

НАНОСТРУКТУРЫ

математическая физика и моделирование

Nanostructures.
Mathematical Physics & Modelling

2014, volume 11(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 наноиндустрии: 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, В.Л. Голо К вопросу о планарности пептидной связи	5
Е.В. Выборный, М.В. Карасев Эффект туннельного захвата	27
А.М. Кулакова, А.Ю. Ермилов, И.В. Поляков, А.В. Немухин Моделирование компонентов ячейки Гретцеля методами квантовой химии . . .	37
А.В. Перескоков Квазиклассическая асимптотика спектра оператора Хартри вблизи верхних границ спектральных кластеров. Асимптотические решения, сосредоточенные вблизи окружности	45
Д.А. Чешков, Д.О. Сеницын, В.А. Чертков Двумерная J-спектроскопия с селективным возбуждением и анализ спектров ЯМР ^1H по полной форме линии коричневого альдегида	67
Н.Н. Яковлев, Е.А. Лукашев, Е.В. Радкевич О реконструкции начальной стадии внутренней турбулентности	73
Информация и правила для авторов	101

Contents

V.N. Blinov, V.L. Golo On the planar structure of the peptide bond	5
E.V. Vybornyi, M.V. Karasev On the tunnel catch effect	27
A.M. Kulakova, A.Yu. Ermilov, I.V. Polyakov, A.V. Nemukhin Quantum chemical modeling of components of the Grätzel cel	37
A.V. Pereskokov Semiclassical asymptotics of the Hartree operator spectrum near the upper boundaries of spectrum clusters. Asymptotic solutions concentrated near circle	45
Cheshkov D.A., Sinitsyn D.O., Chertkov V.A. Cinnamic aldehyde selective 2d NMR J-spectroscopy and ^1H spectrum total lineshape analysis	67
N.N. Yakovlev, E.A. Lukashev, E.V. Radkevich On the reconstruction to the initial stage of inner turbulence	73
The information and rules for authors	101

К ВОПРОСУ О ПЛАНАРНОСТИ ПЕПТИДНОЙ СВЯЗИ

В.Н. Блинов¹, В.Л. Голо²

¹*Московский институт электроники и математики
при НИУ ВШЭ, Москва, Россия*

Механико-математический факультет

²*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

voislav.golo@gmail.com

Поступила 05.08.2014

Краткий обзор последних работ по конформации пептидной связи в белковых молекулах. Приводятся аргументы, что может иметь место нарушение планарности связи, которая обычно предполагается выполненной.

УДК 517.15

1 Предварительные замечания

Как известно, белковую молекулу можно себе наглядно представить как цепь четвёрок атомов $OSNH$, так называемых пептидных групп, к которой посредством промежуточных атомов углерода, C_α , подвешены аминокислотные остатки, см. по-

дробности в [1], Гл. 1, стр. 45. Известная теория Pauling'a и Corey, [2], [3], строения вторичных структур белковых молекул существенно опирается на предположение, что четвёрка атомов самой пептидной группы и два атома соседних C_α углеродов лежат в одной плоскости (планарность пептидной группы). По этому поводу в оригинальной работе [2] говорится следующее:

We assume that, because of the resonance of the double bond between the carbon-oxygen and carbon-nitrogen positions, the configuration of each residue < peptide group > is planar. This structural feature has been verified for each of the amides that we have studied. Moreover, the resonance theory is now so well grounded and its experimental substantiation so extensive that there can be no doubt whatever about its application to the amide group.

Однако в дальнейшем речь пойдёт именно о том, что серьёзное *doubt* касательно этого утверждения всё же имеется. Авторитет нобелевского лауреата Pauling'a был очень велик, и, по-видимому, мало кто сомневался в высказанных им предположениях, и планарность пептидной связи долгое время не обсуждалась.

Впервые сомнения в *обязательной* планарности пептидной группы довольно осторожно выразил Ramachandran, см. работу [5]. Интересно, что до настоящего времени в сообществе молекулярных физиков часто считают, что отклонения от планарности пептидной группы не столь существенны. Однако, результаты полученные за последние десятилетия, и в особенности недавнего времени, указывают на то, что это далеко не так.

В большинстве публикаций планарность пептидной связи утверждается на основании некоторых квантово-механических соображений, которые считаются известными, и из которых следует наличие, как авторы выражаются, сопряжения, или наложения двух электронных структур, см. [1], стр. 45, нейтральной и полярной, см. Рис. 1. Делается утверждение, что $C-N$ связь в пептидной группе на 40% является полярной, не уточняя в каком смысле, и что планарность пептидной связи, причем не только группы $OCNH$, но и всех шести атомов, включая C_α -углероды, т.е. планарность пептидной связи есть следствие наличия двойной связи $C=N$ в полярной структуре.

Таким образом, остаётся понять:

1. что означает 40% “наложение” нейтральной и полярной структур;
2. почему наличие двойной связи $C=N$ в полярной структуре приводит к планарности пептидной связи.

Отправной точкой этих исследований можно считать работу Heitler'a и London'a, [6], о молекуле водорода, потребовавшей применения концепций только что созданный в то время квантовой механики. В частности стало понятно, что необходимо

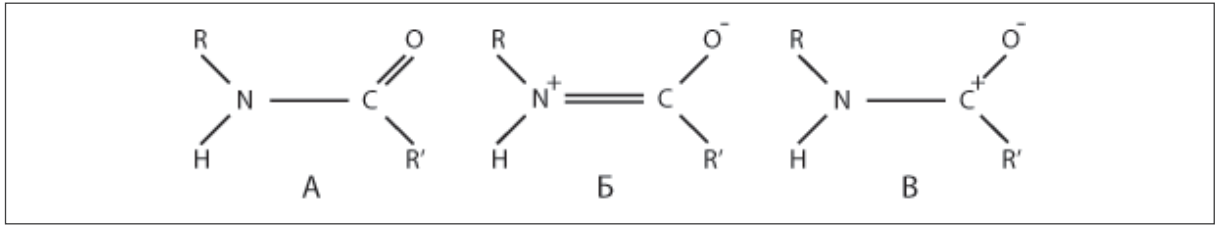


Рис. 1: Возможные состояния пептидных групп. Имеет место суперпозиция квантовых состояний. Обычно рассматривается суперпозиция состояний А и Б. В работе [4] предложено рассматривать суперпозицию трех состояний А, Б, В. На языке квантовой механики это означает, что пробная функция, состояние системы, ищется в виде $\Psi = \lambda_A |A\rangle + \lambda_B |B\rangle + \lambda_C |C\rangle$.

учитывать наличие квантовой динамической переменной спина. Молекула водорода является квантовым аналогом классической задачи движения двух частиц, взаимодействующих согласно кулоновскому потенциалу в поле двух неподвижных притягивающих центров - протонов. Согласно приближению Born'a - Oppenheimer'a можно считать притягивающие центры, протоны, неподвижными и находящимися в точках $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$. Операторы векторов координат электронов обозначим $\mathbf{r}_i$, $i = 1, 2, 3$. Всюду в дальнейшем будем нумеровать частицы латинскими буквами, а координаты соответствующих векторов - греческими; так что будем писать $\mathbf{r}_i^\alpha$ или просто r_i^α .

Волновая функция Ψ системы двух электронов молекулы кососимметрична при перестановке номеров частиц, согласно принципу Pauli; следовательно, предполагая, что спиновая и орбитальная части Σ, Φ волновой функции всей системы расцеплены, получаем, что Σ, Φ должны быть соответственно попарно симметричны - кососимметричны или кососимметричны - симметричны, т.е. имеет место или

$$\Sigma(\chi_1^\alpha, \chi_2^\beta) = -\Sigma(\chi_2^\alpha, \chi_1^\beta); \quad \Phi(r_1^\xi, r_2^\eta) = \Phi(r_2^\xi, r_1^\eta) \quad (1)$$

или

$$\Sigma(\chi_1^\alpha, \chi_2^\beta) = \Sigma(\chi_2^\alpha, \chi_1^\beta); \quad \Phi(r_1^\xi, r_2^\eta) = -\Phi(r_2^\xi, r_1^\eta) \quad (2)$$

Уравнения 1 - 2 описывают пространство состояний системы.

Оператор Гамильтона $\hat{H}$ как обычно есть сумма кинетической T

$$T = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2$$

и потенциальной энергии системы V . Последняя имеет вид

$$V = e^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_2|} \right)$$

Первое слагаемое в правой части - константа, поскольку положение ядер фиксировано; второе соответствует кулоновскому отталкиванию электронов; оставшиеся четыре - кулоновскому притяжению электронов и ядер. В основе дальнейших вычислений лежит предположение, что не возбужденное состояние молекулы водорода можно представить как суперпозицию следующих двух картин, описываемых волновыми функциями ϕ_1 и ϕ_2 :

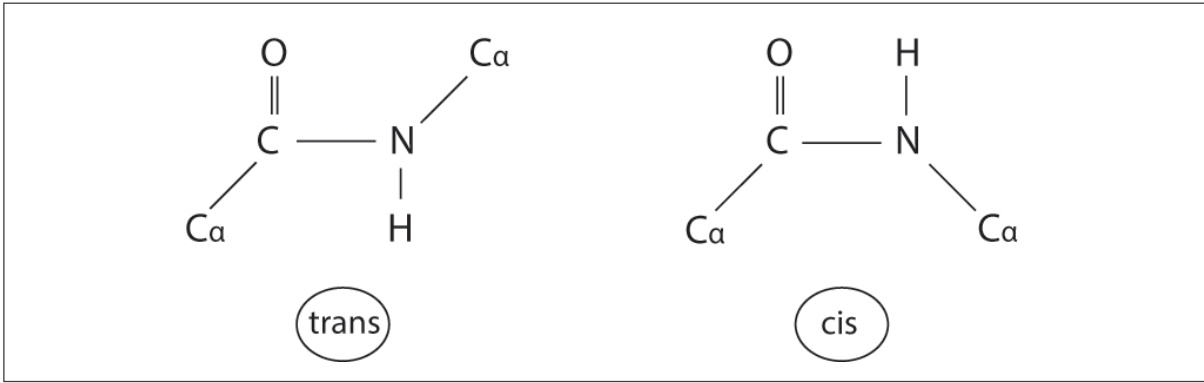


Рис. 2: cis- trans- формы пептидных групп.

- первый электрон относится к первому протону, а второй ко второму, причём оба не зависят друг от друга, так что орбитальная часть волновой функции системы имеет вид

$$\phi_1 = \phi(\mathbf{r}_1) \cdot \phi(\mathbf{r}_2)$$

где $\phi(\mathbf{r})$ - волновая функция основного состояния атома водорода;

- первый электрон относится ко второму протону, а второй ко первому, причём оба не зависят друг от друга, так что орбитальная часть волновой функции системы имеет вид

$$\phi_2 = \phi(\mathbf{r}_2) \cdot \phi(\mathbf{r}_1)$$

где $\phi(\mathbf{r})$ - волновая функция основного состояния атома водорода

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}, \quad \text{где } a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad \text{боровский радиус}$$

Наглядно это можно представить, что электроны не являются жестко приписанными к ядрам, и что как бы имеет место обмен электронов ядрами.

Воспользуемся вариационным принципом и будем искать приближённое решение уравнения Шрёдингера как функцию Θ , задающую минимум выражению

$$\tilde{E} = \frac{\langle \Theta | \hat{H} | \Theta \rangle}{\langle \Theta | \Theta \rangle} \quad (3)$$

представляющему приближённое значение энергии, в виде линейной комбинации функций ϕ_1 , ϕ_2 стр. 3, не накладывая пока условий симметрии,

$$\Theta = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad (4)$$

Здесь c_1, c_2 - варьируемые постоянные, которые находятся из условия минимизации. Заметим, что спиновая часть сокращается в (3). Её роль проявляется только в характере симметрии орбитальной части волновой функции.

Используя выбор нормировки состояния Θ можно рассматривать эту задачу как задачу поиска экстремума функции $\langle \Theta | \hat{H} | \Theta \rangle$ при условии $\langle \Theta | \Theta \rangle = 1$. С этой целью введём функцию Лагранжа

$$\mathcal{L} = \langle \Theta | \hat{H} | \Theta \rangle + \lambda \langle \Theta | \Theta \rangle$$

Условие экстремума задаётся уравнениями

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2$$

Решения будут даваться парой функций

$$\begin{aligned} \psi_{sim} &= \frac{\phi(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_2) + \phi(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_1)}{\sqrt{2(1 + \kappa^2)}} \\ \psi_{anti} &= \frac{\phi(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_2) - \phi(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_1)}{\sqrt{2(1 - \kappa^2)}} \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\kappa = \langle \phi(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_1) | \phi(\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_1) \rangle = \langle \phi(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_2) | \phi(\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_2) \rangle$$

или интеграл перекрытий. Таким образом, κ основной параметр картины; если она равна нулю, то молекулы водорода - нет. Средние значения энергии V будут соответственно

$$V_{sim} = \frac{A + B}{1 + \kappa^2}, \quad V_{anti} = \frac{A - B}{1 - \kappa^2} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} A &= \langle \phi_1 | \otimes \langle \phi_1 | e^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_1|} \right) | \phi_1 \rangle \otimes | \phi_1 \rangle \\ B &= \langle \phi_2 | \otimes \langle \phi_1 | e^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_1|} \right) | \phi_1 \rangle \otimes | \phi_2 \rangle \end{aligned}$$

Рассматривая их как функции расстояния $\varrho = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ между ядрами, $V_{sim}(\varrho)$ и $V_{anti}(\varrho)$. Имеет место

$$V_{anti}(\varrho) > V_{sim}(\varrho)$$

и $V_{anti}(\varrho)$ монотонно убывает. Таким образом устойчивое состояние молекулы описывается энергией $V_{sim}(\varrho)$, соответствующей волновой функции симметричной по орбитальным переменным. Из неё следуют характерные параметры молекулы водорода достаточно хорошо согласующиеся с экспериментом, см. [7], [8]. Условия симметрии 1, 2 позволяют немедленно заключить, что спиновая часть функции должна быть кососимметричной, т.е. имеет место

$$\Sigma(\chi_1^\alpha, \chi_2^\beta) = \chi_1^\alpha \chi_2^\beta - \chi_2^\alpha \chi_1^\beta$$

что соответствует спину 0, или синглетному состоянию. Принято образно выражаться, что спины обоих электронов анти-параллельны. Таким образом метод Heiler'a - London'a позволяет описать валентную связь обеспечивающую молекулу водорода.

Работа Heitler'a и London'a, [6], свела исследование структуры молекулы с точки зрения теоретического анализа к двум этапам: **(1)** нахождение пробной волновой функции Ψ , достаточно ясно описывающую физическую структуру системы и содержащую некоторое число произвольных констант $\mathcal{C}$, и **(2)** решение вариационной задачи в отношении констант c_1, c_2 - нахождение минимума основного состояния, соответствующего пробной функции Ψ . При исследовании конкретных задач успех

предприятия зависит от удачного выбора пробной функции. Обратим ещё раз внимание на то первостепенное обстоятельство, что до того как начинается вся арифметика, формулируется физическая картина: притягивающие центры могут обмениваться электронами; пробная волновая функция есть суперпозиция двух базисных состояний. Важно, что с самого начала рассматривается коллективизированное состояние электронов. Осуществить указанную программу для молекул посложнее молекулы водорода - трудное предприятие. В свое время оно было едва ли выполнимо из-за недостаточности вычислительной техники. Во многом по этой причине был предложен так называемый метод молекулярных орбит, (МО), см. [9]. В основе его лежит предположение, что пробную волновую функцию можно строить рассматривая движение отдельного электрона как бы независимым. при этом предполагается, что его движение рассматривается в поле, созданным всеми остальными электронами, “само-согласованном поле”. Осуществить такую программу на самом деле далеко не всегда возможно. Даже в случае одного достаточно сложного атома она сталкивается со значительными трудностями.

Чтобы проследить технику и идеи метода МО рассмотрим простой пример двух-атомной молекулы. Под молекулярной орбитой будем понимать, следуя [2], волновую функцию координат одного электрона, $\psi(\mathbf{r})$, которая *подбирается по обстановке*. Волновая функция всей системы n электронов молекул ищется в виде произведения одноэлектронных функций

$$\Psi = \psi(\mathbf{r}_1) \cdot \psi(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi(\mathbf{r}_n)$$

Часто молекулярную орбиту одного электрона удобно представлять как линейную комбинацию атомных орбит, т.е. волновых функций электронов в поле одного атома. Обозначим волновые функции условно говоря первого электрона в поле ядер A и B через $\psi_A(\mathbf{r}_1)$ и $\psi_B(\mathbf{r}_1)$; для второго электрона соответственно $\psi_A(\mathbf{r}_2)$ и $\psi_B(\mathbf{r}_2)$. *Молекулярные орбиты первого и второго электронов выберем в виде линейных комбинаций атомных орбит*

$$\begin{aligned}\phi_1(\mathbf{r}_1) &= a \cdot \psi_A(\mathbf{r}_1) + b \cdot \psi_B(\mathbf{r}_1) \\ \phi_2(\mathbf{r}_2) &= a \cdot \psi_A(\mathbf{r}_2) + b \cdot \psi_B(\mathbf{r}_2)\end{aligned}$$

Пробную волновую функцию системы ищем в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_2(\mathbf{r}_2)$$

Из нормировки волновых функций ϕ_A , ϕ_B , Ψ вытекает, что имеет место

$$a^2 + b^2 + 2abT; \quad T = \langle \psi_A | \psi_B \rangle \quad (7)$$

Всюду предполагается, что волновые функции действительны. Интеграл T описывает перекрытие волновых функций, связанных с ядрами A и B . Если перекрытие мало, то T можно пренебречь. В этом отношении ситуация здесь такая же, как в методе Heitler'a и London'a.

Удобно воспользоваться обозначениями Dirac'a: состояние электрона в поле ядра A обозначим через $|A\rangle$, соответственно для ядра B через $|B\rangle$, с условием нормировки $\langle A|A\rangle = \langle B|B\rangle = 1$ и $\langle A|B\rangle = T$. Орбита, соответственно первого и

второго электронов

$$\begin{aligned}|1\rangle &= a \cdot |A, 1\rangle + b \cdot |B, 1\rangle \\ |2\rangle &= a \cdot |A, 2\rangle + b \cdot |B, 2\rangle\end{aligned}$$

Пробное состояние будет иметь вид

$$|\Psi\rangle = |1\rangle \otimes |2\rangle$$

с условием нормировки

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = (\langle 1 | \otimes \langle 2 |) (|1\rangle \otimes |2\rangle) = \langle 1 | 1 \rangle \langle 2 | 2 \rangle = 1$$

откуда следует условие (7).

Сравним подход Heitler'a - London'a с методом **МО** на примере молекулы водорода, для чего рассмотрим их пробные волновые функции (состояния). И там, и там в основу кладётся решение задачи Кеплера – движение заряда в поле притягивающего кулоновского центра, – для А и В, которые находятся в точках $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$, соответственно. Рассматриваются основные состояния $|A, i\rangle$, $|B, i\rangle$ $i = 1, 2$, где i – номер соответствующего электрона. В случае Heitler'a - London'a пробное состояние имеет вид

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A, 1\rangle \otimes |B, 2\rangle + |A, 2\rangle \otimes |B, 1\rangle)$$

что соответствует учёту только энергии обменного взаимодействия. В случае **МО**, если расписать подробно пробное состояние Ψ , получим

$$\begin{aligned}|\Psi\rangle &= a^2 |A, 1\rangle \otimes |A, 2\rangle + b^2 |B, 1\rangle \otimes |B, 2\rangle \\ &+ ab (|A, 1\rangle \otimes |B, 2\rangle + |A, 2\rangle \otimes |B, 1\rangle)\end{aligned}$$

Слагаемое во второй строке по-прежнему описывает обменную энергию, но слагаемые в первой строке имеют совсем другой смысл. Для того, чтобы это понять, обратим внимание на наличие в энергии вклада энергии электростатического взаимодействия пары электронов

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

Какую она играет роль, оценить трудно, и это составляет предмет одной из претензий к **МО**. Метод **МО** описывает ионизацию молекулы, в то время как метод Heitler'a - London'a эффекты ионизации игнорирует.

Таким образом, и метод молекулярных орбиталей, и метод Heitler'a - London'a, или как его ещё называют метод валентности, являются приближёнными вариационными методами. При их практическом применении встаёт вопрос о величине погрешности, ответ на который не всегда просто дать. По этой причине полученные с помощью них результаты не стоит считать истиной в последней инстанции.

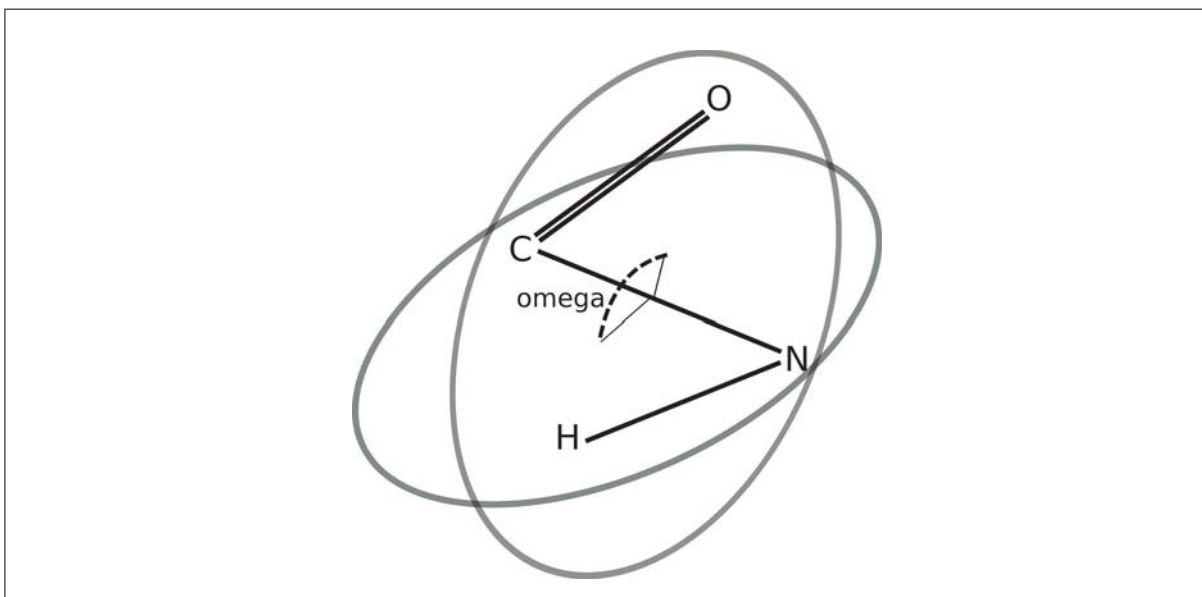


Рис. 3: Угол непланарности, торсионный угловой параметр, ω , - двугранный угол, образованный плоскостями CNO и CNH .

2 Надёжность утверждения о планарности пептидной группы

Согласно распространённым представлениям ¹ четыре атома, входящие в пептидную группу, O, C, N и H , и примыкающие к ним два атома углерода C_α , лежат в одной плоскости. Первоначальные доводы Pauling'a, [2], основывались на том, что имеет место “резонанс” двух возможных форм пептидной группы, см. стр. 2, стр. 2 :

$|\Psi_1\rangle$, с наличием двойной связи между углеродом и кислородом;

$|\Psi_2\rangle$, с двойной связью между углеродом и азотом.

Термин “резонанс” мотивировался Pauling'ом по аналогии с одной из работ Гейзенберга. Его вряд ли можно считать удачным; в действительности ни о каком резонансе речь не идёт. На самом деле рассматривается суперпозиция состояний

$$|\Phi\rangle = |\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle,$$

которой соответствует меньшая энергия, чем соответствующие значения для $|\Psi_1\rangle$ и $|\Psi_2\rangle$ (что, конечно надо бы проверить, но по-настоящему не проверяют).

Обычно в литературе утверждается, что планарность пептидной связи есть следствие квантовой механики, т.е. что в конформации $|\Psi_1\rangle$ имеет место двойная связь $C=O$, а для $|\Psi_2\rangle$ двойная связь $C=N$. Таким образом из атома углерода выходят две оси, вращение вокруг которых запрещено (*в действительности всего лишь затруднено*), никаких оценок при этом не приводится. Тот факт, что в плоскость, натянутую на них, попадают два C_α -углерода и один водород из обычной стереометрии никак не следует, во всяком случае без дополнительных предположений. В качестве дополнительного довода ещё иногда приводятся аналогии с похожими молекулами, но такого рода аргументация не вполне убедительна.

¹“By now it is generally accepted”

Таким образом, можно считать, что планарность пептидной группы - явление часто встречающееся, но не обязательное, и было бы интересно выяснить, при каких обстоятельствах оно действительно имеет место и чему способствует. Ответа на эти вопросы пока нет.

По-видимому, первым, кто обратил внимание на неблагоприятное положение дел с пептидной связью, был G.N.Ramachandran, в основополагающих работах [12], [13], [14]. Он показал, что имеются циклические (замкнутые) белковые молекулы, структура которых не может быть реализована, если пептидные связи всегда планарны. Другими словами, необходимо допустить существование непланарных пептидных связей. Для описания последних вводился *торсионный угловой параметр* ω . Оценки показывают, что минимумы свободной энергии соответствуют значению $\omega \approx 10^\circ$. Следует отметить, что в случае незамкнутых (открытых молекул белков значения ω малы, менее 5° , в то время как у циклических молекул они достигают 15° , что по-видимому продиктовано тем, что полипептидная цепь замкнута в кольцо. В основе этих представлений лежит замечание, что отклонение от планарности примерно на 20° приводит к проигрышу по энергии порядка $2 - 3 \text{ kcal/mol}$, в то время как выигрыш за счет образования ковалентной связи при замыкании кольца значительно больше.

Таким образом можно заключить, что *непланарность пептидных связей продиктована топологией молекулярной цепи*. Можно предположить, что дальнейшее усложнение топологической структуры цепи может привести к ещё большим отклонениям от планарности, т.е. значениям ω . Возникающие здесь комбинаторно-геометрические задачи мало изучены. Для исследования этих явлений следует, по-видимому, привлечь соображения *дискретной дифференциальной геометрии* работ [15], [16], в которых был разработан очень эффективный алгоритм исследования рентгеновских и ЯМР баз данных.

В настоящее время уже не вызывает сомнения, что имеются конформации, в которых *пептидные связи некомпланарны*, и для которых значения энергии ниже, чем в случае планарных связей. Остановимся на следующих четырёх работах последних лет, которые следует отметить при рассмотрении подобных вопросов.

А.К. Dasgupta et al, [17], начинают с воспоминания о том, что согласно теории Pauling'a - Corey пептидная группа должна находиться в *trans*-форме, и угол кручения ω должен равняться 180° . Однако в ряде случаев угол ω отличается от этого значения более чем на 10° . Общая тенденция, что ω меньше чем 180° . Кроме того, часто встречаются *cis*-группы, в связи с чем можно говорить о наличии *cis - trans* изомерии. Авторы отмечают, что на момент написания работы никаких объяснений по этому поводу не приводилось. С целью выяснения этих обстоятельств авторы анализировали базы данных кристаллических структур, полученных рентгеновским рассеянием (236 структур при разрешении $1.2 \text{ \AA}$; 82 структуры при разрешении $1 \text{ \AA}$), а затем сравнивали их с данными нейтронного рассеяния. Полученным в результате такого анализа результатам придавалась убедительная, по мнению авторов, форма с помощью статистических формулировок. Утверждается, что результаты не зависят от аминокислотного состава белковой молекулы, её размеров и *конформации*, вто-

ричной структуры. Это утверждение звучит странно с учётом данных других работ, в которых утверждается обратное. Впрочем весомых доводов там тоже нет. В то же время авторы утверждают, спустя одну страницу, что значения $\omega < 179^\circ$ чаще встречаются для β структур, и даже приводят некоторое, довольно невразумительное, объяснение этого явления. Упоминается, что непланарность пептидных групп белковых молекул напоминает, по мнению авторов, непланарность amino-групп в молекулах ДНК. Тут стоит вспомнить, что в течении многих лет считалось, что пары оснований в двойной спирали молекулы ДНК планарны, т.е. лежат в одной плоскости. Но в 70-х годах уже было понято, что планарности тут нет, и был введён так называемый угол пропеллера, который описывает непланарность. Последний бывает распределён по последовательности пар оснований хаотическим образом, что существенно может влиять на упругую динамику молекул ДНК. Естественно задать вопрос, не имеет ли место аналогичное явление для белков (поскольку ω у белков напоминает угол пропеллера)? Если да, то пострадает целый ряд теорий, основанный на концепции однородности макромолекулы. В аннотации сказано, что непланарность пептидных связей может приводить к существенным медико-биологическим последствиям, но к каким именно на данный момент непонятно. Между тем, сами авторы утверждают о наличии связи непланарности с возможностью образования β -структур, что может иметь самые радикальные последствия для биологии.

В работе J.I. Mujika et al, [18] всё крутится вокруг попытки оправдать полинговскую резонансную модель, или хотя бы уточнить её. До некоторой степени авторам удаётся это сделать. Отмечается, что ранние теории (по-видимому, имеется в виду Pauling и Corey) декларировали, *несколько интуитивно (!)*, что имеет место резонанс между структурами, соответствующими (I) однократной связи, the nitrogen lone pair (nN), и (II) двойной связи с помощью π -орбитали (πCO), которая связана с sp^2 -гибридизацией атома азота. Таким образом, в терминах стандартной теории имеет место резонанс структур I и II, в результате которого $C - N$ связь становится частично двойной, и, как утверждается, отсюда следует её планарность и стабильность. Едва ли такие доводы можно признать вполне убедительными. Тут авторы замечают, что в действительности имеет место делокализация и электронная структура система есть гибрид этих двух резонансных структур.

Авторы отмечают, что имели место попытки подправить положение дел, используя теорию ЛКАО, но они идейно противоречат подходу авторов, основанному на “теории” делокализации электронов. Авторы приходят к выводу, что имеет место

a contradictory picture with respect to the resonance model and experimental estimates of electron density.

Положение дел ещё более усугубляется, если принять во внимание данные ЯМР по химическим сдвигам. Авторы предлагают воспользоваться формализмом двухчастичной матрицы плотности, полагая, что таким образом они получают описание известной теории Lewis’a в физических терминах ². так или иначе, приходится прибегать к численным характеристикам, и с этой целью используется угол двугранного угла, описывающий отклонение от планарности, в терминологии авторов, τ . Элек-

²в оригинале трудно переводимая игра weasle words: *the Lewis model of electronic structure finds physical expression.*

тронная структура описывается одноэлектронными и двухэлектронными матрицами плотности, ρ и Γ . Отмечается наличие рассогласования с другими теориями, но утверждается, что в основном всё “ОК”, *happy end*. Впечатление от всего этого таково, что явление отсутствия планарности действительно имеет место, но все потуги просчитать его в рамках существующих методик далеки от завершенности.

В работе R. Improta et al, [19], проводится сравнение результатов квантово-механических расчетов и статистического исследования баз данных структур протеинов. При проведении расчетов рассматривались системы в водной и газовой среде. Было установлено, что *небольшие отклонения от планарности есть, скорее, правило, чем исключение*. Эти выводы согласуются с данными, полученными из статистического анализа баз данных. Показано, что дальние межмолекулярные взаимодействия, хотя и оказывают воздействие на планарность, но статистически усредняются. Таким образом, структура пептидных связей *определяется локальными факторами*, которые являются определяющими. Говорится, что условие планарности играет первостепенное значение для понимания структуры молекулы протеина. Оно описывается, как обычно, углом поворота ω вокруг оси $C - N$. Условие планарности приписывается наличию двойной связи $C = N$, при этом $\omega = 0^\circ$ для *cis* конфигурации и $\omega = 180^\circ$ для *trans*. Справедливо отмечается, что

This simple but powerful picture is the one commonly reported in all biochemistry textbooks, and it is part of the scientific background of most of the researchers in this field.

Но сразу же замечают, что эта *powerful picture* далеко не всегда верна. Наблюдаются *distortions*, и их причина и природа до сих пор не выяснена. Выводы содержатся в утверждении авторов:

According to our analysis it is therefore incorrect to a priori assume that the maximum strength of the ?amide resonance interaction? is found for perfectly planar peptide geometries.

В работе D.S. Berkholza et al, [20], проводился *компьютерный анализ рентгеновских баз данных* на предмет выявления непланарных пептидных связей. Показано, что в пептидных группах могут быть отклонения от планарности более чем на 25° , и что истинное значение непланарности недооценивается. Подчёркивается хаотическая природа явления непланарности пептидных групп в молекуле. Вместе с тем, не делается каких-либо окончательных выводов по поводу природы непланарности.

3 Пептидная связь как двухуровневая система

Steven W. Ricka и R. E. Cachau предложили воспользоваться представлением пептидной группы как суперпозиции двух систем, см. стр. 2, или, как принято выражаться, резонансом указанных двух структур, *A* и *B*. На самом деле, если пользоваться понятиями квантовой механики, речь идёт о суперпозиции двух квантовых состояний.

Тем не менее, авторы не даже упоминают про волновую функцию, а лишь пишут, где им потребуется, линейные комбинации с коэффициентами C_{iA} , C_{iB} , где $i = 1, 2$ - номера пептидных групп, A , B - указывают на состояния пептидной группы. Накладывается условие

$$C_{iA}^2 + C_{iB}^2 = 1$$

и, где для этого имеется необходимость, берутся соответствующие средние. Например, для силовых констант полагается

$$V = C_{iA}^2 V_A + C_{iB}^2 V_B$$

где V_A, V_B - их значения в состояниях A и B . Энергия всей системы - белковой молекулы, - выписывается согласно принятым в соответствующих кругах правилам.

Работа интересна также тем, что предлагается учесть роль дипольных взаимодействий как фактор, влияющий на конформацию пептидных групп и образование вторичных структур, α -спиралей и β -листов. Действительно, стоит иметь в виду, что пептидные группы могут иметь дипольные моменты величины до $4D$. Отмечается также, что нестационарность конформации пептидов может оказать влияние на эффект folding'a протеинов. Делаются многочисленные упоминания, как правило, в положительном смысле, о согласовании с экспериментом, но из текста работы трудно сделать какие-либо выводы об их правомерности. Исходя из этого можно заключить, что работа содержит новые интересные идеи, но не понятно, до какой стадии развития они доведены.

4 Дипольные моменты и структура белков

Вопросы, относящиеся к электронам в макромолекулах, всегда самые трудные. Пептидные связи несут на себе заряды, соответствующие дипольному моменту $3.5 D$. В указанной выше работе [21] была сделана интересная попытка провести исследование в этом направлении. Следует отметить, что переход от зарядов к диполям является загрублением, поскольку при этом игнорируются мультипольные члены выше второго порядка. С другой стороны, аккуратный учёт распределения заряда в пептидной связи (в частности, электронной плотности с учётом квантовых эффектов) крайне сложен. В этом отношении, дипольное приближение является хорошим компромиссом между точностью и практичностью, и может служить для объяснения качественных эффектов, возникающих в полипептидной цепи.

Устойчивость базовых элементов вторичной структуры белков во многом объясняется наличием в них сети водородных связей, рис. 4 и 5.

С другой стороны, если рассмотреть, например, процесс сворачивания (folding) полипептидной цепи, то можно говорить о важной роли электростатических сил, поскольку они являются дальнедействующими и определяют динамику белка в отсутствии водородных связей. Водородные связи являются короткодействующими и имеют определенное направление, поэтому для их появления в структуре (например, альфа-спирали или бета-листе), конфигурация полипептидной цепи должна сперва

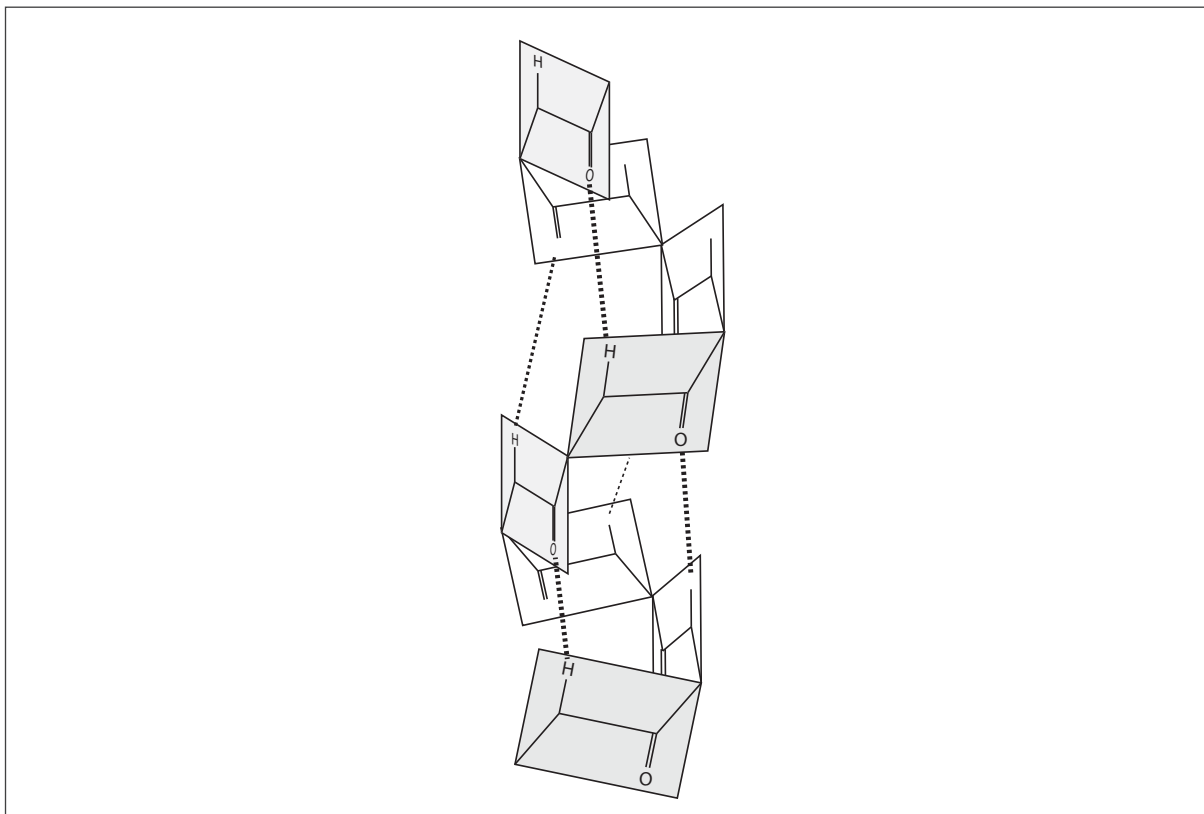


Рис. 4: Расположение пептидных групп в одном элементе вторичной структуры белков – α –спирали. Пунктиром показаны водородные связи.

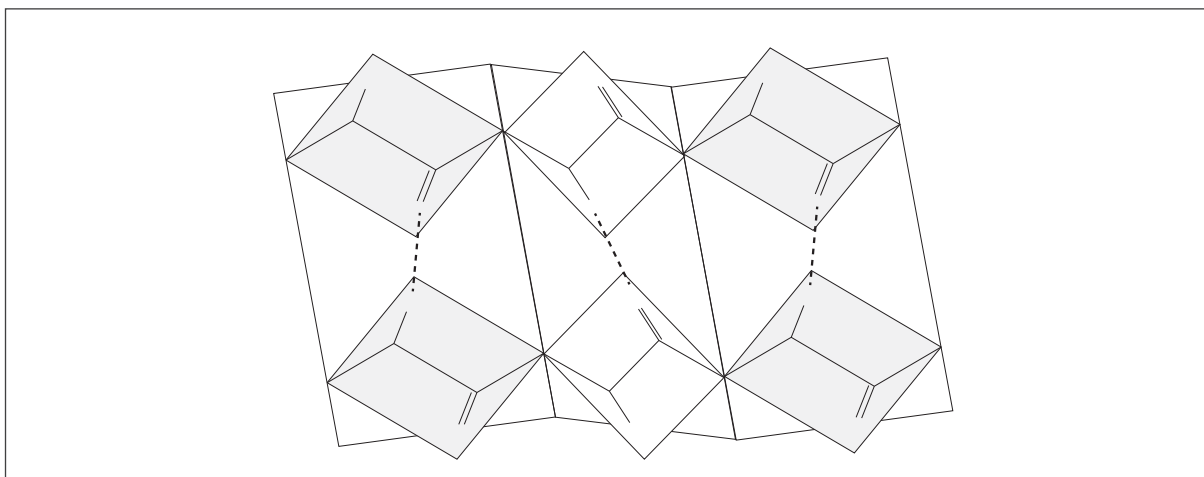


Рис. 5: Расположение пептидных групп в одном элементе вторичной структуры белков – β –листе (симметричном). Пунктиром показаны водородные связи.

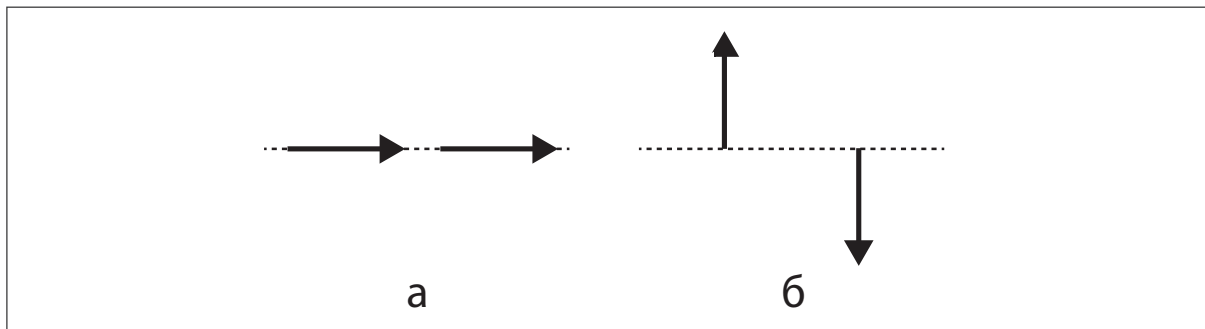


Рис. 6: Конфигурации диполей, при которых достигается минимум энергии: (а) при фиксированном расстоянии; (б) при условии $\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{r} = 0$, $i = 1, 2$.

приблизиться к этой структуре. Мы предполагаем, что такое приближение происходит за счёт электростатических сил, а именно, диполь-дипольных взаимодействий пептидных связей.

Для того, чтобы обосновать нашу точку зрения, укажем ряд особенностей дипольных взаимодействий. Если рассмотреть два точечных диполя $\mathbf{d}_1$ и $\mathbf{d}_2$ на расстоянии $\mathbf{r}$, то энергия их взаимодействия имеет вид

$$U_{dd} = \frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2}{|\mathbf{r}|^3} - 3 \frac{[\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{r}][\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{r}]}{|\mathbf{r}|^5}.$$

Минимуму энергии при заданном $R = |\mathbf{r}|$ соответствует конфигурация дипольных моментов, при которой они сонаправлены и лежат на прямой, соединяющей точки их приложения, рис. 6а. При увеличении числа диполей минимальному значению энергии будут соответствовать линейные структуры (цепочки) из диполей, если запретить точкам приложения диполей приближаться на расстояния, меньшие некоторого R_{min} .

Таким образом, когда два свободно вращающихся дипольных момента сближаются, они стремятся согласовать свои направления “друг за другом”, образуя цепочечную конфигурацию. Более подробно такие системы изучаются, например, в [22].

Другим интересным для нас случаем является такое расположение дипольных моментов, при котором выполняется условие $\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{r} = 0$, $i = 1, 2$, то есть, когда диполи жёстко прикреплены к некоторому линейному каркасу, их направление ему перпендикулярно, и разрешено только вращение вокруг каркаса. Такая ситуация (с некоторой погрешностью) реализуется в случае линейной полипептидной цепи. В этом случае минимальному значению энергии соответствует антипараллельная структура, рис. 6б.

Как будет показано ниже, расположение дипольных моментов пептидных связей во вторичных структурах белков согласуются с приведёнными конфигурациями, при которых достигается минимум энергии диполь-дипольных взаимодействий, рис. 8 и 9.

В последнее время появились идеи, основанные на недавних экспериментальных исследованиях, согласно которым в структуре белковых молекул имеют место мотивы сегнетоэлектриков. Тут стоит обратить внимание прежде всего на работу [23], в которой моделируется воздействие внешнего электрического поля на вторичные

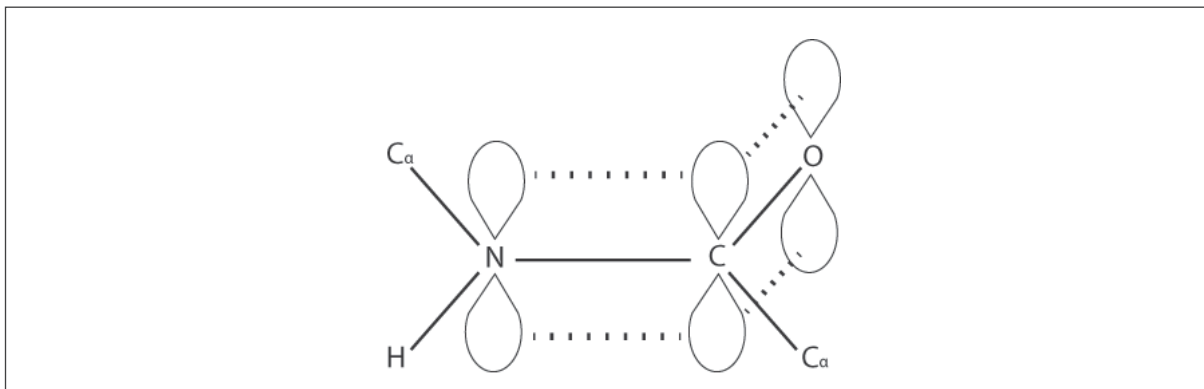


Рис. 7: Распределение зарядов в пептидной группе согласно работе [4]. Все шесть атомов в одной плоскости, π -орбитали к ней перпендикулярны. Пунктиром показаны электронные облака, образованные пересечением орбиталей углерода и азота. Суперпозиция состояний соответствует формам Рис.1.

структуры белковых молекул. Основным соображением является учет воздействия внешнего поля на диполи пептидных связей. Ожидаемый эффект проистекает из-за упорядочивания диполей вдоль поля и их взаимодействием между собой. По сути, происходит вычисление статистической суммы с помощью одного из вариантов метода Монте-Карло.

Существенным вкладом является вид энергии-гамильтониана, предложенный в работе [24] для описания подобных систем. Он основан на крупнозернистом подходе к строению молекулы: остатки аминокислот рассматриваются как твердые непересекающиеся сферы, прикрепленные к пептидным группам, которые рассматриваются с точностью до их атомной структуры. Сами пептидные группы предполагаются плоскими, т.е. характерный угол $\omega = 0$, в *trans*-форме, их положение в пространстве описывается углами Ramachandra, а взаимодействие учитывается с помощью разновидности потенциала Леннарда-Джонса. Наиболее существенную роль для конформации молекулы играют водородные связи и дипольные моменты пептидных групп. В рамках указанной модели переходы между вторичными структурами белковой молекулы выглядят как фазовые переходы сегнетоэлектрика.

В этом отношении работа очень интересна, т.к. содержит новые идеи и представления. Вместе с тем следует отметить, что игнорируются :

1. возможность непланарности пептидных связей
2. возможность более сложной динамики остова пептидных связей
3. влияние внешней среды (трактруется слишком упрощенно)

В работе приводится интересная аналогия полученных результатов с явлениями, которые имеют место для магнетиков. Парамагнитному состоянию соответствует неупорядоченная конформация протеина, для которой диполи ориентированы случайным образом при условии отсутствия внешнего поля. Ферромагнитному соответствует α -спираль. Антиферромагнитному состоянию соответствует β -слой, в котором близкие диполи ориентированы антипараллельно.

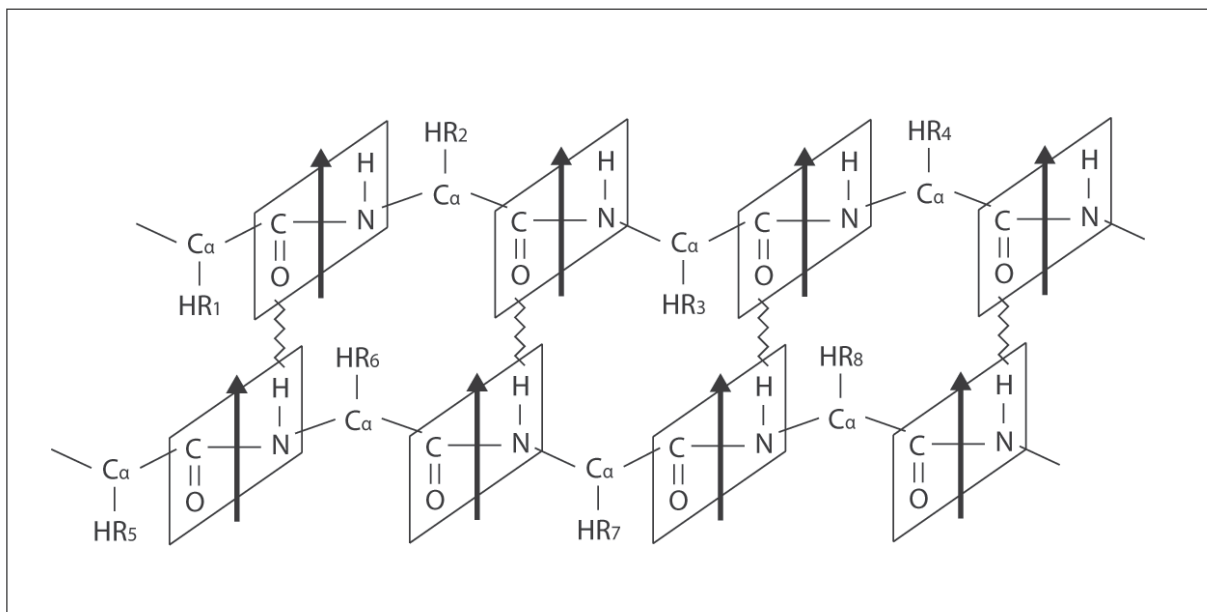


Рис. 8: Конфигурация дипольных моментов пептидных групп в структуре α -спирали полипептидной цепи. Жирные стрелы дипольные моменты пептидных групп, **D**.

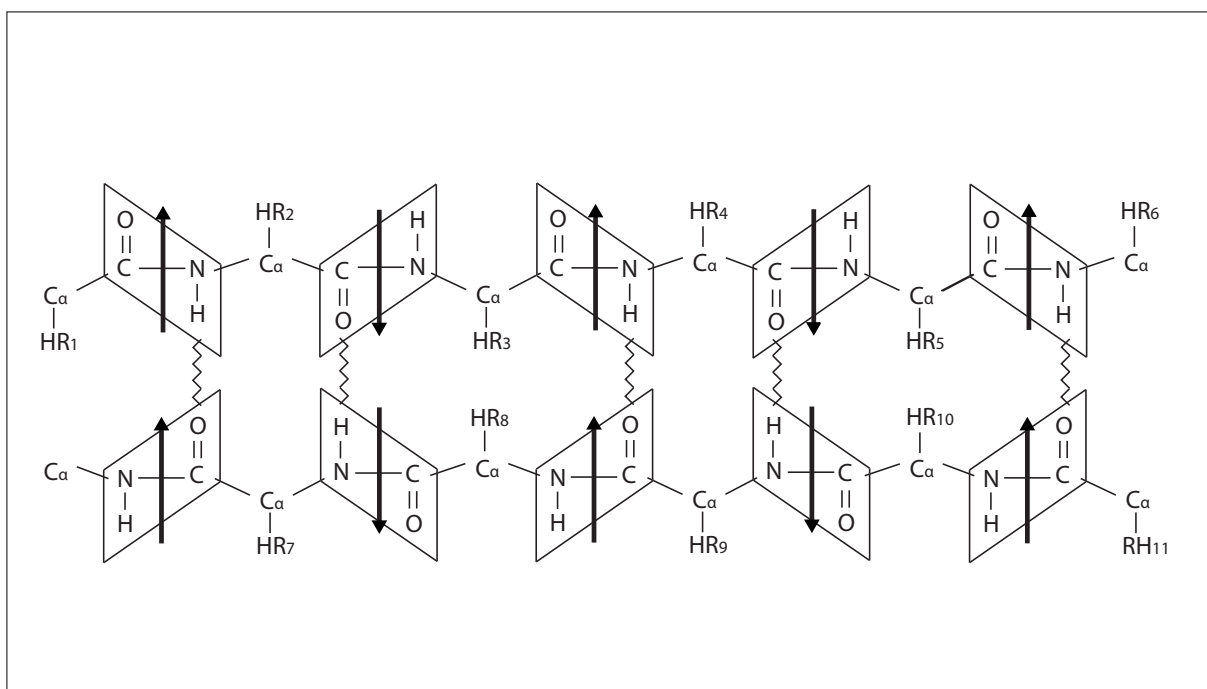


Рис. 9: Конфигурация дипольных моментов пептидных групп в структуре β -листа полипептидной цепи. Жирные стрелы дипольные моменты пептидных групп, **D**.

Здесь следует ещё раз отметить, что структура пептидных групп ещё очень далека от ясного понимания. В этом отношении очень интересна работа [4], в которой приводятся весомые аргументы, что обычные доводы в пользу планарности пептидной группы далеко не убедительны. Автор указывает, что, с одной стороны, пептидную группу принято представлять как “смесь двух резонансных форм”, в одной из которых атом азота имеет положительный заряд, из чего заключают, что полный заряд атома азота положителен, а, с другой стороны, в расчетах по молекулярному моделированию используют отрицательный заряд азота. В качестве оправдания приводят то соображение, что заряды самих резонансных форм следует считать формальными.

Имеются существенные трудности в анализе этих вопросов, которые представляют вызов для теоретиков. Как указывается в [4], имеют место рассогласования:

“Different authors use different methods, some based on quantum mechanics and some on semi-empirical calculations; they can give rise to substantially different sets of figures”.

Автор также отмечает, что, с одной стороны, согласно базе данных Brookhaven Protein Data Bank в пептидных группах преобладает планарность, но причины для того могут быть “неадекватные”:

This could be due to a lack of resolution combined with the restraint toward planarity in the refinement programs used by protein crystallographers. The restraint does not enforce total planarity, but it does impose a bias favoring it.

а, с другой стороны, согласно Cambridge Crystallographic Database малые молекулы полипептидов

which are at higher resolution and not subject to the same restraints in the refinement process as the protein structures, exhibit significantly nonplanar peptide bonds.

Во всяком случае, доводы, основанные исключительно на соображениях “резонанса”, не достаточны.

5 Гидратация

Вполне вероятно, что благодаря дипольным моментам пептидных групп явление некомпланарности пептидной связи оказывается в том же круге проблем, что и явление гидратации. Последний представляет благодатное поле для деятельности теоретиков ввиду наличия большого числа проблем, разрешение которых проверить трудно, если вообще возможно.

В связи с этим особый интерес представляют работы, в которых исследование проводится на основе физических величин, допускающих непосредственное измерение.

Так в работе [25] проводится численное моделирование процесса гидратации белковой молекулы и эффективной диэлектрической проницаемости, которая описывает средний дипольный момент, индуцированный внешним полем в молекуле протеина. Получается, что эта величина может существенно меняться (на порядки величин) для различных молекул. Высказывается предположение, что это явление вызвано эффектами экранировки дипольных моментов протеина гидратной оболочкой (*hydration shell*). По-видимому, имеет место частотная зависимость. К сожалению, эксперимента, который бы напрямую подтверждал выводы автора, не имеется.

Более интересна предшествующая работа [26]; в ней показано, что гидратная оболочка белковой молекулы поляризуется до состояния сегнетоэлектрика, характеризующегося большими значениями среднего дипольного момента и его среднего квадратичного отклонения, т.е. ширина линии электростатических флуктуаций неожиданно возрастает. Предлагается гипотеза о наличии некоторой электростатической согласованности рассматриваемой макромолекулы и её гидратной оболочки вплоть до $15 - 20 \text{ \AA}$ вглубь объемлющей жидкости, из-за чего эффективный дипольный момент значительно превосходит дипольный момент самой молекулы. Таким образом, выводы совпадают с полученными в работе [25]. Возникает вопрос, что авторы имеют в виду, когда они пишут “*elastic*” water shell. Кроме того, они утверждают, что каким-то образом учли наличие водородных связей и даже их динамику в окружающем слое воды толщиной $15 - 20 \text{ \AA}$. В этом отношении следует отметить, что аккуратный учёт подобных явлений требует значительных усилий. Например, согласно последним экспериментальным данным, на указанных масштабах проявляется зернистая структура воды, в связи с чем необходимо, вообще говоря, учитывать, что в воде имеются образования, напоминающие “льдинки”. В отношении последних, в свою очередь, имеется ряд вопросов:

1. Как они влияют на гидратацию?
2. Что может дать малоугловое рентгеновское рассеяние для этой проблемы?
3. Если льдинки имеются в объёме, то можно ли их увидеть вблизи молекул ?
4. Какая фаза имеет место для адсорбированной воды?

6 Заключение и замечания

Поразительно, что эффект больших дипольных моментов у пептидных групп стал рассматриваться сравнительно недавно и как-то робко. В то время как можно предположить, что именно он является причиной возникновения вторичных структур белков, α -спиралей и β -листов. Чтобы убедиться в этом достаточно на обычных картинках, выдаваемых за “доказательства” их наличия, подрисовать дипольные моменты пептидных групп и вспомнить, что они много больше дипольных моментов водородных связей, с которыми принято связывать существование вторичных структур. Дипольные силы являются дальнедействующими, а потому могут объяснить,

например, образование вторичных структур при фолдинге. Кроме того, становится понятнее, откуда берётся эффект $\alpha \longleftrightarrow \beta$ переходов, который видят при численном моделировании пептидов.

Описание непланарности пептидной связи ещё ждёт своего адекватного теоретического описания. Здесь надо последовательно работать с аппаратом квантовой механики. Несомненно, что оно окажется связанным с трёхмерными конформационными эффектами структур спиралей и листов.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

Список литературы

- [1] *Бреслер С.Е.* Молекулярная биология // Наука, Москва (1973).
- [2] *Pauling L.* The nature of the chemical bond. // Cornell University Press, London: Oxford University Press (1960).
- [3] *Pauling L., Corey R.B., and Branson H.R.* The structure of proteins: two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain. // Proc.Nat.Sci. Acad. USA **37**, 205 (1951).
- [4] *Milner-Wite E. James* The partial charge of the nitrogen atom in peptide bonds //, Protein Science, **6**, 2477-2482, (1997).
- [5] *Ramachandran G.N.* Need for Nonplanar Peptide Units in Polypeptide Chains. // Biopolymers **6**, 1494 (1968).
- [6] *Heitler H. and London F.* Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik // Z. Phys., **44**, 455 (1927).
- [7] *Ферми Э.* Молекулы и кристаллы // Иностранная литература, Москва (1947).
- [8] *Коулсон Ч.* Валентность // Мир, Москва (1965).
- [9] *Пенни В., Ван-Флек И., Шерман А.* Квантовая теория валентности // ГОНТИ, Москва (1938).
- [10] *Gavroglu K. Fritz* London: A scientific biography // Cambridge Univ. Press (1995).
- [11] *Дьюар М.* Теория молекулярных орбиталей в органической химии // Мир, Москва (1972).
- [12] *Ramachandran G.N., Ramakrishnan C., and Sasisekharan V.* Stereochemistry of Polypeptide Chain Configurations // J. Mol. Biol. **7**, 95 (1963).
- [13] *Ramachandran G.N., Lakshminarayanan A.V., and Kolaskar A.S.* Theory of non-planar peptide unit // Biochimica et Biophysica Acta, **303**, 8 (1973).
- [14] *Subramanian Easwara G.N.* Ramachandran (obituary) // Nature Structural Biology **8**, 489 2001.

- [15] Мищенко А.С., Иванов А.О., Тужлилин А.А. Геометрия ломаных и полипептидов // Наноструктуры. Матем.физика и моделирование, **10**, 39 (2014).
- [16] Мищенко А.С., Иванов А.О., Тужлилин А.А. Геометрия аминокислот и полипептидов // Наноструктуры. Матем.физика и моделирование, **10**, 49 (2014).
- [17] Dasgupta A.N., Majumdar R., and Bhatthacharyya D. Characterization of non-planar peptide-grpups in protein crystal structures // Indian J. Biochem. Biophys. **41**, 233 - 240 (2004).
- [18] Mujika Jon I. , Matrain Jon M. , Eriksson Leif A. , and Lopez Xabier Resonance Structures of the Amide Bond: The Advantages of Planarity // Chem. Eur. J., **12**, 7215 ? 7224, (2006)
- [19] Roberto Improta , Luigi Vitagliano , and Luigi Esposito Peptide Bond Distortions from Planarity: New Insights from Quantum Mechanical Calculations and Peptide/Protein Crystal Structures // PLoS ONE | www.plosone.org, **6**, Issue 9, e24533 (September 2011).
- [20] Berkholtz D.S. , Driggersa C.M.,Shapovalovc M.V. , Dunbrack R.L. , Jr., and Karplusa P.A. Nonplanar peptide bonds in proteins are common and conserved but not biased toward active sites // Proc.Nat.Sci. Acad. USA **109**, 499 (2012).
- [21] Ricka Steven W. and Cachau R. E. The nonplanarity of the peptide group: Molecular dynamics simulations with a polarizable two-state model for the peptide bond // J.Chem. Phys. **112** , 5230 (2000).
- [22] Блинов В.Н., Буравцев В.Н. , Макарова Т.И. , Полетаев А.И. Самоорганизация системы дипольных частиц в модели Кеезома // Вестник МГУ Серия 3. Физика. Астрономия. ? 2013. ? Т. 4 ? С. 34-39.
- [23] Ojeda-May Pedro and Garcia Martin E. Electric Field-Driven Disruption of a Native b-Sheet Protein Conformation and Generation of a Helix-Structure // Biophysical Journal, **99**, 595?599 (2010).
- [24] Chen Nan-Yow , Su Zheng-Yao, Mou Chung-Yu Effective potentials for Folding Proteins // Phys.Rev.Lett., **96**, 078103 (2006).
- [25] Matyushov Dmitry V. Dipolar response of hydrated proteins // arXiv:1108.2713v1 [physics.bio-ph] 12 Aug 2011.
- [26] LeBard David N. and Matyushov Dmitry V. Ferroelectric Hydration Shells around Proteins: Electrostatics of the Protein-Water // J. Phys. Chem. **B 114**, 9246?9258 (2010).700

ON THE PLANAR STRUCTURE OF THE PEPTIDE BOND

V.N. Blinov¹, V.L. Golo²

¹*Moscow Institute of Electronics and Mathematics,
The Higher School of Economics, Moscow*

²*Department of Mechanics and Mathematics
the Lomonosov Moscow State University, Moscow*

voislav.golo@gmail.com

Received 05.08.2014

This is a short review of a few recent papers on the peptide bond in protein molecules. The break down of the planar structure of the peptide bond is discussed.

ЭФФЕКТ ТУННЕЛЬНОГО ЗАХВАТА

Е.В. Выборный, М.В. Карасев

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

evgeniy.bora@gmail.com, karasev.mikhail@gmail.com

Поступила 05.08.2014

Рассматривается одномерный оператор Шредингера с двукратным потенциалом, который задается суммой «физически заданной» финитной ямы произвольного вида и «пробной» прямоугольной ямы. Физическая яма фиксирована, а параметры прямоугольной пробной ямы (глубина, ширина и положение) являются варьируемыми. В квазиклассическом приближении рассматривается динамика состояния, локализованного в начальный момент в физической яме. Показано, что если пробный потенциал расположен не слишком близко к физической яме и если его параметры настроены специальным образом, то возникает туннельный захват: начальное состояние начинает совершать осцилляции (резонансные туннельные переходы) между физической и пробной потенциальной ямой. Получена асимптотическая формула для вероятности обнаружить состояние в пробной яме в зависимости от настройки варьируемых параметров. Кроме того, вычислен главный член асимптотики величины туннельного расщепления спектра для двукратного потенциала рассматриваемого типа.

УДК 517.927.25:530.145

1. Введение

Туннелирование в двукратном потенциале является одним из фундаментальных квантовых эффектов [1, 2]. Первые результаты, содержащие качественное описание спектра соответствующего оператора Шредингера, содержались еще в работе Ф. Хунда [3]. Аналитическое описание туннельных эффектов может быть получено в квазиклассическом приближении, то есть асимптотически при стремлении эффективной постоянной Планка $\hbar$ к нулю. Хорошо известно, что в случае зеркальной симметрии двукрат-

ного потенциала спектр состоит из пар экспоненциально близких (при $\hbar \rightarrow 0$) точек, а соответствующие собственные функции (стационарные состояния) симметричны и антисимметричны [4]. Если при этом какое-то состояние в начальный момент времени локализовано только в одной из пары симметричных потенциальных ям, то оно заведомо не является стационарным, но может быть представлено в виде линейной комбинации симметричного и антисимметричного стационарных состояний со слегка отличающимися энергиями. Это приводит к туннельной транспортиции, когда состояние, изначально локализованное только в одной яме, начинает совершать туннельные переходы между ямами с определенным периодом. Период определяется величиной туннельного расщепления соответствующего энергетического уровня.

Аналогичный эффект может возникнуть и в несимметричном потенциале, если априори известно, что стационарные состояния локализованы сразу в обеих потенциальных ямах [5]. Общий критерий существования биолокализированных стационарных состояний в несимметричном двоямном потенциале был найден в работе [6].

В настоящей работе мы рассматриваем специальный вид двоямного потенциала, который является суммой «физически заданной» и прямоугольной «пробной» ямы. Предположим, что потенциал физической ямы является финитной гладкой функцией, а параметры прямоугольной пробной ямы, такие как глубина, ширина и положение, являются внешними варьируемыми параметрами. Для определенности будем считать, что пробная яма расположена справа от физической ямы (см. рис. 1).

Отметим, что если заданный физический потенциал не является финитным, но быстро стремится к нулю при удалении от ямы, то его можно аппроксимировать финитной функцией, а влияние отбрасываемых нефинитных частей учесть при помощи теории возмущений.

Рассматривается динамика состояния, локализованного в начальный момент времени в левой потенциальной яме. Если параметры правой ямы выбраны случайно, то состояние останется все время локализованным в левой яме с экспоненциальной точностью по $\hbar$, но для ряда специальных (резонансных) значений параметров ситуация меняется: состояние туннелирует из физической ямы в пробную потенциальную яму (создавая там некое состояние величины порядка 1 при $\hbar \rightarrow 0$), затем туннелирует обратно в физическую яму, и так далее. Этот эффект может быть назван *туннельным захватом* состояния. Основываясь на результатах работы [6], мы ниже выводим достаточные аналитические условия появления туннельного захвата (см. формулы (9) и (11)). Эти условия означают, что пробная яма не должна слишком близко приближаться к физической яме и варьируемые параметры пробной ямы должны быть специально подобраны. Более того, по «резонансным» значениям параметров можно восстановить энергию исходного состояния в физической яме.

Заметим, что общая задача об определении условий возникновения туннельного захвата представляет интерес с физической точки зрения [7]; для конкретного потенциала эта задача была рассмотрена в работе [8] при помощи численных методов.

В данной работе мы также получаем асимптотическую формулу для вероятности обнаружить состояние в пробной потенциальной яме (см. формулу (13)) и находим асимптотику туннельного расщепления энергетических уровней в двоямном потенциале рассматриваемого вида (см. формулу (12)).

2. Постановка задачи

Рассмотрим одномерное уравнение Шредингера

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \\ \Psi|_{t=0} = \Psi_0, \end{cases} \quad (1)$$

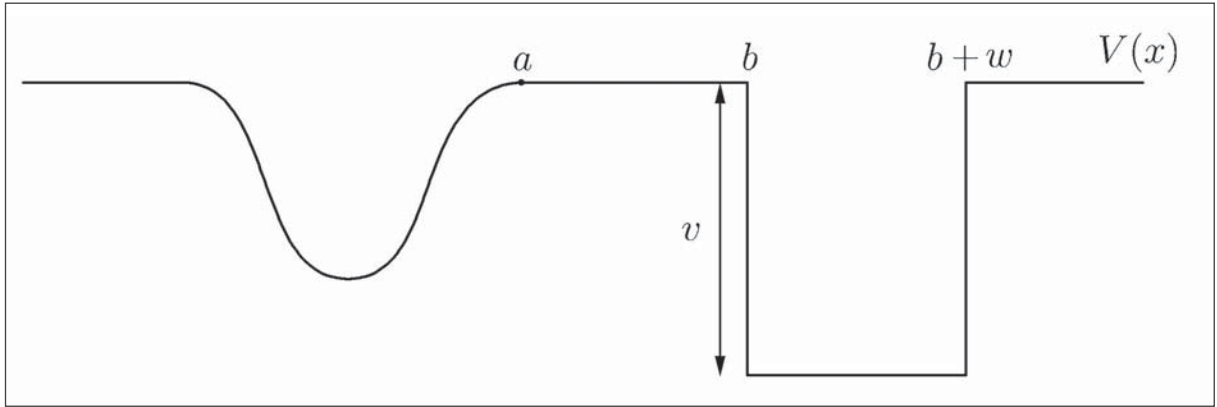


Рис. 1

где $\hbar > 0$ – малый параметр квазиклассического приближения, а оператор Шредингера имеет вид:

$$\hat{H} = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} + V(x).$$

Потенциал $V(x)$ является суммой двух отрицательных финитных функций с непересекающимися носителями:

$$V(x) = V_l(x) + V_r(x),$$

$$V_i(x) \leq 0, \quad i = l, r.$$

Физическая (левая) потенциальная яма является гладкой (см. рис. 1),

$$V_l(x) = 0, \quad x \geq a,$$

а пробная (правая) потенциальная яма является прямоугольной:

$$V_r(x) = \begin{cases} 0 & x \leq b, \quad x \geq b+w, \\ -v & b < x < b+w, \end{cases}$$

ширина w пробной потенциальной ямы является варьируемым параметром.

Предположим, что начальное состояние Ψ_0 локализовано в физической потенциальной яме и имеет энергию, близкую к отрицательному значению $E > -v$. Для определенности, пусть Ψ_0 совпадает со стационарным состоянием ψ_l , которое соответствует энергии $E = E_l$ оператора Шредингера с потенциалом $V_l(x)$, то есть Ψ_0 является стационарным состоянием при «выключенном» пробном потенциале. Следовательно, «физическое» начальное состояние $\Psi_0 = \psi_l$ полностью определяется физической потенциальной ямой $V_l(x)$ и значением энергии E , то есть не зависит от конфигурации пробного потенциала $V_r(x)$.

Вероятности $P_l(t)$ и $P_r(t)$ обнаружить состояние Ψ в левой и правой потенциальной яме в момент времени t могут быть использованы для определения локализации состояния. Они определяются как интегралы от $|\Psi(x, t)|^2$ по x из окрестности левой или правой потенциальной ямы соответственно. Максимальная вероятность обнаружить состояние в пробной потенциальной яме имеет вид:

$$P_r^{\max} = \max_t P_r(t).$$

Будем говорить, что имеет место туннельный захват, если вероятность $P_r^{\max}$ не стремится к нулю при $\hbar \rightarrow 0$. Ниже показано, что $P_r^{\max}$ может быть близка к единице для определенного дискретного множества значений ширины пробной ямы w . Следо-

вательно, если пробная яма настроена специальным образом, то происходит полный туннельный захват состояния.

3. Двухуровневое приближение

Рассмотрим двумный потенциал общего вида, являющийся суммой двух финитных потенциальных ям. Соответствующий оператор Шредингера имеет вид:

$$\hat{H} = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} + V(x),$$

где

$$V(x) = V_l(x) + V_r(x).$$

Хорошо известно, что спектр оператора Шредингера с двумным потенциалом может содержать пары экспоненциально близких (при $\hbar \rightarrow 0$) точек, а соответствующие стационарные состояния могут быть локализованы в обеих потенциальных ямах [4, 9, 10]. Используя результаты работы [6], получим асимптотические формулы для точек спектра $\hat{H}$ и для соответствующих стационарных состояний.

Сначала определим два оператора Шредингера:

$$\hat{H}_l = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} + V_l(x),$$

$$\hat{H}_r = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} + V_r(x).$$

Операторы $\hat{H}_{l,r}$ описывают левую и правую потенциальную яму в отдельности. Пусть x_l и x_r – точки поворота, ограничивающие потенциальный барьер слева и справа соответственно (см. рис. 2).

Определим точку c так, что

$$\int_{x_l}^c |p(x)| dx = \int_c^{x_r} |p(x)| dx,$$

где $p(x) = \sqrt{E - V(x)}$ – классический импульс. Точка c – это центр потенциального барьера с точки зрения инстантоновой метрики. Основополагающая роль инстантоновой метрики при оценке туннельных эффектов в двумном потенциале изучалась в работах [11-13] и в серии работ [14-16].

В работе [6] было показано, что асимптотика спектра $\hat{H}$ может быть получена в терминах спектров операторов $\hat{H}_l$ и $\hat{H}_r$, если справедливо неравенство

$$a < c < b. \quad (2)$$

Это неравенство означает, что точка c не принадлежит носителю потенциала $V(x)$. Следовательно, неравенство (2) можно переписать в эквивалентной форме:

$$|S_r - S_l| < (b - a)\sqrt{-E}, \quad (2a)$$

где $S_{l,r}$ – туннельное действие по левой или правой стороне барьера:

$$S_l = \int_{x_l}^a \sqrt{V_l(x) - E} dx, \quad S_r = \int_b^{x_r} \sqrt{V_r(x) - E} dx.$$

Пусть E_i принадлежит спектру оператора $\hat{H}_i$, а ψ_i – соответствующая собственная функция, $i = l, r$. Тогда спектр оператора $\hat{H}$ в окрестности энергии E состоит из точек E_l и E_r с экспоненциальной точностью при $\hbar \rightarrow 0$ [6]. Собственные функции оператора $\hat{H}$ близки к ψ_l или ψ_r , если расстояние между E_l и E_r не является экспоненциально малым. С другой стороны, если оно является экспоненциально малым, то в спектре оператора $\hat{H}$ присутствует пара экспоненциально близких точек, а соответствующие собственные функции близки к некоторым линейным комбинациям состояний ψ_l и ψ_r .

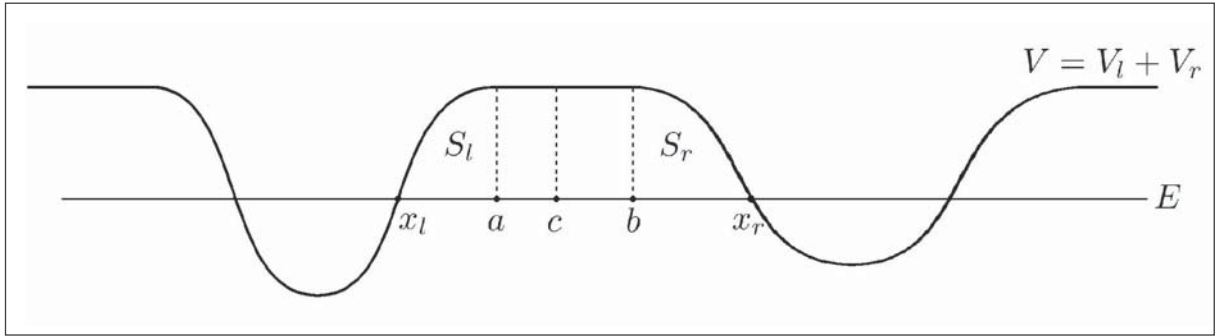


Рис. 2

Лемма. Пусть выполнено условие (2а) и энергии E_l и E_r совпадают:

$$E = E_l = E_r.$$

Тогда существует две точки спектра оператора $\hat{H}$, расположенные экспоненциально близко к E при $\hbar \rightarrow 0$. Соответствующие собственные функции локализованы в обеих потенциальных ямах и с экспоненциальной точностью имеют вид:

$$\begin{aligned}\psi_1 &\approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_l + \psi_r), \\ \psi_2 &\approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_l - \psi_r).\end{aligned}\tag{3}$$

Более того, если $E_l \neq E_r$, но расстояние между ними экспоненциально мало, то точки $E_{1,2}$ спектра оператора $\hat{H}$ удовлетворяют следующим приближенным формулам:

$$E_{1,2} \approx \frac{E_l + E_r}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + (E_l - E_r)^2},\tag{4}$$

где

$$\delta = 2\hbar^2 \left[\psi_l \frac{d\psi_r}{dx} - \psi_r \frac{d\psi_l}{dx} \right]_{x=c}.\tag{5}$$

Следовательно, для величины расщепления $\Delta = E_2 - E_1$ справедлива формула

$$\Delta \approx \sqrt{\delta^2 + (E_r - E_l)^2}.\tag{6}$$

Соответствующие собственные функции оператора $\hat{H}$ имеют вид:

$$\begin{aligned}\psi_1 &\approx \psi_l \cos \alpha + \psi_r \sin \alpha, \\ \psi_2 &\approx \psi_l \sin \alpha - \psi_r \cos \alpha,\end{aligned}\tag{7}$$

где

$$\tan \alpha = \frac{E_l + E_r}{\delta} + \sqrt{1 + \frac{(E_r - E_l)^2}{\delta^2}}.\tag{8}$$

Из формулы (8) следует, что состояния $\psi_{1,2}$ локализованы в обеих потенциальных ямах, только если $|E_r - E_l| = O(\delta)$. С другой стороны, состояния $\psi_{1,2}$ экспоненциально близки к состояниям $\psi_{l,r}$, если $|E_r - E_l|$ много больше величины $\delta(\hbar)$ при $\hbar \rightarrow 0$.

Утверждения леммы и формулы (4)-(8) следуют из результатов работы [6].

Замечание. Для краткости мы не формулируем здесь точные условия на класс гладкости функций, задающих потенциальные ямы. Но он заведомо включает в себя случай кусочно-непрерывных функций, который рассматривается в следующем разделе.

4. Прямоугольная пробная яма

Пусть пробная яма имеет прямоугольную форму, как в разделе 2. Тогда условие (2а) принимает вид:

$$b - a > \int \sqrt{1 - V_l(x)/E} dx. \quad (9)$$

Интеграл в (9) берется по интервалу $[x_l, a]$, где потенциал $V_l(x)$ изменяется от значения $-E$ до нуля. Предположим, что условие (9) справедливо, то есть пробная яма расположена достаточно далеко от физической ямы.

Отрицательные энергетические уровни E_r в прямоугольной потенциальной яме удовлетворяют следующему уравнению:

$$\frac{w\sqrt{v+E}}{\hbar} = \pi(k + 1/2) + \arctg\left(\frac{v+2E}{2\sqrt{(-E)(v+E)}}\right), \quad (10)$$

где k – номер энергетического уровня $E = E_r^{(k)}$ такого, что $-v < E < 0$. Следовательно, расстояние между соседними энергетическими уровнями спектра оператора $\hat{H}_r$ имеет порядок $\hbar^2$ вблизи дна потенциальной ямы и порядок $\hbar$ для высоких энергетических уровней при $k \sim 1/\hbar$.

Подставляя ВКБ приближение для ψ_l и точную формулу для ψ_r в формулу (5), получаем

$$\delta = 2\hbar(-E)^{1/4} \sqrt{\frac{2(v+E)\omega_l}{\pi v w}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_l}^{x_r} \sqrt{V(x) - E} dx\right) [1 + O(\hbar)], \quad (11)$$

где ω_l – классическая частота колебаний в физической потенциальной яме $V_l(x)$ для энергии E .

Пусть ширина пробной прямоугольной ямы $w = w_k^*$ настроена так, что энергетический уровень E_l начального состояния $\Psi_0 = \psi_l$ совпадает с энергетическим уровнем пробной ямы (см. рис. 3):

$$E_l = E_r^{(k)} \Big|_{w=w_k^*}.$$

Учитывая уравнение (10), получаем

$$w_k^* = \frac{\pi\hbar}{\sqrt{v+E_l}} \left[k + \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg\left(\frac{v+2E_l}{2\sqrt{(-E_l)(v+E_l)}}\right) \right]. \quad (12)$$

Теорема. Пусть ширина пробной потенциальной ямы w совпадает с одним из резонансных значений w_k^* (12). Тогда состояние, локализованное в начальный момент в физической яме, совершает туннельные переходы между ямами, и максимальная вероятность обнаружить состояние в пробной яме экспоненциально близка к 1 при $\hbar \rightarrow 0$.

Доказательство. Применяя лемму из раздела 3, разложим начальное состояние

$\Psi_0 = \psi_l$ по собственным функциям оператора $\hat{H}$:

$$\psi_l = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2).$$

Тогда решение задачи Коши (1) с экспоненциальной точностью имеет вид:

$$\Psi(x, t) = e^{\frac{t(E_1+E_2)}{2i\hbar}} \left(\cos\left(t \frac{E_2-E_1}{2\hbar}\right) \psi_l + i \sin\left(t \frac{E_2-E_1}{2\hbar}\right) \psi_r \right),$$

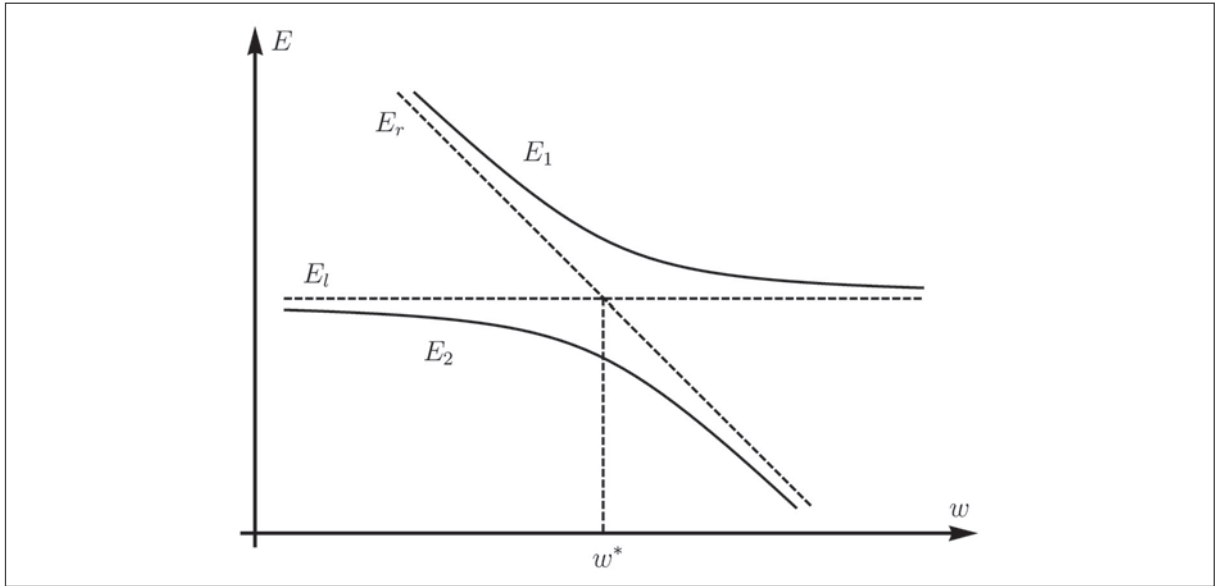


Рис. 3

где $E_2 - E_1 \approx \delta$. Очевидно, состояние Ψ совершает переходы между физической ямой (состояние ψ_l) и пробной потенциальной ямой (состояние ψ_r). При $t = \frac{\pi \hbar}{E_2 - E_1}$ состояние Ψ локализовано только в пробной яме, с экспоненциальной точностью при $\hbar \rightarrow 0$. Что и требовалось доказать.

Таким образом, мы получили серию значений $w = w_k^*$ таких, что фиксированный энергетический уровень E_l физической ямы пересекается с различными энергетическими уровнями $E_r^{(k)}$ из пробной потенциальной ямы. Для этих значений ширины пробной ямы w максимальная вероятность обнаружить состояние в пробной яме $P_r^{\max}$ приближается к 1 (см. рис. 4).

Следовательно, если пробная яма настроена специальным образом, а именно, если ее ширина совпадает с w_k^* при некотором k , то пробная яма «захватывает» состояние с энергией E_l из исходной ямы.

В дополнение рассмотрим изменение величины $P_r^{\max}$, когда ширина пробной ямы w близка к критическому значению w_k^* (см. рис. 3 и 4). Используя формулу (7), получаем

$$\Psi_0 = \psi_l \cos \alpha + \psi_r \sin \alpha.$$

Следовательно, решение задачи Коши (1) имеет вид:

$$\Psi = \left(e^{\frac{tE_1}{i\hbar}} \cos^2 \alpha + e^{\frac{tE_2}{i\hbar}} \sin^2 \alpha \right) \psi_l + \cos \alpha \sin \alpha \left(e^{\frac{tE_2}{i\hbar}} - e^{\frac{tE_1}{i\hbar}} \right) \psi_r.$$

Вероятности $P_l(t)$ и $P_r(t)$ обнаружить состояние Ψ в левой и правой потенциальной яме в момент времени t определяются как:

$$P_l(t) = \int_{-\infty}^c |\Psi(x, t)|^2 dx,$$

$$P_r(t) = \int_c^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx.$$

Следовательно,

$$P_l(t) = \cos^4 \alpha + \sin^4 \alpha + 2 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha \cos \left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} t \right),$$

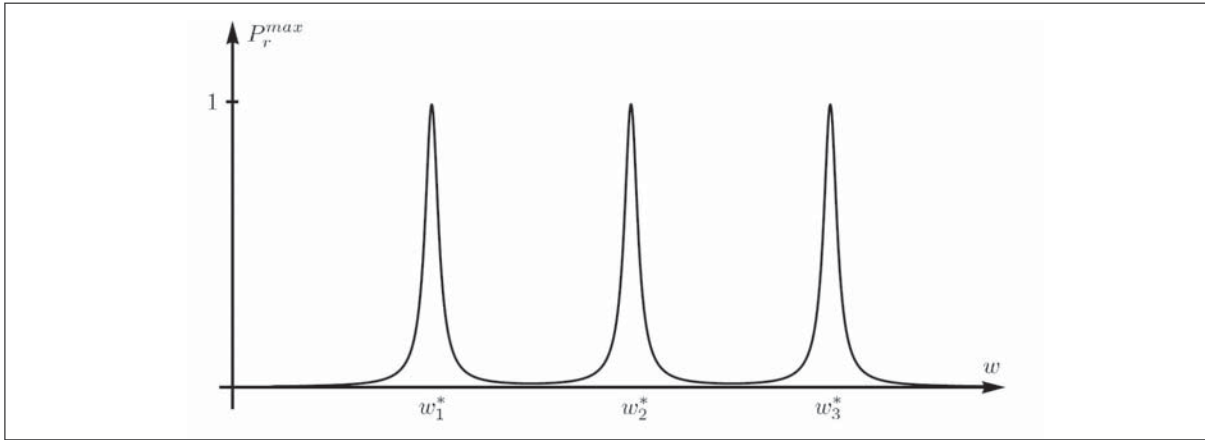


Рис. 4

$$P_r(t) = 2 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha \left(1 - \cos \left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} t \right) \right),$$

$$P_r^{\max} = \max_t P_r(t) = 4 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha.$$

Применяя формулу (8), получаем

$$P_r^{\max} = \frac{\delta^2}{\delta^2 + (E_r - E_l)^2} = \left(\frac{\delta}{\Delta} \right)^2. \quad (13)$$

Таким образом, состояние существенно проявляет себя в пробной яме, только если $|E_r - E_l| = O(\delta)$. Следовательно, ширина резонансных пиков (см. рис. 4) экспоненциально мала и имеет порядок $O(\delta)$ при $\hbar \rightarrow 0$.

5. Заключение

Для рассматриваемого двумного потенциала (рис.1) получены явные формулы для резонансных значений внешнего параметра (12) и для ширины соответствующих резонансных пиков (13). Данные результаты можно использовать для определения значения энергии начального состояния Ψ_0 , локализованного в физической (левой на рис.1) потенциальной яме. Для этого необходимо адиабатически увеличивать ширину w пробной (правой) ямы, начиная с такого маленького значения, когда в пробной яме еще отсутствуют связанные состояния. Таким образом, можно найти значение первого туннельного резонанса (первого резонансного пика на рис. 4) и определить соответствующее значение энергии из формулы (10). Дальнейшее увеличение ширины пробной ямы приведет сначала к исчезновению эффекта захвата, а затем опять к его появлению при следующем резонансном значении ширины w .

Эффект туннельного захвата состояния, локализованного в начальный момент только в одной яме, при специальной настройке внешнего параметра носит общий характер. Например, аналогичный эффект возникает, если изменять не ширину, а глубину пробной ямы или если рассматривать пробные ямы другой конфигурации, меняя их параметры. Данный эффект связан с квазипересечением (отталкиванием) энергетических уровней в двумном одномерном потенциале и возникает в общем случае двумного потенциала, зависящего от внешнего параметра.

Благодарности

Данная работа выполнена на кафедре прикладной математики при поддержке Научного фонда Национального исследовательского университета Высшая школа экономики.

Литература

1. *Razavy M.* Quantum theory of tunneling // World Scientific, 2003.
2. *Ankerhold J.* Quantum Tunneling in Complex Systems: The Semiclassical Approach // Springer Springer Tracts Mod. Phys., Vol. 224), Berlin, 2007.
3. *Hund F.* On the interpretation of molecular spectra. I // *Z. Phys.* **40**, 1927, 742-764.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики в 10 томах, Т.3 Квантовая механика (нерелятивистская теория) // М.: Наука 1974.
5. *Nieto M.M., Gutschick V.P., Bender C.M., Cooper F., Strottman D.* Resonances in quantum mechanical tunneling // *Phys. Lett. B* **163**, 1985, 336-342.
6. *Выборный Е.В.* Туннельное расщепление спектра и билокализация собственных функций в несимметричной двойной яме // *ТМФ*, **178**(1), 2014, 107–130.
7. *Тавгер Б.А., Демиховский В.Я.* Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках // *УФН* **96**, 1968, 61–86.
8. *Демиховский В.Я., Савинский С.С.* Моделирование резонансных туннельных процессов в гетероструктуре, состоящей из двух квантовых ям // *ФТТ* **34**(8), 1992, 2382-2385.
9. *Harrell E.M.* On the rate of asymptotic eigenvalue degeneracy // *Commun. Math. Phys.* **60**, 1978, 73-95.
10. *Harrell E.M.* Double wells // *Commun. Math. Phys.* **75**, 1980, 239-261
11. *Simon B.* Instantons, double wells and large deviations // *Bull. Amer. Math. Soc. (N.S.)* **8**, 1983, 323-326.
12. *Simon B.* Semiclassical analysis of low lying eigenvalues. IV. The ea on the elephant // *J. Funct. Anal.* **63**, 1985, 123-136.
13. *Agmon S.* Lectures on exponential decay of solutions of second-order elliptic equations: Bounds on eigenfunctions of N-body Schrödinger operators // Princeton Univ. Press (Mathematical Notes, Vol. 29), Princeton, N. J., 1982.
14. *Helfffer B., Sjostrand J.* Multiple wells in the semi-classical limit I // *Commun. Partial Differential Equations* **9**, 1984, 337-408.
15. *Helfffer B., Sjostrand J.* Puits multiples en limite semi-classique. II. Interaction moléculaire. Symétries. Perturbation // *Ann. Inst. H. Poincaré A* **42**(2), 1985, 127-212.
16. *Helfffer B., Sjostrand J.* Multiple Wells in the Semi-Classical Limit III. Interaction Through Non-Resonant Wells // *Math. Nachr.* **124**, 1985, 263-313.

ON THE TUNNEL CATCH EFFECT

E.V. Vybornyi, M.V. Karasev

National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia

evgeniy.bora@gmail.com, karasev.mikhail@gmail.com

Received 05.08.2014

We consider the one-dimensional Schrodinger operator in the semiclassical regime assuming that its double-well potential is the sum of a finite “physically given” well and a square shape probing well whose width or depth can be varied (tuned). We study the dynamics of initial state localized in the physical well. It is shown that if the probing well is not too close to the physical one and if its parameters are specially tuned, then the tunnel catch effect appears, i.e. the initial state starts tunneling oscillations between the physical and probing wells. The asymptotic formula for the probability of finding the state in the probing well is obtained. We also calculate the leading term of the tunneling splitting of energy levels in this double well potential.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЯЧЕЙКИ ГРЕТЦЕЛЯ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

А.М. Кулакова¹, А.Ю.Ермилов¹, И.В. Поляков¹, А.В. Немухин^{1,2}

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет*

²*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

anemukhin@yahoo.com

Поступила 03.08.2014

Современные методы квантовой химии применены для моделирования компонентов ячейки Гретцеля – одного из перспективных вариантов солнечных батарей. В данной системе один из электродов представляет собой сенсibilизированный органическим красителем диоксид титана. В настоящей работе структуры и электронные возбуждения молекулы полиенового красителя, 2-циано-5(4-диметиламинофенил)пента-2,4-диеновой кислоты, рассчитаны с учетом влияния водного растворителя в рамках различных моделей среды, а также при учете влияния поверхности диоксида титана. Для расчетов оптических спектров модельных молекулярных систем использованы методы функционала электронной плотности и расширенная версия квазивырожденной многоконфигурационной теории возмущений.

УДК 517.15

1. Введение

Одно из актуальных направлений современных исследований представляют работы по созданию недорогих и эффективных солнечных элементов новых поколений. Возможным вариантом таких конструкций являются системы типа ячейки Гретцеля [1], один из электродов которой представляет собой сенсibilизированный органическим красителем диоксид титана. В целях повышения эффективности преобразования энергии и

снижения стоимости компонентов рассматриваются все новые модификации исходной композиции ячейки, в том числе, и новые варианты органических красителей. Полиеновые красители – важный класс соединений, который интенсивно изучается в последнее время в связи с разработкой способа сенсibilизации полупроводников с широкой запрещенной зоной [2]. Применение красителей с различной величиной энергии низшего электронного перехода позволяет модифицировать солнечную батарею, увеличивать квантовый выход, и, в конечном счете, ее КПД [3]. В настоящей работе основное внимание уделено моделированию свойств молекулы 2-циано-5(4-диметиламинофенил) пента-2,4-диеновой кислоты (ПК), структура которой приведена на рис. 1.

Основной характеристикой красителей данного типа является наличие протяженной π -электронной системы с донорными и акцепторными концевыми группами, что и определяет их применение в качестве сенсibilизаторов. Благодаря этим терминальным группам первый электронный переход характеризуется существенным перераспределением электронной плотности – переносом электрона с одного конца молекулы на другой и его последующей передачей в зону проводимости полупроводника. Так как в ячейках Гретцеля присутствует жидкий электролит, то при моделировании органического красителя важно учитывать влияние на структуру и электронные переходы как подложки диоксида титана, так и молекул растворителя. Одной из целей настоящей работы является оценка сольватохромного сдвига энергии перехода S_0-S_1 в молекуле ПК, которая выполнена с учетом моделей растворителя разного уровня, включая как модели непрерывной среды, так и дискретные.

2. Квантово-химическое моделирование сольватохромного сдвига энергии перехода

Все квантовохимические расчеты проводились с помощью программных пакетов Firefly [5] и GAMESS-US [6]. Во всех моделях, если не оговорено отдельно, мы ограничились базисом 6-31 G**.

Методы расчета энергии перехода. Геометрическая конфигурация изолированной молекулы красителя была оптимизирована в рамках теории функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0 [7], хорошо зарекомендовавшим себя в подобных задачах. Энергии электронных переходов оценивались в рамках многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений второго порядка XMCQDPT2 [8] и по теории функционала плотности TDDFT [9] с обменно-корреляционными функционалами разных классов. Были использованы чистые GGA-функционалы, гибридные функционалы с фиксированным весом локального и хартри-фоковского обменных потенциалов, двойной гибридный функционал B2PLYP [10] и функционалы с исправленной асимптотикой обменного взаимодействия (Long-Range Corrected) [11,12]. Во всех случаях рассчитывалась энергия вертикального электронного перехода S_0-S_1 .

Квантово-химическое моделирование эффектов сольватации и построение сольватной оболочки. Нами рассмотрено два подхода к моделированию сольватной оболочки – модель поляризационного континуума и дискретная модель. Модель поляризационного континуума (PCM [13]), рассматривающая растворитель как непрерывную среду диэлектрика, в плане вычислительных затрат – это простой и дешевый метод, однако, далеко не во всех случаях он дает удовлетворительный по точности результат. Более адекватное описание эффектов растворителя возможно в дискретной модели (Рис.2), явно учитывающей структуру водородных связей, возможность переноса протона на растворитель и другие эффекты. При расчете энергии вертикального перехода ПК мы ограничились включением только семи ближайших молекул воды в квантовую часть, тогда как оставшуюся часть сольватной оболочки (175 молекул воды) описывали эффектив-

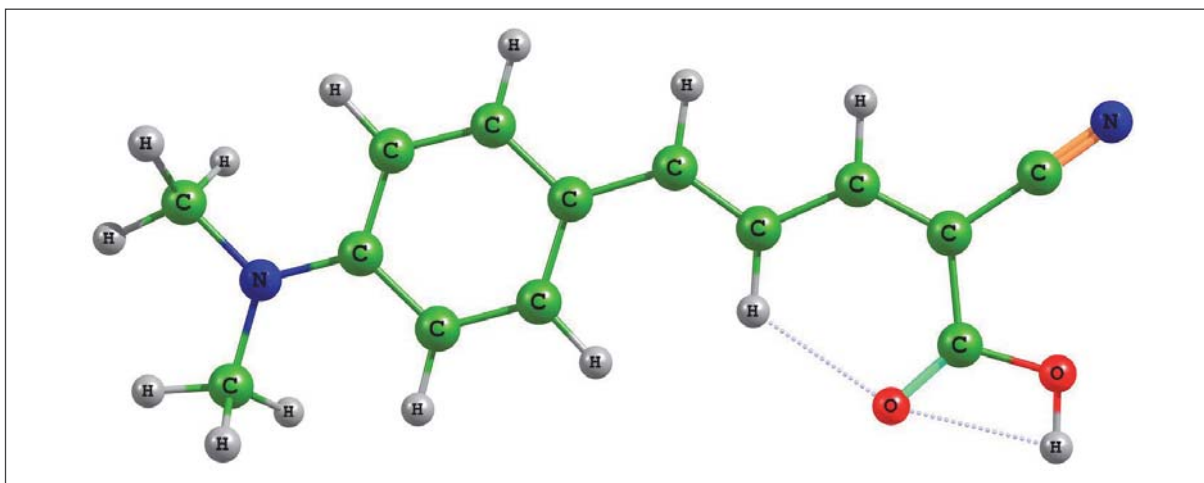


Рис. 1. Структура молекулы 2-циано-5(4-диметиламинофенил)пента-2,4-диеновой кислоты

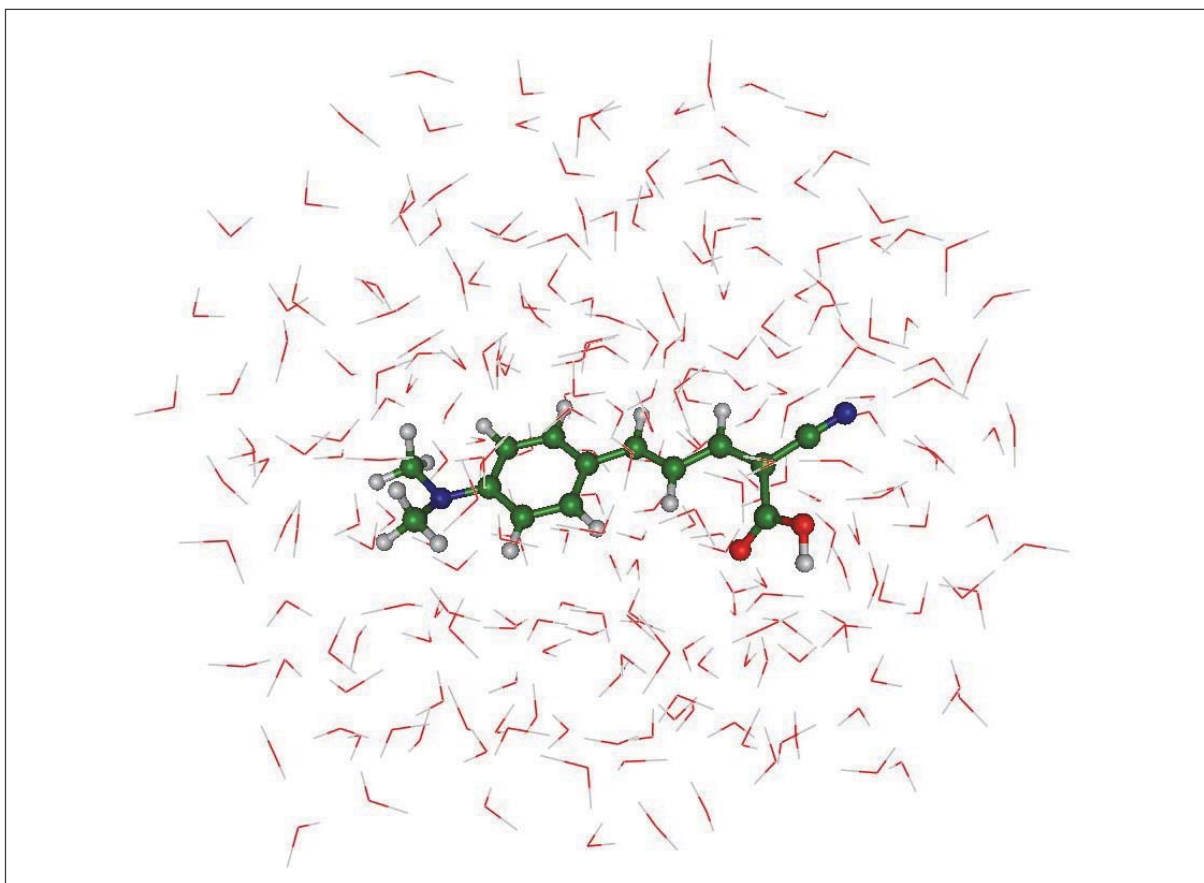


Рис. 2. Молекула красителя в окружении сольватной оболочки

ными фрагментами (EFP [14,15]). Для приготовления стартовой геометрической конфигурации для квантовохимических расчетов использовалась следующая процедура. С помощью программы VMD [16] были сгенерированы координаты молекул воды сольватной оболочки ПК диаметром порядка 20 Å, затем координаты ПК фиксировались, а конфигурация сольватной оболочки уравнивалась в рамках классической молекулярной динамики с использованием программы NAMD [17] и силового поля CHARMM [18] на траектории протяженностью 1нс при температуре 300К.

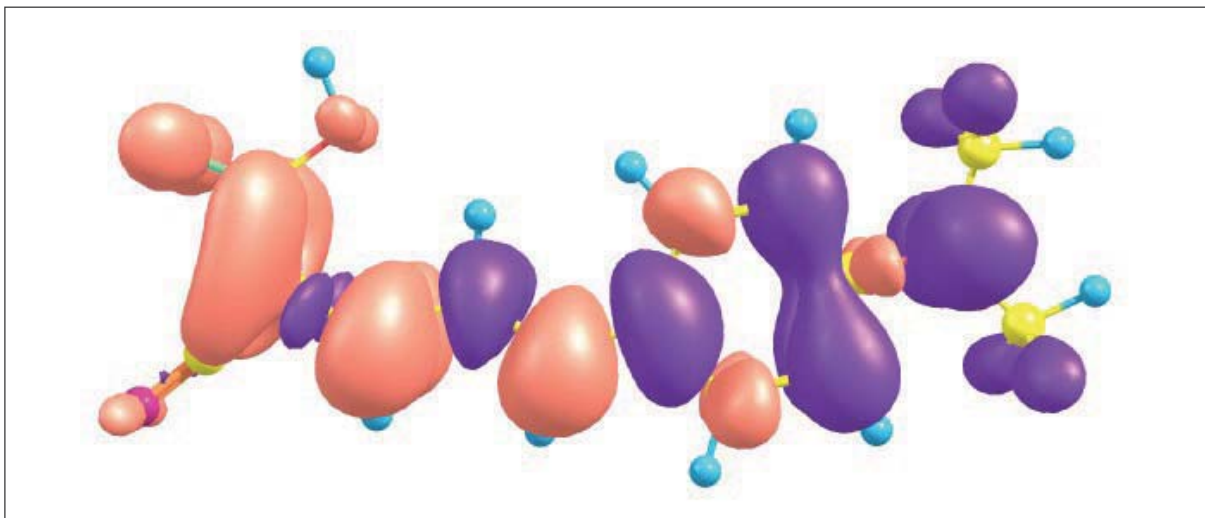


Рис. 3. Разностная электронная плотность для вертикального перехода S_0 - S_1 в молекуле ПК. Синим обозначено уменьшение электронной плотности, а красным – увеличение

Также в рамках дискретной модели растворителя, описываемого эффективными фрагментами, была рассмотрена система «краситель – диоксид титана – вода». Расчет геометрической конфигурации системы производился в рамках метода PBE0/6-31G*.

3. Результаты расчетов и их обсуждение

Низший электронный переход в молекуле ПК практически полностью описывается возбуждением $\pi \rightarrow \pi^*$, т.е. переходом между высшей занятой (HOMO) и низшей свободной (LUMO) молекулярными орбиталями. В целом, электронный переход хорошо характеризуется картиной разностной электронной плотности, представленной на рис. 3.

Хорошо видно, что рассматриваемый переход сопровождается переносом плотности с донорного конца молекулы (с амино группой) на акцепторный конец (карбоксильно-нитриловый). Расчетные энергии перехода, полученные различными методами, приведены в таблице 1.

Из таблицы хорошо видно, что величины энергий переходов хорошо согласуются в пределах функционалов одного класса. Самые низкие значения ($\sim 2,8$ эВ) дают чистые GGA функционалы, в которых присутствует лишь локальная форма и отсутствует вклад хартри-фоковского обменного потенциала. В гибридных функционалах с фиксированной долей обменных потенциалов оценка энергии возбуждения варьируется около 3 эВ. Исключением является функционал BHHLYP (доли обменных потенциалов присутствуют поровну), с использованием которого энергия перехода завышена до ~ 3.4 эВ. Самую интересную группу составляют функционалы со скорректированной асимптотикой (LC). Для них доли локального и хартри-фоковского обменных потенциалов варьируются в зависимости от расстояния, что обеспечивает правильную асимптотику эффективного потенциала. Во всех рассмотренных вариантах LC-функционалов имеет место практически одинаковое значение энергии перехода около 3.4 эВ, что довольно близко к оценке неэмпирического подхода XMXQDPT2 и композитного двойного гибридного функционала B2PLYP.

Расчет сольватохромного сдвига в рамках непрерывной модели среды дает результат в виде заметного красного сдвига ($-0,17$ эВ, TD-PBE0) полосы поглощения. При этом изменения геометрической структуры хромофора практически не происходит, вклад от структурных изменений не превосходит 10% от приведенной величины сдвига.

Таблица 1. Энергии перехода S_0-S_1 (эВ), оцененные по методу TDDFT и в рамках многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2

Чистые GGA функционалы				
PBE	PW91	BLYP	BOP	BVWN
2,99	2,77	2,77	2,77	2,77
Гибридные функционалы				
B3LYP	PBE0	X3LYP	B3PW91	BHHLYP
3,04	3,10	3,06	3,04	3,36
Функционалы с исправленной асимптотикой (Long-range corrected)				
LC-BLYP	LC-BOP	LC-BVWN	CAM-B3LYP	
3,38	3,38	3,38	3,29	
Двойной гибридный функционал B2PLYP				
3,39				
XMCQDPT2				
3,21				

При дискретном описании сольватной оболочки происходит заметное искажение геометрической структуры красителя (рис. 4). Можно заметить значительный поворот карбоксильной группы относительно плоскости молекулы (двугранный угол $\sim 27^\circ$); алкиламмониевая группа также становится существенно неплоской.

По этой причине вопрос о знаке сольватохромного сдвига не является столь однозначным и не определяется, в частности, прогнозами в рамках континуальной модели. Эффективное сокращение размеров π -системы ПК, происходящее за счет деформации структуры, позволяет ожидать синего сдвига полосы поглощения. Дополнительно, в водном растворе для хромофора возможна изомеризация с переносом протона от карбоксильной группы к алкиламмониевой и образованием цвиттерионной формы. Для того чтобы выяснить преобладающую форму ПК, в нашей модели часть молекул воды (эффективных фрагментов) была переведена в квантовую подсистему таким образом, чтобы образовалась непрерывная цепочка, по которой можно передавать протон от карбоксильной группы к аминогруппе или наоборот. В рамках такой модели производилась оптимизация геометрических параметров структур нейтральной формы и цвиттериона ПК с помощью методов PBE0/6-31G* и PBE0/cc-pVTZ. В первом случае оказалось, что нейтральная форма лежит примерно на 1 ккал/моль ниже по энергии, чем цвиттерион, во втором случае – на 6 ккал/моль. Также стоит отметить, что в случае цвиттериона при S_0-S_1 переходе не наблюдается перераспределение электронной плотности с аминного конца молекулы на карбоксильно-нитриловый, при этом энергия перехода значительно возрастает (более чем на 0.5 эВ).

В таблице 2 приведены значения сольватохромного сдвига, полученные при расчетах с использованием дискретной модели растворителя.

Можно заметить, что оценки величины сольватохромного сдвига хорошо группируются относительно функционалов различных классов, как и абсолютные величины энергии переходов в таблице 1. Наиболее существенно, что чистые GGA-функционалы прогнозируют красный сдвиг, тогда как во всех других вариантах предсказывается синий сдвиг. Видно, что наибольшее значение синего сдвига прогнозирует неэмпирический метод XMCQDPT2, тогда как функционалы с исправленной асимптотикой и

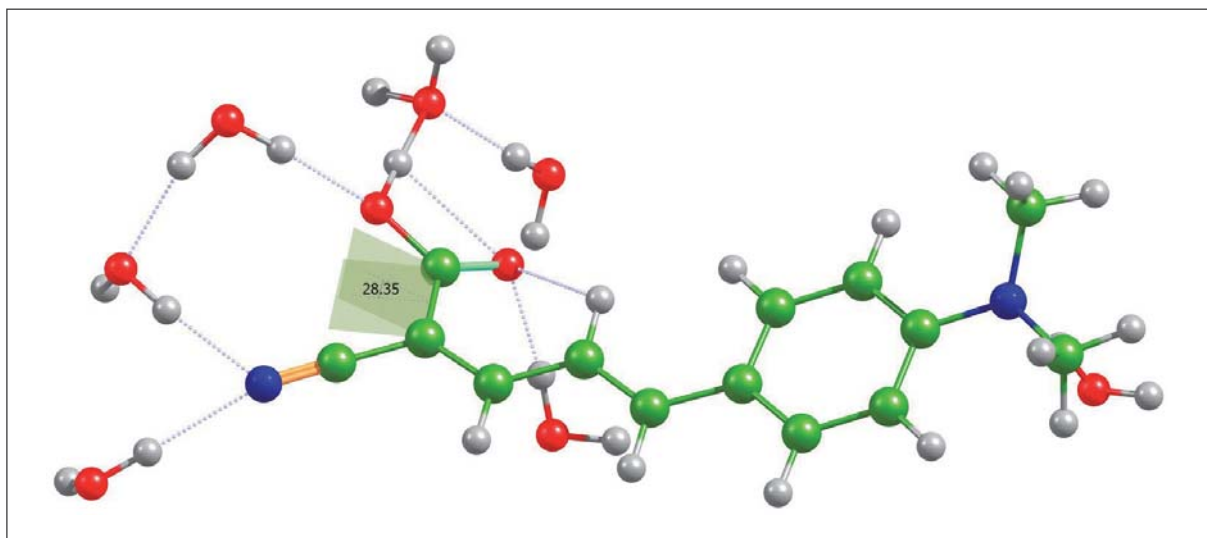


Рис. 4. Искажение геометрической структуры красителя при дискретном описании сольватной оболочки. Показаны только 7 молекул воды, включенные в квантовую часть расчета.

Таблица 2. Сдвиги (эВ), оцененные по методу TDDFT и в рамках многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2

Чистые GGA функционалы				
PBE	PW91	BLYP	BOP	BVWN
-0,45	-0,21	-0,14	-0,11	-0,03
Гибридные функционалы				
B3LYP	PBE0	X3LYP	B3PW91	BHHLYP
+0,06	+0,07	+0,06	+0,05	+0,13
Функционалы с исправленной асимптотикой (Long-range corrected)				
LC-BLYP	LC-BOP	LC-BVWN	CAM-B3LYP	
+0,15	+0,15	+0,15	+0,13	
Двойной гибридный функционал(double-hybrid) B2PLYP				
+0,13				
XMCQDPT2				
+0,24				

B2PLYP предсказывают значение сдвига в районе 0.13-0.15 эВ. Важно отметить, что по абсолютному значению энергии перехода результат XMCQDPT2 (3.45 эВ) получается близким к B2PLYP (3.52 эВ) и LC (3.42-3.53эВ). Гибридные функционалы, хоть и явно недооценивают величину сдвига, однако, дают качественно верный результат. Исключение составляет лишь функционал BHHLYP, который выделяется из своего ряда и дает результат, близкий к вариантам B2PLYP и LC.

На рис. 5 представлена рассчитанная структура для системы «краситель – диоксид титана – вода». Кластер $Ti_{12}O_{24}$ построен по мотиву анатаза, молекула красителя координируется на поверхности за счет атомов кислорода карбоксильной группы на двух соседних титановых центрах, такое положение при построении модельной системы было выбрано по результатам предварительных расчетов.

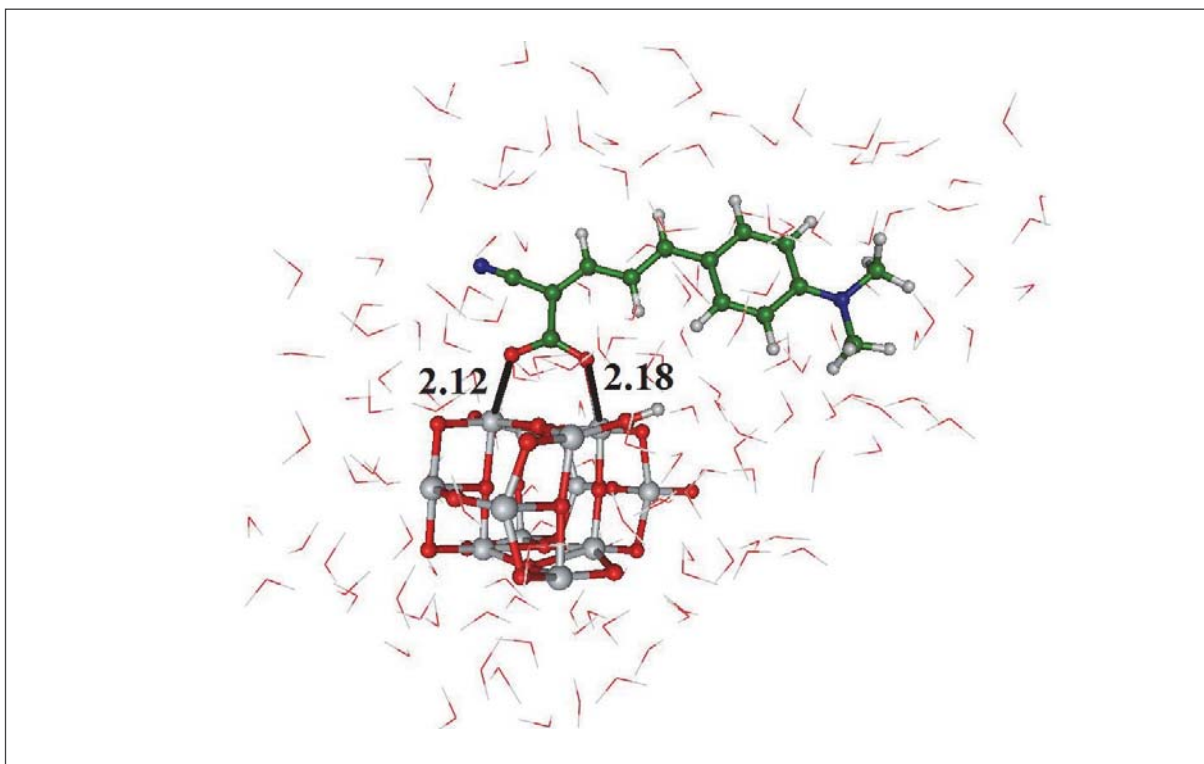


Рис. 5. Структура системы «краситель – диоксид титана – вода». Расстояния приведены в ангстремах

Энергия вертикального S_0 - S_1 перехода в данном случае составляет 2.74 эВ по оценке методом TD-PBE0/6-31G*, что значительно (на 0.35 эВ) меньше, чем для изолированного красителя в газовой фазе.

4. Заключение

Методами TDDFT с различными классами функционалов электронной плотности и с помощью многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений XMCQDPT2 оценен сольватохромный сдвиг электронного перехода S_0 - S_1 в молекуле 2-циано-5(4-диметилфминофенил)пента-2,4-диеновой кислоты в водном растворе и на подложке диоксида титана. В результате заметного искажения геометрической структуры хромофора от плоского строения в водной среде, следует ожидать синего сдвига основной полосы поглощения. Величина энергии вертикального S_0 - S_1 перехода составляет 3.42-3.53 эВ. Показано, что модель непрерывной среды в рамках приближения РСМ недооценивает геометрическую деформацию хромофора при растворении и не может предсказать правильный знак величины этого сдвига. В расчетах функционалов плотности разного поколения не следует полагаться на чистые GGA функционалы, так как даже при учете изменения геометрической конфигурации они дают качественно неправильный результат для направления сольватохромного сдвига. Использование традиционных гибридных функционалов, например, популярных вариантов B3LYP и PBE0, дает несколько заниженные величины сдвигов. Также показано, что в случае системы «краситель-диоксид титана-вода» наблюдается значительный сдвиг полосы поглощения в красную область, обусловленный прочным связыванием карбоксильной группы с двумя титановыми центрами.

Работа частично поддержана программой №24 Президиума РАН. Авторы выражают благодарность суперкомпьютерным центрам МГУ им. М.В. Ломоносова и МСЦ РАН за возможность использовать вычислительные ресурсы.

Литература

1. Grätzel M. Photoelectrochemical cells // *Nature*, 2001, **414**, 338-344.
2. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595-6663.
3. Hara K., Kurashige M., Ito S., et al. Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells // *Chem. Commun.*, 2003, **2**, 252-255
4. Hara K., Sato T., Katoh R., et al. Novel Conjugated Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells // *Advan. Func. Mater.*, 2005, **2**, 246-252.
5. Granovsky A.A. Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
6. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347-1363.
7. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158-6170.
8. Granovsky A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 214113.
9. Petersilka M., Gossmann U. J., Gross E. K. U. Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory // *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 1212.
10. Grimme S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation // *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 034108.
11. Tawada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S., Yanai T., Hirao K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory // *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 8425-8433.
12. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP) // *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51-57.
13. Cossi M., Barone V. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions // *J.Chem.Phys.*, 2001, **115**, 4708-4717.
14. Day P.N., Jensen J.H., Gordon M.S. et al. An effective fragment method for modeling solvent effects in quantum mechanical calculations // *J.Chem.Phys.*, 1996, **105**, 1968-1986.
15. Adamovic I., Freitag M.A. and Gordon M.S. Density Functional Theory Based Effective Fragment Potential // *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 6725.
16. Humphrey W., Dalke A. and Schulten K. VMD – Visual Molecular Dynamics // *J. Molec. Graphics*, 1996, **14**, 33-38.
17. Phillips J.C., Braun R. et al. Scalable molecular dynamics with NAMD // *J. Comput. Chem.*, 2005, **26**, 1781-1802.
18. Vanommeslaeghe K., Hatcher E. et al. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields // *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 671-690.

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF COMPONENTS OF THE GRÄTZEL CELL

A.M. Kulakova¹, A.Yu. Ermilov¹, I.V. Polyakov¹, A.V. Nemukhin^{1,2}

¹*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

²*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences*

anemukhin@yahoo.com

Received 03.08.2014

Modern quantum chemistry methods are applied to model components of the Grätzel cell, one of the perspective variants of solar cells. In this system, one of the electrodes is a dye-sensitized titanium dioxide. Here, the structures and electronic excitations of the polyene molecule of a dye, 2-cyano-5(4-dimethylaminophenyl)penta-2,4-dien acid, are computed by taking into account the effects of water solvent within different models, and also the effects of titanium dioxide surface. To compute optical spectra of model molecular systems we used the methods of the functional of electronic density as well as the extended version of the quasidegenerate multiconfigurational perturbation theory.

КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ АСИМПТОТИКА СПЕКТРА ОПЕРАТОРА ХАРТРИ ВБЛИЗИ ВЕРХНИХ ГРАНИЦ СПЕКТРАЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ. АСИМПТОТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ, СОСРЕДОТОЧЕННЫЕ ВБЛИЗИ ОКРУЖНОСТИ

А.В. Перескоков

НИУ МЭИ, МИЭМ НИУ ВШЭ

pereskokov62@mail.ru

Поступила 05.08.2014

Рассматривается задача на собственные значения для оператора Хартри с кулоновским взаимодействием, который содержит малый параметр перед нелинейностью. Найдены асимптотические собственные значения и асимптотические собственные функции вблизи верхних границ спектральных кластеров. Вблизи окружности, где сосредоточено решение, главный член разложения является решением задачи о двумерном осцилляторе. Ключевые слова: самосогласованное поле, двумерный осциллятор, спектральный кластер, асимптотические собственные значения и собственные функции, логарифмическая особенность.

УДК 517.958 + УДК 517.928

1 Введение

Рассмотрим задачу на собственные значения для нелинейного оператора Хартри с кулоновским взаимодействием в $L^2(\mathbb{R}^3)$

$$(-\Delta_q - \frac{1}{|q|} + \varepsilon \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi(q')|^2}{|q - q'|} dq') \psi = \lambda \psi, \quad (1)$$

$$\|\psi\|_{L^2(\mathbb{R}^3)} = 1, \quad (2)$$

где Δ_q — оператор Лапласа, $\varepsilon > 0$ — малый параметр.

Уравнение самосогласованного поля во внешнем поле, содержащее интегральную нелинейность типа Хартри, 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 [1,2], в теории конденсата Бозе–Эйнштейна [3], при нахождении электронных орбиталей в многоэлектронных атомах [4], а также при рассмотрении сред с пространственной дисперсией [5].

Хорошо известно [6], что при $\varepsilon = 0$ собственные значения $\lambda = \lambda_n(\varepsilon)$ задачи (1), (2) равны

$$\lambda_n(0) = -\frac{1}{4n^2}.$$

Здесь $n = 1, 2, \dots$ — главное квантовое число. Для задачи (1), (2) имеются теоремы существования, в частности, для нижней точки спектра, отвечающему основному состоянию [7, 8]. В работе [9] при $n = 2$ доказано существование состояний, не обладающих сферической симметрией, а также найдено пять ветвей собственных значений, выходящих из невозмущенной точки спектра.

В данной работе будет рассмотрен случай, когда квантовое число n , задающее невозмущенное собственное значение, велико (для определенности будем считать, что λ имеет порядок ε). Вопрос о существовании состояний, отличных от основного, является исходным при исследовании процессов, связанных с возбуждением электронов в поляронных средах [10]. 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 [11].

Пусть $p = n - m - 1$, где m — магнитное квантовое число. В данной работе для каждого $p = 0, 1, 2, \dots$ будут найдены асимптотические собственные значения

$$\lambda_{n,i}^{(p)}(\varepsilon) = -\frac{1}{4n^2} + \varepsilon \left(\frac{\ln n}{4\pi n^2} + \frac{E_{1,i}^{(p)}}{n^2} \right) + O\left(\frac{\varepsilon \ln n}{n^{5/2}}\right), \quad n \rightarrow \infty, \quad (3)$$

где $i = 0, \dots, I_p$, которые расположены вблизи верхних границ спектральных кластеров, образующихся вокруг уровней энергии невозмущенного оператора (при $\varepsilon = 0$). В частности, при $p = 0, 1, 2$ числа $E_{1,i}^{(p)}$ представимы в виде

$$E_{1,i}^{(p)} = \frac{1}{4\pi} \left(5 \ln 2 + \gamma - \frac{\sigma_i^{(p)}}{128} \right). \quad (4)$$

Здесь $\gamma \approx 0.57$ — постоянная Эйлера. При $p = 0$ существует одно значение

$$\sigma_0^{(0)} = 0, \quad (5)$$

при $p = 1$ — два значения

$$\sigma_0^{(1)} = 80, \quad \sigma_1^{(1)} = 96, \quad (6)$$

при $p = 2$ — шесть значений

$$\begin{aligned} \sigma_0^{(2)} &= 123 + \frac{19}{39}, \quad \sigma_1^{(2)} = 142, \quad \sigma_2^{(2)} = 144, \\ \sigma_3^{(2)} &= 145 - \frac{1}{33}, \quad \sigma_4^{(2)} = 145 - \frac{1}{81}, \quad \sigma_5^{(2)} = 147 + \frac{5}{9}. \end{aligned}$$

Соответствующие (3) асимптотические собственные функции локализованы вблизи окружности Γ в $\mathbb{R}^3$, на которой кулоновское ядро самодействия в (1) имеет логарифмическую особенность. Поэтому поправка в формуле (3) содержит $\ln n$, а числа $\lambda_{n,i}^{(p)}(\varepsilon)$ расположены вблизи верхних границ кластеров. Отметим, что на нижней границе кластера

$$\lambda_n(\varepsilon) \sim -\frac{1}{4n^2} + \frac{\varepsilon E_{min}}{n^2}, \quad n \rightarrow \infty,$$

где число E_{min} удовлетворяет неравенству

$$E_{min} \leq \frac{1}{2\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi K \left(\frac{\sqrt{\sin \theta \sin \theta'}}{\sin((\theta + \theta')/2)} \right) \frac{d\theta' d\theta}{\sin((\theta + \theta')/2)}.$$

Здесь $K(\kappa)$ — полный эллиптический интеграл 1 рода [12].

Асимптотическим решениям уравнений типа Хартри, локализованным вблизи маломерных инвариантных подмногообразий в фазовом пространстве, посвящено большое число работ (см., например, [13–19]). В данной работе главный член асимптотического разложения вблизи окружности, где локализовано решение, оказывается решением другой классической задачи квантовой механики — задачи о двумерном осцилляторе:

$$\mathbf{L}g_{0,i}^{(p)}(\tau, s) = 0, \quad \|g_{0,i}^{(p)}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)} = 1. \quad (7)$$

Здесь оператор

$$\mathbf{L} = -\frac{\partial^2}{\partial s^2} - \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + [s^2 + \tau^2 - 2(p+1)]. \quad (8)$$

В результате, функция $g_{0,i}^{(p)}$ представима в виде линейной комбинации базисных собственных функций задачи (7), отвечающих собственному значению $p+1$. Коэффициенты этого разложения находятся из системы нелинейных уравнений одновременно с нахождением чисел $E_{1,i}^{(p)}$. Отметим, что данная система выводится из условий разрешимости уравнений для следующих приближений.

Аналогичная (1), (2) задача на собственные значения в $L^2(\mathbb{R}^2)$ для возмущенного двумерного резонансного осциллятора, возбуждающий потенциал которого задается интегральной нелинейностью типа Хартри с гладким потенциалом самодействия, рассматривалась ранее в [20,21]. Она имеет вид

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

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

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, $\hbar > 0$ — малый параметр, $W(x) = w_0 + w_1x + w_2x^2$ — произвольный многочлен 2 степени с вещественными коэффициентами, причем $w_2 > 0$. В работах [20,21] были найдены асимптотические собственные значения и асимптотические собственные функции вблизи верхних границ спектральных кластеров,

которые образуются вокруг собственных значений $\hbar(\ell + 1)$ невозмущенного оператора $\mathbf{H}_0$. Если ℓ имеет порядок $\hbar^{-1}$, то асимптотические собственные значения имеют вид

$$\lambda = \lambda_{k,\ell} = \ell\hbar + \hbar + (w_0 + 2\ell\hbar w_1 + 9\ell^2\hbar^2 w_2)\hbar^2 + (2w_1 + 2\ell\hbar w_2(9 - 2\sqrt{6}(k + 1/2)))\hbar^3 + O(\hbar^{7/2}), \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad \hbar \rightarrow 0. \quad (9)$$

Если сравнить эту серию с (3), то она не содержит логарифмических поправок, а расщепление спектра в (9) происходит в следующем приближении.

Метод построения квазиклассических асимптотик в гладком случае 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 [22]. Кроме того, при построении асимптотики вблизи верхних границ спектральных кластеров используется новое интегральное представление для решения.

План дальнейшего изложения следующий. В разделе 2 найдена асимптотика собственных функций невозмущенной задачи. В разделе 3 построены асимптотические решения спектральной задачи для уравнения Хартри. В разделах 4, 5, 6 приведены примеры решения спектральной задачи на подпространствах $\mathcal{H}_p$. Они состоят из собственных функций двумерного осциллятора, отвечающих собственному значению $p + 1$. В 4 разделе рассмотрены случаи, когда $p = 0, 1$, а в 5 и 6 разделах — случай $p = 2$. Отметим, что в 5 разделе ищутся вещественные, а в 6 разделе — комплексные решения задачи. Наконец, дополнение к статье содержит доказательство теоремы из раздела 2.

2 Асимптотика собственных функций невозмущенной задачи

Пользуясь растяжением $q = x/\varepsilon, \psi = \varepsilon^{3/2}v, \lambda = \varepsilon E$, приведем задачу (1), (2) к стандартному для теории квазиклассических приближений виду

$$\left(-\varepsilon\Delta_x - \frac{1}{|x|} + \varepsilon \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|v(x')|^2}{|x - x'|} dx' \right) v(x) = Ev(x), \quad (10)$$

$$\|v\|_{L^2(\mathbb{R}^3)} = 1. \quad (11)$$

При построении асимптотических решений (10), (11) нам потребуется асимптотика собственных функций невозмущенной задачи

$$\left(-\varepsilon\Delta_x - \frac{1}{|x|} \right) v(x) = Ev(x), \quad \|v\|_{L^2(\mathbb{R}^3)} = 1.$$

Дискретным собственным значениям

$$E_n = -\frac{1}{4\varepsilon n^2}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

в сферических координатах (r, θ, φ) , где

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi,$$

отвечают собственные функции [6]

$$v_{n,k,n_r} = Y_{\ell m}(\theta, \varphi) R_{n\ell}(r). \quad (12)$$

Здесь ℓ, n_r — орбитальное и радиальное квантовые числа, $n = \ell + 1 + n_r$, $k = \ell - m$,

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (13)$$

$$R_{n\ell}(r) = \frac{1}{(2\varepsilon n)^{3/2}} \frac{2}{\sqrt{n(n-\ell-1)!(n+\ell)!}} \left(\frac{r}{\varepsilon n}\right)^{\ell} e^{-r/(2\varepsilon n)} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{r}{\varepsilon n}\right). \quad (14)$$

Функции (13). (14) содержат присоединенный полином Лежандра

$$P_{\ell}^m(x) = \frac{(-1)^{\ell}}{2^{\ell}\ell!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} (1-x^2)^{\ell},$$

а также обобщенный полином Лагерра

$$L_n^s(x) = e^x x^{-s} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+s}).$$

Пусть

$$a = 2\ell^2 \varepsilon. \quad (15)$$

Будем считать, что при $\varepsilon \rightarrow 0$ число ℓ имеет порядок $\varepsilon^{-1/2}$. Изучим поведение функций v_{n,k,n_r} вблизи окружности

$$\Gamma_a = \{(r, \theta, \varphi) \mid r = a, \theta = \pi/2\}$$

в $\mathbb{R}^3$. Введем новые переменные

$$\tau = \left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)\sqrt{\ell}, \quad s = \left(\frac{r}{a} - 1\right)\sqrt{\ell}.$$

Справедлива

Теорема 1. При $\ell \rightarrow \infty$ и небольших $n_r = 0, 1, 2, \dots$ и $k = 0, 1, 2, \dots$ функции v_{n,k,n_r} по mod $O(\ell^{-\infty})$ сосредоточены вблизи окружности Γ_a , где при $s^6 + \tau^4 \ll \ell$ справедлива асимптотика

$$\begin{aligned} v_{n,k,n_r} = & \frac{(-1)^p \sqrt{\ell}}{a^{3/2} 2^{(p+1)/2} \pi \sqrt{n_r!} \sqrt{k!}} e^{im\varphi} e^{-(s^2+\tau^2)/2} H_{n_r}(s) H_k(\tau) [1 + \\ & + O\left(\frac{|s|^3+1}{\sqrt{\ell}} H_{n_r}(s)\right) + O\left(\frac{s^2+1}{\sqrt{\ell}} H'_{n_r}(s)\right) + \\ & + O\left(\frac{\tau^4+1}{\ell} H_k(\tau)\right) + O\left(\frac{|\tau|^3+1}{\ell} H'_k(\tau)\right)]. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь H_n — полином Эрмита.

Доказательство теоремы 1 приведено в дополнении к статье.

3 Построение асимптотического решения

Переходя в сферическую систему координат, а также делая подстановку

$$v(x) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} g(r, \theta),$$

преобразуем задачу (10), (11) к виду [17]

$$\left\{ -\varepsilon \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \right] - \frac{1}{r} + \right. \\ \left. + \varepsilon \int_0^\pi \int_0^\infty W(r, r', \theta, \theta') |g(r', \theta')|^2 (r')^2 \sin \theta' dr' d\theta' - E \right\} g(r, \theta) = 0, \quad (17)$$

$$\int_0^\pi \int_0^\infty |g(r, \theta)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta = 1, \quad (18)$$

где ядро

$$W(r, r', \theta, \theta') = \frac{2}{\pi \sqrt{r^2 + (r')^2 - 2rr' \cos(\theta + \theta')}} K \left(\frac{2\sqrt{rr' \sin \theta \sin \theta'}}{\sqrt{r^2 + (r')^2 - 2rr' \cos(\theta + \theta')}} \right). \quad (19)$$

Для квантовых чисел ℓ, n, m порядка $\varepsilon^{-1/2}$, и следовательно, небольших n_r, k и $p = n_r + k$ ниже будут построены асимптотические решения задачи (10), (11) по $\text{mod } O(\ell^{-1})$ локализованные вблизи окружности Γ_a . Асимптотические решения задачи (17), (18) будем искать в виде

$$g = a^{-3/2} \left[\sqrt{\ell} g_0(\tau, s) + g_1(\tau, s) + \frac{g_2(\tau, s)}{\sqrt{\ell}} \right] + O \left(\frac{g_3(\tau, s)}{\ell} \right), \quad (20)$$

$$E = -\frac{1}{2a(1 + (n_r + 1)/\ell)^2} + \frac{E_0 \ln \ell}{\ell^2} + \frac{E_1}{\ell^2} + O \left(\frac{\ln \ell}{\ell^{5/2}} \right). \quad (21)$$

Здесь $\ell \rightarrow \infty$, функции $g_j(\tau, s)$, $j = 0, 1, 2, 3$, экспоненциально убывают при $\tau^2 + s^2 \rightarrow \infty$; E_0, E_1 — некоторые константы. (Для упрощения обозначений индексы i и p у g_0 и E_1 опущены.)

Разложим входящие в (17), (18) функции с помощью формулы Тейлора по степеням τ и s . Поскольку функция $K(\kappa)$ имеет логарифмическую особенность при $\kappa \rightarrow 1$ [12]

$$K(\kappa) = \ln(4/\sqrt{1 - \kappa^2}) + O((1 - \kappa^2) \ln(1 - \kappa^2)), \quad (22)$$

то непосредственно к W формула Тейлора не применима. Обозначим

$$t = (\tau - \tau')^2 + (s - s')^2.$$

Тогда из (19), (22) вытекает

Лемма 1. При $\ell \rightarrow \infty$, $t \ll \ell$ имеет место асимптотика

$$W(r, r', \theta, \theta') = \frac{1}{\pi a} \ln \frac{8\sqrt{\ell}}{\sqrt{t}} + O \left(\frac{s + s'}{\sqrt{\ell}} \ln \frac{\sqrt{\ell}}{\sqrt{t}} \right) + O \left(\frac{t}{\ell} \ln \frac{\sqrt{\ell}}{\sqrt{t}} \right). \quad (23)$$

Далее разложим $(1+(n_r+1)/\ell)^{-2}$ по степеням ℓ и подставим асимптотики (20), (21) в уравнения (17), (18). В силу (15), (21), (23), (18) для отсутствия в левой части (17) слагаемых порядка $\ell^{-2} \ln \ell$ достаточно положить $E_0 = 1/(4\pi)$. Приравнявая к нулю слагаемые порядка ℓ^{-1} , $\ell^{-3/2}$ и ℓ^{-2} , получаем следующие задачи для определения g_0 , g_1 и g_2 :

$$\mathbf{L}g_0 = 0, \quad (24)$$

$$\int_{\mathbb{R}^2} |g_0|^2 d\tau ds = 1; \quad \mathbf{L}g_1 = F_1, \quad (25)$$

где

$$F_1 = 2 \left[\frac{\partial g_0}{\partial s} - s \frac{\partial^2 g_0}{\partial \tau^2} + (s^3 - 2ks + s\tau^2)g_0 \right],$$

$$\int_{\mathbb{R}^2} (g_0 \bar{g}_1 + \bar{g}_0 g_1) d\tau ds = -2 \int_{\mathbb{R}^2} s |g_0|^2 d\tau ds;$$

$$\mathbf{L}g_2 = F_{2,1} + F_{2,2}, \quad (26)$$

где

$$F_{2,1} = -2s \frac{\partial g_0}{\partial s} + 3s^2 \frac{\partial^2 g_0}{\partial \tau^2} - \tau \frac{\partial g_0}{\partial \tau} - \left[\frac{2}{3}\tau^4 - 2k\tau^2 + k^2 - 6ks^2 + 3s^2\tau^2 + \right.$$

$$\left. + 3s^4 + 3(n_r + 1)^2 \right] g_0 + 2 \left[\frac{\partial g_1}{\partial s} - s \frac{\partial^2 g_1}{\partial \tau^2} + (s^3 - 2ks + s\tau^2)g_1 \right],$$

$$F_{2,2} = \frac{1}{2\pi} \left(4\pi E_1 - 6 \ln 2 + \int_{\mathbb{R}^2} \ln((\tau - \tau')^2 + (s - s')^2) |g_0(\tau', s')|^2 d\tau' ds' \right) g_0,$$

$$\int_{\mathbb{R}^2} (g_0 \bar{g}_2 + \bar{g}_0 g_2) d\tau ds =$$

$$= - \int_{\mathbb{R}^2} [|g_1|^2 + 2s(g_0 \bar{g}_1 + \bar{g}_0 g_1) + (s^2 - \tau^2/2) |g_0|^2] d\tau ds.$$

Здесь оператор $\mathbf{L}$ задан формулой (8).

Решениями уравнения (24) из $L^2(\mathbb{R}^2)$ являются собственные функции двумерного осциллятора, отвечающие собственному значению $p+1$ ($p = 0, 1, 2, \dots$). Они образуют подпространство $\mathcal{H}_p \subset L^2(\mathbb{R}^2)$, ортонормированный базис в котором состоит из функций $\beta_{j,p-j}(\tau, s)$, $j = 0, \dots, p$. Здесь

$$\beta_{j,i}(\tau, s) = \theta_{j,i} e^{-(s^2 + \tau^2)/2} H_j(s) H_i(\tau),$$

где

$$\theta_{j,i} = \frac{(-1)^{j+i}}{2^{(j+i)/2} \sqrt{\pi} \sqrt{j!} \sqrt{i!}}.$$

Следовательно,

$$g_0 = \sum_{j=0}^p c_j \beta_{j,p-j}, \quad (27)$$

где c_j — некоторые константы, удовлетворяющие условию нормировки

$$\sum_{j=0}^p |c_j|^2 = 1.$$

Они находятся из условий разрешимости для следующих приближений. Используя (24), а также известные свойства полиномов Эрмита [23]

$$sH_j(s) = H_{j+1}(s)/2 + jH_{j-1}(s), \quad H'_j(s) = 2jH_{j-1}(s),$$

преобразуем правую часть уравнения (25). Так как

$$\begin{aligned} & \left[s \frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial}{\partial s} + 2s(n_r + 1) \right] e^{-s^2/2} H_j(s) = e^{-s^2/2} [s(s^2 - 1)H_j(s) - 4s^2 j H_{j-1}(s) + \\ & + 4s j(j-1)H_{j-2}(s) - sH_j(s) + 2jH_{j-1}(s) + 2s(n_r + 1)H_j(s)] = \\ & = e^{-s^2/2} \left\{ \frac{1}{8} H_{j+3}(s) + \left(\frac{3}{4}j + \frac{3}{4} \right) H_{j+1}(s) + \frac{3}{2} j^2 H_{j-1}(s) + j(j-1)(j-2)H_{j-3}(s) + \right. \\ & + 2n_r \left[\frac{1}{2} H_{j+1}(s) + jH_{j-1}(s) \right] - 4j \left[\frac{1}{4} H_{j+1}(s) + \left(j - \frac{1}{2} \right) H_{j-1}(s) + \right. \\ & + (j-1)(j-2)H_{j-3}(s) \left. \right] + 2jH_{j-1}(s) + 4j(j-1) \left[\frac{1}{2} H_{j-1}(s) + (j-2)H_{j-3}(s) \right] \left. \right\} = \\ & = e^{-s^2/2} \left\{ \frac{1}{8} H_{j+3}(s) + \left[-\frac{j}{4} + \frac{3}{4} + n_r \right] H_{j+1}(s) + \right. \\ & + j \left[-\frac{j}{2} + 2n_r + 2 \right] H_{j-1}(s) + j(j-1)(j-2)H_{j-3}(s) \left. \right\}, \end{aligned}$$

то F_1 принимает вид

$$\begin{aligned} F_1 &= 2 \left[s \frac{\partial^2 g_0}{\partial s^2} + \frac{\partial g_0}{\partial s} + 2s(n_r + 1)g_0 \right] = \\ &= 2 \sum_{j=0}^p c_j \theta_{j,p-j} e^{-(s^2 + \tau^2)/2} H_{p-j}(\tau) \left\{ H_{j+3}(s)/8 + ((3-j)/4 + n_r)H_{j+1}(s) + \right. \\ & \quad \left. + j(-j/2 + 2n_r + 2)H_{j-1}(s) + j(j-1)(j-2)H_{j-3}(s) \right\}. \end{aligned} \quad (28)$$

Поскольку (28) не содержит функций из $\mathcal{H}_p$, то уравнение (25) разрешимо. Его решение имеет вид

$$g_1 = -\frac{1}{3} \frac{\partial^3 g_0}{\partial s^3} - 2(n_r + 1) \frac{\partial g_0}{\partial s} + \sum_{j=0}^p c_j^* \beta_{j,p-j},$$

где c_j^* — некоторые константы.

Аналогично доказывается, что $F_{2,1}$ также не содержит функций из $\mathcal{H}_p$. Поэтому условия разрешимости уравнения (26) принимают вид

$$\int_{\mathbb{R}^2} F_{2,2} \beta_{j,p-j} d\tau ds = 0, \quad j = 0, \dots, p. \quad (29)$$

При выполнении (29) функция $g_2 \in L^2(\mathbb{R}^2)$ может быть представлена в виде суммы следующего ряда [24, 23]

$$g_2 = \sum_{\substack{j,i=0 \\ j+i \neq p}}^{\infty} \frac{1}{2(j+i-p)} \int_{\mathbb{R}^2} (F_{2,1}(\tau', s') + aF_{2,2}(\tau', s')) \beta_{j,i}(\tau', s') d\tau' ds' \beta_{j,i}(\tau, s) + \\ + \sum_{j=0}^p c_j^{**} \beta_{j,p-j}, \quad (30)$$

где c_j^{**} — некоторые константы.

Условие (29) позволяют найти входящие в (27) коэффициенты

$$c_j = \frac{1}{6 \ln 2 - 4\pi E_1} \int_{\mathbb{R}^4} \ln((\tau - \tau')^2 + (s - s')^2) |g_0(\tau', s')|^2 g_0(\tau, s) \beta_{j,p-j}(\tau, s) d\tau' ds' d\tau ds,$$

$j = 0, \dots, p$. В результате, приходим к следующей не содержащей малых параметров задаче на собственные значения

$$(6 \ln 2 - 4\pi E_1) g_0 = \\ = \int_{\mathbb{R}^2} \Omega(\tau, s, \tau'', s'') \int_{\mathbb{R}^2} \ln((\tau' - \tau'')^2 + (s' - s'')^2) |g_0(\tau', s')|^2 d\tau' ds' g_0(\tau'', s'') d\tau'' ds'', \quad (31)$$

$$\int_{\mathbb{R}^2} |g_0(\tau, s)|^2 d\tau ds = 1. \quad (32)$$

Здесь функция

$$\Omega(\tau, s, \tau'', s'') = \frac{e^{-(s^2 + \tau^2 + (s'')^2 + (\tau'')^2)/2}}{2^p \pi} \sum_{j=0}^p \frac{H_j(s) H_j(s'') H_{p-j}(\tau) H_{p-j}(\tau'')}{j!(p-j)!}.$$

Поскольку в результате преобразования Гаусса [23]

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\mathbb{R}} (2ix)^n e^{(ix-y)^2} dx = H_n(y),$$

то для ядра Ω имеет место интегральное представление

$$\Omega(\tau, s, \tau'', s'') = \frac{(-1)^{p2^p}}{p! \pi^3} e^{-(s^2 + \tau^2 + (s'')^2 + (\tau'')^2)/2} \times \\ \times \int_{\mathbb{R}^4} (\tilde{s} \tilde{s}' + \tilde{\tau} \tilde{\tau}')^p e^{(i\tilde{s} - s)^2 + (i\tilde{\tau} - \tau)^2 + (i\tilde{s}' - s')^2 + (i\tilde{\tau}' - \tau')^2} d\tilde{\tau} d\tilde{s} d\tilde{\tau}' d\tilde{s}'.$$

Из (31), (32) следует, что число E_1 может быть записано в виде

$$E_1 = \frac{3 \ln 2}{2\pi} - \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\mathbb{R}^2} \Omega(\tau, s, \tau'', s'') g_0(\tau'', s'') \bar{g}_0(\tau, s) d\tau ds \times \\ \times \int_{\mathbb{R}^2} \ln((\tau' - \tau'')^2 + (s' - s'')^2) |g_0(\tau', s')|^2 d\tau' ds' d\tau'' ds''. \quad (33)$$

Замечание 1. Уравнение (31) является нелинейным интегральным уравнением. Ранее при нахождении серии асимптотических собственных функций для оператора Хартри нелинейное интегральное уравнение на сфере возникало в работе [14].

Пусть при некотором $p = 0, 1, 2, \dots$ число $E_1 = E_{1,i}^{(p)}$ и функция $g_0 = g_{0,i}^{(p)}$ являются решением задачи (31), (32). Определим число $\lambda_{n,i}^{(p)}$ по формуле (3), а также функцию

$$\psi_{n,i}^{(p)} = \varepsilon^{3/2} \sum_{j=0}^p c_j v_{n,p-j,j}(\varepsilon q),$$

где v_{n,k,n_r} задаются формулой (12), а коэффициенты c_j совпадают с коэффициентами разложения g_0 согласно (27) (см. теорему 1). Справедлива

Теорема 2. При $\varepsilon \rightarrow 0$ и n порядка $\varepsilon^{-1/2}$ число $\lambda_{n,i}^{(p)}$ является асимптотическим собственным значением, а функция $\psi_{n,i}^{(p)}$ — главным членом разложения соответствующей асимптотической собственной функции задачи (1), (2) в пространстве $L^2(\mathbb{R}^3)$. Число $\lambda_{n,i}^{(p)}$ расположено вблизи верхней границы спектрального кластера, отвечающего квантовому числу n , а функция $\psi_{n,i}^{(p)}$ по mod $O(n)$ сосредоточена вблизи окружности $\Gamma = \{(r, \theta, \varphi) \mid r = 2n^2, \theta = \pi/2\}$ в $\mathbb{R}^3$.

Замечание 2. Поправка к $\psi_{n,i}^{(p)}$ строится аналогично (30), однако имеет весьма громоздкий вид.

4 Решение спектральной задачи на подпространствах $\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_1$

Найдем решение задачи (31), (32) при $p = 0$. Будем искать $g_{0,0}^{(0)}$ в виде

$$g_{0,0}^{(0)} = c_0^{(0)} \beta_{0,0} = \frac{c_0^{(0)}}{\sqrt{\pi}} e^{-(s^2 + \tau^2)/2}. \quad (34)$$

В силу условия нормировки (32) константа $c_0^{(0)}$ удовлетворяет равенству

$$c_0^{(0)} = 1. \quad (35)$$

Замечание 3. Формулы для асимптотических собственных функций в статье приводятся с точностью до произвольного множителя вида $e^{i\varphi}$, где $\varphi \in \mathbb{R}$.

Подставляя (34) в соотношение (33), имеем:

$$E_{1,0}^{(0)} = \frac{3 \ln 2}{2\pi} - \frac{1}{4\pi^3} \int_{\mathbb{R}^4} \ln((\tau' - \tau'')^2 + (s' - s'')^2) e^{-s'^2 - \tau'^2 - (s'')^2 - (\tau'')^2} d\tau' ds' d\tau'' ds''. \quad (36)$$

Далее, делая замену переменных

$$\xi = \tau'' - \tau', \quad \eta = s'' - s', \quad (37)$$

а также учитывая при $n = 0$ равенство [25]

$$\int_{\mathbb{R}} r^{2n} e^{-2r^2} dr = \frac{\sqrt{\pi}(2n)!}{2^{3n}\sqrt{2}n!}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (38)$$

преобразуем (36) к виду

$$E_{1,0}^{(0)} = \frac{3 \ln 2}{2\pi} - \frac{1}{8\pi^2} \int_{\mathbb{R}^2} \ln(\xi^2 + \eta^2) e^{-(\xi^2 + \eta^2)/2} d\xi d\eta. \quad (39)$$

Наконец, переходя в правой части (39) к полярным координатам

$$\xi = \rho \cos \varphi, \quad \eta = \rho \sin \varphi$$

и используя интеграл [25]

$$\int_0^\infty e^{-r/2} \ln r dr = -2\gamma + 2 \ln 2, \quad (40)$$

где γ – постоянная Эйлера, находим, что

$$\begin{aligned} E_{1,0}^{(0)} &= \frac{3 \ln 2}{2\pi} - \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \ln \rho^2 e^{-\rho^2/2} \rho d\rho d\varphi = \\ &= \frac{3 \ln 2}{2\pi} - \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty e^{-r/2} \ln r dr = \frac{5 \ln 2 + \gamma}{4\pi}. \end{aligned}$$

При $p = 1$ решение будем искать в виде

$$g_{0,i}^{(1)} = c_{0,i}^{(1)} \beta_{0,1} + c_{1,i}^{(1)} \beta_{1,0} = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-(s^2 + \tau^2)/2} (c_{0,i}^{(1)} \tau + c_{1,i}^{(1)} s), \quad (41)$$

где $c_{0,i}^{(1)}, c_{1,i}^{(1)}$ — константы. Подставляя функцию (41) в (31), (32), приходим к системе уравнений

$$(4\pi E_1^{(1)} - 6 \ln 2) c_0^{(1)} + I(c_0^{(1)}, c_1^{(1)}) = 0, \quad (42)$$

$$(4\pi E_1^{(1)} - 6 \ln 2) c_1^{(1)} + I(c_1^{(1)}, c_0^{(1)}) = 0, \quad (43)$$

$$|c_0^{(1)}|^2 + |c_1^{(1)}|^2 = 1, \quad (44)$$

где

$$\begin{aligned} I(c_0^{(1)}, c_1^{(1)}) &= \frac{4}{\pi^2} \int_{\mathbb{R}^4} \ln((\tau' - \tau'')^2 + (s' - s'')^2) e^{-((s')^2 + (\tau')^2 + (s'')^2 + (\tau'')^2)} [|c_0^{(1)}|^2 (\tau')^2 + \\ &+ |c_1^{(1)}|^2 (s')^2 + (c_0^{(1)} \bar{c}_1^{(1)} + \bar{c}_0^{(1)} c_1^{(1)}) s' \tau'] [c_0^{(1)} (\tau'')^2 + c_1^{(1)} s'' \tau''] d\tau' ds' d\tau'' ds''. \end{aligned}$$

(Индекс i для краткости обозначений опущен.)

Вычислим входящий в $I(c_0^{(1)}, c_1^{(1)})$ интеграл. Делая замену переменных (37), имеем:

$$I(c_0^{(1)}, c_1^{(1)}) = \frac{4}{\pi^2} \int_{\mathbb{R}^2} \ln(\xi^2 + \eta^2) e^{-(\xi^2 + \eta^2)/2} I_1(c_0^{(1)}, c_1^{(1)}, \xi, \eta) d\xi d\eta. \quad (45)$$

Здесь

$$I_1(c_0^{(1)}, c_1^{(1)}, \xi, \eta) = \int_{\mathbb{R}^2} e^{-2(s'+\eta/2)^2 - 2(\tau'+\xi/2)^2} [|c_0^{(1)}|^2 (\tau')^2 + |c_1^{(1)}|^2 (s')^2 + (c_0^{(1)}\bar{c}_1^{(1)} + \bar{c}_0^{(1)}c_1^{(1)})s'\tau'] [c_0^{(1)}(\xi + \tau')^2 + c_1^{(1)}(\xi + \tau')(\eta + s')] d\tau' ds'.$$

Делая далее еще одну замену

$$x = s' + \eta/2, \quad y = \tau' + \xi/2$$

и пользуясь равенствами (38) при $n = 0, 1, 2$ находим, что

$$\begin{aligned} I_1(c_0^{(1)}, c_1^{(1)}, \xi, \eta) = & \frac{\pi}{32} \{ 3 |c_0^{(1)}|^2 c_0^{(1)} + |c_1^{(1)}|^2 c_0^{(1)} + (c_0^{(1)}\bar{c}_1^{(1)} + \bar{c}_0^{(1)}c_1^{(1)})c_1^{(1)} + \\ & + [|c_0^{(1)}|^2 \xi^2 + |c_1^{(1)}|^2 \eta^2 + (c_0^{(1)}\bar{c}_1^{(1)} + \bar{c}_0^{(1)}c_1^{(1)})\xi\eta]c_0^{(1)} - \\ & - [4 |c_0^{(1)}|^2 c_0^{(1)} + (c_0^{(1)}\bar{c}_1^{(1)} + \bar{c}_0^{(1)}c_1^{(1)})c_1^{(1)}]\xi^2 - 2[(c_0^{(1)}\bar{c}_1^{(1)} + \bar{c}_0^{(1)}c_1^{(1)})c_0^{(1)} + \\ & + (|c_0^{(1)}|^2 + |c_1^{(1)}|^2)c_1^{(1)}]\xi\eta - (c_0^{(1)}\bar{c}_1^{(1)} + \bar{c}_0^{(1)}c_1^{(1)})c_1^{(1)}\eta^2 + \\ & + [|c_0^{(1)}|^2 + |c_1^{(1)}|^2 + |c_0^{(1)}|^2 \xi^2 + |c_1^{(1)}|^2 \eta^2 + \\ & + (c_0^{(1)}\bar{c}_1^{(1)} + \bar{c}_0^{(1)}c_1^{(1)})\xi\eta](c_0^{(1)}\xi^2 + c_1^{(1)}\xi\eta) \}. \end{aligned} \quad (46)$$

Подставим, наконец, правую часть (46) в (45). Переходя в получившемся интеграле к полярным координатам, а также используя (40) и равенства [25]

$$\int_0^\infty r^n e^{-r/2} \ln r dr = n!2^{n+1} \left(\sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \gamma + \ln 2 \right), \quad n = 1, 2, \dots$$

при $n = 1, 2$, приходим к следующей лемме.

Лемма 2. *Справедливо равенство*

$$I(c_0^{(1)}, c_1^{(1)}) = \left(\ln 2 - \gamma + \frac{5}{8} \right) (|c_0^{(1)}|^2 + |c_1^{(1)}|^2)c_0^{(1)} + (c_0^{(1)}\bar{c}_1^{(1)} - \bar{c}_0^{(1)}c_1^{(1)})\frac{c_1^{(1)}}{8}. \quad (47)$$

С учетом (47) система уравнений (42)–(44) принимает вид

$$\left(4\pi E_1^{(1)} - 5 \ln 2 - \gamma + \frac{5}{8} \right) c_0^{(1)} + (c_0^{(1)}\bar{c}_1^{(1)} - \bar{c}_0^{(1)}c_1^{(1)})\frac{c_1^{(1)}}{8} = 0, \quad (48)$$

$$\left(4\pi E_1^{(1)} - 5 \ln 2 - \gamma + \frac{5}{8} \right) c_1^{(1)} - (c_0^{(1)}\bar{c}_1^{(1)} - \bar{c}_0^{(1)}c_1^{(1)})\frac{c_0^{(1)}}{8} = 0, \quad (49)$$

$$|c_0^{(1)}|^2 + |c_1^{(1)}|^2 = 1. \quad (50)$$

Система (48)–(50) при

$$E_{1,0}^{(1)} = \frac{1}{4\pi} \left(5 \ln 2 + \gamma - \frac{5}{8} \right)$$

имеет однопараметрическое семейство вещественных решений

$$c_{0,0}^{(1)} = \cos \alpha, \quad c_{1,0}^{(1)} = \sin \alpha, \quad (51)$$

где $\alpha \in \mathbb{R}$, а при

$$E_{1,1}^{(1)} = \frac{1}{4\pi} \left(5 \ln 2 + \gamma - \frac{3}{4} \right)$$

— комплексные решения

$$c_{0,1}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_{1,1}^{(1)} = \pm \frac{i}{\sqrt{2}}. \quad (52)$$

Справедлива

Теорема 3. При $p = 0, 1$ собственные значения задачи (31), (32) имеют вид (4)–(6), а соответствующие собственные функции при $p = 0$ определяются равенствами (34), (35), а при $p = 1$ — равенствами (41), (51), (52).

5 Спектральная задача на подпространстве $\mathcal{H}_2$. Вещественные решения

При $p = 2$ будем искать решение задачи (31), (32) в виде

$$\begin{aligned} g_{0,i}^{(2)} &= c_{0,i}^{(2)} \beta_{0,2} + c_{1,i}^{(2)} \beta_{1,1} + c_{2,i}^{(2)} \beta_{2,0} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-(s^2+\tau^2)/2} [c_{0,i}^{(2)} (2\tau^2 - 1) + c_{1,i}^{(2)} 2\sqrt{2}\tau s + c_{2,i}^{(2)} (2s^2 - 1)]. \end{aligned} \quad (53)$$

Тогда система (31), (32) примет вид

$$(4\pi E_1^{(2)} - 6 \ln 2) c_0^{(2)} + I_2(c_0^{(2)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}) = 0, \quad (54)$$

$$(4\pi E_1^{(2)} - 6 \ln 2) c_1^{(2)} + I_3(c_0^{(2)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}) = 0, \quad (55)$$

$$(4\pi E_1^{(2)} - 6 \ln 2) c_2^{(2)} + I_2(c_2^{(2)}, c_1^{(2)}, c_0^{(2)}) = 0, \quad (56)$$

$$|c_0^{(2)}|^2 + |c_1^{(2)}|^2 + |c_2^{(2)}|^2 = 1. \quad (57)$$

Здесь

$$\begin{aligned} I_2(c_0^{(2)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}) &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{\mathbb{R}^4} \ln((\tau - \tau')^2 + (s - s')^2) e^{-((s')^2 + (\tau')^2 + s^2 + \tau^2)} \times \\ &\quad \times I_4(c_0^{(2)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}, \tau', s', \tau, s) (2\tau^2 - 1) d\tau' ds' d\tau ds, \\ I_3(c_0^{(2)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}) &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi^2} \int_{\mathbb{R}^4} \ln((\tau - \tau')^2 + (s - s')^2) e^{-((s')^2 + (\tau')^2 + s^2 + \tau^2)} \times \\ &\quad \times I_4(c_0^{(2)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}, \tau', s', \tau, s) \tau s d\tau' ds' d\tau ds, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} I_4(c_0^{(2)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}, \tau', s', \tau, s) &= \{ |c_0^{(2)}|^2 (2(\tau')^2 - 1)^2 + 8 |c_1^{(2)}|^2 (\tau' s')^2 + \\ &\quad + |c_2^{(2)}|^2 (2(s')^2 - 1)^2 + 2\sqrt{2} (c_0^{(2)} \bar{c}_1^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)} c_1^{(2)}) \tau' s' (2(\tau')^2 - 1) + \end{aligned}$$

$$+2\sqrt{2}(c_2^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \bar{c}_2^{(2)}c_1^{(2)})\tau's'(2(s')^2 - 1) + (c_0^{(2)}\bar{c}_2^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_2^{(2)})(2(\tau')^2 - 1) \times \\ \times (2(s')^2 - 1)\} [c_0^{(2)}(2\tau^2 - 1) + 2\sqrt{2}c_1^{(2)}\tau s + c_2^{(2)}(2s^2 - 1)].$$

(Индекс i снова опущен.)

Вычисления, аналогичные случаям $p = 0, 1$, но значительно более громоздкие, приводят к следующей лемме.

Лемма 3. *Справедливы равенства*

$$I_2(c_0^{(2)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}) = (\ln 2 - \gamma)(|c_0^{(2)}|^2 + |c_1^{(2)}|^2 + |c_2^{(2)}|^2) + \\ + \frac{1}{128} \left\{ |c_0^{(2)}|^2 \left(\frac{247}{2}c_0^{(2)} + \frac{c_2^{(2)}}{2} \right) + |c_1^{(2)}|^2 (153c_0^{(2)} - c_2^{(2)}) + \right. \\ + |c_2^{(2)}|^2 \left(\frac{343}{2}c_0^{(2)} + \frac{c_2^{(2)}}{2} \right) - 15(c_0^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_1^{(2)})c_1^{(2)} - 9(c_2^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \\ \left. + \bar{c}_2^{(2)}c_1^{(2)})c_1^{(2)} + (c_0^{(2)}\bar{c}_2^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_2^{(2)}) \left(\frac{c_0^{(2)}}{2} - \frac{9}{2}c_2^{(2)} \right) \right\}, \quad (58)$$

$$I_3(c_0^{(2)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}) = (\ln 2 - \gamma)(|c_0^{(2)}|^2 + |c_1^{(2)}|^2 + |c_2^{(2)}|^2) + \\ + \frac{1}{128} \{ 153 |c_0^{(2)}|^2 c_1^{(2)} + 142 |c_1^{(2)}|^2 c_1^{(2)} + 153 |c_2^{(2)}|^2 c_1^{(2)} - \\ - (c_0^{(2)}\bar{c}_2^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_2^{(2)})c_1^{(2)} - (c_0^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_1^{(2)})(15c_0^{(2)} + 9c_2^{(2)}) - \\ - (c_2^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \bar{c}_2^{(2)}c_1^{(2)})(9c_0^{(2)} + 15c_2^{(2)}) \}. \quad (59)$$

С учетом (58), (59) система уравнений (54)–(57) принимает вид

$$-\sigma^{(2)}c_0^{(2)} + |c_0^{(2)}|^2 \left(\frac{247}{2}c_0^{(2)} + \frac{c_2^{(2)}}{2} \right) + |c_1^{(2)}|^2 (153c_0^{(2)} - c_2^{(2)}) + \\ + |c_2^{(2)}|^2 \left(\frac{343}{2}c_0^{(2)} + \frac{c_2^{(2)}}{2} \right) - 15(c_0^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_1^{(2)})c_1^{(2)} - \\ - 9(c_2^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \bar{c}_2^{(2)}c_1^{(2)})c_1^{(2)} + (c_0^{(2)}\bar{c}_2^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_2^{(2)}) \left(\frac{c_0^{(2)}}{2} - \frac{9}{2}c_2^{(2)} \right) = 0, \quad (60)$$

$$-\sigma^{(2)}c_1^{(2)} + 153 |c_0^{(2)}|^2 c_1^{(2)} + 142 |c_1^{(2)}|^2 c_1^{(2)} + 153 |c_2^{(2)}|^2 c_1^{(2)} - \\ - (c_0^{(2)}\bar{c}_2^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_2^{(2)})c_1^{(2)} - (c_0^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_1^{(2)})(15c_0^{(2)} + 9c_2^{(2)}) - \\ - (c_2^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \bar{c}_2^{(2)}c_1^{(2)})(9c_0^{(2)} + 15c_2^{(2)}) = 0, \quad (61)$$

$$-\sigma^{(2)}c_2^{(2)} + |c_0^{(2)}|^2 \left(\frac{c_0^{(2)}}{2} + \frac{343}{2}c_2^{(2)} \right) + |c_1^{(2)}|^2 (-c_0^{(2)} + 153c_2^{(2)}) + \\ + |c_2^{(2)}|^2 \left(\frac{c_0^{(2)}}{2} + \frac{247}{2}c_2^{(2)} \right) - 9(c_0^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_1^{(2)})c_1^{(2)} - 15(c_2^{(2)}\bar{c}_1^{(2)} + \\ + \bar{c}_2^{(2)}c_1^{(2)})c_1^{(2)} + (c_0^{(2)}\bar{c}_2^{(2)} + \bar{c}_0^{(2)}c_2^{(2)}) \left(-\frac{9}{2}c_0^{(2)} + \frac{c_2^{(2)}}{2} \right) = 0, \quad (62)$$

$$|c_0^{(2)}|^2 + |c_1^{(2)}|^2 + |c_2^{(2)}|^2 = 1. \quad (63)$$

Здесь $\sigma^{(2)} = 128(-4\pi E_1^{(2)} + 5 \ln 2 + \gamma)$.

Перейдем к решению системы (60)-(63). (Для упрощения обозначений индекс 2 сверху у $c_0^{(2)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}, \sigma^{(2)}$ будем ниже опускать.) Вначале найдем вещественные решения. Если $c_0, c_1, c_2 \in \mathbb{R}$, то система (60)-(63) принимает вид

$$\begin{aligned} -\sigma c_0 + c_0^2 \left(\frac{247}{2} c_0 + \frac{3}{2} c_2 \right) + c_1^2 (123 c_0 - 19 c_2) + c_2^2 \left(\frac{325}{2} c_0 + \frac{c_2}{2} \right) &= 0, \\ c_1 (-\sigma + 123 c_0^2 + 142 c_1^2 + 123 c_2^2 - 38 c_0 c_2) &= 0, \\ -\sigma c_2 + c_0^2 \left(\frac{c_0}{2} + \frac{325}{2} c_2 \right) + c_1^2 (-19 c_0 + 123 c_2) + c_2^2 \left(\frac{3}{2} c_0 + \frac{247}{2} c_2 \right) &= 0, \\ c_0^2 + c_1^2 + c_2^2 &= 1. \end{aligned} \quad (64)$$

Учитывая (64), при $c_1 = 0$ получаем систему

$$\left(-\sigma + 123 + \frac{c_0^2}{2} + \frac{79}{2} c_2^2 \right) c_0 + \left(-19 + \frac{41}{2} c_0^2 + \frac{39}{2} c_2^2 \right) c_2 = 0, \quad (65)$$

$$\left(-19 + \frac{39}{2} c_0^2 + \frac{41}{2} c_2^2 \right) c_0 + \left(-\sigma + 123 + \frac{79}{2} c_0^2 + \frac{c_2^2}{2} \right) c_2 = 0, \quad (66)$$

$$c_0^2 + c_2^2 = 1, \quad (67)$$

а при $c_1 \neq 0$ приходим к уравнениям (65), (66),

$$-\sigma + 142 - 19(c_0 + c_2)^2 = 0, \quad (68)$$

$$c_1^2 = 1 - c_0^2 - c_2^2. \quad (69)$$

Рассмотрим случай, когда $c_1 = 0$. Обозначим $x = c_2^2$. Тогда, исключая c_0 из (65)-(67), имеем:

$$\sigma^2 - 286\sigma - 1520x^2 + 1520x + 20068 = 0, \quad (70)$$

$$\sigma^2(x-1) - \sigma(x-1)(78x+247) + \left(1522x^3 + 8109x^2 + \frac{11243}{2}x - \frac{61009}{4} \right) = 0. \quad (71)$$

Из уравнений (70), (71) вытекает, что

$$\left(x - \frac{1}{2} \right) \left(-78(x-1)\sigma + 3042x^2 + 6590x - \frac{19263}{2} \right) = 0. \quad (72)$$

Если $x = 1/2$, то из уравнения (70) находим

$$\sigma_1^{(2)} = 142, \quad \sigma_2^{(2)} = 144. \quad (73)$$

Соответствующие коэффициенты в формуле (53) имеют вид

$$\begin{aligned} c_{0,1}^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_{1,1}^{(2)} = 0, \quad c_{2,1}^{(2)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \\ c_{0,2}^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_{1,2}^{(2)} = 0, \quad c_{2,2}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (74)$$

Если же $x \neq 1/2$, то выражая σ из (72) и подставляя его в (70), получаем уравнение

$$x^4 - 4x^3 + \frac{15971}{3042}x^2 - \frac{1141}{507}x + \frac{1}{2704} = 0.$$

Оно сводится к двум квадратным уравнениям:

$$(x - 3/2)^2 = 0 \quad (75)$$

и

$$x^2 - x + \frac{1}{6084} = 0. \quad (76)$$

Так как $x \in [0, 1]$, то уравнение (75) решений не имеет. В случае уравнения (76) находим корни

$$x_1 = \frac{1}{78(39 + 4\sqrt{95})}, \quad x_2 = 1 - \frac{1}{78(39 + 4\sqrt{95})}.$$

Они отвечают значению

$$\sigma_0^{(2)} = 123 + \frac{19}{39}. \quad (77)$$

Доказана

Лемма 4. Система (65)–(67) разрешима лишь в случае, когда σ имеет вид (73) или (77).

Перейдем к изучению уравнений (65), (66), (68), (69), которые возникают при $c_1 \neq 0$. Исключая из этой системы σ и c_1^2 , находим, что

$$\left(-19 + \frac{39}{2}c_0^2 + 38c_0c_2 + \frac{117}{2}c_2^2\right)c_0 + \left(-19 + \frac{41}{2}c_0^2 + \frac{39}{2}c_2^2\right)c_2 = 0, \quad (78)$$

$$\left(-19 + \frac{39}{2}c_0^2 + \frac{41}{2}c_2^2\right)c_0 + \left(-19 + \frac{117}{2}c_0^2 + 38c_0c_2 + \frac{39}{2}c_2^2\right)c_2 = 0. \quad (79)$$

Если $c_0 = c_2 = 0$, то из (68), (69) следует, что $c_1 = 1$, а $\sigma = 142$. Если же $c_0c_2 \neq 0$, то условием разрешимости (78), (79) будет равенство

$$\begin{aligned} &\left(-19 + \frac{39}{2}c_0^2 + 38c_0c_2 + \frac{117}{2}c_2^2\right)\left(-19 + \frac{117}{2}c_0^2 + 38c_0c_2 + \frac{39}{2}c_2^2\right) - \\ &- \left(-19 + \frac{39}{2}c_0^2 + \frac{41}{2}c_2^2\right)\left(-19 + \frac{41}{2}c_0^2 + \frac{39}{2}c_2^2\right) = 0. \end{aligned}$$

Вследствие симметрии уравнений (78), (79) оно может быть записано в виде

$$(c_0 + c_2)^2[38 - 39(c_0 + c_2)^2] = 0.$$

Пусть $c_0 + c_2 = 0$. Тогда из соотношения (68) находим, что $\sigma_1^{(2)} = 142$. Этому значению σ соответствует однопараметрическое семейство решений (53), коэффициенты которого имеют вид

$$c_{0,1}^{(2)} = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{2}}, \quad c_{1,1}^{(2)} = \cos \alpha, \quad c_{2,1}^{(2)} = -\frac{\sin \alpha}{\sqrt{2}}. \quad (80)$$

Здесь $\alpha \in \mathbb{R}$.

В случае, если

$$(c_0 + c_2)^2 = \frac{38}{39},$$

для σ снова получаем значение (77). Ему соответствует однопараметрическое семейство решений (53), коэффициенты которого имеют вид

$$c_{0,0}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{39}} \left(\frac{\sqrt{38}}{2} + \sqrt{10} \cos \alpha \right), \quad c_{1,0}^{(2)} = \frac{2\sqrt{5}}{\sqrt{39}} \sin \alpha, \quad c_{2,0}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{39}} \left(\frac{\sqrt{38}}{2} - \sqrt{10} \cos \alpha \right). \quad (81)$$

Здесь $\alpha \in \mathbb{R}$. Отметим, что если $\sigma = \sigma_0^{(2)}$ и $\sigma = \sigma_1^{(2)}$, то построенные выше при $c_1 = 0$ решения системы (65)–(67) содержатся в однопараметрических семействах (81), (80).

Доказана

Теорема 4. При $p = 2$ собственные значения задачи (31), (32), отвечающие вещественным собственным функциям, имеют вид (4), (77), (73). Соответствующие собственные функции определяются равенствами (53), (81), (80), (74).

6 Спектральная задача на подпространстве $\mathcal{H}_2$. Комплексные решения

Перейдем к построению комплексных решений системы (60)–(63). В силу замечания 3 мы можем считать, что $c_1 \in \mathbb{R}$. Поэтому положим

$$c_0^{(2)} = |c_0| e^{i\varphi_0}, \quad c_1^{(2)} = |c_1|, \quad c_2^{(2)} = |c_2| e^{i\varphi_2}.$$

Поделим далее (60) на $e^{i\varphi_0}$, (62) на $e^{i\varphi_2}$ и приравняем в уравнениях (60)–(62) к нулю вещественные и мнимые части. В результате получаем систему

$$\begin{aligned} & -\sigma |c_0| + \frac{247}{2} |c_0|^3 + \frac{1}{2} |c_0|^2 |c_2| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) + 153 |c_1|^2 |c_0| - \\ & - |c_1|^2 |c_2| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) + |c_2|^2 \left(\frac{343}{2} |c_0| + \frac{1}{2} |c_2| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) \right) - \\ & - 30 |c_0| |c_1|^2 \cos^2 \varphi_0 - 18 |c_2| |c_1|^2 \cos \varphi_2 \cos \varphi_0 + \\ & + 2 |c_0| |c_2| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) \left(\frac{|c_0|}{2} - \frac{9}{2} |c_2| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) \right) = 0, \quad (82) \\ & |c_1| \{ -\sigma + 153 |c_0|^2 + 142 |c_1|^2 + 153 |c_2|^2 - \\ & - 2 |c_0| |c_2| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) - 2 |c_0| \cos \varphi_0 (15 |c_0| \cos \varphi_0 + 9 |c_2| \cos \varphi_2) - \\ & - 2 |c_2| \cos \varphi_2 (9 |c_0| \cos \varphi_0 + 15 |c_2| \cos \varphi_2) \} = 0, \\ & -\sigma |c_2| + |c_0|^2 \left(\frac{1}{2} |c_0| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) + \frac{343}{2} |c_2| \right) + \\ & + |c_1|^2 \left(-|c_0| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) + 153 |c_2| \right) + |c_2|^2 \left(\frac{1}{2} |c_0| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) + \right. \\ & \left. + \frac{247}{2} |c_2| \right) - 18 |c_0| |c_1|^2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2 - 30 |c_2| |c_1|^2 \cos^2 \varphi_0 + \end{aligned}$$

$$+2 |c_0| |c_2| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) \left(-\frac{9}{2} |c_0| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) + \frac{|c_2|}{2} \right) = 0, \quad (83)$$

$$|c_0|^2 + |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1, \quad (84)$$

$$|c_2| \sin(\varphi_2 - \varphi_0) \left(\frac{|c_0|^2}{2} - |c_1|^2 + \frac{|c_2|^2}{2} - 9 |c_0| |c_2| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) \right) + \\ + |c_1|^2 \sin \varphi_0 (30 |c_0| \cos \varphi_0 + 18 |c_2| \cos \varphi_2) = 0, \quad (85)$$

$$|c_0| \sin(\varphi_2 - \varphi_0) \left(\frac{|c_0|^2}{2} - |c_1|^2 + \frac{|c_2|^2}{2} - 9 |c_0| |c_2| \cos(\varphi_2 - \varphi_0) \right) - \\ - |c_1|^2 \sin \varphi_2 (18 |c_0| \cos \varphi_0 + 30 |c_2| \cos \varphi_2) = 0, \quad (86)$$

$$|c_1| \{ |c_0| \sin \varphi_0 (5 |c_0| \cos \varphi_0 + 3 |c_2| \cos \varphi_2) + \\ + |c_2| \sin \varphi_2 (3 |c_0| \cos \varphi_0 + 5 |c_2| \cos \varphi_2) \} = 0. \quad (87)$$

Уравнение (87) здесь можно отбросить, так как оно является линейной комбинацией (85), (86).

Анализ уравнений (85), (86) показывает, что комплексные решения спектральной задачи на подпространстве $\mathcal{H}_2$ могут существовать в следующих пяти случаях.

- 1 случай. $c_1 = 0$.
- 2 случай. $|c_2| = 0$, $|c_0| \neq 0$, $\varphi_0 = \pm\pi/2$.
- 3 случай. $|c_0| = 0$, $|c_2| \neq 0$, $\varphi_2 = \pm\pi/2$.
- 4 случай. $\varphi_0 = \varphi_2 = \pm\pi/2$.
- 5 случай. $|c_0| = |c_2| \neq 0$, $\varphi_2 = -\varphi_0$.

Рассмотрим случай 1. Пусть $c_1 = 0$. Тогда из уравнений (84), (85) следует, что

$$\cos(\varphi_2 - \varphi_0) = \frac{1}{18 |c_0| |c_2|}. \quad (88)$$

(При $\sin(\varphi_2 - \varphi_0) = 0$ снова приходим к вещественным решениям.) Далее подставим правую часть (88) в (82), (83). В результате получаем систему

$$|c_0| \left\{ -\sigma + \frac{247}{2} + |c_2|^2 \left(48 - \frac{9}{(18 |c_0| |c_2|)^2} \right) \right\} + \\ + |c_2| \left(\frac{1}{12 |c_0| |c_2|} - \frac{|c_2|}{18 |c_0|} \right) = 0, \\ |c_0| \left(\frac{1}{36 |c_0| |c_2|} + \frac{|c_2|}{18 |c_0|} \right) + |c_2| \left\{ -\sigma + \right. \\ \left. + \frac{343}{2} - \frac{9}{(18 |c_0| |c_2|)^2} + |c_2|^2 \left(-48 + \frac{9}{(18 |c_0| |c_2|)^2} \right) \right\} = 0, \\ |c_0|^2 + |c_2|^2 = 1,$$

которая сводится к решению следующих уравнений

$$\sigma + 48 |c_2|^2 = \frac{1}{18} + \frac{343}{2}, \quad \sigma - 48 |c_2|^2 = \frac{1}{18} + \frac{247}{2}. \quad (89)$$

Из (89) находим, что

$$\sigma_5^{(2)} = 147 + \frac{5}{9}, \quad (90)$$

$$|c_0| = |c_2| = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

и, следовательно,

$$\cos(\varphi_2 - \varphi_0) = \frac{1}{9}.$$

Таким образом, соответствующие (90) коэффициенты разложения (53) имеют вид

$$c_{0,5}^{(2)} = \frac{1 \pm 4\sqrt{5}i}{9\sqrt{2}}, \quad c_{1,5}^{(2)} = 0, \quad c_{2,5}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (91)$$

Остальные случаи рассматриваются аналогично. Во втором случае находим число

$$\sigma_4^{(2)} = 145 - \frac{1}{81} \quad (92)$$

и коэффициенты

$$c_{0,4}^{(2)} = \pm \frac{\sqrt{22}i}{9}, \quad c_{1,4}^{(2)} = \frac{\sqrt{59}}{9}, \quad c_{2,4}^{(2)} = 0. \quad (93)$$

В третьем случае находим число (92) и коэффициенты

$$c_{0,4}^{(2)} = 0, \quad c_{1,4}^{(2)} = \frac{\sqrt{59}}{9}, \quad c_{2,4}^{(2)} = \pm \frac{\sqrt{22}i}{9}. \quad (94)$$

В четвертом случае находим число

$$\sigma_3^{(2)} = 145 - \frac{1}{33} \quad (95)$$

и коэффициенты

$$c_{0,3}^{(2)} = \frac{\pm\sqrt{5} + \sqrt{24}i}{\sqrt{66}}, \quad c_{1,3}^{(2)} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{66}}, \quad c_{2,3}^{(2)} = \frac{\pm\sqrt{5} - \sqrt{24}i}{\sqrt{66}}; \quad (96)$$

$$c_{0,3}^{(2)} = \frac{\pm\sqrt{5} - \sqrt{24}i}{\sqrt{66}}, \quad c_{1,3}^{(2)} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{66}}, \quad c_{2,3}^{(2)} = \frac{\pm\sqrt{5} + \sqrt{24}i}{\sqrt{66}}. \quad (97)$$

Наконец, в пятом случае находим два числа (90), (95), а также коэффициенты

$$c_{0,5}^{(2)} = \pm \frac{\sqrt{5}i}{3\sqrt{2}}, \quad c_{1,5}^{(2)} = \frac{2}{3}, \quad c_{2,5}^{(2)} = \pm \frac{\sqrt{5}i}{3\sqrt{2}}. \quad (98)$$

и

$$c_{0,3}^{(2)} = \frac{\pm\sqrt{5} + \sqrt{24}i}{\sqrt{66}}, \quad c_{1,3}^{(2)} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{66}}, \quad c_{2,3}^{(2)} = \frac{\pm\sqrt{5} - \sqrt{24}i}{\sqrt{66}}; \quad (99)$$

$$c_{0,3}^{(2)} = \frac{\pm\sqrt{5} - \sqrt{24}i}{\sqrt{66}}, \quad c_{1,3}^{(2)} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{66}}, \quad c_{2,3}^{(2)} = \frac{\pm\sqrt{5} + \sqrt{24}i}{\sqrt{66}}. \quad (100)$$

Справедлива

Теорема 5. При $p = 2$ собственные значения задачи (31), (32), отвечающие комплексным собственным функциям, имеют вид (4), (95), (92), (90). Соответствующие собственные функции определяются равенствами (53), (99), (100), (96), (97); (93), (94); (91), (98).

Таким образом, в данной работе найдены асимптотические собственные значения и асимптотические собственные функции для оператора Хартри вблизи верхних границ спектральных кластеров. Отметим, что использованные в работе методы носят общий характер. Они применимы не только в случае оператора Хартри, но и при изучении более сложных нелинейных уравнений с сингулярными ядрами.

Дополнение

Данное дополнение содержит доказательство теоремы 1, относящейся к теории специальных функций. Начнем с асимптотики полинома Лежандра. Поскольку полином Эрмита имеет вид [23]

$$H_k(\tau) = \sum_{j=0}^{[k/2]} \frac{(-1)^j k!}{j!(k-2j)!} (2\tau)^{k-2j},$$

где $[\alpha]$ — целая часть числа α , то заменяя в равенстве

$$\frac{d^{2\ell-k}}{dx^{2\ell-k}} (1-x^2)^\ell = (-1)^\ell \sum_{j=0}^{[k/2]} \frac{(-1)^j \ell! (2\ell-2j)!}{(\ell-j)! j! (k-2j)!} x^{k-2j}$$

факториалы по формуле Стирлинга, а также разлагая функцию $(1-x^2)^{(\ell-k)/2}$ с помощью формулы Тейлора, имеем:

$$P_\ell^{\ell-k}(\cos \theta) = \frac{(-1)^k \ell^{\ell-k/2} 2^{\ell-k+1/2} e^{-\ell}}{k!} e^{-\tau^2/2} \left\{ H_k(\tau) + \right. \\ \left. + O\left(\frac{\tau^4+1}{\ell} H_k(\tau)\right) + O\left(\frac{|\tau|^3+1}{\ell} H'_k(\tau)\right) \right\}.$$

Здесь $\tau^4 \ll \ell$.

Чтобы найти асимптотику полинома Лагерра, воспользуемся интегральными представлениями [23]:

$$L_n^s(x) = \frac{n!}{2\pi i} \oint_{|\omega|=\rho} \frac{e^{-x\omega/(1-\omega)}}{(1-\omega)^{s+1} \omega^{n+1}} d\omega, \quad (101)$$

$$H_n(x) = \frac{n!}{2\pi i} \oint_{|z|=R} e^{2xz-z^2} dz.$$

Здесь $\rho < 1$, контуры интегрирования ориентированы против часовой стрелки. Делая в интеграле (101) замену $\omega = z/\sqrt{\ell}$ и разлагая далее функции по формуле Тейлора, имеем:

$$L_{n_r}^{2\ell+1}\left(\frac{r}{\varepsilon n}\right) = \frac{n_r!}{2\pi i} \oint_{|\omega|=\rho} \frac{e^{-[2(\ell-n_r-1)+2\sqrt{\ell}s+O(s/\sqrt{\ell})+O(1/\ell)]\omega/(1-\omega)}}{(1-\omega)^{2\ell+2} \omega^{n_r+1}} d\omega = \\ = \frac{\ell^{n_r/2} n_r!}{2\pi i} \oint_{|z|=\sqrt{\ell}\rho} \frac{e^{-2sz-z^2}}{z^{n_r+1}} \left[1 + O\left(\frac{(2n_r+4)z - 2sz^2 - 4z^3/3}{\sqrt{\ell}}\right) \right] dz = \\ = \ell^{n_r/2} (-1)^{n_r} \left[H_{n_r}(s) + O\left(\frac{|s|^3+1}{\sqrt{\ell}} H_{n_r}(s)\right) + O\left(\frac{s^2+1}{\sqrt{\ell}} H'_{n_r}(s)\right) \right].$$

Здесь $s^6 \ll \ell$.

Чтобы получить формулу (16), остается разложить функцию $r^\ell e^{-r/(2\varepsilon n)}$ вблизи точки $r = a$ и применить к входящим в (13), (14) факториалам формулу Стирлинга. Теорема доказана.

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) и при частичной финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (проект НШ-2081.2014.1).

Список литературы

- [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] Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов // Гостехиздат, М., 1951, 258 стр.
- [3] Питаевский Л. П. Конденсация Бозе-Эйнштейна в магнитных ловушках. Введение в теорию // УФН, 1998, **168** (6), 641–653.
- [4] Хартри Д. Р. Расчеты атомных структур // ИЛ, М., 1960, 271 стр.
- [5] Achmanov S. A., Hocklov R. V., Suchorukov A. P. Self-focusing, self-defocusing and self-modulation in nonlinear medium // Laserhandbuch, Holland-press, 1972, **2**, 5–108.
- [6] Шифф Л. Квантовая механика // ИЛ, М., 1957, 473 стр.
- [7] Lieb E. H., Simon B. The Hartree-Fock theory for Coulomb systems // Commun. Math. Phys., 1977, **53** (3), 185–194.
- [8] Lions P. L. Solutions of Hartree-Fock equations for Coulomb systems // Commun. Math. Phys., 1987, **109** (1), 33–97.
- [9] Карасев М. В., Осипов Ю. В. Собственные функции уравнения Хартри-Фока, не обладающие сферической симметрией // ТМФ, 1982, **52** (2), 263–269.
- [10] Лахно В. Д. (ред.) Возбужденные поляронные состояния в конденсированных средах // ОНТИ НЦБИ АН СССР, Пущино, 1990, 144 стр.
- [11] Давыдов А. С. Солитоны в молекулярных системах // Наукова думка, Киев, 1984, 288 стр.
- [12] Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции // Наука, М., Т. 3, 1967, 300 стр.
- [13] Маслов В. П. Комплексный метод ВКБ в нелинейных уравнениях // Наука, М., 1977, 384 стр.
- [14] Карасев М. В. Квантовая редукция на орбиты алгебр симметрий и задача Эренфеста // Препринт ИТФ-87-157Р, ИТФ АН УССР, Киев, 1987, 38 стр.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.

- [18] Перескоков А. В. Асимптотические решения двумерных уравнений Хартри, локализованные вблизи отрезков // ТМФ, 2002, **131** (3), 389–406.
- [19] Белов В. В., Литвинец Ф. Н., Трифонов А. Ю. Квазиклассические спектральные серии оператора типа Хартри, отвечающие точке покоя классической системы Гамильтона-Эренфеста // ТМФ, 2007, **150** (1), 26–40.
- [20] Перескоков А. В. Квазиклассическая асимптотика спектра оператора типа Хартри вблизи верхних границ спектральных кластеров // ТМФ, 2014, **178** (1), 88–106.
- [21] Перескоков А. В. Квазиклассическая асимптотика спектра вблизи верхних границ спектральных кластеров для оператора типа Хартри // НМФМ, 2014, **10** (1), 77–112.
- [22] 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.
- [23] Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции // Наука, М., Т. 2, 1974, 296 стр.
- [24] Сеге Г. Ортогональные многочлены // Физматлит, М., 1962, 500 стр.
- [25] Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричев О. И. Интегралы и ряды. Элементарные функции // Наука, М., 1981, 800 стр.

SEMICLASSICAL ASYMPTOTICS OF THE HARTREE OPERATOR SPECTRUM NEAR THE UPPER BOUNDARIES OF SPECTRUM CLUSTERS. ASYMPTOTIC SOLUTIONS CONCENTRATED NEAR CIRCLE

A.V. Pereskokov

*NRU "Moscow Power Engineering Institute", MIEM NRU
"Higher School of Economics"*

pereskokov62@mail.ru

Received 05.08.2014

The eigenvalue problem for the Hartree operator with Coulomb interaction and with a small parameter at the non-linearity is considered. The asymptotic eigenvalues and eigenfunctions near the upper boundaries of the spectral clusters are calculated. The leading term of expansion is a solution of the two-dimensional oscillator problem near the circle, where the solution is concentrated.

ДВУМЕРНАЯ J -СПЕКТРОСКОПИЯ С СЕЛЕКТИВНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ И АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЯМР ^1H ПО ПОЛНОЙ ФОРМЕ ЛИНИИ КОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА

Д.А. Чешков¹, Д.О. Сеницын², В.А. Чертков³

¹Государственный институт химии и технологии элементоорганических соединений

²Институт химической физики РАН

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

dcheshkov@gmail.com

Поступила 19.08.2014

Впервые для определения параметров спиновых систем предложен подход совместного использования двумерной DPFGE J -спектроскопии с селективным возбуждением и анализа одномерных спектров ЯМР по полной форме линии. С его помощью проведен анализ спектров ЯМР ^1H коричневого альдегида (1M раствор в дейтеробензоле). Найденные величины и относительные знаки дальних констант спин-спинового взаимодействия необходимы для корректного описания динамической структуры молекулы.

УДК 544.176, 537.635

Константы спин-спинового взаимодействия играют ключевую роль при исследовании конформационного состояния, определения конфигурации и стереохимии органических молекул. Иногда константы могут быть определены непосредственно путем измерения расщеплений в тонкой мультиплетной структуре сигналов. Однако, в большинстве случаев (перекрывание сигналов, наличие нескольких малых по величине констант, проявления эффектов не первого порядка) прямое измерение спектральных параметров оказывается невозможным.

В настоящее время для расшифровки мультиплетной структуры спектров имеется два дополняющих друг друга подхода – экспериментальное измерение констант с помощью двумерных методик (selJres, SERF, E.COSY – см. работу [1] и ссылки в ней, selDPFGSE [2]) и итерационный анализ спектров по полной форме линии [3, 4]. Первая группа методов дает удовлетворительные результаты в случае слабосвязанных спиновых систем и при отсутствии перекрывающихся сигналов. Вторая группа лишена этих недостатков, однако, в связи с тем, что система, состоящая из N спинов в общем случае описывается $\frac{1}{2}N(N+1)$ параметрами, возникают трудности многомерной оптимизации. Корректное задание начального приближения является критическим этапом работы, который существенно облегчается дополнением независимыми экспериментальными данными.

Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки. Например, для измерения констант с помощью ^1H , ^1H -E.COSY [1] необходимо наличие системы, состоящей из как минимум трех взаимодействующих ядер (спиновая система типа AMX), а кроме того, цифровое разрешение в непрямом измерении должно соответствовать величинам измеряемых констант. Удовлетворение этого условия может потребовать проведения чрезвычайно длительных экспериментов из-за большой спектральной полосы в корреляционных экспериментах. Методы селективной рефокусировки спинов могут работать на значительно меньших спектральных ширинах (до 0.5 Гц), что позволяет достигать требуемого цифрового разрешения за значительно меньшее время, однако один эксперимент позволяет селективно измерить только одну константу. К настоящему времени в литературе описано несколько версий экспериментов селективной рефокусировки спинов (SERF [1], PFGSE и DPGFSE [2]). Мы считаем, что наиболее перспективным является предложенный в работе [2] эксперимент биселективного спинового эха с импульсными градиентами поля (схема последовательности приведена на рис. 1).

Эффективность данной методики определяется тем, что градиентное спиновое эхо селективно рефокусирует только желаемые резонансы и элиминирует поперечную намагниченность остальных компонентов, что приводит к существенному подавлению артефактов в конечном спектре. Сопоставимость длительности селективных импульсов с эволюцией спин-спинового взаимодействия приводит к фазовым искажениям наблюдаемого сигнала, которое частично компенсируется вторым кластером $G_3-S_1S_2-G_4$. Второе спиновое эхо также позволяет значительно увеличить селективность эксперимента.

Мы реализовали данную импульсную последовательность на спектрометре “Bruker AV-600”. Для селективной рефокусировки применяли 180° импульсы гауссовой формы с 1% усечением и длительностью 35 мс (эффективная ширина полосы мягкого импульса ~ 30 Гц); мощность импульса калибровалась по сигналу ТМС. Нами были разработаны две версии эксперимента – с генерацией рефокусирующих импульсов последовательно одним радиочастотным синтезатором и двумя синтезаторами одновременно. Поскольку частоты жесткого и селективных импульсов не совпадали, вводилась дополнительная коррекция фазы каждого селективного импульса. Дефекты квадратурного детектирования устраняли четырехшаговым фазовым циклом (см. рис. 1). Импульсы градиентного поля синусоидальной формы длительностью 1 мс каждый, интенсивностями 10% (G_1 , G_2) и 20% (G_3 , G_4) генерировали стандартным десятиампер-ным градиентным усилителем, которым укомплектован наш спектрометр. Задержка для восстановления однородности поля составляла 200 мкс. Обработку спектральных данных проводили с использованием программного пакета Bruker XWINNMR v. 3.5 в режиме абсолютных амплитуд используя нулевое заполнение и колоколообразную синусоидальную взвешивающую функцию в обоих измерениях.

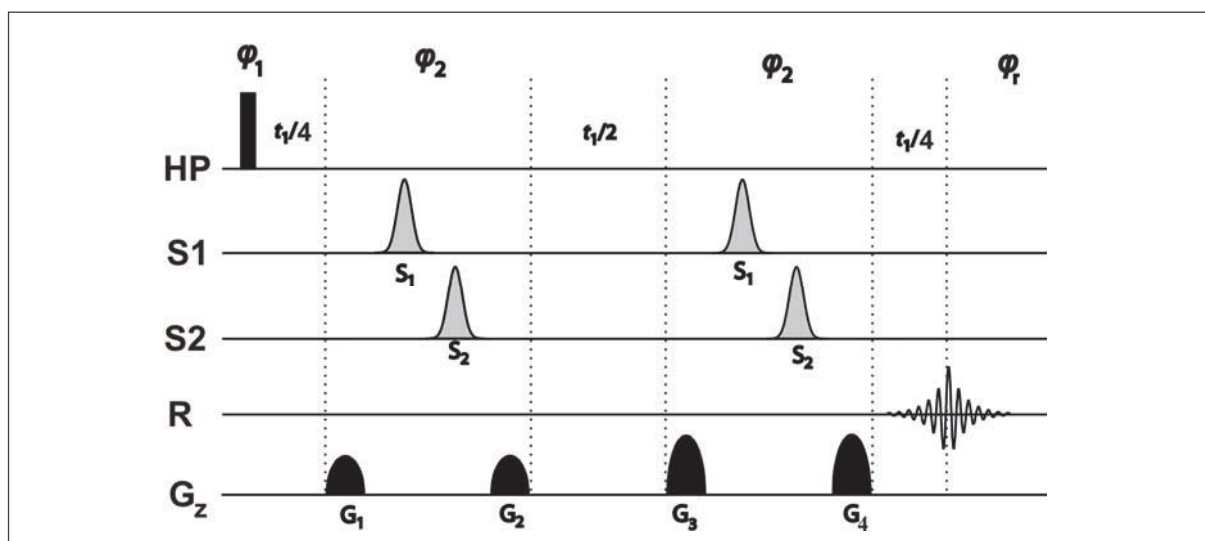


Рис. 1. Схема импульсной последовательности DPFGE. HP – мощные 90° импульсы; S1, S2 – селективные 180° импульсы на частотах SF1 и SF2 соответственно; R – приемник, G_z – градиентный канал. Фазовый цикл – $\phi_1 = x, -x, x, -x$; $\phi_2 = x, y, -x, -y$; $\phi_r = -x, x, -x, x$.

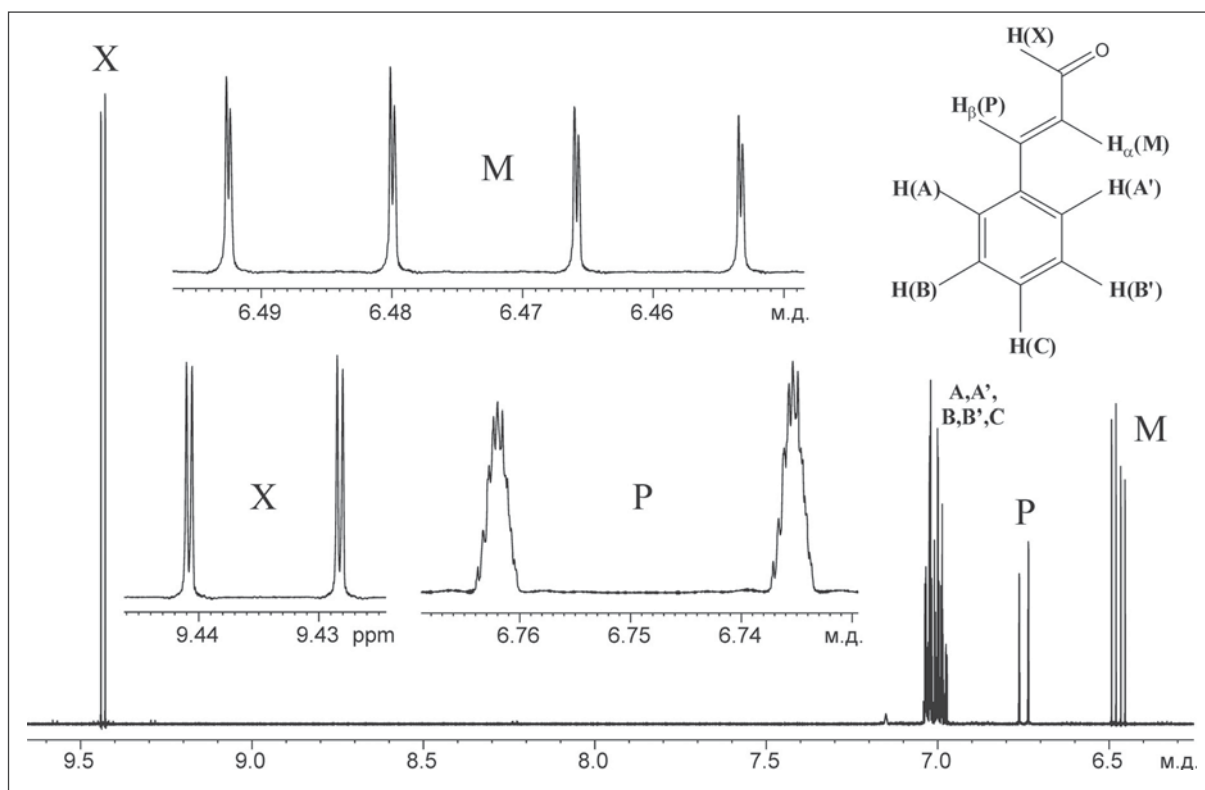


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H коричного альдегида

Для тестирования методики мы выбрали коричный альдегид (1М раствор в дейтеробензоле). Протонный спектр этого соединения (“Bruker AV-600”, TE=300K, рис. 2) описывается восьмиспиновой системой типа AA’BB’CMPX, где A, B, C – орто-, мета- и пара- протоны ароматического кольца; M, P – олефиновые протоны H_α и H_β , X – протон альдегидной группы.

Сигнал протона H_β (P; $\delta=6.75$ м.д.) является сложным мультиплетом, его анализ не возможен без расшифровки мультиплета ароматических протонов. Мультиплетность

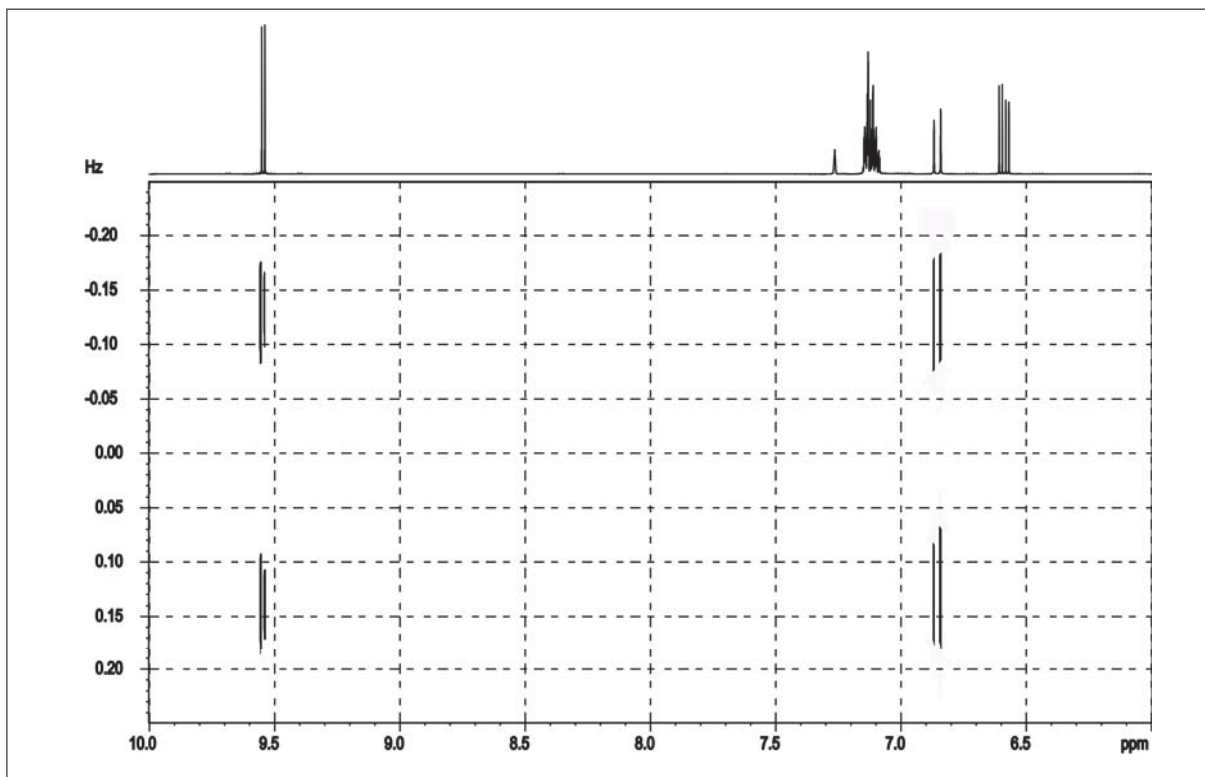


Рис. 3. Двумерный DPFGSE J -спектр ЯМР селективной рефокусировки сигналов Р и Х.

сигналов М, Х достаточно простая. Сигнал протона H_α является дублетом дублетов дублетов (М; $\delta=6.49$ м.д.; $^3J_{MP}=15.99$ Гц, $^3J_{MX}=7.55$ Гц, $^7J_{CM}=0.23$ Гц). Сигнал альдегидного протона представляет собой дублет дублетов (Х; $\delta=9.45$ м.д.; $^3J_{MX}=7.55$ Гц, $^4J_{PX}=-0.30$ Гц). Поскольку из мультиплетной структуры сигнала Р невозможно выделить константу $^4J_{PX}$, для подтверждения правильности отнесения был зарегистрирован двумерный DPFGSE J -спектр ЯМР селективной рефокусировки сигналов Р и Х (рис. 3).

Ароматические протоны образуют сложный мультиплет (рис. 4.). Для его расшифровки мы использовали программный комплекс VALISA [4]. Начальные значения КССВ для ароматических протонов оценены по данным для родственных соединений, приведенных в работе [5]. Химические сдвиги ароматических протонов были отнесены с помощью экспериментов $^1H, ^{13}C$ -HSQC и $^1H, ^{13}C$ -HMBC (оптимизированного для $^nJ_{CH} \sim 8$ Гц). Для поиска решения использовали следующую последовательность уширений: 2, 1, 0.5 и 0 Гц. Окончательное соответствие экспериментального и расчетного спектра характеризуются R-фактором 12.3%. Полученные значения параметров спектра приведены в таблице.

Важным фактором, определяющим соответствие экспериментального и расчетного спектра, является правильный выбор знаков констант. Проведенная нами серия итерационных расчетов с вариацией знаков дальних КССВ показала, что орто-протоны ароматического кольца с H_β олефиновым имеют константу отрицательного знака. В спектре ЯМР орто-протоны не обнаруживают заметных констант с H_α . Мета-протоны имеют положительную константу с H_β и проявляют малую отрицательную константу с H_α (см. таблицу). Пара-протон имеет положительную константу с H_α и отрицательную с H_β .

Успех анализа спектров ЯМР высокого разрешения по полной форме линии во многом определяется заданием начального приближения. В тех случаях, когда величины КССВ невозможно оценить по расщеплениям резонансных мультиплетных

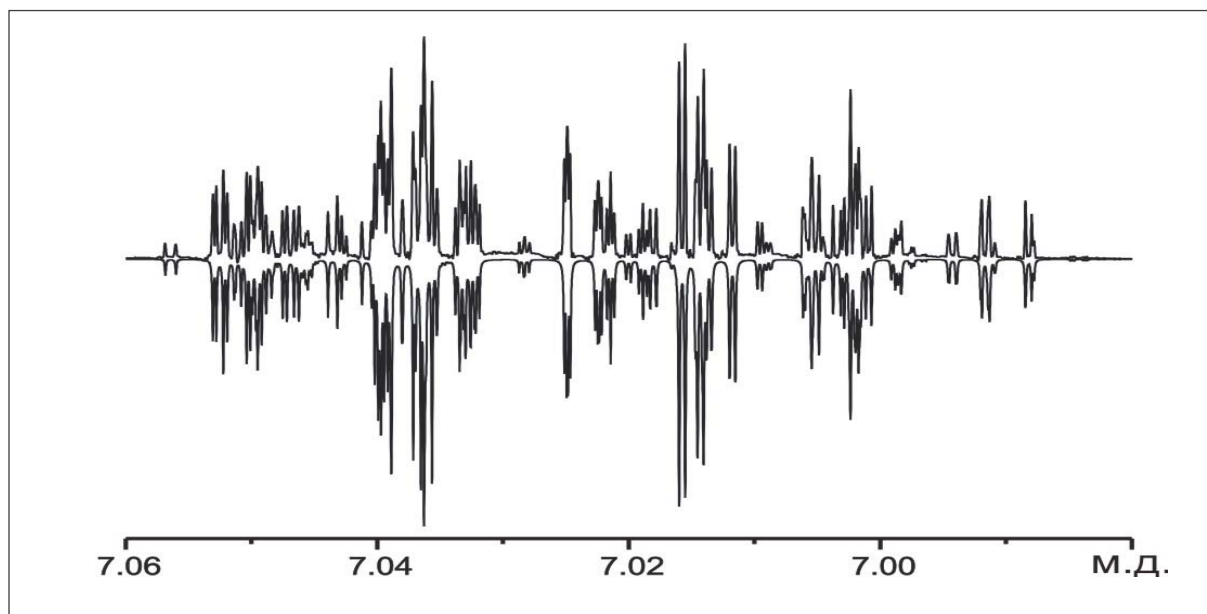


Рис. 4. Сопоставление экспериментального (сверху) и расчетного (пиками вниз) спектров ЯМР коричневого альдегида (приведена область ароматических протонов).

Таблица. Параметры спектра ЯМР ^1H коричневого альдегида

Протон		Хим. сдвиг (δ , м.д.)	КССВ (Гц)	
Орто-	A,A'	7.043	$^3J_{AB} = 7.766$; $^4J_{AA'} = 1.924$; $^4J_{AC} = 1.236$;	$^4J_{AP} = -0.541$; $^5J_{AB'} = 0.612$;
Мета-	B,B'	7.005	$^3J_{BC} = 7.461$; $^4J_{BB'} = 1.384$;	$^5J_{BP} = 0.365$; $^6J_{BM} = -0.045$
Пара-	C	7.013	$^6J_{CP} = -0.205$;	$^7J_{CM} = 0.228$
H_α	M	6.489	$^3J_{MP} = 15.988$;	$^3J_{MX} = 7.551$
H_β	P	6.763	$^4J_{PX} = -0.293$	
CH=O	X	9.451		

Стандартное отклонение КССВ – 0.001 Гц; ширина линии теоретического спектра 0.0860(4) Гц.

сигналов, недостающая информация может быть получена с помощью селективных двумерных J -спектров. Предложенный нами подход позволил впервые определить дальние константы спин-спинового взаимодействия в коричневом альдегиде, что важно для корректного описания пространственной структуры молекулы.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00779).

Литература

1. Eberstadt M., Gemmecker G., Mierke D.F., Kessler H. Scalar Coupling Constants-Their Analysis and Their Application for the Elucidation of Structures // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 1671-1695.
2. Rastrelli F., Bagno A. Selective J-resolved spectra: a double pulsed field gradient spin-echo approach // *J. Magn. Reson.*, 2006, **182**, 29-37.

3. Laatikainen R., Tiainen M., Korhonen S.-P., Niemitz M. Computerized Analysis of High-resolution Solution-state Spectra // eMagRes Online, 2007, 1-12, DOI: 10.1002/9780470034590.emrstm1226.
4. Зубков С.В., Голотвин С.С., Чертков В.А. Новый программный комплекс для анализа спектров ЯМР по полной форме линии VALISA. Конформационный анализ транс-1,2-дибромциклопентана // Изв. РАН, серия хим., 2002, № 7, 1129-1136.
5. Ernst L., Wray V., Chertkov V.A., Sergeyev N.M. High-resolution proton-coupled ^{13}C NMR spectra of monosubstituted benzenes. Theoretical and empirical correlations of J_{CH} // J. Magn. Reson., 1977, **25**, 123-139.

CINNAMIC ALDEHYDE SELECTIVE 2D NMR J -SPECTROSCOPY AND ^1H SPECTRUM TOTAL LINESHAPE ANALYSIS

Cheshkov D.A.¹, Sinitsyn D.O.², Chertkov V.A.³

¹*State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds*

²*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences*

³*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University*

dcheshkov@gmail.com

Received 19.08.2014

We propose a novel approach for determining spin system parameters using selective two-dimensional DPGSE J -spectra combined with iterative total lineshape analysis of one-dimensional spectra. Using this method we have analyzed ^1H NMR spectra of cinnamic aldehyde. The obtained magnitudes and relative signs of long-range J -coupling constants are important for the dynamic structure investigation of the molecule.

О РЕКОНСТРУКЦИИ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ВНУТРЕННЕЙ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

Н.Н. Яковлев¹, Е.А. Лукашев¹, Е.В. Радкевич²

¹*Тураевское машиностроительное конструкторское бюро “Союз”*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова*

amntksoyuz@mail.ru, elukashov@yandex.ru, evrad07@gmail.com

Поступила 05.08.2014

Статья посвящена проблемам реконструкции начальной стадии внутренней турбулентности (без учета граничных эффектов), включая математическое описание возникновения двухскоростного режима (катастрофа Римана–Гюгонио) и перемежаемости.

УДК 517.9

1 Введение

Существующие формы моделирования турбулентности отражают две крайности – волновую (вибрационная газовая динамика, см. например [1]) и, наиболее распространенную, диффузионную (статистическая) теорию турбулентности [28–31]. Современные подходы к теоретическому описанию начальной стадии внутренней турбулентности дают результаты, плохо согласуемые с экспериментом. Наша задача, построить реконструкцию начальной стадии турбулентности, промежуточную для этих двух крайностей, согласующую волновой и диффузионный характер турбулентности. Был построен математический объект [5]–[6], реконструирующий основные неустойчивости процесса и стабилизирующий их обратные связи. Грубо говоря, была построена аналоговая машина для воспроизводства базовых свойств турбулентности. Ее создание потребовало согласования микро и макро масштабов, волнового и диффузионного процессов. В частности, удалось построить математическую реконструкцию начального этапа внутренней турбулентности, зарождение двухскоростного режима (катастрофы Римана–Гюгонио) и перемежаемости, и предложить возможную гипотезу, объясняющую их зарождение.

Трудности расчетов таких процессов заключаются в том, что моделирование проводится одновременно на нескольких масштабных уровнях. К настоящему времени в экспериментальных исследованиях изучены многие детали начальной стадии процесса внутренней турбулентности, но общего теоретического представления об этом процессе пока не существует. Модель, используемая в данной работе, основана на многоскоростной системе уравнений Эйлера, распространение возмущений в которой приводит к катастрофе Римана–Гюгонио, являющейся причиной возникновения двухскоростного режима. Для описания образования флуктуаций плотностей, приводящих к перемежаемости, используется модифицированное уравнение Кана–Хилларда. Разномасштабность требует значительных вычислительных ресурсов. Двумерные расчеты основаны на явных и явно-итерационных алгоритмах, эффективно реализованных на многопроцессорной вычислительной системе.

Современный прогресс технологии связывают, например, в области материаловедения с созданием наноматериалов и технологий их производства – нанотехнологий. Однако не верно будет утверждать, что об этом классе технологий не было известно до появления самого термина “нанотехнологии”. К нанотехнологиям относят, в частности “золь-гель технологии”, отработанной за долго до появления терминов “наноматериалы” и “нанотехнологии”. Методические основы технологии производства дисперсионно упрочненных сплавов, которые по характерным структурным параметрам относятся к наноматериалам, начали закладываться академиком С.Т. Кишкиным, начиная с работ 30-х годов [7]. В то же время появление самих терминов “наноматериалы” и “нанотехнологии” поставило задачу – дать критерий, отличающий эти материалы и технологии от других. С другой стороны, эти термины поставили вопрос о характерных чертах, объединяющих эти материалы в единый класс. Ответ заложен в самих терминах: характерный размер структуры больше микроразмера (размера атомной или молекулярной структуры), но гораздо меньше макроразмера образца материала (детали, конструкции, изделия). Это – промежуточный размер – мезоскопический структурный уровень. Кроме того, введение этих терминов поставило вопрос об общих теоретических основах производства и эксплуатации этих материалов, т.е. потребовалось теоретическое обобщение. Как правило, “скелет” таких теоретических основ – это математический аппарат, разработанный для решения специфических задач конкретной области. Понимание множества причин, от которых зависят требуемые свойства материала, заставляет при создании таких математических моделей учитывать многие факторы, определяющие процессы формирования структур жаропрочных материалов. Этого можно достичь только используя совместно методы физического (экспериментального) и математического моделирования. Большая роль в этом отводится методам математического моделирования, которые развиваются бурными темпами благодаря использованию компьютерных технологий – быстродействующих компьютеров и высокоэффективных численных методов решения математических задач. В свою очередь в процессе совершенствования математических моделей физических процессов их формулировка все больше смещается от построений, базирующихся на эмпирических или полуэмпирических зависимостях, к моделям, строящимся на физических закономерностях фундаментального характера, так называемых “первых принципах”. При этом, естественно, происходит усложнение этих моделей, которое, тем не менее, оказывается оправданным, во-первых, благодаря развитию методов прикладной математики и компьютерной техники и, во-вторых, из-за значительной экономии времени и средств

за счет снижения объема экспериментальных исследований, конструкторской проработки, стендовых и летных испытаний. В данной работе представлена попытка обобщения термодинамической теории Кана-Хилларда на более широкий класс объектов по сравнению с тем, для которого она первоначально создавалась - описание процесса спинодального распада сплава [8, 9]. Мезоструктурный масштаб представляет интерес не только для материаловедения. Характерный масштаб турбулентности (пульсации давления, завихренность по Тейлору и Томсону, моли Прандтля) также относится к этому структурному, но динамически подвижному, уровню. К объектам этого же масштаба следует отнести характерные размеры фронта ударной волны и элементов ее структуры: скачков уплотнения, ударных, энтропийных и релаксационных слоев. Кроме того, в настоящее время наблюдается повышенный интерес к методам управления состоянием гиперзвуковых пограничных слоев, что связано с разработкой перспективных летательных аппаратов с гиперзвуковой крейсерской скоростью. Ламинарно-турбулентный переход приводит к существенному увеличению сопротивления и сильному локальному нагреву теплонагруженных поверхностей летательных аппаратов [12, 13]. Проблема увеличения области ламинарного режима обтекания является одной из важнейших при их проектировании. Все перечисленные системы обладают одним общим свойством: они могут быть охарактеризованы как неоднородные на промежуточном масштабном уровне. В связи с этим представляет интерес разработка математического аппарата, фиксирующего “вложенность” одного структурного уровня в другой. Попытка разработки математического аппарата с иерархической структурой “вложенности” подобного типа была предпринята нами на примере спинодального распада сплавов [13–14]; эти работы явились продолжением и развитием работ [5–6], в частности, связанных с обобщением теории Кана-Хилларда на неизотермический случай.

2 Базовые свойства турбулентности

В этой статье мы продолжим исследование [12, 14, 5, 6] процессов с избыточной энергией. Кратко остановимся на выводах классической теории ударных волн. Течения жидкостей и газов, наблюдаемые в природных условиях и технических устройствах, делятся на два сильно отличающиеся друг от друга типа: ламинарные-спокойные, плавные, регулярные и турбулентные, в которых скорость, давление, температура и другие гидродинамические величины изменяются хаотично, неупорядоченно не только во времени, но и в пространстве. По-видимому, наиболее емкое и содержательное определение турбулентности принадлежит П.Брэдшоу (1971) [15]: “турбулентность – это трехмерное нестационарное движение, в котором вследствие растяжения вихрей создается непрерывное распределение пульсаций скорости в интервале длин волн от минимальных, определяемых вязкими силами, до максимальных, определяемых граничными условиями течения. Она является обычным состоянием движущейся жидкости, за исключением течений при малых числах Рейнольдса”. Существование резко различающихся ламинарных и турбулентных режимов течения было замечено еще в первой половине XIX в., но начало теории турбулентности было положено лишь в конце того же столетия в работах Осборна Рейнольдса (1883) [2, 4]. Изучая условия перехода ламинарного течения жидкости в трубах в турбулентное, Рейнольдс установил существование общего критерия динамического подобия течений вязкой

несжимаемой жидкости, названного впоследствии его именем: $Re = (UL)/\nu$ = число Рейнольдса, где U - и L -характерные масштабы скорости и длины в рассматриваемом течении, а ν -кинематический коэффициент вязкости (например, для течения в трубе: U – среднерасходная скорость, L – диаметр трубы). Из опытов Рейнольдса следовало, что существенное влияние на характер течения в трубе оказывают возмущения на входе в нее. Если число Re достаточно мало, то эти возмущения затухают на некотором расстоянии, а течение в трубе является ламинарным. При достижении числом Re критического значения (в опытах Рейнольдса $Re_{кр} = 2000$) возмущения не затухают и движение в трубе становится турбулентным. Наиболее распространенной является интерпретация числа Рейнольдса как меры относительной значимости сил инерции и сил вязкости, действующих внутри жидкости. Силы инерции (см. [16]): “если они существенно превосходят силы вязкости, что соответствует большим числам Re , вызывают *перемешивание конечных объемов жидкости, движущихся с разными скоростями*. В результате осуществляется передача энергии от крупномасштабных структур (вихрей) к менее крупным, образующимся за счет потери устойчивости более крупных вихрей. Иными словами, крупномасштабные структуры играют роль аккумуляторов энергии из основного потока. Поглощая энергию основного потока, эти структуры оказываются сильно анизотропными, завихренными и существенно отличаются от течения к течению.” Там же [16]: “Основным механизмом генерации энергии турбулентности является деформация структур, представляющая собой трехмерный процесс, поэтому все развитые турбулентные течения являются трехмерными. Посредством нелинейных взаимодействий крупномасштабные структуры передают часть своей энергии менее крупным структурам и т.д. в результате реализуется так называемый каскадный механизм передачи энергии”. Впервые описание этого процесса было дано Льюисом Ричардсоном (1922) (см. [2, 4]). Согласно Ричардсону каскадный процесс передачи энергии в турбулентном потоке, базирующийся на представлении о существовании иерархии вихрей, завершается на самых мелкомасштабных структурах вязкой диссипацией кинетической энергии в тепло. Однако понимание роли мелкомасштабной турбулентности в процессах турбулентного переноса пришло лишь после опубликования работы Джеффри Тэйлора (1935) [2, 4], в которой впервые было введено понятие об однородной и изотропной турбулентности. Основным свойством такой турбулентности является ее слабая зависимость от индивидуальных особенностей течения (локальная изотропия). В предельном случае можно говорить об инвариантности свойств изотропной турбулентности относительно любых ортогональных преобразований (параллельных переносов, вращений и т. д.).

В общей картине гиперзвукового течения рассматривается зона, непосредственно примыкающую к ударной волне, где наблюдаются явления диссоциации и химических реакций, что позволило выделить основные факторы течения, визуализация которых есть предмет этой статьи, а именно:

- 1) двухскоростное течение (катастрофа Римана–Гюгонио),
- 2) образование флуктуаций плотности,
- 3) перемежаемость (полосчатость), на самой поверхности разрыва возникает рябь (аналог волны Маренгони),
- 4) согласование катастрофы Римана–Гюгонио и неустойчивостей, порождающих образование флуктуаций плотности,
- 5) при множественности стационарных состояниях переходы по закону “все или

ничего” (переходы вандерваальсовского типа),

б) характерные неустойчивости: срыв струй с фронта ударной волны (аналог тейлоровской неустойчивости) и образование вихрей.

Приведем экспериментальное обоснование сформулированных выше базовых факторов течения:

Во-первых, при рассмотрении гофрировочной неустойчивости ударных волн отмечается, что: “Произвольное возмущение течения складывается из энтропийно-вихревой волны и звуковой волны. ... Возмущение в целом представляется линейной комбинацией возмущений обоих типов” [17] (Теоретическая физика. Гидродинамика, стр. 472). И далее в том же параграфе (стр. 476): “К происхождению неустойчивости ударных волн ... можно подойти ..., рассмотрев отражение от поверхности разрыва звука, падающего на нее со стороны сжатого газа. Поскольку ударная волна движется относительно газа впереди нее со сверхзвуковой скоростью, то в этот газ звук не проникает. В газе же позади волны будем иметь, наряду с падающей звуковой волной, еще и отраженную звуковую и энтропийно-вихревую волны, а на самой поверхности разрыва возникает рябь (аналог волны Маренгони, см. [14]). Задача об определении коэффициента отражения по своей постановке близка к задаче об исследовании устойчивости.” Какой можно сделать вывод – на начальной стадии турбулентности образуется два типа возмущения, с разными скоростями перемещения по газу (звуковые со скоростью звука и энтропийно-вихревые со скоростью потока газа), что позволяет выдвинуть гипотезу существования на мезоструктурном уровне двухскоростной гидродинамики, когда разные части газа (инертная часть и флуктуации уплотнений) обладают разными скоростями относительно неподвижного газа, разными коэффициентами переноса, если рассматривать поток этих флуктуаций, обусловленный градиентом их плотностей.

Как видим, эти факты дают экспериментальное обоснование пункта 1). Как отмечается Николис Г., Пригожиным И. [18] – возникновение двухскоростного потока (двух типов возмущений, с разными скоростями перемещения по газу) можно назвать катастрофой Римана–Гюгонио (Николис, Пригожин, стр. 189).

Далее, то, что энтропийно-вихревые возмущения могут рассматриваться как флуктуации плотности может быть обосновано соответствующим законом сохранения – законом сохранения циркуляции скорости (теорема Томпсона). Там же в Николис, Пригожин [18], раздел 8.4., стр. 187, отмечается что возникновение двухскоростного потока можно интерпретировать, как: “переходы при множественных стационарных состояниях по закону “все или ничего” и теория катастроф”. Эти факты дают экспериментальное обоснование пункта 5) о переходах вандерваальсовского типа.

Для пояснения напомним, что любое сложное пространственное распределение скорости можно представить в виде суперпозиции гармонических колебаний. В турбулентном потоке длина волны крупномасштабных колебаний сопоставима с характерным линейным размером задачи. Длина волны наиболее мелкомасштабных колебаний намного меньше характерных размеров задачи и, что самое главное, уменьшается по мере роста числа Рейнольдса. Поэтому в рассматриваемой суперпозиции (т.е. в спектре турбулентности) представлено очень большое число колебаний, длина волн которых сильно варьируется. Крупномасштабные колебания определяют энергия турбулентности, а мелкомасштабные – ее диссипацию, которая оказывается существенной при всех числах Рейнольдса (т.е. при любой сколь угодно малой вязкости).

Описанная структура потока характерна для многих задач гидродинамики. В

теории турбулентности фундаментальную роль играют диссипация энергии $\langle \varepsilon \rangle$ и скалярная диссипация $\langle N \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{1}{2} \overline{\nu (\partial_{x_i} u'_j - \partial_{x_j} u'_i)^2}, \quad \langle N \rangle = \overline{|\nabla z|^2} \\ \varepsilon &= \frac{1}{2} \nu (\partial_{x_i} u'_j - \partial_{x_j} u'_i)^2 = \nu |\omega|^2 + 2\nu \partial_{x_i} u'_j \partial_{x_j} u'_i, \quad u' = u - \bar{u}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь u_i – актуальная скорость; чертой сверху обозначено осредненное ее значение; штрихом обозначена пульсационная скорость; D, ν – коэффициенты диффузии и кинематической вязкости, x – радиус вектор точки в декартовой прямоугольной системе координат, $\omega = \nabla \cdot u'$ – вектор вихря (завихренность), z – концентрация инертной примеси (т.е. примеси, не участвующей в химической реакции). По повторяющимся индексам производится суммирование, а угловые скобки означают осреднение. Подобно тому, как ε характеризует уменьшение энергии турбулентности из-за вязкости, скалярная диссипация N описывает, с какой скоростью происходит выравнивание неосредненных концентрационных неоднородностей из-за молекулярной диффузии. Следует отметить, что скалярная диссипация и диссипация энергии не зависят от коэффициентов молекулярного переноса и в ламинарном пограничном слое смешения между двумя плоскопараллельными потоками. Увеличение числа Рейнольдса приводит к уменьшению толщины пограничного слоя и соответствующему возрастанию градиентов скорости и концентрации. В результате (см. [19]) величины ε и N остаются в точности неизменными. Такая картина течения наблюдается только внутри узкого пограничного слоя (толщина слоя стремится к нулю при увеличении числа Рейнольдса), вне которого процессы молекулярного переноса несут незначительный вклад, т.е. $\varepsilon = N = 0$, а характеристики потока описываются уравнениями Эйлера (в ряде случаев можно использовать предположение о потенциальности течения). Описанная структура потока характерна для многих задач гидродинамики, в том смысле, что при больших числах Рейнольдса силы вязкости существенны лишь в очень узких областях, вне которых процессы молекулярного переноса не играют роли, что определяет перемежаемость областей где силы вязкости существенны и где процессы молекулярного переноса не играют роли.

Аналогичная структура перемежаемости наблюдается и в турбулентном потоке. В этом случае процессы диссипации также происходят лишь в узких областях. Особенности турбулентного течения проявляются в том, что эти области хаотически перемещаются в пространстве, а значит $\langle \varepsilon \rangle$ и $\langle N \rangle$, вообще говоря, зависят от числа Рейнольдса. Согласно теории Колмогорова–Обухова [2] пространственный масштаб наиболее мелкомасштабных движений, так называемый колмогоровский или внутренний масштаб турбулентности $\eta = \nu^{3/4} \langle \varepsilon \rangle^{-1/4}$. Описанное явление впервые обнаружено Корсиным [3], [20] и обычно называется перемежаемостью (полосчатостью). В настоящее время установлено, что оно характерно для всех турбулентных течений. Экспериментальные данные и результаты их теоретического анализа указывают на то, что *количественное определение характеристик перемежаемости связано с рядом принципиальных трудностей.*

3 О возможности расширения подхода Кана и Хилларда на решение ряда задач газовой динамики

Эта статья – вторая из триптиха: кристаллизация [23], турбулентность и горение. Притом, первые два фактора нас интересуют в той специфике, которая связана с реконструкцией начальной стадии турбулентного диффузионного горения [3]. При реконструкции начальной стадии кристаллизации бинарных сплавов за базу [23], описывающую процесс на макроуровне, мы взяли классическую модель механики сплошных сред – модель Био насыщенной пористой среды и для описания производства флуктуаций плотности использовали механизм диффузионного расслоения [31, 8, 9], что соответствует экспериментальным свойствам кристаллизации [7].

Как мы отмечали выше, существующие формы моделирования турбулентности отражают две крайности – волновую (вибрационная гидродинамика) и, наиболее распространенную, диффузионную (статистическая) теория турбулентности. Наша задача, построить реконструкцию начальной стадии турбулентности, промежуточную для этих двух крайностей, согласующую волновой и диффузионный характер турбулентности, и дать возможное объяснение зарождения двухскоростного режима и перемежаемости. Для реконструкции зарождения двухскоростного режима, как базу макро уровня (для описания волновых свойств процесса), мы используем классическую модель механики сплошных сред – регуляризацию вязкостью одной из хорошо известных форм системы Эйлера (2) для смеси [21, 22], когда задана концентрация примеси. Таким образом, для описания визуализации в гиперзвуковом потоке газа начальной стадии образования флуктуаций плотности концентрации c с разными скоростями, соответственно скорости газа и флуктуаций плотности (вихрей), мы используем три уравнения макро уровня: уравнения двухскоростной системы Эйлера – уравнение неразрывности для суммарной плотности и средней скорости и уравнения для импульсов газа и вихрей. Стандартно введя механизм, действующим в зоне ударной волны, вязкость, получим уравнения

$$\begin{aligned}\partial_t \varrho + \partial_x(\varrho U) &= \varepsilon \partial_x^2 \varrho, \\ \partial_t((1-c)\varrho u_1) + \partial_x((1-c)\varrho u_1^2 + P(c, \varrho)) &= \varepsilon \partial_x^2 u_1, \\ \partial_t(c\varrho u_2) + \partial_x(c\varrho u_2^2 + P(c, \varrho)) &= \varepsilon \partial_x^2 u_2,\end{aligned}\tag{2}$$

где $\varrho_2 = c\varrho$ – плотность флуктуаций, $\varrho_1 = (1-c)\varrho$ – плотность инертной части газа и $P(c, \varrho)$ – давление.

Для описания производства флуктуаций плотности также как в [23] использовали механизм диффузионного расслоения – кинетическое уравнение (3) (для описания диффузионных свойств процесса). Мы применим расширение [34, 35, 23] подхода Кана и Хилларда [8, 9] на решение задач газовой динамики. Четвертое уравнение реконструкции – кинетическое уравнение мезо-уровня, для флуктуаций плотности:

$$\partial_t(c\varrho) + \partial_x(c\varrho u_2) = \varrho K(c, T),\tag{3}$$

где $K(c, T)$ – производство флуктуаций (кинетическое уравнение для флуктуаций), T – температура. Явление диффузионного расслоения в зоне ударной волны моделируются при помощи производства флуктуаций плотности в уравнении (3) в форме

“обобщенного химического потенциала” (уравнения Кана–Хилларда [8, 9])

$$K(c, T) = \partial_x \left(\frac{D}{T} \partial_x \mu \right) \quad (4)$$

Здесь D – коэффициент макро диффузии, обобщенный химический потенциал

$$\mu = \Phi'_c(c, T) - \varepsilon^2 \partial_x^2 c \quad (5)$$

При этом коэффициент диффузии, как производная химического потенциала по составу, может в определенном интервале составов принимать отрицательные значения (“отрицательная” или “восходящая” диффузия). Потенциал Ван-дер-Ваальса $\Phi'_c(c, T) = 4(c - c^+)(c - c_{cr})(c - c^-)$, $c^\pm$ и c_{cr} – заданные параметры, зависящие от температуры так, что $c^\pm, c_{cr} \in (0, 1)$, с симметричным потенциалом $\Phi(c) = (c - c^+)^2(c - c^-)^2$, когда $2c_{cr} = c^+ + c^-$.

Что, в этом случае, позволило выдвинуть такую гипотезу механизма, действующего в зоне ударной волны?

Процесс горения однородной смеси в турбулентном потоке обычно анализируется с позиции так называемой “поверхностной” модели, т.е. предполагается, что горение происходит в тонких фронтах пламени. Турбулентные пульсации, искривляя фронт пламени, увеличивают его поверхность, а движение фронта пламени по нормали со скоростью нормального распространения пламени u_n приводит к уменьшению площади этой поверхности. Этот процесс должен очевидно, характеризоваться двумя параметрами: пульсационной скоростью u' и величиной u_n . При одинаковых значениях u_n и u' скорость турбулентного распространения пламени u_T в “богатых” и “бедных” смесях оказывается существенно различной. В литературе [37, 38] отмечается, что при одинаковых значениях скорости нормального распространения пламени u_n в богатых смесях водорода и метана с воздухом величина u_n ниже, чем у бедных. У пропано-воздушных смесей наблюдается противоположная картина. Отмеченное обстоятельство естественно связать с поведением эффективного коэффициента молекулярного переноса при изменении состава смеси. В связи с этим напомним, что при увеличении коэффициента α избытка воздуха эффективный коэффициент молекулярного переноса $a(\alpha)$ в первом случае уменьшается, а во втором возрастает. Такой эффект обусловлен *диффузионным расслоением*, т.е. *неравенством коэффициентов диффузии окислителя и горючего*.

Наличие диффузионного расслоения особенно наглядно демонстрируется в приближении сильного разбавления [41], когда смеси в большом количестве находится инертное вещество. Это приближение с хорошей точностью пригодно при анализе процессов горения углеводородных горючих в воздухе, когда содержание азота в смеси достаточно велико (порядка 80 процентов). В [40] доказано наличие диффузионное расслоение в сферически симметричном случае.

Качественные соображения о том, что диффузионное расслоение может существенно влиять на скорость распространения пламени в *развитом турбулентном потоке*, содержится в работе [39]. На первый взгляд такие представления кажутся мало правдоподобными, так как хорошо известно, что структура развития турбулентности и процессы турбулентного переноса практически не зависят от числа Рейнольдса и Пекле. *Однако* следует иметь в виду, что в турбулентном потоке горение происходит в узких зонах сильно искривленных турбулентными пульсациями. При

увеличении числа Рейнольдса появляются все более мелкие вихри, которые должны все сильнее и сильнее искривлять фронт пламени и тем самым увеличивать диффузионное расслоение. Не смотря на то, что механизм этого явления в турбулентном потоке не вполне ясен, полученные значения эффективного коэффициента молекулярного переноса позволяют обобщать данные измерений скорости турбулентного распространения пламени u_T в турбулентных потоках разных газов. В качестве примера приведем результаты обработки данных [38], которые получены при измерении u_T в сферической бомбе. Турбулентность создавалась вращением мешалок, расположенных на стенке бомбы. Использовались смеси водорода, метана и пропана с воздухом.

Процесс горения однородной смеси в турбулентном потоке обычно анализируется с позиции так называемой “поверхностной” модели, т.е. предполагается, что горение происходит в тонких фронтах пламени. Турбулентные пульсации, искривляя фронт пламени, увеличивают его поверхность, а движение фронта пламени по нормали со скоростью нормального распространения пламени u_n приводит к уменьшению площади этой поверхности. Этот процесс должен очевидно, характеризоваться двумя параметрами: пульсационной скоростью u' и величиной u_n . При одинаковых значениях u_n и u' скорость турбулентного распространения пламени u_T в “богатых” и “бедных” смесях оказывается существенно различной. Для объяснения этого факта в работе [40] сделано предположение, что величина u_T также должна зависеть от толщины δ ламинарного фронта пламени. Эту зависимость удобно характеризовать с помощью эффективного коэффициента молекулярного переноса a , определяемого как δu_n . Величина a находится путем обработки опытных данных, в которых измерялись минимальная энергия искрового воспламенения, критический градиент скорости при проскоке пламени, гасящий диаметр и т.д. Расположение экспериментальных точек (для водорода, метана, пропана) вокруг единой кривой свидетельствуют о том, что диффузионное расслоение при горении в турбулентном потоке можно хорошо описать с помощью введенного коэффициента молекулярного переноса.

Предложенная гипотеза механизма, действующего в зоне ударной волны, опирается на предположение, что существенную роль в формировании флуктуаций плотности играют диффузионное расслоение и возникновение двухскоростного режима (катастрофа Римана–Гюгонио). Реконструкция этих базовых свойств потока, диффузионной и волновой характеристик потока и их согласование, станет предметом наших исследований. Как мы покажем ниже, возникновение двухскоростного режима (катастрофа Римана–Гюгонио) связано с потерей строгой гиперболичности многоскоростной системы Эйлера (волновая природа процесса), в то время как эффект рождения перемежаемости связан с предположением о существенной роли в формировании флуктуаций плотности диффузионного расслоения (диффузионная природа процесса). Последнее вводится кинетическим уравнением производства флуктуаций плотности. Потенциал Φ определяется спинодами $c^\pm(T)$, существование которых следует из утверждения Пригожина, что возникновение двухскоростного потока можно интерпретировать, как: “переходы при множественных стационарных состояниях по закону “все или ничего” и теория катастроф” и определяются экспериментом.

Суммарно (2), (3) дают нестандартную регуляризацию [5] классической системы

уравнений Эйлера (6) [21, 22]

$$\begin{aligned} \partial_t \varrho + \partial_x(\varrho U) &= 0 \\ \partial_t((1-c)\varrho u_1) + \partial_x((1-c)\varrho u_1^2 + P(c, \varrho)) &= 0, \\ \partial_t(c\varrho u_2) + \partial_x(c\varrho u_2^2 + P(c, \varrho)) &= 0, \\ \partial_t(c\varrho) + \partial_x(c\varrho u_2) &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

В чем нестандартность регуляризации (2), (3)? Для этих целей мы прежде всего в системе (6) перейдем к новым переменным (c, ϱ, U, u_2) , в которых система (6) примет следующий вид

$$\begin{aligned} \partial_t c + U \partial_x c - \partial_x(c(U - u_2) - c(U - u_2)\varrho^{-1} \partial_x \varrho) &= 0, \\ \partial_t \varrho + \partial_x(\varrho U) &= 0, \\ \partial_t(\varrho U) + \partial_x(\varrho U^2 + 2P(c, \varrho)) + \partial_x\left(\frac{c}{1-c} \varrho (U - u_2)^2\right) &= 0, \\ \partial_t(c\varrho u_2) + \partial_x(c\varrho u_2^2 + P(c, \varrho)) &= 0, \end{aligned} \quad (7)$$

Систему (7) будем называть приведенной системой Эйлера. Ее регуляризация (2), (3) запишется в виде

$$\begin{aligned} \partial_t c + U \partial_x c - \partial_x(c(U - u_2) - c(U - u_2)\varrho^{-1} \partial_x \varrho) &= K(c, T), \\ \partial_t \varrho + \partial_x(\varrho U) &= \varepsilon \partial_x^2 \varrho, \\ \partial_t(\varrho U) + \partial_x(\varrho U^2 + 2P(c, \varrho)) + \partial_x\left(\frac{c}{1-c} \varrho (U - u_2)^2\right) &= \varepsilon \partial_x^2 U, \\ \partial_t(c\varrho u_2) + \partial_x(c\varrho u_2^2 + P(c, \varrho)) &= \varepsilon \partial_x^2 u_2, \end{aligned} \quad (8)$$

В дальнейшем, для простоты, мы рассмотрим изотермический случай, когда $T = \text{const}$, и случай $T = P/\kappa\varrho$ — температура совершенного газа. Что общего с классикой, что нет: 1) нестандартность определения слабого решения для приведенной системы Эйлера связана с тем, что первое уравнение умножаем на тестовую функцию $c(x, t) \varphi(x, t)$, где $\varphi(x, t) \in C_0^\infty(R^2)$ — бесконечно дифференцируемая функция в R^2 , с компактным носителем, в то время как три уравнения для усредненной плотности, U и u_2 стандартно умножаем на тестовые функции $\psi_j(x, t) \in C_0^\infty(R^2)$, $j = 1, 2, 3$, соответственно; 2) есть четыре семейства волн разряжения и четыре семейства устойчивых ударных волн (см. [5]), три семейства устойчивых ударных волн (8) есть поднятие устойчивых ударных волн усеченной системы Эйлера. Система (2), (3) является регуляризацией в смысле приведенного выше определения слабого решения, поскольку правая часть — интегралы

$$\int_{R_+^2} \varepsilon \partial_x \varrho \partial_x \psi_1(x, t) dx dt, \int_{R_+^2} \varepsilon \partial_x U \partial_x \psi_2(x, t) dx dt, \int_{R_+^2} \varepsilon \partial_x u_2 \partial_x \psi_3(x, t) dx dt \Rightarrow 0,$$

и

$$\int_{R_+^2} \frac{D}{T} \partial_x \mu \partial_x (c(x, t) \varphi(x, t)) dx dt \Rightarrow 0.$$

при $\varepsilon \rightarrow 0$.

На основе, приведенной выше нестандартной регуляризации системы (7) уравнений Эйлера с использованием вязкости и введения отрицательной диффузии, мы

приведем визуализацию самовозбуждающихся режимов для сверхзвукового потока, с достаточно большим числом Маха. Хорошо известно что система уравнений Эйлера имеет много решений. А нет ли среди них решений, естественно отличных от вязких, которые обладали бы свойствами дальнего действия и самовозбуждения и как их выделить?

4 Катастрофа Римана–Гюгонио

Начнем с первого пункта: 1) двухскоростное течение (катастрофа Римана–Гюгонио), реконструкции базовых свойств начальной стадии турбулентизации.

Что общего в задаче Римана для приведенной системой Эйлера с классикой, что нет? Есть четыре семейства волн разряжения и четыре семейства устойчивых ударных волн (см. [5],[6]). Три семейства устойчивых ударных волн (4.3) есть поднятие устойчивых ударных волн усеченной системы Эйлера

$$\begin{aligned}\partial_t \varrho + \partial_x(\varrho U) &= 0, \\ \partial_t(\varrho U) + \partial_x(\varrho U^2 + 2P(c, \varrho)) + \partial_x\left(\frac{c}{1-c}\varrho(U - u_2)^2\right) &= 0, \\ \partial_t(c\varrho u_2) + \partial_x(c\varrho u_2^2 + P(c, \varrho)) &= 0,\end{aligned}\tag{9}$$

Чем интересна усеченная система Эйлера (9)? Система (9) дает пример нестрого гиперболической системы законов сохранения, для которых на критическом многообразии (кратных собственных значений) нет полного базиса собственных векторов, есть присоединенный вектор. Построенные ниже бифуркации критических ударных волн дают ответ на давно поставленную Лаксом задачу о том, что происходит с ударной волной, при прохождении ею в фазовом пространстве критического многообразия. Процесс остается волновым. В фазовой плоскости переменных (ϱ, U, u_2) выделяется множество точек, не достижимых цепочками устойчивых ударных волн и волн разряжения. Вход в это множество приводит к появлению бифуркации фронта ударной волны компоненты u_2 . При любом фиксированном $c \in (0, 1)$ при специальном подборе начальных данных [5],[6] можно получить неклассическое решение задачи Римана, с бифуркацией фронта ударной волны компоненты в два фронта, когда для переднего фронта выполнено условие Гюгонио, в то время как для заднего фронта уравнение для скорости имеет другой характер. Численно такая бифуркация однофронтного решения для упрощенной усеченной системы

$$\begin{aligned}\partial_t \varrho + \partial_x(\varrho U) &= 0, \\ \partial_t(\varrho U) + \partial_x(\varrho U^2 + 2P(c, \varrho)) &= 0, \\ \partial_t(c\varrho u_2) + \partial_x(c\varrho u_2^2 + P(c, \varrho)) &= 0,\end{aligned}\tag{10}$$

без члена $\partial_x(\frac{c}{1-c}\varrho(U - u_2)^2)$ во втором уравнении (9), получена в [5]. Ниже, мы приводим результаты численного моделирования, приведенного в [24]. Рисунок ниже (Рис.1b) – укрупнение динамики бифуркации фронта устойчивой ударной волны скорости второй компоненты u_2 :

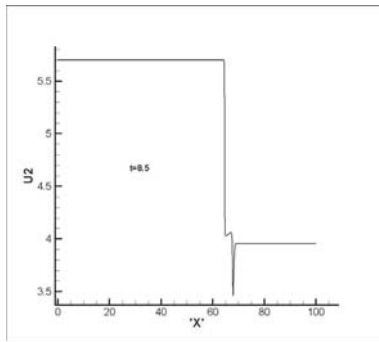


Рис.1а

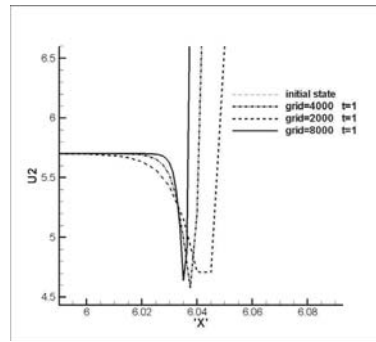


Рис.1б

Как показало численное моделирование [24], в фазовой плоскости переменных выделяется множество точек, не достижимых цепочками устойчивых ударных волн и волн разряжения. Вход в это множество приводит к появлению бифуркации фронта ударной волны компоненты. При любом фиксированном при специальном подборе начальных данных можно получить неклассическое решение задачи Римана (так называемый горбатый кинк), которое представляет катастрофу Римана–Гюгонио. Полученные бифуркации, типа многогорбых кинков, имеют сверхзвуковой характер, связанный с критической скоростью $\omega_{cr} = \sqrt{\frac{4[P]}{c[\varrho]}}$, большей скорости звука. В общем случае, для полной усеченной системы (9), бифуркации фронта ударной волны усредненной скорости U и усредненной плотности ϱ имеют тот же профиль (ближайшая публикация).

5 Согласование неустойчивостей

Теперь перейдем к реконструкции пункта 4) базовых свойств начальной стадии турбулентности, а именно: согласование катастрофы Римана–Гюгонио и неустойчивостей, порождающих образование флуктуаций плотности. При исследовании усеченной модели Эйлера мы получили семейства бифуркаций верхнего и нижнего критического решений, определяемые, при фиксированном значении ω , выбором либо значения второй скорости $\omega_1 \in (0, \omega)$, либо начальной амплитуды ударной волны флуктуаций – значения a_0^+ (см. [5, 23]). Эта многозначность связана с тем, что мы не описали неустойчивость, рождающую всплеск (a_0^+) в стадии зарождения бифуркации для усеченной системы Эйлера. Из численного моделирования (см. [24]) следует, что в полной приведенной системе это можно отнести на счет неустойчивости константы c_0 в данных Коши концентрации s активной компоненты из области лабильности уравнения Кана–Хилларда (Рис.2а):

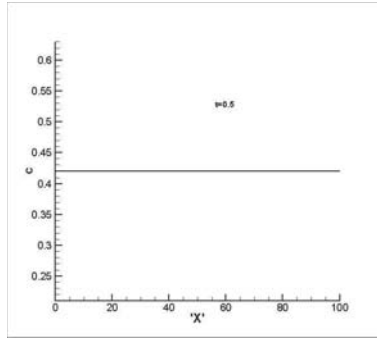


Рис.2a

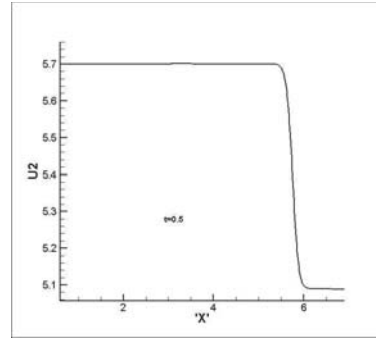


Рис.2b

Начальный всплеск (Рис.3a) определяется уравнением для концентрации в приведенной системе и согласуется с всплеском бифуркации устойчивой однофронтной волны u_2 (Рис.3b).

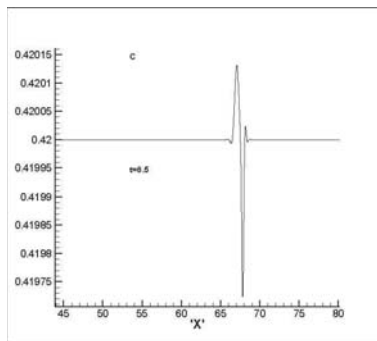


Рис.3a

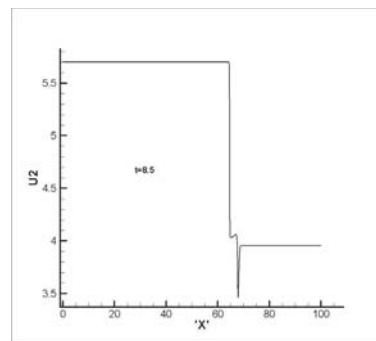


Рис.3b

Возникающий промежуток между передним и задним фронтами ударной волны для u_2 заполняется осцилляциями самовозбуждающегося решения (Рис.4b). В общем случае, для полной усеченной системы (9), бифуркации фронта ударной волны усредненной скорости U и усредненной плотности ρ имеют тот же профиль

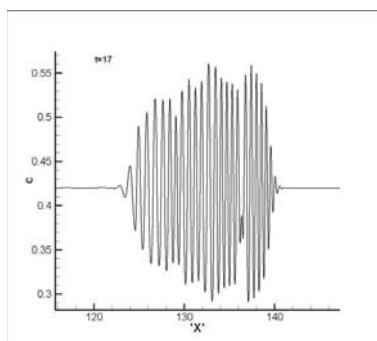


Рис.4a

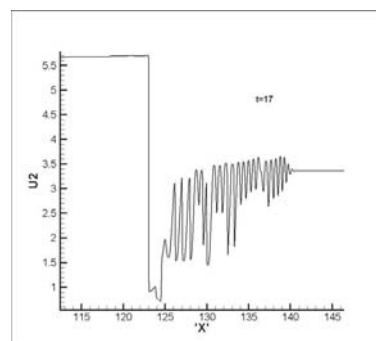


Рис.4b

6 Пережежаемость

Как видим, диссипация энергии ε проходит в зоне бифуркации, между фронтами флуктуации скорости u_2 . Процессы диссипации происходят лишь в узких областях, что соответствует определению перемежанности (полосчатости) течения. Этот факт подтверждает утверждение 4) списка базовых свойств внутренней турбулентности.

В силу приведенного выше определения слабого решения предельный переход при $[c] \rightarrow 0$ трех семейств ударных волн, определяемых устойчивыми ударными волнами усеченной системы Эйлера, дает три семейства устойчивых ударных волн, для которых первое приближение $c = c_0 = \text{const}$ и (ϱ, U, u_2) – решение усеченной системы Эйлера. Регуляризация (8) для многокомпонентной системы уравнений Эйлера, позволяет выделить в ней НЕВЯЗКИЕ решения, описывающие процессы с избыточной энергией (в мезомасштабе), которые прежде всего характеризуются дальнодействием и самовозбуждающимися режимами (пример коагуляции, начальной стадии кристаллизации сплавов). Нестандартным регуляризациям классических моделей механики сплошных сред, встречались и ранее (см. [14]).

7 О природе бифуркаций односкоростных (однофронтowych) решений задачи Римана усеченной системы Эйлера)

Как мы отмечали выше, основу “странного” поведения решений регуляризации (8) составляют бифуркации односкоростных (однофронтowych) решений усеченной системы Эйлера в двухскоростные (двухфронтowych) решения. В статье [6], для упрощенной усеченной системы Эйлера (9), приведены результаты, аналитически доказывающие существование бифуркаций односкоростных решений в двухскоростные решения. Перейдем к исследованию условий существования двухфронтowych решений усеченной системы Эйлера. Рассмотрим упрощенную усеченную систему

$$\begin{aligned}\partial_t \varrho + \partial_x(\varrho U) &= 0, \\ \partial_t(\varrho U) + \partial_x(\varrho U^2 + 2P(c, \varrho)) &= 0, \\ \partial_t(c\varrho u_2) + \partial_x(c\varrho u_2^2 + P(c, \varrho)) &= 0,\end{aligned}\tag{11}$$

и задачу Римана для $V = (\varrho, U, u_2)^T$ системы (11), т.е. задачу Коши с начальными условиями

$$V|_{t=0} = \begin{cases} V_-, & x < 0, \\ V_+, & x > 0. \end{cases}$$

Ее регуляризация вязкостью имеет вид

$$\begin{aligned}\partial_t \varrho + \partial_x(\varrho U) &= \varepsilon \partial_x^2 \varrho, \\ \partial_t(\varrho U) + \partial_x(\varrho U^2 + 2P(c, \varrho)) &= \varepsilon \partial_x^2 U, \\ \partial_t(c\varrho u_2) + \partial_x(c\varrho u_2^2 + P(c, \varrho)) &= \varepsilon \partial_x^2 u_2,\end{aligned}\tag{12}$$

Будем предполагать, что выполнены следующие условия знаков:

$$[\varrho] < 0, [U] < 0, [u_2] < 0,\tag{13}$$

а также имеет место уравнение состояния

$$P(\varrho) = P_0 \varrho^\gamma,\tag{14}$$

где $P_0 > 0$, $\gamma > 1$ – заданные константы. Кроме того, будем предполагать, что имеет место неравенство

$$0 < \omega_1 < \omega. \quad (15)$$

Алгебраическое исследование. Перепишем систему (11) в форме Коши:

$$\begin{cases} \partial_t \varrho + U \partial_x \varrho + \varrho \partial_x U = 0, \\ \partial_t U + \frac{2P'}{\varrho} \partial_x \varrho + U \partial_x U = 0, \\ \partial_t u_2 + \frac{c_0 u_2 (u_2 - U) + P'}{c_0 \varrho} \partial_x \varrho - u_2 \partial_x U + 2u_2 \partial_x u_2 = 0, \end{cases}$$

что можно записать в матричном виде:

$$\partial_t V + \mathcal{A} \partial_x V = \varepsilon \partial_x^2 V, \quad (16)$$

где

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} U & \varrho & 0 \\ \frac{2P'}{\varrho} & U & 0 \\ \frac{c_0 u_2 (u_2 - U) + P'}{c_0 \varrho} & -u_2 & 2u_2 \end{pmatrix}.$$

Собственные значения этой матрицы имеют вид

$$\lambda_{\pm} = U \pm \sqrt{2P'}, \quad \lambda_3 = 2u_2 \quad (17)$$

и при $\varrho > 0$ нарушение строгой гиперболичности происходит на гиперповерхностях

$$\Sigma_{\pm} = \{(\varrho, U, u_2) | 2u_2 = U \pm \sqrt{2P'}\}.$$

Будем рассматривать окрестность гиперповерхности Σ_+ (для Σ_- все аналогично). Обозначим

$$\mathcal{A}_{\pm} = \mathcal{A} - \lambda_{\pm} E.$$

Тогда на критической поверхности Σ_+ имеем

$$\mathcal{A}_{\pm}|_{\Sigma_+} = \begin{pmatrix} \mp \sqrt{2P'} & \varrho & 0 \\ \frac{2P'}{\varrho} & \mp \sqrt{2P'} & 0 \\ \frac{c_0 u_2 (\sqrt{2P'} - u_2) + P'}{c_0 \varrho} & -u_2 & \sqrt{2P'} \mp \sqrt{2P'} \end{pmatrix}.$$

Для матрицы $\mathcal{A}_{+}|_{\Sigma_+}$ получаем, что если выполнено условие жордановости

$$c_0 u_2^2 - P' \neq 0, \quad (18)$$

то ранг матрицы $\mathcal{A}_{+}|_{\Sigma_+}$ равен двум, т.е. λ_+ соответствует жорданова клетка размера 2. Соответствующий собственный вектор $\nu = (0, 0, 1)^T$ будем называть критическим. Для матрицы $\mathcal{A}_-$ собственный вектор, соответствующий нулевому собственному значению, имеет вид

$$\nu_- = (\varrho, -\sqrt{2P'}, \alpha_-)^T,$$

где

$$\alpha_- = -u_2 + \frac{u_2^2}{2\sqrt{2P'}} - \frac{\sqrt{2P'}}{4c_0}.$$

Нетрудно показать (см. [5]), что проекция множества нарушения строгой гиперболичности Σ_+ на плоскость переменных (U, u_2) разделяет плоскость переменных (U, u_2) на две открытые части. Отсюда следует несправедливость теоремы А. Майда [26] для усеченной системы Эйлера (11).

Устойчивые ударные волны. Решения системы (12) будем искать в виде бегущих волн. Для случая, когда решение имеет один общий фронт, положим

$$\begin{aligned}\varrho &= \varrho\left(\frac{x - x^*(t)}{\varepsilon}\right), \quad U = U\left(\frac{x - x^*(t)}{\varepsilon}\right), \\ u_2 &= u_2\left(\frac{x - x^*(t)}{\varepsilon}\right).\end{aligned}\tag{19}$$

Для случая двухфронтного решения положим

$$\begin{aligned}\varrho &= \varrho\left(\frac{x - x^*(t)}{\varepsilon}\right), \quad U = U\left(\frac{x - x^*(t)}{\varepsilon}\right), \\ u_2 &= a\left(\frac{x - x^*(t)}{\varepsilon}\right) + b\left(\frac{x - x_1(t)}{\varepsilon}\right).\end{aligned}\tag{20}$$

Обозначим также

$$\dot{x}^*(t) = \omega, \quad \dot{x}_1(t) = \omega_1.$$

Потребуем, чтобы для однофронтных решений имело место условие стабилизации:

$$\begin{aligned}\varrho(\pm\infty) &= \varrho_{\pm}, \quad U(\pm\infty) = U_{\pm}, \quad u_2(\pm\infty) = u_{2,\pm}, \\ \dot{\varrho}(\pm\infty) &= 0, \quad \dot{U}(\pm\infty) = 0, \quad \dot{u}_2(\pm\infty) = 0.\end{aligned}\tag{21}$$

Для двухфронтных решений условие стабилизации имеет вид

$$\begin{aligned}\varrho(\pm\infty) &= \varrho_{\pm}, \quad U(\pm\infty) = U_{\pm}, \quad a(-\infty) = u_{2,-}, \\ b(-\infty) &= 0, \quad (a + b)(+\infty) = u_{2,+}\end{aligned}\tag{22}$$

После подстановки вида однофронтного решения (21) в (12) получаем систему ОДУ

$$\begin{cases} -\omega(\varrho - \varrho_-) + (\varrho U - \varrho_- U_-) = \dot{\varrho}, \\ -\omega(\varrho U - \varrho_- U_-) + (\varrho U^2 - \varrho_- U_-^2 + 2(P - P_-)) = \dot{U}, \\ -\omega(\varrho u_2 - \varrho_- u_{2,-}) + c_0(\varrho u_2^2 - \varrho_- u_{2,-}^2 + P - P_-) = \dot{u}_2. \end{cases}\tag{23}$$

Проинтегрировав эту систему по x и воспользовавшись условиями стабилизации (21), получаем условия Рэнкина–Гюгоньо для однофронтного случая:

$$\begin{cases} -\omega[\varrho] + [\varrho U] = 0, \\ -\omega[\varrho U] + [\varrho U^2 + 2P] = 0, \\ -\omega[c_0 \varrho u_2] + [c_0 \varrho u_2^2 + P] = 0. \end{cases}\tag{24}$$

Заметим, что регуляризованная система (12) допускает факторизацию: первые два уравнения этой системы не содержат неизвестной функции u_2 . После подстановки явного вида двухфронтного решения соответствующая первым двум уравнениям (12) система ОДУ имеет вид

$$\begin{cases} -\omega \dot{\varrho} + (\varrho \dot{U}) = \ddot{\varrho}, \\ -\omega(\varrho \dot{U}) + (\varrho U^2 + 2P) = \ddot{U}. \end{cases}\tag{25}$$

Рассмотрим теперь ОДУ, соответствующее третьему уравнению системы (12). После подстановки вида двухфронтного решения (20) получаем:

$$-\omega c_0(\dot{\varrho}(a+b) + \varrho \dot{a}) - \omega_1 c_0 \varrho \dot{b} + (c_0 \varrho(a+b)^2 + P) = (a+b)''.$$

После перегруппировки это уравнение принимает вид

$$\begin{aligned} & -\omega c_0(\varrho \dot{a}) - \omega_1 c_0(\varrho \dot{b}) + \\ & + (\omega_1 - \omega) c_0 \varrho \dot{b} + (c_0 \varrho(a+b)^2 + P) = (a+b)''. \end{aligned} \quad (26)$$

Аналогично тому, как было получено условие Рэнкина–Гюгонио для однофронтного решения, получим:

$$\begin{cases} -\omega[\varrho] + [\varrho U] = 0, \\ -\omega[\varrho U] + [\varrho U^2 + 2P] = 0, \\ -\omega[\varrho u_2] + (\omega - \omega_1)[b]\varrho_- + [\varrho u_2^2 + \frac{P}{c_0}] = 0. \end{cases} \quad (27)$$

При этом в последнем уравнении мы воспользовались равенством

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dot{\varrho}(\tau) b(\tau) d\tau = [b]\varrho_-,$$

которое имеет место при условии (13).

Бифуркации критических однофронтных решений. В этом разделе мы приведем построение бифуркаций однофронтного решения в двухфронтное как возмущение критических однофронтных решений усеченной системы. Бифуркация реализуется распадом решения на две бегущих волны. Каков сценарий бифуркации? Задача этого параграфа – найти условия бифуркации однофронтного решения в двухфронтное, т.е. природу разветвления фронта ударной волны. Мы покажем ниже, что бифуркация возникает как возмущение критических решений $(\varrho^{cr}, U^{cr}, u_2^{cr})$, исследованных выше. Система (refreg2cut) факторизуется, поэтому исследуем сначала первые два уравнения

$$\begin{aligned} & -\omega(\varrho - \varrho_-) + \varrho U - \varrho_- U_- = \dot{\varrho}, \\ & -\omega(\varrho U - \varrho_- U_-) + \varrho U^2 - \varrho_- U_-^2 + 2(P - P_-) = \dot{U} \end{aligned} \quad (28)$$

Определим условия Лакса, при которых есть сепаратрисное решение, т.е. существует пара (ϱ, U) , монотонных функций, являющаяся решением системы ОДУ (28) и удовлетворяющая условиям стабилизации

$$\begin{aligned} & \varrho(\pm\infty; t) = \varrho_{\pm}(t), \quad U(\pm\infty; t) = U_{\pm}(t), \\ & \dot{\varrho}(\pm\infty; t) = 0, \quad \dot{U}(\pm\infty; t) = 0. \end{aligned} \quad (29)$$

с условиями Гюгонио

$$\begin{aligned} & -\omega[\varrho] + [\varrho U] = 0, \\ & -\omega[\varrho U] + [\varrho U^2] = 0 \end{aligned} \quad (30)$$

где $\omega = \dot{x}^*$. Из условий Гюгонио получаем

$$\omega = \frac{[\varrho U]}{[\varrho]} = U_- + \varrho_+ \frac{[U]}{[\varrho]}$$

В дальнейшем рассматриваем случай, когда $[\varrho] < 0, [U] < 0$. Как мы установили выше, собственные значения усеченной системы

$$\lambda_1(\tau) = U - \sqrt{P'}, \quad \lambda_2(\tau) = U + \sqrt{P'}, \quad \lambda_3(\tau) = 2u_2$$

Положим $\lambda_j^\pm = \lambda_j(\pm\infty)$. Теперь сформулируем условие Лакса существования сепаратрисного решения системы (усредненных компонент).

Условие устойчивости Лакса (см. [27]). Пусть для ω выполнено неравенство для ударной волны первого семейства

Условие 7.1 (Условие устойчивости Лакса) Пусть для ω выполнено неравенство для ударной волны первого семейства

$$\begin{aligned} \lambda_1^+ &< \lambda_2^+ < \omega \\ \lambda_1^- &< \omega < \lambda_2^- \end{aligned} \quad (31)$$

которое определяет интервал устойчивых скоростей ω для ОДУ усредненных параметров (ϱ, U) . Условие (31) гарантирует существование стабилизирующего решения системы ОДУ (28) для усредненных параметров. Приведем условия, когда справедливы эти неравенства для скорости ω , определяемой условием Гюгонио. Если $\varrho, U > 0, [\varrho] < 0, [U] < 0$ и дополнительно справедливо неравенство

$$\varrho_- - 2\varrho_+ < 0 \quad (32)$$

скорость ω , определяемая условиями Гюгонио, удовлетворяет неравенствам (31) условия Лакса для подсистемы первых двух уравнений (23) усредненных компонент. В дальнейшем будем считать ω выбранным условием Гюгонио однофронтовой задачи.

Нарушение условия Лакса. Теперь докажем существование двух критических решений системы ОДУ (12). Пусть в фазовом пространстве ось u_2 направлена вверх, перпендикулярно плоскости усредненных переменных (ϱ, U) . Пусть для ω выполнено неравенство для ударной волны первого семейства

$$\begin{aligned} \lambda_1^+ &< \lambda_2^+ < \omega < \lambda_3^+ \\ \lambda_1^- &< \omega < \lambda_2^- < \lambda_3^- \end{aligned} \quad (33)$$

который гарантируют существование стабилизирующего решения системы ОДУ (12). Здесь возможны два сценария управления устойчивыми ударными волнами (и их регуляризациями) для получения критических решений системы (12). Одно критическое решение, которое назовем верхним, получим управлением левым предельным значением $(\varrho_-, U_-, u_{2,-})^\perp$, находясь выше верхней ветви критического многообразия Σ_+ , уменьшая $u_{2,-}$ до первого выхода на критическое многообразие Σ^+ в точке $(\varrho_+^{cr}, U_+^{cr}, u_{2,+}^{cr})$. Второе критическое решение, которое назовем нижним, получим, если в фазовой плоскости будем управлять левым предельным значением $(\varrho_-, U_-, u_{2,-})^\perp$, находясь ниже верхней ветви критического многообразия Σ_+ , и увеличивая $u_{2,-}$ до первого выхода на критическое многообразие Σ^+ в точке $(\varrho_-^{cr}, U_-^{cr}, u_{2,-}^{cr})$.

Теперь отметим, что при выполнении условий: $\varrho, U > 0$, $[\varrho] < 0$, $[U] < 0$, (32) и

$$\omega^2 - \frac{4[P]}{c_0[\varrho]} > 0, \quad (34)$$

для критического значения управления

$$u_{2,-}^{cr} = \frac{1}{2} \left(\omega + \sqrt{\frac{|[\varrho]|}{\varrho_-} \left(\omega^2 - \frac{4[P]}{c_0[\varrho]} \right)} \right), \quad (35)$$

существует монотонно убывающее стабилизирующееся решения системы (12), для которого $(\varrho_+^{cr}, U_+^{cr}, u_{2,+}^{cr})$ принадлежат верхней ветви критического многообразия Σ_+ , и $u_{2,+}^{cr} = \frac{1}{2}\omega$. Более того, не существует однофронтное монотонно убывающее стабилизирующееся решения системы (12), с теми же компонентами (ϱU) , но для которого $u_{2-} < u_{2,-}^{cr}$, отвечающего верхнему критическому решению.

Если же выполнены условия: $\varrho, U > 0$, $[\varrho] < 0$, $[U] < 0$, (32) и

$$\frac{4[P]}{c_0[\varrho]} - \omega^2 > 0, \quad (36)$$

для критического значения управления

$$u_{2,-}^{cr} = \frac{1}{2}\omega, \quad (37)$$

существует однофронтное монотонно убывающее стабилизирующееся решение системы (12), для которого левое предельное значение $(\varrho_-^{cr}, U_-^{cr}, u_{2,-}^{cr}) \in \Sigma_+$, и

$$u_{2,+}^{cr} = \frac{1}{2} \left(\omega - \sqrt{\frac{|[\varrho]|}{\varrho_+} \left(\frac{4[P]}{c_0[\varrho]} - \omega^2 \right)} \right)$$

Более того, не существует монотонно убывающее стабилизирующееся решения системы (12), с тем же компонентами (ϱU) , но для которого $u_{2-} > u_{2,-}^{cr}$, отвечающего нижнему критическому решению. Отметим, что условия (36) справедливы, если

$$0 < U_- < \sqrt{\frac{2\varrho_+}{\varrho_-}} \left(-1 + \sqrt{\frac{4\varrho_-}{c_0\varrho_+}} \right) \sqrt{\frac{[P]}{[\varrho]}}$$

О бифуркации верхнего критического решения. Теперь получим бифуркацию типа горбатого кинка, как возмущение верхнего критического решения, существующего при условии

$$\omega^2 - \frac{4c_s^2}{c_0} > 0, \quad \omega > \omega_1 > 0.$$

В чем природа такой бифуркации? Как мы показали выше, верхнее критическое решение, которое мы получаем в фазовой плоскости подходом сверху к критическому многообразию Σ_+ , если ось u_2 направлена вертикально вверх, есть предел существования классической однофронтной ударной волны. Попытка опуститься ниже критического многообразия приводит к распаду классической ударной волны, однофронтной, на две—замедление критического решения и со старой скоростью сброс предвестника, с немонотонным отрицательным профилем типа горбатого кинка. Т.е. мы понижаем правое предельное значение $u_{2,+}$, опуская его ниже

критического $u_{2,+}^{cr}$ (переход каустики). Таким образом, происходит разрядка критической (неустойчивой) ситуации посредством двухфронтовых ударных волн. Как видим, это есть реконструкция: “Произвольное возмущение течения складывается из энтропийно-вихревой волны и звуковой волны. ... Возмущение в целом представляется линейной комбинацией возмущений обоих типов” (Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.).

После подстановки вида двухфронтового решения (20) в систему ОДУ (12) для u_2 , вида

$$u_2 = a_0 \left(\frac{x - x^*(t)}{\varepsilon} \right) + b_0 \left(\frac{x - x_1(t)}{\varepsilon} \right), \quad (38)$$

получаем третье уравнение системы ОДУ двухфронтовой задачи Римана:

$$\begin{aligned} (a_0 + b_0) \dot{} = & -\omega c_0 (\varrho a_0 - \varrho_- a_0^-) - \omega_1 c_0 (\varrho b_0 - \varrho_- b_0^-) + \\ & + (\omega_1 - \omega) c_0 \int_{-\infty}^{\tau} \dot{\varrho} b_0 ds + c_0 (\varrho (a_0 + b_0)^2 - \varrho (a_0^- + b_0^-)^2 + P - P^-). \end{aligned} \quad (39)$$

Потребуем выполнения условия

$$\omega^2 > \frac{4[P]}{c_0[\varrho]} \quad (40)$$

существования верхнего критического решения. Разложение (38) будем искать как возмущение верхнего критического решения. Для этого положим $b_0(x, t) = u_2^{cr} \left(\frac{x - x_1(t)}{\varepsilon} \right)$, где $\dot{x}_1 = \omega_1$, тем самым, ускоряя или замедляя компоненту $u_2^{cr}(\tau)$ — верхнего критического решения ОДУ (12), отвечающего скорости фронта ω . Предельные константы верхнего критического решения:

$$u_{2,-}^{cr} = \frac{1}{2} \left(\omega + \sqrt{\frac{|\varrho|}{\varrho_-} \left(\omega^2 - \frac{4c_s^2}{c_0} \right)} \right), \quad u_{2,+}^{cr} = \frac{1}{2} \omega. \quad (41)$$

Тогда для возмущения a_0 получим уравнение

$$\begin{aligned} \dot{a}_0 = & c_0 \varrho (a_0 + 2u_2^{cr} - \omega) a_0 - c_0 (\omega_1 - \omega) (\varrho u_2^{cr} - \varrho_- u_{2,-}^{cr}) + \\ & + c_0 (\omega_1 - \omega) \int_{-\infty}^{\tau} \dot{\varrho} u_2^{cr} ds \end{aligned} \quad (42)$$

с условиями стабилизации

$$a_0^- = 0, \quad (\dot{a}_0)^- = (\dot{a}_0)^- = 0$$

В рассматриваемом случае третье условие Гюгонио двухфронтовой задачи запишется в виде:

$$\varrho_+ (a_0^+ - \omega) a^+ - \frac{1}{2} (\omega - \omega_1) \varrho_{\pm} \sqrt{\frac{|\varrho|}{\varrho_-} \left(\omega^2 - \frac{4c_s^2}{c_0} \right)} = 0. \quad (43)$$

где плюс или минус в (43) выбираем в зависимости от знака $\omega_1 - \omega$. Здесь мы использовали справедливость соотношения

$$-\omega [\varrho u_2^{cr}] + [\varrho (u_2^{cr})^2] + \frac{1}{c_0} [P] = 0,$$

для критического управления u_2^{cr} . Прежде всего определимся со знаком $\omega_1 - \omega$. Исследование нулевых изоклин уравнения (42):

$$a_{\pm} = \frac{1}{2} \left(-(2u_2^{cr} - \omega) \pm \sqrt{D_a} \right), \quad a_- = \sqrt{\frac{|\varrho|}{\varrho_-}} \left(\omega^2 - \frac{4c_s^2}{c_0} \right), \quad a_+ = 0$$

показывает, что для дискриминанта

$$D_a = (2u_2^{cr} - \omega)^2 - \frac{4(\omega_1 - \omega)}{\varrho} \int_{\infty}^{\tau} \dot{\varrho} u_2^{cr} ds + 4(\omega_1 - \omega) \left(u_2^{cr} - \frac{\varrho_-}{\varrho} u_{2,-}^{cr} \right)$$

имеем

$$D_a^- = \frac{|\varrho|}{\varrho_-} \left(\omega^2 - \frac{4c_s^2}{c_0} \right),$$

$$D_a^+ = -\frac{4(\omega_1 - \omega)}{\varrho^+} \left(\varrho_- u_{2,-}^{cr} - \varrho_+ u_{2,+}^{cr} + \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\varrho} u_2^{cr} ds \right) > 0 \text{ (или } = 0)$$

если

$$Z = \omega - \omega_1 > 0 \quad (44)$$

Таким образом, мы замедляем верхнее критическое решение и возмущение a_0 предвестник. Тогда получили следующую спектральную задачу по параметру Z :

$$\dot{a}_0 = c_0 \varrho (a_0 + 2u_2^{cr} - \omega) a_0 + c_0 Z (\varrho u_2^{cr} - \varrho_- u_{2,-}^{cr}) - c_0 Z \int_{-\infty}^{\tau} \dot{\varrho} u_2^{cr} ds \quad (45)$$

$$a_0^- = 0, \quad (\dot{a}_0)^- = (\dot{a}_0)^+ = 0,$$

$$(a_0^+ - \omega) a^+ - \frac{\varrho_-}{2\varrho_+} Z \sqrt{\frac{|\varrho|}{\varrho_-}} \left(\omega^2 - \frac{4c_s^2}{c_0} \right) = 0. \quad (46)$$

Задача состоит в нахождении стабилизирующегося решения уравнения (45). Немонотонное стабилизирующееся решение этой задачи назовем одnogорбым кинком, если его график $y = a_-$ стартует из нуля при $\tau = -\infty$ и убывает, находясь между нулевыми изоклинами, до пересечения с нижней изоклиной в точке его минимума. Затем, находясь под нижней изоклиной, возрастает, стабилизируясь к $u_{2,+}^{cr}$ при $\tau \rightarrow +\infty$. Соответственно, двугорбым кинком назовем немонотонное стабилизирующееся решение этой задачи, график $y = a_-$ которого стартует из нуля при $\tau = -\infty$ и убывает, находясь между нулевыми изоклинами, до пересечения с нижней изоклиной в точке его минимума. Затем, находясь под нижней изоклиной, возрастает до пересечения с ней в точке его максимума. Далее убывает, находясь между нулевыми изоклинами, и стабилизируется к $u_{2,+}^{cr}$ при $\tau \rightarrow +\infty$. В [27] при выполнении условия (32), оценки (40) и

$$\omega > Z > \sqrt{\frac{|\varrho|}{\varrho_-}} \left(\omega^2 - \frac{4c_s^2}{c_0} \right) \quad (47)$$

доказано существование немонотонного решения задачи (4.5), (4.6), с профилем, типа “одnogорбого кинка”.

О бифуркации нижнего критического решения. Исследование бифуркации нижнего критического решения аналогично, приведенному выше для верхнего критического решения. Бифуркация однофронтного решения в интервале скоростей

$$\frac{4c_s^2}{c_0} - \omega^2 > 0, \quad \omega > \omega_1 > 0,$$

рассматривается как возмущения нижнего критического однофронтного решения. В чем природа такой бифуркации? Как мы показали выше, нижнее критическое решение, которое мы получаем в фазовой плоскости подходом снизу к критическому многообразию Σ_+ , если ось u_2 направлена вертикально вверх, есть предел существования классической однофронтной ударной волны. Попытка подняться выше критического многообразия приводит к распаду классической ударной волны, однофронтной, на две – замедленной критической волной и со старой скоростью сброс предвестника. Таким образом, происходит разрядка критической (неустойчивой) ситуации посредством двухфронтных ударных волн.

8 Критическая волна разряжения (см. [27])

Начнем с волн разряжения в области строгой гиперболичности, когда (ϱ, U, u_2) не принадлежит критическому множеству Σ_+ фазового пространства. Из классической теории каждому собственному вектору соответствует волна разряжения. Действительно, будем искать волну разряжения в виде

$$\varrho = \varrho\left(\frac{x}{t}\right), \quad U = U\left(\frac{x}{t}\right), \quad u_2 = u_2\left(\frac{x}{t}\right). \quad (48)$$

Подставляя эти равенства в систему уравнений (11) и обозначая $s = \frac{x}{t}$, а точкой – производную по s , получаем:

$$\begin{cases} -s\dot{\varrho} + (\varrho U) = 0, \\ -s(\varrho \dot{U}) + (\varrho U^2 + 2P) = 0, \\ -s(\varrho \dot{u}_2) + (\varrho u_2^2 + \frac{1}{c_0} P) = 0, \end{cases} \quad (49)$$

Откуда

$$\begin{pmatrix} U - s & \varrho & 0 \\ U^2 - sU + 2P' & 2\varrho U - s\varrho & 0 \\ u_2^2 - su_2 + \frac{1}{c_0} P' & 0 & 2\varrho u_2 - s\varrho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\varrho} \\ \dot{U} \\ \dot{u}_2 \end{pmatrix} = 0, \quad (50)$$

и либо

$$\varrho = \text{const}, \quad U = \text{const}, \quad u_2 = \text{const},$$

либо вектор $(\dot{\varrho}, \dot{U}, \dot{u}_2)^T = R_\lambda$ – собственный для матрицы $\mathcal{A}$, а $q = \lambda$, соответствующему собственному значению. В дальнейшем фиксируем $c_0 \in (0, 1)$ и рассмотрим случай $\varrho > 0$, $U > 0$, $u_2 > 0$. Будем считать, что левое состояние находится на критическом многообразии: $(\varrho_-, U_-, u_{2,-})^T \in \Sigma_+$. Из алгебраического исследования системы (49) следует, что на Σ_+ матрица $\mathcal{A}$ имеет два собственных вектора. В конусе $[\varrho] > 0, [U] > 0, [u_2] > 0$, уменьшая значение $u_{2,-}$, мы выйдем на первую точку

пересечения прямой $\varrho \equiv \varrho_-$, $U \equiv u_-$, с критической гиперповерхностью Σ_+ , так что левое состояние $(\varrho_-, U_-, U_{2,-}) \in \Sigma_+$ и правое состояние $(\varrho_+, U_+, U_{2,+})$ лежит выше Σ_+ . Тогда

$$u_{2,-}^{cr} = \frac{1}{2}(U_- + \sqrt{2P'(\varrho_-)}).$$

Для достаточно малого $[u_2]$ существует решение системы (49), определяющее часть волны разряжения между левым $(\varrho_-, U_-, U_{2,-})$ и правым $(\varrho_+, U_+, U_{2,+})$ состояниями. Это критическая волна разряжения, т.е. существует волны разряжения с левым $(\varrho_-, U_-, U_{2,-} + \varepsilon)$ и правым $(\varrho_+, U_+, U_{2,+})$ состояниями, для сколь угодно малого $\varepsilon > 0$. Таким образом, мы не можем соединить волной разряжения точки фазового пространства, лежащие по разные стороны верхней критической гиперповерхности Σ_+ в некоторой малой ее окрестности. Теперь рассмотрим второй случай, когда

$$0 < u_2 < \frac{P'(0)}{c}. \quad (51)$$

В этом случае получим $\frac{d\varrho}{dm_2} > 0$, $\forall s \in R$, если

$$\frac{2m_2}{\varrho} - \frac{m_1}{\varrho} - \sqrt{2P'} < 0,$$

т.е. $\lambda_1 < \lambda_3 < \lambda_2$ (под верхней гиперповерхностью Σ_+ критического многообразия). Здесь $m_1 = \varrho U$, $m_2 = \varrho u_2$. В конусе $[\varrho] > 0$, $[m_1] > 0$, $[m_2] > 0$, увеличивая значение $u_{2,+}$, мы выйдем на первую точку пересечения прямой $\varrho \equiv \varrho_+$, $U \equiv U_+$, с критической гиперповерхностью Σ_+ , так что правое состояние $(\varrho_+, U_+, u_{2,+})^T \in \Sigma_+$ и левое состояние $(\varrho_-, U_-, u_{2,-})^T$ лежит ниже Σ_+ . Тогда

$$u_{2,+}^{cr} = \frac{1}{2}(U_+ + \sqrt{2P'(\varrho_+)}).$$

Для достаточно малого $[u_2]$ существует решение системы (49), определяющее часть волны разряжения между левым $(\varrho_-, U_-, u_{2,-})^T$ и правым $(\varrho_+, U_+, u_{2,+})^T$ состояниями. Это критическая волна разряжения, т.е. существует волны разряжения с правым $(\varrho_+, U_+, u_{2,+} - \varepsilon)^T$ и левым $(\varrho_-, U_-, u_{2,-})^T$ состояниями, для сколь угодно малого $\varepsilon > 0$. Таким образом, и в этом случае мы не можем соединить волной разряжения точки фазового пространства, лежащие по разные стороны верхней критической гиперповерхности Σ_+ в некоторой малой ее окрестности.

9 Бифуркация верхней критической волны разряжения

Будем считать, что левое состояние находится на критическом многообразии $(\varrho_-, U_-, u_{2,-})^T \in \Sigma_+$, $c = const$. Положим $s^\pm = \lambda_2(U^\pm, \varrho^\pm)$. Тогда, как мы формулировали выше, существует верхняя критическая волна разряжения. В случае

$$\omega < s^- = U^- + \sqrt{2P'(\varrho^-)}.$$

В переменных $\varrho, m_1 = \varrho U, m_2 = \varrho u_2$ система (49) запишется в виде

$$\begin{aligned} -s\dot{\varrho} + (\dot{m}_1) &= 0, \\ \left(-s + \frac{2m_1}{\varrho}\right)\dot{m}_1 + \left(2P'(\varrho) - \frac{m_1^2}{\varrho^2}\right)\dot{\varrho} &= 0, \\ \left(-s + \frac{2m_2}{\varrho}\right)\dot{m}_2 + \left(-\frac{m_2^2}{\varrho^2} + \frac{P'(\varrho)}{c}\right)\dot{\varrho} &= 0. \end{aligned} \quad (52)$$

Рассмотрим возмущение верхней критической волны разряжения

$$\begin{aligned} \varrho &= \varrho\left(\frac{x}{t}\right) + A(1 - \theta)(x - \omega t), \quad m_1 = m_1\left(\frac{x}{t}\right) + B(1 - \theta)(x - \omega t), \\ m_2 &= m_2^{cr}\left(\frac{x}{t}\right) + \beta(1 - \theta)(x - \omega t), \end{aligned}$$

где $(\varrho(\frac{x}{t}), m_1(\frac{x}{t}), m_2^{cr}(\frac{x}{t}))^T$ – критическая волна разряжения. Для достаточно малого $[\varrho] > 0$ существует возмущение верхней критической волны разряжения, так что

$$\beta = \varrho_-(\omega - 2u_{2,-}^{cr}) < \varrho_-(s^- - 2u_{2,-}^{cr}) < 0.$$

Доказательство смотри в [25]. Там же приведено доказательство существования бифуркации нижней критической волны разряжения.

10 Выводы

Какие можно сделать выводы? Как мы отмечали выше, существующие формы моделирования турбулентности отражают две крайности-волновую (вибрационная газовая динамика, см. например [1]) и, наиболее распространенную, диффузионную (статистическая) теорию турбулентности [2–4]. В тоже время, эксперимент показывает, что турбулентность есть сочетание и взаимодействие двух факторов-волнового и диффузионного. Существование двух типов возмущений, с разными скоростями перемещения по газу (звуковые со скоростью звука и энтропийно-вихревые со скоростью потока газа) позволяет выдвинуть гипотезу существования на мезоструктурном уровне двухскоростной гидродинамики, когда разные части газа обладают разными скоростями относительно неподвижного газа, разными коэффициентами переноса, если рассматривать поток этих флуктуаций, обусловленный градиентом их плотностей (точнее химическим потенциалом). То, что энтропийно-вихревые возмущения могут рассматриваться как флуктуации плотности может быть обосновано соответствующим законом сохранения-законом сохранения циркуляции скорости (теорема Томпсона). Очевидно, что это волновые характеристики процесса. В основе классической гидродинамики лежит система Эйлера, регуляризованная за счет моделирования вязкости и турбулентности. Как мы показали-переход при больших числах Рейнольдса от односкоростной модели к двухскоростной связан с потерей строгой гиперболичности системы Эйлера. Двухскоростная модель возникает по той причине, что в общем положении потеря строгой гиперболичности связана с появлением двукратных корней дисперсионного уравнения. Все полученные эффекты есть внутренние свойства самой системы Эйлера, связанные со структурой собственного пространства на критических многообразиях (появление присоединенных векторов).

Построенные выше бифуркации критических ударных волн дают ответ на давно поставленную Лаксом задачу о том, что происходит с ударной волной, при прохождении ею в фазовом пространстве критического многообразия. Процесс остается волновым. Попытка опуститься ниже критического многообразия приводит к распаду классической ударной волны, однофронтowej, на две – замедление верхнего критического решения и со старой скоростью сброс предвестника, с немонотонным отрицательным профилем. Таким образом, происходит разрядка критической (неустойчивой) ситуации посредством двухфронтowych ударных волн.

Теперь отметим (см. [3]), что в газе наряду с падающей звуковой волной, еще имеем и отраженную звуковую и энтропийно-вихревую волны (а на самой поверхности разрыва возникает рябь (аналог волны Мерангони (см. [13])). Согласно с результатами [3], можно утверждать, что в двумерном случае, бифуркация критической устойчивой ударной волны приведет к перемежаемости (полостчатой структуре), затем на самой поверхности разрыва возникнет рябь аналога волны Мерангони (см. [13]), которая породит срывающиеся с фронта ударной волны струи (аналог дендритов в кристаллизации (см. [13])). Как видим, это уже факторы сочетания волновых и диффузионных свойств процесса. Можно выдвинуть гипотезу, что в двумерном случае бифуркация критической волны разрядки [18] приведет к образованию вихрей. Оба эти утверждения имеют отношение к реконструкции пункта 6) базовых свойств внутренней турбулентности. Проведенные исследования дают надежду, что природа построенных бифуркаций имеет общий характер.

Список литературы

- [1] Раушенбах Б.В., Вибрационное горение // Москва: Изд. физ.-мат. лит., 1961, 500 стр.
- [2] Монин А.С., Яглом А.М., Статистическая гидромеханика // Москва: Наука, 1965
- [3] Кузнецов В.Р., Сабельников В.А., Турбулентность и горения // Москва: Наука, 1986.
- [4] Гольдштейн С. (ред.), Современное состояние гидроаэродинамики вязкой жидкости // т. 1–2. Москва: ИЛ, 1948.
- [5] Яковлев Н.Н., Лукашев Е.А., Палин В.В., Радкевич Е.В., О неклассической регуляризации многокомпонентной системы Эйлера // Journal of Mathematical Sciences (New York, Springer) Vol. 196, No. 3 (2014).
- [6] Радкевич Е. В., О природе бифуркаций однофронтowych решений усеченной системы Эйлера // Journal of Mathematical Sciences (New York, Springer) Vol. 196, No. 3 (2014).
- [7] Каблов Е.Н., С.Т. Кишкин и его вклад в развитие науки и материаловедения. // Труды международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика С.Т. Кишкина. Москва: ВИАМ, 2006, С. 5–11.

- [24] Рыков Ю.Г., Лысов В.Г., Феодоритова О.Б., Возникновение неклассических скачков в одной модели течения двухкомпонентной, двухскоростной сплошной среды // Препринт ИПМ им. М. В. Келдыша № 74, за 2–12 г. 20 с.
- [25] Палин В.В., Радкевич Е.В., О бифуркации критических волн разряжения // Journal of Mathematical Sciences v. 202, N 2, 2014.
- [26] Majda A., Pego R., Stable viscosity matrices for system of conservation laws // J. Differential Equations, (1985), v. 56, 229–262.
- [27] Лакс П.Д., Гиперболические дифференциальные уравнения в частных производных // Москва–Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, Ижевский институт компьютерных исследований, 2010, 296с.
- [28] Колмогоров А.Н. Локальная структура турбулентности в несжимаемой жидкости при очень больших числах Рейнольдса // Докл. АН СССР, Т. 30, N 4, С. 299–303.
- [29] Prandtl L., Über die ausgebildete Turbulenz // ZAMM, 1928, N 5.
- [30] Лойцянский Л.Г., Механика жидкости и газа // Изд. 6-е, Москва: Наука, 1987.
- [31] Клаузер Ф., Турбулентный пограничный слой // Проблемы механики, вып. 2. Москва: ИЛ, 1959, С. 297–340.
- [32] Van-Driest E.R., On turbulent flow near a wall // J. Aeronaut. Sci., 1956, v. 23, N 10.
- [33] Скрипов В.П., Скрипов А.В., Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // УФН, 1979, т. 128, вып. 2, 193–231.
- [34] Dreyer W., Wagner B., Sharp-Interface Model for Eutectic Alloys. Part I. Concentration Dependent Surface Tension // Preprint, 2003.
- [35] Радкевич Е.В., Математические вопросы неравновесных процессов // Новосибирск, Белая серия в математической физике, 2007, 286 стр.
- [36] Бурико Ю.Я., Кузнецов В.Р., Влияние диффузионного расслоения на процесс горения однородной смеси в ламинарном и турбулентном потоке // Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, N 3, 390–397.
- [37] Воль К., Шор Л., и др., Четвертый международный симпозиум по вопросам горения и детонационных волн // Москва: Оборонгиз, 1958.
- [38] Карпов В.П., Соколик А.С., Докл. АН СССР, 1961, 138, 4.
- [39] Whol K., Shot I., Ind. Chem., 1955, 47, 828.
- [40] Кузнецов В.Р., Материалы Четвертого всесоюзного симпозиума по горению и взрыву // Москва: Наука, 1975.
- [41] Франк-Каменецкий Д.А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике // Москва: Наука, 1967.

ON THE RECONSTRUCTION TO THE INITIAL STAGE OF INNER TURBULENCE

N.N. Yakovlev¹, E.A. Lukashev¹, E.V. Radkevich²

¹*Joint-stock company "SOYUZ"*

²*The Lomonosov Moscow State University, Moscow*

amntksoyuz@mail.ru, elukashov@yandex.ru, evrad07@gmail.com

Received 05.08.2014

The mathematical inner turbulence model describing structure formations in instability zones are proposed and justified. The constructed mathematical object reproduces the basic process instabilities and their stabilization inverse relations, that requires the agreement of micro and macro scales, wave and diffusion processes. The birth of two-speed flow (the Riemann–Hugoniot catastrophe) and the alternation origin (band flow) are described. Physical interpretation and numerical analysis are discussed.

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 заверенное 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.