмотреть вторые производные, то получим *вектор ускорения* $\ddot{\gamma}(t) = (\ddot{x}_1(t), \ddot{x}_2(t), \ddot{x}_3(t))$. Кривая, у которой скорость всюду отлична от нуля, называется *регулярной*, а у которой скорость и ускорение в каждой точке линейно независимы — *бирегулярной*.

Если длина вектора скорости кривой $\gamma(t)$ всюду равна 1, то параметр t называется *натуральным*. Для натурально параметризованной кривой скорость и ускорение взаимно перпендикулярны в каждой точке кривой. Для такой кривой длина ускорения используется для характеристики искривленности: чем больше ускорение, тем сильнее кривая поворачивает. Длина вектора ускорения натурально параметризованной кривой называется *кривизной* и обозначается через k . Если кривизна отлична от нуля, т.е. ускорение ненулевое и, значит, кривая бирегулярна, то направление $\dot{\gamma}/\|\dot{\gamma}\|$ вектора ускорения $\ddot{\gamma}$ называется *главной нормалью кривой γ* и обозначается через ν .

Итак, пусть кривая $\gamma(t)$ натурально параметризована. Положим $\tau = \dot{\gamma}$, тогда τ и ν — единичные взаимно перпендикулярные векторы. Их векторное произведение $\beta = [\tau, \nu]$ называется *бинормалью*. Тройка (τ, ν, β) единичных взаимно перпендикулярных векторов называется *репером Френе*.

Формулы Френе показывают, с какими скоростями меняются векторы репера Френе. Известно, что скорость β изменения бинормали β коллинеарна вектору ν .

Коэффициент пропорциональности между β и ν , взятый со знаком минус, называется *кручением* и обозначается через κ .

Приведем некоторые примеры, показывающие, как свойства кривизны и кручения выделяют те или иные естественные классы кривых.

Пример. Множество всех прямых — это в точности множество всех кривых нулевой кривизны (отметим, что для прямых кручение не определено).

Пример. Кривизна окружности радиуса r равна $1/r$. Лежащая в плоскости кривая является окружностью, если и только если ее кривизна постоянна и отлична от нуля.

Пример. У *винтовой линии* или *спирали*, которая в некоторой системе координат имеет вид $(a \cos t, a \sin t, bt)$, где a и b — ненулевые постоянные, кривизна и кручение постоянны и не равны нулю. Обратно, каждая бигулярная кривая, у которой кривизна и кручение постоянны и отличны от нуля, является винтовой линией.

Пример. Бигулярная кривая лежит в некоторой плоскости, если и только если ее кручение равно нулю.

Хорошо известно, что функции $k(t)$ и $\kappa(t)$ полностью определяют форму натурально параметризованной бигулярной кривой $\gamma(t)$: если у двух кривых эти функции одинаковы, то кривые можно совместить. Более того, каждые две функции $f(t)$ и $g(t)$, где $f(t)$ везде положительна, являются кривизной и кручением некоторой натурально параметризованной бигулярной кривой. Процедура построения пространственной кривой с заданными кривизной и кручением сводится к решению некоторой системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

В действительности, характеристика ломаных в терминах углов — это “дискретный аналог” характеристики кривых их кривизнами и кручениями. При этом условие на равенство длин ребер ломаной аналогично натуральности параметра.

Если на кривой $\gamma(t)$ параметр t не натуральный, то кривизну и кручение можно вычислить по следующим формулам:

$$k(t) = \frac{\|[\dot{\gamma}, \ddot{\gamma}]\|}{\|\dot{\gamma}\|^3}, \quad \kappa(t) = \frac{\det(\dot{\gamma}, \ddot{\gamma}, \ddot{\gamma})}{\|[\dot{\gamma}, \ddot{\gamma}]\|^2}.$$

Для этих формул можно найти соответствующие дискретные аналоги. Кроме того, имеется много различных формул для “кривизны” и “кручения” ломаной, которые выдерживают предельный переход: если в бигулярную кривую начать вписывать ломаные, все более измельчая длины их ребер, и для таких ломаных вычислять по этим формулам кривизну и кручение, то в пределе получатся кривизна и кручение самой кривой. В свое время авторы опробовали этот подход, протестировав целый ряд функций, однако соответствующие графики качественно не отличались от приведенных нами выше графиков для α - и β -углов (мы рассматривали ломаные с ребрами почти постоянной длины).

Замечание. Многие авторы, см. например [4], [3], рассматривают дискретные аналоги реперов Френе для ломаных и определяют кривизну и кручение ломаной, исходя из анализа поведения ее репера Френе. В обозначениях предыдущего пункта, в качестве репера Френе в точке A_i , $i = 1, \dots, n - 1$, можно взять три вектора (τ_i, ν_i, β_i) , определенные так:

$$\tau_i = \frac{e_i}{\|e_i\|}, \quad \beta_i = \frac{\xi_{i+1}}{\|\xi_{i+1}\|}, \quad \nu_i = [\beta_i, \tau_i].$$

Аналогом формул Френе в этом случае будет связь между последовательными реперами $R_i = (\tau_i, \nu_i, \beta_i)$ и $R_{i+1} = (\tau_{i+1}, \nu_{i+1}, \beta_{i+1})$, которые отличаются на ортогональное преобразование: $R_{i+1} = O_i R_i$. Если, например, представить преобразование R_i как композицию поворота в плоскости e_i, e_{i+1} и поворота вокруг оси e_{i+1} , то углы этих поворотов можно взять в качестве аналогов кривизны и кручения в точке A_i .

4. Выводы

Таким образом, в данной работе демонстрируется, как простые геометрические соображения могут помочь в изучении пространственной структуры полипептидов, в частности, дают возможность написать программу автоматического выделения спиралей. Кроме того, этот подход показывает, что “кодировка” пространственной структуры существенно более простыми объектами (в нашем случае — двумя функциями) может оказаться полезной, причем не только для решения старых задач (нахождения спиралей и слоев), но и открывает широкие возможности для поиска новых структурных составляющих. Возможно, поиск других “удачных кодировок” является перспективным методом изучения конформаций.

Литература

1. *Glaser J.A. and Deutscher M.P. (ed.)* Introduction to Biophysical Methods for Protein and Nucleic Acid Research // Academic Press, London, N.-Y., 1995.
2. *Pauling L., Corey R.B., and Branson H.R.* The structure of proteins; two hydrogenbonded helical configurations of the polypeptide chain // Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 1951, **37**, 205–211.
3. *Hu S., Lundgren M., and Niemi A.J.* The Discrete Frenet Frame, Inflection Point Solitons And Curve Visualization with Applications to Folded Proteins // arXiv:1102.5658v1, 2011.
4. *Goriely A., Hausrath A., and Neukirch S.* The differential geometry of proteins and its applications to structure determination // Biophysical Reviews and Letters, 2008, **3** (1–2), 77–101.
5. *Боженко В.К., Иванов А.О., Мищенко А.С., Тужилин А.А., Шишкин А.М.* Геометрические модели в биологии: как и что можно моделировать // Электронный журнал “Научная визуализация”, 2009, **1** (1), 66–99.
6. *Балабаев Н.К., Шайтан К.В.* Компьютерное моделирование молекулярной динамики Компьютерное моделирование полимерных и биополимерных систем // Под ред. Иванова В.А., Рабиновича А.Л., Хохлова А.Р., М.: Книжный дом “ЛИБРОКОМ”, 2009, 35-62.
7. *Шайтан К.В., Турлей Е.В., Голик Д.Н., Терёшкина К.Б., Левцова О.В., Федик И.В., Шайтан А.К., Ли А., Кирпичников М.П.* Динамический молекулярный дизайн био- и наноструктур // Журнал российского химического общества, 2006, **50** (2), 53-65.
8. *Шайтан К.В.* Энергетическая поверхность и конформационная динамика молекул // Электрохимия, 2003, **39** (2), 212-219.
9. *Шайтан К.В., Беляков А.А., Леонтьев К.М., Сарайкин С.С., Михайлюк М.Г., Егорова К.Б., Орлов М.В.* Геометрия энергетической поверхности и конформационная динамика: от углеводородов к белкам и пептидам // Хим. физ., 2003, **22** (2), 57-68.

GEOMETRY OF POLYGONAL LINES AND POLYPEPTIDES

A.O. Ivanov, A.S. Mishchenko and A.A. Tuzhilin

*Lomonosov Moscow State University,
Bauman Moscow State Technical University*

aoiva@mech.math.msu.su, asmish@mech.math.msu.su, tuz@mech.math.msu.su

Received 29.04.2014

In the paper we present a method to investigate conformations of polypeptides in terms of two functions, discrete analogues of the curvature and the torsion of space curves. This change-over not only gives a visual encoding of the space structure of polypeptides, but also permits to mark out different structural elements of conformations, for instance, the spirals.

ГЕОМЕТРИЯ АМИНОКИСЛОТ И ПОЛИПЕПТИДОВ

А.О. Иванов, А.С. Мищенко, А.А. Тужилин

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

aoiva@mech.math.msu.su, asmish@mech.math.msu.su, tuz@mech.math.msu.su

Поступила 15.04.2014

В работе описан ряд геометрико-статистических методов, которые позволяют анализировать информацию, содержащуюся в Protein Data Bank и других подобных базах данных, на на внутреннюю непротиворечивость и согласованность с общей теорией. Также демонстрируется ряд примеров, показывающих, что данные PDB требуют тщательного отбора и анализа.

УДК 514.8+57.087+51-76

Введение

Задача изучения конформации полипептидов хорошо известна и является чрезвычайно важной. Ее огромное значение связано, а частности, с тем, что изменение конформации входящих в клетку белков, скажем, в следствии мутации, может приводить к серьезным заболеваниям организма. Отметим, что экспериментальное определение последствий той или иной мутации является длительным и дорогим процессом. Поэтому возникает естественное желание — подобные эксперименты смоделировать

на компьютере. Однако задача оказывается крайне сложной, и несмотря на усилия огромного научного сообщества, в настоящее время эта задача все еще далека от решения.

Отметим, что обсуждаемая проблема находится на стыке многих наук, а именно, биологии, химии, физики, геометрии, вариационного исчисления, теории вероятностей, вычислительной математики. Возникает насущная необходимость привлечения внимания к этой проблеме ученых самых разных специальностей и создание возможности для заинтересовавшихся быстро войти в курс дела и начать экспериментировать с накопленными данными.

Центральное место в сборе информации о пространственной структуре полипептидов играет Protein Data Bank (Банк Данных Белков). Мы опишем, как можно достаточно быстро выбрать нужную для исследования геометрическую информацию, а затем расскажем о целом ряде досадных препятствий, с которыми мы столкнулись при работе с базой.

Когда мы только собирались писать настоящую статью, мы предполагали продемонстрировать, как некоторые геометрические аналогии могут оказаться полезными при изучении конформаций. Но в какой-то момент мы решили проверить данные PDB на “типичность”, чтобы иметь более точное представление о том, с чем мы имеем дело. Результаты нашего исследования изложены в следующих параграфах. После ряда “чисток”, мы наконец получили часть базы, которая, хочется верить, описывает “типичное” поведение полипептидов. Мы надеемся, что описанная нами методика тестирования геометрической базы данных статистико-геометрическими методами окажется полезной для создания более надежных баз такого типа.

1. Protein Data Bank

Зона — это ... очень сложная система ... ловушек, что ли ... и все они смертельны!

...

Может даже показаться, что она капризна, но в каждый момент она такова, какой мы ее сами сделали ... своим состоянием.

из фильма А.А.Тарковского
“Сталкер”

В данном разделе мы хотим поделиться своими впечатлениями от использования Protein Data Bank (<http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>) для изучения геометрии аминокислот в составе полипептидов. Собственно говоря, мы хотели извлечь из этой базы информацию о трехмерной структуре полипептидов. Для этого мы решили воспользоваться файлами с расширением pdb: в этих файлах содержатся строки вида

```
ATOM 1 N ASN A 32      65.950  -13.181  61.696      1.00  0.00 N
```

в которых для атома, описанного в 3-ей позиции, указаны его координаты в позициях 7–9. Позиция 4 говорит о том, в какой аминокислоте этот атом содержится, а позиция 2 — номер этой кислоты в рассматриваемом полипептиде. Детали, описывающие структуру формата pdb, можно найти в двухсотстраничном файле

[1] ftp://ftp.wwpdb.org/pub/pdb/doc/format_descriptions/Format_v33_Letter.pdf

Для работы с базой данных мы решили написать свои программы в пакете Mathematica (Wolfram Research Group). Те, кто обладает быстрым интернетом, могут не скачивать заранее pdb-файлы. Например, чтобы воспользоваться файлом, описывающим полипептид с коротким именем 2LTR, достаточно выполнить команду

```
pdbFile=Import["http://www.rcsb.org/pdb/files/2LTR.pdb", "List"];
```

после этого переменная `pdbFile` будет представлять собой список строк, содержащихся в файле `2LTR.pdb`, и эти строки можно дальше обрабатывать с помощью команд пакета Mathematica, извлекая интересующую информацию. Для работы с другим полипептидом, нужно в приведенной выше команде просто заменить `2LTR` на короткое имя интересующего полипептида. Осталось выяснить, где же взять список коротких имен полипептидов?

1.1. Как извлечь нужную нам информацию с PDB?

Вот наш алгоритм:

- (1) заходим на сайт <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>
- (2) в левом верхнем углу нажимаем на кнопку **Advanced**, расположенную сразу под кнопкой **Search**
- (3) в появившемся разделе **Advanced Search Interface**
 - (a) в выпадающем меню **Choose a Query Type** выбираем **All/Experimental Type/Molecule Type**;
внизу появляются два поля:
Experimental Method и **Molecule Type**
 - (b) в **Molecule Type** выбираем **Protein**
 - (c) справа нажимаем на кнопку **Result Count**; под этой кнопкой появляется количество выбранных объектов: в нашем случае было написано **89790 PDB Entries (Structures)**
 - (d) кликаем в эту надпись — внизу получаем список всех выбранных полипептидов, вместе с их короткими именами и многочисленной другой информацией; по умолчанию в каждом квадратике перед коротким именем полипептида стоит галочка — это означает, что данный полипептид выбран.

Конечно, удобнее сохранить где-нибудь список всех коротких имен. Для этого кликаем в поле **Filter** (в строке меню сразу над списком полипептидов) и в выпадающем меню выбираем **Download Checked**. Открывается страничка **Structure Downloaded**, в котором есть поле **Enter PDB IDs:**, где перечисляются все короткие названия выбранных полипептидов (они совпадают с именами соответствующих pdb-файлов). Кликаем в это поле, метим все элементы этого списка (**Ctrl-A** в Windows), копируем в буфер обмена (**Ctrl-C**), открываем какой-нибудь текстовый файл (или создаем новый) и копируем содержимое буфера в этот файл (**Ctrl-V**). Сохраняем файл: теперь в нем содержатся короткие имена всех полипептидов, имеющихся на данный момент в Protein Data Bank.

Замечание 1.1. Обратите внимание на то, имеется ли пробел после имени в последней строчке полученного файла: если да — уберите его (наличие пробела в нашем случае приводило к ошибкам при выполнении некоторых функций Математики).

Кстати, этим же алгоритмом можно скачать все pdb-файлы с описаниями полипептидов на свой компьютер. Для этого после появления Structure Downloaded, вместо сохранения списка имен, можно

- (1) в столбце Download Type: убрать галочку с поля mmCIF Format и поставить галочку в PDB Format;
- (2) в столбце Compression Type: переместить точку в поле uncompressed;
- (3) внизу нажать Next
- (4) теперь Вам нужно, чтобы у Вас был включен JAVA-плагин: это плагин вызовет кнопку Browse, которая позволит выбрать путь для сохранения файлов; выбрав его, нажмите кнопку Start Download. Через некоторое время вы станете обладателем pdb-файлов, описывающих все выбранные полипептиды.

Давайте начнем с визуализации выбранных полипептидов или отдельных их фрагментов.

1.2. Первые шаги самостоятельной визуализации полипептидов

Несложно выделить строки вида “АТОМ ...” (см. выше); сгруппировать эти строки по последовательным аминокислотным остатками (в дальнейшем, для краткости, — *аминокислотам*), используя для этого 6-ое поле, где расположен номер аминокислоты в рассматриваемой полипептидной цепи; извлечь из каждой такой строки название атома, его координаты, название аминокислоты, в которую атом входит. Однако, чтобы изобразить структуру связей, эти связи нужно откуда-то взять. В самом pdb-файле связи не представлены. Конечно, структура аминокислот хорошо известна, но в одну и ту же аминокислоту может входить несколько атомов одного и того же типа. Как установить соответствие между последовательными строками “АТОМ...” описания одной аминокислоты из pdb-файла и атомами в структурной формуле аминокислоты? В файле [1] такой информации мы не обнаружили. Зато нашли старую версию, а именно,

[2] http://www.wwpdb.org/documentation/PDB_format_1992.pdf

где имеются соответствующие картинки (стр. 27). Впрочем, здесь ничего не сказано про водороды. Но их расположение можно сообразить по обозначениям. Например, если водород записывается как HD, то нужно найти в данной аминокислоте атом или углерода, или азота, или кислорода, или серы, который записывается соответственно через CD, или ND, или OD, или SD. В результате мы построили следующую таблицу связей:

N→CA, CA→C, C→O, CA→CB, C→OXT,
 CB→CG, CB→CG1, CB→CG2, CB→OG, CB→OG1, CB→SG,
 CG→CD, CG→CD1, CG→CD2, CG→ND1, CG→ND2, CG→OD1, CG→OD2, CG→SD,
 CG1→CD1,
 CD→CE, CD→NE, CD→OE1, CD→OE2,
 CD1→CE1, CD1→NE1,
 CD2→CE2, CD2→CE3, CD2→NE2,
 CE→NZ, CE→SD,
 CE1→CZ, CE1→ND1, CE1→NE2,

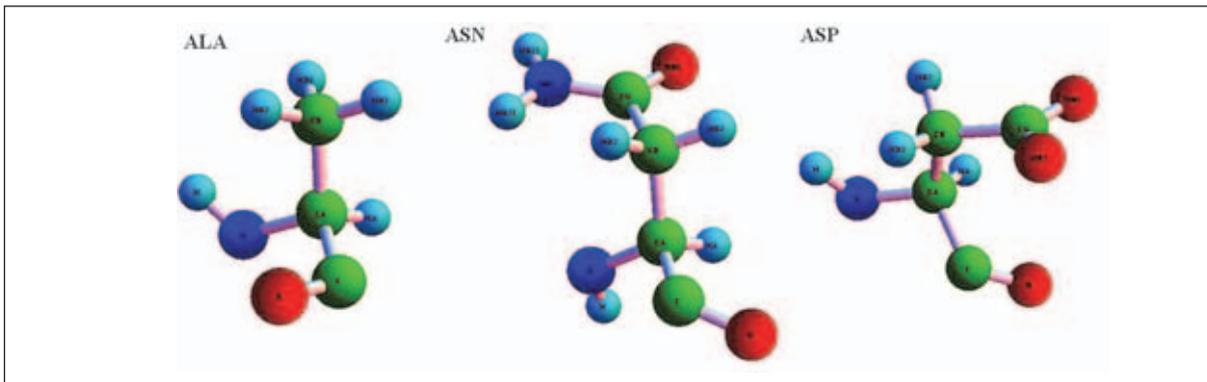


Рис. 1. Пример изображений аминокислот

CE2→CZ, CE2→CZ2, CE2→NE1,
 CE3→CZ3,
 CH2→CZ2, CH2→CZ3,
 CZ→NE, CZ→NH1, CZ→NH2, CZ→OH,
 CA→HA, CA→HA2, CA→HA3,
 CB→HB, CB→HB1, CB→HB2, CB→HB3,
 CG→HG, CG→HG2, CG→HG3,
 CG1→HG11, CG1→HG12, CG1→HG13,
 CG2→HG21, CG2→HG22, CG2→HG23,
 CD→HD2, CD→HD3, **CD→N**, CD→NE2,
 CD1→HD1, CD1→HD11, CD1→HD12, CD1→HD13,
 CD2→HD2, CD2→HD21, CD2→HD22, CD2→HD23,
 CE→HE1, CE→HE2, CE→HE3,
 CE1→HE1,
 CE2→HE2,
 CE3→HE3,
 CH2→HH2,
 CZ→HZ,
 CZ2→HZ2,
 CZ3→HZ3,
 N→H, N→H1, N→H2, N→H3,
 ND1→HD1,
 ND2→HD21, ND2→HD22,
 NE→HE,
 NE1→HE1,
 NE2→HE21, NE2→HE22,
 NH1→HH11, NH1→HH12,
 NH2→HH21, NH2→HH22,
 NZ→HZ1, NZ→HZ2, NZ→HZ3,
 OG→HG,
 OG1→HG1,
 OH→HH,
 SG→HG

Используя возможности Mathematica, связанные с рисованием графов, мы научились изображать как отдельные аминокислоты полипептида, так и разные его фрагменты. На рис. 1 приведено несколько примеров изображений аминокислот.

Однако некоторые аминокислоты оказались изображенными неправильно, см. рис. 2.

В чем же дело? Обратите внимание на выделенную связь $CD \rightarrow N$ в приведенной выше таблице. Оказывается, это она все портит. Мы выяснили, что наличие этой связи — единственная проблема в списке связей. А именно, если все аминокислоты, кроме пролина (рис. 3), изображать с помощью всех оставшихся связей, то ошибок не возникает. Для изображения пролина придется дополнительно добавлять связь $CD \rightarrow N$.

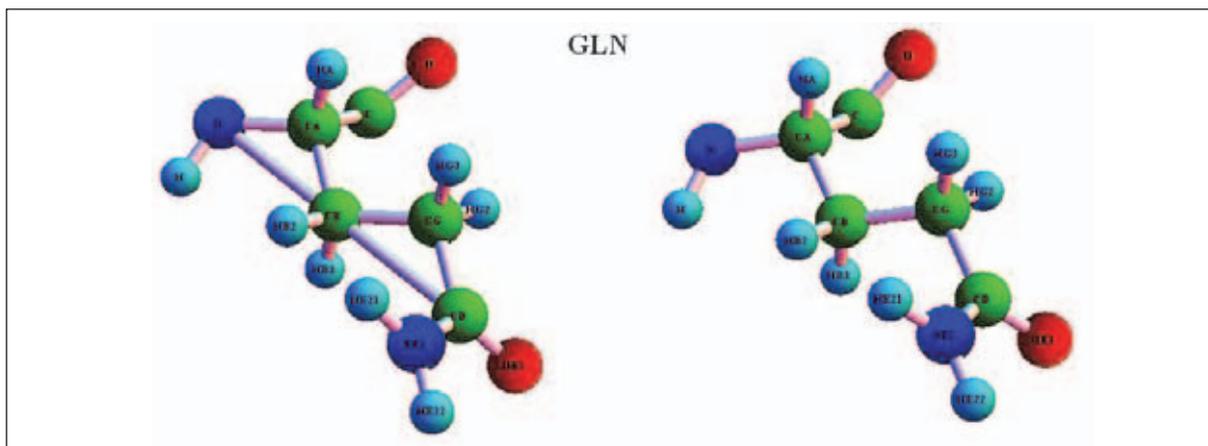


Рис. 2. Слева изображена неправильная структурная формула глутамина. Правильная изображена справа

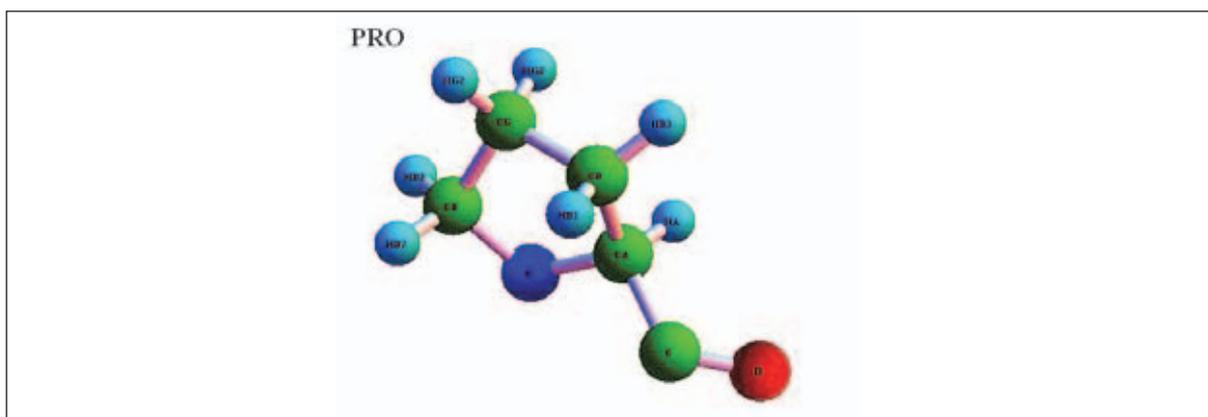


Рис. 3. Пролин

Можно ли решить эту проблему с помощью модификации обозначений атомов аминокислот? Да, это очень просто: достаточно в пролине переименовать CD-атом, скажем, в CF или CW (т.е. дать такое имя, которое не присутствует в названиях атомов других аминокислот). Видимо, разработчикам обозначений это было не нужно.

Разобравшись со связями, мы решили заняться сравнением геометрии одноименных аминокислот, находящихся в разных местах одного полипептида и, более общо, в разных полипептидах. Но тут мы столкнулись с рядом проблем.

1.3. Ряд трудностей, возникающих при работе с pdb-файлами

(1) Не во всех pdb-файлах присутствуют атомы водорода. Оказалось, что в ряде методов получения трехмерной структуры полипептидов атомы водорода просто не видны, как, скажем, при использовании рентгена. Мы выяснили, что наиболее подходящим для нас методом является ядерно-магнитный резонанс (NMR). Чтобы выбрать файлы, полученные именно таким методом, мы вернулись на сайт PDB и, в описанном выше алгоритме получения имен всех нужных нам файлов, в поле Experimental Method, которое раньше мы не модифицировали, выбрали NMR. Теперь в Result Count оказалось почти в 10 раз меньше файлов (около 9000).

(2) В следующих файлах не присутствуют строки "АТОМ...":

1R9V.pdb, 1S1O.pdb, 1S4A.pdb, 2KVJ.pdb

(в них имеются только строки “НЕТАТМ...”). Эти файлы мы исключили из списка.

(3) Во многих файлах содержится не один вариант полипептида, а несколько. Эти варианты называются *моделями* (models) и наличие нескольких моделей можно отловить по ключевому слову MODEL, с которого начинается строка, стоящая непосредственно перед строками “АТОМ...”. Каждая модель начинается с MODEL N, где N — номер модели, и заканчивается строкой “ENDMODEL”. Мы решили выбирать в каждом файле первую модель. Отметим, что непосредственно перед строкой “ENDMODEL...” стоит заключительная строка последовательности строк “АТОМ...”, а именно, *терминальная строка* “TER...” (в ней уже нет координат). Тем самым, при обработке pdb-файла мы выкидываем все начало, до первого вхождения строки “АТОМ...”, и собираем в список последующие строки до тех пор, пока не появится строка “TER...”.

(4) Описанный только что простой алгоритм выделения первого связного фрагмента натолкнулся на следующее препятствие: оказывается, в некоторых файлах строки между первым вхождением “АТОМ...” и первым появлением строки “TER...” могут перемешиваться со строками “НЕТАТМ...” (соответствующими *гетерогенным группам*, отличающимся от аминокислотных остатков стандартных 20-и аминокислот). Вот пример из файла 1A13.pdb

```

.....
ATOM 235 HD22 LEU A 14 -7.905 -4.241 0.457 1.00 0.00 H ,
ATOM 236 HD23 LEU A 14 -9.150 -4.650 1.637 1.00 0.00 H ,
НЕТАТМ 237 N NH2 A 15 -4.520 -3.275 5.538 1.00 0.00 N ,
НЕТАТМ 238 HN1 NH2 A 15 -4.461 -2.351 5.201 1.00 0.00 H ,
НЕТАТМ 239 HN2 NH2 A 15 -3.975 -3.556 6.306 1.00 0.00 H ,
TER 240 NH2 A 15 ,
.....

```

Мы составили список всех таких файлов (их оказалось 604 штуки) и исключили их из нашего списка.

(5) В некоторых местах аминокислоты может располагаться по несколько копий одного и того же атома (так называемые *альтернативные расположения*). Выяснить, про какое расположение идет речь, можно по 5-ой позиции в строке “АТОМ...”. Мы решили отбирать лишь те строки “АТОМ...”, в которых на 5-ом месте стоит буква “А”. Кстати, если такие *альтернативные фрагменты* слишком длинные, то они идут отдельным списком, уже после терминальной строки. Мы усовершенствовали наш алгоритм, учтя пятую позицию.

(6) В некоторых файлах (1PNJ.pdb, 2PNI.pdb) несколько последовательных аминокислот метится одним и тем же номером, но различаются полем в следующей позиции, которое обозначается iCode и называется *кодом вставки остатка* (Code for insertion of residues). Вот пример из файла 1PNJ.pdb.

```

.....
ATOM 1 N GLY A 1A 18.846 -2.578 -21.181 1.00 0.00 N ,
ATOM 2 CA GLY A 1A 19.477 -3.527 -22.142 1.00 0.00 C ,
ATOM 3 C GLY A 1A 18.401 -4.379 -22.820 1.00 0.00 C ,
ATOM 4 O GLY A 1A 18.321 -4.433 -24.032 1.00 0.00 O ,
ATOM 5 H1 GLY A 1A 17.815 -2.713 -21.185 1.00 0.00 H ,
ATOM 6 H2 GLY A 1A 19.216 -2.760 -20.227 1.00 0.00 H ,
ATOM 7 H3 GLY A 1A 19.069 -1.602 -21.461 1.00 0.00 H ,
ATOM 8 HA2 GLY A 1A 20.022 -2.968 -22.888 1.00 0.00 H ,
ATOM 9 HA3 GLY A 1A 20.157 -4.175 -21.609 1.00 0.00 H ,
ATOM 10 N SER A 1B 17.604 -5.017 -22.000 1.00 0.00 N ,
ATOM 11 CA SER A 1B 16.455 -5.834 -22.505 1.00 0.00 C ,
ATOM 12 C SER A 1B 15.466 -5.012 -23.344 1.00 0.00 C ,
ATOM 13 O SER A 1B 14.698 -5.571 -24.101 1.00 0.00 O ,
ATOM 14 CB SER A 1B 15.737 -6.447 -21.291 1.00 0.00 C ,
ATOM 15 OG SER A 1B 16.667 -7.386 -20.765 1.00 0.00 O ,
ATOM 16 H SER A 1B 17.763 -4.960 -21.035 1.00 0.00 H ,
.....

```

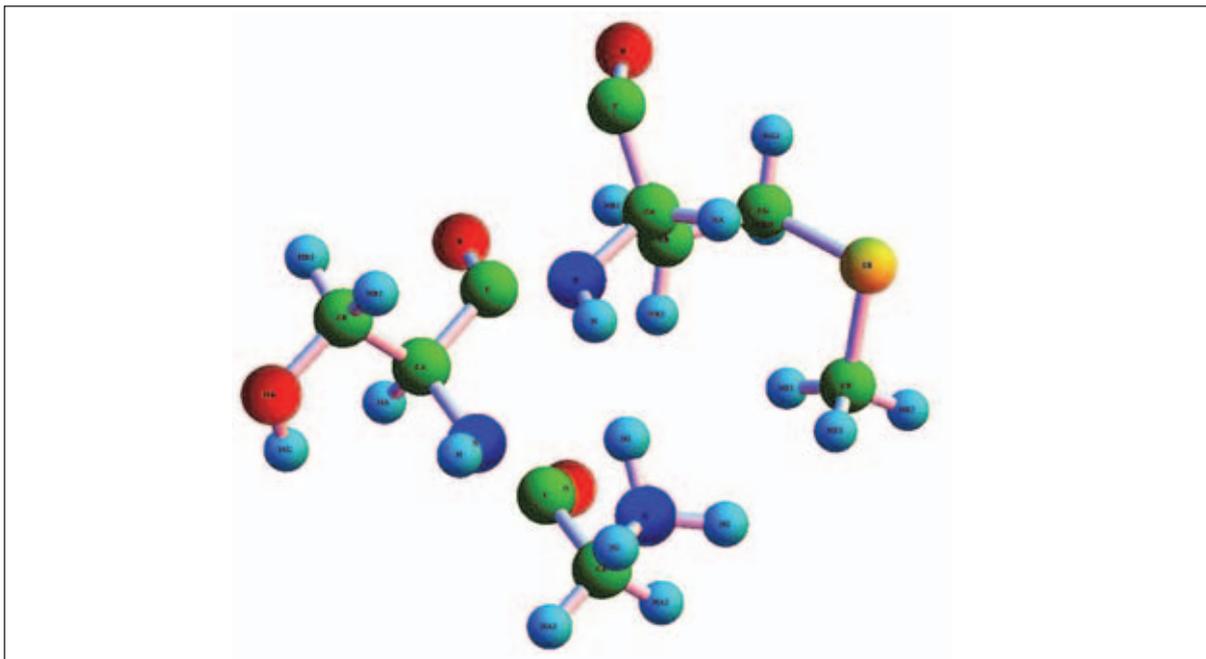


Рис. 4. Три различные аминокислоты, по ошибке распознанные как одна

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|----|-----|-----|---|----|--------|--------|---------|------|------|---|---|
| АТОМ | 17 | HA | SER | A | 1B | 16.848 | -6.626 | -23.126 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 18 | HB2 | SER | A | 1B | 15.523 | -5.698 | -20.541 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 19 | HB3 | SER | A | 1B | 14.832 | -6.958 | -21.575 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 20 | HG | SER | A | 1B | 17.396 | -7.490 | -21.384 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 21 | N | MET | A | 1C | 15.515 | -3.708 | -23.185 | 1.00 | 0.00 | N | , |
| АТОМ | 22 | CA | MET | A | 1C | 14.651 | -2.769 | -23.978 | 1.00 | 0.00 | C | , |
| АТОМ | 23 | C | MET | A | 1C | 13.159 | -2.991 | -23.648 | 1.00 | 0.00 | C | , |
| АТОМ | 24 | O | MET | A | 1C | 12.312 | -3.029 | -24.519 | 1.00 | 0.00 | O | , |
| АТОМ | 25 | CB | MET | A | 1C | 14.942 | -3.005 | -25.496 | 1.00 | 0.00 | C | , |
| АТОМ | 26 | CG | MET | A | 1C | 14.656 | -1.721 | -26.304 | 1.00 | 0.00 | C | , |
| АТОМ | 27 | SD | MET | A | 1C | 15.658 | -0.251 | -25.959 | 1.00 | 0.00 | S | , |
| АТОМ | 28 | CE | MET | A | 1C | 17.288 | -0.860 | -26.468 | 1.00 | 0.00 | C | , |
| АТОМ | 29 | H | MET | A | 1C | 16.138 | -3.336 | -22.527 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 30 | HA | MET | A | 1C | 14.912 | -1.756 | -23.706 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 31 | HB2 | MET | A | 1C | 15.976 | -3.283 | -25.625 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 32 | HB3 | MET | A | 1C | 14.325 | -3.806 | -25.874 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 33 | HG2 | MET | A | 1C | 14.777 | -1.962 | -27.348 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 34 | HG3 | MET | A | 1C | 13.620 | -1.444 | -26.162 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 35 | HE1 | MET | A | 1C | 17.204 | -1.841 | -26.912 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 36 | HE2 | MET | A | 1C | 17.720 | -0.181 | -27.189 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| АТОМ | 37 | HE3 | MET | A | 1C | 17.934 | -0.915 | -25.603 | 1.00 | 0.00 | H | , |
| | | | | | | | | | | | | |

Игнорирование этого привело нас к “аминокислоте” с атомным составом

N, CA, C, O, H1, H2, H3, HA2, HA3, N, CA, C, O, CB, OG, H, HA, HB2, HB3, HG, N, CA, C, O, CB, CG, SD, CE, H, HA, HB2, HB3, HG2, HG3, HE1, HE2, HE3.

Мы расширили признак сборки аминокислот из строк “АТОМ...” на позицию iCode, в результате чего эта “аминокислота” развалилась на три: GLY, SER, MET (глицин, серин, метионин), см. рис. 4.

(7) Аминокислоты, имеющие одни и те же имена, могут иметь разный атомный состав. Естественно, концевые аминокислоты должны отличаться от неконцевых: на N-конце присутствует пара “лишних” водородов, а на C-конце — “лишний” кислород. Тем самым, мы решили ограничиться *внутренними* (неконцевыми) аминокислотами.

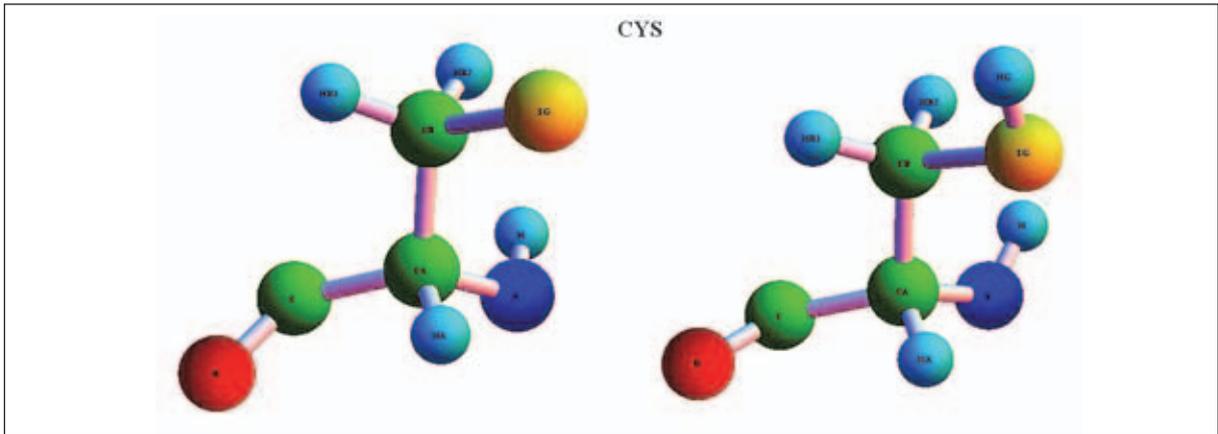


Рис. 5. Различные атомные составы внутреннего цистеина

Однако оказалось, что и внутренние одноименные аминокислоты могут иметь разное атомное строение! Например, у цистеина к атому серы иногда крепится атом водорода, а иногда — нет, см. рис. 5.

Мы прошли по всем файлам, и для каждой аминокислоты определили все возможные *атомные составы* аминокислот, содержащихся в выбранных полипептидах. Параллельно мы вычислили, сколько раз встречается каждая из полученных последовательностей атомов. Вот пример для глицина GLY:

```
{55705, {N, CA, C, O, H, HA2, HA3}}, {1576, {N, CA, C, O, H1, HA2, HA3}},
{870, {N, CA, C, O, H1, H2, H3, HA2, HA3}}, {399, {N, CA, C, O, OXT, H, HA2, HA3}},
{390, {N, CA, C, O}}, {384, {N, CA, C, O, H}}, {47, {N, CA, C, O, H, HA2}},
{37, {CA}}, {37, {N, CA, C, O, HA2, HA3}}, {26, {N, CA, C, O, H2, HA2, HA3}},
{15, {N, CA, C, O, H1, H2, HA2, HA3}}, {15, {N, CA, C, O, HA2, HA3, H1, H2, H3}},
{13, {N, CA, C, O, H, HA}}, {13, {N, CA, C, O, HA2, HN, HA1}}, {9, {N, CA, C}},
{8, {N, CA, C, O, H1, H2, H3}}, {7, {C, CA, H, HA2, HA3, N, O}},
{5, {N, CA, C, O, OXT, H}}, {5, {N, CA, C, H, HA2, HA3}},
{4, {N, CA, C, O, H, HA3, HA2}}, {2, {N, CA, C, O, H1, H2, H3, HA3}},
{2, {N, CA, C, O, HA2, HA3, H1, H2}}, {2, {N, CA, C, O, OXT}}, {2, {CA, C}},
{1, {N, CA, C, O, OXT, H, HA2, HA3, HXT}}, {1, {N, CA, C, O, H, HA2, HA3, H2, H3}},
{1, {N, CA, C, O, H2, H, H3, HA2, HA3}}, {1, {N, CA, C, O, H2, H, HA2, HA3}}, {1, {N}},
{1, {N, CA, C, OXT, H, HA2, HA3}}, {1, {N, CA, C, O, HA2}}, {1, {N, CA, C, O, H, HA3}}.
```

Затем мы выбрали наиболее часто встречающиеся последовательности и назвали их *стандартными*. Вот полученный список стандартных атомных составов аминокислот, вместе с количествами их появлений:

```
(GLY: 55705) N, CA, C, O, H, HA2, HA3;
(ALA: 50673) N, CA, C, O, CB, H, HA, HB1, HB2, HB3;
(SER: 52599) N, CA, C, O, CB, OG, H, HA, HB2, HB3, HG;
(CYS: 11784) N, CA, C, O, CB, SG, H, HA, HB2, HB3;
(PRO: 32529) N, CA, C, O, CB, CG, CD, HA, HB2, HB3, HG2, HG3, HD2, HD3;
(VAL: 48533) N, CA, C, O, CB, CG1, CG2, H, HA, HB, HG11, HG12, HG13, HG21, HG22, HG23;
(THR: 39499) N, CA, C, O, CB, OG1, CG2, H, HA, HB, HG1, HG21, HG22, HG23;
(ILE: 37003) N, CA, C, O, CB, CG1, CG2, CD1,
H, HA, HB, HG12, HG13, HG21, HG22, HG23, HD11, HD12, HD13;
(LEU: 60276) N, CA, C, O, CB, CG, CD1, CD2,
H, HA, HB2, HB3, HG, HD11, HD12, HD13, HD21, HD22, HD23;
```

(ASP:40010) N, CA, C, O, CB, CG, OD1, OD2, H, HA, HB2, HB3;
 (ASN:29276) N, CA, C, O, CB, CG, OD1, ND2, H, HA, HB2, HB3, HD21, HD22;
 (GLU:53111) N, CA, C, O, CB, CG, CD, OE1, OE2, H, HA, HB2, HB3, HG2, HG3;
 (GLN:29973) N, CA, C, O, CB, CG, CD, OE1, NE2, H, HA, HB2, HB3, HG2, HG3, HE21, HE22;
 (MET:14570) N, CA, C, O, CB, CG, SD, CE, H, HA, HB2, HB3, HG2, HG3, HE1, HE2, HE3;
 (LYS:50343) N, CA, C, O, CB, CG, CD, CE, NZ,
 H, HA, HB2, HB3, HG2, HG3, HD2, HD3, HE2, HE3, HZ1, HZ2, HZ3;
 (ARG:35509) N, CA, C, O, CB, CG, CD, NE, CZ, NH1, NH2,
 H, HA, HB2, HB3, HG2, HG3, HD2, HD3, HE, HH11, HH12, HH21, HH22;
 (HIS:8040) N, CA, C, O, CB, CG, ND1, CD2, CE1, NE2, H, HA, HB2, HB3, HD1, HD2, HE1;
 (PHE:26312) N, CA, C, O, CB, CG, CD1, CD2, CE1, CE2, CZ, H, HA, HB2, HB3,
 HD1, HD2, HE1, HE2, HZ;
 (TYR:22457) N, CA, C, O, CB, CG, CD1, CD2, CE1, CE2, CZ,
 OH, H, HA, HB2, HB3, HD1, HD2, HE1, HE2, HH;
 (TRP:8998) N, CA, C, O, CB, CG, CD1, CD2, NE1, CE2, CE3, CZ2, CZ3, CH2,
 H, HA, HB2, HB3, HD1, HE1, HE3, HZ2, HZ3, HH2.

Замечание 1.2. Отметим, что все выбранные типы атомных составов отвечают внутренним аминокислотам, что вполне естественно, так как концевые должны встречаться намного реже.

Отметим также, что “популярности” некоторых типов аминокислот бывают вполне сравнимы. Так, количества появлений типов изображенных на рис. 5 внутренних цистеинов отличаются в нашем эксперименте менее чем в 2 раза (тип, расположенный слева, встречается чаще). Приведем, для сравнения, их последовательности и число встреч:

11784, {N, CA, C, O, CB, SG, H, HA, HB2, HB3},
 6254, {N, CA, C, O, CB, SG, H, HA, HB2, HB3, HG}.

Замечание 1.3. Легко видеть, что атом Н (из пептидного остова) присутствует не во всех отобранных атомных составах аминокислот. А именно, такой аминокислотой является пролин PRO, рис. 3. И это вполне естественно, в силу наличия связи CD→N, которую мы обсуждали выше (на водород уже “не остается места”).

Тем не менее, мы решили более внимательно посмотреть на отброшенные атомные составы пролина: может, в некоторых из них все-таки присутствует водород? И мы нашли такие составы:

10, {N, CA, C, O, CB, CG, CD, H, H3, HA, HB2, HB3, HG2, HG3, HD2, HD3},
 1, {N, CA, C, O, H, HA, HB2},
 1, {N, CA, C, O, CB, CG, CD, H3, H, HA, HB2, HB3, HG2, HG3, HD2, HD3},
 1, {N, CA, C, O, CB, CG, CD, H, HA, HB2, HB3, HG2, HG3, HD2, HD3},
 1, {N, CA, C, O, CB, CG, CD, HA, HB2, HB3, HG2, HG3, HD2, H}.

Здесь число в каждой записи указывает на количество вхождений аминокислот идущего далее атомного состава. Заметим, что таких вхождение совсем мало, а именно 14, против 32529 самых популярных.

В заключение этого этапа, мы прошли по всем pdb-файлам и выделили те, в которых все внутренние аминокислоты, встречающиеся в первой модели, — стандартные. Наша база сократилась примерно в 3 раза (теперь она содержит 2892 файла). После этого мы преобразовали каждый файл в файл “короткого формата”, собрав там

именно ту информацию, которая нам нужна для текущих исследований. Теперь в выбранных файлах у нас лежат списки вида

$$\left\{ \begin{array}{l} \{ \text{ИмяПервойВнутреннейАминокислоты}, \\ \{ \text{КоординатыПервогоАтома}, \text{КоординатыВторогоАтома}, \dots \} \}, \\ \dots \\ \{ \text{ИмяПоследнейВнутреннейАминокислоты}, \\ \{ \text{КоординатыПервогоАтома}, \text{КоординатыВторогоАтома}, \dots \} \}, \\ \} \end{array} \right.$$

Таким образом, если начальная база полипептидов, полученных методом NMR, занимала больше 18 гигабайт, то нынешняя занимает около 300 мегабайт. Конечно же, функции, необходимые для наших дальнейших исследований, с файлами новой базы работают на порядок быстрее.

2. Метрический анализ PDB

Получив наконец одинаковый атомный состав внутренних аминокислот в изучаемых полипептидах, мы вернулись к задаче сравнения геометрии одноименных аминокислот. Для этого мы сначала решили понять, сколь сильно могут варьироваться длины ковалентных связей, и как могут меняться углы между связями.

2.1. Оценка разброса длин ковалентных связей в аминокислотах

Для оценки отклонений длин ковалентных связей в данном наборе полипептидов мы решили поступить так:

- (1) выбрать из всех полипептидов внутренние аминокислоты данного типа, например, все глицины;
- (2) вычислить средние значения длины каждой ковалентной связи по всем выбранным аминокислотам;
- (3) для каждого типа аминокислот (например, для глицинов) и каждой ковалентной связи в аминокислотах этого типа (например для связи N-H) вычислить максимальное, по всем аминокислотам этого типа, относительное отклонение от среднего значения (для удобства, это отклонение мы измеряли в процентах).

Для небольших фрагментов нашей базы эти отклонения были достаточно маленькие (несколько процентов). Однако, когда мы запустили программу на всю базу, то обнаружили огромные отклонения. Самое большое из них было у аланина (705.819% для связи N-H):

$$\frac{454.736}{\text{N}-\text{CA}}, \frac{362.668}{\text{CA}-\text{C}}, \frac{77.8317}{\text{C}-\text{O}}, \frac{244.119}{\text{CA}-\text{CB}}, \frac{328.258}{\text{CA}-\text{HA}}, \frac{105.323}{\text{CB}-\text{HB1}}, \frac{185.751}{\text{CB}-\text{HB2}}, \frac{152.231}{\text{CB}-\text{HB3}}, \frac{705.819}{\text{N}-\text{H}}$$

(числитель каждой дроби — максимальное процентное отклонение ковалентной связи, указанной в знаменателе, от среднего значения).

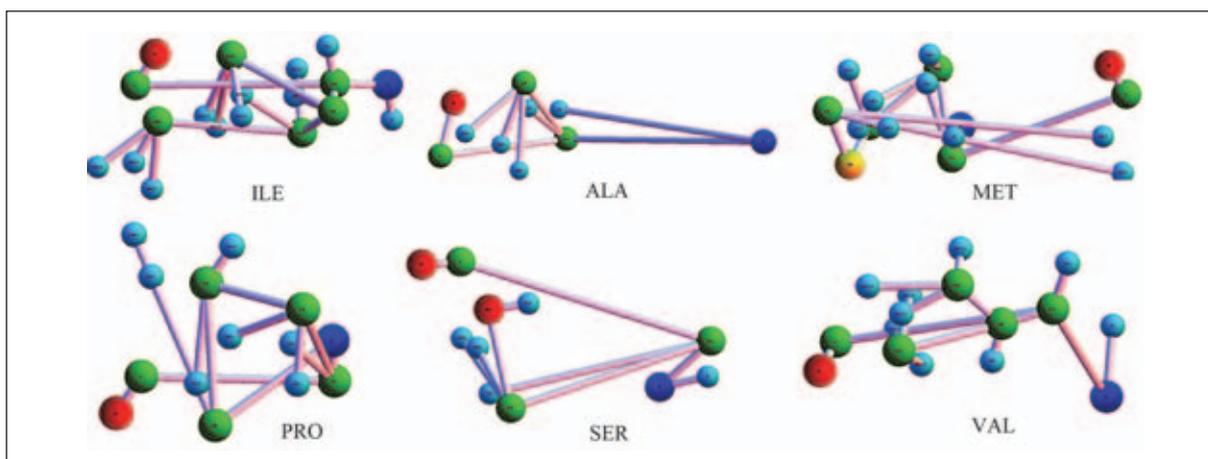


Рис. 6. Некоторые “аминокислоты” из файла 2PDE.pdb

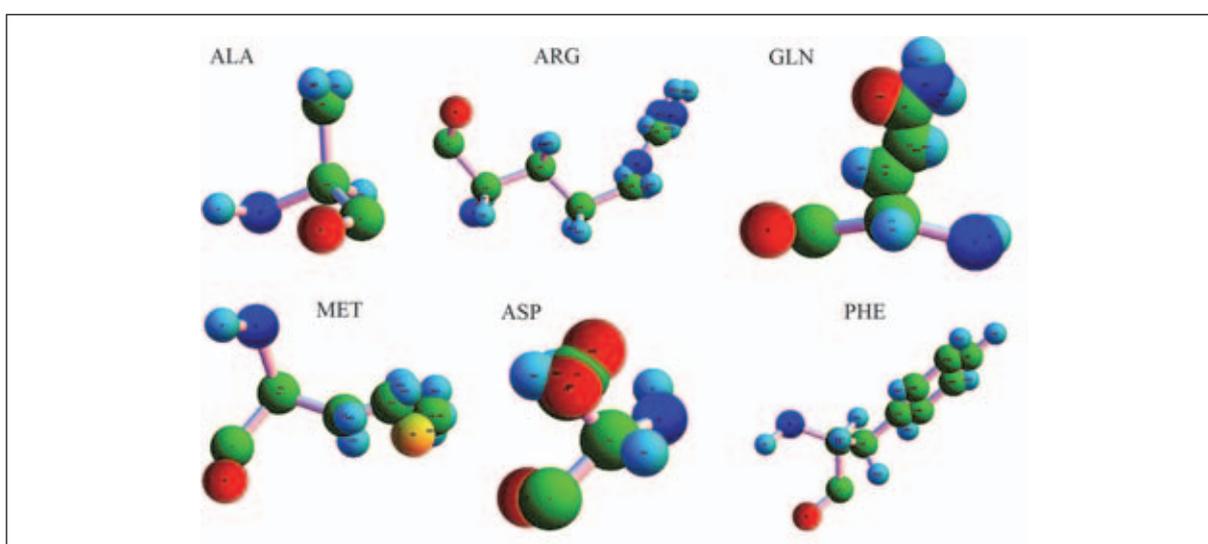


Рис. 7. Некоторые “аминокислоты” из файла 2HQ3.pdb

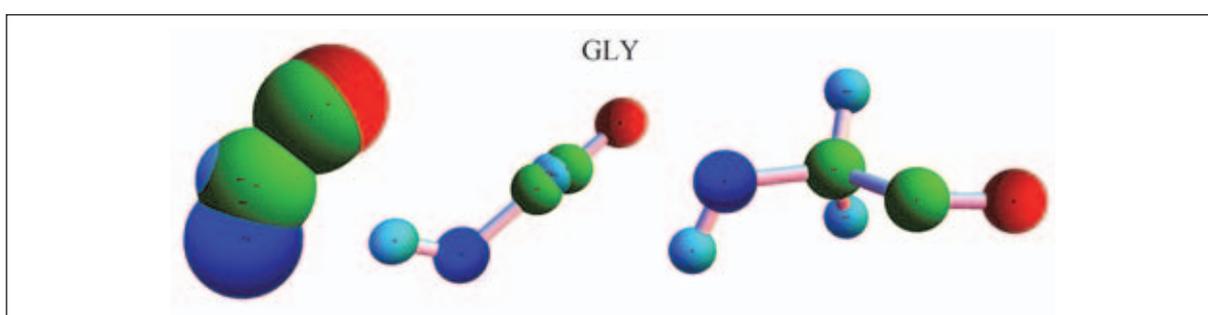


Рис. 8. Слева: два “глицина” из файла 2I2J.pdb. Справа “стандартный” глицин

Мы “отловили” файл, который привел к таким отклонениям. Им оказался 2PDE.pdb. Мы решили выяснить, как выглядят аминокислоты из этого файла. Результаты превзошли наши ожидания, см. рис. 6.

Отметим, что последние 8 аминокислот в этом файле выглядят стандартно.

Следующий “рекордсмен отклонений по аланину” — файл 2HQ3.pdb, см. рис. 7.

Впрочем, после выкидывания файла 2PDE.pdb, отклонения по глицину стали больше, чем по аланину. “Виновником” оказался файл 2I2J.pdb, см. рис. 8.

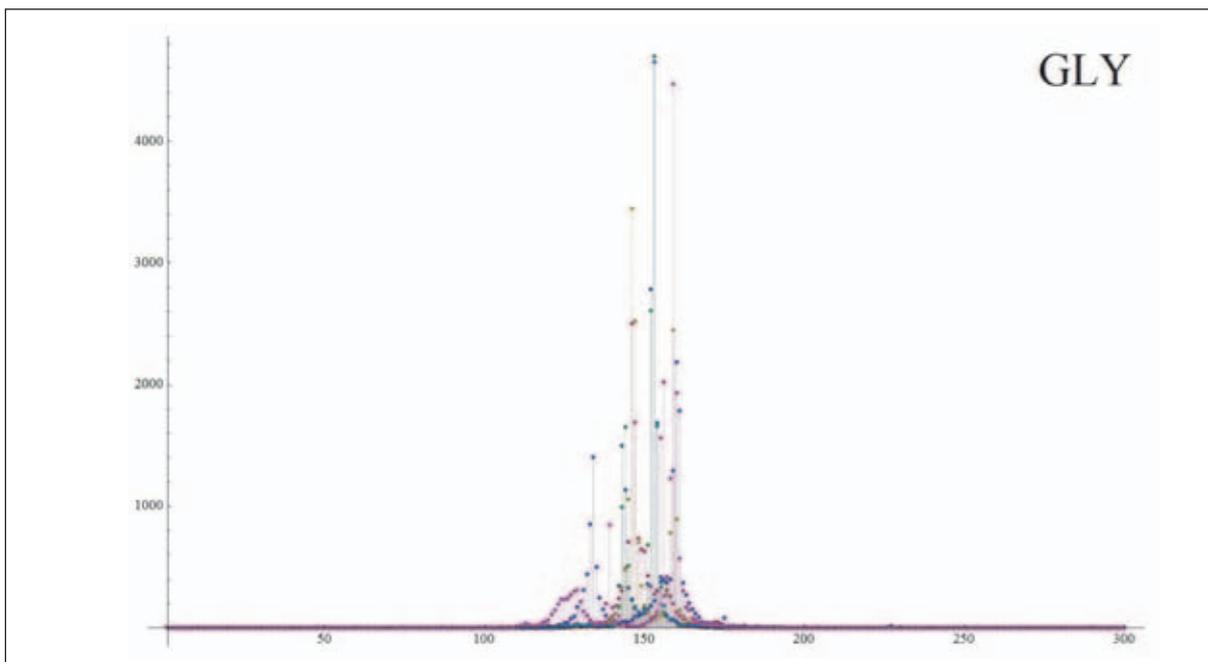


Рис. 9. Распределение количества файлов с теми или иными максимальными отклонениями от средних значений длин ковалентных связей в глицине

Мы отобрали все файлы, в которых отклонение не только по глицину, но и по остальным аминокислотам, больше 15% — таких файлов оказалось не так много, а именно, 30 штук. Вот список их имен:

1AC0, 1BBA, 1COD, 1DOQ, 1GXX, 1J4M, 1K76, 1KWD, 1KWE, 1L0M, 1L8Z, 1MZI,
1OT4, 1PGY, 1XEE, 1Y7J, 2CYK, 2EVZ, 2HQ3, 2I2J, 2JMM, 2K1W, 2KZG, 2L9V,
2NR1, 2PDE, 3ZGK, 3ZOB, 3ZPK, 4BXU.

Выбросив из базы эти файлы, мы получили максимальное отклонение равным 14.6% (у валина):

$$\begin{array}{ccccccc}
 \frac{8.89612}{9.57366} & \frac{6.43247}{7.72194} & \frac{4.27047}{7.7138} & \frac{8.92551}{7.7138} & \frac{5.34567}{7.71296} & \frac{7.08376}{7.70222} & \frac{14.6298}{7.70222} \\
 \frac{CB \rightarrow HB}{7.69787} & \frac{CG1 \rightarrow HG11}{7.69787} & \frac{CG1 \rightarrow HG12}{7.7378} & \frac{CG1 \rightarrow HG13}{7.7378} & \frac{CG2 \rightarrow HG21}{10.1827} & & \\
 & & \frac{CG2 \rightarrow HG22}{7.7378} & \frac{CG2 \rightarrow HG23}{7.7378} & \frac{N \rightarrow H}{7.7378} & &
 \end{array}$$

Интересно, как распределено количество файлов с теми или иными отклонениями? Чтобы это выяснить, мы разбили отрезок от -15 до $+15$ на малые отрезки длины 0.1 и вычислили, сколько файлов имеют максимальные отклонения, попадающие на тот или иной из малых отрезков (в Mathematica это удобно сделать с помощью функции BinCounts). Результаты мы изобразили на графике (по абсциссе отложены номера малых отрезков, по ординате — количество файлов с максимальными отклонениями, попавшими на соответствующий отрезок). Графики оказались очень похожи друг на друга. На рис. 9 приведен пример для глицина.

Непосредственное рассмотрение всех 20 графиков позволило сделать вывод, что для основной массы отклонения не превышают 5%. Мы решили выяснить, сколько

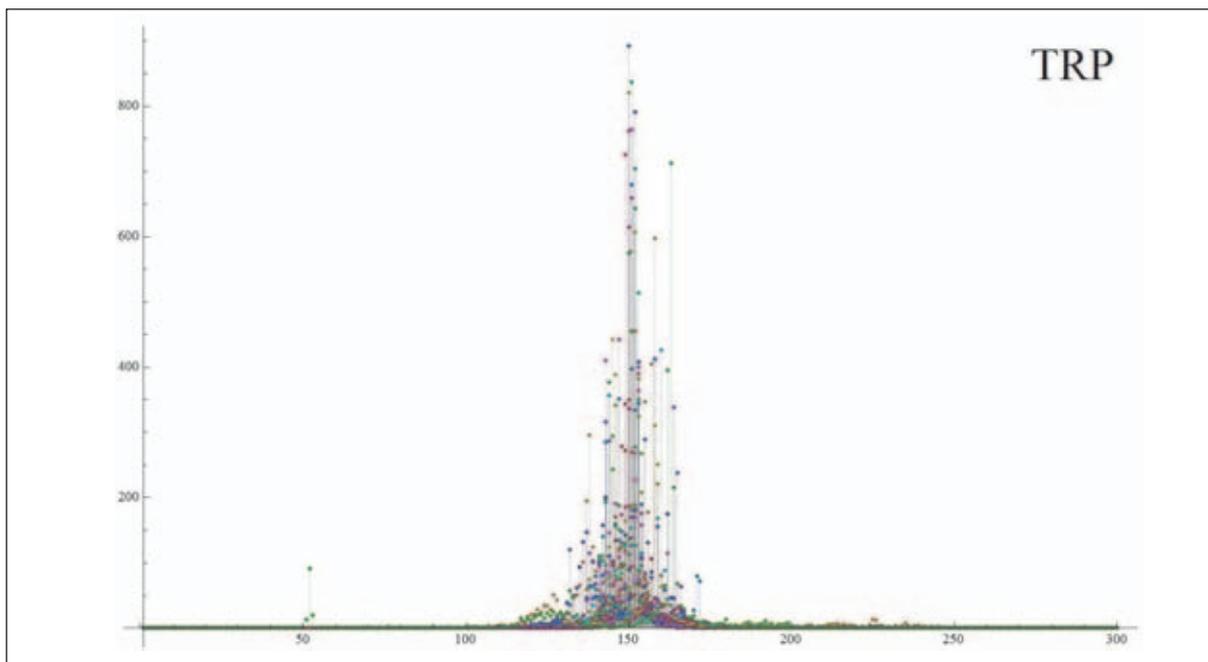


Рис. 10. Распределение количеств файлов с теми или иными максимальными отклонениями от средних значений длин ковалентных связей в триптофане

файлов для каждой аминокислоты не укладывается в 5%-ый интервал. Ниже приведен ответ.

GLY : 28; ALA : 26; SER : 47; CYS : 10; PRO : 157; VAL : 37; THR : 43;
 ILE : 31; LEU : 38; ASP : 29; ASN : 33; GLU : 41; GLN : 30; MET : 15;
 LYS : 53; ARG : 48; HIS : 122; PHE : 26; TYR : 42; TRP : 183.

Как видно, аминокислоты разбиваются на две группы: 17 штук, у которых “большие” отклонения присутствуют в 10–53 полипептидах, и 3 штуки, у которых отклонения имеются в 122–183 полипептидах (HIS, Pro, TRP). На рис. 10 приведен пример для триптофана.

Отметим, что в приведенной выше таблице количеств файлов с “большими отклонениями” общее количество, а именно, 1039, больше, чем реальное число файлов (некоторые файлы относятся одновременно к нескольким типам аминокислот). Это реальное число файлов равно 442. Так как к настоящему моменту в нашей базе имелось 2862 файлов, число файлов с “большими отклонениями” оказалось достаточно значимым. В следующей таблице приводятся количества файлов с отклонениями большими, чем $n\%$, для $n = 6, \dots, 12$:

6% : 371; 7% : 279; 8% : 162; 9% : 128; 10% : 20; 11% : 8; 12% : 6.

Так как мы для начала интересуемся типичными метрическими свойствами полипептидов, мы решили поместить в особый список 20 файлов, соответствующих 10%, и исключить их из нашего основного списка. Тем самым, мы удалили файлы с именами

1ALE, 1ALF, 1C7V, 1E0Q, 1E2B, 1IFY, 1LVQ, 1MEQ, 1ODP, 1ODR, 1OEF, 1OEG,
 1OPP, 1PFT, 1SOL, 1SVR, 1TXA, 1ZRP, 2BAU, 2KOH

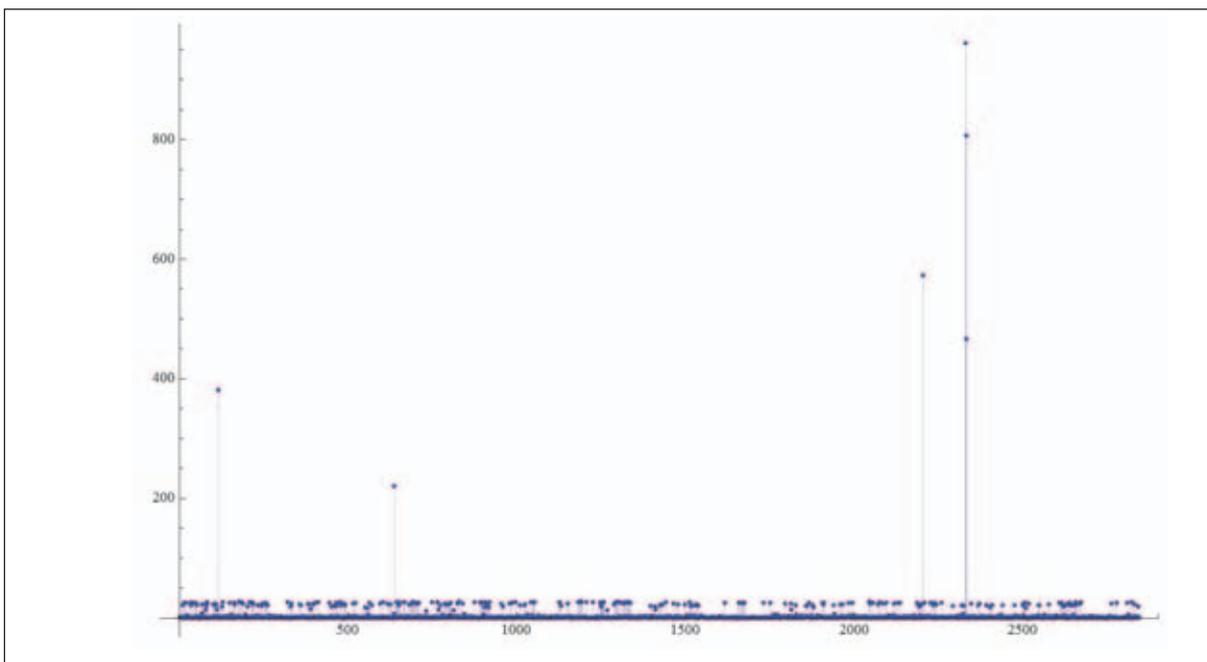


Рис. 11. Максимальные относительные отклонения от среднего расстояний между последовательными α-углеродами в отобранных выше полипептидах

и получили базу данных из 2842 файлов, в которой отклонение длин ковалентных связей в аминокислотах не превышает 10%.

Следующий шаг — изучить отклонение от среднего расстояний между альфа-углеродами последовательных внутренних аминокислот в отобранных выше полипептидах. В дальнейшем мы будем обозначать альфа-углероды в двух последовательных аминокислотах через CA-CA.

2.2. Оценка разброса длин расстояний между последовательными альфа-углеродами (начало)

Для каждого полипептида мы вычислили максимальное относительное отклонение расстояний CA-CA и вывели график этих отклонений, см. рис. 11. По абсциссе отложен номер полипептида, а по ординате — максимальное отклонение.

Обратите внимание на небольшое количество “выбросов”. Мы нашли соответствующие полипептиды. Вот их список: 1BH7, 1JJS, 2KSE, 2L6F, 2L6G, 2L6H. Причина оказалась простой: некоторые аминокислоты не были распознаны в эксперименте. Впрочем, в этих файлах имеются соответствующие указания. Во-первых, в комментариях можно найти надпись следующего типа (для примера, рассмотрим 1BH7.pdb):

```
REMARK 465 MISSING RESIDUES
REMARK 465 THE FOLLOWING RESIDUES WERE NOT LOCATED IN THE
REMARK 465 EXPERIMENT. (RES=RESIDUE NAME; C=CHAIN IDENTIFIER;
REMARK 465 SSSEQ=SEQUENCE NUMBER; I=INSERTION CODE.)
REMARK 465      RES C SSSEQI
REMARK 465      LEU A      17
REMARK 465      VAL A      28
```

Во-вторых, в списке “АТОМ...” 6-ая позиция, отвечающая за номер аминокислоты, также демонстрирует пропущенные аминокислоты. Скажем, в том же файле после номера 16 сразу следует номер 18.

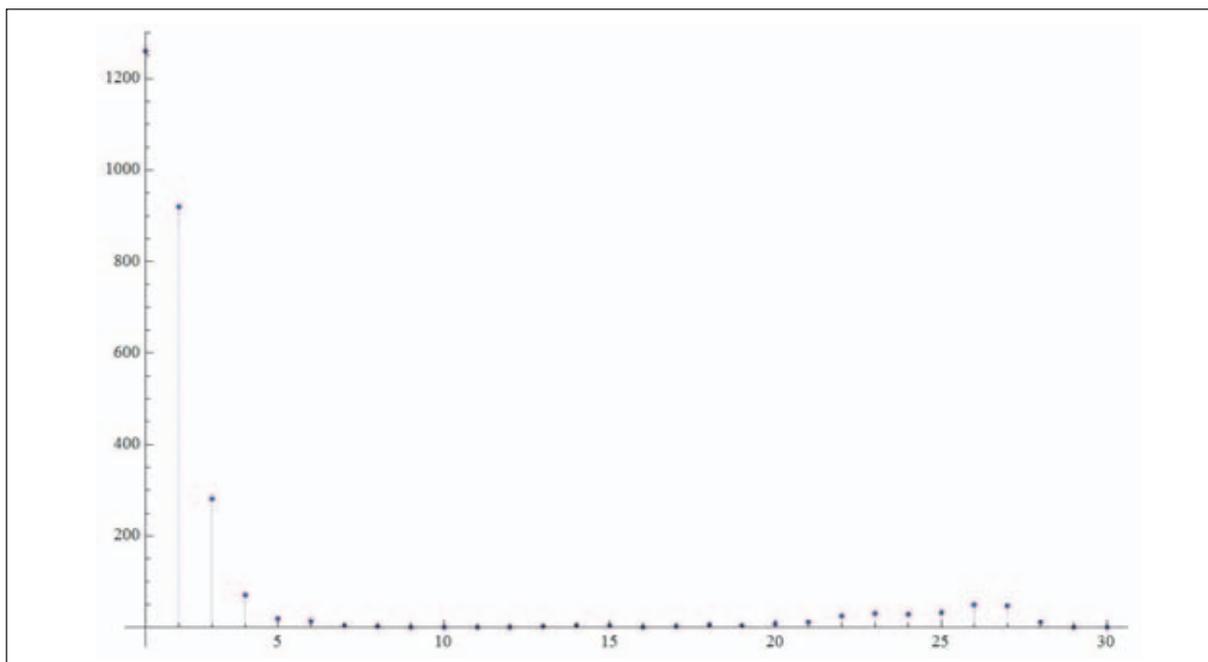


Рис. 12. Количества файлов (ордината) с теми или иными максимальными отклонениями (абсцисса) в СА-СА связях

Выбросив из нашей базы эти 6 файлов, мы получили максимальные относительные отклонения не более 30%. На рис. 12 показано, как распределены количества файлов (ордината) с теми или иными максимальными отклонениями (абсцисса): 1 по абсциссе соответствует изменению величины отклонения на 1%.

А вот соответствующие количества:

1260, 920, 282, 70, 20, 13, 4, 2, 1, 0, 0, 0, 2, 3, 3, 1, 2, 5, 3, 8, 12, 24, 30, 28, 33, 49, 48, 12, 1, 0

Замечание 2.1. Интересно, что хотя основная масса файлов имеет отклонения не более 5–6%, тем не менее, имеется второе “скопление” в окрестности 25%. Ниже мы объясним, в чем дело.

Конечно, одной из очевидных причин наличия “скопления” мог бы оказаться разброс длин пептидных связей C-N.

2.3. Оценка разброса длин пептидных связей

Мы изучили отклонения в пептидных связях C-N (между последовательными аминокислотами). Эти отклонения оказались не превосходящими 7.8%. На рис. 13 приведено распределение количеств полипептидов с максимальными отклонениями, отложенными по оси абсцисс (шаг по абсциссе равен отклонению на 0.2%).

Таким образом, “скопления” в разбросе расстояний СА-СА обусловлены не этим.

2.4. Закон плоскости

В биохимии традиционно выделяются следующие шестерки атомов пептидного остова: атомы СА, С, О для $(i - 1)$ -ой аминокислоты и СА, N, H для i -ой аминокислоты. Такие шестерки называются *пептидными группами*. Считается, что каждая

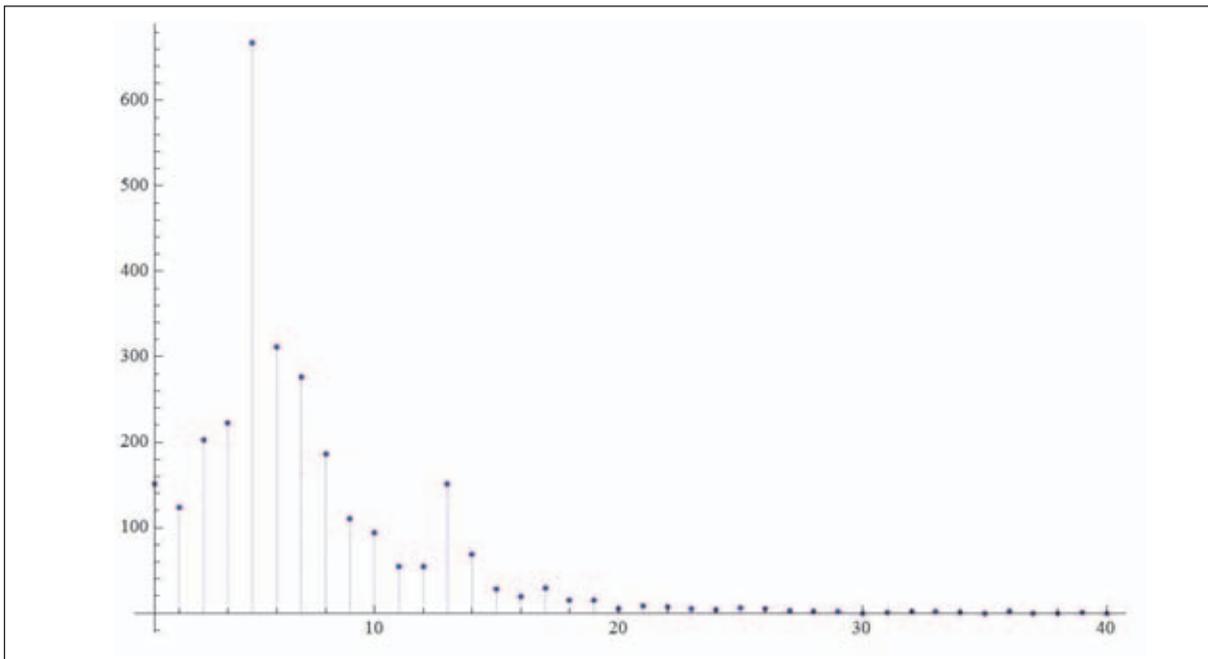


Рис. 13. Количества файлов (ордината) с теми или иными отклонениями (абсцисса) в C-N связях

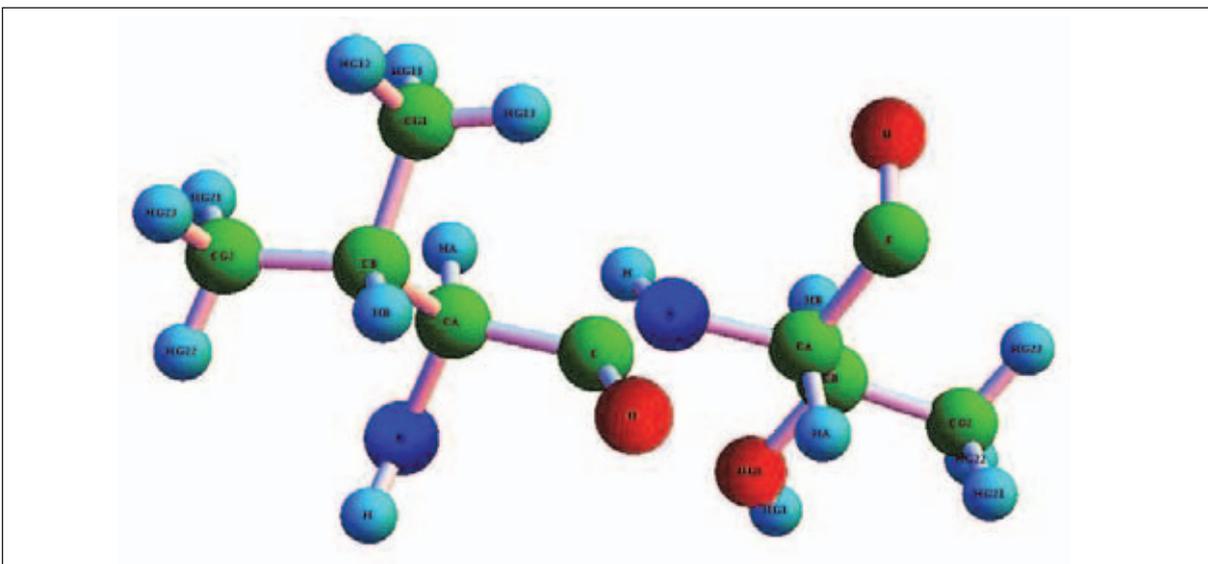


Рис. 14. Иллюстрация утверждения о том, что атомы CA, C, O для $(i - 1)$ -ой аминокислоты и CA, N, H для i -ой аминокислоты лежат в одной плоскости

пептидная группа лежит в одной плоскости. Это утверждение будем называть *законом плоскости*. Естественно, нарушение этого закона также влияет на величину разброса расстояний CA-CA.

Проверим этот закон, взяв случайный полипептид, скажем, 1CKR, и в нем — случайную пару последовательных аминокислот, например, с номерами 91 (VAL) и 92 (THR), см. рис. 14.

Отчетливо видно, что в этом случае пептидная группа образует почти плоскую конфигурацию, т.е. закон плоскости имеет место.

Нам повезло, что второй выбранной аминокислотой не оказался пролин PRO, ведь у пролина нет атома Н. Давайте посмотрим, что происходит, если вторая аминокислота — пролин, рис. 15.

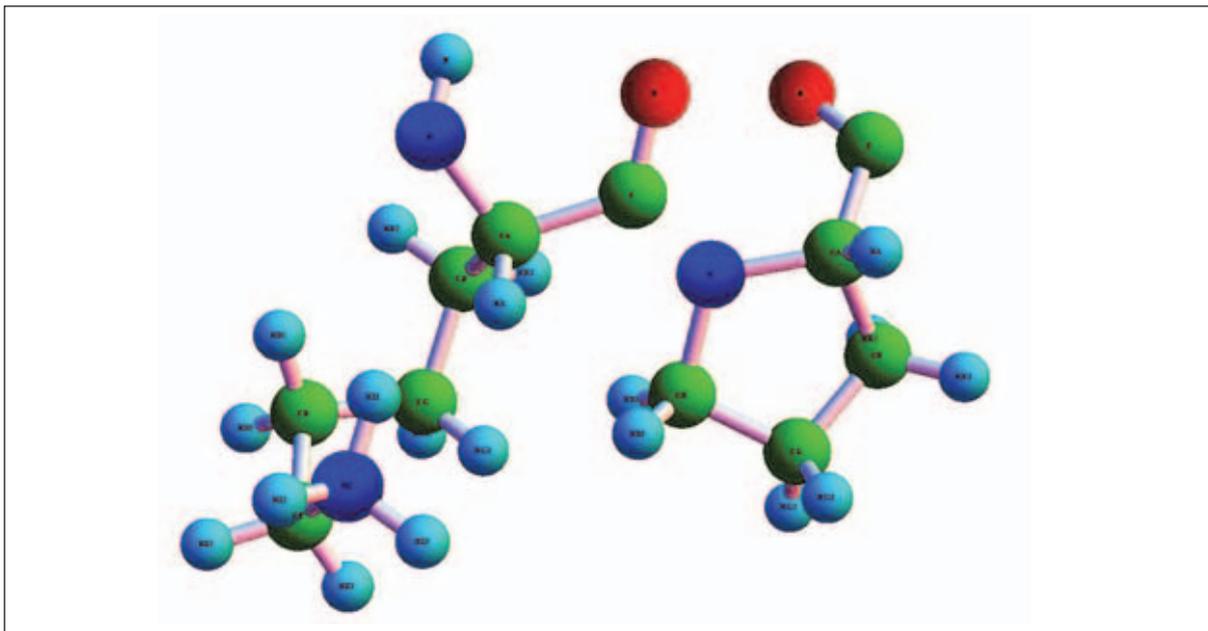


Рис. 15. Последовательные аминокислоты, вторая — пролин

Из рисунка видно, как обобщить закон плоскости и на этот случай: нужно взять вместо атома Н атом СD. В дальнейшем, говоря о законе плоскости, мы будем иметь в виду именно это обобщение.

Чтобы проверить действие закона плоскости во всех остальных случаях, мы написали программу, которая для каждой пары последовательных аминокислот строит выпуклую оболочку атомов пептидной группы и вычисляет объем этой оболочки. На первых попавшихся полипептидах максимальное значение объема было равно примерно 0.5. Но на всей совокупности полипептидов максимальное значение оказалось равным 4.74761. Мы нашли соответствующие полипептид и пару его последовательных аминокислот. Ими оказались полипептид 1РВА и его 38 (LYS) и 39 (PRO) аминокислоты. И вот что мы увидели, рис. 16.

Приведенный на рис. 16 пример является особым в том смысле, что вторая аминокислота в нем — пролин (напомним, именно такими конфигурациями мы расширили закон плоскости). Отметим, что, вообще говоря, для таких особых конфигураций значения их объемов могут измерять степень неплоскости конфигурации пептидной группы по-другому по отношению к объемам для неособых конфигураций. И это действительно имеет место: объемы для особых конфигураций с аналогичными отклонениями, что и у неособых, меньше. И этот факт хорошо виден на следующем примере неособой конфигурации, на которой достигается максимум объема (4.4387) в классе неособых конфигураций, рис. 17.

Чтобы оценить, как связаны объемы со степенью плоскости, мы рассмотрели выпуклые оболочки пептидных групп с разными объемами, выбрали некоторые из них и постарались сориентировать так, чтобы проекции на фронтальную плоскость имели минимальную высоту (это высота и оценивает то, сколь конфигурация плоская: чем меньше высота, тем более плоская конфигурация). На рис. 18 показаны примеры (для неособых конфигураций) и подписаны объемы. Видно, что даже для объема порядка 1 конфигурация совсем плоской не выглядит.

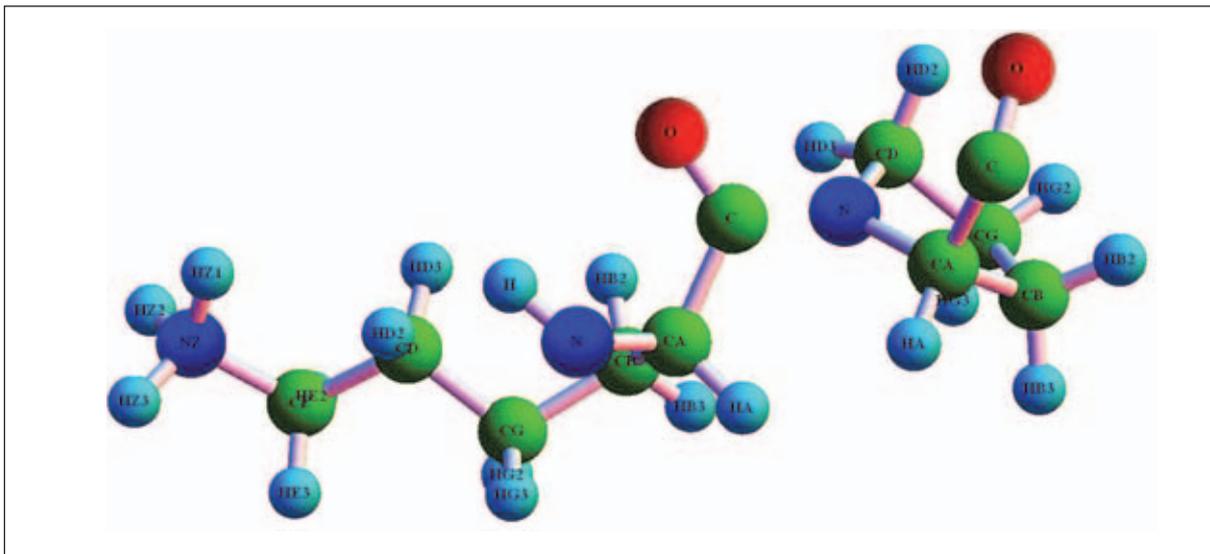


Рис. 16. “Контрпример” к утверждению о том, что атомы CA, C, O для $(i - 1)$ -ой аминокислоты и N, H, CA для i -ой аминокислоты лежат в одной плоскости (“особая” конфигурация)

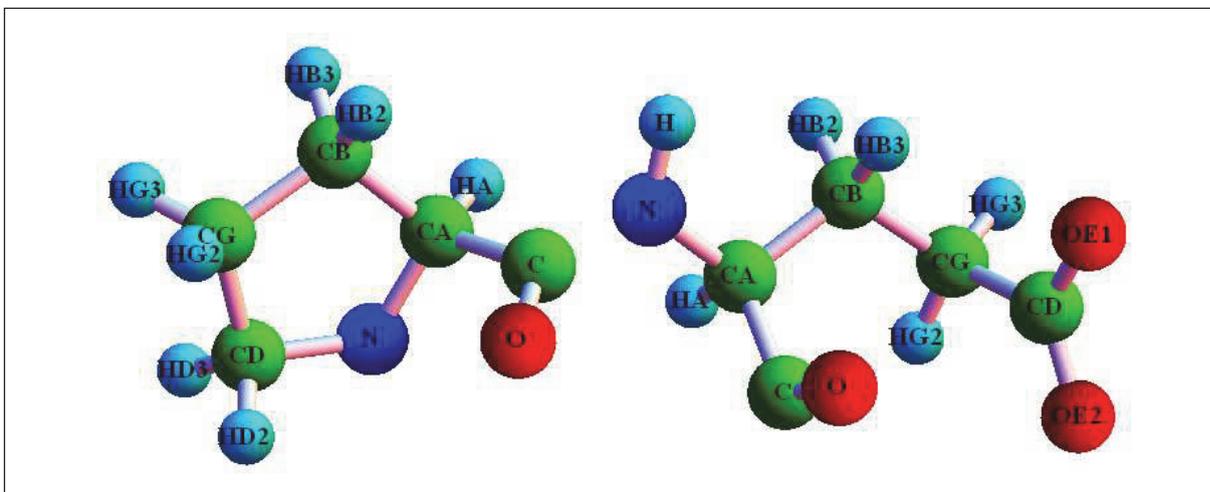


Рис. 17. “Контрпример” к утверждению о том, что атомы CA, C, O для $(i - 1)$ -ой аминокислоты и CA, N, H для i -ой аминокислоты лежат в одной плоскости (“неособая” конфигурация)

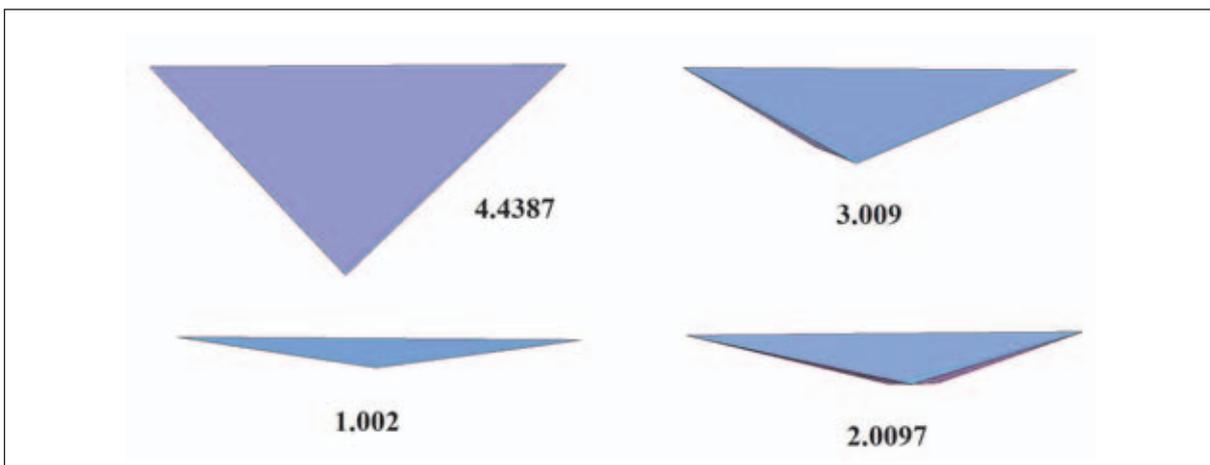


Рис. 18. Проекция выпуклых оболочек на фронтальную плоскость, имеющие наименьшие высоты

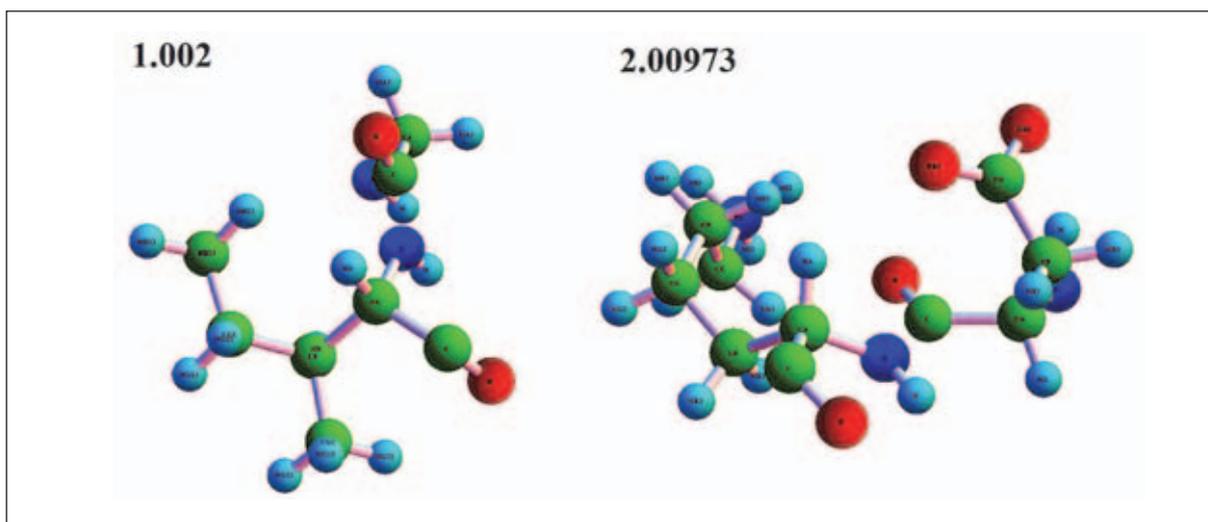


Рис. 19. Пары аминокислот, соответствующие объемам ~ 1 и ~ 2 из рис. 18

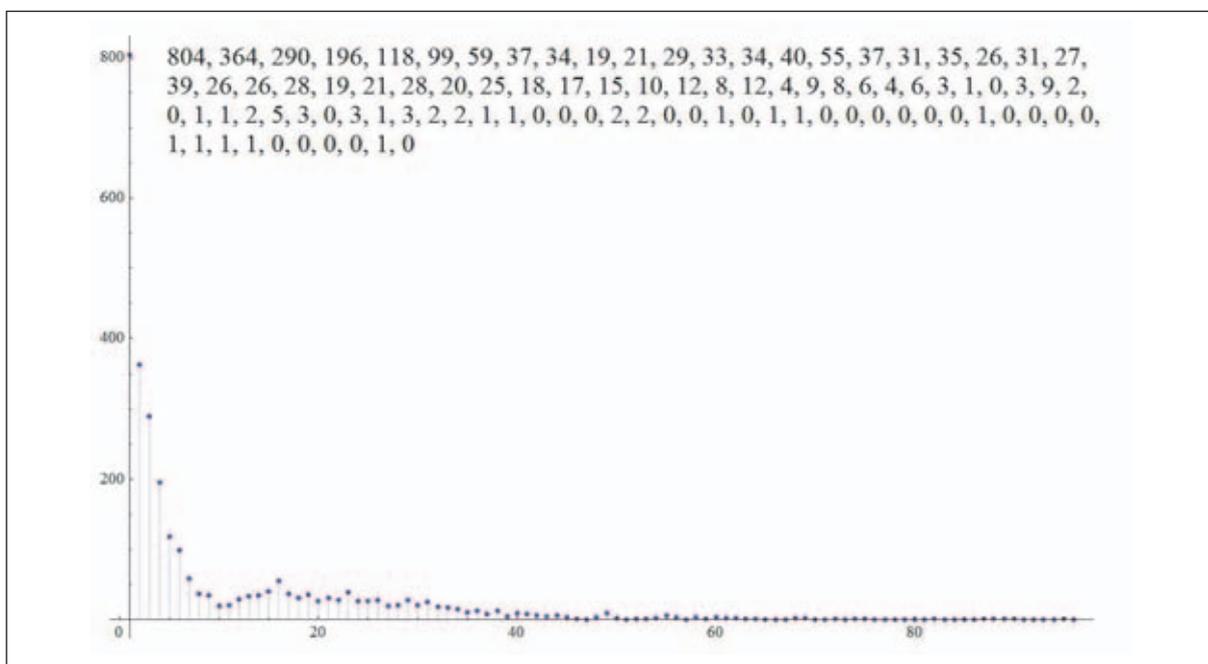


Рис. 20. Распределение количеств полипептидов (ордината) по значениям объемов выпуклых оболочек пептидных групп (абсцисса)

На рис. 19 показано, как выглядят соответствующие пары аминокислот для объемов ~ 1 и ~ 2 из рис. 18.

Мы решили посчитать распределение количеств полипептидов, в которых максимальные отклонения объемов лежат в том или ином интервале. Для этого мы разбили отрезок $[0, 4.8]$ на малые отрезки длины 0.05, и для каждого из полученных малых отрезков посчитали, у скольких полипептидов максимальные объемы выпуклых оболочек рассматриваемых пептидных групп лежат на этом отрезке. На рис. 20 показан соответствующий график.

Замечание 2.2. Несложно вычислить, что максимальный объем больше 1 имеют 475 полипептидов (из 2836), т.е. 16.7%. Как мы уже отмечали выше, при таком объеме хорошо заметно, что конфигурация соответствующей шестерки неплоская. Таким

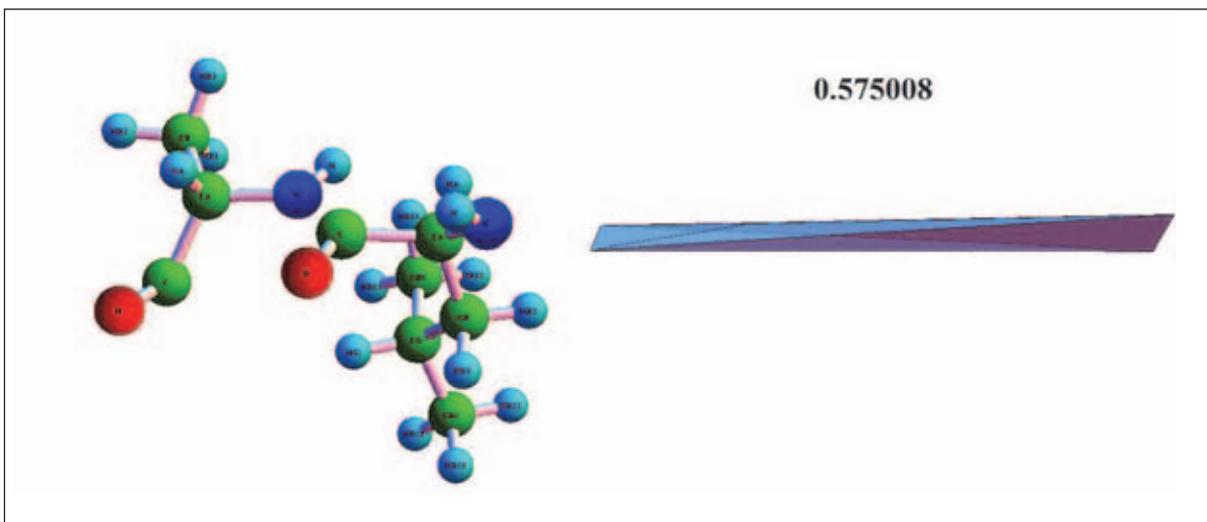


Рис. 21. Пара аминокислот, реализующая максимальный объем 0.575008 для 95% пар последовательных аминокислот

образом, в каждом из 16.7% полипептидов имеется аминокислота, в которой хорошо заметно отклонение от закона плоскости.

С другой стороны, мы рассмотрели все возможные последовательные пары аминокислот в имеющихся полипептидах. Их оказалось 190185 штук. Считая, что закономерность хорошая, если она выполняется для 95% случаев, мы получили следующий результат: количество пар последовательных аминокислот, в которых выпуклые оболочки шестерок имеют объем меньше 0.575, составляет 95% от общего количества пар последовательных аминокислот. На рис. 21 показан пример для максимального объема 0.575008.

Заметим, что здесь закон плоскости выполняется с хорошей точностью. Таким образом, можно считать, что этот закон прошел наш “тест на выживание”. Впрочем, ряд полипептидов все-таки стоит исключить из рассмотрения. Если исходить из желания оставить около 95% полипептидов, то нужно исключить все те, у которых объемы превышают 1.67. Тогда останется 95.1%, а исключено будет 138 файлов.

2.5. Оценка разброса длин расстояний между последовательными альфа-углеродами (окончание)

Мы решили сделать следующий “радикальный” эксперимент: исключить все файлы, в которых максимальные объемы превышают 0.5 (в оставшихся файлах закон плоскости выполняется с большой точностью) и посмотреть, как это отразится на разбросе расстояний CA-CA. Исключаемых файлов оказалось 815 (остался 2021 файл). Мы вычислили разброс расстояний CA-CA по этим 2021 файлу. Результат — разброс оказался равным 28%, т.е. причина такого большого разброса устранена не была.

Думаем, многие уже давно догадались, что реальной причиной является наличие как *цис*, так и *транс* конфигураций у пептидных групп, см. рис. 22.

2.5.1. Цис и Транс конфигурации пептидных групп

Чтобы определить такие конфигурации формально, мы рассмотрели векторные произведения $[N-CA, N-H]$ и $[C-CA, C-O]$ для пептидной группы (в случае пролина

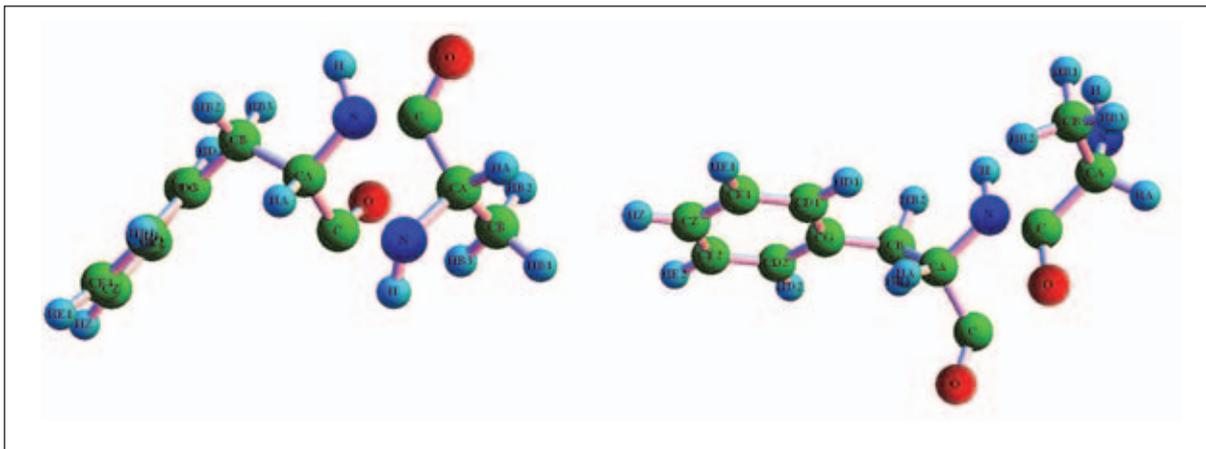


Рис. 22. Цис (слева) и транс (справа) конфигурации пептидных групп. В цис-конфигурации атомы СА находятся “с одной стороны”, а в транс-конфигурации — с разных

вместо Н берем CD) и назвали такую шестерку находящейся в *транс конфигурации*, если угол между этими векторами острый (их скалярное произведение положительно). В противном случае, мы отнесли эту шестерку к *цис конфигурациям*.

Мы посчитали количество полипептидов, в которых присутствуют последовательные пары аминокислот, находящиеся в цис-конфигурации. Оказалось, что таких полипептидов относительно мало, а именно, 263. Сначала мы попробовали, не улучшая нашу базу отсеиванием пептидных групп с большими объемами выпуклых оболочек, просто выбросить эти 263 файла и проверить, какой разброс будет у расстояний СА-СА. Оказалось, что разброс стал лучше, но не намного, а именно, он стал равен 17.67%. Тогда мы решили также выбросить полипептиды с наиболее значительными отклонениями от закона плоскости, а именно, все полипептиды с объемами выпуклых оболочек пептидных групп, превышающими 3. Оказалось, что мы должны избавиться от следующих 19 полипептидов:

1AW3, 1BLV, 1EGO, 1ESK, 1FDF, 1I1S, 1I6C, 1L6H, 1MEA, 1MED,
1MNY, 1OZO, 1PBA, 1W9R, 1YUS, 2ADX, 2H3J, 2ITH, 7HSC.

Результаты нас порадовали: теперь разброс длин СА-СА оказался равен 7.4%. В результате наша база стала содержать 2563 файла.

Наконец, мы добрались до проверки разброса углов между ковалентными связями.

2.6. Оценка разброса углов в полипептидах

Мы очень надеялись, что процедура проверки углов между ковалентными связями будет “чисто формальной”: ведь у нас уже отобраны полипептиды, в аминокислотах которых разбросы длин этих связей достаточно маленькие. Конечно, с формальной точки зрения, отсюда ничего не следует, но все-таки мы существенно “почистили” базу, поэтому есть шанс, что все большие отклонения уже были выкинуты. Тем не менее, нас ждал сюрприз: максимальное отклонение от среднего значения углов оказалось равным 71.1204%. На рис. 23 показаны три примера, соответствующих трем самым большим значениям разброса углов (мы подписали название аминокислоты и содержащего ее полипептида).

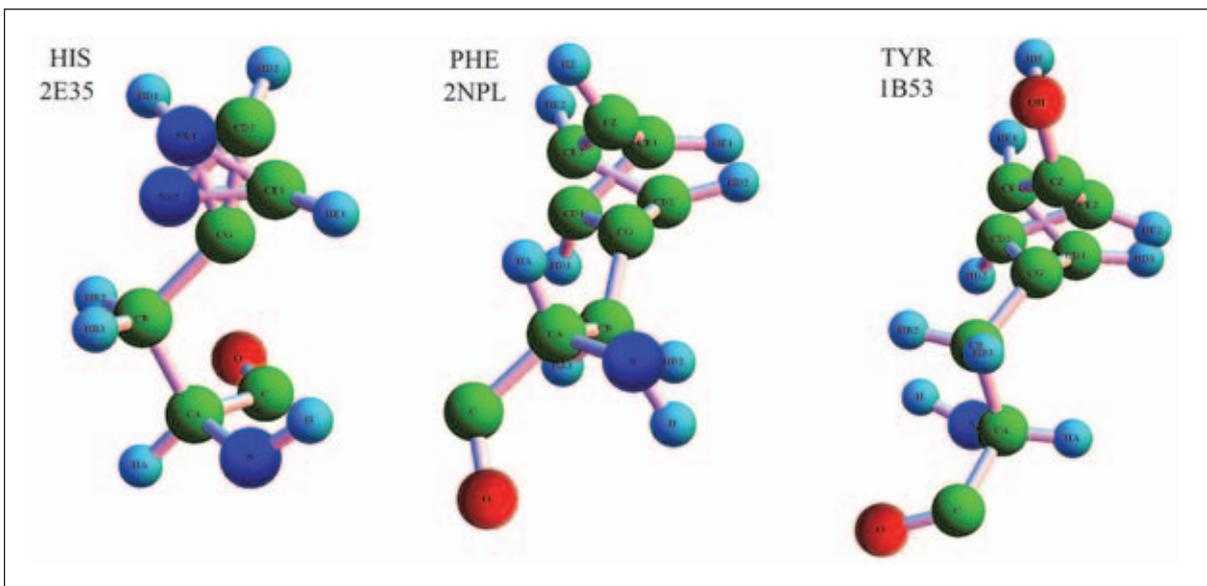


Рис. 23. Аминокислоты, в которых разброс углов принимает три самых больших значения

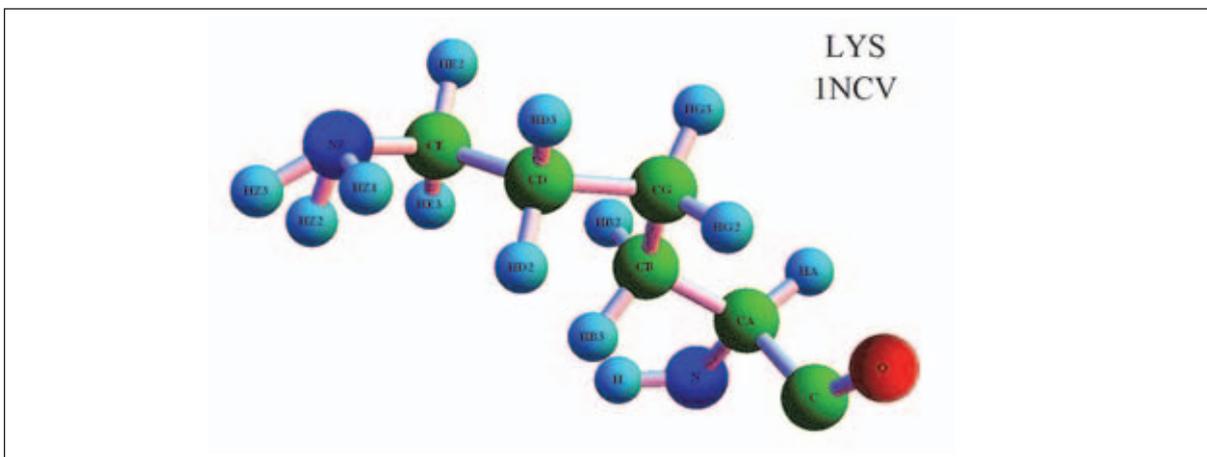


Рис. 24. Атомы, прикрепленные к NZ, лежат в одном полупространстве относительно некоторой плоскости, проходящей через NZ

Отметим, что в остальных аминокислотах, соответствующих меньшим разбросам, отклонения обусловлены существенно неравномерным распределением ковалентных связей для некоторых атомов валентности 4: соседи таких четырехвалентных атомов могут оказаться в одном полупространстве относительно некоторой плоскости, проведенной через этот атом, рис. 24.

Мы выяснили, что подобные сильные отклонения начинаются при разбросах величины около 26%. Всего же полипептидов с максимальным разбросом, превосходящим 26%, имеется 59 штук. Опять же, исходя из соображений “типичности”, мы исключили эти файлы из нашей базы, тем самым, оставив в базе 2532 файлов. Для полученной базы угловые отклонения в аминокислотах не превосходят 26%, метрические отклонения в аминокислотах не превосходят 10%, отклонения в расстояниях между последовательными альфа-углеродами не больше 7.5%. Кроме того, все пептидные группы образуют транс конфигурации, и почти все пептидные группы достаточно точно удовлетворяют закону плоскости. Дальнейшее исследование будем проводить именно на этой базе.

3. Подвижность аминокислот

Рассматривая различные картинki с изображениями одноименных аминокислот в разных местах одного полипептида или в разных полипептидах, мы обнаружили, что эти аминокислоты сильно отличаются друг от друга. Для сравнительного анализа мы решили изобразить одноименные аминокислоты, встреченные в разных местах полипептидов, на одной картинке. Для этого нам нужно было придумать, как совмещать различные, но одноименные кислоты. Опираясь на анализ метрических соотношений, мы ввели понятие *репера аминокислоты*, а именно, в качестве *начала координат* мы выбрали альфа-углерод СА, а в качестве концов базисных векторов — азот N, углерод С и бета-углерод СВ — последний во всех случаях, кроме “вырожденной” аминокислоты глицина; в глицине вместо СВ мы выбрали водород НАЗ.

Замечание 3.1. Отметим, что в последовательности атомов аминокислоты, принятой в формате PDB, атомы N, СА, С, СВ имеют номера соответственно 1, 2, 3, 5; в глицине же на 5-ом месте стоит совсем “не тот” водород (выбрав автоматически его, мы наблюдали поразительные картинki); нужный же нам водород в глицине расположен на 7-ом месте.

Имея реперы, естественно выбрать в качестве совмещающего преобразования одно из следующих двух: (1) аффинное преобразование, переводящее репер в репер; (2) ортогональное преобразование, располагающее соответствующие атомы реперов наиболее близким образом. Вот пример, рис. 25.

Теперь хорошо видно, что прикрепленный к азоту N водород, а также прикрепленный к углероду С кислород могут вращаться вокруг оси соответствующего вектора репера. Также в случае аланина вращается и водород, прикрепленный к СВ. Для серина ситуация более сложная: СВ разветвляется на два водорода и кислород ОG, к которому также крепится водород. Тройка, на которую разветвляется СВ, может вращаться вокруг оси СА-СВ; кроме того, прикрепленный к кислороду водород также может вращаться относительно оси СВ-ОG.

На рис. 26 и 27 приведены еще более сложные картинki.

Возможно, адекватное представление аминокислот, входящих в полипептид, состоит в рассмотрении соответствующих “облаков”. Впрочем, водородные связи должны уменьшать *конфигурационное пространство* каждой аминокислоты. Было бы интересно разобраться, как выглядят эти конфигурационные пространства.

Замечание 3.2. При проведении описанного выше компьютерного эксперимента мы первоначально использовали преобразования, располагающие оптимальным образом атомы реперов, но сохраняющие при этом ориентацию этих реперов. В результате мы выяснили, что не все реперы являются *положительно ориентированными*. Мы решили в этом разобраться.

3.1. Ориентация аминокислот

Мы назвали аминокислоту *положительно ориентированной*, если ориентация ее репера совпадает со стандартной, иными словами, если определитель матрицы, строки которой — векторы репера, является положительным числом. В противном случае, назовем аминокислоту *отрицательно ориентированной*.

В последней нашей базе мы нашли все полипептиды, каждый из которых содержит хотя бы одну отрицательно ориентированную аминокислоту. Таких полипепти-

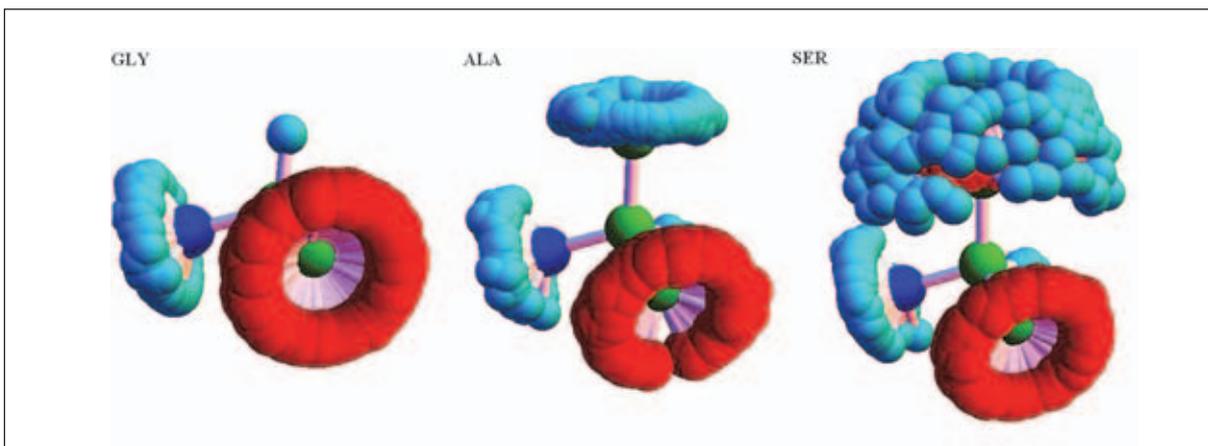


Рис. 25. Глицин, аланин, серин: совмещение реперов одноименных аминокислот

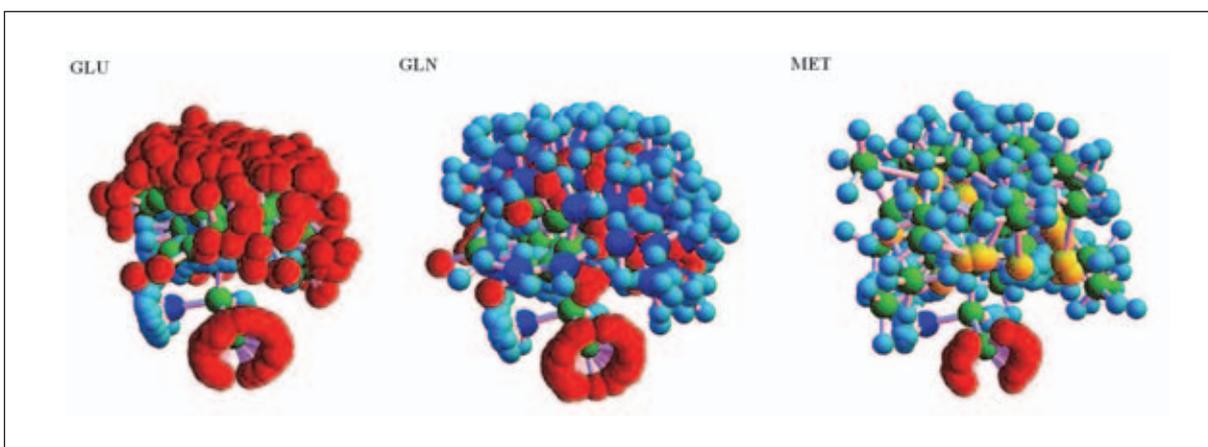


Рис. 26. Глутаминовая кислота, глутамин, метионин: совмещение реперов одноименных аминокислот

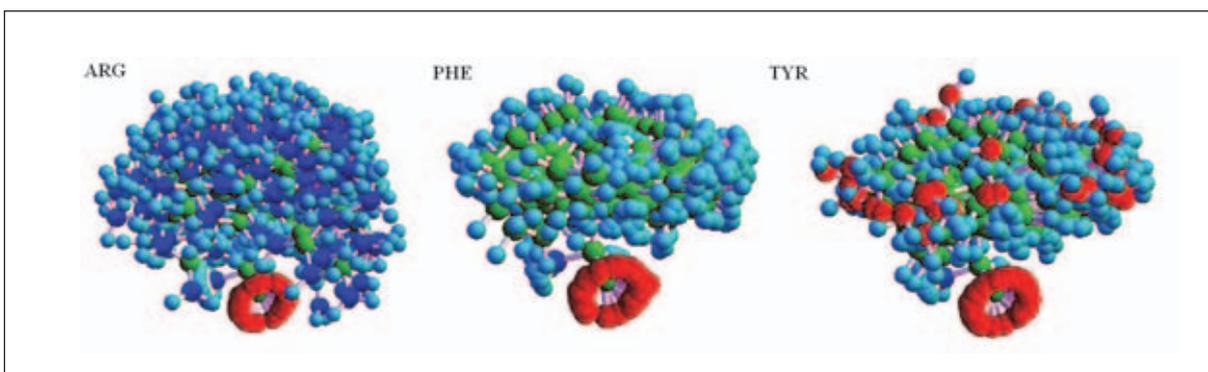


Рис. 27. Аргинин, фенилаланин, тирозин: совмещение реперов одноименных аминокислот

дов оказалось 140. Взяв первый попавшийся из них, мы обнаружили там глицин, изображенный на рис. 28 слева.

Впрочем, если поменять местами названия водородов HA2 и HA2, то левый глицин станет положительно ориентирован, см. рис. 29.

Отметим, что глицинов, у которых репер с водородом HA3 положительно ориентирован, намного больше, чем глицинов, у которых положительно ориентирован репер с водородом HA2.

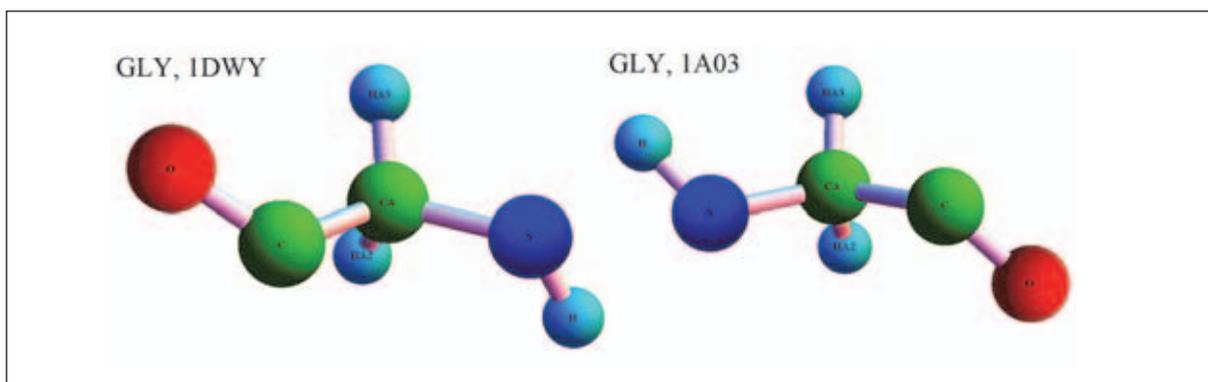


Рис. 28. Отрицательно ориентированный глицин (слева) и, для сравнения, положительно ориентированный глицин (справа)

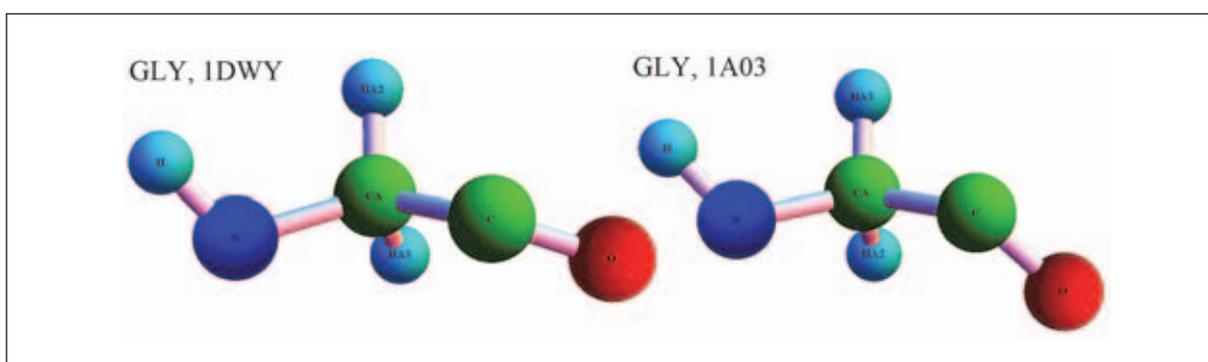


Рис. 29. Отрицательно ориентированный глицин (слева) и, для сравнения, положительно ориентированный глицин (справа)

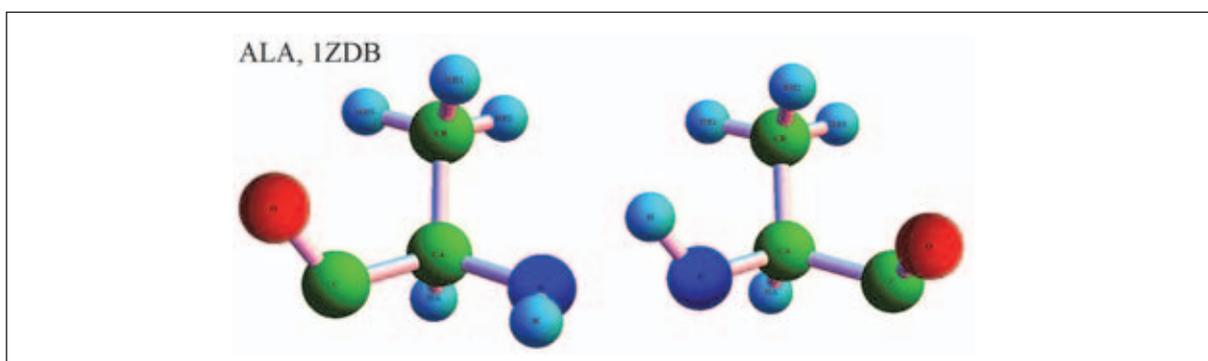


Рис. 30. Отрицательно ориентированный ALA (слева)

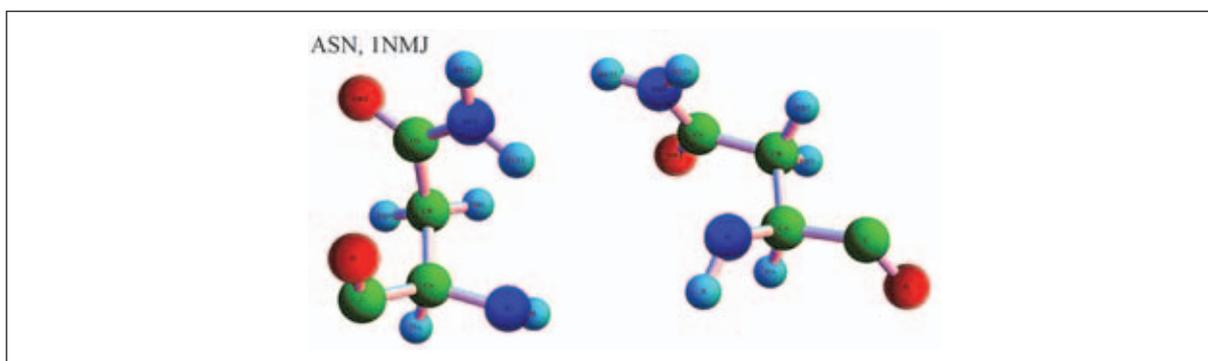


Рис. 31. Отрицательно ориентированный ASN (слева)

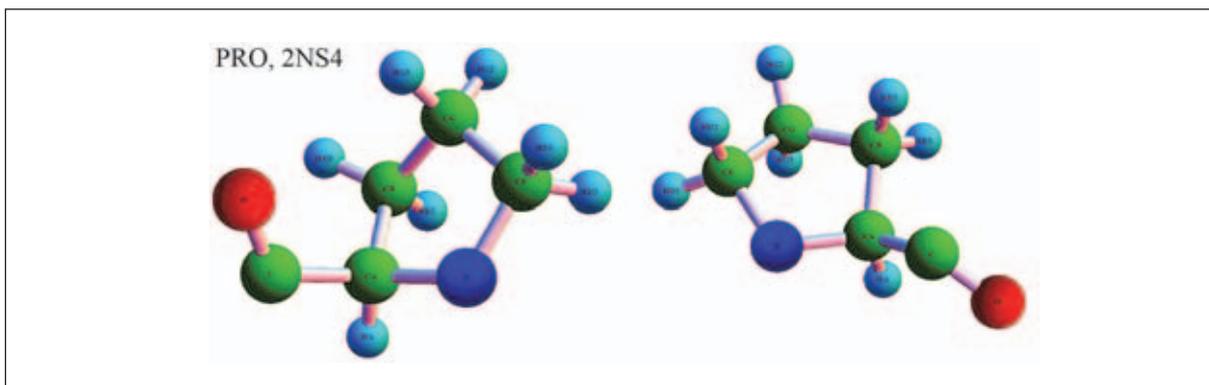


Рис. 32. Отрицательно ориентированный PRO (слева)

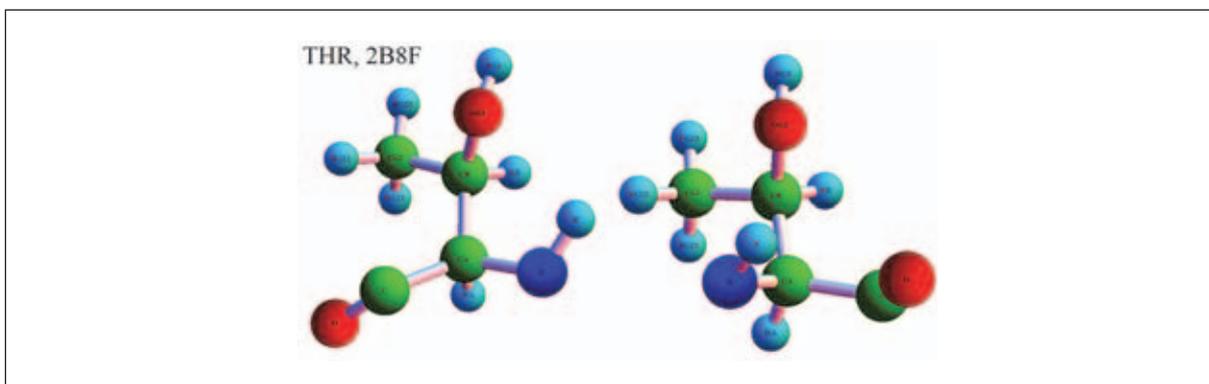


Рис. 33. Отрицательно ориентированный THR (слева).

Таким образом, недоразумение с ориентацией в глицинах, в принципе, легко исправляется. Может, это — единственная причина возникновения неориентированных аминокислот? Ответ оказался отрицательным. Однако, количество полипептидов, содержащих отрицательно ориентированные аминокислоты, отличные от глицина, достаточно мало (равно четырем). Вот список имен этих полипептидов:

1NMJ, 1ZDB, 2B8F, 2NS4

Отметим, что в каждом из таких полипептидов имеется ровно одна отрицательно ориентированная аминокислота: в трех из них она располагается на последнем месте, а в одном — на втором. Ниже мы приводим изображения этих аминокислот, вместе с их положительно ориентированными образцами из полипептида 1A03.

4. Выводы

Таким образом, в данной работе демонстрируется, что, прежде чем использовать информацию PDB и подобных баз данных для широкого статистического и геометрического изучения проблемы конформации полипептидов, эти базы данных нужно еще раз глубоко проанализировать и существенно доработать. В работе описан ряд геометрико-статистических методов, которые позволяют находить в базах такого типа явно выходящие за рамки здравого смысла включения.

GEOMETRY OF AMINO ACIDS AND POLYPEPTIDES

A.O. Ivanov, A.S. Mishchenko and A.A. Tuzhilin

Lomonosov Moscow State University

aoiva@mech.math.msu.su, asmish@mech.math.msu.su, tuz@mech.math.msu.su

Received 15.04.2014

In the paper we present several geometrical and statistical methods analyzing information contained in Protein Data Bank and similar data bases for consistency and general theory fitting. Also we include a list of examples demonstrating the necessity of careful analysis and sampling of the PDB items.

КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ АСИМПТОТИКА СПЕКТРА ВБЛИЗИ ВЕРХНИХ ГРАНИЦ СПЕКТРАЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ ДЛЯ ОПЕРАТОРА ТИПА ХАРТРИ

А.В. Перескоков

НИУ МЭИ, МИЭМ НИУ ВШЭ

pereskokov62@mail.ru

Поступила 15.04.2014

Рассматривается задача на собственные значения для возмущенного двумерного резонансного осциллятора. Возбуждающий потенциал задается нелокальной нелинейностью типа Хартри с гладким потенциалом самодействия. Каждому представлению алгебры вращений соответствует спектральный кластер вокруг уровня энергии невозмущенного оператора. Найдены асимптотические собственные значения и асимптотические собственные функции вблизи верхних границ спектральных кластеров. Для их вычисления использованы асимптотические формулы для квантовых средних.

УДК 517.958 + УДК 517.928

1. Введение

Рассмотрим задачу на собственные значения для нелинейного оператора типа Хартри в $L^2(\mathbb{R}^2)$

$$(\mathbf{H}_0 + \varepsilon \int_{\mathbb{R}^2} W(|q - q'|^2) |\psi(q')|^2 dq') \psi = \lambda \psi, \quad (1)$$

$$\|\psi\|_{L^2(\mathbb{R}^2)} = 1, \quad (2)$$

где

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} \right) + \frac{q_1^2 + q_2^2}{2}$$

— двумерный осциллятор, $W(x) = w_0 + w_1x + w_2x^2$ — произвольный многочлен степени 2 с вещественными коэффициентами, $\hbar > 0$, $\varepsilon > 0$ — малые параметры, причем $\varepsilon \ll \hbar$. Для определенности рассмотрим случай, когда $\varepsilon = \hbar^2$, а $w_2 > 0$.

Уравнение самосогласованного поля во внешнем поле, содержащее интегральную нелинейность типа Хартри с гладким или негладким потенциалом самодействия, играет фундаментальную роль в квантовой теории и нелинейной оптике. В частности, такие уравнения возникают в теории полярона, который можно рассматривать как простейший пример частицы, взаимодействующей с квантовым полем [1], в теории конденсата Бозе-Эйнштейна [2], при нахождении электронных орбиталей в многоэлектронных атомах [3], а также при рассмотрении сред с пространственной дисперсией [4].

В течение длительного времени центральной проблемой в теории полярона было исследование свойств основного состояния [5]. Вопрос о существовании состояний, отличных от основного, является исходным при исследовании процессов, связанных с возбуждением электронов в поляронных средах [6]. В настоящее время, помимо чисто теоретического интереса, проблема возбужденных поляронных состояний приобретает интерес в связи с проблемой электронного переноса возбуждений в самых различных конденсированных средах. В частности, проблема электронного переноса на большие расстояния является одной из центральных в молекулярной биологии при описании коллективных возбуждений в молекулярных цепочках и в молекулах ДНК [7].

Асимптотическим решениям уравнений типа Хартри, локализованным вблизи маломерных инвариантных подмногообразий в фазовом пространстве, посвящено большое число работ (см., например, [8–17]). Особенностью задачи (1), (2) является то, что она относится к классу резонансных: обе частоты двумерного осциллятора \mathbf{H}_0 равны 1. Но тогда лучевой метод [18] и общая теория комплексного роста Маслова [8], которые позволяют строить асимптотические при $\hbar \rightarrow 0$ решения, локализованные вблизи точек, траекторий, торов и иных маломерных подмногообразий, неприменимы [19].

Метод построения квазиклассических асимптотик для уравнений с частотными резонансами был разработан в серии работ М. В. Карасева [20–22]. Он основан на алгебраическом усреднении возмущения, последующем переходе на алгебру симметрий и когерентном преобразовании от исходного представления этой алгебры к ее неприводимому представлению в пространстве функций над лагранжевым подмногообразием в симплектическом листе.

Особый интерес представляют решения уравнений типа (1), отвечающие границам спектральных кластеров вблизи собственных значений невозмущенного уравнения (при $\varepsilon = 0$), где упомянутые лагранжевы подмногообразия почти схлопываются и интегральное представление решения над ними становится невозможным. В работах [23, 24] на примере спектральной задачи для двумерного возмущенного осциллятора был предложен метод нахождения серий асимптотических собственных значений вблизи границ спектральных кластеров. Он основан на новом интегральном представлении (см. формулу (41)). Далее в работах [25, 26] этот метод был использован при изучении асимптотики спектра атома водорода в магнитном поле.

В данной работе указанный метод будет применен для нахождения асимптотических собственных значений оператора типа Хартри вблизи верхних границ спектральных кластеров (см. теорему 2). В силу нелинейности оператора собственным значениям будут соответствовать однопараметрические семейства асимптотических собственных функций. Помимо нелинейности имеется еще целый ряд свойств, отличающих задачу (1), (2) от рассмотренных ранее задач. Например, после усреднения и когерентного преобразования в случае уравнения (1) получается уравнение (36), имеющее иррегулярные особые точки. Оно не является уравнением класса Фукса [27], как было в работах [23–26].

Задача, подобная (1), (2), но без резонансов рассматривалась ранее в [10], где для оператора типа Хартри была построена асимптотика серии собственных значений. Эта серия соответствует радиально несимметричным собственным функциям с большим орбитальным числом, произвольным магнитным числом и с небольшим радиальным числом. Отметим также работы [15, 16], где для небольших квантовых чисел была найдена серия асимптотических собственных значений для оператора типа Хартри. Она отвечает точке покоя системы Гамильтона–Эренфеста, ассоциированной с оператором Хартри.

План дальнейшего изложения следующий. Раздел 2 содержит описание квантового метода усреднения и определение когерентного преобразования в случае алгебры вращений. В разделе 3 найдено интегральное представление для асимптотических собственных функций, являющихся антиголоморфными многочленами степени ℓ . В разделе 4 рассмотрена многоточечная спектральная задача. Построено ее асимптотическое решение, а также вычислена поправка в спектральной серии. В разделе 5 изучается поведение асимптотических собственных функций. Наконец, разделы 6 и 7 содержат доказательство итоговой теоремы. Кроме того в разделе 7 получены формулы для квантовых средних.

2. Алгебраическое усреднение и когерентное преобразование

Заметим, что оператор в левой части уравнения (1) можно записать в виде $\mathbf{H}_0 + \hbar^2 V(q_1, q_2)$, где $V(q_1, q_2)$ — многочлен 4 степени от q_1, q_2 , коэффициенты которого интегрально зависят от $|\psi|^2$. Применим к (1) квантовую версию метода усреднения [19, 28, 29]. Исходная идея метода состоит в том, чтобы найти такой обратимый оператор \mathbf{U} и такой оператор $\underline{\mathbf{V}}_0$, чтобы

$$\mathbf{U}^{-1}(\mathbf{H}_0 + \hbar^2 V)\mathbf{U} = \mathbf{H}_0 + \hbar^2 \underline{\mathbf{V}}_0 + O(\hbar^4), \quad (3)$$

$$[\underline{\mathbf{V}}_0, \mathbf{H}_0] = 0. \quad (4)$$

Новый возмущающий оператор $\underline{\mathbf{V}}_0$ коммутирует со старшей частью \mathbf{H}_0 . Поэтому решение спектральной задачи для оператора $\mathbf{H}_0 + \hbar^2 V$ сводится к решению такой задачи для оператора $\underline{\mathbf{V}}_0$ на собственном подпространстве оператора \mathbf{H}_0 . Отметим, что реализовать эту идею удастся лишь при достаточно жестких ограничениях на оператор \mathbf{H}_0 . А именно, должно быть выполнено условие

$$\exp \left\{ \frac{2\pi i}{\hbar} \mathbf{H}_0 \right\} = I,$$

где I — единичный оператор.

Определим

$$\underline{\mathbf{V}}_0 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp \left\{ -\frac{i\tau}{\hbar} \mathbf{H}_0 \right\} V(q_1, q_2) \exp \left\{ \frac{i\tau}{\hbar} \mathbf{H}_0 \right\} d\tau, \quad (5)$$

$$\mathbf{V}^\# = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (\pi - \tau) \exp \left\{ -\frac{i\tau}{\hbar} \mathbf{H}_0 \right\} V(q_1, q_2) \exp \left\{ \frac{i\tau}{\hbar} \mathbf{H}_0 \right\} d\tau, \\ \mathbf{U} = \exp \{ -i\hbar \mathbf{V}^\# \}. \quad (6)$$

Справедлива [29]

Лемма 1. Операторы (5), (6) удовлетворяют равенствам (3), (4).

В случае задачи (1), (2) оператор $\underline{\mathbf{V}}_0$ может быть представлен в виде

$$\underline{\mathbf{V}}_0 = 2w_2 f(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3) + b_0, \quad (7)$$

где f – многочлен 2 степени, b_0 – константа, а $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ – симметризованные по Вейлю ”швингеровские” образующие алгебры вращений [30], удовлетворяющие циклическим коммутационным соотношениям

$$[\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2] = i\hbar \mathbf{S}_3, \quad [\mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3] = i\hbar \mathbf{S}_1, \quad [\mathbf{S}_3, \mathbf{S}_1] = i\hbar \mathbf{S}_2.$$

В представлении Швингера $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ реализуются в виде следующих операторов в $L^2(\mathbb{R}^2)$

$$\mathbf{S}_1 = \frac{1}{2}(q_1 q_2 + p_1 p_2), \quad \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2}(q_1 p_2 - q_2 p_1), \quad \mathbf{S}_3 = \frac{1}{4}(q_1^2 + p_1^2) - \frac{1}{4}(q_2^2 + p_2^2), \quad (8)$$

где $p_j = -i\hbar \partial / \partial q_j$ ($j = 1, 2$).

На гильбертовом подпространстве $\mathcal{H}_\ell \subset L^2(\mathbb{R}^2)$ собственных функций \mathbf{H}_0 , отвечающих собственному значению $\hbar(\ell + 1)$, где $\ell = 0, 1, 2, \dots$, получаем спектральную задачу

$$f(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3)\varphi = \xi\varphi, \quad (9)$$

$$\|\varphi\|_{\mathcal{H}_\ell} = 1. \quad (10)$$

Ее собственные значения обозначим $\xi = \xi_{k,\ell}$ ($k = 0, 1, 2, \dots$) и упорядочим их по убыванию. Рассмотрим число ℓ порядка \hbar^{-1} . Тогда спектр исходной задачи (1), (2) имеет следующую асимптотику

$$\lambda = \hbar(\ell + 1) + \hbar^2(2w_2 \xi_{k,\ell} + b_0) + O(\hbar^4). \quad (11)$$

Асимптотика соответствующих собственных функций дается формулой

$$\psi = \mathbf{U}\varphi_{k,\ell} + O(\hbar^3), \quad (12)$$

где $\varphi_{k,\ell}$ – собственная функция задачи (9), (10), отвечающая собственному значению $\xi_{k,\ell}$. Оператор \mathbf{U} имеет вид (6).

Положим $a = \ell\hbar/2$. В случае задачи (1), (2) вычисления, аналогичные [24], приводят к следующему результату.

Лемма 2. *Справедливо равенство*

$$f(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3) = -\mathbf{S}_2^2 + b_1 \mathbf{S}_1 + b_3 \mathbf{S}_3 \quad (13)$$

где константы

$$b_1 = 4(\mathbf{S}_1 \varphi, \varphi)_{\mathcal{H}_\ell}, \quad b_3 = 4(\mathbf{S}_3 \varphi, \varphi)_{\mathcal{H}_\ell}. \quad (14)$$

Кроме того, константа b_0 в (7) имеет вид

$$b_0 = w_0 + 4\sqrt{a(a + \hbar)}w_1 + [28a(a + \hbar) - 2((\mathbf{S}_2)^2 \varphi, \varphi)_{\mathcal{H}_\ell}]w_2. \quad (15)$$

Доказательство. Усредненный оператор $\underline{\mathbf{V}}_0$ равен [24]

$$\underline{\mathbf{V}}_0 = \underline{V}_0 \left(q_1, q_2, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_2} \right). \quad (16)$$

Его символ вычисляется с помощью сдвигов по траекториям системы Гамильтона \mathbf{H}_0 на время $-\tau$ и задается формулой

$$\underline{V}_0(q_1, q_2, p_1, p_2) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} V(q_1 \cos \tau - p_1 \sin \tau, q_2 \cos \tau - p_2 \sin \tau) d\tau. \quad (17)$$

Операторы $q_j, p_j = -i\hbar \partial / \partial q_j$ ($j = 1, 2$) в (16) упорядочены по Вейлю. Разрешая систему (8) относительно q_j, p_j ($j = 1, 2$) и подставляя получившиеся выражения в (17), имеем:

$$\begin{aligned} \underline{V}_0(S_1, S_2, S_3) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} V(\sqrt{2}\sqrt{S_3 + \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}} \cos \tau, \\ &\sqrt{2}\sqrt{-S_3 + \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}} \left(\frac{S_1}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \cos \tau - \frac{S_2}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sin \tau \right) d\tau. \end{aligned} \quad (18)$$

Из формулы для оператора Казимира вытекает, что S_1, S_2, S_3 связаны соотношением

$$S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 = a(a + \hbar). \quad (19)$$

Воспользуемся соотношениями (18), (19). В результате усреднения многочлены вида $q_1^{j_1} q_2^{j_2}$, где $j_1 + j_2$ – нечетное число, обнуляются, а многочлены

$$q_1^2, \quad q_1 q_2, \quad q_2^2, \quad q_1^4, \quad q_1^2 q_2^2, \quad q_2^4$$

оказываются равными, соответственно,

$$\begin{aligned} S_3 + \sqrt{a(a + \hbar)}, \quad S_1, \quad -S_3 + \sqrt{a(a + \hbar)}, \quad \frac{3}{2}S_3^2 + 3S_3\sqrt{a(a + \hbar)} + \frac{3}{2}a(a + \hbar), \\ \frac{3}{2}S_1^2 + \frac{1}{2}S_2^2, \quad \frac{3}{2}S_3^2 - 3S_3\sqrt{a(a + \hbar)} + \frac{3}{2}a(a + \hbar). \end{aligned} \quad (20)$$

Таким образом, находим, что

$$\begin{aligned}
V_0(S_1, S_2, S_3) \sim 2w_2 \left\{ -S_2^2 + 4 \int_{\mathbb{R}^2} q'_1 q'_2 |\psi(q')|^2 dq' S_1 + 2 \int_{\mathbb{R}^2} ((q'_1)^2 - (q'_2)^2) |\psi(q')|^2 dq' S_3 \right\} + \\
+w_0 + w_1 \left\{ 2\sqrt{a(a+\hbar)} + \int_{\mathbb{R}^2} ((q'_1)^2 + (q'_2)^2) |\psi(q')|^2 dq' \right\} + w_2 \left\{ 6a(a+\hbar) + \right. \\
\left. + 8\sqrt{a(a+\hbar)} \int_{\mathbb{R}^2} ((q'_1)^2 + (q'_2)^2) |\psi(q')|^2 dq' + \int_{\mathbb{R}^2} ((q'_1)^2 + (q'_2)^2)^2 |\psi(q')|^2 dq' \right\}. \quad (21)
\end{aligned}$$

Чтобы получить равенство (7), где $f(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3)$ имеет вид (13), остается заменить в (21) в квантовых средних многочлены на усредненные операторы. Из (20) вытекает, что усреднение

$$q_1 q_2, \quad q_1^2 - q_2^2, \quad q_1^2 + q_2^2, \quad (q_1^2 + q_2^2)^2$$

приводит, соответственно, к

$$S_1, \quad 2S_3, \quad 2\sqrt{a(a+\hbar)}, \quad 6a(a+\hbar) - 2S_2^2.$$

В итоге приходим к равенствам (14),(15). Лемма доказана.

Чтобы решить задачу (9), (10) воспользуемся когерентным преобразованием [31]

$$I_\ell(g) = \frac{\ell+1}{2\pi} \int_{\mathbb{C}} g(\bar{z}) |z\rangle \frac{d\bar{z} dz}{(1+|z|^2)^{\ell+2}}, \quad (22)$$

где

$$|z\rangle = \frac{(1+z^2)^{\ell/2}}{\sqrt{\pi 2^\ell \ell! \hbar}} H_\ell \left(\frac{q_1 + z q_2}{\sqrt{\hbar} \sqrt{1+z^2}} \right) \exp \left(-\frac{q_1^2 + q_2^2}{2\hbar} \right), \quad (23)$$

а $H_\ell(q)$ – полиномы Эрмита. Оно отображает гильбертово пространство \mathcal{P}_ℓ антиголоморфных многочленов степени не выше ℓ на гильбертово пространство \mathcal{H}_ℓ . Скалярное произведение в \mathcal{P}_ℓ задается следующей формулой [31]

$$(g_1, g_2)_{\mathcal{P}_\ell} = \frac{\ell+1}{2\pi} \int_{\mathbb{C}} g_1(\bar{z}) \overline{g_2(\bar{z})} \frac{d\bar{z} dz}{(1+|z|^2)^{\ell+2}}. \quad (24)$$

Будем искать решение задачи (9),(10) в виде $\varphi_{k,\ell} = I_\ell(\Phi_{k,\ell}(\bar{z}))$. Поскольку в результате когерентного преобразования (22) $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ преобразуются в дифференциальные операторы первого порядка [31]

$$S_1^0 = \frac{\hbar}{2} (\bar{z}\ell + (1-\bar{z}^2) \frac{d}{d\bar{z}}), \quad S_2^0 = \frac{i\hbar}{2} (\bar{z}\ell - (1+\bar{z}^2) \frac{d}{d\bar{z}}), \quad S_3^0 = \hbar \left(\frac{\ell}{2} - \bar{z} \frac{d}{d\bar{z}} \right), \quad (25)$$

то получаем следующее уравнение для $\Phi_{k,\ell}(\bar{z})$:

$$f(S_1^0, S_2^0, S_3^0) \Phi_{k,\ell}(\bar{z}) = \xi_{k,\ell} \Phi_{k,\ell}(\bar{z}), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (26)$$

Здесь функция f определена формулой (13). Собственными числами уравнения (26) назовем такие значения параметра $\xi_{k,\ell}$, при которых это уравнение имеет полиномиальное решение в пространстве \mathcal{P}_ℓ . В силу унитарности когерентного преобразования

$$\|\Phi_{k,\ell}\|_{\mathcal{P}_\ell} = 1. \quad (27)$$

Пусть $\bar{z} = x_0$ — точка, в малой окрестности которой локализована собственная функция $\Phi_{k,\ell}(\bar{z})$. Из предположения о единственности такой точки вытекает, что $x_0 \in \mathbb{R}$. Покажем, как связана эта точка со спектром оператора Хартри.

Рассмотрим сужение функции (13) на сферу Ω_ℓ , задаваемую соотношением (19). Она является симплектическим листом для алгебры вращений. Введем на Ω_ℓ кэлерову структуру с помощью комплексной координаты

$$z = \frac{S_1 + iS_2}{\sqrt{a(a + \hbar)} + S_3}. \quad (28)$$

Пусть \bar{z} — комплексно сопряженная с (28) функция. Тогда в силу (19), (28) [31]

$$S_1 = \sqrt{a(a + \hbar)} \frac{z + \bar{z}}{1 + |z|^2}, \quad S_2 = i\sqrt{a(a + \hbar)} \frac{\bar{z} - z}{1 + |z|^2}, \quad S_3 = \sqrt{a(a + \hbar)} \frac{1 - |z|^2}{1 + |z|^2}. \quad (29)$$

Далее перейдем в f от координат S_1, S_2, S_3 к новым координатам z, \bar{z} . В результате, сужение функции (13) на сферу Ω_ℓ примет вид

$$f_{\Omega_\ell}(z, \bar{z}) = a(a + \hbar) \frac{(\bar{z} - z)^2}{(1 + |z|^2)^2} + b_1 \sqrt{a(a + \hbar)} \frac{z + \bar{z}}{1 + |z|^2} + b_3 \sqrt{a(a + \hbar)} \frac{1 - |z|^2}{1 + |z|^2}. \quad (30)$$

Чтобы вычислить значения коэффициентов b_1, b_3 воспользуемся формулами для средних значений дифференциальных операторов на решениях (1), (2) вблизи границ спектральных кластеров [23, 24]. Поскольку собственные функции $\varphi_{k,\ell}(z, \bar{z})$ локализованы в малой окрестности точки $z = \bar{z} = x_0$, то для вычисления квантовых средних операторов $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_3$ достаточно заменить функции в (29) их значениями в точке $z = \bar{z} = x_0$. В результате, в силу формул (14) получаем, что при $\hbar \rightarrow 0$

$$b_1 \sim 4\sqrt{a(a + \hbar)} \frac{2x_0}{1 + x_0^2}, \quad b_3 \sim 4\sqrt{a(a + \hbar)} \frac{1 - x_0^2}{1 + x_0^2}. \quad (31)$$

Приведенные выше формальные рассуждения будут далее строго обоснованы (см. лемму 16).

Подставляя асимптотики (31) в формулу (30), окончательно получаем, что при $\hbar \rightarrow 0$

$$f_{\Omega_\ell}(z, \bar{z}) \sim \frac{4a(a + \hbar)}{1 + x_0^2} P(z, \bar{z}),$$

где

$$P(z, \bar{z}) = \frac{(1 + x_0^2)(\bar{z} - z)^2}{4(1 + |z|^2)^2} + \frac{2x_0(z + \bar{z})}{1 + |z|^2} + \frac{(1 - x_0^2)(1 - |z|^2)}{1 + |z|^2}.$$

Лемма 3. *Глобальный максимум функции $4a(a + \hbar)P(z, \bar{z})/(1 + x_0^2)$ достигается в точке $z = \bar{z} = x_0$ и равен $4a(a + \hbar)$.*

Доказательство. Перейдем к полярным координатам $z = \rho e^{i\varphi}$. Тогда

$$P(\rho, \varphi) = (1 + x_0^2) \left(\frac{\rho \cos \varphi}{1 + \rho^2} \right)^2 + \frac{4x_0 \rho \cos \varphi}{1 + \rho^2} + \frac{(1 - x_0^2)(1 - \rho^4) - \rho^2(1 + x_0^2)}{(1 + \rho^2)^2}.$$

Точки глобального максимума функции P могут лежать лишь на вещественной оси, так как если $\cos \varphi \neq \pm 1$, то $P(\rho, \varphi) < P(\rho, 0)$ при $x_0 \geq 0$ и $P(\rho, \varphi) < P(\rho, \pi)$ при $x_0 < 0$.

Положим $z = x + iy$. Тогда

$$P(x, y) = -\frac{y^2(1+x_0^2)}{(1+x^2+y^2)^2} + \frac{4x_0x + (1-x_0^2)(1-x^2-y^2)}{1+x^2+y^2}. \quad (32)$$

Дифференцируя (32), находим

$$\frac{\partial P}{\partial x}(x, 0) = -\frac{4(x-x_0)(x_0x+1)}{(1+x^2)^2}, \quad \frac{\partial P}{\partial y}(x, 0) = 0.$$

Стационарными являются точки x_0 и $-1/x_0$ (при $x_0 \neq 0$). Так как

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}(x_0, 0) = -\frac{4}{1+x_0^2} < 0, \quad \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}(x_0, 0) \frac{\partial^2 P}{\partial y^2}(x_0, 0) = \frac{24}{(1+x_0^2)^2} > 0,$$

то точка $z = \bar{z} = x_0$ является точкой максимума функции P . Поскольку значения $P(-1/x_0, 0) = -1 - x_0^2$, $\lim_{z \rightarrow \infty} P(x, y) = -1 + x_0^2$ меньше $P(x_0, 0) = 1 + x_0^2$, то в точке $z = \bar{z} = x_0$ достигается глобальный максимум P . Лемма доказана.

Так как $4a(a + \hbar) = 4a^2 + O(\hbar)$, $\hbar \rightarrow 0$, то число $4a^2$ определяет верхнюю границу спектрального кластера. Далее в статье будет вычислена поправка к этому числу (см. формулу (149)).

Неоднозначность в выборе точки x_0 , вблизи которой локализовано решение, связано с неединственностью собственной функции в задаче (1), (2). Действительно, собственные функции инвариантны относительно сдвига полярного угла. Это свойство сохраняется и после усреднения. Поскольку

$$\left(\frac{2x_0}{1+x_0^2}\right)^2 + \left(\frac{1-x_0^2}{1+x_0^2}\right)^2 = 1,$$

то для каждого $x_0 \in \mathbb{R}$ существует такой угол φ_0 , что

$$\frac{2x_0}{1+x_0^2} = \cos(2\varphi_0), \quad \frac{1-x_0^2}{1+x_0^2} = \sin(2\varphi_0).$$

Таким образом, в силу (13), (31) при $\hbar \rightarrow 0$

$$f(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3) \sim -\mathbf{S}_2^2 + 4a[\cos(2\varphi_0)\mathbf{S}_1 + \sin(2\varphi_0)\mathbf{S}_3]. \quad (33)$$

Далее, если в образующих алгебры вращений (8) перейти к полярным координатам $q_1 = \varrho \cos \varphi$, $q_2 = \varrho \sin \varphi$, то оператор (33) примет вид

$$f(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3) \sim \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + a \left\{ -\hbar^2 \left[\sin(2(\varphi + \varphi_0)) \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} - \frac{\sin(2(\varphi + \varphi_0))}{\varrho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2 \cos(2(\varphi + \varphi_0))}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho \partial \varphi} - \frac{2 \cos(2(\varphi + \varphi_0))}{\varrho^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\sin(2(\varphi + \varphi_0))}{\varrho} \frac{\partial}{\partial \varrho} \right] + \varrho^2 \sin(2(\varphi + \varphi_0)) \right\},$$

где φ_0 задает сдвиг угла φ .

Следовательно, в пространстве \mathcal{P}_ℓ также имеется однопараметрическое семейство собственных функций (многочленов), параметризуемое числом $x_0 \in \mathbb{R}$. Оператор, преобразующий одну собственную функцию в другую, приведен ниже (см. формулу (113)). Отметим, что для многомерных нестационарных уравнений типа Хартри операторы симметрии найдены в [17].

3. Интегральное представление для асимптотических собственных функций

Рассмотрим уравнение (9), где функция f имеет вид (13). В силу (31) b_1, b_3 будем искать в виде

$$b_1 = \frac{8ax_0}{1+x_0^2} + \hbar b_1^{(1)} + O(\hbar^2), \quad b_3 = 4a \frac{1-x_0^2}{1+x_0^2} + \hbar b_3^{(1)} + O(\hbar^2), \quad \hbar \rightarrow 0. \quad (34)$$

Кроме того, положим

$$\xi_{k,\ell} = 4a^2 + \hbar \xi_{k,\ell}^{(1)} + O(\hbar^2), \quad \hbar \rightarrow 0. \quad (35)$$

Числа $b_1^{(1)}, b_3^{(1)}, \xi_{k,\ell}^{(1)}$ будут определены ниже при вычислении поправок в квантовых средних. Учитывая формулы (25), а также отбрасывая в разложениях (34), (35) слагаемые $O(\hbar^2)$, приходим к уравнению

$$\begin{aligned} \hbar^2 R^2(\bar{z}) \frac{d^2 \Phi}{d\bar{z}^2} + R_1(\bar{z}, \hbar) \frac{d\Phi}{d\bar{z}} + \left\{ 4a^2 \left[\bar{z}^2 + \frac{8x_0(\bar{z} - x_0)}{R(x_0)} \right] + \right. \\ \left. + 2a\hbar \left[-R(\bar{z}) + 2(b_3^{(1)} - \xi_{k,\ell}^{(1)}/a) + 2b_1^{(1)}\bar{z} \right] \right\} \Phi = 0. \end{aligned} \quad (36)$$

Здесь

$$R(\bar{z}) = \bar{z}^2 + 1, \quad (37)$$

$$R_1(\bar{z}, \hbar) = -4a\hbar \left[\bar{z}R(\bar{z}) + \frac{4(1-x_0^2)\bar{z} - 4x_0(1-\bar{z}^2)}{R(x_0)} \right] + 2\hbar^2 \left[\bar{z}R(\bar{z}) - 2b_3^{(1)}\bar{z} + b_1^{(1)}(1-\bar{z}^2) \right].$$

(Для упрощения обозначений индексы k, ℓ у функции $\Phi(\bar{z})$ будут ниже опущены). Оно имеет две особые точки $\bar{z}_1 = i, \bar{z}_2 = -i$, которые являются корнями уравнения $R(\bar{z}) = 0$, а также особую точку $\bar{z}_3 = \infty$. Точки \bar{z}_1, \bar{z}_2 являются иррегулярными, а точка \bar{z}_3 – регулярной.

Фуксовы уравнения с тремя особыми точками порождают хорошо известные системы классических ортогональных полиномов [32]. Для уравнения (36) подобной теории не существует.

Нам потребуется ряд результатов из теории когерентных преобразований [31]. Наряду с пространством \mathcal{P}_ℓ рассмотрим дуальное ему гильбертово пространство $\tilde{\mathcal{P}}_\ell$, состоящее из мероморфных распределений на $\mathbb{C}/\{0\}$ вида

$$\tilde{g}(z) = \sum_{n=0}^{\ell} \frac{\tilde{g}_n}{z^{n+1}}.$$

Двойственность между пространствами $\tilde{\mathcal{P}}_\ell$ и \mathcal{P}_ℓ задается отображением

$$\mathcal{K} : \tilde{\mathcal{P}}_\ell \rightarrow \mathcal{P}_\ell, \quad (\mathcal{K}\tilde{g})(\bar{w}) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\gamma} K(\bar{w}, z) \tilde{g}(z) dz,$$

где воспроизводящее ядро

$$K(\bar{w}, z) = (1 + \bar{w}z)^\ell, \quad (38)$$

а γ – цикл вокруг точки $z = 0$, ориентированный против часовой стрелки. Обратное отображение имеет вид

$$(\mathcal{K}^{-1}g)(z) = -\frac{1}{2\pi i} \oint_{\gamma} \tilde{L}(\bar{w}, z)g(\bar{w})d\bar{w},$$

где мероморфное воспроизводящее ядро

$$\tilde{L}(\bar{w}, z) = \sum_{n=0}^{\ell} \frac{n!(\ell-n)!}{\ell!(\bar{w}z)^{n+1}}. \quad (39)$$

Обозначим через $G(\bar{u}, \bar{w})$ ядро суперпозиции операторов \mathcal{K}^{-1} и \mathcal{K} . Из формул (38), (39) вытекает, что

$$G(\bar{u}, \bar{w}) = \frac{\bar{u}^{\ell+1} - \bar{w}^{\ell+1}}{\bar{u}^{\ell+1}(\bar{u} - \bar{w})}. \quad (40)$$

Ядро (40) в пространстве \mathcal{P}_{ℓ} определяет тождественный оператор, а на множестве J антиголоморфных в окрестности нуля функций является проектором на пространство \mathcal{P}_{ℓ} .

Будем искать решение уравнения (36) в виде

$$\Phi(\bar{z}) = -\frac{1}{2\pi i} \oint_{\gamma} G(\bar{u}, \bar{z})p(\bar{u})d\bar{u}, \quad (41)$$

где функция $p \in J$, а G задается формулой (40). Под действием отображения (41) операторы $\overset{0}{S}_1, \overset{0}{S}_2, \overset{0}{S}_3$ преобразуются в операторы $\hat{S}_1, \hat{S}_2, \hat{S}_3 : J \rightarrow J$, а уравнение (36) — в уравнение

$$\left(-\hat{S}_2^2 + \left[\frac{8ax_0}{1+x_0^2} + \hbar b_1^{(1)} \right] \hat{S}_1 + \left[4a \frac{1-x_0^2}{1+x_0^2} + \hbar b_3^{(1)} \right] \hat{S}_3 - 4a^2 - \hbar \xi_{k,\ell}^{(1)} \right) p = 0. \quad (42)$$

Справедлива [24]

Лемма 4. Операторы $\hat{S}_1, \hat{S}_2, \hat{S}_3$ имеют вид

$$\hat{S}_1 = \frac{\hbar}{2} \left(\bar{u}\ell + (1 - \bar{u}^2) \frac{d}{d\bar{u}} - \frac{\bar{u}^{\ell}}{\ell!} \frac{d^{\ell+1}}{d\bar{u}^{\ell+1}} \right), \quad \hat{S}_2 = \frac{i\hbar}{2} \left(\bar{u}\ell - (1 + \bar{u}^2) \frac{d}{d\bar{u}} + \frac{\bar{u}^{\ell}}{\ell!} \frac{d^{\ell+1}}{d\bar{u}^{\ell+1}} \right),$$

$$\hat{S}_3 = \hbar \left(\frac{\ell}{2} - \bar{u} \frac{d}{d\bar{u}} \right).$$

Пусть Φ^{WKB} — ВКБ-приближение для решения уравнения (36) [33]. Тогда аналогично [24] доказывается, что если цикл γ расположен достаточно близко от нуля, то при подстановке Φ^{WKB} в (42) дополнительные слагаемые

$$-\frac{\hbar \bar{u}^{\ell}}{2 \ell!} \frac{d^{\ell+1}}{d\bar{u}^{\ell+1}}, \quad \frac{i\hbar \bar{u}^{\ell}}{2 \ell!} \frac{d^{\ell+1}}{d\bar{u}^{\ell+1}},$$

вызванные заменой $\overset{0}{S}_1, \overset{0}{S}_2, \overset{0}{S}_3$ на $\hat{S}_1, \hat{S}_2, \hat{S}_3$, при $\ell \rightarrow \infty$ вносят в невязку экспоненциально малый вклад $O(\ell^{-\infty} \Phi^{WKB})$ по сравнению с невязкой $O(\ell^{-2} \Phi^{WKB})$ в случае уравнения (36). При этом используются неравенства Коши [34]. Следовательно, вместо асимптотического решения уравнения (42) $\ell + 2$ порядка в правую часть (41) можно подставить асимптотическое решение уравнения 2 порядка (36).

4. Асимптотическое решение многоточечной спектральной задачи. Вычисление поправки в спектральной серии

При построении асимптотики существенную роль играет поведение решений уравнения (26) около особых точек. Вблизи иррегулярных точек $\bar{z}_1 = i$ и $\bar{z}_2 = -i$ одно решение представимо в виде суммы степенного ряда, а второе линейно независимое решение задается рядом Лорана. Для регулярной точки $\bar{z}_3 = \infty$ характеристические показатели равны $-\ell$ и $-\ell + 1$, а, значит, оба линейно независимые решения уравнения (26) растут на ∞ не быстрее \bar{z}^ℓ . Поэтому принадлежность решения пространству \mathcal{P}_ℓ не фиксирует его поведение на ∞ .

При $\xi = \xi_{k,\ell}$ точными решениями спектральной задачи (26),(27) являются многочлены. Наряду с такой задачей рассмотрим многоточечную спектральную задачу. Она состоит в нахождении чисел $\xi_{k,\ell}$ (собственных значений), при которых у уравнения (26) существуют ненулевые антиголоморфные решения, которые разлагаются в степенные ряды вблизи особых точек $\bar{z}_1 = i$ и $\bar{z}_2 = -i$.

Если число $\xi_{k,\ell}$ и функция $p(\bar{z})$ — асимптотическое решение такой многоточечной спектральной задачи, то при подстановке $p(\bar{u})$ в правую часть формулы (41) получаем многочлен $\Phi(\bar{z})$ — асимптотическое решение уравнения (26) из пространства \mathcal{P}_ℓ . Условие нормировки (27) для $\Phi(\bar{z})$ позволяет определить содержащийся в $p(\bar{u})$ произвольный множитель. Таким образом, число $\xi_{k,\ell}$ и многочлен $\Phi(\bar{z})$ являются асимптотическим решением исходной спектральной задачи (26), (27).

Перейдем к нахождению асимптотических решений уравнения (36). Чтобы преобразовать (36) к виду, не содержащему первую производную, выполним подстановку [33]

$$\Phi(\bar{z}) = E(\bar{z})Y(\bar{z}). \quad (43)$$

Поскольку

$$\int \frac{\bar{z}}{R(\bar{z})} d\bar{z} = \frac{1}{2} \ln R(\bar{z}) + C, \quad \int \frac{\bar{z}}{R^2(\bar{z})} d\bar{z} = -\frac{1}{2R(\bar{z})} + C, \quad \int \frac{1 - \bar{z}^2}{R^2(\bar{z})} d\bar{z} = \frac{\bar{z}}{R(\bar{z})} + C,$$

то

$$\exp\left(-\frac{1}{2} \int \frac{R_1(\bar{z}, \hbar)}{\hbar^2 R^2(\bar{z})} d\bar{z}\right) = \exp\left(\left(\frac{a}{\hbar} - \frac{1}{2}\right) \ln R(\bar{z}) - \left(\frac{4a(1 - x_0^2)}{\hbar R(x_0)} + b_3^{(1)}\right) \frac{1}{R(\bar{z})} - \left(\frac{8ax_0}{\hbar R(x_0)} + b_1^{(1)}\right) \frac{\bar{z}}{R(\bar{z})} + C\right),$$

где C — произвольная константа. Следовательно,

$$E(\bar{z}) = (R(\bar{z}))^{a/\hbar - 1/2} \exp\left(-\frac{4a(1 - x_0^2 + 2x_0\bar{z})}{\hbar R(x_0)R(\bar{z})} - \frac{b_3^{(1)} + b_1^{(1)}\bar{z}}{R(\bar{z})}\right). \quad (44)$$

В результате подстановки (43) уравнение (36) преобразуется к виду

$$\hbar^2 \frac{d^2 Y}{d\bar{z}^2} - \left(Q_0(\bar{z}) + \hbar Q_1(\bar{z}) + O(\hbar^2) + O\left(\frac{\hbar^2}{R^4(\bar{z})}\right)\right) Y = 0. \quad (45)$$

Здесь

$$\begin{aligned}
Q_0(\bar{z}) &= 32a^2(\bar{z} - x_0)^2 \Lambda(\bar{z}) R^{-4}(\bar{z}) R^{-2}(x_0), \\
Q_1(\bar{z}) &= 4a \left\{ [2 - 2x_0^2 + 4x_0 b_1^{(1)} + R(x_0) b_3^{(1)} + R(x_0) \xi_{k,\ell}^{(1)}/a] \bar{z}^4 + \right. \\
&+ [-8x_0 + 2(1 - 3x_0^2) b_1^{(1)} + 8x_0 b_3^{(1)}] \bar{z}^3 + [-8x_0 b_1^{(1)} + 8(1 - x_0^2) b_3^{(1)} + \\
&+ 2R(x_0) \xi_{k,\ell}^{(1)}/a] \bar{z}^2 + [-8x_0 + 2(x_0^2 - 3) b_1^{(1)} - 8x_0 b_3^{(1)}] \bar{z} - 2 + 2x_0^2 + \\
&\left. + 4x_0 b_1^{(1)} - R(x_0) b_3^{(1)} + R(x_0) \xi_{k,\ell}^{(1)}/a \right\} R^{-4}(\bar{z}) R^{-1}(x_0),
\end{aligned}$$

где

$$\Lambda(\bar{z}) = (3x_0^2 + 1)\bar{z}^2 + 4x_0\bar{z} + x_0^2 + 3, \quad (46)$$

а многочлен $R(\bar{z})$ задан формулой (37).

Приравнивая $Q_0(\bar{z})$ к нулю, находим, что уравнение (45) имеет точку поворота $\bar{z} = x_0$ кратности 2, а также простые точки поворота

$$\bar{z}_{\pm} = \frac{-2x_0 \pm i\sqrt{3}(1 + x_0^2)}{1 + 3x_0^2}.$$

Точки \bar{z}_{\pm} лежат на окружностях радиуса $1/\sqrt{3}$ с центрами в точках $\pm 2i/\sqrt{3}$ соответственно. При движении x_0 по вещественной оси от $-\infty$ до $+\infty$ точки \bar{z}_{\pm} совершают полные обороты по указанным окружностям (см. рис. 1)

Построим ВКБ-приближения для решений уравнения (45). Они справедливы вне малых окрестностей точек поворота и имеют вид

$$\begin{aligned}
Y_{\pm}^{WKB} &= \frac{\tilde{c}_{\pm}}{\sqrt[4]{Q_0(\bar{z})}} \exp \left(\pm \frac{1}{\hbar} \int \sqrt{Q_0(\bar{z})} d\bar{z} \pm \int \frac{Q_1(\bar{z})}{2\sqrt{Q_0(\bar{z})}} d\bar{z} \right) \left(1 + O(\hbar) + \right. \\
&\left. + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - x_0)^2}\right) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - \bar{z}_{+})^{3/2}}\right) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z}_{-} - \bar{z})^{3/2}}\right) \right), \quad \hbar \rightarrow 0. \quad (47)
\end{aligned}$$

Здесь \tilde{c}_{\pm} — константы, в степенных функциях берутся главные значения. Разрез между точками поворота \bar{z}_{-}, \bar{z}_{+} проведен либо вдоль дуги окружности $\smile_{\bar{z}_{-}, \bar{z}_{+}}$, проходящей через точки $\bar{z}_{-}, \bar{z}_{+}, -1/x_0$, если $x_0 \neq 0$, либо вдоль лежащих на мнимой оси лучей $(\infty, -i\sqrt{3}]$ и $[i\sqrt{3}, \infty)$, если $x_0 = 0$. Отметим, что эти кривые являются линиями Стокса [33] (см. равенство (58)). На рис. 2 (при $x_0 \neq 0$) и рис. 3 (при $x_0 = 0$) помимо особых точек и точек поворота изображены линии Стокса.

Вычислим возникающие в (47) интегралы. Введем функции

$$r_0(\bar{z}) = \sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \sqrt{2}(x_0\bar{z} + 1), \quad (48)$$

$$r_1(\bar{z}) = \sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \sqrt{3}(x_0\bar{z} + 1), \quad (49)$$

$$r_2(\bar{z}) = 2 \left(\sqrt{(1 + 3x_0^2)\Lambda(\bar{z})} + (1 + 3x_0^2)\bar{z} + 2x_0 \right),$$

$$r_3(\bar{z}) = 2 \left(\sqrt{2}(1 - ix_0)\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + (2x_0 - i(1 + 3x_0^2))\bar{z} + 3 + x_0^2 - 2x_0i \right),$$

$$r_4(\bar{z}) = 2 \left(\sqrt{2}(1 + ix_0)\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + (2x_0 + i(1 + 3x_0^2))\bar{z} + 3 + x_0^2 + 2x_0i \right).$$

Справедлива

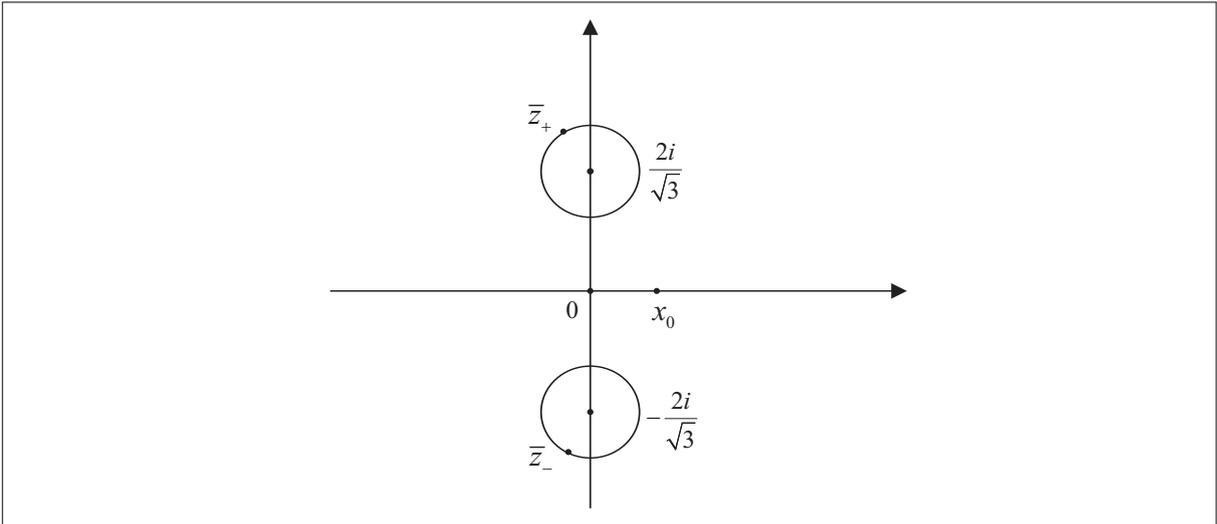


Рис. 1

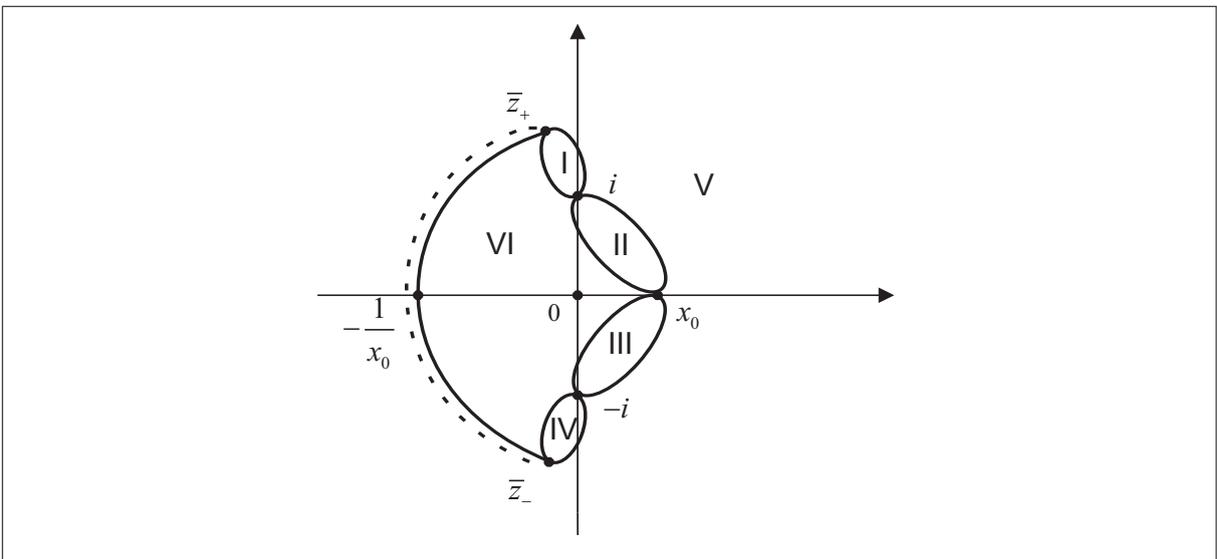


Рис. 2

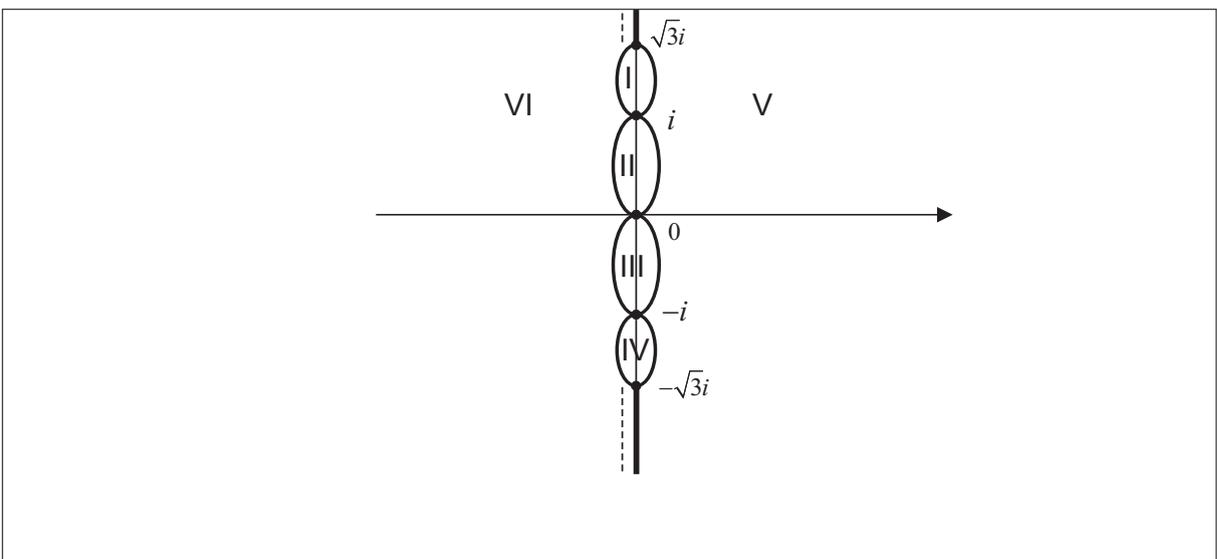


Рис. 3

Лемма 5. ВКБ-приближения Y_{\pm}^{WKB} представимы в виде

$$Y_{\pm}^{WKB} = \frac{c_{\pm} R(\bar{z})}{\sqrt{\bar{z} - x_0} \sqrt[4]{\Lambda(\bar{z})}} \left(\frac{r_0(\bar{z})}{\sqrt{R(\bar{z})}} \right)^{\mp(2a/\hbar+1)} \left(\frac{r_1(\bar{z})}{\bar{z} - x_0} \right)^{\pm\zeta_{k,\ell}^{(1)}} \times \\ \times \exp \left(\mp \frac{2\sqrt{2}a(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{\hbar R(x_0)R(\bar{z})} \mp \frac{[(b_1^{(1)} - b_3^{(1)}x_0)\bar{z} + b_3^{(1)} + b_1^{(1)}x_0]\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{\sqrt{2}R(x_0)R(\bar{z})} \right) \times \\ \times \left(1 + O(\hbar) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - x_0)^2}\right) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - \bar{z}_+)^{3/2}}\right) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z}_- - \bar{z})^{3/2}}\right) \right), \quad \hbar \rightarrow 0. \quad (50)$$

Здесь c_{\pm} – константы,

$$\zeta_{k,\ell}^{(1)} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left[-\frac{\xi_{k,\ell}^{(1)}}{a} + 2 + \frac{1 - x_0^2}{1 + x_0^2} b_3^{(1)} + \frac{2x_0}{1 + x_0^2} b_1^{(1)} \right]. \quad (51)$$

Доказательство. Воспользуемся следующими интегралами [35]:

$$\int \frac{d\bar{z}}{\bar{z}\sqrt{X(\bar{z})}} = -\frac{1}{\sqrt{c}} \ln \left(\frac{2\sqrt{cX(\bar{z})}}{\bar{z}} + \frac{2c}{\bar{z}} + b \right) + C, \quad (52)$$

$$\int \frac{\sqrt{X(\bar{z})}}{\bar{z}} d\bar{z} = \sqrt{X(\bar{z})} + \frac{b}{2\sqrt{a}} \ln(2\sqrt{aX(\bar{z})} + 2a\bar{z} + b) + c \int \frac{d\bar{z}}{\bar{z}\sqrt{X(\bar{z})}}, \quad (53)$$

$$\int \frac{\sqrt{X(\bar{z})}}{\bar{z}^2} d\bar{z} = -\frac{\sqrt{X(\bar{z})}}{\bar{z}} + \sqrt{a} \ln(2\sqrt{aX(\bar{z})} + 2a\bar{z} + b) + \frac{b}{2} \int \frac{d\bar{z}}{\bar{z}\sqrt{X(\bar{z})}}, \quad (54)$$

$$\int \frac{d\bar{z}}{\bar{z}^2 \sqrt{X(\bar{z})}} = -\frac{\sqrt{X(\bar{z})}}{c\bar{z}} - \frac{b}{2c} \int \frac{d\bar{z}}{\bar{z}\sqrt{X(\bar{z})}}, \quad (55)$$

где многочлен $X(\bar{z}) = a\bar{z}^2 + b\bar{z} + c$, C – произвольная константа. Поскольку

$$\frac{\bar{z} - x_0}{R^2(\bar{z})} = \frac{1}{4} \left(-\frac{ix_0}{\bar{z} + i} + \frac{ix_0}{\bar{z} - i} + \frac{x_0 + i}{(\bar{z} + i)^2} + \frac{x_0 - i}{(\bar{z} - i)^2} \right),$$

то в силу (52)–(54)

$$\int \sqrt{Q_0(\bar{z})} d\bar{z} = \\ = \frac{\sqrt{2}a}{R(x_0)} \left\{ -ix_0 \left[\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \frac{2x_0 - i(1 + 3x_0^2)}{\sqrt{1 + 3x_0^2}} \ln r_2(\bar{z}) - \sqrt{2}(1 - ix_0) \ln \left(\frac{r_3(\bar{z})}{\bar{z} + i} \right) \right] + \right. \\ \left. + ix_0 \left[\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \frac{2x_0 + i(1 + 3x_0^2)}{\sqrt{1 + 3x_0^2}} \ln r_2(\bar{z}) - \sqrt{2}(1 + ix_0) \ln \left(\frac{r_4(\bar{z})}{\bar{z} - i} \right) \right] + \right. \\ \left. + (x_0 + i) \left[-\frac{\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{\bar{z} + i} + \sqrt{1 + 3x_0^2} \ln r_2(\bar{z}) - \frac{2x_0 - i(1 + 3x_0^2)}{\sqrt{2}(1 - ix_0)} \ln \left(\frac{r_3(\bar{z})}{\bar{z} + i} \right) \right] + \right. \\ \left. + (x_0 - i) \left[-\frac{\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{\bar{z} - i} + \sqrt{1 + 3x_0^2} \ln r_2(\bar{z}) - \frac{2x_0 - i(1 + 3x_0^2)}{\sqrt{2}(1 + ix_0)} \ln \left(\frac{r_4(\bar{z})}{\bar{z} - i} \right) \right] \right\} + C =$$

$$= \frac{\sqrt{2}a}{R(x_0)} \left\{ -\frac{2(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{R(\bar{z})} - \frac{R(x_0)}{\sqrt{2}} \ln \left(\frac{r_3(\bar{z})r_4(\bar{z})}{R(\bar{z})} \right) \right\} + C.$$

Так как справедливо соотношение

$$r_3(\bar{z})r_4(\bar{z}) = 12R(x_0)r_0^2(\bar{z}),$$

то

$$\int \sqrt{Q_0(\bar{z})}d\bar{z} = -\frac{2\sqrt{2}a(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{R(x_0)R(\bar{z})} - 2a \ln \left(\frac{r_0(\bar{z})}{\sqrt{R(\bar{z})}} \right) + C. \quad (56)$$

Аналогично, разлагая дроби на простейшие и используя (52), (55), находим, что

$$\begin{aligned} \int \frac{Q_1(\bar{z})}{2\sqrt{Q_0(\bar{z})}}d\bar{z} &= -\frac{[(b_1^{(1)} - b_3^{(1)}x_0)\bar{z} + b_3^{(1)} + b_1^{(1)}x_0]\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{\sqrt{2}R(x_0)R(\bar{z})} + \\ &+ \zeta_{k,\ell}^{(1)} \ln \left(\frac{r_1(\bar{z})}{\bar{z} - x_0} \right) - \ln \left(\frac{r_0(\bar{z})}{\sqrt{R(\bar{z})}} \right) + C. \end{aligned} \quad (57)$$

Из (56), (57) вытекает формула (50). Лемма доказана.

Далее покажем, что при $x_0 \neq 0$ проходящая через точки $\bar{z}_-, \bar{z}_+, -1/x_0$ дуга окружности $\cup \bar{z}_-, \bar{z}_+$, а также лежащие на мнимой оси лучи $(\infty, -i\sqrt{3}]$, $[i\sqrt{3}, \infty)$ (в случае $x_0 = 0$) являются линиями Стокса. Для этого докажем, что на указанных кривых выполняется равенство

$$\operatorname{Re} \left[\frac{\sqrt{2}(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{(1 + x_0^2)(1 + \bar{z}^2)} + \ln \left(\frac{\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \sqrt{2}(x_0\bar{z} + 1)}{\sqrt{1 + \bar{z}^2}} \right) \right] = \ln \sqrt{1 + x_0^2}. \quad (58)$$

Для определенности рассмотрим случай, когда $x_0 > 0$. Тогда окружность, проходящая через точки $\bar{z}_-, \bar{z}_+, -1/x_0$, определяется уравнением $|\bar{z} - x_*| = R_*$, где

$$x_* = \frac{1}{2} \left(x_0 - \frac{1}{x_0} \right), \quad R_* = \frac{1}{2} \left(x_0 + \frac{1}{x_0} \right).$$

Следовательно дуга $\cup \bar{z}_-, \bar{z}_+$ может быть задана параметрически:

$$\bar{z} = x_* - R_*e^{-i\varphi}, \quad \varphi \in [\varphi_-, \varphi_+]. \quad (59)$$

Здесь

$$\varphi_{\pm} = \pm \arccos \left(\frac{3x_0^2 - 1}{3x_0^2 + 1} \right). \quad (60)$$

Так как при $\bar{z} \in \cup \bar{z}_-, \bar{z}_+$ имеют место соотношения

$$x_0\bar{z} + 1 = i(1 + x_0^2)e^{-i\varphi/2} \sin \frac{\varphi}{2},$$

$$\sqrt{\Lambda(\bar{z})} = \sqrt{2}R_*e^{-i\varphi/2} \sqrt{\frac{1 - 3x_0^2}{1 + 3x_0^2} + \cos \varphi} = 2R_*e^{-i\varphi/2} \sqrt{1 - (3x_0^2 + 1) \sin^2 \frac{\varphi}{2}},$$

$$1 + \bar{z}^2 = R_*e^{-i\varphi} [1 - x_0^2 + (x_0^2 + 1) \cos \varphi] / x_0, \quad (61)$$

то

$$\operatorname{Re} \left(\frac{\sqrt{2}(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{(1+x_0^2)(1+\bar{z}^2)} \right) = \operatorname{Re} \left(\frac{i2\sqrt{2}x_0 \sin \frac{\varphi}{2} \sqrt{1 - (3x_0^2 + 1) \sin^2 \frac{\varphi}{2}}}{1 - x_0^2 + (x_0^2 + 1) \cos \varphi} \right) = 0.$$

Учитывая также, что

$$\left| \frac{\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \sqrt{2}(x_0\bar{z} + 1)}{\sqrt{1 + \bar{z}^2}} \right| = \frac{\sqrt{1 + x_0^2} \left| \sqrt{1 - (3x_0^2 + 1) \sin^2 \frac{\varphi}{2}} + i\sqrt{2}x_0 \sin \frac{\varphi}{2} \right|}{\sqrt{-x_0^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} + \cos^2 \frac{\varphi}{2}}} = \sqrt{x_0^2 + 1},$$

приходим к равенству (58).

В случае $x_0 = 0$ при $\bar{z} = iy$, где $|y| \geq \sqrt{3}$, равенство (58) также имеет место, поскольку

$$\operatorname{Re} \left(\pm \frac{\sqrt{2}i\sqrt{y^2 - 3}}{1 - y^2} \right) + \ln \left| \frac{\pm i\sqrt{y^2 - 3} + \sqrt{2}}{\sqrt{y^2 - 1}} \right| = 0.$$

Изучим поведение ВКБ-приближений Y_{\pm}^{WKB} вблизи точек поворота. Разлагая входящие в (50) функции по формуле Тейлора, получаем

Лемма 6. *Справедливы следующие асимптотические разложения:*

$$\begin{aligned} Y_{\pm}^{WKB} &= \frac{c_{\pm}^{(+)}}{\sqrt[4]{i\bar{z} - i\bar{z}_+}} \exp \left(\pm \frac{2}{3} \frac{\gamma_+^{3/2}}{\hbar} (i\bar{z} - i\bar{z}_+)^{3/2} \right) \left(1 + O \left(\frac{(\bar{z} - \bar{z}_+)^{5/2}}{\hbar} \right) + \right. \\ &\quad \left. + O \left(\sqrt{\bar{z} - \bar{z}_+} \right) + O \left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - \bar{z}_+)^{3/2}} \right) \right) \end{aligned} \quad (62)$$

при $\bar{z} \rightarrow \bar{z}_+$, $|\arg(i\gamma_+(\bar{z} - \bar{z}_+))| < \pi$;

$$\begin{aligned} Y_{\pm}^{WKB} &= \frac{c_{\pm}^{(-)}}{\sqrt[4]{-i\bar{z} + i\bar{z}_-}} \exp \left(\pm \frac{2}{3} \frac{\gamma_-^{3/2}}{\hbar} (-i\bar{z} + i\bar{z}_-)^{3/2} \right) \left(1 + O \left(\frac{(\bar{z}_- - \bar{z})^{5/2}}{\hbar} \right) + \right. \\ &\quad \left. + O \left(\sqrt{\bar{z}_- - \bar{z}} \right) + O \left(\frac{\hbar}{(\bar{z}_- - \bar{z})^{3/2}} \right) \right) \end{aligned} \quad (63)$$

при $\bar{z} \rightarrow \bar{z}_-$, $|\arg(i\gamma_-(-\bar{z} + \bar{z}_-))| < \pi$;

$$\begin{aligned} Y_{\pm}^{WKB} &= c_{\pm}^{(x_0)} (\bar{z} - x_0)^{-1/2 \mp \zeta_{k,\ell}^{(1)}} \exp \left(\pm \frac{2\sqrt{6}a}{\hbar R^2(x_0)} \left[(\bar{z} - x_0)^2 - \frac{2x_0}{1+x_0^2} (\bar{z} - x_0)^3 \right] \right) \times \\ &\quad \times \left(1 + O(\bar{z} - x_0) + O \left(\frac{(\bar{z} - x_0)^4}{\hbar} \right) + O \left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - x_0)^2} \right) \right) \end{aligned} \quad (64)$$

при $\bar{z} \rightarrow x_0$. Здесь $c_{\pm}^{(+)}$, $c_{\pm}^{(-)}$, $c_{\pm}^{(x_0)}$ — константы,

$$\gamma_{\pm} = \frac{(2a)^{2/3} \sqrt{3} (1 \mp i\sqrt{3}x_0)^2}{R(x_0)}, \quad (65)$$

Найдем, наконец, ВКБ-приближения для решений уравнения (36). В силу (43), (44), (50), а также соотношений

$$\frac{-2(2x_0\bar{z} + 1 - x_0^2) + \sqrt{2}(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{R(\bar{z})} = \frac{\sqrt{2}R(\bar{z})\Lambda_0(\bar{z})}{(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \sqrt{2}(2x_0\bar{z} + 1 - x_0^2)},$$

$$\frac{[(b_1^{(1)} - b_3^{(1)}x_0)\bar{z} + b_3^{(1)} + b_1^{(1)}x_0]\sqrt{\Lambda(\bar{z})} - \sqrt{2}R(x_0)(b_1^{(1)}\bar{z} + b_3^{(1)})}{\sqrt{2}R(x_0)R(\bar{z})} = \frac{\Lambda_1(\bar{z})}{\Lambda_2(\bar{z})},$$

где

$$\Lambda_0(\bar{z}) = x_0^2(1 + 3x_0^2)\bar{z}^2 + 2x_0(1 + 5x_0^2)\bar{z} + 1 + 5x_0^2 - 2x_0^4, \quad (66)$$

$$\Lambda_1(\bar{z}) = (1 + 3x_0^2)(b_1^{(1)} - x_0b_3^{(1)})^2\bar{z}^2 + 2(1 + x_0^2)(b_1^{(1)} - x_0b_3^{(1)})(b_3^{(1)} + 3x_0b_1^{(1)})\bar{z} + (3 + x_0^2)(b_3^{(1)} + x_0b_1^{(1)})^2 - 2(1 + x_0^2)(b_3^{(1)})^2, \quad (67)$$

$$\Lambda_2(\bar{z}) = \sqrt{2}(1 + x_0^2)[(b_1^{(1)} - x_0b_3^{(1)})\bar{z} + b_3^{(1)} + x_0b_1^{(1)}]\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \sqrt{2}(1 + x_0^2)(b_1^{(1)}\bar{z} + b_3^{(1)}), \quad (68)$$

имеем:

$$\Phi_-^{WKB}(\bar{z}) = \frac{c_-}{\sqrt[4]{\Lambda(\bar{z})}}(\bar{z} - x_0)^{-1/2 + \zeta_{k,\ell}^{(1)}}(r_0(\bar{z}))^{2a/h+1}(r_1(\bar{z}))^{-\zeta_{k,\ell}^{(1)}} \times$$

$$\times \exp\left(\frac{2\sqrt{2}a\Lambda_0(\bar{z})}{\hbar R(x_0)[(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \sqrt{2}(2x_0\bar{z} + 1 - x_0^2)]} + \frac{\Lambda_1(\bar{z})}{\Lambda_2(\bar{z})}\right) \times$$

$$\times \left(1 + O(\hbar) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - x_0)^2}\right) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - \bar{z}_+)^{3/2}}\right) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z}_- - \bar{z})^{3/2}}\right)\right), \quad (69)$$

$$\Phi_+^{WKB}(\bar{z}) = \frac{c_+}{\sqrt[4]{\Lambda(\bar{z})}}(R(\bar{z}))^{2a/h}(\bar{z} - x_0)^{-1/2 - \zeta_{k,\ell}^{(1)}}(r_0(\bar{z}))^{-2a/h-1}(r_1(\bar{z}))^{\zeta_{k,\ell}^{(1)}} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{a}{\hbar} \left[\frac{4(2x_0\bar{z} + 1 - x_0^2) + 2\sqrt{2}(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{R(x_0)R(\bar{z})} \right] - \frac{b_3^{(1)} + b_1^{(1)}\bar{z}}{R(\bar{z})} - \frac{[(b_1^{(1)} - b_3^{(1)}x_0)\bar{z} + b_3^{(1)} + b_1^{(1)}x_0]\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{\sqrt{2}R(x_0)R(\bar{z})}\right) \times$$

$$\times \left(1 + O(\hbar) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - x_0)^2}\right) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - \bar{z}_+)^{3/2}}\right) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z}_- - \bar{z})^{3/2}}\right)\right).$$

Здесь $r_0(\bar{z}), r_1(\bar{z}), \zeta_{k,\ell}^{(1)}$ заданы формулами (48), (49), (51), а c_{\pm} — константы.

Перейдем к построению асимптотического решения многоточечной спектральной задачи $p(\bar{z})$. Согласно формуле (69) $\Phi_-^{WKB}(\bar{z})$ разлагается в степенной ряд вблизи особых точек $\bar{z}_1 = i$ и $\bar{z}_2 = -i$. Тем самым определен вид ВКБ-приближения в областях I-VI (см. рис. 2 и 3).

Найдем асимптотические решения около точек поворота. Из уравнения (45) вытекает, что вблизи \bar{z}_+

$$\hbar^2 \frac{d^2 Y}{d\bar{z}^2} + (\gamma_+^3(i\bar{z} - i\bar{z}_+) + O((\bar{z} - \bar{z}_+)^2) + O(\hbar))Y = 0,$$

а вблизи \bar{z}_-

$$\hbar^2 \frac{d^2 Y}{d\bar{z}^2} + (\gamma_-^3 (-i\bar{z} + i\bar{z}_-) + O((\bar{z}_- - \bar{z})^2) + O(\hbar))Y = 0.$$

Следовательно, главные члены асимптотических разложений вблизи \bar{z}_\pm выражаются через функции Эйри:

$$y_\pm^0 = \alpha_{1,\pm} \text{Ai} \left(\pm \frac{\gamma_\pm (i\bar{z} - i\bar{z}_\pm)}{\hbar^{2/3}} \right) + \alpha_{2,\pm} \text{Bi} \left(\pm \frac{\gamma_\pm (i\bar{z} - i\bar{z}_\pm)}{\hbar^{2/3}} \right).$$

Здесь $\alpha_{1,\pm}, \alpha_{2,\pm}$ – константы, γ_\pm заданы формулами (65).

В силу известных асимптотик для функций Эйри [36]

$$\text{Ai}(z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi} \sqrt[4]{z}} \exp \left(-\frac{2}{3} z^{3/2} \right) \left(1 + O\left(\frac{1}{z^2}\right) \right), \quad |\arg z| < \pi, \quad |z| \rightarrow \infty, \quad (70)$$

и

$$\text{Bi}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sqrt[4]{z}} \exp \left(\frac{2}{3} z^{3/2} \right) \left(1 + O\left(\frac{1}{z^2}\right) \right), \quad |\arg z| < \frac{\pi}{3}, \quad |z| \rightarrow \infty,$$

при $|\arg(i\gamma_+(z - \bar{z}_+))| < \pi/3$, $(z - \bar{z}_+)/\hbar^{2/3} \rightarrow \infty$

$$y_+^0 = \frac{\alpha_{1,+} \hbar^{1/6}}{2\sqrt{\pi} \sqrt[4]{\gamma_+(i\bar{z} - i\bar{z}_+)}} \exp \left(-\frac{2}{3} \frac{\gamma_+^{3/2} (i\bar{z} - i\bar{z}_+)^{3/2}}{\hbar} \right) \left(1 + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - \bar{z}_+)^{3/2}}\right) \right) +$$

$$+ \frac{\alpha_{2,+} \hbar^{1/6}}{\sqrt{\pi} \sqrt[4]{\gamma_+(i\bar{z} - i\bar{z}_+)}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{\gamma_+^{3/2} (i\bar{z} - i\bar{z}_+)^{3/2}}{\hbar} \right) \left(1 + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - \bar{z}_+)^{3/2}}\right) \right). \quad (71)$$

В формуле (71) первое слагаемое экспоненциально убывает, а второе – экспоненциально возрастает. Согласуем разложение (71) вблизи \bar{z}_+ (на расстоянии порядка $\hbar^{1/2}$) с ВКБ-приближением Y_-^{WKB} , которое справедливо в области I. Оно имеет экспоненциально убывающую асимптотику (62). Следовательно, $\alpha_{2,+} = 0$, а константа

$$\alpha_{1,+} = c_-^{(+)} 2\sqrt{\pi} \sqrt[4]{\gamma_+} \hbar^{-1/6}. \quad (72)$$

Аналогично y_-^0 согласуется с ВКБ-приближением Y_-^{WKB} , которое является асимптотическим решением (45) в области IV и экспоненциально убывает вблизи \bar{z}_- . В результате получаем, что $\alpha_{2,-} = 0$, а константа

$$\alpha_{1,-} = c_-^{(-)} 2\sqrt{\pi} \sqrt[4]{\gamma_-} \hbar^{-1/6}. \quad (73)$$

Пусть

$$\mu_{1,\pm} = \frac{2\bar{z}_\pm}{R(\bar{z}_\pm)} + \frac{8(1 - x_0 + x_0\bar{z}_\pm(\bar{z}_\pm - x_0))}{R(x_0)R^2(\bar{z}_\pm)}, \quad \mu_{2,\pm} = \frac{2(1 - \bar{z}_\pm^2)}{R^2(\bar{z}_\pm)} + \frac{8(1 - x_0^2 + 2x_0\bar{z}_\pm)}{R(x_0)R^2(\bar{z}_\pm)}.$$

Разлагая в окрестности точки \bar{z}_\pm функцию (44) по формуле Тейлора, получаем

Лемма 7. *Асимптотическое решение многоточечной спектральной задачи вблизи \bar{z}_\pm имеет вид*

$$p(\bar{z}) = E(\bar{z}_\pm) \exp \left(\mu_{1,\pm} \frac{a(\bar{z} - \bar{z}_\pm)}{\hbar} + \mu_{2,\pm} \frac{a(\bar{z} - \bar{z}_\pm)^2}{2\hbar} \right) \left(y_\pm^0 + \right.$$

$$+O\left((\bar{z} - \bar{z}_{\pm})y_{\pm}^0\right) + O\left(\frac{(\bar{z} - \bar{z}_{\pm})^3}{\hbar}y_{\pm}^0\right) + O\left(\hbar\frac{dy_{\pm}^0}{d\bar{z}}\right) + O\left((\bar{z} - \bar{z}_{\pm})^2\frac{dy_{\pm}^0}{d\bar{z}}\right), \quad (74)$$

где

$$y_{\pm}^0 = \alpha_{1,\pm} Ai\left(\pm \frac{\gamma_{\pm}(i\bar{z} - i\bar{z}_{\pm})}{\hbar^{2/3}}\right), \quad (75)$$

а константы $\alpha_{1,\pm}$ заданы формулами (72), (73).

Отметим, что в силу (70), (62), (63) определенные формулой (75) функции y_+^0 и y_-^0 в областях V, VI (см. рис. 2 и 3) около точек \bar{z}_{\pm} согласуются с Y_-^{WKB} .

Построим, наконец, решение многоточечной спектральной задачи вблизи точки поворота $\bar{z} = x_0$, а также определим числа $\zeta_{k,\ell}^{(1)}$. Разложим в уравнении (45) функции $Q_0(\bar{z})$ и $R(\bar{z})$ по формуле Тейлора в окрестности $\bar{z} = x_0$. В результате, после замены

$$\bar{u} = \frac{\bar{z} - x_0}{\sqrt{\hbar}\beta}, \quad (76)$$

где

$$\beta = \frac{\sqrt[4]{2}(1 + x_0^2)}{4\sqrt[4]{3}\sqrt{a}},$$

получаем, что

$$\begin{aligned} \frac{d^2 Y}{d\bar{u}^2} + \left\{ -\frac{\bar{u}^2}{4} + \nu + \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{\hbar}\sqrt[4]{2}}{4\sqrt[4]{3}\sqrt{a}} \left[\frac{3x_0}{2}\bar{u}^3 - (4x_0\zeta_{k,\ell}^{(1)} + B(x_0))\bar{u} \right] + \right. \\ \left. + O(\hbar) + O(\hbar\bar{u}^4) \right\} Y = 0. \end{aligned} \quad (77)$$

Здесь

$$\nu = \zeta_{k,\ell}^{(1)} - \frac{1}{2}, \quad (78)$$

$$B(x_0) = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{2x_0}{1 + x_0^2} b_3^{(1)} - \frac{1 - x_0^2}{1 + x_0^2} b_1^{(1)} \right). \quad (79)$$

Будем искать асимптотическое решение (77) в виде

$$Y = y_0(\bar{u}) + \sqrt{\hbar}y_1(\bar{u}) + O(\hbar y_0) + O(\hbar\bar{u}^6 y_0) + O\left(\hbar\bar{u}\frac{dy_0}{d\bar{u}}\right) + O\left(\hbar\bar{u}^3\frac{dy_0}{d\bar{u}}\right). \quad (80)$$

Тогда главный член асимптотики удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 y_0}{d\bar{u}^2} + \left(-\frac{\bar{u}^2}{4} + \nu + \frac{1}{2} \right) y_0 = 0,$$

общее решение которого представимо в виде линейной комбинации функций параболического цилиндра

$$y_0 = \alpha_1 D_{\nu}(\bar{u}) + \alpha_2 D_{-\nu-1}(i\bar{u}). \quad (81)$$

Здесь α_1, α_2 — константы.

Воспользуемся асимптотическими разложениями для функций параболического цилиндра [32]. При $|z| \rightarrow \infty$ имеем:

$$D_{\nu}(z) = z^{\nu} e^{-z^2/4} (1 + O(z^{-2})), \quad |\arg z| < \frac{3\pi}{4}; \quad (82)$$

$$D_\nu(z) = z^\nu e^{-z^2/4} (1 + O(z^{-2})) - \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(-\nu)} e^{\nu\pi i} z^{-\nu-1} e^{z^2/4} (1 + O(z^{-2})), \quad \frac{\pi}{4} < \arg z < \frac{5\pi}{4}, \quad (83)$$

где $\Gamma(\nu)$ — гамма функция. Следовательно, при $|\bar{u}| \rightarrow \infty$, $|\arg \bar{u}| < \pi/4$

$$y_0 = \alpha_1 \left(\frac{\bar{z} - x_0}{\sqrt{\hbar}\beta} \right)^\nu \exp \left(- \frac{2\sqrt{6}a(\bar{z} - x_0)^2}{R^2(x_0)\hbar} \right) \left(1 + O \left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - x_0)^2} \right) \right) + \alpha_2 \left(\frac{i(\bar{z} - x_0)}{\sqrt{\hbar}\beta} \right)^{-\nu-1} \exp \left(\frac{2\sqrt{6}a(\bar{z} - x_0)^2}{R^2(x_0)\hbar} \right) \left(1 + O \left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - x_0)^2} \right) \right). \quad (84)$$

Первое слагаемое в (84) экспоненциально убывает, а второе — экспоненциально растет. В области V вблизи $\bar{z} = x_0$ (на расстоянии порядка $\hbar^{3/8}$) при $|\arg \bar{u}| < \pi/4$ функция y_0 должна согласовываться с Y_-^{WKB} , имеющим разложение (64). Поскольку члены этого разложения экспоненциально убывают при $|\arg \bar{u}| < \pi/4$, то константа $\alpha_2 = 0$.

Далее в силу (83) при $|\bar{u}| \rightarrow \infty$, $3\pi/4 < \arg \bar{u} < 5\pi/4$

$$y_0 = \alpha_1 \left[\left(\frac{\bar{z} - x_0}{\sqrt{\hbar}\beta} \right)^\nu \exp \left(- \frac{2\sqrt{6}a(\bar{z} - x_0)^2}{R^2(x_0)\hbar} \right) \left(1 + O \left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - x_0)^2} \right) \right) - \frac{\sqrt{2\pi} \exp(\nu\pi i)}{\Gamma(-\nu)} \left(\frac{\bar{z} - x_0}{\sqrt{\hbar}\beta} \right)^{-\nu-1} \exp \left(\frac{2\sqrt{6}a(\bar{z} - x_0)^2}{R^2(x_0)\hbar} \right) \left(1 + O \left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - x_0)^2} \right) \right) \right].$$

Здесь первое слагаемое экспоненциально убывает, а второе — экспоненциально растет. В области VI вблизи $\bar{z} = x_0$ при $3\pi/4 < \arg \bar{u} < 5\pi/4$ функция y_0 также должна согласовываться с Y_-^{WKB} , имеющим разложение (64). Поскольку члены этого разложения экспоненциально убывают при $3\pi/4 < \arg \bar{u} < 5\pi/4$, то приходим к условию

$$\frac{1}{\Gamma(-\nu)} = 0.$$

Как известно [36], гамма функция $\Gamma(-\nu)$ имеет полюса лишь при

$$\nu = k, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (85)$$

Так как ν и $\xi_{k,\ell}^{(1)}$ связаны равенствами (51), (78), то поправка в спектральной серии найдена. Доказана

Лемма 8. Числа $\xi_{k,\ell}^{(1)}$ в формуле (35) имеют вид

$$\xi_{k,\ell}^{(1)} = a \left(2 + \frac{1 - x_0^2}{1 + x_0^2} b_3^{(1)} + \frac{2x_0}{1 + x_0^2} b_1^{(1)} - 2\sqrt{6} \left(k + \frac{1}{2} \right) \right), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (86)$$

Из равенств (81), (85) вытекает, что

$$y_0 = \alpha_1 D_k(\bar{u}), \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (87)$$

где $\alpha_1 = c_-^{(x_0)} \hbar^{k/2} \beta^k$. Функции в правой части (87) выражаются через полиномы Эрмита:

$$y_0 = \frac{\alpha_1}{2^{k/2}} H_k \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right) e^{-\bar{u}^2/4}, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (88)$$

В силу (64), (82) y_0 согласуется в областях II, III с ВКБ-приближением Y_-^{WKB} .

Найдем следующий член в разложении (80). Из (77), (78), (85) вытекает, что y_1 удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 y_1}{d\bar{u}^2} + \left(-\frac{\bar{u}^2}{4} + k + \frac{1}{2}\right) y_1 = \frac{\sqrt[4]{2}}{4\sqrt[4]{3}\sqrt{a}} \left\{ -\frac{3x_0}{2}\bar{u}^3 + \left[4x_0\left(k + \frac{1}{2}\right) + B(x_0)\right]\bar{u} \right\} \alpha_1 D_k(\bar{u}), \quad (89)$$

где $B(x_0)$ определено формулой (79). Непосредственным дифференцированием доказывается, что общее решение уравнения (89) имеет вид

$$y_1 = \frac{\alpha_1 \sqrt[4]{2}}{4\sqrt[4]{3}\sqrt{a}} \left[(2B(x_0) - x_0 \bar{u}^2) D'_k(\bar{u}) + x_0 \bar{u} D_k(\bar{u}) \right] + \alpha_{1,1} D_k(\bar{u}) + \alpha_{1,2} D_{-k-1}(i\bar{u}).$$

Здесь $\alpha_{1,1}, \alpha_{1,2}$ — константы. Из условия согласования y_1 с ВКБ-приближением вытекает, что $\alpha_{1,2} = 0$. Положим, кроме того, $\alpha_{1,1} = 0$, считая при этом, что в α_1 содержится поправка порядка $\sqrt{\hbar}$. Функция y_1 также выражается через полиномы Эрмита:

$$y_1 = \frac{\alpha_1 \sqrt[4]{2}}{4\sqrt[4]{3}\sqrt{a} 2^{(k-1)/2}} \left\{ \left[x_0 \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right)^3 + (x_0 - B(x_0)) \frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right] H_k \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right) + \left[-x_0 \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right)^2 + B(x_0) \right] H'_k \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right) \right\} e^{-\bar{u}^2/4}. \quad (90)$$

Так как справедливо равенство (43), то для нахождения асимптотического решения многоточечной спектральной задачи вблизи $\bar{z} = x_0$ остается разложить функцию $E(\bar{z})$ по степеням $\bar{z} - x_0$. Делая замену (76), получаем:

$$E(\bar{z}) = \mu \exp \left(\frac{2ax_0\beta\bar{u}}{\sqrt{\hbar}R(x_0)} + \frac{a\beta^2(5-x_0^2)\bar{u}^2}{R^2(x_0)} \right) \left\{ 1 + \sqrt{\hbar} \left[-\frac{2a\beta^3 x_0(15-x_0^2)\bar{u}^3}{3R^3(x_0)} - \frac{x_0\beta\bar{u}}{R(x_0)} + \frac{2^{3/4}B(x_0)\bar{u}}{4\sqrt{a}3^{3/4}} \right] + O(\hbar) + O(\hbar\bar{u}^6) \right\}. \quad (91)$$

Здесь

$$\mu = (R(x_0))^{a/\hbar-1/2} \exp \left(-\frac{4a}{\hbar R(x_0)} - \frac{b_3^{(1)} + x_0 b_1^{(1)}}{R(x_0)} \right). \quad (92)$$

Далее перемножим (91) и (80). Поскольку y_0, y_1 определены соотношениями (88), (90), то приходим к разложению

$$p(\bar{z}) = p_0(\bar{u}) + \sqrt{\hbar} p_1(\bar{u}) + O(\hbar p_0) + O(\hbar\bar{u}^6 p_0) + \exp \left(\frac{2ax_0\beta\bar{u}}{\sqrt{\hbar}R(x_0)} + \frac{a\beta^2(5-x_0^2)\bar{u}^2}{R^2(x_0)} \right) \left(O\left(\hbar\bar{u} \frac{dy_0}{d\bar{u}}\right) + O\left(\hbar\bar{u}^5 \frac{dy_0}{d\bar{u}}\right) \right), \quad (93)$$

где

$$p_0 = \frac{\alpha_1 \mu}{2^{k/2}} \exp \left(\frac{\sqrt{a}x_0\bar{u}}{\sqrt{\hbar}2^{3/4}\sqrt[4]{3}} + \frac{(5\sqrt{2} - 4\sqrt{3} - \sqrt{2}x_0^2)\bar{u}^2}{16\sqrt{3}} \right) H_k \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right), \quad (94)$$

$$p_1 = \frac{\alpha_1 \mu}{2^{k/2+1}6^{3/4}\sqrt{a}} \exp \left(\frac{\sqrt{a}x_0\bar{u}}{\sqrt{\hbar}2^{3/4}\sqrt[4]{3}} + \frac{(5\sqrt{2} - 4\sqrt{3} - \sqrt{2}x_0^2)\bar{u}^2}{16\sqrt{3}} \right) \times$$

$$\times \left\{ \left[\frac{x_0(3(-5 + 2\sqrt{6}) + x_0^2)}{6} \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right)^3 + (2 - \sqrt{6})B(x_0) \frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right] H_k \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right) + \sqrt{6} \left[-x_0 \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right)^2 + B(x_0) \right] H'_k \left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} \right) \right\}.$$

Доказана

Лемма 9. Асимптотическое решение многоточечной спектральной задачи вблизи точки поворота $\bar{z} = x_0$ имеет вид (93).

Формула (86) для $\xi_{k,\ell}^{(1)}$ позволяет записать в окончательной форме выражение (69) для $\Phi_-^{WKB}(\bar{z})$:

$$\Phi_-^{WKB}(\bar{z}) = \Phi_{-,0}^{WKB}(\bar{z}) \left(1 + O(\hbar) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - x_0)^2}\right) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z} - \bar{z}_+)^{3/2}}\right) + O\left(\frac{\hbar}{(\bar{z}_- - \bar{z})^{3/2}}\right) \right), \quad (95)$$

где

$$\Phi_{-,0}^{WKB}(\bar{z}) = \frac{c_- (\bar{z} - x_0)^k (r_0(\bar{z}))^{\ell+1}}{\sqrt[4]{\Lambda(\bar{z})} (r_1(\bar{z}))^{k+1/2}} \times \exp \left(\frac{\sqrt{2}\ell\Lambda_0(\bar{z})}{R(x_0)[(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \sqrt{2}(2x_0\bar{z} + 1 - x_0^2)]} + \frac{\Lambda_1(\bar{z})}{\Lambda_2(\bar{z})} \right), \quad (96)$$

где $k = 0, 1, 2, \dots$, c_- — константа, $x_0 \geq 0$, $\Lambda_j(\bar{z})$ ($j = 0, 1, 2$) определены равенствами (66)–(68). Формула для ВКБ-приближения в случае $x_0 < 0$ получается в результате замены в правой части (96) $\bar{z}, x_0, b_1^{(1)}$ на $-\bar{z}, -x_0, -b_1^{(1)}$ соответственно.

Таким образом, асимптотическое решение многоточечной спектральной задачи построено (константы $b_1^{(1)}, b_3^{(1)}$ будут вычислены ниже). Числа $\xi_{k,\ell}$ задаются формулами (35), (86), а антиголоморфная функция $p(\bar{z})$ получается в результате согласования асимптотик. А именно, $p(\bar{z}) = \Phi_-^{WKB}(\bar{z})$ является асимптотическим решением уравнения (36) на всей комплексной плоскости за исключением малых окрестностей точек поворота $\bar{z}_+, \bar{z}_-, x_0$, а также дуги $\cup \bar{z}_-, \bar{z}_+$ (либо лучей $(\infty, -i\sqrt{3}]$, $[i\sqrt{3}, \infty)$ при $x_0 = 0$). Вблизи точек поворота $\bar{z}_+, \bar{z}_-, x_0$ функция $p(\bar{z})$ задается формулами (74), (93). Асимптотики согласуются между собой на расстояниях порядка $\hbar^{1/2}$ от точек \bar{z}_\pm и порядка $\hbar^{3/8}$ от точки x_0 .

Наконец, вблизи дуги $\cup \bar{z}_-, \bar{z}_+$ (либо лучей $(\infty, -i\sqrt{3}]$, $[i\sqrt{3}, \infty)$ при $x_0 = 0$) искомая асимптотика представима в виде суммы двух функций $\Phi_-^{WKB}(\bar{z})$, причем в первой функции берется ветвь, отвечающая обходу точек \bar{z}_\pm против часовой стрелки, а во второй — по часовой стрелке. Такое представление для $p(\bar{z})$ вытекает из известного разложения функции Эйри [36]

$$\text{Ai}(-z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sqrt[4]{z}} \sin \left(\frac{2}{3} z^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right) + O \left(\frac{1}{z^{7/4}} \right), \quad |\arg z| < \frac{2\pi}{3}, \quad |z| \rightarrow \infty.$$

5. Асимптотика многочленов $\Phi(\bar{z})$

Подставим асимптотическое решение многоточечной спектральной задачи $p(\bar{z})$ в правую часть формулы (41) и вычислим асимптотику возникающего интеграла. Пусть

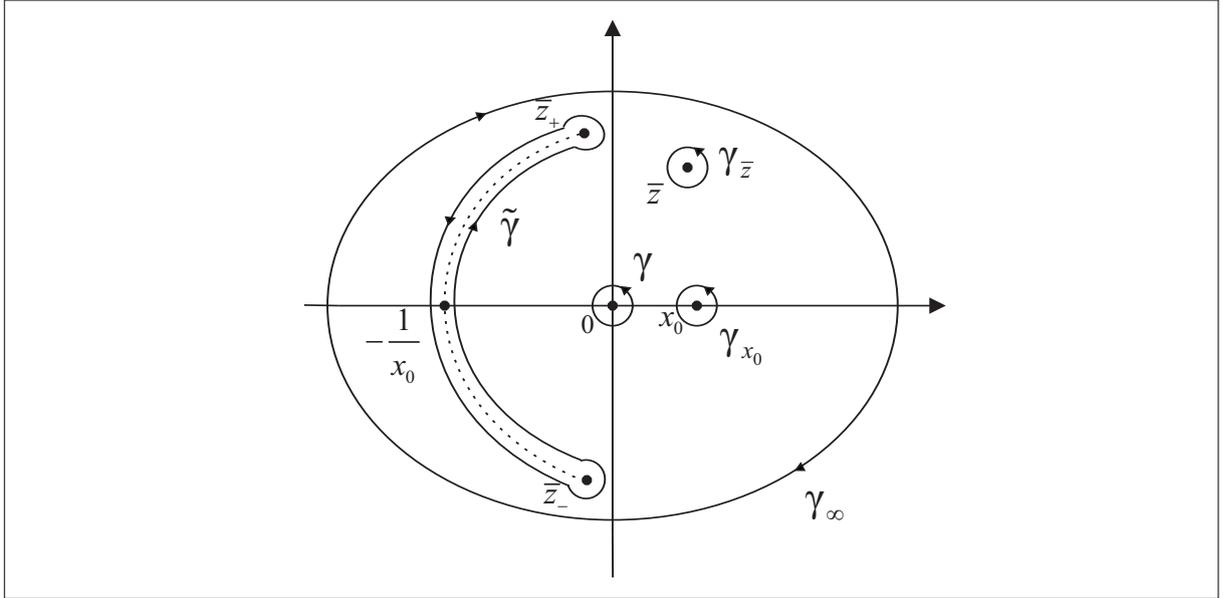


Рис. 4

для определенности $x_0 \neq 0$. Подынтегральная функция в (41) не имеет точек перевала. Поэтому воспользуемся интегральной теоремой Коши, согласно которой сумма интегралов по контурам $\gamma, \gamma_{\bar{z}}, \tilde{\gamma}, \gamma_{x_0}$ и γ_∞ равна нулю (см. рис. 4).

Так как в силу антиголоморфности подынтегральной функции и теоремы о вычетах интегралы по γ_{x_0} и γ_∞ равны нулю, а интеграл по $\gamma_{\bar{z}}$ вычисляется с помощью интегральной формулы Коши, то при \bar{z} , не лежащих на дуге $\cup \bar{z}_-, \bar{z}_+$ и таких, что $|\bar{z} - x_0| \gtrsim \hbar^{3/8}$, $|\bar{z} - \bar{z}_\pm| \gtrsim \hbar^{1/2}$ многочлен $\Phi(\bar{z})$ представим в виде

$$\Phi(\bar{z}) = \Phi_-^{WKB}(\bar{z}) + N(\bar{z}), \quad (97)$$

где

$$N(\bar{z}) = -\frac{\bar{z}^{\ell+1}}{2\pi i} \oint_{\gamma_{+,-}} \frac{\Phi_-^{WKB}(\bar{u}) d\bar{u}}{\bar{u}^{\ell+1}(\bar{u} - \bar{z})}. \quad (98)$$

Здесь замкнутый контур $\gamma_{+,-}$ является дугой окружности $\cup \bar{z}_-, \bar{z}_+$, проходимой дважды по берегам разреза, соединяющего точки \bar{z}_-, \bar{z}_+ . Он ориентирован против часовой стрелки. Равенство, аналогичное (97), справедливо и вблизи точки $\bar{z} = x_0$. Оно имеет вид

$$\Phi(\bar{z}) = p(\bar{z}) + N(\bar{z}), \quad (99)$$

где $p(\bar{z}), N(\bar{z})$ определены формулами (93),(98).

Оценим входящий в (98) интеграл. Имеем:

$$|N(\bar{z})| \leq \frac{|\bar{z}|^{\ell+1}}{2\pi} \oint_{\gamma_{+,-}} \frac{|\Phi_-^{WKB}(\bar{u})| |d\bar{u}|}{|\bar{u}|^{\ell+1} |\bar{u} - \bar{z}|}. \quad (100)$$

Так как $\cup \bar{z}_-, \bar{z}_+$ — линия Стокса, то на ней в силу (44)

$$\frac{|\Phi_-^{WKB}(\bar{u})|}{|\bar{u}|^{\ell+1}} = \frac{(1 + x_0^2)^{\ell/2} \exp(\ell\Psi(\bar{u})/2) \vartheta(\bar{u})}{\sqrt[4]{|\Lambda(\bar{u})|}},$$

где

$$\Psi(\bar{u}) = \ln |1 + \bar{u}^2| - \frac{4(1 - x_0^2 + 2x_0\bar{u})}{(1 + x_0^2)(1 + \bar{u}^2)} - 2 \ln |\bar{u}|, \quad (101)$$

а $\vartheta(\bar{u})$ — непрерывная ограниченная функция.

Пусть $x^\sharp = \sqrt{2e^2 - 3}$. Справедлива

Лемма 10. При $0 < |x_0| < x^\sharp$

$$\max_{\bar{u} \in \bar{z}_-, \bar{z}_+} \Psi(\bar{u}) = \ln \left(\frac{2(1+x_0^2)}{3+x_0^2} \right) + \frac{2(1+3x_0^2)}{1+x_0^2}$$

и достигается в точках поворота \bar{z}_\pm , а при $|x_0| \geq x^\sharp$

$$\max_{\bar{u} \in \bar{z}_-, \bar{z}_+} \Psi(\bar{u}) = \ln(1+x_0^2) + \frac{4x_0^2}{1+x_0^2}$$

и достигается в точке $-1/x_0$, если $|x_0| > x^\sharp$, и в точках $\bar{z}_-, \bar{z}_+, -1/x_0$, если $|x_0| = x^\sharp$.

Доказательство. Рассмотрим для определенности случай $x_0 > 0$. Поскольку в силу (59), (61) имеют место равенства

$$\begin{aligned} \ln |\bar{z}| &= -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{x_0^4 + 1 + (1 - x_0^4) \cos \varphi}{2x_0^2} \right), \\ -\frac{4(1 - x_0^2 + 2x_0\bar{z})}{(1+x_0^2)(1+\bar{z}^2)} &= \frac{8x_0^2}{(1+x_0^2)^2(\cos \varphi + (1-x_0^2)/(1+x_0^2))}, \\ \ln |1 + \bar{z}^2| &= \ln \left(\frac{(1+x_0^2)^2}{2x_0^2} \left| \cos \varphi + \frac{1-x_0^2}{1+x_0^2} \right| \right), \end{aligned}$$

то при $\bar{z} \in \bar{z}_-, \bar{z}_+$ функция (101) принимает вид

$$\begin{aligned} \Psi(\varphi) &= \ln \left| \cos \varphi + \frac{1-x_0^2}{1+x_0^2} \right| - \ln(x_0^4 + 1 + (1-x_0^4) \cos \varphi) + \\ &+ \frac{8x_0^2}{(1+x_0^2)^2(\cos \varphi + (1-x_0^2)/(1+x_0^2))} + 2 \ln(1+x_0^2). \end{aligned} \quad (102)$$

Дифференцируя (102), находим, что

$$\Psi'(\varphi) = -\frac{2x_0^2 \sin \varphi [(1+x_0^2)(5x_0^2-3) \cos \varphi - 5x_0^4 - 3]}{[(1+x_0^2) \cos \varphi + 1 - x_0^2]^2 [1+x_0^4 + (1-x_0^4) \cos \varphi]}. \quad (103)$$

Далее воспользуемся тем, что уравнение

$$\cos \varphi = \frac{5x_0^4 + 3}{(1+x_0^2)(5x_0^2 - 3)}$$

разрешимо лишь при $x_0 \geq \sqrt{3}$, так как лишь тогда

$$5x_0^4 + 3 \geq (1+x_0^2)|5x_0^2 - 3|.$$

Определяя знак производной (103), получаем, что при $0 < x_0 \leq \sqrt{3}$

$$\max_{\varphi \in [\varphi_-, \varphi_+]} \Psi(\varphi) = \Psi(\varphi_\pm),$$

а при $x_0 > \sqrt{3}$

$$\max_{\varphi \in [\varphi_-, \varphi_+]} \Psi(\varphi) = \max\{\Psi(0), \Psi(\varphi_\pm)\}.$$

Здесь φ_\pm заданы формулой (60).

Вычисляя значения функции Ψ , имеем:

$$\Psi(\varphi_{\pm}) = \ln(1 + x_0^2) + \frac{4x_0^2}{1 + x_0^2} + \ln\left(\frac{2}{3 + x_0^2}\right) + 2, \quad \Psi(0) = \ln(1 + x_0^2) + \frac{4x_0^2}{1 + x_0^2}.$$

Следовательно неравенство $\Psi(0) \geq \Psi(\varphi_{\pm})$ выполняется лишь при $x_0 \geq x^{\sharp}$. Лемма доказана.

Наибольший вклад в асимптотику интеграла (100) вносят малые окрестности этих точек. Применяя метод Лапласа, а также используя интеграл [37]

$$\int_0^{\infty} x^{-1/4} e^{-\ell x} dx = \ell^{-3/4} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right),$$

получаем

Лемма 11. При $\ell \rightarrow \infty$, $\bar{z} \notin \bar{z}_-, \bar{z}_+$ справедливы оценки:

$$|N(\bar{z})| \leq \frac{T|c_-|}{\ell^{3/4}} (1 + x_0^2)^{\ell} \left(\frac{2}{3 + x_0^2}\right)^{\ell/2} \exp\left(\frac{\ell(1 + 3x_0^2)}{1 + x_0^2}\right) |\bar{z}|^{\ell+1} \times \\ \times \left(\frac{1}{|\bar{z} - \bar{z}_+|} + \frac{1}{|\bar{z} - \bar{z}_-|}\right), \quad (104)$$

если $0 < |x_0| < \sqrt{2e^2 - 3}$;

$$|N(\bar{z})| \leq \frac{T|c_-|}{\ell^{3/4}} (1 + x_0^2)^{\ell} \exp\left(\frac{\ell 2x_0^2}{1 + x_0^2}\right) |\bar{z}|^{\ell+1} \times \\ \times \left(\frac{1}{|\bar{z} - \bar{z}_+|} + \frac{1}{|\bar{z} - \bar{z}_-|} + \frac{\ell^{1/4}}{|\bar{z} + 1/x_0|}\right), \quad (105)$$

если $|x_0| = \sqrt{2e^2 - 3}$;

$$|N(\bar{z})| \leq \frac{T|c_-|}{\sqrt{\ell}} (1 + x_0^2)^{\ell} \exp\left(\frac{\ell 2x_0^2}{1 + x_0^2}\right) \frac{|\bar{z}|^{\ell+1}}{|\bar{z} + 1/x_0|}, \quad (106)$$

если $|x_0| > \sqrt{2e^2 - 3}$. Здесь T — константа.

Отметим, что и при $x_0 = 0$ имеет место формула, аналогичная (97). Надо лишь контур $\gamma_{+,-}$ в (98) заменить на лучи $(\infty, -i\sqrt{3}]$, $[i\sqrt{3}, \infty)$, проходящие дважды по берегам разреза против часовой стрелки. Снова наибольший вклад в интеграл (100) дадут малые окрестности точек поворота $\pm i\sqrt{3}$. В результате, для $N(\bar{z})$ получается следующая асимптотика

$$N(\bar{z}) \sim \frac{c_-}{\ell^{3/4}} \left(\frac{2}{3}\right)^{\ell/2} e^{\ell} \left(\frac{T_1}{\bar{z} - i\sqrt{3}} + \frac{T_2}{\bar{z} + i\sqrt{3}}\right). \quad (107)$$

Здесь T_1, T_2 — некоторые константы.

Рассмотрим окрестность точки $\bar{z} = x_0$, которая дает основной вклад в асимптотику средних, и найдем, при каких x_0 функция $N(\bar{z})$ в этой окрестности будет экспоненциально малой по сравнению с $p(\bar{z}) = E(\bar{z})Y(\bar{z})$, где $Y(\bar{z})$ — разложение (93). Так как это разложение согласуется с ВКБ-приближением, то из (95) вытекает, что порядок значений $p(\bar{z})$ вблизи x_0 определяется множителем

$$(1 + x_0^2)^\ell (\sqrt{3} + \sqrt{2})^\ell \exp \left(\frac{\sqrt{2}\ell(3x_0^4 + 6x_0^2 + 1)}{(1 + x_0^2)(\sqrt{3}(1 + x_0^2) + \sqrt{2})} \right). \quad (108)$$

Сравнивая (108) с (104)–(107), находим, что для экспоненциальной малости $N(\bar{z})$ по сравнению с $p(\bar{z})$ при

$$0 \leq |x_0| < \sqrt{2e^2 - 3} \quad (109)$$

должно выполняться неравенство

$$\frac{\sqrt{2}|x_0|}{\sqrt{3 + x_0^2}} \exp \left(\frac{1 + 3x_0^2}{1 + x_0^2} \right) < (\sqrt{3} + \sqrt{2}) \exp \left(\frac{\sqrt{2}(3x_0^4 + 6x_0^2 + 1)}{(1 + x_0^2)(\sqrt{3}(1 + x_0^2) + \sqrt{2})} \right), \quad (110)$$

а при $|x_0| \geq \sqrt{2e^2 - 3}$ — неравенство

$$|x_0| \exp \left(\frac{2x_0^2}{1 + x_0^2} \right) < (\sqrt{3} + \sqrt{2}) \exp \left(\frac{\sqrt{2}(3x_0^4 + 6x_0^2 + 1)}{(1 + x_0^2)(\sqrt{3}(1 + x_0^2) + \sqrt{2})} \right). \quad (111)$$

Неравенство (110) имеет место при всех x_0 , удовлетворяющих (109), а неравенство (111) выполняется лишь при

$$|x_0| < x_* \quad (112)$$

где x_* — корень уравнения

$$x \exp \left(\frac{2x^2}{1 + x^2} \right) = (\sqrt{3} + \sqrt{2}) \exp \left(\frac{\sqrt{2}(3x^4 + 6x^2 + 1)}{(1 + x^2)(\sqrt{3}(1 + x^2) + \sqrt{2})} \right),$$

приближенное значение которого $x_* \approx 4.94$. Это связано с тем, что для $N(\bar{z})$ выше была использована довольно грубая оценка сверху (106).

Далее ограничимся рассмотрением значений x_0 , удовлетворяющих условию (112). Для нахождения асимптотических собственных функций при $|x_0| \geq x_*$ можно воспользоваться связью между изменением x_0 и сдвигом на полярный угол, который допускают собственные функции задачи (1), (2). Оператор сдвига на угол φ_0 , определенный на собственном подпространстве, под действием когерентного преобразования $I_\ell(g)$ (22) преобразуется в оператор $M_{\varphi_0} : \mathcal{P}_\ell \rightarrow \mathcal{P}_\ell$. Справедлива

Лемма 12. *Оператор M_{φ_0} имеет вид*

$$M_{\varphi_0}g(\bar{z}) = (\cos \varphi_0 - \bar{z} \sin \varphi_0)^\ell g \left(\frac{\bar{z} \cos \varphi_0 + \sin \varphi_0}{\cos \varphi_0 - \bar{z} \sin \varphi_0} \right). \quad (113)$$

Доказательство. Пусть

$$q_1 = \varrho \cos \varphi, \quad q_2 = \varrho \sin \varphi, \quad q_1^* = \varrho \cos(\varphi + \varphi_0), \quad q_2^* = \varrho \sin(\varphi + \varphi_0).$$

Тогда

$$\frac{q_1^* + zq_2^*}{\sqrt{1 + z^2}} = \frac{q_1 + z^*q_2}{\sqrt{1 + (z^*)^2}}, \quad (114)$$

где

$$z^* = \frac{z \cos \varphi_0 - \sin \varphi_0}{z \sin \varphi_0 + \cos \varphi_0}. \quad (115)$$

Поскольку в силу (115)

$$z = \frac{z^* \cos \varphi_0 + \sin \varphi_0}{\cos \varphi_0 - z^* \sin \varphi_0}, \quad (116)$$

то справедливы соотношения

$$(1 + z^2)^{\ell/2} = \frac{(1 + (z^*)^2)^{\ell/2}}{(\cos \varphi_0 - z^* \sin \varphi_0)^\ell}, \quad d\bar{z}dz = \frac{d\bar{z}^*dz^*}{(\cos \varphi_0 - \bar{z}^* \sin \varphi_0)^2 (\cos \varphi_0 - z^* \sin \varphi_0)^2}, \quad (117)$$

$$1 + |z|^2 = \frac{1 + |z^*|^2}{(\cos \varphi_0 - \bar{z}^* \sin \varphi_0)(\cos \varphi_0 - z^* \sin \varphi_0)}. \quad (118)$$

Наконец, из (22), (23), (114), (116)–(118) вытекает равенство

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbb{C}} g(\bar{z})(1 + z^2)^{\ell/2} H_\ell \left(\frac{q_1^* + zq_2^*}{\sqrt{\hbar}\sqrt{1 + z^2}} \right) \exp \left(-\frac{(q_1^*)^2 + (q_2^*)^2}{2\hbar} \right) \frac{d\bar{z}dz}{(1 + |z|^2)^{\ell+2}} = \\ & = \int_{\mathbb{C}} g \left(\frac{\bar{z}^* \cos \varphi_0 + \sin \varphi_0}{\cos \varphi_0 - \bar{z}^* \sin \varphi_0} \right) (\cos \varphi_0 - \bar{z}^* \sin \varphi_0)^\ell (1 + (z^*)^2)^{\ell/2} \times \\ & \quad \times H_\ell \left(\frac{q_1 + z^*q_2}{\sqrt{\hbar}\sqrt{1 + (z^*)^2}} \right) \exp \left(-\frac{q_1^2 + q_2^2}{2\hbar} \right) \frac{d\bar{z}^*dz^*}{(1 + |z^*|^2)^{\ell+2}}, \end{aligned}$$

из которого следует формула (113) для оператора M_{φ_0} . Лемма доказана.

6. Асимптотика нормы $\Phi(\bar{z})$

Пусть многочлен $\Phi(\bar{z})$ задан формулой (41), где функция $p(\bar{u})$ — асимптотическое решение многоточечной спектральной задачи. При выполнении условия (112) вычислим асимптотику нормы $\Phi(\bar{z})$ в пространстве \mathcal{P}_ℓ .

Запишем главный член ВКБ-приближения (96) в виде

$$\Phi_{-,0}^{WKB}(\bar{z}) = c_- t(\bar{z}) e^{\ell s(\bar{z})}, \quad (119)$$

где функция

$$s(\bar{z}) = \frac{-2(1 - x_0^2 + 2x_0\bar{z}) + \sqrt{2}(x_0\bar{z} + 1)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{(1 + x_0^2)(1 + \bar{z}^2)} + \ln(\sqrt{\Lambda(\bar{z})} + \sqrt{2}(x_0\bar{z} + 1)), \quad (120)$$

а многочлен $\Lambda(\bar{z})$ задан формулой (46). Если подставить (119) в формулу (24) для скалярного произведения, то получим интеграл

$$\|\Phi_{-,0}^{WKB}\|_{\mathcal{P}_\ell}^2 = \frac{\ell + 1}{2\pi} \int_{\mathbb{C}} \frac{|c_-|^2 |t(\bar{z})|^2 e^{\ell \Omega(\bar{z}, z)}}{(1 + |z|^2)^2} d\bar{z} dz. \quad (121)$$

Здесь функция

$$\Omega(\bar{z}, z) = s(\bar{z}) + s(z) - \ln(1 + |z|^2). \quad (122)$$

Найдем точку, где достигается глобальный максимум $\Omega(\bar{z}, z)$. Тогда асимптотика интеграла (121) будет равна интегралу по малой окрестности этой точки.

Предварительно докажем две леммы.

Лемма 13. *Экстремум функции $\Omega(\bar{z}, z)$ может достигаться лишь в точках, где $\bar{z} = z$.*

Доказательство. Используя (120), находим, что стационарные точки удовлетворяют следующей системе уравнений

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \bar{z}} = \frac{-4x_0 + (5 - 3x_0^2)\bar{z} + 4x_0\bar{z}^2 + (1 + x_0^2)\bar{z}^3 - 2\sqrt{2}(\bar{z} - x_0)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}}{(1 + x_0^2)(1 + \bar{z}^2)^2} - \frac{z}{1 + z\bar{z}} = 0, \quad (123)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial z} = \frac{-4x_0 + (5 - 3x_0^2)z + 4x_0z^2 + (1 + x_0^2)z^3 - 2\sqrt{2}(z - x_0)\sqrt{\Lambda(z)}}{(1 + x_0^2)(1 + z^2)^2} - \frac{\bar{z}}{1 + z\bar{z}} = 0. \quad (124)$$

Здесь $\Lambda(\bar{z})$ задана формулой (46).

Преобразуем уравнение (123) к виду

$$\frac{-8x_0^2 + 8x_0\bar{z} + (1 + x_0^2)\bar{z}^2}{-4x_0 + (5 - 3x_0^2)\bar{z} + 4x_0\bar{z}^2 + (1 + x_0^2)\bar{z}^3 + 2\sqrt{2}(\bar{z} - x_0)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}} = \frac{z}{1 + z\bar{z}},$$

из которого вытекает соотношение

$$-8x_0^2 + 8x_0\bar{z} + 4x_0z + (1 + x_0^2)\bar{z}^2 - (5 + 5x_0^2)z\bar{z} + 4x_0\bar{z}^2z = 2\sqrt{2}z(\bar{z} - x_0)\sqrt{\Lambda(\bar{z})}. \quad (125)$$

Далее после замены $\bar{u} = \bar{z} - x_0$, $u = z - x_0$ возведем правую и левую части (125) в квадрат. Имеем:

$$\begin{aligned} & -u^2\bar{u}^4(8 + 8x_0^2) - u^2\bar{u}^3(88x_0 + 24x_0^3) + u^2\bar{u}^2(1 - 86x_0^2 - 23x_0^4) - u\bar{u}^4(8x_0 + 8x_0^3) - \\ & -u\bar{u}^3(10 + 100x_0^2 + 26x_0^4) - u\bar{u}^2(100x_0 + 128x_0^3 + 28x_0^5) + \bar{u}^4(1 + 2x_0^2 + x_0^4) + \\ & + \bar{u}^3(10x_0 + 12x_0^3 + 2x_0^5) + \bar{u}^2(x_0^2 + 2x_0^4 + x_0^6) + u^2(x_0^2 + 2x_0^4 + x_0^6) + \\ & + u^2\bar{u}(10x_0 + 4x_0^3 - 6x_0^5) - u\bar{u}(10x_0^2 + 20x_0^4 + 10x_0^6) = 0. \end{aligned} \quad (126)$$

Умножим (126) на u и перейдем к полярным координатам $\bar{u} = \rho e^{i\varphi}$, $u = \rho e^{-i\varphi}$. В результате получаем:

$$\begin{aligned} & -\rho^7 e^{i\varphi}(8 + 8x_0^2) - \rho^6(88x_0 + 24x_0^3) + \rho^5 e^{-i\varphi}(1 - 86x_0^2 - 23x_0^4) - \rho^6 e^{2i\varphi}(8x_0 + 8x_0^3) - \\ & -\rho^5 e^{i\varphi}(10 + 100x_0^2 + 26x_0^4) - \rho^4(100x_0 + 128x_0^3 + 28x_0^5) + \rho^5 e^{3i\varphi}(1 + 2x_0^2 + x_0^4) + \\ & + \rho^4 e^{2i\varphi}(10x_0 + 12x_0^3 + 2x_0^5) + \rho^3 e^{i\varphi}(x_0^2 + 2x_0^4 + x_0^6) + \rho^3 e^{-3i\varphi}(x_0^2 + 2x_0^4 + x_0^6) + \\ & + \rho^4 e^{-2i\varphi}(10x_0 + 4x_0^3 - 6x_0^5) - \rho^3 e^{i\varphi}(10x_0^2 + 20x_0^4 + 10x_0^6) = 0. \end{aligned} \quad (127)$$

Приравняв к нулю мнимую и вещественную части (127), приходим к уравнениям

$$(1 + x_0^2)\rho^3 \sin \varphi \{ (1 + x_0^2)(\rho^2 - x_0^2) \cos^2 \varphi + 4(-\rho^3 x_0 + \rho x_0^3) \cos \varphi - [2\rho^4 + \rho^2(3 + x_0^2) + 2x_0^2(1 + x_0^2)] \} = 0, \quad (128)$$

$$\begin{aligned} & (1 + x_0^2)^2(\rho^2 + x_0^2) \cos^3 \varphi - 2x_0(1 + x_0^2)(2\rho^3 + \rho(x_0^2 - 5)) \cos^2 \varphi - \\ & - [2(1 + x_0^2)\rho^4 + (3 + 48x_0^2 + 13x_0^4)\rho^2 + 3x_0^2(1 + x_0^2)^2] \cos \varphi - \\ & - 2x_0[2\rho^3(5 + x_0^2) + 3\rho(1 + x_0^2)(5 + x_0^2)] = 0. \end{aligned} \quad (129)$$

Поскольку $\sin \varphi$ равен нулю лишь при $z = \bar{z}$, то после деления (128) на

$$(1 + x_0^2)^2 \rho^3 (\rho^2 - x_0^2) \sin \varphi$$

имеем:

$$\cos^2 \varphi - \frac{4\rho x_0}{1+x_0^2} \cos \varphi - \frac{2\rho^4 + \rho^2(3+x_0^2) + 2x_0^2(1+x_0^2)}{(1+x_0^2)(\rho^2-x_0^2)} = 0. \quad (130)$$

В частности, при $x_0 = 0$ уравнение (130) принимает вид

$$\cos^2 \varphi = 2\rho^2 + 3. \quad (131)$$

Так как (131) не имеет решений, то утверждение леммы при $x_0 = 0$ доказано.

Рассмотрим далее случай, когда $x_0 \neq 0$. Из равенств (129), (130) вытекает соотношение

$$\cos \varphi = -\frac{2\rho x_0(5+x_0^2)}{(1+x_0^2)(\rho^2+x_0^2)}, \quad (132)$$

а из (129), (132) следует, что

$$\cos \varphi = -\frac{2\rho x_0(5+x_0^2)(2\rho^2+3+3x_0^2)}{(1+x_0^2)(2\rho^4+(3+5x_0^2)\rho^2+3x_0^2)}. \quad (133)$$

Условием совместности (132), (133) является равенство

$$\frac{1}{\rho^2+x_0^2} = \frac{2\rho^2+3+3x_0^2}{2\rho^4+(3+5x_0^2)\rho^2+3x_0^2},$$

которое равносильно условию $x_0 = 0$. Следовательно, при $x_0 \neq 0$ система уравнений (132), (133) не разрешима, а, значит, и в этом случае отсутствуют стационарные точки, для которых $z \neq \bar{z}$. Лемма доказана.

Лемма 14. *Максимум функции $\Omega(\bar{z}, z)$ при $\bar{z} = z$ достигается в точке $\bar{z} = z = x_0$.*

Доказательство. Рассмотрим при $\bar{z} = z = x \in \mathbb{R}$ функцию $\Omega = \Omega(x)$. Из формул (122), (120) вытекает, что при $x \neq -1/x_0$

$$\Omega'(x) = 2 \left(\frac{-4x_0 + (5-3x_0^2)x + 4x_0x^2 + (1+x_0^2)x^3 - 2\sqrt{2}(x-x_0)\sqrt{\Lambda(x)}}{(1+x_0^2)(1+x^2)^2} - \frac{x}{1+x^2} \right). \quad (134)$$

Уравнение $\Omega'(x) = 0$, где $\Omega'(x)$ задается равенством (134), преобразуется к виду

$$4(x-x_0)(x_0x+1) = 2\sqrt{2}(x-x_0)\sqrt{\Lambda(x)}. \quad (135)$$

Корнем (135) является x_0 . Других вещественных корней это уравнение не имеет, поскольку после деления (135) на $x-x_0$ и возведения правой и левой частей (135) в квадрат, приходим к уравнению

$$(1+x_0^2)(1+x^2) = 0.$$

Если $x_0 = 0$, то $\Omega'(x) < 0$ при $x > 0$ и $\Omega'(x) > 0$ при $x < 0$. Следовательно, максимум функции $\Omega(x)$ достигается в точке $x = 0$. В случае $x_0 > 0$ в силу выбора ветвей $\sqrt{\Lambda(x)}$ функция $\Omega(x)$ непрерывна, $\Omega'(x) > 0$ при $x \in (-1/x_0, x_0)$ и $\Omega'(x) < 0$ при $x \in (-\infty, -1/x_0) \cup (x_0, +\infty)$. Так как

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \Omega(x) = \lim_{x \rightarrow +\infty} \Omega(x),$$

то максимум функции $\Omega(x)$ также достигается в точке x_0 . Случай $x_0 < 0$ рассматривается аналогично. Лемма доказана.

Теорема 1. *Функция $\Omega(\bar{z}, z)$ достигает максимальное значение при $\bar{z} = z = x_0$.*

Доказательство. Так как справедливы леммы 13, 14, то остается проверить, что в точке $\bar{z} = z = x_0$ для $\Omega(\bar{z}, z)$ выполнены достаточные условия существования локального максимума функции двух переменных. Эти условия имеют вид

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \bar{z}} = 0, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \bar{z}^2} + 2 \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \bar{z} \partial z} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial z^2} < 0, \quad D = \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \bar{z} \partial z} \right)^2 - \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \bar{z}^2} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial z^2} > 0.$$

Из (123), (124) вытекает, что

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \bar{z}}(x_0, x_0) = 0, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial z}(x_0, x_0) = 0.$$

Дифференцируя функции $\partial \Omega / \partial \bar{z}$, $\partial \Omega / \partial z$ ещё раз, находим, что

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \bar{z}^2}(x_0, x_0) = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial z^2}(x_0, x_0) = \frac{5 - 2\sqrt{6}}{(1 + x_0^2)^2}, \quad \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \bar{z} \partial z}(x_0, x_0) = -\frac{1}{(1 + x_0^2)^2},$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} = \frac{4\sqrt{2}(\sqrt{2} - \sqrt{3})}{(1 + x_0^2)^2} < 0, \quad D = \frac{4\sqrt{6}(5 - 2\sqrt{6})}{(1 + x_0^2)^4} > 0.$$

Теорема доказана.

В силу теоремы 1 основной вклад в норму асимптотического решения многоочечной спектральной задачи $p(\bar{z})$ вносит малая окрестность точки $\bar{z} = z = x_0$. Так как вблизи $\bar{z} = x_0$ функция $p(\bar{z})$ задается разложением (93), подставим его в формулу (24) для скалярного произведения и вычислим асимптотику возникающего интеграла.

Определим

$$\theta(t, r) = \exp \left(- \left(1 - \sqrt{\frac{2}{3}} \right) t^2 - \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r^2 \right).$$

Лемма 15. *Справедливо равенство*

$$\|p(\bar{z})\|_{\mathcal{P}_\ell}^2 = \frac{\alpha_1^2 \mu^2}{\pi 2^{k+2} R^\ell(x_0)} \sqrt{\frac{2}{3}} \Sigma_0(k) (1 + O(\hbar)), \quad \hbar \rightarrow 0, \quad (136)$$

где функция $\Sigma_0(k)$ имеет вид

$$\Sigma_0(k) = \int_{\mathbb{R}^2} \theta(t, r) |H_k(t + ir)|^2 dt dr, \quad (137)$$

а константа μ задана формулой (92).

Доказательство. Разложим функцию $(\ell + 1)/(2\pi(1 + |z|^2)^{\ell+2})$ по степеням \bar{u}, u , где \bar{u} и \bar{z} связаны равенством (76). В результате получаем:

$$\frac{\ell + 1}{2\pi(1 + |z|^2)^{\ell+2}} = \frac{a}{\pi\hbar(R(x_0))^{\ell+2}} \exp\left(-\frac{\sqrt{a}}{2\sqrt{\hbar}}\sqrt{\frac{2}{3}}x_0(\bar{u} + u) - \frac{2|\bar{u}|^2 - x_0^2(\bar{u}^2 + u^2)}{8\sqrt{6}}\right) \times \\ \times \left\{1 - \frac{\sqrt{\hbar}x_0}{2\sqrt{a}}\sqrt{\frac{2}{3}}\left[\bar{u} + u + \frac{1}{48}\sqrt{\frac{2}{3}}\left[x_0^2(\bar{u}^3 + u^3) - 3(\bar{u} + u)|\bar{u}|^2\right]\right] + O(\hbar(1 + |u|^6))\right\}. \quad (138)$$

Подставляя затем (93), (138) в формулу (24), имеем:

$$\|p(\bar{z})\|_{\mathcal{P}_\ell}^2 = \frac{\alpha_1^2 \mu^2 a}{2^k \pi \hbar} (R(x_0))^{-\ell-2} \int_{\mathbb{C}} \exp\left(\frac{(5\sqrt{2} - 4\sqrt{3} - \sqrt{2}x_0^2)(\bar{u}^2 + u^2)}{16\sqrt{3}} - \frac{2|\bar{u}|^2 - x_0^2(\bar{u}^2 + u^2)}{8\sqrt{6}}\right) \left\{ \left|H_k\left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}}\right)\right|^2 - \frac{\sqrt{\hbar}x_0}{2\sqrt{a}}\sqrt{\frac{2}{3}}\left[\bar{u} + u + \frac{1}{48}\sqrt{\frac{2}{3}}\left[x_0^2(\bar{u}^3 + u^3) - 3(\bar{u} + u)|\bar{u}|^2\right]\right] \left|H_k\left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}}\right)\right|^2 + \frac{\sqrt{\hbar}}{2\sqrt{a}6^{3/4}} \left\{ \left[\frac{x_0(3(-5 + 2\sqrt{6}) + x_0^2)(\bar{u}^3 + u^3)}{12\sqrt{2}} + \frac{(2 - \sqrt{6})B(x_0)(\bar{u} + u)}{\sqrt{2}} \right] \left|H_k\left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}}\right)\right|^2 + \sqrt{6} \left[-\frac{x_0\bar{u}^2}{2} + B(x_0) \right] H'_k\left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}}\right) H_k\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right) + \sqrt{6} \left[-\frac{x_0u^2}{2} + B(x_0) \right] H'_k\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right) H_k\left(\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}}\right) \right\} \right\} d\bar{z} dz (1 + O(\hbar)). \quad (139)$$

Здесь $B(x_0)$ определено формулой (79).

Введем вещественные переменные t и r согласно формуле

$$\frac{\bar{u}}{\sqrt{2}} = t + ir. \quad (140)$$

Тогда

$$d\bar{z} dz = \frac{\hbar\sqrt{2}R^2(x_0)dt dr}{4a\sqrt{3}}, \quad \bar{u} + u = 2\sqrt{2}t, \quad \bar{u}^3 + u^3 = 4\sqrt{2}(t^3 - 3tr^2), \\ |\bar{u}|^2 = 2(t^2 + r^2), \quad H'_k(t + ir)H_k(t - ir) + H'_k(t - ir)H_k(t + ir) = \\ = \frac{\partial}{\partial t}|H_k(t + ir)|^2, \quad \bar{u}^2 H'_k(t + ir)H_k(t - ir) + u^2 H'_k(t - ir)H_k(t + ir) = \\ = 2(t^2 - r^2)\frac{\partial}{\partial t}|H_k(t + ir)|^2 + 4tr\frac{\partial}{\partial r}|H_k(t + ir)|^2,$$

и равенство (139) принимает вид

$$\|p(\bar{z})\|_{\mathcal{P}_\ell}^2 = \frac{\alpha_1^2 \mu^2}{\pi 2^{k+2} R^\ell(x_0)} \sqrt{\frac{2}{3}} \int_{\mathbb{R}^2} \theta(t, r) \left\{ |H_k(t + ir)|^2 - \right.$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\sqrt{\hbar}x_0 2^{3/4}}{\sqrt{a}\sqrt[4]{3}} \left[t + \frac{1}{24} \sqrt{\frac{2}{3}} [x_0^2(t^3 - 3tr^2) - 3t(t^2 + r^2)] \right] |H_k(t + ir)|^2 + \\
& + \frac{\sqrt{\hbar}}{2\sqrt{a}6^{3/4}} \left\{ \left[x_0 \left(-5 + 2\sqrt{6} + \frac{x_0^2}{3} \right) (t^3 - 3tr^2) + (2 - \sqrt{6})2B(x_0)t \right] |H_k(t + ir)|^2 - \right. \\
& \quad - \sqrt{6}x_0 \left[(t^2 - r^2) \frac{\partial}{\partial t} |H_k(t + ir)|^2 + 2tr \frac{\partial}{\partial r} |H_k(t + ir)|^2 \right] + \\
& \quad \left. + \sqrt{6}B(x_0) \frac{\partial}{\partial t} |H_k(t + ir)|^2 \right\} dt dr (1 + O(\hbar)). \tag{141}
\end{aligned}$$

В формуле (141) слагаемые порядка $\sqrt{\hbar}$ представляют собой интегралы от нечетных функций в симметричных пределах. Следовательно, они равны нулю. Лемма доказана.

Пусть выполнено условие (112). Тогда аналогично [24] доказывается, что норма $\|N(\bar{z})\|_{\mathcal{P}_\ell}$ экспоненциально мала по сравнению с $\|p(\bar{z})\|_{\mathcal{P}_\ell}$. Учитывая далее соотношения (97), (99), (136), а также неравенство Коши-Буняковского, получаем, что асимптотика нормы многочлена $\Phi(\bar{z})$ имеет вид

$$\|\Phi(\bar{z})\|_{\mathcal{P}_\ell} = \frac{\alpha_1 \mu}{\sqrt{\pi} 2^{k/2+1} (R(x_0))^{\ell/2}} \sqrt[4]{\frac{2}{3}} (\Sigma_0(k))^{1/2} (1 + O(\hbar)), \quad \hbar \rightarrow 0. \tag{142}$$

Здесь $\mu, \Sigma_0(k)$ заданы формулами (92), (137).

Положим

$$\alpha_1 = \sqrt{\pi} 2^{1+k/2} \sqrt[4]{\frac{3}{2}} \sqrt{1 + x_0^2} \exp\left(\frac{2\ell + b_1^{(1)}x_0 + b_3^{(1)}}{1 + x_0^2}\right) (\Sigma_0(k))^{-1/2} (1 + O(\hbar)). \tag{143}$$

Тогда будет справедливо равенство

$$\|\Phi(\bar{z})\|_{\mathcal{P}_\ell} = 1 + O(\hbar), \quad \hbar \rightarrow 0.$$

Таким образом, найден входящий в разложение (93) множитель α_1 .

7. Формулы для квантовых средних. Итоговая теорема

Чтобы завершить построение $\Phi(\bar{z})$ остается вычислить значения $b_1^{(1)}$ и $b_3^{(1)}$. Они задаются квантовыми средними (14). Вычисление квантовых средних производится аналогично вычислению нормы. Основной вклад в асимптотику интегралов также вносит малая окрестность точки $\bar{z} = z = x_0$ [24]. Справедлива

Лемма 16. При $\hbar \rightarrow 0$ имеют место равенства

$$\begin{aligned}
b_1 = 4(S_1 \Phi_{k,\ell}, \Phi_{k,\ell})_{\mathcal{P}_\ell} &= \frac{8ax_0}{1 + x_0^2} + \hbar \left\{ \frac{1 - x_0^2}{1 + x_0^2} \left[\frac{1 - x_0^2}{1 + x_0^2} b_1^{(1)} - \frac{2x_0}{1 + x_0^2} b_3^{(1)} \right] + \right. \\
&\quad \left. + \frac{8x_0}{1 + x_0^2} - \frac{4x_0 \Sigma_1(k)}{\sqrt{6}(1 + x_0^2) \Sigma_0(k)} \right\} + O(\hbar^2), \tag{144}
\end{aligned}$$

$$b_3 = 4(S_3^0 \Phi_{k,\ell}, \Phi_{k,\ell})_{\mathcal{P}_\ell} = \frac{4a}{1+x_0^2} + \hbar \left\{ \frac{2x_0}{1+x_0^2} \left[\frac{2x_0}{1+x_0^2} b_3^{(1)} - \frac{1-x_0^2}{1+x_0^2} b_1^{(1)} \right] + 4 \frac{1-x_0^2}{1+x_0^2} - \frac{2(1-x_0^2)\Sigma_1(k)}{\sqrt{6}(1+x_0^2)\Sigma_0(k)} \right\} + O(\hbar^2). \quad (145)$$

Здесь функция $\Sigma_1(k)$ задана формулой

$$\Sigma_1(k) = \int_{\mathbb{R}^2} \theta(t, r)(t^2 + r^2) |H_k(t + ir)|^2 dt dr.$$

В результате сравнения разложений (34) с (144), (145) получаем соотношение, связывающее $b_1^{(1)}$ и $b_3^{(1)}$:

$$\frac{2x_0}{1+x_0^2} b_1^{(1)} + \frac{1-x_0^2}{1+x_0^2} b_3^{(1)} = 4 - \frac{2\Sigma_1(k)}{\sqrt{6}\Sigma_0(k)}. \quad (146)$$

В силу (146) коэффициенты $b_1^{(1)}$, $b_3^{(1)}$ можно представить в виде

$$b_1^{(1)} = \frac{2x_0}{1+x_0^2} \left[4 - \frac{2\Sigma_1(k)}{\sqrt{6}\Sigma_0(k)} \right] + \frac{8(1-x_0^2)x_1}{(1+x_0^2)^2}, \quad (147)$$

$$b_3^{(1)} = \frac{1-x_0^2}{1+x_0^2} \left[4 - \frac{2\Sigma_1(k)}{\sqrt{6}\Sigma_0(k)} \right] - \frac{16x_0x_1}{(1+x_0^2)^2}, \quad (148)$$

где x_1 – произвольная вещественная константа, которая определяет поправку порядка \hbar к числу x_0 , около которого локализовано решение (т.е. $\bar{z} = x_0 + \hbar x_1$). Отметим, что именно через числа $b_1^{(1)}$, $b_3^{(1)}$ Φ_-^{WKB} зависит от величин $\Sigma_1(k)/\Sigma_0(k)$, $k = 0, 1, 2, \dots$, характеризующих решение вблизи точки x_0 .

Наконец, с учетом (146) формула (86) принимает вид

$$\xi_{k,\ell}^{(1)} = a \left(6 - 2\sqrt{6} \left(k + \frac{1}{2} \right) - \frac{2\Sigma_1(k)}{\sqrt{6}\Sigma_0(k)} \right), \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Справедлива

Теорема 2. Пусть число

$$\xi_{k,\ell} = 4a^2 + \frac{2a^2}{\ell} \left(6 - 2\sqrt{6} \left(k + \frac{1}{2} \right) - \frac{2\Sigma_1(k)}{\sqrt{6}\Sigma_0(k)} \right) + O(\ell^{-2}), \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (149)$$

а многочлен $\Phi_{k,\ell}(\bar{z})$ определен формулой (41), где $p(\bar{u})$ – решение многоточечной спектральной задачи, такое, что α_1 , $b_1^{(1)}$, $b_3^{(1)}$ имеют вид (143), (147), (148) соответственно. Тогда при выполнении условия (112) $\xi_{k,\ell}$ и $\Phi_{k,\ell}(\bar{z})$ являются асимптотическим собственным значением и асимптотической собственной функцией задачи (26), (27) при $\ell \rightarrow \infty$ в пространстве \mathcal{P}_ℓ . Более точно, если $\xi_{k,\ell}$ имеет вид (149), то многочлен $\Phi_{k,\ell}(\bar{z})$ удовлетворяет уравнению (26) с точностью $O(\ell^{-2})$ с оценкой невязки в норме \mathcal{P}_ℓ , а также условию нормировки (27) с точностью $O(\ell^{-1})$.

Доказательство. Оценка невязки производится аналогично вычислению асимптотики нормы. Основной вклад в асимптотику интеграла вносит малая окрестность точки $\bar{z} = z = x_0$. Поэтому достаточно оценить невязку вблизи точки $\bar{z} = x_0$, где она имеет вид

$$R = O((\bar{z} - x_0)^4 p_0) + O(\hbar^2 p_0) = O(\hbar^2(1 + (t^2 + r^2)^2) p_0).$$

Здесь p_0 задается равенством (94), а t и r — равенством (140).

Асимптотика $\|R\|_{\mathcal{P}_\ell}$ содержит вместо функции $\Sigma_0(k)$, как было в (142), следующий интеграл

$$\int_{\mathbb{R}^2} \theta(t, r) (1 + (t^2 + r^2)^2) |H_k(t + ir)|^2 dt dr.$$

В результате, получаем, что $\|R\|_{\mathcal{P}_\ell} = O(\hbar^2)$, $\hbar \rightarrow 0$.

Условие нормировки (27) выполнено в силу (142), (143). Теорема доказана.

В заключение найдем асимптотические собственные значения задачи (1), (2), расположенные вблизи верхних границ спектральных кластеров, образующихся вокруг собственных значений невозмущенного оператора.

Лемма 17. *При $\hbar \rightarrow 0$ справедливо равенство*

$$(S_2^2 \Phi_{k,\ell}, \Phi_{k,\ell})_{\mathcal{P}_\ell} = 2a\hbar \left[1 + \sqrt{6} \left(k + \frac{1}{2} \right) - \frac{\Sigma_1(k)}{\sqrt{6}\Sigma_0(k)} \right] + O(\hbar^2). \quad (150)$$

Подставляя далее (149), (150), (15) в формулу (11), для ℓ порядка \hbar^{-1} получаем:

$$\begin{aligned} \lambda = \lambda_{k,\ell} &= \hbar(\ell + 1) + \hbar^2 \left\{ 2w_2 \left[\ell^2 \hbar^2 + \frac{\ell \hbar^2}{2} \left(6 - 2\sqrt{6}(k + 1/2) - \frac{2\Sigma_1(k)}{\sqrt{6}\Sigma_0(k)} \right) \right] + w_0 + \right. \\ &+ 2(\ell \hbar + \hbar)w_1 + \left. \left[14\ell \hbar \left(\frac{\ell \hbar}{2} + \hbar \right) - 2\ell \hbar^2 \left(1 + \sqrt{6}(k + 1/2) - \frac{\Sigma_1(k)}{\sqrt{6}\Sigma_0(k)} \right) \right] w_2 \right\} + \\ &+ O(\hbar^4) = \ell \hbar + \hbar + (w_0 + 2\ell \hbar w_1 + 9\ell^2 \hbar^2 w_2) \hbar^2 + (2w_1 + 2\ell \hbar w_2 (9 - \\ &- 2\sqrt{6}(k + 1/2))) \hbar^3 + O(\hbar^4), \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad \hbar \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Полученная серия описывает расщепление спектра оператора типа Хартри и содержит члены до 3 порядка по \hbar включительно. Соответствующие асимптотические собственные функции задачи (1), (2) получаются из многочленов $\Phi_{k,\ell}(\bar{z})$, заданных формулой (41), применением когерентного преобразования (22), а также преобразования (12).

Автор благодарен М.В.Карасеву за привлечение внимания к данной задаче, а также за ценные вопросы и замечания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-01-00627), Министерства образования и науки РФ (соглашение 14.В37.21.0864) и Совета по грантам при Президенте РФ (проект НШ-2081.2014.1).

Литература

1. Боголюбов Н. Н. Об одной новой форме адиабатической теории возмущений в задаче о взаимодействии частицы с квантовым полем // УМЖ, 1950, **2** (2), 3-24.
2. Питаевский Л. П. Конденсация Бозе-Эйнштейна в магнитных ловушках. Введение в теорию // УФН, 1998, **168** (6), 641-653.
3. Хартри Д. Р. Расчеты атомных структур // ИЛ, М., 1960, 271 стр.
4. Achmanov S. A., Hocklov R. V., Suchorukov A. P. Self-focusing, self-defocusing and self-modulation in nonlinear medium // Laserhandbuch, Holland-press, 1972, 2, 5108.
5. Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов // Гостехиздат, М., 1951, 258 стр.
6. Лахно В. Д. (ред.) Возбужденные поляронные состояния в конденсированных средах // ОНТИ НЦБИ АН СССР, Пушино, 1990, 144 стр.
7. Давыдов А. С. Солитоны в молекулярных системах // Наукова думка, Киев, 1984, 288 стр.
8. Маслов В. П. Комплексный метод ВКБ в нелинейных уравнениях // Наука, М., 1977, 384 стр.
9. Сименон И. В. Об асимптотике решения стационарного нелинейного уравнения Хартри // ТМФ, 1977, **30** (3), 408-414.
10. Карасев М. В. Квантовая редукция на орбиты алгебр симметрий и задача Эренфеста // Препринт ИТФ-87-157Р, ИТФ АН УССР, Киев, 1987, 38 стр.
11. Вакуленко С. А., Маслов В. П., Молотков И. А., Шафаревич И. А. Асимптотические решения уравнения Хартри, сосредоточенные при $\hbar \rightarrow 0$ в малой окрестности кривой // Доклады РАН, 1995, **345** (6), 743-745.
12. Карасев М. В., Перескоков А. В. Асимптотические решения уравнений Хартри, сосредоточенные вблизи маломерных подмногообразий. I. Модель с логарифмической особенностью // Изв. РАН, Сер. матем., 2001, **65** (5), 33-72.
13. Карасев М. В., Перескоков А. В. Асимптотические решения уравнений Хартри, сосредоточенные вблизи маломерных подмногообразий. II. Локализация в плоских дисках // Изв. РАН, Сер. матем., 2001, **65** (6), 57-98.
14. Перескоков А. В. Асимптотические решения двумерных уравнений Хартри, локализованные вблизи отрезков // ТМФ, 2002, **131** (3), 389-406.
15. Белов В. В., Смирнова Е. И. Локализованные асимптотические решения уравнения самосогласованного поля // Матем. Заметки, 2006, **80** (2), 309-312.
16. Белов В. В., Литвинцев Ф. Н., Трифонов А. Ю. Квазиклассические спектральные серии оператора типа Хартри, отвечающие точке покоя классической системы Гамильтона-Эренфеста // ТМФ, 2007, **150** (1), 26-40.
17. Лисок А. Л., Трифонов А. Ю., Шаповалов А. В. Квазиклассические симметрии уравнения типа Хартри с квадратичным оператором // Известия ТПУ, 2009, **314** (2), 66-71.
18. Бабич В. М., Булдырев В. С. Асимптотические методы в дифракции коротких волн. Метод эталонных задач // Наука, М., 1972, 456 стр.
19. Карасев М. В., Маслов В. П. Асимптотическое и геометрическое квантование // УМН, 1984, **39** (6), 115-173.
20. Karasev M. V. Birkhoff resonances and quantum ray method // Proc. Intern. Seminar "Days of Diffraction – 2004", St. Petersburg University and Steklov Math. Institute, St. Petersburg, 2004, 114-126.
21. Karasev M. V. Noncommutative algebras, nano-structures, and quantum dynamics generated by resonances. I. // In book: Karasev M. (ed), Quantum Algebras and Poisson Geometry in Mathematical Physics, Amer. Math. Soc. Trans. Ser. 2, Providence, RI, 2005, **216**, 1-18; II. // Adv. Stud. Contemp. Math., 2005, **11** (1), 33-56; III. // Russ. J. Math. Phys., 2006, **13** (2), 131-150.
22. Karasev M. Resonance gyrons and quantum geometry // In book: Maeda Y. et al. (eds), From geometry to quantum mechanics. In Honor of Hideki Omori, Progress in mathematics, Birkhauser, Boston, 2007, 252, 253-275.
23. Перескоков А. В. Асимптотика спектра и квантовых средних вблизи границ спектральных кластеров для возмущенного двумерного осциллятора // Матем. Заметки, 2012, **92** (4), 583-596.
24. Перескоков А. В. Асимптотика спектра и квантовых средних возмущенного резонансного осциллятора вблизи границ спектральных кластеров // Изв. РАН, Сер. матем., 2013, **77** (1), 165-210.
25. Перескоков А. В. Асимптотика спектра атома водорода в магнитном поле вблизи нижних границ спектральных кластеров // Труды ММО, 2012, **73** (2), 277-325.

26. Перескоков А. В. Об асимптотике спектра атома водорода в магнитном поле вблизи границ спектральных кластеров // НМФМ, 2013, **8** (1), 65-84.
27. Голубев В. В. Лекции по аналитической теории дифференциальных уравнений // Гостехиздат, М., Л., 1950, 436 стр.
28. Weinstein A. Asymptotics of the eigenvalues clusters for the laplasian plus a potential // Duke Math. J., 1977, **44** (4), 883-892.
29. Карасев М. В., Новикова Е. М. Представление точных и квазиклассических собственных функций через когерентные состояния. Атом водорода в магнитном поле // ТМФ, 1996, **108** (3), 339-387.
30. Schwinger J. On angular momentum // U. S. Atomic Energy Commission, NYO- 3071, 1952; reprinted in book: Biedenharn L. C., van Dam H. (eds), Quantum Theory of Angular Momentum, Academic Press, New York, 1965, 229-279.
31. Karasev M. V., Novikova E. M. Non-Lie permutation relations, coherent states, and quantum embedding // In book: Karasev M. (ed), Coherent Transform, Quantization, and Poisson Geometry, Amer. Math. Soc. Trans. Ser. 2, Providence, RI, 1998, 187, 1-202.
32. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции // Наука, М., Т. 2, 1974, 296 стр.
33. Федорюк М. В. Асимптотические методы для линейных обыкновенных дифференциальных уравнений // Наука, М., 1983, 352 стр.
34. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. Методы теории функций комплексного переменного // Наука, М., 1987, 688 стр.
35. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений // Наука, М., 1971, 1108 стр.
36. Абрамовиц М., Стиган И. (ред.) Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами // Наука, М., 1979, 832 стр.
37. Федорюк М. В. Асимптотика: интегралы и ряды // Наука, М., 1987, 544 стр.

SEMICLASSICAL ASYMPTOTICS OF THE HARTREE-TYPE OPERATOR SPECTRUM NEAR THE UPPER BOUNDARIES OF SPECTRAL CLUSTERS

A.V. Pereskokov

NRU "Moscow Power Engineering Institute" , MIEM NRU "Higher School of Economics"

pereskokov62@mail.ru

Received 15.04.2014

The eigenvalue problem for the perturbed two-dimensional resonance oscillator is considered. The excitation potential is given by a nonlocal Hartree-type nonlinearity with a smooth self-action potential. Each representation of the rotation algebra is associated with a spectral cluster near the energy level of the unperturbed operator. Asymptotic formulas for the quantum averages are used to calculate asymptotic eigenvalues and asymptotic eigenfunctions near the upper boundaries of spectral clusters.

Информация и правила для авторов

Общие положения

Журнал «Наноструктуры. Математическая физика и моделирование» (сокращенно: НМФМ) публикуется с 2009 года и является периодическим научным изданием. Электронная версия журнала размещается на сайте <http://www.nano-journal.ru>. Основная цель издания: представление новых теоретических и вычислительных методов моделирования наноструктур и мягкой материи, общих подходов в исследовании мезосистем, а также ключевых экспериментальных результатов в данной области и связанных с этим проблем математической физики.

Журнал НМФМ имеет междисциплинарный характер и в силу этого несет определенную образовательную направленность, а не только узко научную. Работы, представляемые в журнал, должны содержать вводные сведения, которые обеспечат понимание постановок задач и восприятие результатов не только прямыми специалистами. Определения понятий, объяснение обозначений и терминов, оценки характерных параметров, теоретические предпосылки и идеи, используемые методы, и т.п., должны быть кратко объяснены в тексте статьи, имея в виду читателей, специализирующихся в иных направлениях. Должны быть описаны базовые математические модели и уравнения. Во Введении и в последующих разделах очерчивается стратегия и основные трудности, это увязывается с используемыми моделями. Структура статьи ориентируется на прояснение общей логики и методики исследования, содержит резюмирующие выводы. В тексте должны быть рассмотрены характерные примеры (хотя бы, методические), ясно иллюстрирующие предлагаемые алгоритмы.

Журнал публикует научные обзоры, исследовательские статьи и краткие научные сообщения, а также избранные аналитические и информационно-образовательные материалы, тексты докладов и циклов лекций, прочитанных в университетах, научных центрах, на школах-семинарах, конференциях, нигде ранее не публиковавшиеся и не принятые к публикации в других изданиях. Язык публикации в журнале НМФМ, как правило, русский. Работы, представляемые в журнал, не могут иметь научно-популярный или компилятивный характер. Все статьи рецензируются и могут быть отклонены редколлегией журнала. В случае принятия работы к печати ее авторы передают издателью журнала НМФМ право на разовую безвозмездную публикацию текста и его размещение в электронной версии на сайте журнала. Перевод опубликованных в журнале статей на другие языки может осуществляться только с разрешения и при участии авторов.

Порядок представления статей

- В редакцию изначально представляются:
 - файл статьи, файлы с иллюстрациями;
 - сопроводительное письмо, можно в электронной форме, содержащее сведения об объеме статьи и обо всех авторах (фамилии, имена, отчества, полные названия мест работы, почтовый адрес с индексом, номер контактного телефона с кодом города, электронный адрес автора, ответственного за переписку с редакцией); предпочтительно, чтобы это письмо было выполнено на бланке учреждения, в котором работает кто-то из авторов, было заверено печатью и содержало утверждение о возможности открытого опубликования статьи;
 - файл с переводом на английский язык названия статьи, фамилий и инициалов авторов, аннотации, ключевых слов.
- Авторские файлы могут быть присланы на электронный адрес: papers@nano-journal.ru; (резервный адрес в случаях затруднений с пересылкой: nano@miem.edu.ru) или переданы в редакцию на любом электронном носителе. Авторы получают из редакции подтверждение о получении их материалов.
- Телефон (факс) редакции: +7 (495) 916-8876. Адрес редакции: Москва 109028, Б. Трехсвятительский пер., 3/12, Московский институт электроники и математики (МИЭМ), комн. 449.

Общие требования к представляемым файлам

- Допускается использование текстовых редакторов WORD и LATEX. К рабочим файлам должна быть приложена их pdf-копия. В названии файлов используется латинский алфавит, пробелы заменяются знаком `_`. Шапка статьи содержит название, инициалы и фамилии авторов, место работы, электронный адрес, краткую аннотацию, ключевые слова. В аннотации не следует использовать формулы и ссылки на текст работы или список литературы; в конце она должна содержать индекс УДК (к английской версии аннотации можно добавить индексы зарубежных рубрикаторов).
- Объем кратких сообщений 4-8 страниц, исследовательских статей, как правило, до 20 страниц, а обзоров – более 20 страниц. Верхняя граница согласуется с редколлегией. При подсчете объема нужно ориентироваться на страницы формата А4, шрифт 12, знаков в строке 80, интервалов между строками 1.
- Авторы не должны злоупотреблять сокращениями, составленными из заглавных начальных букв терминов. Предпочтительней каждый раз использовать полное наименование объекта. Возможно использование только устоявшихся аббревиатур.

Требования к файлам Word

- Рекомендуемый шрифт – Times New Roman.
- Строки в пределах абзаца не должны разделяться символом возврата каретки (Enter).
- Нельзя использовать автоматическое создание сносок, автоматический перенос или автоматический запрет переносов, создание списков, автоматический отступ и т.п.
- Ссылки на список литературы даются цифрами в квадратных скобках: [1], [5,6,7], [1-9].
- Все без исключения формулы и обозначения размерности, даже состоящие из одной латинской буквы, и в тексте и вынесенные в отдельную строку, всегда набираются в формульном редакторе и никогда – в обычном текстовом редакторе.

- При создании таблицы рекомендуется использовать возможности Word или MS Excel. Таблицы, набранные вручную (с помощью большого числа пробелов), не принимаются.

Требования к иллюстрациям

- Иллюстрации представляются в отдельных файлах, черно-белыми. Они должны иметь разрешение не менее 600 dpi.
- Форматы файлов – TIFF, EPS, PSD, JPEG.

Требования к списку литературы

- Ф.И.О. авторов или редакторов выделяются курсивом.
- Для статей приводится название. Названия отделяются от выходных данных знаком //. Расположение выходных данных указано на образце ниже. Номер тома выделяется жирным шрифтом, номер выпуска дается в скобках. Указываются номера первой и последней страниц статьи, либо уникальный номер статьи и ее объем. Для книг желательно указывать их объем. Если известна ссылка на электронный архив или сайт, то ее желательно указать.

Фамилия И.О. Название статьи // Назв. журн., 2000, **1** (1), 1-6.

Family F.M. and Family F. Title of the paper // Name of the Journal, 2006, **73**, 165313, 9 pp.

Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название книги // Наука, С.-П., 1999, 176 стр.

Family F.M. Title of the paper // In book: Family F.M. (et al. eds), Title of the collection, Publisher, Boston, 2005, 9-24.

Family F.M. (ed.), Title of the collection // Publisher, N.Y., 2005, 324 pp.

Фамилия И.О. Название доклада // Доклад на конференции «Название конференции (место и дата проведения)»; ссылка на электронный ресурс.

Наноструктуры. Математическая физика и моделирование

Журнал зарегистрирован

в Министерстве РФ по делам печати,
телерадиовещания и средств массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации

ПИ № ФС77-34934 от 29 декабря 2008 г.

Учредители

Московский государственный институт электроники и математики (МИЭМ),

ФГУ ГНИИ ИТТ «Информика»,

Европейский центр по качеству

Председатель Совета Учредителей

Тихонов А.Н.

Издатель

Европейский центр по качеству

Верстка и корректура

К.В. Логинов

ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛ НМФМ

На второе полугодие 2014 г. подписаться на журнал можно в любом отделении связи по каталогу
Агентства Роспечать «Журналы России»,
рубрика «Физико-математические науки», подписной индекс 70017.

Редакция предлагает подписчикам возможность безвозмездно получить подборку прошлых
выпусков журнала. Пришлите на электронный адрес nano@miem.edu.ru (или на почтовый адрес:
109028, Москва, Б. Трехсвятительский пер., 3, к. 452, редакция журнала НМФМ)
копию подписной квитанции, а также адрес для отсылки выпусков.