



# ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО № 10 (143)  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА 2009

ISSN 1990-8490

СЕРИЯ

«МАТЕМАТИКА,  
ФИЗИКА, ХИМИЯ»  
Выпуск 12

Учредитель – ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

**Редакционная коллегия серии:**

д.ф.-м.н., профессор **Бескачко В.П.**

(*отв. редактор*);

к.ф.-м.н., доцент **Голубев Е.В.**

(*отв. секретарь*);

д.т.н., профессор **Гуревич С.Ю.**,

к.ф.-м.н., профессор **Заляпин В.И.**,

д.х.н., профессор **Лыкасов А.А.**,

д.ф.-м.н., профессор **Менихес Л.Д.**,

д.т.н., профессор **Михайлов Г.Г.**,

д.х.н., профессор **Рябухин А.Г.**

Серия основана в 2001 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-26455  
выдано 13 декабря 2006 г. Федеральной службой по  
надзору законодательства в сфере массовых комму-  
никаций и охране культурного наследия.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы  
данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно пуб-  
ликуются в международной справочной системе по  
периодическим и продолжающимся изданиям «Ul-  
rich's Periodicals Directory»

Решением Высшей аттестационной комиссии  
Министерства образования и науки Российской Фе-  
дерации журнал включен в «Перечень ведущих ре-  
цензируемых научных журналов и изданий, в кото-  
рых должны быть опубликованы основные научные  
результаты диссертации на соискание ученой степени  
доктора и кандидата наук»

Подписной индекс 29024 в объединенном катало-  
ге «Пресса России»

Периодичность выхода – 2 номера в год

## СОДЕРЖАНИЕ

### Математика

ГЕРЕНШТЕЙН А.В., ГЕРЕНШТЕЙН Е.А. Способы получения резонансных решений систем дифференциальных уравнений «нерезонансными» методами.....	4
ЗАКИРЬЯНОВ Ф.К., ХАМЗИН С.Р., ЮЛМУХАМЕТОВ К.Р. Топологические солитоны в двухцепочечной модели ДНК.....	8
КОЧНЕВ А.В. Асимптотические разложения функций Люстерника .....	15
КУТУЗОВ А.С. Оценка приближённого решения одной двумерной граничной обратной задачи тепловой диагностики методом квазиобращения .....	19
МЕДВЕДЕВ С.В. О вложении бэровского пространства $B(k)$ в абсолютные $A$ -множества .....	27
ПАНЮКОВ А.В., GERMANENKO M.I. Безошибочное решение систем линейных алгебраических уравнений.....	33
СИЛАЕВ Д.А., КОРОТАЕВ Д.О., КАПУСТИН С.В. Применение дважды непрерывно дифференцируемого $S$ -сплайна.....	41

### Физика

ГЛАДКОВ В.Е., БЕРЕЗИН В.М., БОНДАРЬ К.М. Физико-химический анализ условий образования и роста поперечных трещин в экранных трубах.....	48
ЕЛЮХИНА И.В., КОЧУРИН Т.С., АПАКАШЕВ Р.А., БЕРСЕНЕВА И.А., КУЗНЕЦОВ Г.Ф., ШИРОКОВА Н.В. Общая модель реометрических течений в вертикальной цилиндрической геометрии.....	55
ЕЛЮХИНА И.В. Практикум с крутильным вискозиметром в естественно-научном цикле дисциплин.....	62
МИРЗАЕВ Д.А., КАШУКОВ И.В., МИРЗОЕВ А.А., ШАБУРОВ Д.В. К теории влияния малых добавок палладия на растворимость водорода в железе и флокенообразование в сталях .....	66
САДЫКОВ Н.Р., СКОРКИН Н.А. Физико-математическая модель взаимодействия излучения со средой с наночастицами.....	74
СЕМОЧКИН П.С., АНДРЕЙЧУК В.П., ПЕСИН Л.А., ЕВСЮКОВ С.Е., КОРЯКОВА О.В., БЕЛЕНКОВ Е.А., ШАХОВА И.В. Влияние одноосного растяжения на фазовые превращения пленок из поливинилиденфторида.....	80
СЛОБОДЧИКОВ О.В., ЧЕБОТАРЕВ С.С., ПЕСИН Л.А., ЕВСЮКОВ С.Е., ГРИБОВ И.В., МОСКВИНА Н.А., КУЗНЕЦОВ В.Л. Ионностимулированный перенос атомов железа и меди на поверхность карбонизованной пленки поливинилиденфторида .....	85
ТОЛИПОВ Х.Б. Излучение объемных волн при распространении рэлеевской волны в остроугольном клине .....	89
ХОЛОДОВСКИЙ В.Е., МАЧИХИНА И.О., КУЛЬЧЕНКОВ Е.А. Дисперсионные соотношения для кубических кристаллических решеток в модели диполь-дипольных взаимодействий.....	92
ЧЕРНОВ В.М. Деление отклика ядерной спиновой системы аморфного полимера на упругий, вязкий и вязко-упругий .....	100
ЧЕРНОВ В.М., БУТАКОВ А.В., КРАСНОПОЛЬСКИЙ Г.С. Исследование медленных молекулярных движений в расплавах линейных полимеров.....	107

### Химия

СЕРИКОВ А.С., ВИКТОРОВ В.В., ГЛАДКОВ В.Е., КОЛМОГОРЦЕВ А.М. Магнитные свойства мелкодисперсного NiO в парамагнитном состоянии .....	115
---	-----

---

## CONTENTS

### Mathematics

HERREINSTEIN A.W., HERREINSTEIN E.A. Resonance solutions of the systems of differential equations by non-resonance methods .....	4
ZAKIR'YANOV F.K., KHAMZIN S.R., YULMUKHAMETOV K.R. Topological solitons in a DNA double strand model.....	8
KOCHNEV A.V. Asymptotic expansion of Lusternik's functions.....	15
KUTUSOV A.S. Estimation of the approached decision of one bidimensional boundary return problem of thermal diagnostics by method of quasiciculation .....	19
MEDVEDEV S.V. Placement of Baire's space $B(k)$ into absolute $A$ -sets .....	27
PANYUKOV A.V., GERMANENKO M.I. Exact solving of a linear equations set .....	33
SILAEV D.A., KOROTAEV D.O., KAPUSTIN S.V. Application of twice continuously differentiable $S$ -spline.....	41

### Physics

GLADKOV V.E., BEREZIN V.M., BONDAR K.M. The physical and chemical analysis of conditions of appearance and increase of transverse defects in shield pipes.....	48
ELYUKHINA I.V., KOCHURIN T.S., APAKASHEV R.A., BERSENEVA I.A., KUZNECOV G.F., SHIROKOVA N.V. The general model of a rheometric flow in the vertical cylindrical geometry .....	55
ELYUKHINA I.V. The practical work with the torsional viscometer during the natural science courses .....	62
MIRZAEV J.A., KASHUKOV I.V., MIRZOEV A.A., SHABUROV D.V. Theory of impact of small additives of palladium on the hydrogen solubility and on the flake formation in the steel.....	66
SADYKOV N.R., SKORKIN N.A. Physico-mathematical model of interaction between radiation and medium containing nanoparticles .....	74
SEMOCHKIN P.S., ANDREYCHUK V.P., PESIN L.A., EVSYUKOV S.E., KORYAKOVA O.V., BELENKOV E.A., SHAKHOVA I.V. Impact of the uniaxial mechanical extension on the phase transmutations in the polyvinylidene fluoride films .....	80
SLOBODCHIKOV O.V., CHEBOTAREV S.S., PESIN L.A., EVSYUKOV S.E., GRIBOV I.V., MOSKVINA N.A., KUZNECOV V.L. The ion-assisted of iron and copper atoms transfer technique on the surface of carbonized poly(vinylidene fluoride) .....	85
TOLIPOV K.B. Radiation of spatial waves due to propagation of rayleigh waves in an acute-angled wedge .....	89
KHOLODOVSKY V.E., MACHIKHINA I.O., KULCHENKOV E.A. Dispersion relations for cubical crystal lattice in the dipole-dipole interactions model.....	92
CHERNOV V.M. Dividing of nuclear spin system response of amorphous polymers on elastic, viscid and viscoelastic ones .....	100
CHERNOV V.M., BUTAKOV A.V., KRASNOPOLSKY G.S. Investigation of slow molecular motions in melts of linear polymers .....	107

### Chemistry

SERICOV A.S., VIKTOROV V.V., GLADKOV V.E., KOLMOGORTSEV A.M. Magnetic properties of the fine-dispersed NiO in paramagnetic state.....	115
---	-----

# Математика

УДК 517.925

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗОНАНСНЫХ РЕШЕНИЙ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ «НЕРЕЗОНАНСНЫМИ» МЕТОДАМИ

*А.В. Геренштейн, Е.А. Геренштейн*

Рассматривается система нелинейных дифференциальных уравнений с периодическими правыми частями. Предлагается метод получения периодических решений в резонансном случае.

*Ключевые слова:* обыкновенные дифференциальные уравнения, периодические решения, резонанс.

### Введение

В работе [5] рассматривались методы нахождения  $T$ -периодических решений системы обыкновенных дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + f(x, t), \quad (1)$$

где  $x$  – искомый  $n$ -мерный вектор;  $f(x, t)$  – заданная  $n$ -мерная вектор-функция,  $A(t)$  – квадратная матрица порядка  $n$ . Для определенности считаем, что  $A(t)$  и  $f(x, t)$  непрерывны в области своего определения, причем по аргументу  $t$  они непрерывны на всей числовой прямой и удовлетворяют условиям:

$$A(t+T) = A(t), \quad f(x, t+T) = f(x, t). \quad (2)$$

Пусть  $P(t)$  – фундаментальная нормированная матрица решений системы

$$\frac{dx}{dt} = Ax, \quad (3)$$

т.е.

$$\frac{d}{dt}P(t) = A(t)P(t), \quad (4)$$

$$P(0) = E \text{ (единичная матрица)}, \quad (5)$$

$$\det P(t) \neq 0, \quad (6)$$

Обозначим

$$P_T = P(T). \quad (7)$$

В нерезонансном случае множество  $T$ -периодических решений системы дифференциальных уравнений (1) совпадает с множеством  $T$ -периодических решений системы интегральных уравнений:

$$x(t) = P(t)(E - P_T)^{-1} \int_{t-T}^t P^{-1}(\tau) f(x(\tau), \tau) d\tau. \quad (8)$$

В нерезонансном случае матрица  $E - P_T$  не вырождена.

В работе [5] установлены некоторые достаточные условия существования и единственности  $T$ -периодического решения системы (8), связанные с сжимаемостью интегрального оператора в правой части этой системы, и предложен алгоритм численного получения такого решения.

Резонансным случаем называется факт существования  $T$ -периодических решений системы (3), т.е. случай вырожденности матрицы  $E - P_T$ .

### 1. Редукция резонансного случая к нерезонансному

В случае резонанса и в околорезонансном случае (когда определитель матрицы  $E - P_T$  близок к нулю) достаточные условия существования решения системы (8) не выполняются.



В работе [5] получена система интегральных уравнений, соответствующая резонансному случаю, однако, решение такой системы связано с аппаратом теории неявных функций, что затрудняет дальнейшие теоретические и практические разработки. Но, тем не менее, за счет неких приемов удается получить периодические решения таких систем с помощью «нерезонансных» методов.

Вместо системы (1) рассмотрим систему:

$$\frac{dx}{dt} = B(t) + F(x, t), \quad (9)$$

где

$$F(x, t) = f(x, t) + (A - B)x, \quad (10)$$

а для фундаментальной нормированной матрицы  $Q(t)$  однородной системы

$$\frac{dx}{dt} = B(t)x \quad (11)$$

выполнялось бы условие:

$$|\det(E - Q(t))| \geq a > 0. \quad (12)$$

Пусть  $q(t)$  – монотонно возрастающая дифференцируемая функция, определенная на всей числовой прямой, причем,  $q(0) = 0$ ,  $S = S(t)$  – невырожденная квадратная матрица, элементы которой дифференцируемы на всей числовой прямой. Положим

$$Q(t) = S(t)P(q(t))S^{-1}(0). \quad (13)$$

Тогда матрица  $B(t)$  примет вид:

$$B(t) = S(t)A(q(t))S^{-1}(t) \frac{dq}{dt} + \frac{dS(t)}{dt} S^{-1}(t). \quad (14)$$

Действительно:

$$\begin{aligned} Q(0) &= S(0)P(0)S^{-1}(0) = S(0)ES^{-1}(0), \\ \frac{dQ}{dt} &= \frac{dS(t)}{dt} P(q(t))S^{-1}(0) + S(t) \frac{dP(q(t))}{dt} \frac{dq(t)}{dt} S^{-1}(0) = \\ &= \frac{dS(t)}{dt} P(q(t))S^{-1}(0) + S(t)A(q(t))P(q(t)) \frac{dq(t)}{dt} S^{-1}(0) = \\ &= \left( \frac{dS(t)}{dt} S^{-1}(t) + S(t)A(q(t))S^{-1}(t) \frac{dq(t)}{dt} \right) S(t)P(q(t))S^{-1}(0) = B(t)Q(t). \end{aligned}$$

При этом матрицу  $S(t)$  и функцию  $q(t)$  надо выбрать так, чтобы матрица  $B(t)$  была  $T$ -периодической.

Например, если  $S_0(t)$  –  $T$ -периодическая матрица,  $\omega(t)$  –  $T$ -периодическая функция, то можно положить:

$$S(t) = e^{\int_0^t \omega(\tau) d\tau} S_0(t), \quad (15)$$

$$Q(t) = e^{\int_0^t \omega(\tau) d\tau} S_0(t)P(t)S_0^{-1}(0). \quad (16)$$

Тогда

$$B(t) = S_0(t)A(t)S_0^{-1}(t) + \omega(t)E + \frac{dS_0(t)}{dt} S_0^{-1}(t) \quad (17)$$

(здесь  $E$  – единичная матрица).

Если при этом  $A$  – постоянная матрица, то для любого положительного числа  $\lambda$  можно положить:

$$Q(t) = e^{\int_0^t \omega(\tau) d\tau} S_0(t)P(\lambda t)S_0^{-1}(0), \quad (18)$$

тогда

$$B(t) = S_0(t)A(t)S_0^{-1}(t)\lambda + \omega(t)E + \frac{dS_0(t)}{dt} S_0^{-1}(t). \quad (19)$$

## Математика

Если матрица  $E - P(T)$  вырождена, то выполнение условия (18) достигается, в основном, за счет того, что  $q(T) \neq T$ .

Рассмотрим как работает данный метод на простом примере системы двух уравнений.

**2. Пример.** Рассматривается система:

$$\begin{cases} \dot{x} = \omega y, \\ \dot{y} = -\omega x + \frac{1}{\omega} f(x, t), \end{cases} \quad (20)$$

где

$$f(x, t + 2\pi) = f(x, t). \quad (21)$$

Фундаментальная нормированная матрица системы (20):  $P(t) = \begin{pmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t \\ -\sin \omega t & \cos \omega t \end{pmatrix}$ ,

матрица коэффициентов линейной части системы:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & \omega \\ -\omega & 0 \end{pmatrix}.$$

Если  $\omega$  не является целым числом (нерезонансный случай), то периодические решения системы (20) совпадают с периодическими решениями системы интегральных уравнений:

$$\begin{cases} x(t) = \frac{1}{2\omega \sin \omega \pi} \int_{t-2\pi}^t f(x(\tau), \tau) \cos(\omega(t - \tau - \pi)) d\tau, \\ y(t) = -\frac{1}{2\omega \sin \omega \pi} \int_{t-2\pi}^t f(x(\tau), \tau) \sin(\omega(t - \tau - \pi)) d\tau. \end{cases} \quad (22)$$

Если  $\omega$  близко к целому числу, то знаменатель в правых частях системы (22) близок к нулю, и итерационный процесс оказывается расходящимся.

*1. Первый подход.* Если  $\omega$  близко к целому числу, то можно выбрать некоторое число  $\bar{\omega}$  (близкое к полуцелому значению) и применить следующую процедуру:

1) Производим замену:

$$\begin{pmatrix} x \\ \tilde{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\omega}{\bar{\omega}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix},$$

в результате которой система (20) принимает вид:

$$\begin{cases} \dot{x} = \bar{\omega} \tilde{y} \\ \dot{\tilde{y}} = -\frac{\omega^2}{\bar{\omega}} x + \frac{1}{\bar{\omega}} f(x, t). \end{cases}$$

2) Полагаем  $q(t) = (\omega/\bar{\omega})t$ ,  $Q(t) = \begin{pmatrix} \cos \bar{\omega} t & \sin \bar{\omega} t \\ -\sin \bar{\omega} t & \cos \bar{\omega} t \end{pmatrix}$ .

В итоге, вместо системы (20) рассматривается система

$$\begin{cases} \dot{x} = \bar{\omega} \tilde{y} \\ \dot{\tilde{y}} = -\bar{\omega} x + \frac{1}{\bar{\omega}} [(\bar{\omega}^2 - \omega^2)x + f(x, t)] \end{cases} \quad (23)$$

(при этом по сравнению с системой (20)  $\bar{\omega} \tilde{y} = \omega y$ ).

Система интегральных уравнений принимает вид:

$$\begin{cases} x(t) = \frac{1}{2\bar{\omega} \sin \bar{\omega} \pi} \int_{t-2\pi}^t (f(x(\tau), \tau) + (\bar{\omega}^2 - \omega^2)x(\tau)) \cos \bar{\omega} (t - \tau - \pi) d\tau \\ \tilde{y}(t) = -\frac{1}{2\bar{\omega} \sin \bar{\omega} \pi} \int_{t-2\pi}^t (f(x(\tau), \tau) + (\bar{\omega}^2 - \omega^2)x(\tau)) \sin \bar{\omega} (t - \tau - \pi) d\tau. \end{cases} \quad (24)$$

Ввиду наличия в правых частях системы (24) слагаемого  $(\bar{\omega}^2 - \omega^2)x(\tau)$  методы оценки правых частей, которые применялись для нерезонансного случая в работе [5], теперь оказываются неэффективными.

2. *Второй подход.* В этом случае также выбирается число  $\bar{\omega}$ , близкое к полужелому, и система (20) записывается в виде

$$\begin{cases} \dot{x} = \bar{\omega}y - (\bar{\omega} - \omega)y, \\ \dot{y} = -\bar{\omega}x + (\bar{\omega} - \omega)x + \frac{1}{\omega}f(x, t). \end{cases} \quad (25)$$

Система интегральных уравнений принимает вид:

$$\begin{cases} x(t) = \frac{1}{2\bar{\omega} \sin \bar{\omega} \pi} \int_{t-2\pi}^t \left( \left( \frac{\bar{\omega}}{\omega} f(x(\tau)\tau) + (\bar{\omega}^2 - \omega\bar{\omega})x(\tau) \right) \times \right. \\ \quad \left. \times \cos \bar{\omega}(t - \tau - \pi) + (\bar{\omega}^2 - \omega\bar{\omega})y(\tau) \sin \bar{\omega}(t - \tau - \pi) \right) d\tau, \\ y(t) = -\frac{1}{2\bar{\omega} \sin \bar{\omega} \pi} \int_{t-2\pi}^t \left( \left( \frac{\bar{\omega}}{\omega} f(x(\tau)\tau) + (\bar{\omega}^2 - \omega\bar{\omega})x(\tau) \right) \times \right. \\ \quad \left. \times \sin \bar{\omega}(t - \tau - \pi) - (\bar{\omega}^2 - \omega\bar{\omega})y(\tau) \cos \bar{\omega}(t - \tau - \pi) \right) d\tau. \end{cases} \quad (26)$$

Численный эксперимент показал, что более сильным является первый подход. С помощью первого подхода решение с заданной точностью получалось за меньшее число итераций, чем при использовании второго подхода. И если решение системы можно было получить вторым подходом, то первый тоже оказывался сходящимся, а наоборот – не всегда. Однако встает вопрос о нахождении условий, гарантирующих существование и единственность решения.

#### Литература

1. Гельфанд, И.М. Некоторые вопросы дифференциальных уравнений / И.М. Гельфанд, Г.Е. Шиллов. – М.: Наука, 1958. – 274 с.
2. Рейслинг, Р. Качественная теория нелинейных дифференциальных уравнений / Р. Рейслинг, Г. Сансоне, Р. Конти. – М.: Наука, 1974. – 318 с.
3. Плисс, В.А. Интегральные множества периодических систем дифференциальных уравнений / В.А. Плисс. – М.: Наука, 1977. – 303 с.
4. Гиль, М.И. Метод операторных функций в теории дифференциальных уравнений / М.И. Гиль. – М.: Наука, 1990. – 151 с.
5. Геренштейн, А.В. Периодические решения систем дифференциальных уравнений / А.В. Геренштейн, Е.А. Геренштейн. – М., 1997. – 42 с. Деп. в ВИНТИ, № 1943. – В97.

Поступила в редакцию 1 октября 2008 г.

### RESONANCE SOLUTIONS OF THE SYSTEMS OF DIFFERENTIAL EQUATIONS BY NON-RESONANCE METHODS

The system of ordinary nonlinear differential equations with periodic right parts is considered. Authors offered the method of the receiving of periodic solution in non-resonance case.

*Keywords:* ordinary differential equation, periodic solution, resonance.

**Herreinstein Arkady Wasiljevich.** – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Applied Math. Department, South Ural State University.

**Геренштейн Аркадий Васильевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной математики, Южно-Уральский государственный университет.

**Herreinstein Evgenija Arkadjewna.** – Cand.Sc. (Technics), Assistant of the Applied Math. Department, South Ural State University.

**Геренштейн Евгения Аркадьевна** – кандидат технических наук, ассистент кафедры прикладной математики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: h-jane@rambler.ru

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ СОЛИТОНЫ В ДВУХЦЕПОЧЕЧНОЙ МОДЕЛИ ДНК

Ф.К. Закирьянов, С.Р. Хамзин, К.Р. Юлмухаметов

Рассмотрена математическая модель нелинейной динамики ДНК. Получены солитонные решения, описывающие конформационные изменения в процессе функционирования ДНК. Проведено сравнение аналитических решений с результатами численного эксперимента.

*Ключевые слова:* ДНК, нелинейная динамика, топологические солитоны.

Интенсивные исследования последних десятилетий показали, что в нелинейных системах различной физической природы возможны коллективные возбуждения в виде нелинейных уединенных волн – солитонов. Уединенные волны обладают рядом замечательных свойств, сближающих их с частицами – сохранение формы и скорости движения после взаимодействия. Они активно применяются для описания различных кооперативных эффектов в нелинейных динамических системах, в том числе молекулярных цепочках, например, таких как ДНК [1, 2]. Особый интерес представляют квазилинейные молекулярные цепочки, характеризующиеся как геометрическим ангармонизмом, так и ангармонизмом потенциала междоузельного взаимодействия. Учет этих факторов приводит к моделям, описываемым системами нелинейных дифференциальных уравнений, решение которых крайне сложно получить аналитическими методами. Это приводит к необходимости разработки методов компьютерного эксперимента для исследования динамики подобного рода систем.

В работах [3, 4] изучена динамика топологических солитонов, описывающих образование открытого состояния двойной спирали ДНК. Показано, что в двойной спирали ДНК могут появляться четыре типа топологических солитонов (см. рис. 4 из [3]). Изучены взаимодействия между солитонами, их взаимодействие с неоднородностями цепи и устойчивость солитонов по отношению к тепловым колебаниям. Основным методом работ [3, 4] был вычислительный эксперимент с использованием *дискретной* модели ДНК, основанный на разработанной авторами вариационной технике для нахождения солитонов. Вместе с тем такие же решения можно получить и аналитически для модели цепочек в *континуальном приближении*.

В данной работе использовали дискретную модель ДНК [3, 4], основанную на модели Инглэндера [2]. На рис. 1 схематически представлена часть данной модели. Белые и черные прямоугольники соответствуют парам оснований АТ или GC, а линии – скелету двойной спирали. Гамильтониан для этой модели имеет следующий вид:

$$H = \sum_n \left[ \frac{1}{2} (I_1 \dot{\varphi}_{n,1}^2 + I_2 \dot{\varphi}_{n,2}^2) + \varepsilon_1 \sin^2 \frac{\varphi_{n+1,1} - \varphi_{n,1}}{2} + \varepsilon_2 \sin^2 \frac{\varphi_{n+1,2} - \varphi_{n,2}}{2} + V(\varphi_{n,1}, \varphi_{n,2}) \right],$$

где  $V(\varphi_{n,1}, \varphi_{n,2}) = k_1(1 - \cos \varphi_{n,1}) + k_1(1 - \cos \varphi_{n,2}) + k_2(1 - \cos(\varphi_{n,1} - \varphi_{n,2}))$ .

Здесь  $\varphi_{n,1}$  и  $\varphi_{n,2}$  – углы поворота азотистых оснований в  $n$ -х узлах первой и второй цепочки соответственно,  $I_1$  и  $I_2$  – моменты инерции оснований первой и второй цепочки соответственно,  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – коэффициенты упругой связи,  $k_1$  и  $k_2$  – жесткость взаимодействия соседних оснований в одной и разных цепочках соответственно.

В основе численного метода поиска солитонного решения лежит нахождение условного минимума для лагранжиана системы с соответствующими граничными условиями [3, 4]:

$$\varphi_{1,1} = \varphi_{-\infty,1}, \quad \varphi_{1,2} = \varphi_{-\infty,2}$$

$$\varphi_{N,1} = \varphi_{\infty,1}, \quad \varphi_{N,1} = \varphi_{\infty,2}.$$

Найденные точки минимума служат начальными точками для решения системы уравнений движения. Решалась система дифференциальных уравнений второго порядка (задача Коши)

$$I_{n,1} \frac{d^2 \varphi_{n,1}}{dt^2} = - \frac{\partial H(\varphi_{n,1}, \varphi_{n,2})}{\partial \varphi_{n,1}},$$

$$I_{n,2} \frac{d^2 \varphi_{n,2}}{dt^2} = - \frac{\partial H(\varphi_{n,1}, \varphi_{n,2})}{\partial \varphi_{n,2}},$$

( $n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ ).

Интегрирование уравнений движения проводилось с помощью неявного метода Розенброка 2-го порядка точности.

Кроме численного анализа дискретной модели нами был проведен и теоретический анализ возможности получения решений с использованием теории возмущений. В континуальном приближении с учетом дисперсии длинноволновых колебаний динамика модели описывается системой двух нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных:

$$I_1 \varphi_{1\tau\tau} - \varepsilon_1 \left( \frac{a^4}{12} \varphi_{1yyyy} - \frac{a^4}{2} \varphi_{1y}^2 \varphi_{1yy} + a^2 \varphi_{1yy} \right) + \kappa_1 \sin \varphi_1 + \kappa_2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) = 0,$$

$$I_2 \varphi_{2\tau\tau} - \varepsilon_2 \left( \frac{a^4}{12} \varphi_{2yyyy} - \frac{a^4}{2} \varphi_{2y}^2 \varphi_{2yy} + a^2 \varphi_{2yy} \right) + \kappa_1 \sin \varphi_2 - \kappa_2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) = 0.$$

Коэффициенты перед членом с высшей дисперсией  $\varphi_{1yyyy}$  и членом, содержащим нелинейность по пространственным производным,  $\varphi_{2y}^2 \varphi_{2yy}$  при малых скоростях являются малыми. С увеличением скорости характерный размер кинков, определяемых уравнением sin-Гордон, уменьшается. В этом случае роль указанных слагаемых будет возрастать и особенно сильно проявляться именно вблизи предельной скорости солитона.

Для упрощения теоретических выкладок нами рассмотрена модель однородной молекулы ДНК, состоящей из двух одинаковых цепочек, где для простоты полагается  $I_1 = I_2 = I$ ,  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ . Система классических уравнений движения после перехода к новым временным и пространственным переменным путем замены  $\tau = t\sqrt{I/k_1}$  и  $y = x\sqrt{\varepsilon a/k_1}$  принимает вид:

$$\varphi_{1tt} - \varphi_{1xx} - \frac{\kappa_1}{12\varepsilon} \varphi_{1xxxx} + \frac{\kappa_1}{2\varepsilon} \varphi_{1x}^2 \varphi_{1xx} + \sin \varphi_1 + \alpha \sin(\varphi_1 - \varphi_2) = 0,$$

$$\varphi_{2tt} - \varphi_{2xx} - \frac{\kappa_1}{12\varepsilon} \varphi_{2xxxx} + \frac{\kappa_1}{2\varepsilon} \varphi_{2x}^2 \varphi_{2xx} + \sin \varphi_2 - \alpha \sin(\varphi_1 - \varphi_2) = 0,$$

где безразмерный параметр  $\alpha = \kappa_2/k_1$ .

Покажем теперь, что рассматриваемая система уравнений допускает аналитические решения, подобные полученным в работе [3] в ходе численного эксперимента.

Решения будем искать в виде ряда

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \dots, \quad \varphi_2 = \varphi_0 + \nu_1 + \nu_2 + \dots,$$

где  $\varphi_0$  – решение системы, не учитывающей взаимодействие цепочек. Без учета взаимодействия цепочек (при  $\alpha = 0$ ) рассматриваемая система приводит к известному уравнению sin-Гордон, решение которого в виде  $2\pi$ -кинка имеет вид

$$\varphi_0 = 4 \arctg \exp(z),$$

где  $z = (1-s^2)^{-1/2} \xi$ ,  $s$  – скорость солитона,  $\xi = x - st$ . Подставляя решение в виде ряда в рассматриваемую систему, получим в первом приближении уравнения для возмущений  $\psi_1$  и  $\nu_1$ :

$$\ddot{\psi}_1 - \psi_1'' + \psi_1 \cos \varphi_0 - \frac{\kappa_1}{12\varepsilon} \varphi_{0xxxx} + \frac{\kappa_1}{2\varepsilon} \varphi_{0x}^2 \varphi_{0xx} = 0,$$

$$\ddot{\nu}_1 - \nu_1'' + \nu_1 \cos \varphi_0 - \frac{\kappa_1}{12\varepsilon} \varphi_{0xxxx} + \frac{\kappa_1}{2\varepsilon} \varphi_{0x}^2 \varphi_{0xx} = 0,$$

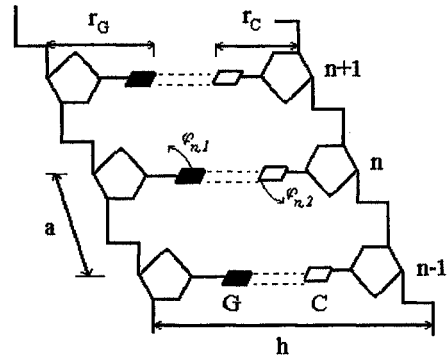


Рис. 1. Фрагмент двойной спирали ДНК, состоящей из трех пар оснований вида GC или (AT). Расстояние между основаниями вдоль цепи  $a = 3.4 \text{ \AA}$ , расстояние между цепями  $h = 16.15 \text{ \AA}$  [3, 4]

где  $\cos \varphi_0 = 1 - 2/\text{ch}^2 z$ . Полученная система уравнений имеет следующее решение:

$$\psi_1 = \frac{C_1}{\text{ch} z} - \frac{\kappa_1}{24\varepsilon(1-s^2)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{th} z - ik}{(1+k^2)\text{ch} \frac{k\pi}{2}} e^{ikz} dk + \frac{15\kappa_1}{12\varepsilon(1-s^2)^2} \frac{\text{th} z}{\text{ch} z},$$

$$\psi_2 = \frac{C_2}{\text{ch} z} - \frac{\kappa_1}{24\varepsilon(1-s^2)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{th} z - ik}{(1+k^2)\text{ch} \frac{k\pi}{2}} e^{ikz} dk + \frac{15\kappa_1}{12\varepsilon(1-s^2)^2} \frac{\text{th} z}{\text{ch} z},$$

где  $C_1$  и  $C_2$  определяются из условия разрешимости уравнений для возмущений второго порядка малости (в нашем случае  $C_1 = 0$  и  $C_2 = 0$ ). Эти константы определяют сдвиг кинков друг относительно друга. В нашем приближении этот сдвиг не удастся получить аналитически. Таким образом, взаимодействие цепочек изменяет только форму кинка.

Общий вид полученного решения представлен на рис. 2 и качественно соответствует случаю (е) на рис. 4 [3]. Заметим, что при приближении скорости солитона к предельной ( $s \rightarrow 1$ ) теория возмущений дает большие погрешности.

Солитонное решение задачи можно охарактеризовать топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$ , где  $q_i = (\varphi_{\infty,i} - \varphi_{-\infty,i})/2\pi$  ( $i=1,2$ ) является целым числом ( $q_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Для нахождения солитонного решения с топологическим зарядом  $\mathbf{q}$  нужно решить задачу на минимум с граничными условиями:

$$\varphi_{-\infty,1} = \varphi_{-\infty,2} = 0, \quad \varphi_{\infty,1} = 2\pi q_1, \quad \varphi_{\infty,2} = 2\pi q_2.$$

При компьютерном моделировании стационарных солитонов с топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (1, 1)$  получены результаты, представленные на рис. 3.

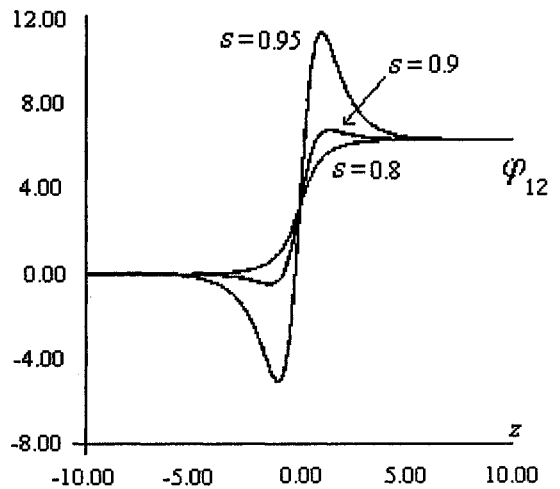


Рис. 2. Вид стационарных солитонов с топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (1, 1)$  при различных значениях безразмерной скорости солитона

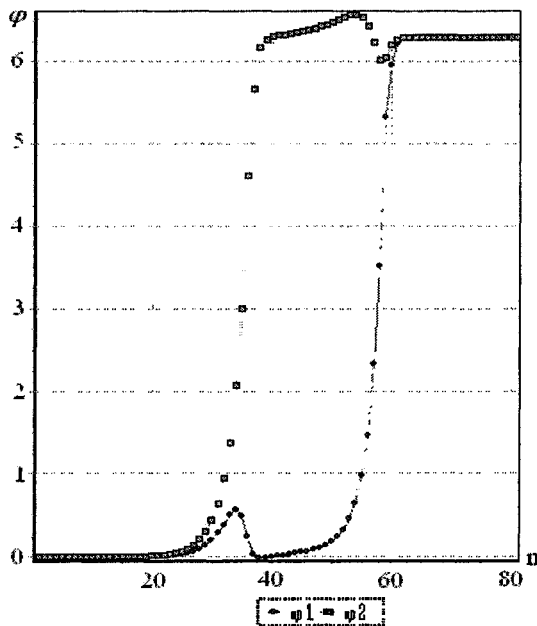


Рис. 3. Вид стационарного солитона с топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (1, 1)$  при скорости  $s = 0,592$ .  $K = 0,234$  Н/м. Ширина 27 звеньев в каждой цепочке. Тип оснований GC

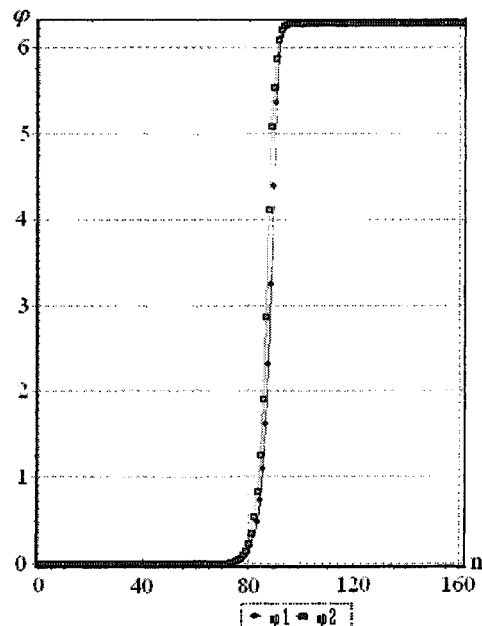


Рис. 4. Вид стационарного солитона с топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (1, 1)$  при скорости  $s = 0,804$ .  $K = 0,234$  Н/м. Ширина 25 звеньев в каждой цепочке. Тип оснований GC

Видно, что происходит сдвиг кинков между двумя цепочками, то есть в одной из цепи кинк уходит немного вперед относительно другого кинка. Анализ показывает, что такой сдвиг происходит не при всех параметрах цепочки и скоростях уединенной волны, в частности, можно задать параметры таким образом и выбрать скорость солитона так, что сдвиг будет отсутствовать на всем протяжении движения солитона по цепи (рис. 4). Данный сдвиг объясняется неоднородностью цепи – у разных пар азотистых оснований различные параметры взаимодействия, масса и инерция, которые влияют на повороты углов в цепи. В случае теоретического исследования сдвиг отсутствует, так как рассматривалась только *однородная* цепочка (рис. 2). Представленная на рис. 4 динамика кинков без сдвига, имеет хорошее соответствие с аналитическими результатами.

Зависимость энергии топологического солитона  $q = (1, 1)$  от его скорости, полученная аналитически, представлена на рис. 5 ( $E_1$ ). В ходе численного эксперимента была получена зависимость безразмерной энергии топологического солитона ( $E$ ) от безразмерной скорости ( $s$ ) для всех трех интересующих нас типов топологических зарядов  $q = (1, 1)$ ,  $q = (1, 0)$  и  $q = (0, 1)$ , которая представлена на рис. 6.

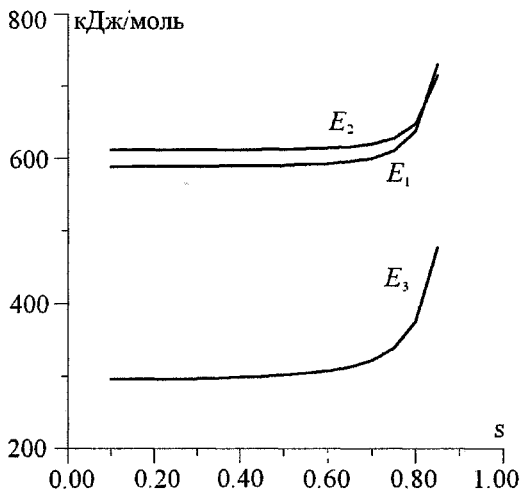


Рис. 5. Зависимости энергий стационарных солитонов с топологическими зарядами  $q = (1, 1) - E_1$ ,  $q = (1, -1) - E_2$  и  $q = (1, 0) - E_3$  от безразмерной скорости  $s$  ( $\kappa_1/\varepsilon = 0,1$ ,  $\alpha = 0,1$ )

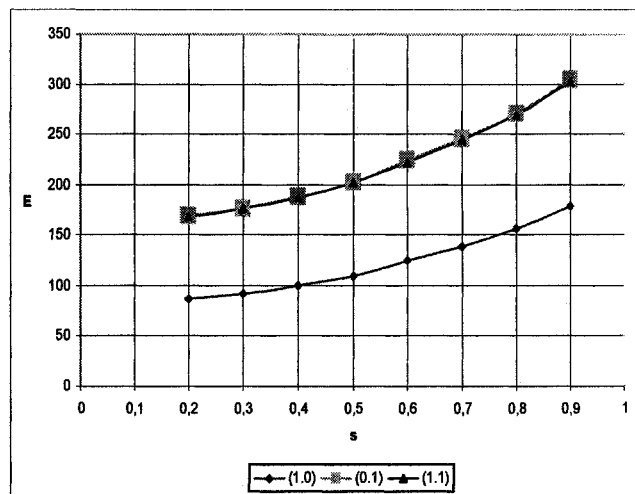


Рис. 6. Графики зависимости безразмерной энергии топологического солитона ( $E$ ) от безразмерной скорости ( $s$ ), для оснований GC

Видно, что графики зависимости безразмерной энергии от безразмерной скорости для топологических солитонов  $q = (1, 0)$  и  $q = (0, 1)$  практически совпадают, так же как и при аналитическом решении.

Для получения аналитических решений, описывающих солитоны с топологическим зарядом  $q = (1, -1)$ , используем разложение

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \dots, \quad \varphi_2 = -\varphi_0 + \nu_1 + \nu_2 + \dots,$$

при этом в первом приближении получим для возмущений следующую систему уравнений:

$$\ddot{\psi}_1 - \psi_1'' + \psi_1 \cos \varphi_0 - \frac{\kappa_1}{12\varepsilon} \varphi_{0xxxx} + \frac{\kappa_1}{2\varepsilon} \varphi_{0x}^2 \varphi_{0xx} + \alpha \sin(2\varphi_0) = 0,$$

$$\ddot{\nu}_1 - \nu_1'' + \nu_1 \cos \varphi_0 - \frac{\kappa_1}{12\varepsilon} \varphi_{0xxxx} + \frac{\kappa_1}{2\varepsilon} \varphi_{0x}^2 \varphi_{0xx} - \alpha \sin(2\varphi_0) = 0.$$

Её решение в виде стационарных волн имеет вид

$$\psi_1 = \left( \frac{15\kappa_1}{12\varepsilon(1-s^2)^2} - 2\alpha \right) \frac{\text{th } z}{\text{ch } z} + \left( \alpha - \frac{\kappa_1}{24\varepsilon(1-s^2)^2} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{th } z - ik}{(1+k^2) \text{ch } \frac{k\pi}{2}} e^{ikz} dk,$$

$$\nu_1 = \left( \frac{15\kappa_1}{12\varepsilon(1-s^2)^2} + 2\alpha \right) \frac{\text{th } z}{\text{ch } z} - \left( \alpha + \frac{\kappa_1}{24\varepsilon(1-s^2)^2} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{th } z - ik}{(1+k^2) \text{ch } \frac{k\pi}{2}} e^{ikz} dk.$$

## Математика

В итоге  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  имеет солитонные решения с топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (1, -1)$ , представленные на рис. 7 и качественно соответствующие случаю (ж) на рис. 4 [3]. Зависимость энергии топологического солитона  $\mathbf{q} = (1, -1)$  от скорости солитона представлена на рис. 5 ( $E_2$ ).

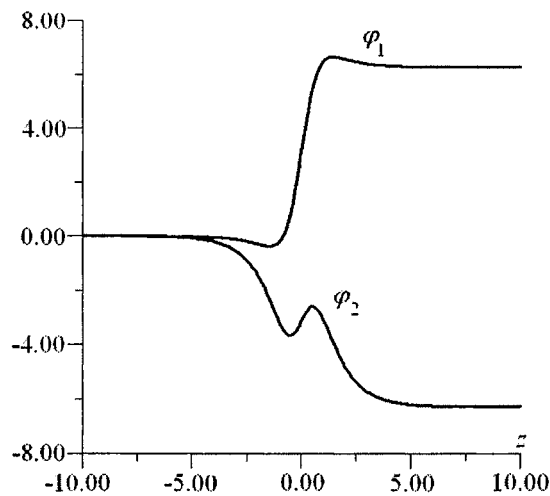


Рис. 7. Вид стационарного солитона с топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (1, -1)$  для значения безразмерной скорости  $s = 0,9$

Решения, полученные численно, и представленные на рис. 8, имеют качественное сходство с аналитическими решениями (рис. 7). Отличие их связано с упомянутым выше влиянием неоднородности цепочек, приводящим к расхождению кинков с течением времени.

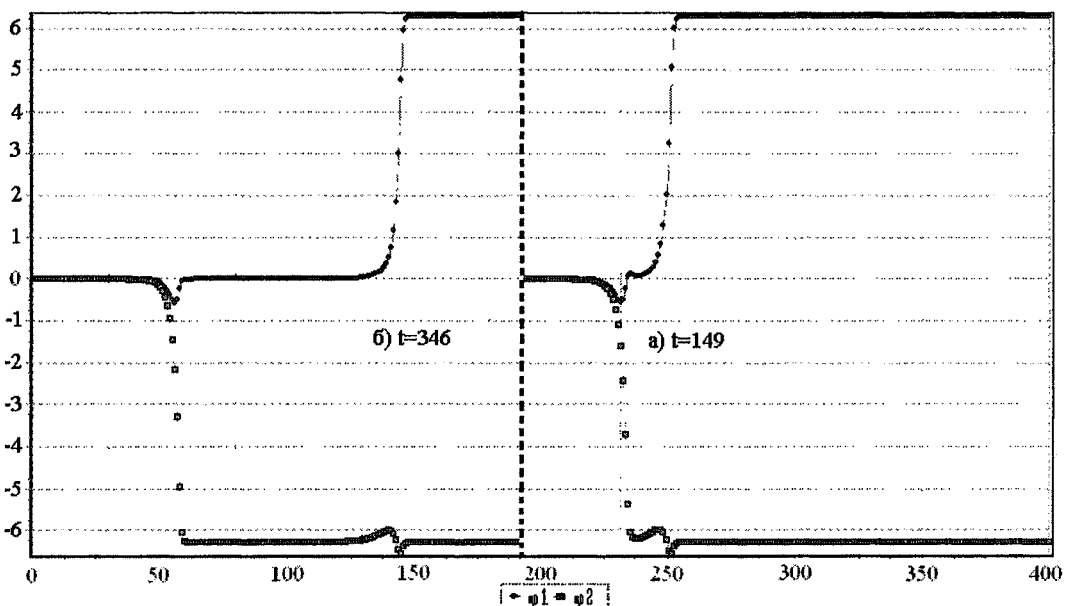


Рис. 8. Вид стационарного солитона с топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (1, -1)$ , в разное время численного эксперимента ( $t$  – время в программе). Скорости  $s = 0,898$ .  $K = 0,234$  Н/м. Ширина 32 звена в каждой цепочке. Тип основания GC. Солитон движется справа налево

Солитоны с топологическими зарядами  $\mathbf{q} = (1, 0)$  и  $\mathbf{q} = (0, 1)$  будем считать практически эквивалентными, поскольку они соответствуют одной физической ситуации распространения кинка по одной цепочке, сопровождаемого малым возмущением по другой цепочке. Отличие будет только в значениях энергий рассматриваемых солитонов. Решение рассматриваемой модели в данном случае ищется в виде разложения:

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \dots, \quad \varphi_2 = \nu_1 + \nu_2 + \dots,$$

В первом приближении для возмущений  $\psi_1$  и  $\nu_1$  имеем систему уравнений:



$$\ddot{\psi}_1 - \psi_1'' + \psi_1 \cos \varphi_0 - \frac{\kappa_1}{12\varepsilon} \varphi_{0xxxx} + \frac{\kappa_1}{2\varepsilon} \varphi_{0x}^2 \varphi_{0xx} + \alpha \sin(\varphi_0) = 0,$$

$$\ddot{v}_1 - v_1'' + v_1 - \frac{\kappa_1}{12\varepsilon} \varphi_{0xxxx} + \frac{\kappa_1}{2\varepsilon} \varphi_{0x}^2 \varphi_{0xx} - \alpha \sin(\varphi_0) = 0.$$

Полученная система уравнений имеет следующее решение:

$$\psi_1 = \frac{3\kappa_1}{2\varepsilon(1-s^2)^2} \frac{\text{th } z}{\text{ch } z} - \left( \frac{1}{2} \alpha + \frac{\kappa_1}{24\varepsilon(1-s^2)^2} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{th } z - ik}{(1+k^2) \text{ch } \frac{k\pi}{2}} e^{ikz} dk,$$

$$v_1 = \frac{3\kappa_1}{6\varepsilon(1-s^2)^2} \frac{\text{th } z}{\text{ch } z} + \left( \frac{\kappa_1}{6\varepsilon(1-s^2)^2} - 2\alpha \right) (\text{sh } z \ln(2 \text{ch } z) - z \text{ch } z).$$

Таким образом, взаимодействие цепочек изменяет только форму кинка, вид которого представлен на рис. 9, качественно соответствующем случаям (а–г) на рис. 4 [3]. Численное моделирование (рис. 10) указывает на хорошее качественное соответствие с полученными аналитически результатами. Зависимости энергии топологического солитона  $\mathbf{q} = (1, 0)$  от его скорости, полученные аналитически и численно представлены на рис. 5 ( $E_3$ ) и рис. 6.

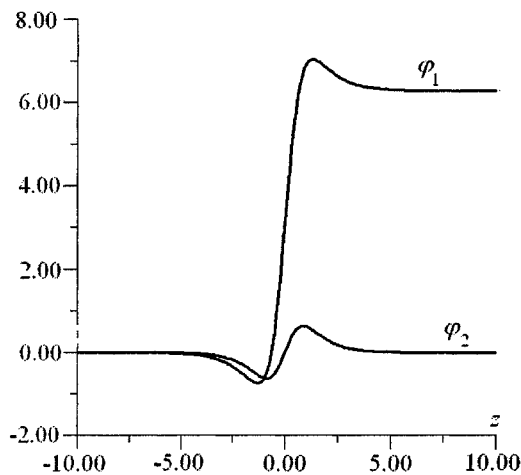


Рис. 9. Вид стационарного солитона с топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (1, 0)$  для значения безразмерной скорости  $s = 0,9$

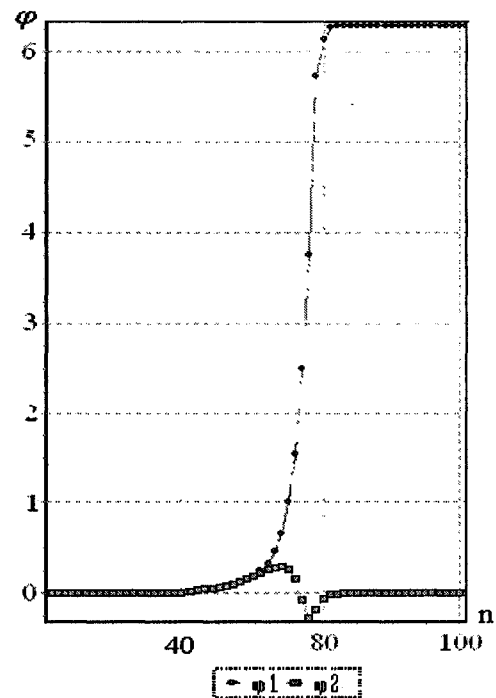


Рис. 10. Вид стационарного солитона с топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (1, 0)$  при скорости  $s = 0,901$ .  $K = 0,8714$  Н/м. Ширина 19 звеньев цепи. Тип основания GC

Таким образом, теоретический анализ рассматриваемой модели однородной ДНК показал, что в системе могут быть решения в виде солитонов со следующими топологическими зарядами:

1)  $\mathbf{q} = (1, 0)$  (или  $\mathbf{q} = (0, 1)$ ) (по одной цепочке распространяется возмущенный кинк, а по второй цепочке – малое возмущение), соответствующие локальным движениям, возникающим при транскрипции ДНК;

2)  $\mathbf{q} = (1, 1)$  (по двум цепочкам распространяются в одном направлении и с одинаковыми скоростями два одинаковых возмущенных кинка), который соответствует переходу ДНК из одного конформационного состояния в другое;

3)  $\mathbf{q} = (1, -1)$  (по двум цепочкам распространяются кинк и антикинк), который описывает процесс репликации ДНК.

Получены зависимости энергии топологических солитонов от безразмерной скорости  $s$ . При этом энергетически наиболее выгоден солитон с топологическим зарядом  $\mathbf{q} = (1, 0)$  (рис. 5, 6). Проведено сравнение результатов численного и аналитического решений. Результаты показывают, что решения, полученные аналитическим методом и численным экспериментом, имеют качественное сходство.

Авторы выражают искреннюю благодарность профессору М.А. Шамсутдинову за полезные обсуждения в ходе выполнения работы.

### Литература

1. Yakushevich, L.A. *Nonlinear Physics of DNA* / L.A. Yakushevich. – Wiley, Chichester, 2004.
2. Englander, S.W. / S.W. Englander *et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* – 1980. – V. 77. – P. 7222–7226.
3. Ковалева, Н.А. / Н.А. Ковалева, А.В. Савин, Л.И. Маневич и др.// *ВМС.* – 2006. – Т. 48, № 3. – С. 454–471.
4. Yakushevich, L.V. / L.V. Yakushevich, A.V. Savin, L.I. Manevitch // *Phys. Rev. E.* – 2002. – V. 66. – P. 016614.
5. Якушевич, Л.В. *Методы теоретической физики в исследовании свойств биополимеров* / Л.В. Якушевич. – Пущино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1990.

*Поступила в редакцию 12 января 2008 г.*

### TOPOLOGICAL SOLITONS IN A DNA DOUBLE STRAND MODEL

A mathematical model of nonlinear DNA dynamics is presented. Solitonic solutions describing conformational transitions during DNA functioning are obtained. Analytical solutions are compared with numerical simulations results.

*Keywords: DNA, nonlinear dynamics, topological solitons.*

**Zakir'yanov Farit Kabirovich** – Associate Professor of the Theoretical Physics Department of the Bashkir State University.

**Закирьянов Фарит Кабирович** – доцент кафедры теоретической физики Башкирского государственного университета.  
e-mail: [farni@rambler.ru](mailto:farni@rambler.ru)

**Khamzin Salavat Rifovich** – Graduate Student of the Theoretical Physics Department of the Bashkir State university.

**Хамзин Салават Рифович** – аспирант кафедры теоретической физики Башкирского государственного университета.

**Yulmukhametov Konstantin Raisovich** – junior research fellow of the Institute of computer research at the scientific research of the Ufa State Aviation Engineering University.

**Юлмухаметов Константин Раисович** – младший научный сотрудник ИКИ НИЧ УГАТУ (Институт компьютерных исследований при научно-исследовательской части Уфимского государственного авиационного технического университета).

# АСИМПТОТИЧЕСКИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ФУНКЦИЙ ЛЮСТЕРНИКА

**А.В. Кочнев**

Рассмотрена связь функций Люстерника и специального случайного процесса на локально-компактной группе. Получена предельная теорема для этого процесса. Получен главный член асимптотического разложения функций Люстерника.

*Ключевые слова:* асимптотические разложения, специальные функции, преобразование Фурье

**I. Обозначения и определения.** Нам будет удобно в дальнейшем для сокращения записи использовать следующие обозначения:

$$x, y, \dots \in \mathbb{R}^n, z \in \mathbb{C}^n, \quad x = \begin{pmatrix} x_1 \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad x^y = \prod_i x_i^{y_i}, \quad S(x) = \sum_i x_i.$$

Пусть  $k = \begin{pmatrix} k_1 \\ \dots \\ k_n \end{pmatrix}, A = \begin{pmatrix} A_1 \\ \dots \\ A_n \end{pmatrix}, k_i, A_j \in \mathbb{Z}$ . Определим функции  $G_k(z)$  следующим образом:

$$G_k(z) = \sum_{m \in \mathbb{Z}} \frac{z^{k+mA}}{(k+mA)!} = \sum_{m \in \mathbb{Z}} \frac{z_1^{k_1+mA_1} \dots z_n^{k_n+mA_n}}{(k_1+mA_1)! \dots (k_n+mA_n)!}, \quad z_i \in \mathbb{C}. \quad (1)$$

Функции (1), впервые определенные в [1], называются функциями Люстерника и являются широким обобщением классических специальных функций математической физики – цилиндрических функций, в частности функций Бесселя, функций параболического цилиндра и др. Пусть  $\{e_i\}_{i=1}^n$  – базис в аддитивной группе  $\mathbb{R}^n$ . Рассмотрим случайное блуждание, задаваемое однородной переходной функцией  $P(x, y)$ :

$$\forall x, y \in \mathbb{R}^n: \quad P(x, y) = P(0, y-x) = \begin{cases} p_j, & y-x = e_j \\ 0, & y-x \neq e_j \end{cases}, \quad \sum_{j=1}^n p_j = 1 \quad (2)$$

и рандомизованное пуассоновским процессом с параметром  $\lambda$  – количество  $N_\tau$  переходов за время  $\tau$  дается соотношением

$$P\{N_\tau = s\} = e^{-\lambda\tau} \frac{(\lambda\tau)^s}{s!}, \quad s = 0, 1, \dots \quad (3)$$

$\mathbb{R}^n$  – абелева группа относительно операции сложения. Пусть  $A \in \mathbb{R}^n$  – элемент с целыми координатами,  $H_A = \{tA \mid t \in \mathbb{Z}\}$  – подгруппа,  $\mathbb{R}^n / H_A$  – факторгруппа. Элементами  $\mathbb{R}^n / H_A$  являются «прямые»  $H_A^k = \{r : r = k + tA, k \in \mathbb{R}^n, t \in \mathbb{Z}\}$ .

Случайное блуждание (2) – (3) индуцирует рандомизованное случайное блуждание на факторгруппе  $\mathbb{R}^n / H_A$  с переходной функцией:

$$P^*(H_A^k, H_A^r) = \begin{cases} p_j, & \exists m \in \mathbb{Z} : k - r - mA = e_j \\ 0, & \text{в противном случае} \end{cases}, \quad \sum_{j=1}^n p_j = 1. \quad (4)$$

Пусть  $P_\tau(H_k)$  вероятность для индуцированного случайного блуждания за время  $\tau$  попасть из начала координат в  $H_A^k$ . Известно [3], что

$$P_\tau(H_k) = \sum_{m \in \mathbb{Z}} e^{-\lambda\tau} \frac{(\lambda\tau p)^{k+mA}}{(k+mA)!} = e^{-\lambda\tau} G_k(\lambda\tau p). \quad (5)$$

**II. Преобразование Фурье распределений.** Далее везде предполагается, что, по крайней мере, одна из компонент целочисленного вектора  $A$  равна 1.

Если  $F(g)$  – распределение на группе  $G$ , то его характеристическая функция, как известно (например, [5]), дается соотношением

$$\varphi(\theta) = M(e^{ig\theta}) = \int_G e^{ig\theta} F(dg).$$

Распределение на фактор группе  $\mathbb{R}^n / H_A$ , порожденное рандомизованным случайным блужданием, является распределением случайной суммы<sup>1</sup>  $N_\tau$  независимых слагаемых

$$Y = X_1 + X_2 + \dots + X_{N_\tau},$$

каждое из которых имеет одно и то же распределение (4).

Характеристическая функция распределения рандомизированного блуждания на фактор группе  $\mathbb{R}^n / H_A$  дается соотношением ([6], с. 576)

$$\varphi(\theta) = P(\phi(\theta)),$$

где  $P(s)$  – производящая функция рандомизирующей величины  $N_\tau$ . Так как в нашем случае это распределение Пуассона, то

$$\varphi(\theta) = \sum_{k=0}^{\infty} \left( e^{-\lambda\tau} \frac{(\lambda\tau)^k}{k!} \right) \phi^k(\theta) = e^{-\lambda\tau} \cdot e^{\lambda\tau\varphi(\theta)} = \exp[\lambda\tau(\varphi(\theta) - 1)]. \quad (9)$$

Найдем характеристическую функцию  $\phi(\theta)$  распределения (4).

Для упрощения дальнейших выкладок сделаем линейное преобразование, переводящее  $A$  в последний базисный вектор  $e_n$ . Распределение одного слагаемого в соответствии с переходной функцией (2) будет иметь вид:

$$P\{\xi = q\} = p_n, P\{\xi = e_i\} = p_i, i = 1, \dots, n-1, p_1 + \dots + p_n = 1, \quad (6)$$

где  $q = (-A_1, -A_2, \dots, 1)$ .

В новых координатах подгруппа  $H_A$  – ось  $e_n$ . В качестве представителей смежных классов можно выбрать элементы, у которых  $0 \leq x_n < 1$ , а точки  $(x_1, x_2, \dots, 0)$  и  $(x_1, x_2, \dots, 1)$  склеены. Таким образом, факторгруппа  $\mathbb{R}^n / H_A$  эквивалентна  $\mathbb{R}^{n-1} \times [0; 1]$ .

Распределение слагаемого  $X_k$  примет вид

$$P\{\xi = H_q\} = p_n, P\{\xi = H_{e_i}\} = p_i, i = 1, \dots, n-1, p_1 + \dots + p_n = 1. \quad (7)$$

Преобразование Фурье распределения (7) есть:

$$\phi(\theta) = \int_{\mathbb{R}^{n-1} \times [0; 1]} e^{i\theta t} P(dt) = e^{i\theta_1 p_1 + \dots + e^{i\theta_{n-1} p_{n-1}} + e^{i(-A_1\theta_1 - \dots - A_{n-1}\theta_{n-1})}, \theta_j \in \mathbb{R}, j = \overline{1, n-1}, \quad (8)$$

**III. Теорема обращения.** Заметим, что  $\varphi(\bar{\theta})$  раскладывается в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} \varphi(\bar{\theta}) &= \sum_{j=1}^{n-1} p_j (1 + i\theta_j - \frac{1}{2}\theta_j^2 + \dots) + p_n (1 + i(-A_1\theta_1 - \dots - A_{n-1}\theta_{n-1}) - \frac{1}{2}(-A_1\theta_1 - \dots - A_{n-1}\theta_{n-1})^2 + \dots) = \\ &= \sum_{j=1}^{n-1} p_j + i \left( \sum_{j=1}^{n-1} p_j \theta_j + (-A_1\theta_1 - \dots - A_{n-1}\theta_{n-1}) p_n \right) - \frac{1}{2} \left( \sum_{j=1}^{n-1} p_j \theta_j^2 + (-A_1\theta_1 - \dots - A_{n-1}\theta_{n-1})^2 p_n \right) + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Введем обозначения  $\rho = (p_1 - A_1 p_n, \dots, p_{n-1} - A_{n-1} p_n)$ . Рассмотрим преобразование Фурье вектора

$$\eta_\tau = \left( \sum_{i=1}^{N_\tau} \xi_i \right) - \lambda\tau\rho :$$

$$\psi_0(\theta) = e^{-\lambda\tau\rho\theta} = \exp[\lambda\tau(\varphi(\theta) - i\rho\theta - 1)]. \quad (11)$$

Отсюда

$$\varphi(\theta) - i\rho\theta - 1 = \sum_{s=2}^{\infty} \frac{i^s}{s!} \left( \sum_{j=1}^{n-1} p_j \theta_j^s + p_n (\theta_1 A_1 + \dots + \theta_{n-1} A_{n-1})^s \right). \quad (12)$$

<sup>1</sup> Т.е. суммы случайного – в рассматриваемом случае пуассоновского – числа слагаемых.

Для характеристической функции случайного вектора  $\zeta_\tau = \frac{\left(\sum_{i=1}^{N_\tau} \xi_i\right) - \lambda\tau\rho}{\sqrt{\lambda\tau}}$  получаем:

$$\omega(\bar{\theta}) = \psi_0\left(\frac{\theta}{\sqrt{\lambda\tau}}\right) = \exp\left[\lambda\tau\left(\sum_{s=2}^{\infty} \frac{i^s}{s!} \left(\sum_{j=1}^{n-1} p_j \left(\frac{\theta_j}{\sqrt{\lambda\tau}}\right)^s + p_n \left(\frac{\theta_1 A_1 + \dots + \theta_{n-1} A_{n-1}}{\sqrt{\lambda\tau}}\right)^s\right)\right)\right]. \quad (13)$$

При  $\lambda\tau \rightarrow \infty$  имеем  $\omega(\bar{\theta}) \sim \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\sum_{j=1}^{n-1} p_j \theta_j^2 + p_n (\theta_1 A_1 + \dots + \theta_{n-1} A_{n-1})^2\right)\right]$ .

Справедливо утверждение ([2]).

**Теорема.** Пусть случайная величина  $\bar{\xi}$  - дискретное распределение на решетке с шагом по осям  $h_1, \dots, h_n$  и одним из узлов  $b_0 = (b_1, \dots, b_n)$ . Тогда вероятности  $p_k = P_{k_1, k_2, \dots, k_n}$  того, что вектор  $\bar{\xi}$  примет значение  $b_0 = (b_1 + k_1 h_1, \dots, b_n + k_n h_n)$ , могут быть получены из соотношения:

$$p_k = \frac{h_1 h_2 \dots h_n}{(2\pi)^n} \int_{-\pi/h_1}^{\pi/h_1} \int_{-\pi/h_2}^{\pi/h_2} \dots \int_{-\pi/h_n}^{\pi/h_n} \varphi(\theta) e^{-ib_k \theta} d\theta, \quad (14)$$

где  $\varphi(\bar{\theta})$  преобразование Фурье для  $\bar{\xi}$ .

Рассмотрим теперь вектор  $\zeta_\tau = \frac{\left(\sum_{i=1}^{N_\tau} \xi_i\right) - \lambda\tau\rho}{\sqrt{\lambda\tau}}$ . Он имеет решетчатое распределение с узлом  $-\bar{\rho}\sqrt{\lambda\tau}$  и шагами вдоль каждой оси. В соответствии с последней теоремой заключаем:

$$P_{\bar{k}} = P\left\{\sum_{i=1}^{N_\tau} \xi_i = k\right\} = P\left\{\frac{\left(\sum_{i=1}^{N_\tau} \xi_i\right) - \lambda\tau\rho}{\sqrt{\lambda\tau}} = \bar{b}_{\bar{k}} = \frac{k - \lambda\tau\rho}{\sqrt{\lambda\tau}}\right\} = \frac{1}{(2\pi\sqrt{\lambda\tau})^n} \int_{-\pi/h_1}^{\pi/h_1} \int_{-\pi/h_2}^{\pi/h_2} \dots \int_{-\pi/h_n}^{\pi/h_n} \omega(\theta) e^{-ib_k \theta} d\theta,$$

где  $\omega(\bar{\theta})$  - преобразование Фурье случайного вектора  $\zeta_\tau$ . Заменим подынтегральную функцию асимптотикой, получим:

$$P_{\bar{k}} \sim \frac{1}{(2\pi\sqrt{\lambda\tau})^n} \int_{-\pi/h_1}^{\pi/h_1} \int_{-\pi/h_2}^{\pi/h_2} \dots \int_{-\pi/h_n}^{\pi/h_n} e^{-\frac{1}{2}\left(\sum_{j=1}^{n-1} p_j \theta_j^2 + p_n (\theta_1 A_1 + \dots + \theta_{n-1} A_{n-1})^2 - \frac{2i\theta}{\sqrt{\lambda\tau}} (\lambda\tau\rho - k)\right)} d\bar{\theta}. \quad (15)$$

Теперь сделаем линейную замену переменных  $\bar{\theta} = Q\bar{T}$ , такую что:

$$\sum_{j=1}^{n-1} p_j \theta_j^2 + p_n (\theta_1 A_1 + \dots + \theta_{n-1} A_{n-1})^2 = \sum_{j=1}^{n-1} T_j^2. \quad (16)$$

Обозначим  $Q[j]$  -  $j$ -й столбец матрицы  $Q$ .

$$\frac{2i\bar{\theta}}{\sqrt{\lambda\tau}} (\lambda\tau\rho - k) = \frac{2i}{\sqrt{\lambda\tau}} \sum_{j=1}^{n-1} Q[j] T_j (\lambda\tau\rho - k). \quad (17)$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{n-1} p_j \theta_j^2 + p_n (\theta_1 A_1 + \dots + \theta_{n-1} A_{n-1})^2 - \frac{2i\theta}{\sqrt{\lambda\tau}} (\lambda\tau\rho - k) &= \\ &= \sum_{j=1}^{n-1} \left(T_j - \frac{i}{\sqrt{\lambda\tau}} Q[j] (\lambda\tau\rho - k)\right)^2 + \sum_{j=1}^{n-1} \frac{(Q[j] (\lambda\tau\rho - k))^2}{\lambda\tau}. \end{aligned} \quad (18)$$

Тогда интеграл (15) равен:

$$\frac{\det Q}{(2\pi\sqrt{\lambda\tau})^n} \left( \int \int \dots \int_{\Delta_\tau} \exp \left( -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n-1} \left( T_j - \frac{i}{\sqrt{\lambda\tau}} Q[j](\lambda\tau\rho - k) \right)^2 \right) d\bar{T} \right) \times \exp \left( -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{(Q[j](\lambda\tau\rho - k))^2}{\lambda\tau} \right). \quad (19)$$

Интеграл стоящий в скобках, есть интеграл Пуассона по области  $\Delta_\tau$ , которая является образом  $(n-1)$ -мерного куба  $D_\tau$  со стороной  $2\pi\sqrt{\lambda\tau}$ , при линейном невырожденном преобразовании  $\bar{\theta} = Q\bar{T}$ . Но  $\lim_{\lambda\tau \rightarrow \infty} D_\tau = \mathbb{R}^n$ , откуда аналогично  $\lim_{\lambda\tau \rightarrow \infty} \Delta_\tau = \mathbb{R}^n$ . Поэтому интеграл в скобках при  $\lambda\tau \rightarrow \infty$  стремится к  $(\sqrt{2\pi})^n$ . Отсюда:

$$\frac{\det Q}{(\sqrt{2\pi\lambda\tau})^n} \exp \left( -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{(Q[j](\lambda\tau\rho - k))^2}{\lambda\tau} \right). \quad (20)$$

Теперь осталось вычислить матрицу  $Q$ . До замены переменных в интеграле, в показателе степени в экспоненте стояла квадратичная форма:

$$\sum_{j=1}^{n-1} p_j \theta_j^2 + p_n (\theta_1 A_1 + \dots + \theta_{n-1} A_{n-1})^2 = \bar{\theta} (B + p_n c^t c) \bar{\theta}^t, \quad (21)$$

где  $\bar{\theta} = (\theta_1, \dots, \theta_{n-1})$ ,  $B = \text{diag}(p_1, \dots, p_{n-1})$ ,  $C = \text{diag}(A_1, \dots, A_{n-1})$  – выражены в исходных условиях задачи. Условие  $\sum_{j=1}^{n-1} p_j \theta_j^2 + p_n (\theta_1 A_1 + \dots + \theta_{n-1} A_{n-1})^2 = \sum_{j=1}^{n-1} T_j^2$  налагает на матрицу  $Q$  условие:

$$Q(B + p_n c^t c) Q^t = E. \quad (22)$$

#### Литература

1. Люстерник, Л.А. Об одной задаче теории массового обслуживания и связанном с ней обобщении цилиндрических функций / Л.А. Люстерник // ДАН СССР. – 1967. – Т. 177, № 5.
2. Григорьев, С.М. Асимптотические разложения функций Люстерника / С.М. Григорьев // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2002. – Вып. 2. – № 3(12).
3. Заляпин, В.И. О системе функций пуассоновского блуждания / В.И. Заляпин, В.А. Люстерник // ДАН СССР. – 1972. – Т. 207. – Вып. 1.
4. Виленкин, Н.Я. Специальные функции и теория представления групп / Н.Я. Виленкин // М.: Наука, 1965.
5. Хейер, Х. Вероятностные меры на локально компактных группах / Х. Хейер. // М.: Мир – 1981.
6. Феллер, В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения / В. Феллер. – М.: Мир, 1984. – Т. II. – С. 738.

Поступила в редакцию 15 января 2008 г.

#### ASYMPTOTIC EXPANSION OF LUSTERNIK'S FUNCTIONS

The relation between Lusternik's functions and special kind of random walk on local-compact group was considering in article. Limit theorem for this random walk was proofed. Basic term of asymptotic decomposition of Lusternik's functions was found.

*Keywords: Asymptotic decomposition, special functions, Fourier transformation.*

**Kochnev Anton Valentinovich** – Graduate Student, Mathematical Analysis Department, South Ural State University.

**Кочнев Антон Валентинович** – аспирант, кафедра математического анализа, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: antoshka\_85@list.ru

# ОЦЕНКА ПРИБЛИЖЁННОГО РЕШЕНИЯ ОДНОЙ ДВУМЕРНОЙ ГРАНИЧНОЙ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОВОЙ ДИАГНОСТИКИ МЕТОДОМ КВАЗИОБРАЩЕНИЯ<sup>1</sup>

А.С. Кутузов

В статье показана эффективность применения метода квазиобращения для решения одной граничной обратной задачи тепловой диагностики на кольце. Впервые этим методом для такого рода двумерных задач получена зависимость погрешности приближённого решения от погрешности задания входных данных.

*Ключевые слова:* граничные обратные задачи, некорректно поставленные задачи, метод квазиобращения, оптимальные по порядку оценки.

Одним из методов, предназначенных для численного решения некоторых классов граничных обратных задач, некорректных по Адамару, является метод квазиобращения, описанный в монографии [1]. Основная идея метода квазиобращения заключается в надлежащем изменении операторов, входящих в задачу. Это изменение может быть произведено, например, введением дополнительных дифференциальных членов, которые достаточно «малы», то есть могут быть устремлены к нулю. Основная ценность метода квазиобращения состоит в возможности сведения исходной некорректно поставленной задачи к другой задаче – «близкой» к исходной, но являющейся уже корректной по постановке. Приближённые решения, получаемые таким образом, уже являются устойчивыми.

**1. Постановка граничной обратной задачи на кольце.** Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial u(x, y, t)}{\partial t} = \Delta u(x, y, t), \quad (1)$$

в котором  $x, y \in K$ ,  $K$  – кольцо, ограниченное окружностями  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  с радиусами  $r_1$  и  $r_2$  соответственно,  $t \geq 0$ ,  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$  – оператор Лапласа. Пусть известны следующие начальные и граничные условия:

$$u(x, y, 0) = 0, \quad x, y \in K, \quad (2)$$

$$u|_{\Gamma_1} = 0, \quad t \geq 0, \quad (3)$$

$$u|_{\Gamma_0} = f(t); \quad \Gamma_0 = \{x, y \in K : x^2 + y^2 = r_0^2, r_1 < r_0 < r_2\}, t \geq 0, \quad (4)$$

а граничное значение  $u|_{\Gamma_2}$  функции  $u(x, y, t)$  подлежит определению.

Будем искать решение этой задачи, являющееся осесимметричным, то есть таким, что

$$u(x, y, t) = u(\sqrt{x^2 + y^2}, t). \quad (5)$$

Выполним замену переменной  $z = \sqrt{x^2 + y^2}$ . Тогда задача (1)–(4) сводится к следующей:

$$\frac{\partial u(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{z} \frac{\partial u(z, t)}{\partial z} \quad t \geq 0, \quad r_1 \leq z \leq r_2, \quad (6)$$

$$u|_{t=0} = 0, \quad r_1 \leq z \leq r_2, \quad (7)$$

$$u|_{z=r_1} = 0, \quad t \geq 0, \quad (8)$$

$$u|_{z=r_0} = f(t), \quad t \geq 0, \quad r_1 < r_0 < r_2, \quad (9)$$

а определить требуется  $u|_{z=r_2} = u_0(r_2, t), \quad t \geq 0$ .

<sup>1</sup> Работа поддержана грантом РФФИ № 07-01-96001\_р\_урал\_а

## Математика

Для решения задачи (6)–(9) необходимо сначала рассмотреть вспомогательную задачу на отрезке  $[r_1, r_0]$ . Найдя её решение методом разделения переменных, можно затем вычислить значение

функции  $\frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=r_1}$  и, решая полученную задачу Коши, найти искомое решение  $u|_{z=r_2}$ . Однако, задача дифференцирования является некорректной по постановке (см. [2]), значит и задача (6)–(9) является некорректно поставленной.

Предположим, что при  $f(t) = f_0(t) \in L_2[0, \infty)$  существует точное решение  $u_0(r_2, t) \neq 0$  поставленной задачи, которое принадлежит пространству  $W_2^1[0, \infty)$ , причем для этого решения  $u_0(r_2, 0) = 0$  и существует число  $T > 2$  такое, что при  $t \geq T$

$$u_0(r_2, t) = 0. \quad (10)$$

Кроме того,  $u_0(r_2, t) \in M_r$ , где

$$M_r = \left\{ u_0 \in W_2^1[0, \infty) : \|u_0\|_{W_2^1}^2 \leq r^2 \right\}. \quad (11)$$

Однако точное значение  $f_0(t)$  нам неизвестно, а вместо него даны некоторое приближение  $f_\delta(t) \in L_2[0, \infty)$  и уровень погрешности  $\delta > 0$  такие, что

$$\|f_0 - f_\delta\|_{L_2} \leq \delta. \quad (12)$$

Требуется, используя исходные данные  $f_\delta, \delta$ , и  $M_r$  задачи (6)–(9) построить приближенное решение  $u_\delta(t)$  и оценить его отклонение  $\|u_0 - u_\delta\|_{L_2}$  от точного решения  $u_0(t) = u_0(r_2, t)$ .

Благодаря условию (10), можно показать, используя сведения из теории бесселевых функций [см. 3], что к задаче (6)–(9) можно применять интегральное преобразование, на полупрямой  $t \in [0, \infty)$  аналогичное преобразованию Фурье, в предположении, что

$$u(z, t) = 0 \quad \text{при } t < 0. \quad (13)$$

**2. Точное решение задачи (6)–(9).** Учитывая (13), в качестве рабочего пространства  $\overline{H}$  возьмем комплексный вариант  $L_2[0, \infty)$  над полем действительных чисел, то есть его элементы имеют вид  $u(t) + iv(t)$ , где  $u, v \in L_2[0, \infty)$  и норма в нем определяется по формуле  $\|u + iv\|_{\overline{H}}^2 = \|u\|_{L_2}^2 + \|v\|_{L_2}^2$ . Тогда пространство  $\overline{H}$  будет гильбертовым, а преобразование Фурье на нем определим формулой

$$F[u(t)] = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty u(t) e^{-it\tau} dt, \quad \tau \geq 0. \quad (14)$$

**Лемма.** Преобразование  $F$ , определенное формулой (14), изометрично.

**Доказательство.** Обозначим  $\hat{u}(z, \tau) = F[u(z, t)]$ , тогда из (13) и (14) следует, что

$$\hat{u}(z, \tau) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty u(z, t) e^{-it\tau} dt, & \tau \geq 0, \\ \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty u(z, t) e^{it\tau} dt, & \tau < 0. \end{cases}$$

Тогда получаем, что  $\|\hat{u}(z, \tau)\|_{L_2(-\infty, \infty)}^2 = \int_0^\infty |\hat{u}(z, \tau)|^2 d\tau + \int_0^\infty |\overline{\hat{u}(z, \tau)}|^2 d\tau = 2 \int_0^\infty |\hat{u}(z, \tau)|^2 d\tau$ , поскольку

очевидно, что  $|\hat{u}(z, \tau)| = |\overline{\hat{u}(z, \tau)}|$ .

Кроме того, из теоремы Планшереля, сформулированной в [4], следует, что

$$\|\hat{u}(z, \tau)\|_{L_2(-\infty, \infty)}^2 = \|u(z, t)\|_{L_2(-\infty, \infty)}^2,$$



откуда и получаем утверждение леммы.

Применяя к уравнению (6), с учетом условия (13), преобразование Фурье  $F$ , получаем

$$\frac{d^2 \hat{u}(z, \tau)}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{d\hat{u}(z, \tau)}{dz} = i\tau \hat{u}(z, \tau); \quad \tau \geq 0, \quad r_1 \leq z \leq r_2. \quad (15)$$

Для уравнения (15) поставим задачу, добавив условия

$$\hat{u}(r_1, \tau) = 0, \quad \tau \geq 0, \quad (16)$$

$$\hat{u}(r_0, \tau) = \hat{f}(\tau), \quad \tau \geq 0, \quad (17)$$

где  $\hat{f}(\tau) = F[f(t)]$ .

Из (15)–(17) требуется определить  $\hat{u}(r_2, \tau) = \hat{u}_0(\tau)$ ,  $\tau \geq 0$ .

Выполним замену

$$\hat{u}(z, \tau) = \hat{v}(z, \tau) \cdot z^{\frac{1}{2}}, \quad (18)$$

предложенную в [3, с. 131], чтобы привести уравнение (15) к нормальному виду.

После преобразований задача (15)–(17) сводится к следующей:

$$\frac{d^2 \hat{v}(z, \tau)}{dz^2} + \frac{1}{4z^2} \hat{v}(z, \tau) = i\tau \hat{v}(z, \tau); \quad \tau \geq 0, \quad r_1 \leq z \leq r_2, \quad (19)$$

$$\hat{v}(r_1, \tau) = 0, \quad \tau \geq 0, \quad (20)$$

$$\hat{v}(r_0, \tau) = \hat{f}(\tau) \sqrt{r_0}, \quad \tau \geq 0. \quad (21)$$

Далее, пусть

$$z = \theta + r_1, \quad \hat{v}(\theta + r_1, \tau) = \hat{w}(\theta, \tau). \quad (22)$$

Тогда из (19)–(21) имеем

$$\frac{d^2 \hat{w}(\theta, \tau)}{d\theta^2} + \frac{1}{4(\theta + r_1)^2} \hat{w}(\theta, \tau) = i\tau \hat{w}(\theta, \tau); \quad \tau \geq 0, \quad 0 \leq \theta \leq r_2 - r_1, \quad (23)$$

$$\hat{w}(0, \tau) = 0, \quad \tau \geq 0, \quad (24)$$

$$\hat{w}(r_0 - r_1, \tau) = \hat{f}(\tau) \sqrt{r_0}, \quad \tau \geq 0, \quad r_1 \leq r_0 \leq r_2. \quad (25)$$

Тривиальным является факт того, что решение задачи (23), (24) линейно зависит от решения задачи

$$\frac{d^2 e(\theta, \tau)}{d\theta^2} + \frac{1}{4(\theta + r_1)^2} e(\theta, \tau) = i\tau e(\theta, \tau); \quad \tau \geq 0, \quad 0 \leq \theta \leq r_2 - r_1, \quad (26)$$

$$e(0, \tau) = 0, \quad \tau \geq 0, \quad (27)$$

$$e'_{\theta}(0, \tau) = 1, \quad \tau \geq 0, \quad (28)$$

то есть имеет место соотношение

$$\hat{w}(\theta, \tau) = l(\tau) e(\theta, \tau), \quad \tau \geq 0, \quad \theta \in [0, r_2 - r_1], \quad (29)$$

где  $l(\tau)$  – произвольная функция.

Используя (25), находим

$$l(\tau) = \frac{\hat{f}(\tau) \sqrt{r_0}}{e(r_0 - r_1, \tau)}, \quad \tau \geq 0. \quad (30)$$

Из (18), (22), (29), (30) следует, что

$$\hat{u}(z, \tau) = \frac{\hat{f}(\tau) \sqrt{r_0}}{e(r_0 - r_1, \tau)} e(z - r_1, \tau) z^{\frac{1}{2}}, \quad z \in [r_1, r_2], \quad \tau \geq 0. \quad (31)$$

Тогда при  $\tau \geq 0$   $\hat{u}(r_2, \tau) = \frac{\hat{f}(\tau) \sqrt{r_0}}{e(r_0 - r_1, \tau) \sqrt{r_2}} e(r_2 - r_1, \tau)$ .

Далее рассмотрим пространство  $H_0 = L_2[0, r_0 - r_1]$  над полем комплексных чисел ( $r_0 > r_1$ ) и оператор  $A_1 : H_0 \rightarrow H_0$ , определяемый формулами

$$A_1 u = \frac{d^2 u}{d\theta^2} + \frac{1}{4(\theta + r_1)^2} u, u \in D(A_1), \text{ где } D(A_1) = \{u : u, A_1 u \in H_0, u(0) = u(r_0 - r_1) = 0\} \quad (32)$$

Непосредственной проверкой убеждаемся, что оператор  $A_1$  самосопряжен, поэтому согласно условиям и теоремам, например, из [4, 5],  $Sp(A_1) \subset \mathbb{R}$ .

Нетрудно установить, что при условии  $\frac{r_0}{r_1} < 2\pi + 1$  оператор  $A_1$  является отрицательно определенным и нулевая точка не лежит в спектре оператора  $A_1$ .

Тогда, как и в [6], справедлива

**Теорема 1.** При условии  $r_0/r_1 < 2\pi + 1$  функция  $l(\tau)$ , определенная формулой (30) непрерывна при  $\tau \geq 0$ .

Перепишем уравнение (26) в виде  $\frac{d^2 e(\theta, \tau)}{d\theta^2} - i\tau e(\theta, \tau) = -\frac{1}{4(\theta + r_1)^2} e(\theta, \tau)$ . Решая полученное уравнение методом вариации постоянных и используя условия (27), (28), сведем задачу (26)–(28) к следующему интегральному уравнению

$$e(\theta, \tau) = \frac{sh\mu_0 \sqrt{\tau} \theta}{\mu_0 \sqrt{\tau}} - \int_0^\theta \frac{sh\mu_0 \sqrt{\tau} (\theta - \xi)}{\mu_0 \sqrt{\tau}} \frac{1}{4(\xi + r_1)^2} e(\xi, \tau) d\xi, \quad (33)$$

где  $\mu_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + i)$ ,  $\theta, \xi \in [0, r_2 - r_1]$ .

В статье [6] доказана

**Теорема 2.** Существуют числа  $\tau_0 > 0$ ,  $c_1 > 0$ ,  $c_2 > 0$  такие, что для любого  $\tau \geq \tau_0$  выполняется неравенство:

$$c_1 \left| \frac{sh\mu_0 \sqrt{\tau} (r_2 - r_1)}{\mu_0 \sqrt{\tau}} \right| \leq |e(r_2 - r_1, \tau)| \leq c_2 \left| \frac{sh\mu_0 \sqrt{\tau} (r_2 - r_1)}{\mu_0 \sqrt{\tau}} \right|. \quad (34)$$

Кроме того, там же выводятся следующие оценки:

$$\|l_\delta(\tau) - l_0(\tau)\| \leq c_3 \delta \text{ при } \tau \in [0, \tau_0]. \quad (35)$$

и

$$\|l_\delta(\tau) - l_0(\tau)\| \leq c_4 \delta \text{ при } \tau \geq \tau_0 \quad (36)$$

Итак, согласно (29), образ точного решения можно найти в виде

$$\hat{w}_0(\theta, \tau) = e(\theta, \tau) l_0(\tau), \quad \tau \geq 0, \theta \in [0, r_2 - r_1],$$

где функция  $l_0(\tau)$  определяется формулой (30), в которой  $\hat{f}(\tau) = \hat{f}_0(\tau)$ ,  $e(\theta, \tau)$  – решение интегрального уравнения (33).

Согласно статье [6], задачу можно свести к следующей операторной форме

$$\frac{1}{|e(r_2 - r_1, \tau)|} \hat{w}_0(\tau) = \hat{l}_0(\tau), \quad (37)$$

в которой  $\hat{l}_0(\tau) = Q^* l_0(\tau)$ , а  $Q^*$  – оператор, сопряженный с изометрическим оператором  $Q(\tau) = \frac{|e(r_2 - r_1, \tau)|}{e(r_2 - r_1, \tau)}$ .

**3. Метод квазиобращения.** Для построения устойчивого приближённого решения задачи (1)–(4) с приближённо заданными значениями функции  $f(t)$  рассмотрим вспомогательную задачу для гиперболического уравнения с малым параметром:

$$\varepsilon \frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial t^2} + \frac{\partial u(x, y, t)}{\partial t} = \Delta u(x, y, t), \quad (38)$$

в котором  $x, y \in K$ ,  $K$  – кольцо, ограниченное окружностями  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  с радиусами  $r_1$  и  $r_2$  соответственно,  $t \geq 0$ . Кроме этого зададим

$$u(x, y) = 0, \quad x, y \in K, \tag{39}$$

$$u|_{\Gamma_1} = 0, \quad t \geq 0, \tag{40}$$

$$u|_{\Gamma_0} = f_\delta(t); \quad \Gamma_0 = \{x, y \in K : x^2 + y^2 = r_0^2, r_1 < r_0 < r_2\}, t \geq 0, \tag{41}$$

а граничное значение  $u_\delta|_{\Gamma_2}$  и оценка  $\|u_0 - u_\delta\|_{L_2}$  функции  $u(x, y, t)$  подлежат определению.

Здесь  $\varepsilon > 0$  – постоянная времени. Задача (38)–(41) поставлена корректно. Её решение на полупрямой (после предварительной замены (5)) можно найти методом Римана, изложенным, например, в [7].

В качестве приближённого решения задачи (1)–(4) будем рассматривать функцию  $u_\delta(t) = u_\delta^\varepsilon|_{\Gamma_2}$ , где  $u_\delta^\varepsilon(x, y, t)$  удовлетворяет задаче (38)–(41) и  $\varepsilon = \varepsilon(\delta)$ .

Выполняя с задачей (38)–(41) действия, абсолютно аналогичные изложенным в предыдущем пункте, получаем образ приближённого решения в виде  $\hat{w}_\delta(\theta, \tau) = \bar{e}(\theta, \tau)l_\delta(\tau)$ , где  $\bar{e}(\theta, \tau)$  – решение задачи Коши

$$\frac{d^2 \bar{e}(\theta, \tau)}{d\theta^2} + \frac{1}{4(\theta + r_1)^2} \bar{e}(\theta, \tau) = i\tau \bar{e}(\theta, \tau) - \varepsilon\tau^2 \bar{e}(\theta, \tau); \quad \tau \geq 0, \quad 0 \leq \theta \leq r_2 - r_1, \tag{42}$$

$$\bar{e}(0, \tau) = 0, \quad \tau \geq 0, \tag{43}$$

$$\bar{e}'_\theta(0, \tau) = 1, \quad \tau \geq 0. \tag{44}$$

Функция  $l_\delta(\tau)$  определяется формулой (30), в которой  $\hat{f}(\tau) = \hat{f}_\delta(\tau)$ .

Для функции  $l_\delta(\tau)$ , определённой таким способом, справедлива теорема, аналогичная теореме 1.

Задача Коши (42)–(44) сводится к следующему интегральному уравнению

$$\bar{e}(\theta, \tau) = \frac{\text{sh} \sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2} \theta}{\sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2}} - \int_0^\theta \frac{\text{sh} \sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2} (\theta - \xi)}{\sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2}} \frac{1}{4(\xi + r_1)^2} \bar{e}(\xi, \tau) d\xi. \tag{45}$$

Аналогично теореме 2, имеет место следующая оценка для любого  $\tau \geq \tau_0$

$$c_1 \left| \frac{\text{sh} \sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2} (r_2 - r_1)}{\sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2}} \right| \leq |\bar{e}(r_2 - r_1, \tau)| \leq c_2 \left| \frac{\text{sh} \sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2} (r_2 - r_1)}{\sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2}} \right|. \tag{46}$$

Переобозначим за  $\tau_0$  – максимальное из чисел, начиная с которых выполняются оценки (34) и (46).

Также как и в статье [6], сводим задачу к операторному уравнению

$$\frac{1}{|\bar{e}(r_2 - r_1, \tau)|} \hat{w}_\delta(\tau) = \hat{l}_\delta(\tau), \tag{47}$$

где  $\hat{l}_\delta(\tau) = Q_1^* l_\delta(\tau)$ , а  $Q_1^*$  – оператор, сопряженный с изометрическим оператором

$$Q_1(\tau) = \frac{|\bar{e}(r_2 - r_1, \tau)|}{e(r_2 - r_1, \tau)}.$$

Обозначим за  $R_\varepsilon$  оператор, регуляризующий задачу (1)–(4) и определяемый формулой (47).

Рассмотрим оценку погрешности приближённого решения задачи (1)–(4) на логарифмическом классе равномерной регуляризации, то есть на множестве

$$M_a = \left\{ \hat{w} \in W_2^1[0, \infty) : \|\hat{w}\|_{L_2[0, \infty)}^2 + \|\hat{w}'\|_{L_2[0, \infty)}^2 \leq a^2 \right\}.$$

Поскольку  $\hat{w}_0 \in M_a$ ,  $\hat{w}_0(\tau) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty w_0(t) e^{-i\tau t} dt$  и  $\hat{w}'_0(\tau) = i\tau \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty w_0(t) e^{-i\tau t} dt = i\tau \hat{w}_0(\tau)$ , то получаем, что  $\left\| \sqrt{1+\tau^2} \hat{w}_0 \right\|^2 \leq a^2$ .

На отрезке  $\tau \in [0, \tau_0]$  оценка погрешности приближенного решения в силу (35) имеет вид:

$$\left\| \hat{w}_\delta - \hat{w}_0 \right\| \leq c_3 \delta.$$

Потому далее будем рассматривать промежуток  $\tau > \tau_0$ .

В качестве характеристики точности построенного приближенного решения будем использовать величину

$$\Delta = \sup \left\{ \left\| \hat{w}_\delta - \hat{w}_0 \right\| : \hat{w}_0 \in M_a, \left\| \hat{l}_0 - \hat{l}_\delta \right\| \leq c_4 \delta \right\}.$$

Зависимость  $\varepsilon(\delta)$  выбирается из условия минимальности погрешности полученного приближенного решения (квазиоптимальный выбор параметра регуляризации).

Если обозначить  $\Delta_1 = \sup_{\hat{w}_0 \in M_a} \left\| R_\varepsilon \hat{l}_0 - \hat{w}_0 \right\|$  и  $\Delta_2 = \sup_{\left\| \hat{l}_0 - \hat{l}_\delta \right\| \leq c_4 \delta} \left\| R_\varepsilon (\hat{l}_\delta - \hat{l}_0) \right\|$ , то получим очевидную

оценку

$$\Delta \leq \Delta_1 + \Delta_2. \tag{48}$$

Оценим величину  $\Delta_2$ .

$$\Delta_2 \leq \sup_{\left\| \hat{l}_0 - \hat{l}_\delta \right\| \leq c_4 \delta} \left\| R_\varepsilon \right\| \left\| \hat{l}_\delta - \hat{l}_0 \right\| \leq c_4 \delta \left\| R_\varepsilon \right\|.$$

$$\begin{aligned} \left\| R_\varepsilon \right\| &= \sup_{\hat{l}_\delta \neq 0} \frac{\left\| R_\varepsilon \hat{l}_\delta \right\|}{\left\| \hat{l}_\delta \right\|} = \sup_{\hat{l}_\delta \neq 0} \frac{\sqrt{\int_{\tau_0}^\infty \left| e^{-(r_2 - r_1, \tau)} \right|^2 \left| \hat{l}_\delta \right|^2 d\tau}}{\left\| \hat{l}_\delta \right\|} \leq \sup_{\hat{l}_\delta \neq 0} \frac{\sqrt{\sup_{\tau > \tau_0} \left| e^{-(r_2 - r_1, \tau)} \right|^2} \sqrt{\int_{\tau_0}^\infty \left| \hat{l}_\delta \right|^2 d\tau}}{\left\| \hat{l}_\delta \right\|} = \\ &= c_2 \sqrt{\sup_{\tau > \tau_0} \left| \frac{\text{sh} \sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2} (r_2 - r_1)}{\sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2}} \right|^2}. \end{aligned}$$

Таким образом,  $\left\| R_\varepsilon \right\|^2 \leq \frac{c_2^2}{\tau_0} e^{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}}$ .

Окончательно получаем, что

$$\Delta_2 \leq c_5 \delta e^{\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}}, \tag{49}$$

где  $c_5 = c_2 c_4 / \sqrt{\tau_0}$ .

Оценим величину  $\Delta_1$ .

$$\Delta_1 = \sup_{\hat{w}_0 \in M_a} \left\| R_\varepsilon \hat{l}_0 - \hat{w}_0 \right\| = \sup_{\hat{w}_0 \in M_a} \left\| \left( \frac{\left| e^{-(r_2 - r_1, \tau)} \right|}{\left| e^{-(r_2 - r_1, \tau)} \right|} - 1 \right) \hat{w}_0 \right\|.$$

Легко видеть, что  $\Delta_1 \leq a \sup_{\tau > \tau_0} \left| \frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}} \left( \frac{\left| e^{-(r_2 - r_1, \tau)} \right|}{\left| e^{-(r_2 - r_1, \tau)} \right|} - 1 \right) \right|$

Используя оценки (34) и (46), преобразуем выражение под знаком sup :

$$\begin{aligned} & \left| \frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}} \left( \frac{|e^{\bar{r}(r_2-r_1, \tau)}|}{|e^{(r_2-r_1, \tau)}|} - 1 \right) \right| \leq \left| \frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}} \left( \frac{c_2 \left| \frac{\text{sh} \sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2} (r_2 - r_1)}{\sqrt{i\tau - \varepsilon\tau^2}} \right|}{c_1 \left| \frac{\text{sh} \mu_0 \sqrt{\tau} (r_2 - r_1)}{\mu_0 \sqrt{\tau}} \right|} - 1 \right) \right| \leq \\ & \leq \left| \frac{c_2}{c_1 \sqrt{1+\tau^2}} \left( \frac{|\text{sh}(\mu_0 \sqrt{\tau} \sqrt{1+i\varepsilon\tau} (r_2 - r_1))|}{|\sqrt{1+i\varepsilon\tau}| |\text{sh} \mu_0 \sqrt{\tau} (r_2 - r_1)|} - \frac{c_1}{c_2} \right) \right| \leq \\ & \leq \frac{c_2}{c_1} \left( \frac{|\text{sh}(\mu_0 \sqrt{\tau} \sqrt{1+i\varepsilon\tau} (r_2 - r_1))| - |\text{sh} \mu_0 \sqrt{\tau} (r_2 - r_1)|}{\sqrt{1+\tau^2} |\sqrt{1+i\varepsilon\tau}| |\text{sh} \mu_0 \sqrt{\tau} (r_2 - r_1)|} + \frac{|1 - \frac{c_1}{c_2} \sqrt{1+i\varepsilon\tau}|}{\sqrt{1+\tau^2} |\sqrt{1+i\varepsilon\tau}|} \right) \leq \\ & \leq \frac{c_2}{c_1} \left( \frac{|\text{sh}(\mu_0 \sqrt{\tau} \sqrt{1+i\varepsilon\tau} (r_2 - r_1)) - \text{sh} \mu_0 \sqrt{\tau} (r_2 - r_1)|}{\sqrt{1+\tau^2} |\sqrt{1+i\varepsilon\tau}| |\text{sh} \mu_0 \sqrt{\tau} (r_2 - r_1)|} + \frac{|1 - \frac{c_1}{c_2} \sqrt{1+i\varepsilon\tau}|}{\sqrt{1+\tau^2} |\sqrt{1+i\varepsilon\tau}|} \right). \end{aligned}$$

Далее находим

$$\Delta_1 \leq c_6 \varepsilon, \tag{50}$$

где  $c_6 = (c_2/c_1)a$ .

Значит, величина невязки

$$\Delta \leq c_6 \varepsilon + c_5 \delta e^{\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}}. \tag{51}$$

Выбирая зависимость  $\varepsilon(\delta)$  из условия минимальности оценки погрешности  $\Delta_1 + \Delta_2$ , получаем оценку:

$$\left[ \ln^2 \left( \frac{4c_6}{cc_5\delta} \right) \right]^{-1} \leq \varepsilon \leq \left[ \ln^2 \left( \frac{4c_6}{c_5\delta} \right) \right]^{-1},$$

где  $0 < c < 1$ .

Таким образом, погрешность приближённого решения на множестве  $M_a$  имеет при  $\delta \rightarrow 0$  порядок

$$\Delta \sim c_6 \ln^{-2} \left( \frac{4c_6}{c_5\delta} \right). \tag{52}$$

С учётом оценки погрешности оптимального по порядку метода решения задачи (1)–(4) на множестве  $M_a$ , полученной в [8], доказана

**Теорема 3.** Метод приближённого решения задачи (1)–(4), связанный с задачей (38)–(41), оптимален по порядку на классе  $M_a$ .

Далее остаётся проделать обратное преобразование Фурье и все обратные замены переменных.

Оценка погрешности приближённого решения поставленной задачи (1)–(4) сохранится, только с другой константой на месте  $c_6$  перед логарифмом.

Таким образом, с использованием метода квазиобращения оказалась решена двумерная обратная граничная задача тепловой диагностики. Оценка (52) характеризует зависимость построенного устойчивого решения от погрешности задания входных данных и является точной по порядку на логарифмическом классе решений. Устойчивость построенного приближённого решения позволяет применять для его поиска обычные численные методы решения задач математической физики.

### Литература

1. Латтес, Р. Метод квазиобращения и его приложения/ Р. Латтес, Ж.Л. Лионс. – М.: Мир, 1970. – 336 с.
2. Иванов, В.К. Теория линейных некорректных задач и её приложения/ В.К. Иванов, В.В. Васин, В.П. Танана. – М.: Наука, 1978. – 206 с.
3. Ватсон, Г.Н. Теория бесселевых функций. Часть первая/ Г.Н. Ватсон. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. – 799 с.
4. Колмогоров, А.Н. Элементы теории функций и функционального анализа/ А.Н. Колмогоров, С.В. Фомин. – М.: Наука, 1972. – 543 с.
5. Наймарк, М.А. Линейные дифференциальные операторы/ М.А. Наймарк. – М.: Наука, 1969. – 528 с.
6. Кутузов, А.С. Точная по порядку оценка приближенного решения обратной задачи для уравнения теплопроводности на кольце/ А.С. Кутузов // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 9. – № 19(91) – С. 30–36.
7. Тихонов, А.Н. Уравнения математической физики/ А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – М.: Наука, 1977. – 736 с.
8. Кутузов, А.С. Точная по порядку оценка приближённого решения многомерной обратной задачи для уравнения теплопроводности/ А.С. Кутузов // Проблемы развития приграничных территорий: Сб. материалов международной конференции. – Троицк: ОГУП «Увельская типография». – 2008. – С. 114–117.

*Поступила в редакцию 5 ноября 2008 г.*

### ESTIMATION OF THE APPROACHED DECISION OF ONE BIDIMENTIONAL BOUNDARY RETURN PROBLEM OF THERMAL DIAGNOSTICS BY METHOD OF QUASICICULATION

In this article the efficiency of application of a method of quasiciculation for the decision of one boundary return problem of thermal diagnostics on a ring is demonstrated. For the first time by this method of this kind of two-dimensional sums the dependence of error of approximate decision from error of assignment of input data was received.

*Keywords: boundary opposite sums, the incorrect supplied sums, the method of generalized inverse, the optimal in order marks.*

**Kutusov Anton Sergeevich** – Teacher, Assistant of Faculty of Calculus Mathematics of the Chelyabinsk State University.

**Кутузов Антон Сергеевич** – преподаватель, ассистент кафедры вычислительной математики Челябинского государственного университета.

e-mail: thething84@mail.ru

## О ВЛОЖЕНИИ БЭРОВСКОГО ПРОСТРАНСТВА $B(k)$ В АБСОЛЮТНЫЕ $A$ -МНОЖЕСТВА

**С.В. Медведев**

**В статье доказывается теорема о вложении бэровского пространства  $B(k)$  в абсолютные  $A$ -множества в качестве замкнутого подмножества.**

*Ключевые слова:* абсолютные  $A$ -множества, бэровское пространство.

Все пространства, рассматриваемые в статье, предполагаются метрическими.

В теории  $A$ -множеств важную роль играет пространство иррациональных чисел  $I$ , поэтому интересен вопрос о том, когда некоторое пространство содержит копию  $I$ . В 1928 г. Гуревич выяснил условия, при которых сепарабельное абсолютное  $A$ -множество содержит замкнутую копию пространства  $I$ , и, соответственно, сепарабельное абсолютное  $CA$ -множество содержит замкнутую копию пространства рациональных чисел  $Q$ . В 1976 г. А.В. Островский доказал теорему о том, что несепарабельное не  $\sigma$ -компактное абсолютное  $A$ -множество содержит замкнутую копию пространства  $I$ . Несепарабельным аналогом пространства  $I$  является бэровское пространство  $B(k)$  веса  $k$ , ведь пространство  $B(\omega)$  гомеоморфно  $I$ . В статье [1] описано пространство  $Q(k)$  веса  $k$ , которое можно рассматривать как обобщение пространства рациональных чисел  $Q$  на несепарабельный случай; в частности, пространство  $Q(\omega) \approx Q$ . Топологическая характеристика пространства  $Q(k)$  даётся следующей теоремой.

**Теорема 1** [1]. Пусть  $X$  – метрическое  $\sigma$ -дискретное однородное по весу пространство веса  $k$ . Тогда  $X$  гомеоморфно  $Q(k)$ .

В настоящей статье обобщается теорема Гуревича на случай несепарабельных пространств; а именно, доказывается следующая теорема 2 (определения и обозначения даны ниже):

**Теорема 2.** Пусть дано  $A$ -множество  $Y$  в полном метрическом пространстве  $X$  и  $Z = X - Y$ . Тогда следующие условия эквивалентны:

- 1) множество  $Y$  не представимо в виде  $Y = Y_1 \cup Y_2$ , где  $Y_1$  – множество типа  $F_\sigma$  в пространстве  $X$ , а  $Y_2$  является  $\sigma LW(<k)$ -пространством;
- 2) множество  $Z$  не представимо в виде  $Z = Z_1 - Z_2$ , где  $Z_1$  – множество типа  $G_\delta$  в пространстве  $X$ , а  $Z_2$  является  $\sigma LW(<k)$ -пространством;
- 3) существует такое замкнутое множество  $M \subset X$ , что  $M \cap Y \approx B(k)$ ,  $M \cap Z \approx Q(k)$ ,  $M \approx B^*(k)$ , а множества  $M \cap Y$  и  $M \cap Z$  всюду плотны в  $M$ .

Основные *определения и обозначения* – стандартные [3]. Запись  $X \approx Y$  означает, что  $X$  и  $Y$  – гомеоморфные пространства.  $w(X)$  – вес пространства  $X$ . Чертой сверху  $\bar{F}$  обозначается замыкание  $\text{cl}_X F$  множества  $F$  в пространстве  $X$ . Для индексированной системы множеств  $\mathfrak{A} = \{U_\alpha : \alpha \in A\}$  из пространства  $X$  через  $|\mathfrak{A}|$  обозначается мощность этого семейства,  $\cup \mathfrak{A} = \cup \{U_\alpha : \alpha \in A\}$  – тело семейства  $\mathfrak{A}$ ,  $\text{mesh}(\mathfrak{A})$  – мелкость семейства (верхняя грань диаметров множеств из  $\mathfrak{A}$ ).

Под ординалом  $\alpha$  понимается множество  $\{\beta - \text{ординал} : \beta < \alpha\}$ , а под кардиналом – наименьший ординал данной мощности; в частности,  $\omega = \{0, 1, 2, \dots\}$  – наименьший бесконечный кардинал. Через  $k^+$  обозначается кардинал, непосредственно следующий за кардиналом  $k$ . Для множества  $X$  через  $X^n$  обозначается множество упорядоченных последовательностей (кортежей)  $s = \langle x_0, x_1, \dots, x_{n-1} \rangle$  длины  $n$  элементов из  $X$ ; в частности,  $\langle x_{-1} \rangle = \Lambda$  – единственный кортеж нулевой длины. Если длина  $\text{lhs}$  кортежа  $s$  равна  $n$  и  $i < n$ , то  $sY_i$  – это начальный фрагмент  $\langle x_0, \dots, x_{i-1} \rangle$  длины  $i$  кортежа  $s$ . Если  $s \in X^n$  и  $x_n \in X$ , то кортеж  $s \hat{x}_n = \langle x_0, x_1, \dots, x_n \rangle$ . Пусть  $X^{<\omega} = \cup \{X^n : n \in \omega\}$ . Через  $B^*(k)$  обозначаем бэровское пространство  $B(k) = k^\omega$  веса  $k$  при  $k < \omega$  или канторово множество  $C$  при  $k = \omega$ . Если кортеж  $s = \langle i_0, i_1, \dots, i_{n-1} \rangle \in \omega^n$ , то положим  $|s| = i_0 + i_1 + \dots + i_{n-1}$ ; по определению  $|\Lambda| = -1$ .

Пусть  $\mathcal{P}$  – некоторое топологическое свойство, тогда мы говорим, что пространство  $X$  нигде не  $\mathcal{P}$ , если никакое непустое открытое множество из  $X$  не обладает свойством  $\mathcal{P}$ . Пространство  $X$  называется  $LW(<k)$ -пространством [6], если у каждой точки из  $X$  найдется окрестность веса  $< k$ .

Пространство  $X$  называется  $\sigma LW(<k)$ -пространством [6], если оно представимо в виде  $X = \cup\{X_n: n \in \omega\}$ , где каждое  $X_n$  является  $LW(<k)$ -пространством. В частности,  $\sigma LW(<\omega)$ -пространства – это просто  $\sigma$ -дискретные пространства. Стоун [6] доказал, что бэровское пространство  $B(k)$  нигде не является  $\sigma LW(<k)$ -пространством.  $\sigma$ -дискретное семейство  $\mathfrak{B}$  называется  $\sigma$ -дискретной базой [4] для семейства  $\mathfrak{A}$  в пространстве  $X$ , если каждое множество из  $\mathfrak{A}$  является объединением некоторых множеств из  $\mathfrak{B}$ . Хансел доказал, что  $\sigma$ -дискретное семейство  $\mathfrak{B}$  можно представить в виде  $\mathfrak{B} = \cup\{\mathfrak{B}_n: n \in \omega\}$ , где каждое семейство  $\mathfrak{B}_n$   $\varepsilon_n$ -метрически дискретно для некоторого  $\varepsilon_n > 0$ . Отображение  $f: X \rightarrow Y$  называется  $\sigma$ -дискретным [4], если образ любого дискретного семейства множеств из  $X$  имеет  $\sigma$ -дискретную базу в  $Y$ .

Множество  $Y$  называется  $A$ -множеством в пространстве  $X$ , если оно допускает представление вида  $Y = \cup\{\cap\{F(tY_n): n \in \omega\}: t \in \omega^\omega\}$ , где каждое множество  $F(tY_n)$  замкнуто в  $X$ . Если пространство  $X$  фиксировано, то через  $\mathcal{F}_\sigma$ ,  $\mathcal{G}_\delta$  и  $\mathcal{L}_k$  обозначаются соответственно семейства всех  $\mathcal{F}_\sigma$ -множеств,  $\mathcal{G}_\delta$ -множеств и  $\sigma LW(<k)$ -множеств из пространства  $X$ . Теорема 2 была анонсирована автором в [2].

*Доказательство теоремы 2.* Проверим, что 3)  $\Rightarrow$  1). Допустим, что условие 1) не выполняется, т.е.  $Y = Y_1 \cup Y_2$ , где  $Y_1$  – множество типа  $\mathcal{F}_\sigma$  в пространстве  $X$ , а  $Y_2$  –  $\sigma LW(<k)$ -пространство. Если предположить, что  $Y_1 = \emptyset$ , то получим  $M \approx B^*(k) \in \mathcal{L}_k$ , а это противоречит теореме Стоуна [6]. Итак,  $Y_1 \neq \emptyset$ . Тогда множество  $M - Y_1$  является абсолютным  $\mathcal{G}_\delta$ -множеством, которое содержит всюду плотное подмножество  $M \cap Z \approx Q(k)$ , следовательно,  $M - Y_1$  является однородным по весу пространством веса  $k$ . Для  $k > \omega$  по теореме Стоуна [5] это означает, что  $(M - Y_1) \approx B(k)$ ; в то же время по построению  $(M - Y_1) \in \mathcal{L}_k$ . Получили противоречие, ведь  $B(k) \notin \mathcal{L}_k$ . Для  $k = \omega$  множество  $M - Y_1$  оказывается  $\sigma$ -дискретным абсолютным  $\mathcal{G}_\delta$ -множеством без изолированных точек, что также невозможно. Итак, импликация 3)  $\Rightarrow$  1) доказана.

Равносильность условий 1)  $\Leftrightarrow$  2) проверяется очевидным образом.

Докажем 1)  $\Rightarrow$  3). Рассмотрим множество  $FL = \cup\{U - \text{открытое подмножество } Y: \text{множество } U \text{ представимо в виде объединения } \sigma LW(<k)\text{-множества и множества типа } \mathcal{F}_\sigma \text{ из } X\}$ . Учитывая, что: а) если множество локально имеет тип  $\mathcal{F}_\sigma$ , то оно и в целом имеет тип  $\mathcal{F}_\sigma$ , б) если множество является локально  $\sigma LW(<k)$ -пространством, то оно и в целом будет  $\sigma LW(<k)$ -пространством [6], приходим к выводу, что множество  $D = Y - FL$  не пусто, замкнуто в  $Y$  и нигде не типа  $\mathcal{F}_\sigma + \mathcal{L}_k$ , т.е. никакое непустое открытое в  $Y$  множество не представимо в виде  $F \cup L$ , где  $F \in \mathcal{F}_\sigma(X)$ ,  $L \in \mathcal{L}_k$ .

Изучим свойства множества  $E = \overline{D} - Y = \overline{D} - D$ , где  $\overline{D}$  – замыкание множества  $D$  в  $X$ . Очевидно, что  $Y \cap E = \emptyset$ . Покажем, что  $E$  всюду плотно в  $\overline{D}$ . Допустим, что нашлось непустое открытое в  $\overline{D}$  множество  $U$ , которое не пересекается с  $E$ . Тогда множество  $U \cap D = U \cap \overline{D}$  имеет тип  $\mathcal{F}_\sigma$  в  $X$ , что противоречит свойствам множества  $D$ . Далее, множество  $E$  нигде не типа  $\mathcal{G}_\delta - \mathcal{L}_k$ , т.е. никакое непустое открытое в  $E$  множество не представимо в виде  $G - L$ , где  $G \in \mathcal{G}_\delta(X)$ , а  $L \in \mathcal{L}_k$ . Действительно, пусть открытое в  $E$  множество  $U = G - L$ , где  $G \subset \overline{D}$ ,  $L \subset \overline{D}$ ,  $G$  – множество типа  $\mathcal{G}_\delta$  в  $\overline{D}$  (значит, и в  $X$ ), а  $L \in \mathcal{L}_k$ . Возьмём такое открытое в  $\overline{D}$  множество  $V$ , что  $U = V \cap E$ , тогда множество  $V \cap Y = (V - G) \cup (V \cap L)$  имеет тип  $\mathcal{F}_\sigma + \mathcal{L}_k$ , что противоречит свойствам множества  $D$ .

Искомое множество  $M$  будет принадлежать множеству  $\overline{D}$ , поэтому в дальнейшем, для упрощения обозначений, мы будем считать, что  $X = \overline{D}$ ,  $Y = D$ ,  $Y$  нигде не типа  $\mathcal{F}_\sigma + \mathcal{L}_k$ ,  $Z = E$  и  $\overline{Z} = X$ .

**Лемма А.** В условиях теоремы 2 существует нульмерное полное метрическое пространство  $T$  и такое непрерывное отображение  $\varphi: T \rightarrow Y$ , что  $\overline{\varphi(T)} = X$  и для любого открытого множества  $V \subset T$ ,  $V \neq \emptyset$ , верно следующее:  $\varphi(V)$  нигде не  $\sigma LW(<k)$ -пространство и  $\overline{\varphi(V)} \cap Z \neq \emptyset$  (замыкание в  $X$ ).

*Доказательство леммы А.* Пусть  $\tau = w(Y)$ . По теореме 4.1 [4] возьмём непрерывное  $\sigma$ -дискретное отображение  $\varphi: B(\tau) \rightarrow Y$ , причём  $\varphi(B(\tau)) = Y$ . Назовём открытое множество  $U \subset B(\tau)$



особым, если  $\varphi(U) \subset F \cup L \subset Y$ , где  $F \in \mathcal{F}_\sigma(X)$ ,  $L \in \mathcal{L}_k$ . Покажем, что открытое множество  $T_1 = \cup \{U: U - \text{особое множество в } B(\tau)\}$  само является особым. Возьмём  $\sigma$ -дискретное покрытие  $\gamma$  множества  $T_1$  из особых множеств. Тогда семейство  $\{\varphi(U): U \in \gamma\}$  имеет  $\sigma$ -дискретную базу  $\mathfrak{B} = \cup \{\mathfrak{B}_n: n \in \omega\}$ , где каждое семейство  $\mathfrak{B}_n$   $\varepsilon_n$ -метрически дискретно для некоторого  $\varepsilon_n > 0$ . Для каждого  $B \in \mathfrak{B}$  зафиксируем некоторое  $U_B \in \gamma$  так, что  $B \subset \varphi(U_B) \subset F_B \cup L_B \subset Y$ , где  $F_B \in \mathcal{F}_\sigma(X)$ , а  $L_B \in \mathcal{L}_k$ . Множество  $F^* = \cup \{\overline{B} \cap F_B: B \in \mathfrak{B}\}$  имеет тип  $F_\sigma$  в  $X$ , так как оно является счётным объединением множеств локального типа  $F_\sigma$ . Множество  $L^* = \cup \{\overline{B} \cap L_B: B \in \mathfrak{B}\}$  является  $\sigma LW(<k)$ -пространством как счётное объединение локальных  $\sigma LW(<k)$ -пространств. По построению  $F^* \cup L^* \subset Y$ . Покажем, что  $\varphi(T_1) \subset F^* \cup L^*$ . Возьмём произвольную точку  $x \in T_1$  и найдём особое множество  $U \in \gamma$ , содержащее точку  $x$ . Так как  $\varphi(U) = \cup \{B: B \in \mathfrak{B}_0\}$  для некоторого подсемейства  $\mathfrak{B}_0 \subset \mathfrak{B}$ , то найдётся элемент  $Bx \in \mathfrak{B}_0$ , содержащий точку  $\varphi(x)$ . Тогда  $\varphi(x) \in Bx \subset \overline{Bx} \cap (F_{Bx} \cup L_{Bx}) \subset F^* \cup L^*$ .

Итак,  $\varphi(T_1) \subset F^* \cup L^* \subset Y$ , следовательно,  $T_1$  – особое множество. Так как  $Y$  нигде не типа  $F_\sigma + \mathcal{L}_k$ , то множество  $Y - (F^* \cup L^*)$  не пусто и всюду плотно в  $Y$ . Без ограничения общности [6] можно считать, что множество  $L^*$  имеет тип  $F_\sigma$  в  $Y$ ; тогда прообраз  $T = \varphi^{-1}(Y - (F^* \cup L^*))$  имеет тип  $G_\delta$  в  $B(\tau)$  и по теореме Александрова–Хаусдорфа множество  $T$  метризуемо полной метрикой. Возьмём произвольное непустое открытое в  $T$  множество  $V$ ; пусть  $V = W \cap T$ , где  $W$  – открыто в  $B(\tau)$ . Тогда  $\varphi(W) = \varphi(V) \cup \varphi(W - T) \subset \overline{\varphi(V)} \cup (F^* \cup L^*)$ . Множество  $\overline{\varphi(V)}$  замкнуто в  $X$ , множество  $W$  не особое, поэтому множество  $\overline{\varphi(V)} - Y = \overline{\varphi(V)} \cap Z$  не пусто. Далее, пусть существует открытое в  $\varphi(V)$  множество  $U \in \mathcal{L}_k$ . Возьмём открытое в  $B(\tau)$  такое множество  $H$ , что  $\varphi^{-1}(U) = H \cap T$ , тогда  $\varphi(H) \subset U \cup (F^* \cup L^*) \subset Y$ , следовательно,  $H$  – особое множество. Поэтому  $H \subset T_1$ , значит, пересечение  $H \cap T$  пусто, тогда и  $U = \emptyset$ . Итак,  $\varphi(V)$  нигде не  $\sigma LW(<k)$ -пространство. Лемма А доказана. Продолжаем доказательство теоремы. Пусть  $\rho$  – полная метрика на  $X$ ,  $d$  – полная метрика на  $T$ , причём  $\text{diam}(X) \leq 1$  и  $\text{diam}(T) \leq 1$ , где пространство  $T$  взято из леммы А.

Сначала рассмотрим случай  $\text{cf}(k) > \omega$ . Индукцией по  $n$ ,  $n \in \omega$ , построим точки  $z(s; \alpha) \in Z$ , открытые в  $X$  базы  $\{U(s^{\hat{i}}; \alpha): i \in \omega\}$  в точках  $z(s; \alpha)$ , открытые в  $X$  множества  $V(s; \alpha)$ , относительно дискретные системы  $\mathfrak{U}(s; \alpha) = \{V(s^{\hat{i}}; \alpha^{\hat{\alpha}}_n): i \in \omega, \alpha_n \in k\}$ , открыто-замкнутые множества  $T(s; \alpha) \subset T$  и дизъюнктные системы множеств  $\mathfrak{J}(s; \alpha) = \{\varphi(T(s^{\hat{i}}; \alpha^{\hat{\alpha}}_n)): i \in \omega, \alpha_n \in k\}$ , связанные следующими соотношениями при любых фиксированных  $s \in \omega^n$ ,  $\alpha \in k^n$ ,  $n \in \omega$ :

- 1)  $z(s; \alpha) \in (Z \cap \overline{\varphi(T(s; \alpha))}) - \cup \{\overline{V}: V \in \mathfrak{U}(s; \alpha)\}$ ;
- 2)  $\text{cl}_X(\cup \{V: V \in \mathfrak{U}(s; \alpha)\}) = \{z(s; \alpha)\} \cup (\cup \{\overline{V}: V \in \mathfrak{U}(s; \alpha)\})$ ;
- 3)  $\text{cl}_X(\cup \{W: W \in \mathfrak{J}(s; \alpha)\}) = \{z(s; \alpha)\} \cup (\cup \{\overline{W}: W \in \mathfrak{J}(s; \alpha)\})$ ;
- 4)  $\text{diam}(V(s; \alpha)) \leq 2^{-|s| - n}$ ,  $\text{diam}(T(s; \alpha)) \leq 2^{-n}$ ;
- 5)  $\overline{\varphi(T(s; \alpha))} \subset V(s; \alpha)$ , причём  $V(s; \alpha) = U(s^{\hat{0}}; \alpha)$ ;
- 6)  $\overline{U(s^{\hat{i}}(i+1); \alpha)} \subset U(s^{\hat{i}}; \alpha)$  для любого  $i \in \omega$ , причём  $H(s^{\hat{i}}; \alpha) \cap \varphi(T(s; \alpha)) \neq \emptyset$ ,  
где  $H(s^{\hat{i}}; \alpha) = U(s^{\hat{i}}; \alpha) - \overline{U(s^{\hat{i}}(i+1); \alpha)}$ ;
- 7)  $V(s^{\hat{i}}; \alpha^{\hat{\alpha}}_n) \subset H(s^{\hat{i}}; \alpha)$  и  $T(s^{\hat{i}}; \alpha^{\hat{\alpha}}_n) \subset T(s; \alpha)$  для любых  $i \in \omega$  и  $\alpha_n \in k$ ;
- 8) семейство  $\{V(s^{\hat{i}}; \alpha^{\hat{\alpha}}_n): \alpha_n \in k\}$  дискретно в  $X$  для любого  $i \in \omega$ ;
- 9)  $\overline{V(s; \alpha)} \cap \overline{V(t; \beta)} = \emptyset$ , если  $(s; \alpha) \neq (t; \beta)$ , где  $t \in \omega^n$ ,  $\beta \in k^n$ .

База индукции  $n = 0$ . Положим  $T(\Lambda; \Lambda) = T$ ,  $V(\Lambda; \Lambda) = X$ , а в качестве  $z(\Lambda; \Lambda)$  возьмём любую точку из непустого пересечения  $\overline{\varphi(T)} \cap Z$ . В точке  $z(\Lambda; \Lambda)$  выберем такую базу  $\{U(i; \Lambda): i \in \omega\}$ , что  $V(\Lambda; \Lambda) = U(0; \Lambda)$  и  $\overline{U(i+1; \Lambda)} \subset U(i; \Lambda)$ , причём множество  $H(i; \Lambda) = U(i; \Lambda) - \overline{U(i+1; \Lambda)} \neq \emptyset$  для каждого  $i \in \omega$ . По лемме А для любого  $i \in \omega$  множество  $H(i; \Lambda) \cap \varphi(T(\Lambda; \Lambda)) \notin \mathcal{L}_k$ , поэтому существует такое метрически дискретное в  $X$  семейство  $\{V(i; \alpha): \alpha \in k\}$  из открытых в  $X$  множеств диаметра

$\leq 2^{-1-i}$ , что каждое  $\overline{V(i; \alpha)} \subset H(i; A)$ . Множество  $\varphi(T(A; A)) = \varphi(T)$  всюду плотно в  $Y$ ,  $\varphi$  – непрерывное отображение, поэтому для любых  $i \in \omega$  и  $\alpha \in k$  в прообразе  $\varphi^{-1}(V(i; \alpha))$  найдутся такие непустые открыто-замкнутые множества  $T(i; \alpha) \subset T(A; A)$  диаметра  $\leq 2^{-1}$ , что  $\overline{\varphi(T(i; \alpha))} \subset V(i; \alpha)$ . Нетрудно проверить, что для  $n = 0$  все условия 1-9 выполняются.

Индуктивный переход. Для фиксированных  $n \in \omega$ ,  $s \in \omega^n$ ,  $\alpha \in k^n$  возьмём любую точку  $z(s; \alpha) \in Z \cap \overline{\varphi(T(s; \alpha))}$  и построим для неё базу  $\{U(s^{\wedge} i; \alpha): i \in \omega\}$  из открытых множеств так, чтобы выполнялось равенство  $V(s; \alpha) = U(s^{\wedge} 0; \alpha)$  и условие 6. Множество  $H' = H(s^{\wedge} i; \alpha) \cap \varphi(T(s; \alpha)) \neq \emptyset$  по построению, тогда по лемме А имеем  $H' \notin \mathcal{L}_k$ , значит, для любого фиксированного  $s_n \in \omega$  существует такое метрически дискретное в  $X$  семейство  $\{V(s^{\wedge} i; \alpha^{\wedge} \alpha_n): \alpha_n \in k\}$  из открытых в  $X$  множеств диаметра  $\leq 2^{-|s^{\wedge} i| - n - 1}$ , что  $V(s^{\wedge} i; \alpha^{\wedge} \alpha_n) \cap \varphi(T(s; \alpha)) \neq \emptyset$  и  $V(s^{\wedge} i; \alpha^{\wedge} \alpha_n) \subset H(s^{\wedge} i; \alpha)$  для  $\forall \alpha_n \in k$ . Далее строим систему  $\{T(s^{\wedge} i; \alpha^{\wedge} \alpha_n): s_n \in \omega, \alpha_n \in k\}$  из открыто-замкнутых множеств, для которой выполняются условия 5, 7 и 4. Из условий 9, 8, 6 и 5 вытекают условия 2 и 3. Индуктивный переход завершён.

Для любого  $n \in \omega$  положим  $Z_n = \{z(s; \alpha): s \in \omega^n, \alpha \in k^n\}$ ; пусть  $Z^* = \cup \{Z_n: n \in \omega\}$ . Ясно, что  $Z^* \subset Z$ . Из условия 9 следует, что каждое множество  $Z_n$  относительно дискретно, поэтому  $Z$  будет  $\sigma$ -дискретным множеством мощности  $k$ . Возьмём произвольно точку  $z \in Z^*$ , тогда  $z = z(s; \alpha)$  для некоторых  $s \in \omega^n$ ,  $\alpha \in k^n$ ,  $n \in \omega$ . Из условий 1, 2, 6, 7 и 8 следует, что любая окрестность точки  $z$  содержит дискретное множество мощности  $k$ , следовательно, вес окрестности  $\geq k$ . Тогда по теореме 1 пространство  $Z^*$  гомеоморфно  $Q(k)$ .

Для любого  $n \in \omega$  положим  $P_n = \cup \{\overline{\varphi(T(s; \alpha))}: s \in \omega^n, \alpha \in k^n\}$  и  $M_n = \cup \{Z_i: i \leq n\} \cup P_{n+1}$ . Определим множество  $M = \cap \{M_n: n \in \omega\}$ . Из условий 1 и 7 следует, что  $Z^* \subset M_n$  и  $M_{n+1} \subset M_n$ , поэтому  $Z^* \subset M$ .

**Лемма В.** Множество  $M$  замкнуто в  $X$  и гомеоморфно бэровскому пространству  $B(k)$ .

*Доказательство леммы В.* Проверим, что множество  $Z^*$  всюду плотно в  $M$ . Возьмём точку  $x \in M - Z^*$  и её окрестность  $U$  в пространстве  $X$  радиуса  $2^{-n}$  для некоторого  $n \in \omega$ . Так как  $x \in M_n$ , то  $x \in \overline{\varphi(T(t; \beta))} \subset P_{n+1}$  для некоторых  $t \in \omega^{n+1}$ ,  $\beta \in k^{n+1}$ . Из условий 1, 5 и 4 следует, что расстояние  $\rho(x, z(t; \beta)) \leq \text{diam}(V(t; \beta)) \leq 2^{-|t| - n - 1}$ , следовательно,  $z(t; \beta) \in Z^* \cap U$ . Итак,  $\overline{Z^*} = M$ . Так как  $Z^* \approx Q(k)$ , а  $Q(k)$  – однородное по весу пространство веса  $k$ , то и  $M$  – однородное по весу пространство веса  $k$ .

Покажем по индукции, что каждое множество  $M_n$  замкнуто в  $X$ . По условию 3 множество  $M_0$  замкнуто в  $X$ . Предположим, что множество  $M_{n-1}$  замкнуто в  $X$ , и проверим замкнутость множества  $M_n$ . Так как  $M_n \subset M_{n-1}$ , то  $\overline{M_n} \subset M_{n-1}$ . Возьмём точку  $x \in \overline{M_n}$ . Если  $x \in Z^*$ , то  $x \in M_n$ . Если  $x \notin Z^*$ , то  $x \in \overline{\varphi(T(s; \alpha))} \subset P_n$  для некоторых  $s \in \omega^n$ ,  $\alpha \in k^n$ ; из условий 5 и 9 следует, что эти кортежи  $s$  и  $\alpha$  определяются однозначно. Тогда, учитывая условия 7 и 3, получаем следующую цепочку:

$$x \in \overline{\varphi(T(s; \alpha))} \cap \overline{P_{n+1}} \subset \text{cl}_X(\cup \{\varphi(T(s^{\wedge} i; \alpha^{\wedge} \alpha_n)): i \in \omega, \alpha_n \in k\}) = \{z(s; \alpha)\} \cup (\cup \{\overline{W} : W \in \mathcal{I}(s; \alpha)\}).$$

Из дизъюнктности семейства  $\mathcal{I}(s; \alpha)$  вытекает, что  $x \in \overline{\varphi(T(s^{\wedge} i; \alpha^{\wedge} \alpha_n))}$  для некоторых  $i \in \omega$  и  $\alpha_n \in k$ , следовательно, по определению  $x \in P_{n+1} \subset M_n$ . Итак, каждое множество  $M_n$  замкнуто в  $X$ . Но  $M = \cap \{M_n: n \in \omega\}$ , следовательно, множество  $M$  замкнуто в  $X$ . Так как  $X$  – полное метрическое пространство, то и  $M$  – полное метрическое пространство.

Докажем, что  $\dim M = 0$ . Для каждого  $n \in \omega$  множество  $S_n = \{s \in \omega^{<\omega}: |s| + \text{lhs} = n+1\}$  конечное; например,  $S_2 = \{\langle 2 \rangle, \langle 1, 0 \rangle, \langle 0, 1 \rangle, \langle 0, 0, 0 \rangle\}$ . Рассмотрим семейство  $\mathcal{A}_n = \{U(s^{\wedge} i; \alpha): \text{lhs} = \text{lh} \alpha, i \in \omega, s^{\wedge} i \in S_n, \alpha \in k^{<\omega}\}$ . Возьмём два разных множества  $U_1 = U(s^{\wedge} i; \alpha)$  и  $U_2 = U(t^{\wedge} j; \beta)$  из семейства  $\mathcal{A}_n$ . Если  $\text{lhs} = \text{lht}$ , то  $\overline{U_1} \cap \overline{U_2} = \emptyset$  согласно свойствам 9, 6 и 5. Если  $\text{lhs} < \text{lht}$ , то найдём  $m = \max\{l \in \omega: s^{\wedge} l Y_l = t^{\wedge} l Y_l\}$ . Так как  $\text{lh}(s^{\wedge} i) < \text{lh}(t^{\wedge} j)$  и  $|s^{\wedge} i| \leq |t^{\wedge} j|$ , то случай  $m = \text{lh}(s^{\wedge} i)$  невозможен. Значит,  $m < \text{lh}(s^{\wedge} i)$ . Из свойств 5, 6 и 7 вытекает, что  $U_1 \subset V(s^{\wedge} i Y(m+1); \alpha Y(m+1))$  и  $U_2 \subset V(t^{\wedge} j Y(m+1); \beta Y(m+1))$ . Следовательно, по свойству 9  $\overline{U_1} \cap \overline{U_2} = \emptyset$ , ведь  $s^{\wedge} i Y(m+1) \neq t^{\wedge} j Y(m+1)$ . Случай  $\text{lhs} > \text{lht}$  разбирается аналогично. Итак, замыкания в  $X$  множеств из семейства  $\mathcal{A}_n$  попарно не пересекаются.

Из свойств 5, 6 и 7 вытекает, что семейство  $\mathcal{A}_{n+1}$  вписано в семейство  $\mathcal{A}_n$  для любого  $n \in \omega$ .

Проверим, что  $M_n \subset \cup \mathfrak{A}_n$  для любого  $n \in \omega$ . Возьмём точку  $z(s; \alpha) \in Z^* \subset M_n$ . Если  $|s| + |\text{lhs}| = n$ , то  $z(s; \alpha) \in \overline{\varphi(T(s; \alpha))} \subset U(s^{\wedge} 0; \alpha)$ , значит,  $s^{\wedge} 0 \in S_n$  и  $z(s; \alpha) \in \cup \mathfrak{A}_n$ . Если  $|s| + |\text{lhs}| = i > n$ , то  $z(s; \alpha) \in \cup \mathfrak{A}_i \subset \cup \mathfrak{A}_n$ . Если  $|s| + |\text{lhs}| = i < n$ , то  $z(s; \alpha) \in U(s^{\wedge}(n-i); \alpha) \in \mathfrak{A}_n$ . Итак, доказано, что  $Z^* \subset \cup \mathfrak{A}_n$ . Покажем, что  $P_{n+1} \subset \cup \mathfrak{A}_n$ . Возьмём множество  $\overline{\varphi(T(s; \alpha))} \in P_{n+1}$  для некоторых  $s \in \omega^{n+1}$ ,  $\alpha \in k^{n+1}$ . Если  $s = (0, 0, \dots, 0)$ , то по свойствам 7 и 5  $\overline{\varphi(T(s; \alpha))} \subset U(s; \alpha Y_n)$ , значит,  $\overline{\varphi(T(s; \alpha))} \subset \cup \mathfrak{A}_n$ . Если  $s$  – ненулевой кортеж, то  $|s| + |\text{lhs}| = i > n+1$  и  $\overline{\varphi(T(s; \alpha))} \subset U(s^{\wedge} 0; \alpha) \in \mathfrak{A}_i$ , тогда  $\overline{\varphi(T(s; \alpha))} \subset \cup \mathfrak{A}_i \subset \cup \mathfrak{A}_n$ . Итак, доказано, что  $M \subset M_n \subset Z^* \cup P_{n+1} \subset \cup \mathfrak{A}_n$  для любого  $n \in \omega$ . С учётом свойств 4 и 5 делаем вывод о том, что для любого  $n \in \omega$  семейство  $\{U \cap M: U \in \mathfrak{A}_n\}$  образует открытое в  $M$  дискретное покрытие множества  $M$  мелкости  $\leq 2^{-n}$ . Тогда по теореме 7.3.1 [3] получаем, что  $\dim M = 0$ .

В целом, мы доказали, что  $M$  – нульмерное однородное по весу полное метрическое пространство веса  $k$ , причём в нашем случае  $k > \omega$ , следовательно, по теореме Стоуна [5]  $M$  гомеоморфно бэровскому пространству  $B(k)$ . Лемма В доказана.

Проверим, что  $M \setminus Z^* \subset Y$ . Возьмём точку  $y \in M \setminus Z^*$ , тогда  $y \in P_n$  для любого  $n \in \omega$ . Из условий 5 и 9 следует, что для любого  $n \in \omega$  существуют и единственные такие кортежи  $s(y, n) \in \omega^n$ ,  $\alpha(y, n) \in k^n$ , что  $y \in \overline{\varphi(T(s; \alpha))}$ . С учётом свойства вложенности 7 построим единственные последовательности  $\lambda \in \omega^\omega$  и  $\delta \in k^\omega$  так, что  $\lambda Y_n = s(y, n)$  и  $\delta Y_n = \alpha(y, n)$  для любого  $n \in \omega$ . По теореме о вложенных шарах 4.3.8 [Eng] в полном метрическом пространстве  $T$  пересечение  $\cap \{\varphi(T(\lambda Y_n; \delta Y_n)): n \in \omega\}$  не пусто и состоит из одной точки  $x$ . Тогда  $\varphi(x) = y \in Y$ .

Итак, множество  $Z^* = M \cap Z \approx Q(k)$ . Множество  $Z^*$  имеет тип  $F_\sigma$  в полном метрическом пространстве  $M$  и всюду плотно в нём, тогда множество  $M \cap Y = M \setminus Z^*$  по следствию 2.4 [5] гомеоморфно пространству  $B(k)$ . Теорема доказана полностью для случая  $\text{cf}(k) > \omega$ .

Укажем изменения в доказательстве для случая  $k > \omega$ ,  $\text{cf}(k) = \omega$ . Пусть  $k = \sup\{k_n: n \in \omega\}$ , где  $\text{cf}(k_n) > \omega$  и  $k_n < k_{n+1}$  для любого  $n \in \omega$ . При построении точек  $z(s; \alpha)$  и множеств  $U(s^{\wedge} i; \alpha)$ ,  $V(s; \alpha)$  и  $T(s; \alpha)$  кортежи  $\alpha$  длины  $n$  мы будем брать из индексного множества  $k_0 \times k_1 \times \dots \times k_{n-1}$ , а не из множества  $k^n$ , как было выше. Доказательства всех свойств множества  $M$  изменяются незначительно; например, множество  $M \cap Y$  будет гомеоморфно счётному произведению  $k_0 \times \dots \times k_n \times \dots$  в тихоновской топологии, которое по теореме Стоуна [5] гомеоморфно пространству  $B(k)$ .

Для  $k = \omega$  доказательство упрощается; укажем на основные изменения. Вместо точек  $z(s; \alpha)$  и множеств  $U(s^{\wedge} i; \alpha)$ ,  $V(s; \alpha)$  и  $T(s; \alpha)$  строим точки  $z(s)$  и множества  $U(s^{\wedge} i)$ ,  $V(s)$  и  $T(s)$ , удовлетворяющие условиям 1-9, если везде пропустить второй индекс  $\alpha$ . Для любого  $s \in \omega^n$  последовательность  $\{z(s^{\wedge} i): i \in \omega\}$  сходится к точке  $z(s)$ , поэтому  $Z^*$  – счётное множество без изолированных точек и по теореме Серпинского  $Z^*$  гомеоморфно пространству рациональных чисел  $Q$ . Для любого  $\varepsilon > 0$  найдём такое  $n$ , что  $2^{-n} < \varepsilon$ . Множество  $S_n = \{s \in \omega^{< \omega}: |s| + |\text{lhs}| = n+1\}$  конечно, поэтому семейство  $\mathfrak{A}_n = \{U(s^{\wedge} i): i \in \omega, s^{\wedge} i \in S_n\}$  является конечным покрытием множества  $M$  мелкости  $< \varepsilon$ . Тогда  $M$  – вполне ограниченное замкнутое множество в полном метрическом пространстве  $X$ , следовательно,  $M$  – компакт. Так как  $\dim M = 0$  и  $Z^*$  всюду плотно в  $M$ , то по теореме Брауэра  $M \approx C$ . По теореме Мазуркевича множество  $M \cap Y$  гомеоморфно пространству иррациональных чисел. Доказательство теоремы 2 окончено.

**Следствие.** Пусть дано  $A$ -множество  $Y$  в полном метрическом пространстве  $X$  и  $Z = X \setminus Y$ . Тогда следующие условия эквивалентны: 1) множество  $Y$  не является множеством типа  $F_\sigma$  в пространстве  $X$ ; 2) множество  $Z$  не является множеством типа  $G_\delta$  в пространстве  $X$ ; 3) существует такое замкнутое множество  $M \subset X$ , что  $M$  гомеоморфно канторову множеству  $C$ ,  $M \cap Y$  гомеоморфно пространству иррациональных чисел, а  $M \cap Z$  гомеоморфно пространству рациональных чисел  $Q$ .

### Литература

1. Медведев, С.В. Топологические характеристики пространств  $Q(k)$  и  $Q \times B(k)$  / С.В. Медведев // Вестн. Моск. ун-та. – Сер. 1. Математика. Механика. – 1986. – № 1. – С. 47–49.

2. Медведев, С.В. Нульмерные однородные борелевские множества / С.В. Медведев. – ДАН СССР. – 1985. – Т. 283, № 3. – С. 542–545.
3. Энгелькинг, Р. Общая топология / Р. Энгелькинг; пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 752 с.
4. Hansell, R.W. On characterizing non-separable analytic and extended Borel sets as types of continuous images / R.W. Hansell. – Proc. London Math. Soc.(3). – 1974. – V. 28. – P. 683–699.
5. Stone, A.H. Non-separable Borel sets / A.H. Stone. – Rozpr. Mat. – 1962. – V. 28. – P. 1–40.
6. Stone, A.H. Non-separable Borel sets, II / A.H. Stone. – Gen. top. and appl. – 1972. – V. 2. – P. 249–270.

*Поступила в редакцию 15 июля 2008 г.*

### PLACEMENT OF BAIRE'S SPACE $B(k)$ INTO ABSOLUTE A-SETS

In the article the proof of the theorem of placement of Baire's space into absolute A-sets as closed subset is given.

*Keywords: absolute A-sets, Baire's space.*

**Medvedev Sergey Vasiliyevich** – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Mathematical Analysis Department, South Ural State University.

**Медведев Сергей Васильевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра математического анализа, Южно-Уральский государственный университет.

## БЕЗОШИБОЧНОЕ РЕШЕНИЕ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

*А.В. Панюков, М.И. Германенко*

В статье приведены теоретические и экспериментальные результаты по применению безошибочных вычислений для решения систем линейных алгебраических уравнений. В частности показано, что вычислительная битовая сложность решения систем линейных алгебраических уравнений с невырожденной матрицей не превышает  $O(l^{7/2})$ , а вычислительная сложность нахождения нормального псевдорешения системы линейных алгебраических уравнений не превышает  $O(l^5 \log_2 l)$ , где  $l$  – число бит требуемых для представления исходных данных. Для уменьшения времени, требуемого для решения данной задачи целесообразно использовать параллельные вычисления. Показано, что при этом осуществляется ускорение в  $N$  раз, где  $N$  – число компьютеров, на которых решается задача.

*Ключевые слова:* безошибочные дробно-рациональные вычисления, система линейных алгебраических уравнений, псевдообращение матриц, параллельные вычисления, вычислительная сложность.

### Введение

Решение систем линейных алгебраических уравнений является одной из фундаментальных задач математики. В частности, она возникает при решении краевых задач для дифференциальных и интегральных уравнений, к которым сводятся реальные проблемы техники, физики, экономики, математики [1] и др.

Некоторые методы решения данной задачи, такие как метод Гаусса, метод Жордана-Гаусса, метод прогонки, прямое использование формул Крамера и др., определены в терминах точных вычислений. Но использование стандартных типов данных известных языков программирования, существенно сужает множество рациональных чисел, представимых без погрешности. Таким образом, арифметические операции приходится выполнять приближенно, что часто дает неудовлетворительные результаты решения задач.

Интересно заметить, что в последнее время теория и практика решения плохо обусловленных линейных систем развивается в направлении разработки алгоритмов, устойчивых к погрешностям округления промежуточных результатов [2]. Примерами таких методов являются: метод вращений, метод отражений и др. Они содержат операции извлечения квадратного корня, вычисление синуса, косинуса и прочих иррациональных функций, т.е. ориентированы на вычисления с приближенными числами. Методы, не ориентированные на безошибочные вычисления, как правило, не распознают случаи, когда система имеет бесконечное множество решений или не имеет их вообще, выдавая ошибочные ответы. При вычислениях с округлениями, возможно, что 1) не будет найдено ни одного подходящего решения, даже если оно имеется; 2) найдены корни при их отсутствии; 3) найдено только одно решение, при их бесконечном множестве. При безошибочных вычислениях все три случая легко идентифицировать.

Общеизвестные алгоритмы решения систем линейных алгебраических уравнений: метод Гаусса, метод Жордана-Гаусса, метод прогонки, – для преобразования данных используют только основные арифметические операции. Но на сегодняшний день нам не известно языков программирования, представляющих программисту целочисленные типы данных с более чем 64 двоичными разрядами. Однако, при использовании в указанных алгоритмах безошибочных вычислений будут исключены все возможные методические погрешности решения (так как все промежуточные операции будут выполняться точно, без округлений), останутся только погрешности, обусловленные неточностью исходных данных.

Использование популярных программ, таких как MS Excel и MathCAD, не ориентированных на безошибочные и символьные вычисления соответственно, приводит к получению неверного результата даже при решении систем линейных уравнений порядка 15. Например, при решении системы  $Hx = He$ , где

$$H = \left\{ \frac{1}{i+j-1} \right\}_{i,j=1,\dots,n}, \quad e = \{1\}_{i=1,\dots,n}$$

очевидно, что  $x$  должен быть единичным вектором. Результаты, полученные при  $n=15$ , с использованием программ MS Excel и MathCAD, приведены на рис. 1. Следует отметить, что данные программы даже не выдают сообщения, что полученный результат может быть неверным [3,4].

Используя символьное программирование, японские программисты К.Ш. Тан, В.-Х. Стиб, Й. Харди [5] разработали класс, позволяющий выполнять операции со сверхдлинными числами.

Возможность обеспечения безошибочных вычислений в программах пользователя дает библиотека GMP [6]. Она разработана под операционные системы Unix, Linux и подобные малопопулярные системы в нашей стране, ее использование требует компиляции и дополнительных знаний, что затрудняет использование данной библиотеки для рядового программиста. Стоит также отметить, что для объектов GMP не предоставляется возможность их использования в параллельных вычислениях.

MS Excel ( $n = 15$ )    MathCAD ( $n = 15$ )

$x =$	1,95	0,99
	72,01	1,038
	-747,44	0,962
	2648,23	0,585
	-4625,26	1,471
	4207,05	4,284
	-1710,44	-3,741
	524,03	-14,851
	-996,25	56,987
	974,50	-78,423
	-439,50	69,179
	106,75	-40,537
	-12,63	20,193
	0,84	-5,052
	1,16	1,913

Рис. 1. Результаты эксперимента, при использовании программ MS Excel и MathCAD

### 1. Программное обеспечение выполнения безошибочных дробно-рациональных операций

Для обеспечения безошибочных дробно-рациональных вычислений были разработаны классы *overlong* [7] и *rational* [8]. Класс *overlong*, который существенно расширяет логические возможности целочисленных вычислений: диапазон представимых чисел расширяется до  $(-2^{16})^{65536}$ ,  $(2^{16})^{65536}$ . Таким образом, имеется возможность представлять целые числа, имеющие более 600 000 десятичных разрядов.

Ранее доказано [9], что битовая пространственная сложность результата арифметической операции  $\circ \in \{+, -, /, \times\}$  над рациональными числами  $p, q$  не превосходит величины  $L(p \circ q) \leq L(p) + L(q)$ . Проведенный анализ битовой вычислительной сложности, при выполнении алгоритма столбиком, показал что имеет место следующее неравенство  $C(p \circ q) \leq L(p) \cdot L(q)$ . При использовании быстрого алгоритма умножения [10] вычислительная сложность операций с дробно-рациональными числами не будет превосходить значения

$$O((L(p) + L(q)) \cdot \log_2(L(p) + L(q))).$$

Класс *rational*, который дает потенциальную возможность использовать в программах пользователя безошибочное выполнение основных арифметических операций над полем рациональных чисел. По определению, тип данных *rational* представляет собой пару  $\langle nmr, dmr \rangle$ . Здесь *nmr* – целочисленная переменная типа *overlong*, обозначающая числитель, а *dmr* – целочисленная переменная типа *overlong*, обозначающая знаменатель. Минимальный шаг дискретизации представляемых чисел существенно лучше, чем у стандартных типов данных и равен  $2^{-1048575}$ . Проведенное практическое исследование, показало, что наиболее оптимальный метод сокращения – попарно сократить операнды до выполнения операции.

Пусть  $A$  –  $(n \times m)$ -матрица, максимальную длину элемента матрицы  $A$  обозначим чрез  $M_A$ , тогда число цифр, в используемой системе счисления, достаточное для представления матрицы  $A$  равно

$$L(A) = \sum_{i=1..n, j=1..m} M_A = n \cdot m \cdot M_A.$$

Если  $A, B$  –  $(n \times m)$ -матрицы, тогда очевидно, что

$$L(A+B) \leq L(A) + L(B), \quad C(A+B) \leq n \cdot m \cdot (M_A + M_B) \cdot \log_2(M_A + M_B), \quad M_{A+B} \leq (M_A + M_B).$$

Если  $A - (n \times m)$ -матрица,  $B - (m \times l)$ -матрица, тогда

$$L(A \cdot B) \leq nml(M_A + M_B),$$

$$C(A \cdot B) \leq O\left(nm^2l(M_A + M_B)^2 \log_2(M_A + M_B)\right), \quad M_{A \cdot B} \leq m \cdot (M_A + M_B).$$

Разработан класс *matrix* [4], который предназначен для облегчения программирования и улучшения визуального восприятия программ, использующих матричные вычисления. В данный класс встроены методы решения систем линейных уравнений с заданной матрицей, нахождения обратной матрицы и нахождения обобщенной обратной матрицы. Добавлена возможность использования параллельных вычислений.

## 2. Применение безошибочных вычислений для решения невырожденных линейных систем

Для безошибочного вычисления, как обратной матрицы  $A^{-1}$ , так и решения  $x$  системы уравнений можно использовать метод *Жордана–Гаусса*. Фрагменты листинга его программной реализации приведены на рис. 2. Система хранится в матрице  $m$ , включая столбец свободных членов.

```
#define N 500
#include <stdio.h>
#include <iostream>
#include "rational.h"
using namespace std;
rational m[N][N+1];
int rowN[N];
void SubLine(int i, int j) {
    rational R, z;
    R=m[rowN[i]][j];
    for(int k=j; k < N+1; k++) {
        z=R*m[rowN[j]][k];
        m[rowN[i]][k]-=z;
    }
}
void DivLine(int i) {
    rational R;
    R=m[rowN[i]][i];
    for(int l=i ;l<N+1; l++)
        m[rowN[i]][l]/=R;
}
void Swap(int i, int j){
    k=rowN[i]; rowN[i]= rowN[j];
    rowN[j]=k;
}
int Solve() {
    rational zero;
    int i, j, k;
    // Инициализация rowN
    for (i=0; i<N; i++) rowN[i]=i;
    for (i=0; i<N; i++){
        j=i;
        // Поиск ведущей строки
        while((m[rowN[j]][i] ==zero)
            &&(j<N)) j++;
        if (j==N) break; //Определитель 0
        if (i!=j) Swap(i, j);
        //Нормализация ведущей строки
        DivLine(i);
        // Ведущее преобразование
        for (k=0;k<i;k++)SubLine(k, i);
        for(k=i+1;k<N;k++)SubLine(k, i);
    }
    return (j!=N);
}
int main(){ ReadFile();
    if (Solve()) WriteResult();
    else cout << "Det=0\n";
    return 0;
}
```

Рис. 2. Алгоритм решения систем уравнений методом Жордана–Гаусса

Для строк матрицы вводятся состояния: *открытая*, *закрытая* и *ведущая*. Открытыми строками будем называть строки с номером  $j$ , у которых на  $i$ -м шаге выполнения алгоритма модифицированный номер  $rowM[j] \geq i$ . Первый цикл в теле функции *Solve()* выполняет присваивания  $rowM[j] = j$ , что соответствует присваиванию всем строкам статуса *открытая*. Число выполнений тела второго цикла равно числу переменных. При  $i$ -м выполнении тела цикла из открытых строк выбирается строка  $j$ , имеющая ненулевой элемент в столбце  $i$ . Найденной строке присваивается статус *ведущая*, при необходимости производится модификация значений  $rowM[j]$  и  $rowM[i]$ . Далее с помощью процедуры *DivLine()* производится нормировка ведущей строки, а с помощью процедуры *SubLine()* осуществляется ведущее преобразование других строк матрицы, состоящее в обнулении элементов  $i$ -го столбца, не принадлежащих ведущей строке. После этого ведущая строка переводится в состояние *закрытой*.

При использовании класса *rational* возможно исключить все методические погрешности. Известно, что алгоритм *Жордана–Гаусса* имеет алгебраическую пространственную сложность  $O(n^2)$  и алгебраическую вычислительную сложность  $O(n^3)$ . Данные оценки позволяют определить количество переменных, требуемых для решения задачи и количество арифметических операций с этими переменными. При использовании безошибочных вычислений длина переменной зависит от представляемого ей значения, следовательно, количество переменных не позволяет оценить

ресурсы, необходимые для нахождения результата. Для практического использования алгоритма требуется определить количество бит, требуемых для нахождения результата, а также количество операций с битами. Ответ на данный вопрос дают теоремы изложенные ниже.

**Теорема 1 [9].** Пусть  $Ax = b$  – система линейных алгебраических уравнений,  $A$  – невырожденная матрица  $n \times n$  с рациональными элементами,  $b$  –  $n$ -мерный вектор с рациональными элементами,

$$m = \max \left\{ \max_{i,j=1,2,\dots,n} L(a_{ij}), \max_{i=1,2,\dots,n} L(b_i) \right\},$$

тогда

$$L(x) = \sum_{i=1}^n L(x_i) \leq 2n^2 (\log_2 n + (2n + 1)m).$$

**Теорема 2 [9].** Пусть даны невырожденная  $n \times n$  система уравнений  $Ax = b$  с рациональными коэффициентами, являющаяся приближением некоторой  $n \times n$  системы уравнений  $\tilde{A}\tilde{x} = \tilde{b}$ ; матрицы абсолютных погрешностей:

$$\Delta_A = (\delta_{ij}) : (\forall i, j = 1, 2, \dots, n) \delta_{ij} \leq |a_{ij} - \tilde{a}_{ij}|, \quad \Delta_b = (\delta_j) : (\forall j = 1, 2, \dots, n) \delta_j \leq |b_j - \tilde{b}_j|;$$

а также верхняя оценка числа бит, требуемых для одного элемента исходных данных

$$m = \max \left\{ \max_{i,j=1,2,\dots,n} \{L(a_{ij}), L(\delta_{ij})\}, \max_{i=1,2,\dots,n} \{L(b_i), L(\delta_i)\} \right\}.$$

Тогда, для нахождения как решения  $x$ , так и гарантированной нормы погрешности  $\|\Delta_x\| = \|x - \tilde{x}\|$  потребуется не более  $O(n^4 m)$  бит памяти и не более  $O(n^7 m^2)$  битовых операций.

Пусть  $l$  – число бит, требуемых для представления исходных данных. При ограниченном  $m$  будем иметь  $l = \Theta(n^2 m)$ . Из теоремы 2 следует, что в этом случае зависимость битовой пространственной сложности от величины  $l$  не превосходит величины  $O(l^2)$ , а зависимость битовой вычислительной сложности (при использовании быстрых алгоритмов умножения) от величины  $l$  не превосходит  $O(l^{7/2})$ .

Если  $A$  –  $(n \times n)$ -матрица, то найти обратную матрицу или доказать ее отсутствие можно посредством редукции матрицы  $(A|E)$ , где  $E$  – единичная матрица, к форме  $(E|B)$  с помощью метода Жордана–Гаусса. В редуцированной матрице  $B=A^{-1}$ . Пространственная и вычислительная сложность такой редукции [9] не превосходит  $O(l^2)$  и  $O(l^{7/2})$  соответственно.

### 3. Применение безошибочных вычислений для вычисления нормального псевдорешения линейных систем

При решении практических задач система уравнений может быть недоопределенной, переопределенной и несовместной. В этом случае за решение системы принимается ее нормальное псевдорешение

$$x^* = \arg \min \left\{ \|\bar{x}\| \mid \bar{x} \in \underset{x \in \mathbb{R}}{\text{Arg min}} \|Ax - b\| \right\}.$$

Для его нахождения можно использовать обобщенную обратную матрицу  $A^+$ , называемую также матрицей Мура–Пенроуза. В этом случае  $x^* = A^+ b$ .

Известно множество методов нахождения матрицы Мура–Пенроуза. Теоретический расчет битовой сложности алгоритмов и практические эксперименты [4] показали, что наиболее оптимальным методом для вычисления обобщенной обратной матрицы является метод Эрмита [12].

#### Алгоритм Эрмита

**Вход:**  $A$  – исходная  $(n \times m)$ -матрица системы;

**Выход:**  $A^+$  – матрица псевдообратная к  $A$ ;

**Шаг 1.** Положить  $C = A \cdot A^T$ ,  $B = C \cdot C$ .

**Шаг 2.** Методом Жордана–Гаусса провести редукцию матрицы  $(B | E)$ , где  $E$  – единичная матрица, к форме

$$\left( \begin{array}{cc|c} E_r & R & P \\ 0 & 0 & \end{array} \right),$$



где  $E_r$  – единичная матрица ранга  $r$ .

**Шаг 3.** Методом Жордана–Гаусса провести редукцию матрицы

$$\left( \begin{array}{cc|c} E_r & 0 & E \\ R^T & 0 & \end{array} \right),$$

где  $E$  – единичная матрица, к форме

$$\left( \begin{array}{cc|c} E_r & 0 & Q \\ 0 & 0 & \end{array} \right).$$

**Шаг 4.** Вычислить матрицу

$$A^+ = A^T \cdot P \cdot Q \cdot C.$$

**Шаг 5.** Вернуть  $A^+$ .

**Конец алгоритма.**

**Теорема 3** [4]. Пусть  $l$  – число бит, требуемых для кодирования всех элементов исходной матрицы  $A$ . Тогда, для нахождения обобщенной обратной матрицы Мура–Пенроуза алгоритмом Эрмита потребуется не более  $O(l^4)$  бит памяти и не более  $O(l^5 \log_2 l)$  операций с ними.

Многие реальные задачи имеют большую размерность  $n$ , следовательно, вычислительная и пространственная сложность этих задач будет достаточно большой, поэтому и время, требуемое для решения, будет большим. Увеличить скорость решения во многих случаях позволяет использование параллельных вычислений на нескольких компьютерах одновременно, при этом сократятся как количество операций, выполняемых на одном компьютере, так и память, требуемая для хранения промежуточных результатов.

#### 4. Параллельные вычисления при решении линейных систем

Для увеличения скорости решения реальных задач было принято решение адаптировать разработанные классы *overlong*, *rational* и *matrix* к параллельным вычислениям. При организации параллельных вычислений было принято использовать MPICH, которая поддерживает стандарт MPI и имеет GNU лицензию [15].

Передача класса *rational* между узлами внутренними средствами MPI невозможна, так как данный класс содержит два объекта класса *overlong*, которые в свою очередь содержат длину массива и указатель на массив содержащий число. Поэтому объявить структуру *rational* по стандарту MPI не возможно по двум причинам:

- необходимо хранить указатель;
- каждый объект *rational* может иметь произвольную длину, которая может измениться при следующей математической операции – невозможно создать универсальную структуру.

Очевидными решениями будет упаковка *rational* в буфер с целью дальнейшей передачи. Данный вариант позволяет обойтись одной транзакцией, и поэтому взят за основу модификации. Для передачи типов *overlong*, *rational* были переопределены стандартные методы передачи данных в среде MPI [3].

Из описания последовательного алгоритма (рис. 2) следует, что следует распараллелить процесс инициализации, поиск ведущей строки и ведущее преобразование. Из этого следует, что наиболее предпочтительной является декомпозиция исходных данных по строкам, т.е. разрезание матрицы системы на горизонтальные полосы, содержащие примерно равное число строк (рис. 3). При этом, каждая полоса загружается в соответствующий компьютер: нулевая полоса – в нулевой компьютер, первая полоса – в первый компьютер, и т. д., последняя полоса - в последний компьютер.

В начале параллельной реализации производим инициализацию переменных и выделение памяти под обрабатываемый локальным процессом фрагмент матрицы системы, ведущую строку, массив модифицированных номеров, массив флагов открытых строк и буфер передачи данных. Внешний цикл функции *Solve()* выполняется для каждой переменной системы уравнений. При  $i$ -м выполнении тела цикла в каждом процессе из открытых строк выбирается строка  $j$ , имеющая максимальный по абсолютной величине элемент в столбце  $i$  локального фрагмента матрицы системы.

## Математика

Затем определяется ведущий процесс, в котором находится максимальный по модулю элемент столбца  $i$ . Если модуль максимального элемента равен 0, то выполнение программы прерывается с выводом сообщения « $Det = 0$ ». В противном случае строке  $j$  ведущего процесса присваивается статус «*ведущая*» и устанавливается модифицированное значение  $rowN[j] = i$ .

Процесс 1	$a_{11}$	$a_{12}$	$\dots$	$a_{1N}$	$b_1$
	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$	$\vdots$
	$a_{\binom{N}{n}1}$	$a_{\binom{N}{n}2}$	$\dots$	$a_{\binom{N}{n}N}$	$b_{\binom{N}{n}}$
Процесс 2	$a_{\binom{N}{n+1}1}$	$a_{\binom{N}{n+1}2}$	$\dots$	$a_{\binom{N}{n+1}N}$	$b_{\binom{N}{n+1}}$
	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$	$\vdots$
	$a_{\binom{2N}{n}1}$	$a_{\binom{2N}{n}2}$	$\dots$	$a_{\binom{2N}{n}N}$	$b_{\binom{2N}{n}}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$	$\vdots$
Процесс n	$a_{\binom{(n-1)N+n}{n}1}$	$a_{\binom{(n-1)N+n}{n}2}$	$\dots$	$a_{\binom{(n-1)N+n}{n}N}$	$b_{\binom{(n-1)N+n}{n}}$
	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$	$\vdots$
	$a_{N1}$	$a_{N2}$	$\dots$	$a_{NN}$	$b_N$

Рис. 3. Декомпозиция данных

Далее в ведущем процессе производится нормировка ведущей строки и ее рассылка остальным процессам. Функция *SubLine()* осуществляет ведущее преобразование строк матрицы, состоящее в обнулении элементов  $i$ -го столбца, не принадлежащих ведущей строке. После этого ведущая строка переводится в состояние *закрытой*.

Если исходными данными является  $n \times n$  матрица,  $m$  – количество бит, требуемых для представления одного элемента исходной матрицы, и задача решается на  $N$  компьютерах, тогда ускорение параллельной реализации алгоритма *Жордана–Гаусса* при использовании параллельных вычислений составит [3]:

$$1 + \frac{CN}{m^2 n^2} \left( \frac{v_{\text{процессора}}}{v_{\text{передачи}}} \right)^N$$

Если исходными данными является  $n_1 \times n_2$  матрица,  $m$  – количество бит, требуемых для представления одного элемента исходной матрицы, тогда коэффициент ускорения параллельной реализации метода Эрмита, выполняемого на  $N$  компьютерах не будет превышать ускорения на участке с наибольшей вычислительной сложностью [4]:

$$1 + \frac{CN}{n_2^5 m} \left( \frac{v_{\text{процессора}}}{v_{\text{передачи}}} \right)^N$$

### 5. Вычислительный эксперимент

Вычислительный эксперимент проводился на кластере кафедры ЭММиС ЮУрГУ. Данный кластер состоит из основного и восьми вспомогательных узлов, объединенных в локальную сеть посредством коммутатора Allied Telesyn AT-FS716E 100Base-TX. Параметры узлов сети представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Конфигурация вспомогательного узла	
Процессор	P4 Intel® Celeron® 2,40 ГГц, 256 kb cache (FSB533МГц)
ОЗУ	PC3200 DDR 512Mb
Жесткий диск	Seagate IDE 80Gb (7200 rpm)
Сетевая карта	RealTek RTL8139 100 М

Таблица 2

Конфигурация основного узла	
Процессор	P4 Intel® Pentium® Core 2 Duo 2,80 ГГц, cache 1 Mb
ОЗУ	PC3200 DDR 512Mb
Жесткий диск	Seagate SATA-150 160Gb (7200 rpm)
Сетевая карта	Intel(R) PRO/1000

Примерная расчетная пиковая производительность кластера в соответствии с данными, взятыми с сайта производителя, составляет величину ПРППК =  $8 \cdot 2,4 \cdot 2 + 2 \cdot 2,8 \cdot 2 = 49,6$  Gflops. На узлах кластера присутствуют только средства необходимые для функционирования среды *MPI*. На основном узле установлены оконные менеджеры *XFCE4* и *GNOME*, а также другие пакеты необходимые для написания, отладки и запуска программ.

Для апробации разработанного программного обеспечения и анализа практической достижимости полученных оценок вычислительной сложности был проведен вычислительный эксперимент. Эксперимент состоял в решении систем линейных алгебраических уравнений  $Ax = b$ , где  $A = [1/(i + j + 1)]_{i,j=0}^n$  – матрица Гильберта,  $b = [1]_{i=0}^n$ .

Результаты вычислительного эксперимента приведены на рис. 4.

Проведенные вычислительные эксперименты подтвердил теоретически рассчитанные коэффициенты ускорения (при достаточно больших объемах исходных данных скорость вычисления увеличится в  $N$  раз, где  $N$  – количество компьютеров, на которых решается задача).

Результаты аналитического исследования и проведенного вычислительного эксперимента показывают, что использование параллельного программирования существенно уменьшает время, требуемое для безошибочного решения систем линейных уравнений.

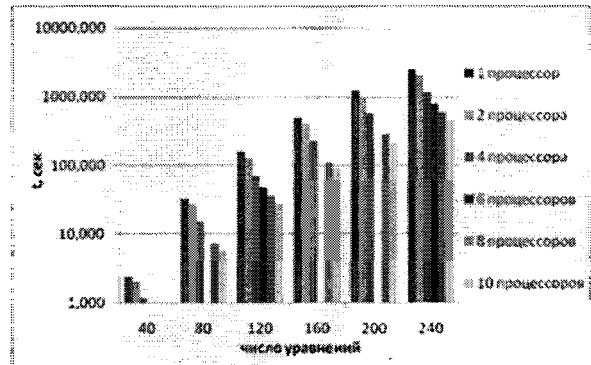


Рис. 4. Время решения систем уравнений на разных количествах процессоров

### Заключение

1. Разработанные классы *overlong*, *rational* и *matrix* позволяют решать плохо обусловленные невырожденные системы линейных алгебраических уравнений точно за время не более  $O(l^{1/2})$ . При решении систем с приближенными данными имеется возможность оценки погрешности полученного решения.
2. Применение вычислений без округления позволяют использовать алгоритм Эрмита для вычисления псевдообратной матрицы за время не более  $O(l^5 \log_2 l)$ . Это позволяет строить устойчивые алгоритмы решения линейных некорректно поставленных задач.
3. Проведенные теоретические исследования и практические эксперименты показывают возможность и необходимость безошибочного решения систем уравнений. Возможность значительного увеличения скорости при использовании безошибочных вычислений дает использование параллельных вычислительных технологий.

### Литература

1. Вержбицкий, В.М. Численные методы (линейная алгебра и нелинейные уравнения): учеб. пособие для вузов / В.М. Вержбицкий – М.: Высшая школа, 2000.
2. Воеводин, В.В. Ошибки округлений и устойчивость в прямых методах линейной алгебры / В. В. Воеводин – М.: Наука, 1969.

3. Панюков, А.В. Распараллеливание алгоритмов решения систем линейных алгебраических уравнений с применением вычислений без округлений / А.В. Панюков, М.И. Германенко, В.В. Горбик // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2007) / г. Челябинск, 29 января – 2 февраля 2007 г. – Т. 2. – С. 238–249.
4. Панюков, А.В. Параллельные алгоритмы безошибочного вычисления матрицы Мура-Пенроуза / А.В. Панюков, М.И. Германенко // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2008): Труды международной научной конференции (Санкт-Петербург, 28 января – 1 февраля 2008 г.). – С. 215–223.
5. Тан, К.Ш. Символьный C++: Введение в компьютерную алгебру с использованием объектно-ориентированного программирования / К.Ш. Тан, В.-Х. Стиб, Й. Харди. – М.: Мир, 2001. – 662 с.
6. Официальный сайт библиотеки GMP (<http://www.gmpilib.org>).
7. Свидетельство РосАПО № 990486 «Класс overlong» / А.В. Панюков, М.М. Силаев.
8. Свидетельство РосАПО № 990607 «Класс rational» / А.В. Панюков, М.М. Силаев, М.И. Германенко.
9. Панюков, А.В. Сложность нахождения гарантированной оценки решения приближенно заданной системы линейных алгебраических уравнений / А.В. Панюков, М.И. Германенко // Изв. Челябинского научного центра. – 2000 – № 4(9). – С. 13–17. – [http://www.sci.urg.ac.ru/news/2000\\_3](http://www.sci.urg.ac.ru/news/2000_3)
10. Кнут, Д. Искусство программирования для ЭВМ. Т. 2: Получисленные алгоритмы / Д. Кнут; пер. с англ. – М.: Мир, 1977.
11. Максимов, В.П. Арифметика рациональных чисел и компьютерное исследование интегральных уравнений / В.П. Максимов – Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 3.
12. Люстерник, Л.А. Элементы функционального анализа / Л.А. Люстерник, В.И. Соболев. – М.: Наука. – 1965.
13. Шпаковский, Г.И. Программирование для многопроцессорных систем в стандарте MPI / Г.И. Шпаковский, Н.В. Серикова. – Минск: БГУ, 2002.

*Поступила в редакцию 7 июля 2008 г.*

### EXACT SOLVING OF A LINEAR EQUATIONS SET

Theoretical and experimental results of application of exact computation for solving of linear algebraic equations are presented in the paper. In particular it is demonstrated that computational bit complexity of solving of a linear algebraic equations set with non-degenerate matrix are not exceeding  $O(l^{7/2})$ , and computational bit complexity of computing of normal pseudo solution are not exceeding  $O(l^5 \log_2 l)$ , where  $l$  is bit volume of input data. For computational speedup it is reasonably to use multiprocessing. It is illustrated that computational speedup for considered problems under of exact computation equal to number of processors.

*Keywords: exact rational computation, linear algebraic equations set, pseudoinversion of matrix; parallel computation, computational complexity.*

**Panyukov Anatoly Vasilyevich** – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department «Economic-mathematical methods and statistics», South Ural State University.

**Панюков Анатолий Васильевич** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Экономико-математические методы и статистика», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: [pav@susu.ac.ru](mailto:pav@susu.ac.ru)

**Germanenko Maxim Igorevich** – Post-Graduate Student, Economic-Mathematical Methods and Statistics Department, South Ural State University.

**Германенко Максим Игоревич** – аспирант кафедры «Экономико-математические методы и статистика», Южно-Уральский государственный университет.

## ПРИМЕНЕНИЕ ДВАЖДЫ НЕПРЕРЫВНО ДИФФЕРЕНЦИРУЕМОГО S-СПЛАЙНА

Д.А. Силаев, Д.О. Коротаев, С.В. Капустин

Данная работа посвящена использованию сглаживающих S-сплайнов 5-й степени. Такие сплайны являются кусочно-полиномиальной функцией, причем первые три коэффициента каждого полинома, определяются условиями гладкой склейки до второй производной включительно, а остальные три – методом наименьших квадратов. С помощью таких сплайнов строятся квадратурные формулы 6-го порядка для вычисления одно- и двумерных интегралов, а также решается задача Дирихле для уравнения Пуассона в односвязной области. Получены соответствующие оценки сходимости.

*Ключевые слова:* аппроксимация, сплайн, численные методы, квадратуры, математическая физика, метод конечных элементов

### 1. Дважды непрерывно дифференцируемый S-сплайн

Рассмотрим на отрезке  $[a, b]$  равномерную сетку  $x_k = a + kh$ ,  $k = 0, \dots, K$ ,  $h = (b - a) / K$  – шаг сетки. Разобьем отрезок  $[a, b]$  на группы, для этого введем ещё одну равномерную сетку  $\xi_l = a + lH$ ,  $H = mh$ ,  $m \in \mathbb{Z}$ . Таким образом, переходя из одной группы в другую, мы осуществляем сдвиг системы координат и рассматриваем каждый  $l$ -й полином на отрезке  $[0, H]$ . Пусть значения приближаемой функции на этой сетке  $y = (y_0, y_1, \dots, y_K) \in \mathbb{R}^{K+1}$ . Обозначим:

$$P_S^n \left\{ u : u(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \sum_{i=3}^n a_i x^i \right\}$$

множество полиномов степени  $n$  с фиксированными коэффициентами  $a_0, a_1, a_2$ . Рассмотрим функционал:

$$\Phi'(u) = \sum_{k=0}^M (u(\xi_l + kh) - y_{ml+k})^2.$$

В классе  $P_S^n$  ищется такой полином  $g_l$ , который минимизирует функционал

$$\Phi'(u) = \sum_{k=0}^M (u(\xi_l + kh) - y_{ml+k})^2 \rightarrow \min(a_3, a_4, \dots, a_n)$$

и удовлетворяет следующим условиям:

$$a'_0 = g_{l-1}(\xi_l - \xi_{l-1}) = g_{l-1}(H), \quad a'_1 = g'_{l-1}(H), \quad a'_2 = \frac{1}{2} g''_{l-1}(H), \quad \text{при } l = 0, \dots, L-1. \quad (1)$$

Здесь при  $l = 0$   $g_{l-1}(H) = g_{L-1}(H)$  есть условие периодичности S-сплайна. Так как  $a'_0 = g_l(0)$ ,  $a'_1 = g'_l(0)$ ,  $a'_2 = g''_l(0)/2$ , то условия (1) есть условия гладкой склейки двух последовательных полиномов. В непериодическом случае начальные коэффициенты  $a_0^0, a_1^0, a_2^0$  задаются начальными условиями  $y_0, y'_0, y''_0/2^1$ . Можно предполагать, что значения заданной функции  $y_k$  известны с некоторой точностью, например, они есть результаты каких-либо измерений. Будем предполагать тогда, что с уменьшением шага  $h$  будет увеличиваться точность измерения, а

<sup>1</sup> В случае если функция задана таблицей, то  $y'_0, y''_0$  можно вычислить с помощью формул численного дифференцирования высокого порядка аппроксимации, например,

$$y'_0 = -\frac{1}{60}(147y_0 - 360y_1 + 450y_2 - 400y_3 + 225y_4 - 72y_5 + 10y_6)/h + O(h^5),$$

$$y''_0 = \frac{1}{180}(812y_0 - 3132y_1 + 5265y_2 - 5080y_3 + 2970y_4 - 972y_5 + 137y_6)/h^2 + O(h^4)$$

именно, будем предполагать, что если периодическая функция  $f \in C^6[a, b]$  задана в узлах равномерной сетки  $x_k = a + kh$ ,  $k = 0, \dots, K$  своими значениями  $y_k$ , то  $|y_k - f(x_k)| \leq Ch^{6+\varepsilon}$ ,  $\varepsilon > 0$ . Здесь  $L$  – число групп, на которые разбита исходная таблица значений приближаемой функции  $C^6[a, b]$  или число полиномов, составляющих сплайн. Кроме того, здесь  $M+1$  – количество точек осреднения,  $m+1$  – количество точек, входящих в область определения  $l$ -го полинома  $g_l$ ,  $\xi_l$  – точка привязки полинома  $g_l$ ,  $M-m+1$  – число таких точек, значения которых участвуют при определении двух соседних полиномов, составляющих  $S$ -сплайн,  $M \geq m+1$ . В дальнейшем степень полинома  $n = 5$ .

**Определение.**  $S$ -сплайном назовем функцию  $S_{m,M}^n(x)$ , которая совпадает с полиномом  $g_l(x)$  на отрезке  $\xi_l \leq x < \xi_{l+1}$ .

### 2. Существование и единственность $S$ -сплайна

**Теорема 1.** Пусть числа  $m$  и  $M \geq 3$  таковы, что собственные числа матрицы  $U$  не равны корню степени  $L$  из единицы (здесь  $L$  – число полиномов, составляющих сплайн). Тогда для любой периодической функции  $f(x)$ , заданной на отрезке  $[a, b]$  своими значениями  $y_k$  в точках  $x_k = a + kh$ ,  $h = (b-a)/K$ , существует и единственен периодический сплайн  $S_{m,M}[y](x)$ .

Для непериодического случая условия на собственные числа матрицы  $U$  не требуется.

### 3. Сходимость $S$ -сплайна

**Теорема 2.** Пусть периодическая функция  $f(x) \in C^6[a, b]$  и пусть выполнены предположения

$$|f(x_k) - y_k| \leq Ch^{6+\varepsilon}, \quad \varepsilon > 0. \quad (2)$$

Пусть, кроме того, собственные числа матрицы  $U$  по модулю меньше единицы. Тогда периодический сплайн  $S_{m,M}^5(x)$  с узлами на равномерной сетке имеет дефект 3 (т.е.  $S_{m,M}^5(x) \in C^2[a, b]$ ) и для  $x \in [a, b]$  справедливы следующие оценки:

$$\left| f^{(p)}(x) - \frac{d^p}{dx^p} S_{m,M}^5(x) \right| \leq C_p h^{6-p},$$

$$p = 0, 1, 2, 3, 4, 5; \quad x \neq \xi_l \text{ при } p = 3, 4, 5.$$

Аналогичные оценки справедливы и для непериодического случая.

**Теорема 3.** Пусть  $\zeta = m/M < \zeta_*$ . Тогда при достаточно малых  $m$  и больших  $M$  собственные числа матрицы устойчивости по модулю меньше единицы.

Это условие устойчивости  $S$ -сплайнов аналогично условию устойчивости для кубического случая [1]. Для случая малых значений  $M$  (при  $3 \leq M \leq 20$ ) в результате расчета были получены значения собственных чисел матрицы  $U$ . Оказалось, что при  $m/M \leq \zeta^* < 1$  все собственные числа матрицы  $U$  меньше единицы. Некоторые наиболее интересные полученные значения  $m$  и  $M$ , при которых достигаются наименьшие значения  $\max |\lambda_i|$  и аппроксимация  $S$ -сплайнами устойчива, представлены в таблице.

### 4. Фундаментальный $S$ -сплайн

Фундаментальный  $S$ -сплайн  $B_j(x)$  – это периодический или непериодический  $S$ -сплайн, построенный по данным  $y = (y_0, y_1, \dots, y_K) \in \mathbb{R}^{K+1}$  и  $y'_0 \in \mathbb{R}$ ,  $y''_0 \in \mathbb{R}$  вида:  $\{y_i = \delta_{ij}; i, j = 0, \dots, K\}$ .

Легко видеть, что линейная комбинация  $\sum_{j=0}^K y_j B_j(x) = S(x)$  является  $S$ -сплайном, приближаю-

щим начальные данные  $\{y_i, i = 0, \dots, K\}$ . Заметим, что неперриодические фундаментальные сплайны дополняются сплайнами с начальными условиями  $y'_0, y''_0$ , принимающими значения 0 или 1.

Таблица

Собственные числа матрицы U

M	M	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\max  \lambda_i $	m/M
4	2	-0,008	-0,231-0,131i	-0,231+0,131i	0,265	0,25
5	3	-0,005	0,0549-0,201i	0,0549+0,201i	0,207	0,60
6	2	0,0266	-0,285-0,129i	-0,285+0,129i	0,312	0,33
6	3	-0,008	-0,263-0,0463i	-0,263+0,0463i	0,266	0,50
7	2	0,0732	-0,167-0,305i	-0,167+0,305i	0,347	0,285
7	4	-0,0069	-0,0737-0,214i	-0,0737+0,214i	0,226	0,571
7	6	0,00218	0,116-0,207i	0,116+0,207i	0,237	0,857
8	4	-0,0079	-0,265-0,031i	-0,265+0,031i	0,266	0,50
8	5	-0,00403	0,101-0,178i	0,101+0,178i	0,204	0,625
8	7	0,00180	-0,0466-0,229i	-0,0466+0,229i	0,233	0,875
9	5	-0,00734	-0,124-0,201i	-0,124+0,201i	0,235	0,555
9	8	0,00134	-0,205-0,118i	-0,205+0,118i	0,236	0,888
10	5	-0,0078	-0,263-0,0407i	-0,263+0,0407i	0,266	0,50
10	6	-0,0055	0,0182-0,213i	0,0182+0,213i	0,213	0,60
11	7	-0,00322	0,141-0,147i	0,141+0,147i	0,203	0,636

### 5. Одномерные квадратурные формулы 6-го порядка

Рассмотрим интеграл  $\int_A^B f(x)dx$ . Аппроксимируем подынтегральную функцию S-сплайном

$f(x) = \sum_{j=0}^K y_j B_j(x) + O(h^6)$ , где  $y_j = f(A + jh)$ . Подставим его выражение через фундаментальные

сплайны в интеграл:

$$\int_A^B S(x)dx = \int_A^B \sum_{k=0}^K y_k B_k(x)dx = \sum_{k=0}^K y_k \int_A^B B_k(x)dx = \sum_{k=0}^K y_k c_k,$$

где  $c_k = \int_A^B B_k(x)dx = \sum_{n=0}^{L-1} \sum_{i=0}^5 \frac{a_i^{nk}}{i+1} H^{i+1}$  – искомые коэффициенты квадратуры. Здесь  $a_i^{nk}$  – i-й коэф-

фициент n-го полинома в k-м фундаментальном сплайне. Данные формулы имеют 6-й порядок аппроксимации.

### 6. Двумерные квадратурные формулы 6-го порядка для односвязных областей

На плоскости рассматривается область  $\Omega$  с границей  $\gamma$ , где  $\gamma$  задана параметрически. В области рассматривается гладкая функция  $f(r, \varphi)$ . Поместим область в круг радиуса R и введём полярную сетку. Рассмотрим интеграл:

$$\iint_{\Omega} f(r, \varphi) r dr d\varphi.$$

Представим подынтегральную функцию в виде разложения по фундаментальным S-сплайнам 5-й степени:

$$f(r, \varphi) = \sum_{i=0 \dots K_1-1} \sum_{j=0 \dots K_2} y_{ij} C_i(\varphi) D_j(r) + O(h^6) = S(r, \varphi) + O(h^6).$$

Подставив  $S(r, \varphi)$  в искомый интеграл, получим квадратурные формулы:

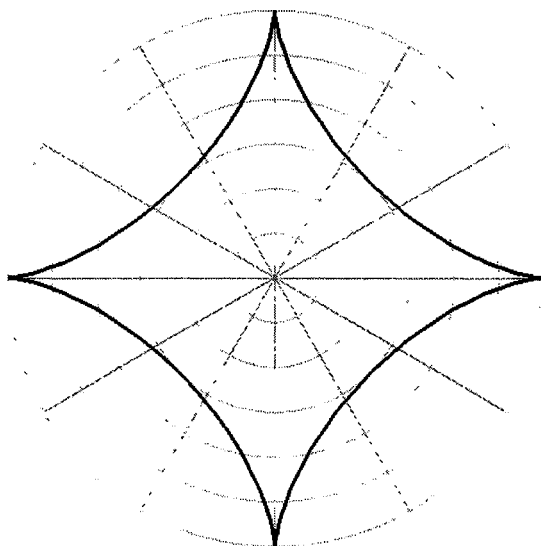
$$\iint_{\Omega} S(r, \varphi) r dr d\varphi = \sum_{i=0}^{K_1-1} \sum_{j=0}^{K_2} c^{ij} y_{ij}, \text{ где } c^{ij} = \iint_{\Omega} C_i(\varphi) D_j(r) r dr d\varphi. \quad (3)$$

Для вычисления коэффициентов  $c^{ij}$  воспользуемся формулой Грина в полярной системе координат:

$$\oint_{\gamma} P_r dr + rQ_{\varphi} d\varphi = \iint_{\Omega} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rQ_{\varphi}) - \frac{1}{r} \frac{\partial P_r}{\partial \varphi} \right) r dr d\varphi.$$

Для нашего случая положим  $P_r(r, \varphi) \equiv 0$ ,  $Q_{\varphi}(r, \varphi) = \frac{1}{r} C_i(\varphi) \int_0^r t D_j(t) dt$ , тогда  $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rQ_{\varphi}) = C_i(\varphi) D_j(r)$  и для квадратурных коэффициентов мы получаем формулы:

$$c^{ij} = \oint_{\gamma} C_i(\varphi) \left( \int_0^r t D_j(t) dt \right) d\varphi. \tag{4}$$



Точность приближения квадратурных формул для круга

Кол-во полиномов	Точность полученной формулы	Кэфф-т улучшения
5	$6,47 \times 10^{-7}$	
10	$1,198 \times 10^{-8}$	54,3
20	$2,033 \times 10^{-10}$	59
40	$4,26 \times 10^{-12}$	48

Точность приближения квадратурных формул для астроида

Кол-во полиномов	Точность полученной формулы	Кэфф-т улучшения
5	$1,28 \times 10^{-2}$	
10	$2,69 \times 10^{-4}$	47,5
20	$4,77 \times 10^{-6}$	56,4
40	$1,03 \times 10^{-7}$	46,3

Рис. 1. Астроида

Пусть выполнены условия устойчивости матрицы  $U$ , т.е.  $m_1 < M_{15*}$ ,  $m_2 < M_{25*}$  и пусть  $f \in C^6(\Omega_{\delta})$ , где  $\Omega_{\delta} \supset \Omega$ , т.е. предполагается, что функция  $f$  непрерывна и шесть раз дифференцируема в несколько большей области. Пусть также  $h = \max(h_1, h_2)$ . Поместим область  $\Omega_{\delta}$  в круг  $K$  радиуса  $R$ . Введём полярную систему координат, взяв за начало координат центр круга  $K$ . Продолжим функцию  $f$  в  $K \setminus \Omega_{\delta}$  тождественным нулём. Обозначим  $S(\varphi, r)$  –  $\varphi$ - $r$  – сплайн, приближающий таким образом продолженную функцию  $f$  на круге  $K$ . Доказана следующая теорема.

**Теорема 4.** Пусть  $S(\varphi, r)$  –  $\varphi$ - $r$  – сплайн, приближающий функцию  $f$ , пусть  $(M - m)h \leq \rho(\gamma_{\delta}, \gamma)$ . Здесь  $\rho(\gamma_{\delta}, \gamma)$  – расстояние между границами областей  $\Omega_{\delta}$  и  $\Omega$  соответственно. Тогда справедлива оценка:



$$\left| \iint_{\Omega} f(\varphi, r) d\Omega - \sum_{i=0}^{K_1-1} \sum_{j=0}^{K_2-1} c^{ij} y_{ij} \right| \leq Ch^6.$$

Здесь  $y_{ij} = f(\varphi, r)$  – значения функции  $f$  в узлах сетки, весовые коэффициенты  $c^{ij}$  определены формулой (4), суммирование производится лишь по тем индексам, для которых  $(\varphi_i, r_j) \in \Omega_{\delta}$ .

### 7. Решение задачи Дирихле для уравнения Пуассона в односвязной области

Рассмотрим уравнение Пуассона в области  $D$ :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} = -p(r, \varphi), \quad (r, \varphi) \in D. \quad (5)$$

С граничными условиями:

$$u(r, \varphi)|_{\partial D} = f(r, \varphi), \quad (6)$$

где граница области  $D$  задана параметрически:

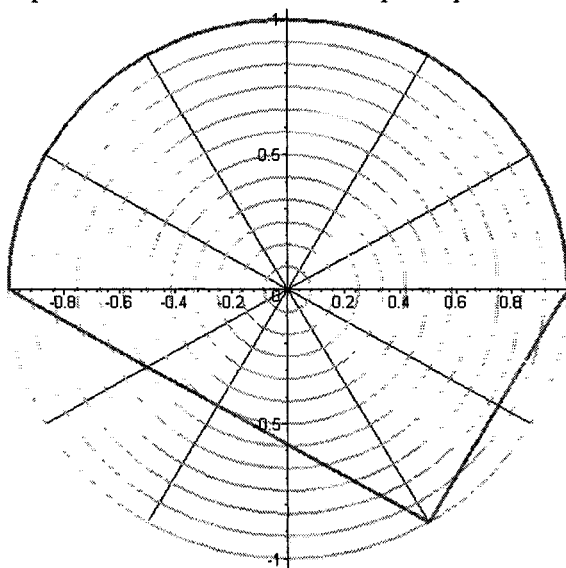


Рис. 2. Область  $D$ , погруженная в круг радиуса 1

$$r(\varphi) = \begin{cases} 1, & \varphi \in [0, \pi] \\ \frac{1}{\sqrt{3} \sin(\varphi) + \cos(\varphi)}, & \varphi \in [\pi, 5\pi/3] \\ \frac{\sqrt{3}}{\sin(\varphi) - \sqrt{3} \cos(\varphi)}, & \varphi \in [5\pi/3, 2\pi] \end{cases}$$

Поместим  $D$  в круг радиуса 1. Далее, будем рассматривать полярную систему координат с центром в центре круга. Построим полярную сетку по  $r$  и по  $\varphi$ .

Представим решение уравнения в виде:

$$u(r, \varphi) = \sum_{i=0}^{K_1-1} \sum_{j=1}^{K_2-1} u_{ij} C_i(\varphi) D_j(r), \quad (7)$$

где  $C_i(\varphi)$  и  $D_j(r)$  – периодический и непериодический фундаментальные одномерные сплайны на отрезках  $[0, 2\pi]$  и  $[0, 1]$  соответственно. Домножим исходное уравнение на  $r$ . Теперь будем домножать полученное уравнение скалярно на  $C_l(\varphi) D_k(r)$ , где пары индексов  $l, k$  пробегает все значения  $l = 0, \dots, K_1$ ,  $k = 1, \dots, K_2 - 1$ , но такие, что  $(h_1 k, h_2 l) \in D$  (т.е. только для внутренних точек области  $D$ ). Получим уравнение:

$$\iint_D \left\{ r \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} \right\} C_l(\varphi) D_k(r) r dr d\varphi = - \iint_D p(r, \varphi) C_l(\varphi) D_k(r) r^2 dr d\varphi.$$

Подставим в левую часть выражение (7):

$$\sum_{i,j} u_{ij} \left( \iint_D (C_i(\varphi) D_j''(r) r^2 + C_i(\varphi) D_j'(r) r + C_i''(\varphi) D_j(r)) C_i(\varphi) D_k(r) dr d\varphi \right) = - \iint_D p(r, \varphi) C_i(\varphi) D_k(r) r^2 dr d\varphi. \quad (8)$$

Здесь существенно, что выражения, стоящие под знаком интеграла в левой части является произведением функции от переменной  $r$  на функцию от переменной  $\varphi$ , поэтому, применяя формулу интегрирования по частям, можно избавиться от производных высоких порядков (например, при решении уравнения  $\Delta^2 u(r, \varphi) = f(r, \varphi)$ , под знаком интеграла появятся производные 3-го и 4-го порядка от фундаментальных сплайнов, в то время как существует лишь непрерывная производная 2-го порядка, но интегрируя по частям, можно свести подынтегральное выражение к такому, в котором будут лишь производные 1 и 2 порядка).

Последнее уравнение ввиду произвольности выбора  $l$  и  $k$  представляет собой систему для определения коэффициентов  $u_{ij}$ . Чтобы сделать систему полной, необходимо учесть граничные условия, которые дадут недостающее число уравнений:

$$\sum_{i,j} u_{ij} C_i(\varphi) D_j(r) \Big|_{\partial D} = f(\varphi, r). \quad (9)$$

Интегралы в (8) вычисляются при помощи квадратурных формул для области  $D$ , коэффициенты которых находятся по формулам:

$$c^{ij} = \int_0^\pi C_i(\varphi) \left( \int_0^1 r D_j(r) dr \right) d\varphi + \int_\pi^{5\pi/3} C_i(\varphi) \left( \int_0^{r_1(\varphi)} r D_j(r) dr \right) d\varphi + \int_{5\pi/3}^{2\pi} C_i(\varphi) \left( \int_0^{r_2(\varphi)} r D_j(r) dr \right) d\varphi,$$

где  $r_1(\varphi) = -\frac{1}{\sqrt{3} \sin(\varphi) + \cos(\varphi)}$ ,  $r_2(\varphi) = -\frac{\sqrt{3}}{\sin(\varphi) - \sqrt{3} \cos(\varphi)}$ .

Из системы уравнений (8) и (9) получаем коэффициенты  $u_{ij}$  разложения решения (7) по фундаментальным сплайнам, т.е. искомое приближенное решение.

Вышеописанным методом решалась задача:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} = 1, & (r, \varphi) \in D \\ u(r, \varphi) \Big|_{\partial D} = r^2 \sin^2(\varphi) - (r^2 - 1) / 4 \end{cases}$$

При  $K_1 = 12$ ,  $K_2 = 6$  точность решения составила  $0,7927 \times 10^{-4}$ . График решения представлен на рис. 3.

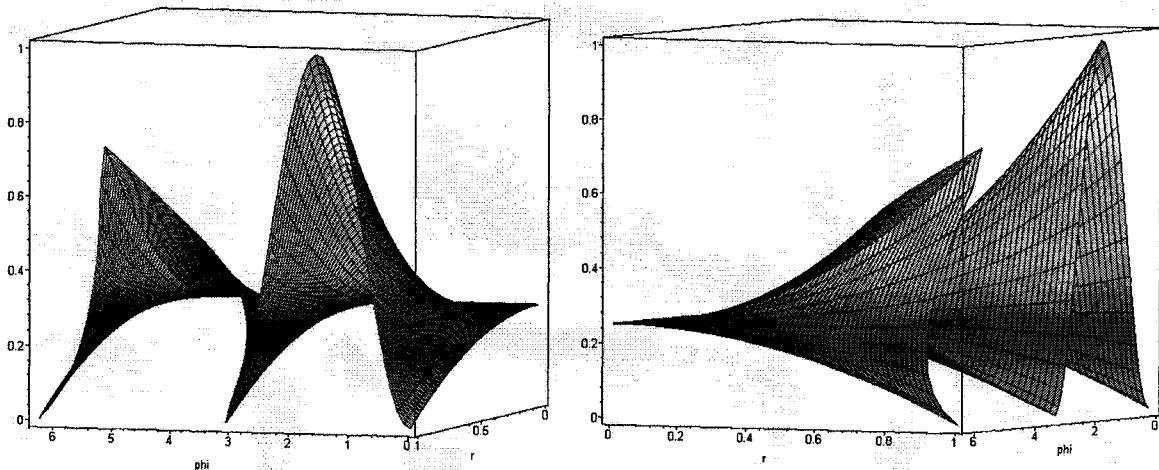


Рис. 3. Решение уравнения Пуассона на области  $D$

### Литература

1. Силаев, Д.А. Приближение  $S$ -сплайнами гладких функций / Д.А. Силаев, Г.И. Якушина // Труды семинара имени И.Г. Петровского. – М.: Изд-во МГУ, 1984. – Вып. 10. – С. 197–206.
2. Силаев, Д.А. Дважды непрерывно дифференцируемые  $S$ -сплайны / Д.А. Силаев // Вестн. Моск. ун-та, Сер. 1. Математика, механика. – 2007. – № 2. – С. 12–17.
3. Силаев, Д.А. Решение краевых задач с помощью  $S$ -сплайна / Д.А. Силаев, Д.О. Коротаев // Математика. Компьютер. Образование: сб. научн. трудов. Под ред. Г.Ю. Ризниченко. – М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2006. – Т. 2. – С. 85–104.
4. Полулокальные сглаживающие сплайны класса  $C^1$  / Д.А. Силаев, А.В. Амилющенко, А.И. Лукьянов, Д.О. Коротаев // Труды семинара имени И.Г. Петровского. – 2007. – Вып. 26. – С. 347–367.
5. Semilocal smoothing spline of class  $C^1$  / D.A. Silaev, A.V. Amiliyushenko, A.I. Luk'janov, D.O. Korotaev // Journal of Mathematical Sciences. – 2007. – V. 143, № 4. – P. 3401–3414.
6. Силаев, Д.А. О квадратурных формулах высокого порядка аппроксимации для произвольных областей / Д.А. Силаев // Современная математика и математическое образование, проблемы истории и философии математики: Международная научная конференция, Тамбов, 22–25 апреля 2008 г. / отв. ред. А.А. Артёмов. – Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2008. – С. 65–70.

## APPLICATION OF TWICE CONTINUOUSLY DIFFERENTIABLE $S$ -SPLINE

This article is dedicated to an application of 5<sup>th</sup> order smoothing  $S$ -splines. Such splines are piecewise polynomial functions. First three coefficients are defined by condition of smoothing of 2<sup>nd</sup> order, while another three coefficients – by method of minimal quads. These splines are used for building of a 6<sup>th</sup> order quadrature formulas. Also, here is presented a method and example of solving of Poisson's equation for simply connected domain by using these splines. Corresponding estimations are also given.

*Keywords: approximation, spline, numerical methods, quadratures, the mathematical physics, Method of finite elements.*

**Silaev Dmitry Alexeevich** – Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department «General problems of management», Mechanical-mathematical faculty, Moscow State University.

**Силаев Дмитрий Алексеевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра Общих проблем управления, Механико-математический факультет, Московский государственный университет.

e-mail: dasilaev@mail.ru

**Korotaev Dmitry Olegovich** – Post-Graduate Student, Institute of Automation of Production, Russian Academy of Sciences.

**Коротаев Дмитрий Олегович** – аспирант, Институт Автоматизации Производства Российской Академии Наук.

e-mail: dok-home@mail.ru

**Kapustin S.V.** – Post-Graduate Student, Department of Algebra and Geometry, Elabuga State Pedagogical University.

**Капустин С.В.** – аспирант, кафедра алгебры и геометрии, Елабужский Государственный Педагогический Университет.

e-mail: srg\_kapst@mail.ru

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ПОПЕРЕЧНЫХ ТРЕЩИН В ЭКРАННЫХ ТРУБАХ

*В.Е. Гладков, В.М. Березин, К.М. Бондарь*

По результатам электронно-зондового сканирования поверхностей экранных труб котла БКЗ-420-140-5 установлены особенности поражения металла в зависимости от эксплуатационных факторов. Представленные экспериментальные результаты и их обсуждение позволяют считать, что зарождение и рост поперечных трещин при организации нормального теплового режима связаны с условиями формирования первичных шлаковых отложений и количеством теплосмен, претерпеваемых экранными панелями.

*Ключевые слова: термохимические напряжения, трещины в трубах, коррозия.*

### Введение

Опыт эксплуатации энергетических котлов показал, что в условиях пылеугольного (факельного) сжигания повреждение топочных экранов в основном связано с зарождением и ростом поперечных трещин на наружных поверхностях труб, обращенных к факелу. Выявление роли отдельных физико-химических процессов, развивающихся на поверхности экранных труб при эксплуатации, в образовании трещин было предметом многочисленных исследований [1–6], однако до настоящего времени данный вопрос остается недостаточно изученным. Задачу настоящей работы составлял комплексный анализ роли эксплуатационных факторов и физико-химических процессов, развивающихся на поверхности экранных труб при формировании первичных отложений, в процессах зарождения и роста поперечных трещин при работе котлоагрегатов БКЗ-420-140-5.

### Объекты и методы исследования

Исследованию подвергали образцы труб, вырезанные из экранов в районе горелок у четырех котлоагрегатов. Эксплуатационные показатели, характеризующие время наработки, общее количество теплосмен (пусков-остановов котлов), воспринятых тепловыми экранами, количество промежуточных промывок и место вырезки образцов, представлены в таблице.

Анализ структуры металла, отложений и распределения элементов в границах раздела металл–продукты коррозии–шлаковые отложения проводили на установке «Самбах», а фазовый анализ на дифрактометре ДРОН–УМ–1 в  $Co_{K\alpha}$  излучении. Остаточные напряжения определяли методом пенетрации с использованием стандартного оборудования: интерферометра СИН–1, лазера ЛГ–75 с  $\lambda = 0,6329 \cdot 10^{-3}$  мм. В качестве детектора излучения использовали фотопластинку типа ВР–Л с чувствительностью 0,02 ед. ГОСТ и разрешающей способностью 1500 лин/мм.

### Результаты и их обсуждение

При анализе металла труб со сторон, обращенных к факелу и тылу качественных и количественных изменений в микроструктуре металла по сравнению с таковой в состоянии поставки не установлено. Сферодизации перлита и других структурных изменений, связанных, согласно [6], с нарушением теплового режима в период эксплуатации не наблюдали. При пенетрации поверхности металла труб, зачищенных от наружных шлаковых отложений, установлено наличие растягивающих остаточных напряжений, главные оси которых совпадают с таковыми для образцов труб. Максимальное отклонение от представленных в таблице средних значений, выраженных в долях от предела текучести металла труб ( $\sigma_T$ ), не превышало 15 % для  $\sigma_{\theta}^{ост}$  (радиальных) и 30 % для  $\sigma_Z^{ост}$  (осевых), чему в абсолютных единицах соответствуют величины  $0,05\sigma_T$  и  $0,07\sigma_T$  соответственно. При пенетрации поверхности металла труб в состоянии поставки установлено наличие остаточных напряжений сжатия в пределах величин  $\sigma_{\theta}^{ост} = (0,2 \div 0,25)\sigma_T$  и  $\sigma_Z^{ост} = (0,15 \div 0,2)\sigma_T$ . Эти результаты, а также данные, представленные в таблице, позволяют считать, что смена знака остаточных напряжений происходит в период эксплуатации. При этом величина остаточных на-

пряжений растяжения возрастает со временем наработки и, достигнув значений  $\sigma_{\theta}^{oct} = 0,35\sigma_T$  и  $\sigma_Z^{oct} = 0,29\sigma_T$ , начинает уменьшаться за счет их релаксации при образовании трещин.

Внутренняя поверхность труб покрыта слоем отложений (рис. 1), по фазовому составу представляющих гетерогенную смесь из дисперсных частиц  $CaCO_3$  и  $Fe_3O_4$ , а также частиц меди и ее кислородных соединений. При электронно-зондовом сканировании наблюдали кислородные соединения на основе элементов Mg, Si, Al, но не более 2 мас. %. Зависимости толщины внутренних отложений от времени наработки не установлено. Согласно результатам электронно-зондового сканирования в составе отложений наблюдали до 40 об. % частиц меди и ее кислородных соединений. Этот экспериментальный факт позволяет считать, что кинетические параметры формирования внутренних отложений (в рассматриваемом случае) зависели не только от условий подготовки котловой воды и периодичности химических промывок, но и от условий развития коррозии элементов системы регенерации турбоагрегата, обеспечивающей различное содержание дисперсных частиц меди в котловой воде.

Таблица

Влияние эксплуатационных параметров на состояние  
внешней и внутренней поверхностей экранных труб

Номер котлоагрегата		1	2	3	4
Наработка, ч		67 063	65 282	54 926	43 935
Количество теплосмен* (пусков-остановов)		149/45	129/24	101/23	109/25
Количество химпромывок		Одна	Нет	Нет	Одна
Место отбора образцов		7 панель труба 29	7 панель труба 18	7 панель труба 19	7 панель труба 11
Остаточные напряжения	$\sigma_Z$	0,14 $\sigma_T^{**}$	0,24 $\sigma_T$	0,28 $\sigma_T$	0,29 $\sigma_T$
	$\sigma_{\theta}$	0,28 $\sigma_T$	0,32 $\sigma_T$	0,35 $\sigma_T$	0,35 $\sigma_T$
Толщина отложе- ний, мкм	Внутренних	100	75	110	100
	Наружных	≤ 300	≤ 300	≤ 300	≤ 300
Линейная плотность трещин, шт./см		40	31	4	6
Средняя глубина трещин, мкм		250	130	60	60

Примечания:

\* Числитель – полное число пусков-остановов, знаменатель – аварийные остановки;

\*\*  $\sigma_T$  – предел текучести металла труб.

Шлаковые отложения, сформировавшиеся на поверхности труб, обращенной к факелу, по фазовому составу представлены магнетитом ( $Fe_3O_4$ ). При электронно-зондовом анализе установлено, что в структурном каркасе данных отложений отсутствуют межчастичные прослойки из силикатов, а их валовой состав близок к 100 мас. %  $Fe_3O_4$ . Морфологические особенности структуры каркаса отложений, а также отсутствие зависимости их толщины от времени наработки (таблица), позволяют считать, что они сформированы при взаимодействии частиц горящего пирита ( $FeS_2$ ) непосредственно с поверхностью металла труб. Взаимодействие пирита с оксидной пленкой ( $Fe_2O_3$ ), неизбежно присутствующей на поверхности труб, можно рассматривать как двухстадийный процесс, описываемый следующими реакциями:



Из зависимости энергии Гиббса от температуры для суммарной реакции (3)

$$\Delta G^0_T = 423434 - 653T \text{ (Дж/моль)} \quad (4)$$

следует, что она начинается при  $t \geq 380$  °С, которая соответствует температуре наружной поверхности труб ( $t = 380 \div 390$  °С) при нормальном тепловом режиме. Следовательно, вне зависимости от того, горела, либо не горела частица пирита при ее механическом закреплении на поверхности трубы, реакция (3), сопровождающаяся значительным выделением тепла, будет проходить до конца. В результате теплообмена и химического воздействия, в локальных границах раздела горящий пирит–оксид–металл, последний будет участвовать в реакции, а его температура может возрасти вплоть до появления жидкой фазы  $FeS$  ( $t_{пл} = 988$  °С) и на основе эвтектической композиции  $FeS-FeO-Fe$  ( $t_{пл} = 910$  °С) [7], образование которых обеспечивает формирование плотного, хорошо сцепленного с трубой слоя отложений из  $Fe_3O_4$ .

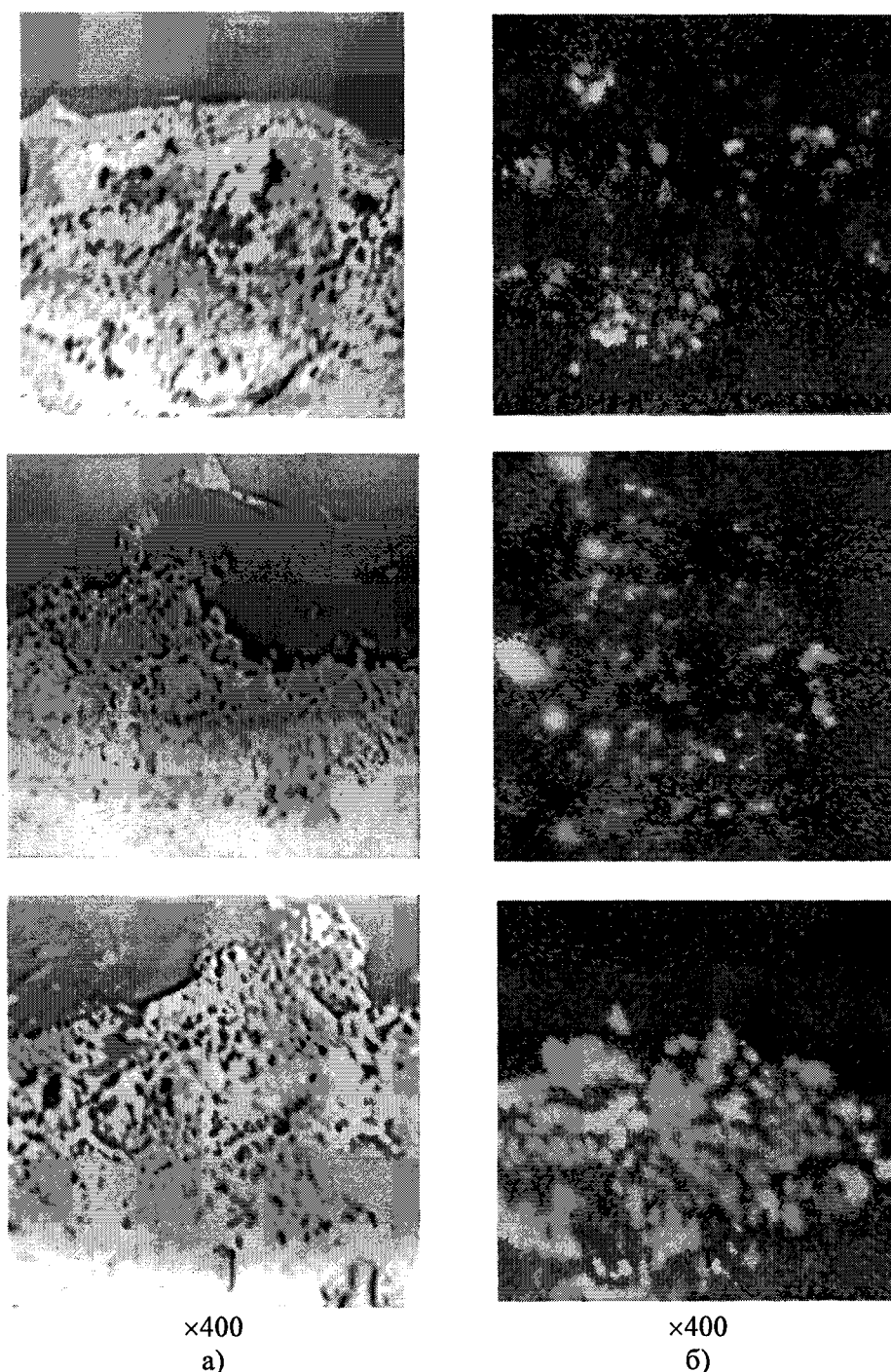


Рис. 1. Морфологические особенности внутренних отложений:  
 а)  $e^+$  микроскопическое изображение в поглощенных электронах;  
 б)  $Su_{K\alpha}$  характеристическое излучение меди,  
 белый фон – присутствие элемента

Отсутствие на поверхности отложений участков, обогащенных силикатными золовыми частицами, указывает на то, что формирования очагов вторичного шлакования (шлакование-саморасшлаковка) не происходило. Отмеченная ранее зависимость толщины слоя наружных отложений от времени наработки может быть связана с тем, что взаимодействие частиц горящего пирита с поверхностью образовавшегося слоя магнетитовых отложений не сопровождается закреплением частиц, ввиду невозможности образования жидкой фазы на основе эвтектических композиций  $FeS-FeO-Fe$ ,  $FeS-FeO-SiO_2$  ( $t_{пл} \approx 910^\circ C$ ), из-за отсутствия металлического железа и оксида кремния.

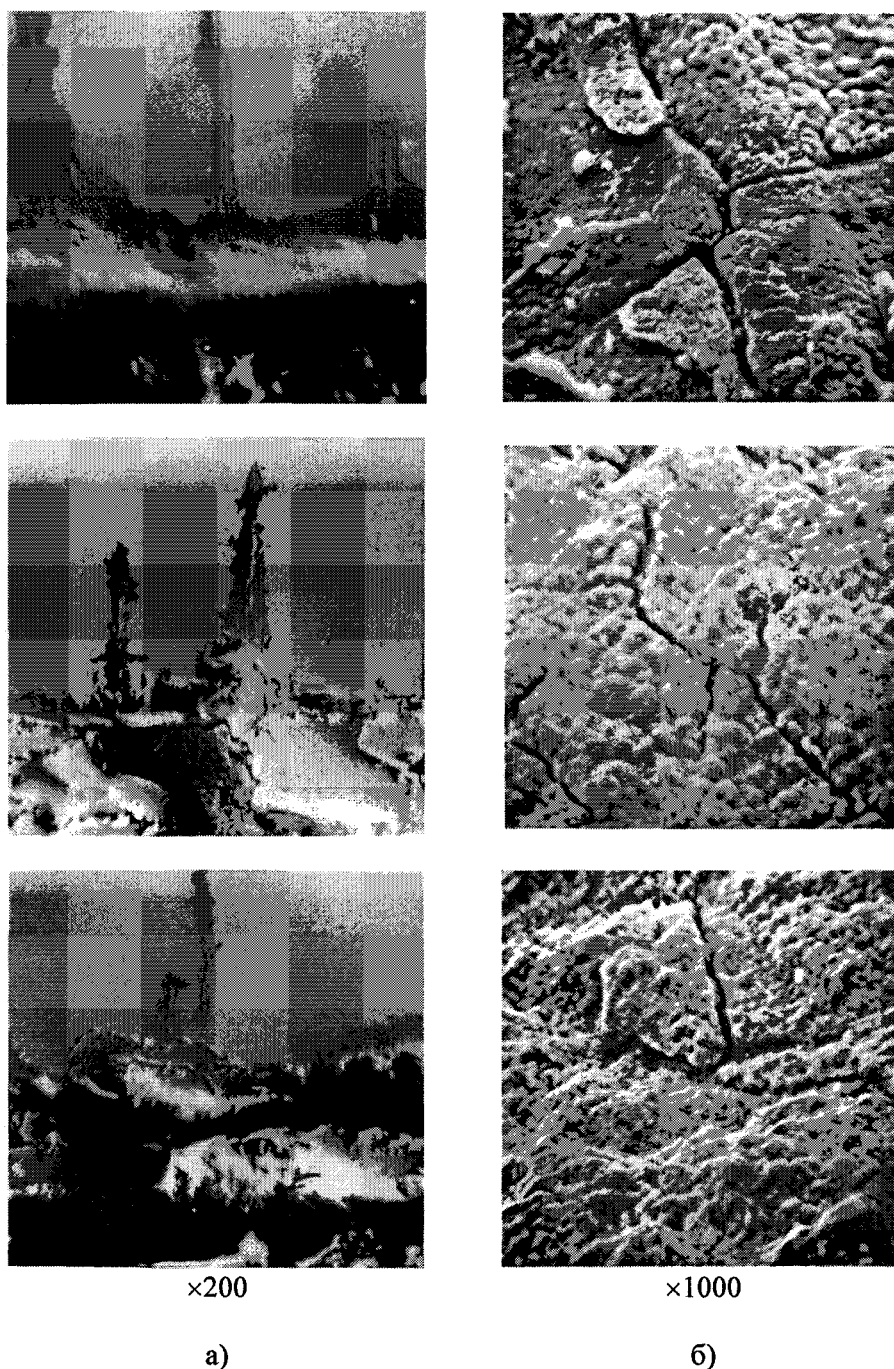


Рис. 2. Морфологические особенности структуры:  
а) граница раздела металл–отложения;  
б) структура поверхности наружных отложений,  
микроскопическое изображение

Анализ рельефа границ раздела наружные отложения–металл показал (рис. 2), что разрушение последнего связано с развитием коррозионных процессов и образованием поперечных трещин. Продуктом коррозии является магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), а следствием ее развития – образование на поверхности труб коррозионного рельефа. Самостоятельных фаз, образованных с участием серы, либо других элементов, в составе продуктов коррозии в таких зонах не наблюдали. По величине объема образовавшихся продуктов коррозии на границе наружные отложения–металл в зависимости от времени наработки, можно отметить, что средняя скорость коррозии на всех котлоагрегатах не превышала 0,16 мм/год.



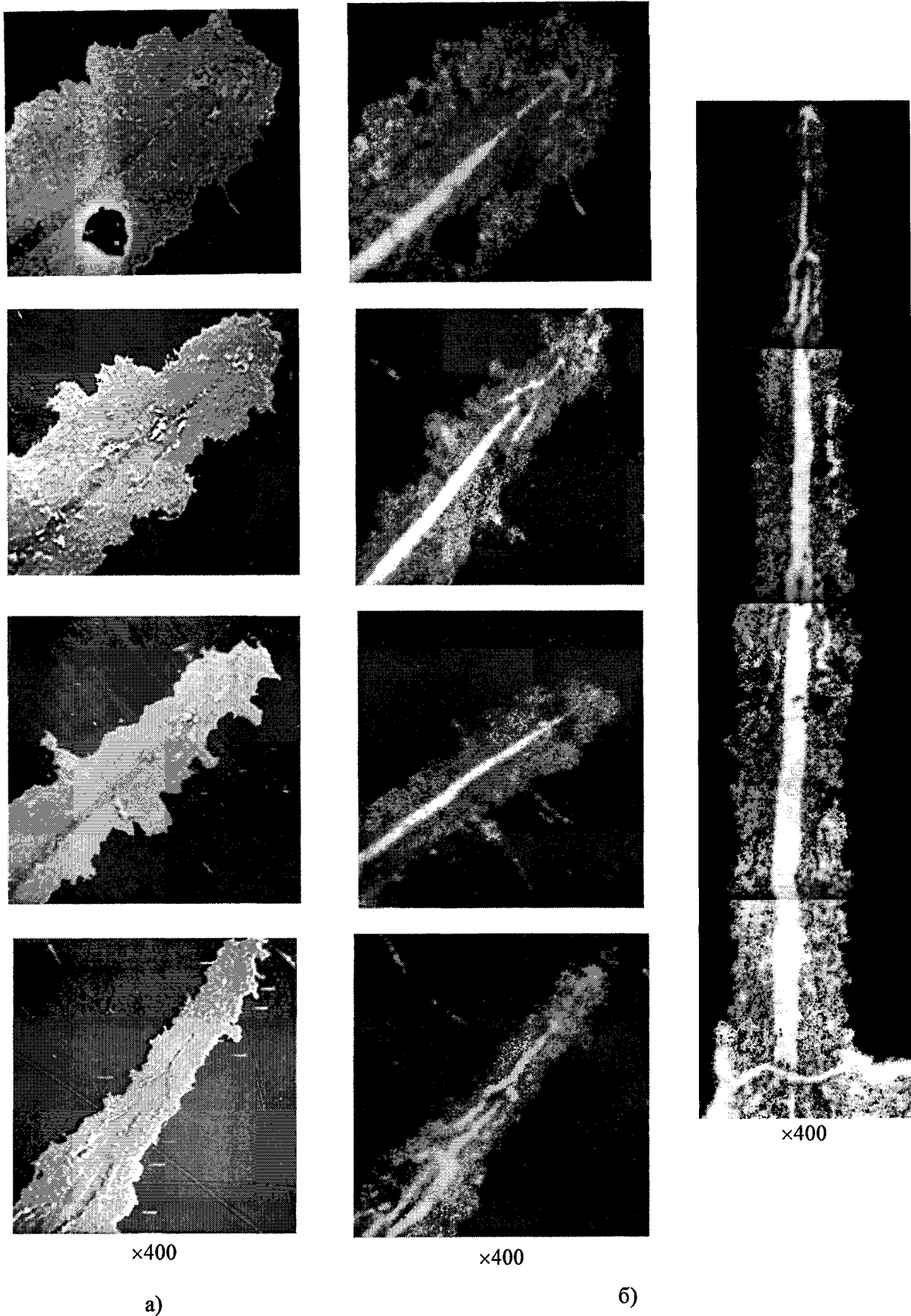


Рис. 3. Морфологические особенности структуры вершин поперечных трещин:  
 а)  $e^+$  микроскопическое изображение в поглощенных электронах;  
 б)  $S_{K\alpha}$  характеристическое излучение серы, белый фон – присутствие элемента



Развитие коррозии на поверхностях возникающих поперечных трещин приводит к образованию параболических полостей (см. рис. 2 и 3). При анализе таких полостей на оптическом микроскопе и в поглощенных электронах продукты коррозии характеризуются темно-серым цветом и лишь только в центральной части от основания до вершины наблюдается узкая светло-серая полоса. Иногда, наряду с одной светло-серой полосой, имеются рядом более узкие полосы, но такого же цвета и направления. Согласно [5, 8], темно-серый цвет отвечает фазе  $Fe_3O_4$ , светло-серый – фазе  $Fe_2O_3$ , а, следовательно, коррозию в полостях поперечных трещин авторы рассматривали как кислородную. Однако такие представления не согласуются с результатами электронно-зондовых исследований. На рис. 3 представлены микрофотографии фрагментов коррозионных полостей, полученных в поглощенных электронах ( $e^+$ ) и в характеристическом излучении серы ( $S_{Ka}$ ) (белый фон – присутствие элемента), характеризующих распределение серы. Сопоставление данных результатов с количественной оценкой кислорода (менее 30 мас. %) в темно-серой фазе и серы (менее 35 мас. %) в светло-серой фазе, приводит к однозначному выводу о том, что в образующихся параболических полостях развиваются два вида коррозии: кислородная и сульфидная. При этом продукты кислородной и сульфидной коррозии пространственно разделены, а величина их концентрационного соотношения колеблется в пределах  $0,5 \leq (Fe_2O_3 + Fe_3O_4) / FeS \leq 8$ . Контраст рисунка, характеризующий распределение серы в вершинах трещин, подобен размерной стрелке (см. рис. 3) и сохраняется после ее раскрытия. Это позволяет считать, что сера концентрируется в вершине параболической полости на границе раздела оксид-металл и, проникая в последний, способствует его охрупчиванию. Поскольку процесс перераспределения серы и кислорода после продвижения трещины повторяется, участки между концами стрелок, характеризующими распределение серы по длине трещины, можно рассматривать как расстояние, на которое она продвигается за один цикл раскрытия (см. рис. 3).

### Заключение

При анализе причин зарождения и роста поперечных трещин в экранных трубах в [2–6] роль физико-химических процессов, развивающихся на границах разделов металл–наружные и внутренние отложения–газовая фаза, рассматривают со следующих позиций. При наличии первичных отложений в [3] основное внимание уделяют условиям формирования на их базе очагов вторичного шлакования, разрушение которых по мере нарастания (саморасшлаковка) обеспечивает циклические колебания температуры металла, а, следовательно, и развитие процесса термической усталости, приводящего к разрушению труб. Роль внутренних отложений, обеспечивающих повышение термического сопротивления труб в [2–4] рассматривают как определяющую в кинетике зарождения и роста трещин. Это связано с тем, что по мере их нарастания, возрастает амплитуда циклических колебаний температуры металла с одновременным снижением его физико-химических свойств, определяющих усталостную прочность в целом. Коррозию внешней поверхности труб рассматривают как следствие взаимодействия газовой фазы с металлом и связывают, в основном, с уменьшением толщины стенки труб за счет окисления ускоряющегося по мере повышения амплитуды циклических колебаний температуры. При комплексном воздействии указанных факторов, зарождение трещин отмечалось через 40...60 тыс.ч работы [2–4].

Экспериментальные результаты, представленные в настоящей работе, также показывают (см. таблицу), что после 40 тыс.ч наработки действительно происходит зарождение и рост трещин. Однако, из ряда вышеизложенных факторов, определяющих кинетику их зарождения и роста, для анализируемого случая повреждений поверхности экранных труб, роль внутренних отложений и образования очагов вторичного шлакования можно исключить по следующим причинам. Максимальная толщина внутренних отложений не превышает 0,12 мм, а, следовательно, их влиянием на процесс теплообмена (при установленном фазовом составе) можно пренебречь. На поверхностях труб, обращенных к факелу, следов от очагов вторичного шлакования не обнаружено, а состояние микроструктуры металла и фазовый состав наружных отложений указывает на отсутствие нарушений в тепловом режиме работы. При этом, количественная оценка повреждений поверхностного слоя металла труб, в зависимости от эксплуатационных параметров, показывает следующую тенденцию (см. таблицу). При сравнимом количестве теплосмен (котлоагрегаты 4 и 5), уменьшение диаметра труб за счет коррозии тем больше, чем больше время наработки. Напротив, линейная плотность трещин и их размеры, при сравнимом времени наработки (котлоагрегаты 1 и 2), тем больше, чем больше количество теплосмен, воспринятых тепловыми экранами.

При разнице в количестве теплосмен менее чем на 10 %, но сравнимом времени наработки, линейная плотность трещин и их глубина отличаются, примерно, в 1,3 и 1,9 раза соответственно.

Экспериментальные результаты, представленные в данной работе, и их анализ, позволяют считать, что зарождение и рост поперечных трещин, при организации нормального теплового режима, связаны, в основном, с условиями формирования первичных наружных отложений и количеством теплосмен (пусков-остановов котлоагрегатов), претерпеваемых тепловыми экранными панелями.

### Литература

1. Долговечность труб НРЧ в условиях пульсирующего температурного поля / Л.Б. Шахсуверов, В.А. Четвериков, А.Я. Ялова, О.Е. Таран // В кн: Температурный режим и гидравлика парогенераторов. – АН СССР, Л., 1978. – С. 9–21.
2. Дашкиев, Ю.Г. О влиянии железно-окисных отложений на температурный режим экранов пылеугольных котлов СКД / Ю.Г. Дашкиев, А.А. Махлевский // Изв. вузов. Сер. Энергетика. – 1981. – № 4. – С. 53–59.
3. Дегтев, О.Н. Анализ причин образования коррозионно-усталостных повреждений экранных труб котлов П-57 и ПК-39 / О.Н. Дегтев, И.Н. Беликов, Э.И. Гецфрид и др. // Теплоэнергетика. – 1988. – № 11. – С. 39–43.
4. Гецфрид, Э.И. Оценка долговечности труб НРЧ котла при случайных колебаниях температуры и роста внутренних отложений / Э.И. Гецфрид, М.А. Петров, А.В. Рудыка // Теплоэнергетика. – 1987 – № 3. – С. 50–53.
5. Гецфрид, Э.И. Рост коррозионного слоя в окрестности движущейся с постоянной скоростью трещины / Э.И. Гецфрид // Физико-химическая механика материалов. – 1989. – № 2. – С. 66–68.
6. Изменение структуры и свойств стали 20 при длительном воздействии температур / А.П. Смирнова, Ю.В. Балашов, Т.И. Тихонова, Л.Б. Иванова // Теплоэнергетика. – 1993. – № 11. – С. 28–32.
7. Pihder, L.W. Oxide characterization for service investigations / L.W. Pihder // Corrosion science. – 1981. – V. 21, № 11. – С. 749–763.
8. Атлас шлаков. – М. Металлургия. – 1985. – 207 с.

*Поступила в редакцию 16 сентября 2008 г.*

## THE PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF CONDITIONS OF APPEARANCE AND INCREASE OF TRANSVERSE DEFECTS IN SHIELD PIPES

By results of electron probe analysis of surfaces of shield pipes of boiler БКЗ-420-140-5 features of defeat of metal depending on exploitation factors are established. The presented experimental results and their discussion allow to consider, that appearance and increase of transverse defects at the organization of a normal thermal regime are related with conditions of formation of primary slag sedimentation and amount thermal-changes undergone by shield panels.

*Keywords: thermomechanical stresses, pipe crack, corrosion.*

**Gladkov Vladimir Evgenievich** – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Instrument Production Technique Department, South Ural State University.

**Гладков Владимир Евгеньевич** – доцент, кандидат химических наук, кафедра Технологии приборостроения, Южно-Уральский государственный университет.

**Berezin Vladimir Mikhailovich** – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Instrument Production Technique Department, South Ural State University.

**Березин Владимир Михайлович** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра технологии приборостроения, Южно-Уральский государственный университет.  
e-mail: bvm@susu.ac.ru

**Bondar Konstantin Mikhailovich** – Student, Instrument Production Technique Department, South Ural State University.

**Бондарь Константин Михайлович** – студент, кафедра Технологии приборостроения, Южно-Уральский государственный университет.

# ОБЩАЯ МОДЕЛЬ РЕОМЕТРИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЙ В ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ

**И.В. Елюхина, Т.С. Кочурин, Р.А. Апакашев,  
И.А. Берсенева, Г.Ф. Кузнецов, Н.В. Широкова**

Обсужден общий подход к вискозиметрическому описанию неньютоновских сред в системе коаксиальные вертикальные цилиндр–цилиндр. В качестве примера выделены различия в поведении вязкоупругих образцов с преобладанием свойств жидкости или твердого тела при движении в них зонда по инерции или в процессе развития течения при действии момента.

*Ключевые слова:* коаксиальные цилиндры, нестационарная геометрия.

Часто в реометрии используют установки, где течение жидкости инициируется, например, относительным движением вокруг вертикальной оси симметрии концентрических круговых цилиндров (рис. 1). В зависимости от предельных величин свойств объектов их частными вариантами являются плоское или напорное течение, система дисков или длинных цилиндров, крутильный вискозиметр и пр. При этом спектр требований к модели описания варьируется от чрезмерно упрощенных до полных математических формулировок (например, по ротационному методу см. [1–8] и мн. др.). Поэтому удобно иметь в распоряжении общую модель таких гидродинамически подобных систем, конкретные ситуации которой характеризуются путем изменения числовых значений ее коэффициентов, ответственных за кинематику и геометрию потока. Помимо прочего, такое позволяет развить единые теоретические основы параметрической идентификации, включая процедуры поиска оптимальных опытных условий.

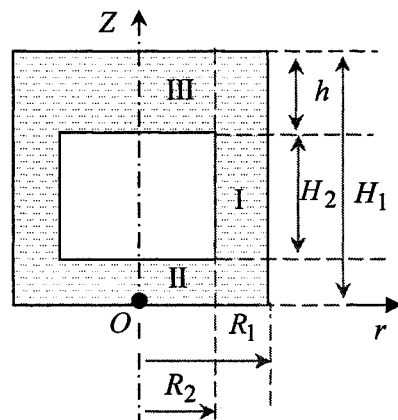


Рис. 1. Схема методов

Математическое описание основано на следующих общих теоремах динамики исследуемого жидкого образца и соприкасающихся с ним абсолютно твердых тел.

I. Уравнения для жидкости:

1) уравнение баланса массы (скалярное)

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0; \tag{1}$$

2) уравнение баланса импульса (векторное)

$$\rho \frac{D\mathbf{V}}{Dt} = \mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_\Pi; \mathbf{F}_0 = \rho \mathbf{g}; \mathbf{F}_\Pi = \nabla \cdot \mathbf{T}; \mathbf{T} = -p\mathbf{1} + \boldsymbol{\sigma}; \tag{2}$$

3) реологическое уравнение состояния (тензорное): например,

3.1) модель Ньютона

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\nu\rho\mathbf{D}, \tag{3}$$

3.2) модель Бингама–Шведова

$$\boldsymbol{\sigma} = (2\nu'\rho + \sigma_0 / \Pi_{\mathbf{D}})\mathbf{D} \text{ при } \Pi_{\boldsymbol{\sigma}} \geq \sigma_0; \mathbf{D} = 0 \text{ при } \Pi_{\boldsymbol{\sigma}} < \sigma_0, \tag{4}$$

3.3) верхняя конвективная модель Максвелла

$$\boldsymbol{\sigma} + \lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = 2\nu\rho\mathbf{D}. \tag{5}$$

II. Уравнения для внешнего ( $i = 1$ ) и внутреннего ( $i = 2$ ) сосудов:

уравнения баланса момента импульса

$$\ddot{\alpha}_i = P_{\Sigma_i} / K_i, \tag{6}$$

где момент сил, приложенных со стороны жидкости

$$P = (-1)^i \left[ -2\pi R_i^2 \int_0^{H_i} \sigma_{\varphi r} \Big|_{R_i} dz + 2\pi \int_0^{R_i} \left( \sigma_{\varphi z} \Big|_{0, ((H_1-H_2-h) - i=2)} - (a-1)\sigma_{\varphi z} \Big|_{H_1, ((H_1-h) - i=2)} \right) r^2 dr \right]. \tag{7}$$

III. Начально-краевые условия:

1) начальные условия

$$t = 0: \mathcal{G}_r = \mathcal{G}_\varphi = \mathcal{G}_z = 0; \quad (8)$$

варианты:

$$\begin{aligned} &\text{а) } \alpha = \alpha_0, \quad d\alpha/dT = 0, \quad \text{б) } \alpha = 0, \quad d\alpha/dT \neq 0, \\ &\text{в) } t \in (0, t_0): P_f \neq 0 \text{ для а) или б), } t \geq t_0: P_f = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Граничные условия

$$\begin{aligned} r = 0 \quad (z \in [0; H_1 - H_2 - h], z \in [H_1 - h; H_1]): \mathcal{G}_r = \mathcal{G}_\varphi = d\mathcal{G}_z / dr = 0; \\ r = R_2 \quad (z \in [H_1 - H_2 - h; H_1 - h]): \mathcal{G}_r = \mathcal{G}_z = 0, \quad \mathcal{G}_\varphi = \dot{\alpha}_2 R_2; \\ r = R_1 \quad (z \in [0; H_1]): \mathcal{G}_r = \mathcal{G}_z = 0, \quad \mathcal{G}_\varphi = \dot{\alpha}_1 R_1; \\ z = 0 \quad (r \in [0; R_1]): \mathcal{G}_r = \mathcal{G}_z = 0, \quad \mathcal{G}_\varphi = \dot{\alpha}_1 r; \\ z = H_1 \quad (r \in [0; R_1]): \mathcal{G}_r = \mathcal{G}_z = 0, \quad \mathcal{G}_\varphi = \dot{\alpha}_1 r \quad (a = 2) \text{ и } \partial \mathcal{G}_r / \partial z = \partial \mathcal{G}_\varphi / \partial z = \mathcal{G}_z = 0 \quad (a = 1); \\ z = H_1 - H_2 - h \text{ и } z = H_1 - h \quad (r \in [0; R_2]): \mathcal{G}_r = \mathcal{G}_z = 0, \quad \mathcal{G}_\varphi = \dot{\alpha}_2 r. \end{aligned} \quad (10)$$

В модели (1)–(10)  $a$  – число торцов (в частности,  $a = 1$  для случая свободной поверхности);  $A_{ij}$  –  $ij$ -я компонента некоторого тензора  $\mathbf{A}$ ;  $\Pi_{\mathbf{A}} = (\sum A_{ij} A_{ij} / 2)^{1/2}$  – второй инвариант  $\mathbf{A}$ ;  $\mathbf{D} = 0,5(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T)$  – тензор скоростей деформации;  $H_1$  – высота столба жидкости (геометрические характеристики – см. рис. 1);  $\mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_\Pi$  – результирующая внешних сил: объемных и поверхностных на единицу объема и поверхности;  $K$  – момент инерции пустой подвесной системы относительно оси цилиндра;  $\mathbf{V}(\mathcal{G}_r, \mathcal{G}_\varphi, \mathcal{G}_z)$  – вектор скорости;  $p$  – давление;  $\mathbf{T}$  – тензор напряжения Коши;  $P_\Sigma = P + P_0 + P_f$  – суммарный момент внешних сил относительно оси вращения (при их наличии);  $P_0 = P_e + P_r$  – момент сил, действующих на систему и в отсутствии среды,  $P_e$  – упругий момент (например, кручения подвеса),  $P_r$  – момент сил сопротивления (обусловленных наличием газовой среды вокруг прибора и пр.;  $P_r = 0$  при  $i = 2$ );  $P_f$  – переменное внешнее воздействие (в режиме затухающих колебаний  $P_f = 0$ );  $\alpha_i$  – угловое смещение сосудов из равновесного (при колебательном режиме) или начального положений;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\lambda$  – время релаксации;  $\nu$  – кинематическая вязкость;  $\nu'$  – пластическая вязкость;  $\rho$  – плотность;  $\sigma_0$  – предел текучести;  $\boldsymbol{\sigma}$  – тензор избыточных напряжений; рассматривается осесимметричный случай,  $\rho = \text{const}$ , (10) отвечает отсутствию вала для  $i = 2$  при  $z \in [H_1 - h; H_1]$  (в группе цилиндр–цилиндр  $h \sim 0$ );  $\nabla \cdot$  – дивергенция;  $D/Dt$  – субстанциональная производная; индекс  $\nabla$  – верхняя конвективная производная.

Возможны и иные, чем в модели (6)–(10), варианты реализации потоков в геометрии рис. 1, в частности, течение в кольцевом канале, вызванное осевым градиентом давления. При проскальзывании образца на поверхности цилиндров вводится скорость скольжения  $\mathbf{V}_s$ , в общем случае являющаяся функцией напряжения сдвига, например, степенной ([9–11] и пр.). Так, если поддерживается неподвижный внутренний, а вращается с угловой скоростью  $\omega$  внешний длинные цилиндры, то для зоны I (см. рис. 1) в условиях (10)  $\mathcal{G}_\varphi(R_2) = \mathcal{G}_{s2}$ ,  $\mathcal{G}_\varphi(R_1) = \omega R_1 - \mathcal{G}_{s1}$ ,  $\mathcal{G}_s = b \sigma_{r\varphi}^c$ , где  $b, c$  – модельные коэффициенты. Проскальзывание между слоями образца (например, при его существовании при одинаковых скоростях сдвига или напряжениях в различных микроскопических состояниях) описывается моделями с неаффинными деформациями [12]. При численном моделировании вязкопластичности в (1), (2), (4), (6)–(10) использованы основные регуляризованные модели [13–15]. В целом численное решение аналогично таковому в [16], т.е. отвечает ситуационным задачам для 1) осесимметричных течений (модель (1)–(10)); 2) традиционных допущений (как, например, для случая крутильной вискозиметрии в [17]); 3) упрощенных моделей: 3.1) с нестационарным неоднородным распределением в одном направлении (вектор состояния системы помимо времени зависит только от одной координаты) и 3.2) для стационарных случаев.

Численное решение проводится в случае 1 с использованием МКО [18], SIMPLE, SIMPLER [18], SIMPLEC [19] алгоритмов, в случаях 2 и 3 – МКР: для 2 методами расщепления [20] с переходом в т.ч. с целью распределенных вычислений и развития унифицированного базового ресурса к задачам типа 3.1, где применяется метод прямых (например, [21–23]), в т.ч. с фиксацией границ подстановкой [24], в рамках которого проводится качественный анализ уравнений. Точные решения, адекватные для практических приложений, находятся для стационарного вращения или установившегося режима колебаний (например, регулярного режима в ньютоновском случае). Ряд частных решений, полученных при определенных допущениях, в частности, для областей I–III (см. рис. 1), предельных случаев, когда  $R_1 \rightarrow \infty$ ,  $H_2 \rightarrow 0$  и пр., и которые могут быть использованы в начальном приближении, имеется, помимо уже отмеченных источников, например, в [25–35] и мн. др. Так, для зоны I, заполненной ньютоновской средой, при рассмотрении нестационарных задач: регулярных режимов крутильных малых колебаний или переходных процессов, например операторными методами, решение гидродинамической задачи включает цилиндрические функции:  $\vartheta_\varphi = C_1 I_1 + C_2 K_1$ , где  $I_1, K_1$  – функции Бесселя первого и второго рода первого порядка. Константы интегрирования  $C_1, C_2$  определяются из граничных условий и в т.ч. являются нулевыми в пределах внешней или внутренней задач соответственно, т.е. для вращающегося в безграничной жидкости зонда присутствует только второе слагаемое. Для стационарного вращения решение имеет вид  $\vartheta_\varphi = C_3 r + C_4 / r$ , и в формулу для расчета скорости среды, заполняющей длинный цилиндр, входит только первое слагаемое. При отсутствии инерционного слагаемого в уравнении движения (2) решения могут быть получены в терминах напряжений, и в общем варианте реостабильных сред  $\partial(r^2 \sigma_{r\varphi}) / \partial r = 0$ ,  $\sigma_{r\varphi} = C_5 / r^2$ , где  $\sigma_{r\varphi}$  вводится как функция скорости сдвига, после интегрирования которой выражается  $\vartheta_\varphi$ .

Для нестационарных экспериментов, в которых не проводится построение кривой течения и оценка выполняется из прецизионных измерений параметров колебаний, точные решения, с достаточной степенью точностью отражающие протекающие процессы, могут быть получены для линейных, прежде всего ньютоновских, сред. В периодических течениях линейно вязкоупругих сред в вискозиметрические уравнения вместо ньютоновской вводится комплексная вязкость, а с помощью методики [36] система измерения свойств в терминах эффективной вязкости, усредненной по характерному промежутку времени и смачиваемой поверхности вискозиметра, легко распространяется на нелинейные образцы, в т.ч. и на переходные режимы колебаний.

Модель адаптирована, в частности, к исследованию неньютоновских свойств металлических расплавов крутильным вискозиметром и биологических сред с проскальзыванием ротационным методом, описанию свойств псевдооживленного слоя в системе цилиндр–диск при наличии осевого движения оживающего агента, в опытах с затухающим течением по инерции к измерению слабо упругих свойств оксидных расплавов и такой модельной жидкости, как вода.

**Пример.** Особенности поведения вязкоупругих и упруговязких сред в вискозиметрах инерционного типа.

Для измерения упругих свойств служат нестационарные эксперименты, когда предпочтительным, в т.ч. с позиций чувствительности, является режим вынужденных колебаний. При отсутствии внешнего воздействия для внутренней гидродинамической задачи, например, крутильного вискозиметра [17], такие условия малоэффективны для наблюдения слабо упругих свойств, например, в связи узким диапазоном частот колебаний, более длительных и включающих значительные периодические составляющие переходных процессов и пр. (см. [37]). При движении зонда в жидкости, в частности, возрастает глубина проникновения течения для псевдопластичных, вязкоупругих сред, т.е. размеры сосуда, отвечающие безграничной жидкости, когда к тому же при работе в таком режиме после преодоления предела текучести движение не возобновляется, на чем с другой стороны основывается линейка приборов с постепенным нарастанием момента. Вискозиметры инерционного типа [38] обладают тем преимуществом, что позволяют продемонстрировать само наличие даже весьма слабо выраженных упругих свойств, хотя и не свободны от иных особенностей, связанных со сложностью адекватного учета существенных факторов в теории эксперимента, поддержания устойчивого вращения, отфильтровкой эффектов, обуславливающих возвратные потоки, но не определяемых упругими свойствами, анализом нормальных

компонент тензора напряжений и т.д. Модели течения в подобных системах достаточно изучены (см., например, [39–44], ссылки в них, в [37] и мн. др.), а здесь обратим внимание на различия в поведении материалов с преимущественно вязким или упругим характером (например, для последних складываются напряжения, вызываемые этими компонентами), существенные именно для таких опытов. Далее рассмотрим линейные среды, нулевые в т.ч. по напряженному состоянию начальные условия, управление в опыте моментом, а не угловой скоростью, интерпретацию поведения для наглядности выполним в рамках двухэлементных моделей. При этом вязкостные, геометрические характеристики фиксированы, изучаются проявления сдвиговой упругости в опытах с крутильным движением зонда, цилиндра в т.ч. и бесконечно малой высоты, в жидкости, в общем случае ограниченной стенками иного коаксиально расположенного сосуда.

Известно (см., например, ссылки по течениям неньютоновских сред в [37]), что после приложения к идеально твердому телу Гука напряжения следует мгновенная деформация, а при его снятии мгновенно восстанавливается первоначальная форма. Для идеально вязкой жидкости Ньютона деформация возрастает постепенно, линейно, а при снятии нагрузки сохраняется. В вязкоупругом материале, или вязкоупругой жидкости, напряжения сдвига в вязком и упругом элементах равны, а деформации аддитивны. При возникновении напряжения деформация скачкообразно увеличивается ввиду наличия упругости, а затем постоянно растет в связи с наличием вязкости. При мгновенном снятии напряжения деформация мгновенно снижается до некоторой далее независимой от времени величины. Упруговязкий материал, или вязкоупругое твердоподобное тело, обладает способностью удерживать свой вес без видимых искажений формы по сравнению с первыми, для которых требуется ограничение стенками. В вязком случае энергия, обуславливающая растекание, например, по горизонтальной поверхности, полностью переходит в теплоту и не восстанавливается, а бесконечно тонким слоем стать не может в связи с наличием поверхностного натяжения объекта. Упруговязкие среды не обнаруживают беспредельного невосстанавливаемого вязкого течения в отличие от вязкоупругих, когда аналогично чисто вязкой жидкости проявляет непрерывное установившееся течение заданном напряжении. В первом случае деформированный образец может «релаксировать» при поддерживаемом постоянным напряжении, а во втором случае общая деформация равна сумме таковых, обусловленных вязкой и упругой компонентами. Различие в характере поведения этих систем проявляется и в упомянутых опытах.

При существенно выраженной вязкой компоненте: чисто вязкой среде или ее предельных случаях упруговязкого тела при высоких временах запаздывания  $\theta$  или вязкоупругой жидкости при малых временах релаксации  $\lambda$  при постоянном внешнем моменте угловая скорость вращения  $\omega$  растет до некоторого постоянного значения  $\omega_0$  (кривая 1 на рис. 2), когда внешний момент  $M \sim \text{const}$  уравнивается таковым со стороны жидкости  $P$  (без учета иных потерь). В случае выраженной упругой компоненты: в пределе при малых временах запаздывания или более высоких, но не в предельном случае модели идеальной жидкости, временах релаксации, для жидкоподобных систем угловая скорость  $\omega$  колеблется около значения  $\omega_0$ , асимптотически приближаясь к нему (кривая 2 на рис. 2), а для твердоподобных угловая скорость стремится к нулю (кривая 3 на рис. 2). Эта важная особенность в различии поведения позволяет построить не только теорию выявления типа образца, но идентификации его свойств по параметрам затухающих колебаний, следуя таковому, например, в крутильной вискозиметрии. Экстремумы на рис. 2 отвечают случаю  $P \sim M$ : начиная от момента времени  $t \sim 0$  величина  $P$  постепенно возрастает и для чисто вязкой жидкости (см. рис. 2) затем остается постоянной, равной  $M$ , когда как упругая компонента в переходных процессах обуславливает дополнительный рост напряжения.

Важным также представляется то обстоятельство, что предыстория деформирования влияет на выбор времени прекращения действия момента для раскрутки среды. Так, при достаточно кратковременной длительности его приложения различным временам  $T$  выхода на режим с  $M = 0$  отвечают различные кривые затухания, т.е. для корректной идентификации свойств объекта следует рассматривать и диапазон от запуска до отключения  $M$ . Из рис. 3, отвечающего вязкоупругой жидкости, видно, что чем большее напряжение реализовывалось в среде на момент прекращения внешней нагрузки, тем более интенсивны возвратные упругие реакции и больше амплитуда колебаний  $\omega$ . Также отметим, что время выхода на стационарный режим вращения при действии  $M$  соизмеримо с таковым для процедуры затухания при его отсутствии (см. рис. 3), а для твердоподобной среды в диапазоне наблюдаемых свойств обычно это выход на ре-

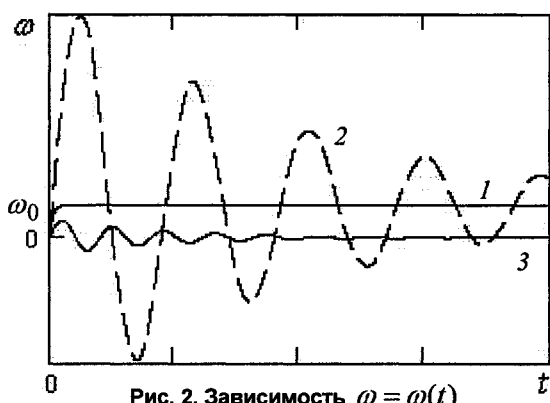


Рис. 2. Зависимость  $\omega = \omega(t)$

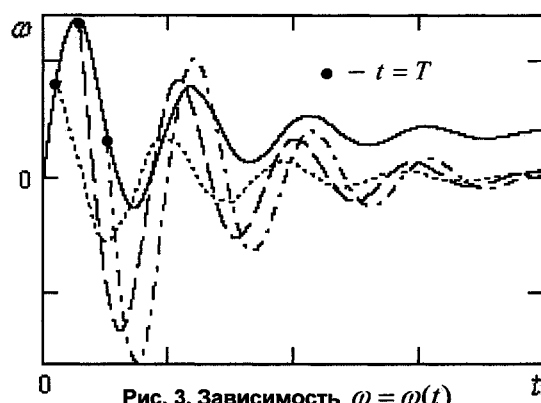


Рис. 3. Зависимость  $\omega = \omega(t)$

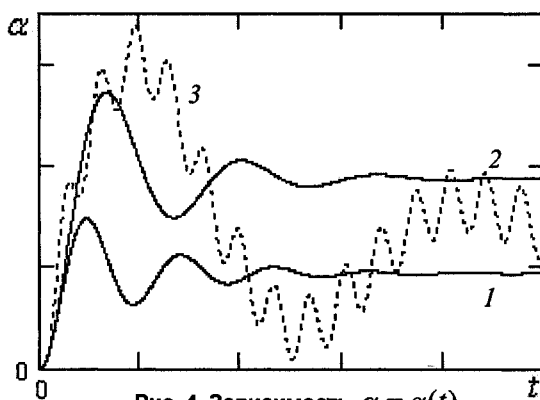


Рис. 4. Зависимость  $\alpha = \alpha(t)$

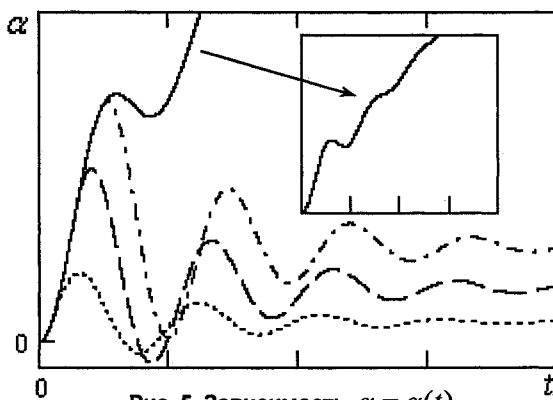


Рис. 5. Зависимость  $\alpha = \alpha(t)$

жим с  $\omega = 0$ . Для такого материала даже при включенном моменте  $M$  угловые отклонения  $\alpha$  ( $\dot{\alpha} = \omega$ ) в установившемся режиме с уменьшением времени запаздывания стремятся к начальному положению (на рис. 4 кривая 1 для меньшего  $\theta$ , чем кривая 2), а  $\alpha$ , отвечающие рис. 3, отмечены на рис. 5. При периодической, например, гармонически изменяющейся величине  $M$ , помимо прочего, по процессам до установившегося режима с постоянными параметрами колебаний можно выполнить качественное заключение об отношении характерного времени жидкости к вынуждающей частоте и оптимизировать условия эксперимента для лучшей наблюдаемости требуемых эффектов (см., например, кривую 3 на рис. 4 для относительно высоких  $\lambda$ ). Выявленные особенности использованы при развитии системных основ теории экспериментов с инерционным вискозиметром над вязкоупругими средами, а также при развитии иных подходов к интерпретации таких опытных данных, например, при действующем моменте.

Работа выполнена при поддержке РФФИ–Урал (проект № 07-02-96016).

#### Литература

1. Savarmand, S. Analysis of the vane rheometer using 3D finite element simulation / M. Heniche, V. Bechard, F. Bertrand, P.J. Carreau // *J. of Rheol.* – 2007. – V. 51, № 2. – P. 161–177.
2. Fan, Y. Tangential flow and advective mixing of viscoplastic fluids between eccentric cylinders / Y. Fan, N. Phan-Thien, R.I. Tanner // *J. Fluid Mech.* – 2001. – V. 431. – P. 65–89.
3. Comparini, E. Regularization procedures of singular free boundary problems in rotational Bingham flows / E. Comparini // *Z. Angew. Math. Mech.* – 1997. – V. 77, № 7. – P. 543–554.
4. Ancey, C. Solving the Couette inverse problem using a wavelet-vaguelette decomposition / C. Ancey // *J. Rheol.* – V. 49. – P. 441–460.
5. Er-Riani, M. Multiquadrics method for Couette flow of a yield-stress fluid under imposed torques / M. Er-Riani, A. Naji, C. Nouar, O. Sero-Guillaume // *Int. Workshop on MeshFree Meth.* – 2003. – 6 p.
6. Гидродинамические неустойчивости и переход к турбулентности / Под ред. Х. Суинни, Дж. Голлаба. – М.: Мир, 1984. – 344 с.
7. Уилкинсон, У.Л. Неньютоновские жидкости: Гидродинамика, перемешивание и теплообмен / У.Л. Уилкинсон // М.: Мир, 1964. – 216 с.

8. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм // М.: КолосС, 2003. – 312 с.
9. Yoshimura, A. Wall slip corrections for couette and parallel disk viscometers / A. Yoshimura, R. Prud'homme // *J. Rheol.* – 1988. – V. 32, № 1. – P. 53–67.
10. Yilmazer, U. Slip effects in capillary and parallel disk torsional flows of highly filled suspensions / U. Yilmazer, D.M. Kalyon // *J. Rheol.* 1989. – V. 33, № 8. – P. 1197–1212.
11. Barnes, H.A. A review of the slip of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure / H.A. Barnes // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* – 1995. – V. 56. – P. 221–251.
12. Johnson, M. A model for viscoelastic fluid behavior which allows non-affine deformation / M. Johnson, D. Segalman // *J. Non-Newt. Fluid Mech.* – 1977. – № 2. – P. 255–270.
13. Beverly, C.R. Numerical analysis of three-dimensional Bingham plastic flow / C.R. Beverly, R.I. Tanner // *J. Non-Newt. Fluid Mech.* – 1992. – V. 42. – P. 85–115.
14. Papanastasiou, T.C. Flows of materials with yield / T.C. Papanastasiou // *J. Rheol.* 1987. – V. 31, № 5. – P. 385–404.
15. Bercovier, M. A finite-element method for incompressible non-Newtonian flows / M. Bercovier, M. Engleman // *J. Comp. Phys.* – 1980. – V. 36. – P. 313–326.
16. Elyukhina, I. Software for oscillating-cup viscometry / I. Elyukhina, G. Vyatkin // *J. of Phys.: Conf. Series.* – 2008. – V. 98: [http://www.iop.org/EJ/article/1742-6596/98/2/022011/jpconf8\\_98\\_022011.pdf](http://www.iop.org/EJ/article/1742-6596/98/2/022011/jpconf8_98_022011.pdf).
17. Швидковский, Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов / Е.Г. Швидковский // М.: ГИТТЛ, 1955. – 206 с.
18. Патанкар, С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости / С. Патанкар // М.: Энергоатомиздат, 1984. – 124 с.
19. Van Doormaal, J.P. Enhancements of the SIMPLE method for predicting incompressible fluid flows / J.P. Van Doormaal, G.D. Raithby // *Numerical Heat Transfer.* – 1984. – V. 17. – P. 147–163.
20. Андерсон, Д. Вычислительная гидромеханика и теплообмен / Д. Андерсон, Дж. Таннехилл, Р. Плетчер // М.: Мир, 1990. – Т. 1. – 384 с.
21. Холоднюк, М. Методы анализа нелинейных динамических моделей / М. Холоднюк, А. Клич, М. Кубичек, М. Марек // М.: Мир, 1991. – 368 с.
22. Коздоба, Л.А. Методы решения нелинейных задач теплопроводности / Л.А. Коздоба // М.: Наука, 1975. – 228 с.
23. Torres, G.A. Method of straight lines for a Bingham problem as a model for the flow of waxy crude oils / G.A. Torres, C. Turner // *E. J. Diff. Eq.* – 2005. – № 130. – P. 1–15.
24. Landau, H.G. Heat conduction in a melting solid / H.G. Landau // *Quart. Appl. Math.* – 1950. – V. 8. – P. 81–94.
25. Kestin, J. Theory of oscillating type viscometers: The oscillating cup. Part I / J. Kestin, G.F. Newell // *Z. Angew. Math. Phys.* – 1957. – V. 8. – P. 433–449.
26. Beckwith, D.A. Theory of oscillating type viscometers: The oscillating cup. Part II / D.A. Beckwith, G.F. Newell // *Z. Angew. Math. Phys.* – 1957. – V. 8. – P. 450–465.
27. Azpeitia, A.G. Theory of oscillating type viscometers III: A thin disk / A.G. Azpeitia, G.F. Newell // *Z. Angew. Math. Phys.* – 1958. – V. 9a. – P. 97–118.
28. Azpeitia, A.G. Theory of oscillating type viscometers IV: A thick disk / A.G. Azpeitia, G.F. Newell // *Z. Angew. Math. Phys.* – 1959. – V. 10. – P. 15–34.
29. Newell, G.F. Theory of oscillating type viscometers V: Disk oscillating between fixed plates / G.F. Newell // *Z. Angew. Math. Phys.* – 1959. – V. 10. – P. 160–174.
30. Ильюшин, А.А. Задачи и упражнения по механике сплошной среды / А.А. Ильюшин, В.А. Ломакин, А.П. Шмаков // М.: Изд-во МГУ, 1979. – 200 с.
31. Ламб, Г. Гидродинамика / Г. Ламб // М.: Гостехиздат, 1947. – 928 с.
32. Ландау, Л.Д. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, В.М. Лифшиц // М.: Наука, 1988. – 736 с.
33. Котляр, Я.М. Методы математической физики и задачи гидроаэродинамики / Я.М. Котляр // М.: Высшая школа, 1991. – 208 с.
34. Papanastasiou, T.C. Viscous fluid flow / T.C. Papanastasiou, G.C. Georgiou, A.H. Alexandrou // CRC Press, 1999. – 418 p.
35. Lai, W.M. Introduction to continuum mechanics / W.M. Lai, D. Rubin, E. Krempl // Pergamon Press, 1993. – 556 p.



36. Елюхина, И.В. Аналитический метод для оценки нелинейных свойств жидкостей крутильным вискозиметром / И.В. Елюхина, Г.П. Вяткин // ИФЖ. – 2008. – Т. 81, № 3. – С. 518–523.
37. Елюхина, И.В. Исследование неньютоновских свойств высокотемпературных жидкостей / И.В. Елюхина // Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 140 с.
38. Апакашев, Р.А. Определение предела прочности и модуля сдвига воды при малых скоростях течения / Р.А. Апакашев, В.В. Павлов // МЖГ. – 1997. – № 1. – С. 3–7.
39. Moroi, T. Viscoelastic flow due to a rotating disc enclosed in a cylindrical casing. Influence of aspect ratio / T. Moroi, M. Itoh, K. Fujita *et al.* // JSME Int. J. – 2001. – V. 44, № 3. – P. 465–473.
40. Khalili, A. Flow induced by an asymmetrically placed disk rotating coaxially inside a cylindrical casing / A. Khalili, R.R. Adabala, H.J. Rath // Acta Mech. – 1995. – V. 113. – P. 9–19.
41. Huang, X. Viscoelastic flow between eccentric rotating cylinders: unstructured control volume method / X. Huang, N. Phan-Thien, R.I. Tanner // J. of Non-Newt. Fluid Mech. – 1996. – V. 64, № 1. – P. 71–92.
42. Muitea, B.K. The flow in a cylindrical container with a rotating end wall at small but finite Reynolds number / B.K. Muitea // Phys. Fluids. – 2004. – V. 16, № 10. – P. 3614–3626.
43. Williams, R.W. On the secondary flow induced by spheres and discs rotating in elastico-viscous liquids / R.W. Williams // Rheol. Acta. – 1980. – V. 19. – P. 548–573.
44. Bhatnagar, R.K. Numerical investigations of flow of a viscoelastic fluid between rotating coaxial disks / R.K. Bhatnagar, J.V. Zago // Rheol. Acta. – 1978. – V. 17. – P. 557–567.

Поступила в редакцию 28 июня 2008 г.

## THE GENERAL MODEL OF A RHEOMETRIC FLOW IN THE VERTICAL CYLINDRICAL GEOMETRY

The general approach to a viscometric description of the non-Newtonian fluids in the system of coaxial vertical cylinder–cylinder is considered. As an example, the differences in a behavior of the viscoelastic samples with domination of liquid or solid properties when the probe in it moves mechanically or in the processes of a flow evolution because of the torque effect are marked.

*Keywords: coaxial cylinder, non-stationary rheometry, non-Newtonian fluid, inertial viscometer.*

**Elyukhina Inna Vladimirovna** – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor of Theoretical Mechanics Department, South Ural State University.

**Елюхина Инна Владимировна** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической механики, Южно-Уральский государственный университет.  
e-mail: physics@susu.ru, susu@74.ru, yelyukhina@physics.susu.ac.ru

**Kochurin Timofei Sergeevich** – Student, South Ural State University.

**Кочурин Тимофей Сергеевич** – студент, Южно-Уральский государственный университет.

**Апакашев Рафаил Абдрахманович** – доктор химических наук, профессор кафедры химии, Уральский государственный горный университет.

**Apakashv Rafail Abdrakhmanovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor of Chemistry Department, Ural State Mining University.

**Berseneva Irina Aleksandrovna** – Cand. Sc. (Engineering), Reader of Machines and Technology of Plastic Metal Working Department, South Ural State University.

**Берсенева Ирина Александровна** – кандидат технических наук, доцент кафедры машин и технологии обработки материалов давлением, Южно-Уральский государственный университет.

**Kuznecov Gennadii Fedorovich** – Dr. Sc. (Engineering), Professor of General and Experimental Physics Department, South Ural State University.

**Кузнецов Геннадий Федорович** – доктор технических наук, профессор кафедры общей и экспериментальной физики, Южно-Уральский государственный университет.

**Shirokova Natalia Vladimirovna** – Post-Graduate Student, Ural State Mining University.

**Широкова Наталья Владимировна** – аспирант, Уральский государственный горный университет.

## ПРАКТИКУМ С КРУТИЛЬНЫМ ВИСКОЗИМЕТРОМ В ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНОМ ЦИКЛЕ ДИСЦИПЛИН

**И.В. Елюхина**

**Рассмотрены научно-методические аспекты формирования виртуальной лаборатории по выбору и реализации с обучающими целями задач линейной и нелинейной крутильной вискозиметрии и им сопряженных.**

*Ключевые слова: крутильный вискозиметр, виртуальная лаборатория.*

Крутильная вискозиметрия является предпочтительной техникой измерения свойств высокотемпературных сред, в основном жидких металлов. Поэтому лабораторный практикум при обучении специалистов соответствующих специальностей на старших курсах включает такую опытную часть, выполняемую в рабочем режиме, как, например, в УГТУ. Обратим внимание, что крутильная вискозиметрия демонстрирует широкую предметную область, в частности, по разделам механики, физико-химических методов исследования расплавов, теплопередачи и пр., что дает возможность использовать ее и при получении базовых сведений в естественно-научных дисциплинах. В этом случае преимуществом обладает виртуальный вариант лабораторного практикума в рамках подготовки к работе с прецизионной техникой эксперимента, позволяющий, помимо прочего, в полном объеме получить знания, навыки и умения использования математического аппарата.

Особый интерес подобные циклы приобретают с учетом значимости описания жидкометаллического состояния как при фундаментальных исследованиях свойств и структуры расплавов, так и в промышленном плане, что наиболее полно поставлено в металлургии, системообразующей отрасли нашего региона. Одной из основных задач при развитии лаборатории здесь является оптимизация с позиций доступности и доходчивости этой непростой для восприятия темы даже начальном этапе обучения различных технических специальностей, что, кроме того, благоприятствует вовлечению новых решений и современной теории эксперимента в образовательный процесс. Возможность максимально приблизить занятие к реальной интерпретации опытных данных в крутильной вискозиметрии, адекватно реализуемая в образовательном аспекте, позволяет осуществить проблемный, эвристический, репродуктивный подходы к обучению. Далее остановимся на научно-методической стороне вопроса, наиболее существенной здесь.

В практикуме развиты следующие разделы: 1) линейная вискозиметрия: 1.1) традиционная интерпретация в рамках ньютоновских сред, 1.2) модели вязкоупругого поведения; 2) нелинейная вискозиметрия: 2.1) реостабильные среды, 2.2) общий случай с упругостью; 3) сопряженные теме задачи: 3.1) общие теоремы динамики, 3.2) радиационно-конвективный теплообмен, 3.3) элементы вычислительной математики. Общими базовыми пунктами является решение как обратной, так и после внесения шума прямой задачи вискозиметрии, и обязательный элемент любого физического практикума – статистическая обработка. Принципиальная схема установки включает цилиндр, подвешенный вдоль своей оси на упругой нити, зеркальце на подвесе, оптический луч и линейку, а в более полном варианте системы термостатирования, вакуумирования и пр.

Выделим особенности взаимодействия пользователя с обучающим модулем и имитационного математического моделирования физического эксперимента. Так, по блоку 1.1 через веб-интерфейс выполняется ввод исходных данных, в СГС: в очерченной области задается геометрия вискозиметра, включая наличие свободной поверхности расплава, температурные характеристики, выбирается из списка образец для исследования. Далее программно устанавливаются температурные кривые вязкости  $\nu$  объекта из базы по достаточно широкому спектру систем, в т.ч. сталей и чугунов, для среднестатистических из имеющихся в литературе значений, вложенных в ресурс. Выполняется проверка величин отношения  $A$  момента инерции замороженной среды в тигле и пустой подвесной системы, отношения  $\xi$  радиуса тигля к толщине пограничного слоя, и отношения  $\chi$  высоты заполнения к радиусу в рекомендуемых, в т.ч. с позиций чувствительности, для такой лабораторной работы диапазонах (от 0,01 до 0,2, от 8 до 25 и от 1 до 5 соответственно), причем, по  $\xi$  интервал несколько расширяется при прохождении всей области температур  $T$ .

Запускаемый обучаемым процесс моделирования закона колебаний выполняется с учетом выбора в программе оптимальных упрощений и численных решений для конкретных приложе-

ний, прежде всего, с позиций затраты/точность. Результаты отражаются в виде числовых значений или встроенного графика. Придавая малые изменения параметрам установки и колебаний, до  $\sim 0,1\%$ , программно рассчитываются функции чувствительности и ошибки с учетом их взаимодействия. Полученные величины углового отклонения обрабатываются пользователем, в т.ч. находятся период  $\tau$  и декремент затухания  $\delta$  из прямых измерений, например, амплитуд колебаний или в общем случае процедурами анализа данных. Для расчета  $\nu$  по виртуально измеренным экспериментальным данным в одном из вариантов предлагается использовать упрощенную формулу для слабовязкой области, когда введенные коэффициенты интерполируются на всю рассматриваемую область и решение вискозиметрического уравнения выполняется методом последовательных приближений вручную, далее проводится сравнение с точным решением, встроенным в оболочку, а температурной кривой с табличными величинами. Интерфейс позволяет определить влияние ошибок, неточностей от приближений и сравнить с найденными самостоятельно.

Для затухающих колебаний может быть проанализировано влияние начальных условий на интенсивность переходных процессов и точность прямых измерений принимаемых для расчета параметров колебаний, включая случай предварительного режима вынужденных колебаний. Приводятся результаты расчетов доверительных интервалов оценки  $\nu$ , построенных различными способами, в т.ч. отвечающих одновременно учету максимальных отклонений параметров установки и колебаний в какую-либо сторону, которые по упрощенной методике находятся также и самим пользователем. Диапазон значений  $\nu$  в пакете определяется при чувствительности к ошибкам для  $\nu$ , равной оценке. Реализован как общий вариант вискозиметра конечной высоты, так и упрощенный, и, в частности, для получения более быстрого и точного численного решения расчет проводится для длинного тигля, что также позволяет реализовать цели работы.

По п. 1.2 процедуры аналогичны и в основу положены точные соотношения в терминах комплексной вязкости  $\eta$ . Пользователем выбирается количество и тип соединения вязких и упругих элементов для моделирования в обратной задаче. При выданных значениях  $\tau$  и  $\delta$  и следующей из этого оценки свойств образца выполняется сравнение наблюдаемости эффектов, характерных именно для этого типа среды, при обсуждении адекватности всех моделей вязкоупругого поведения. В усложненном варианте студент самостоятельно получает выражение для  $\eta$  и такое вискозиметрическое уравнение для регулярного режима. Сравнение проводится и с результатами по численной модели, позволяющей показать, например, в рамках переходных процессов спектр возникающих частот и особенности сложения колебаний: биения и пр., как и то, что в предельном случае слабо вязких свойств эти процессы почти не затухают и каковы их отличия от таковых для чисто вязких сред. Введенный в ресурс модуль построения зависимостей  $\tau$  и  $\delta$  от  $\xi$  важен при качественном обсуждении чувствительности, а также дает возможность установить соотношения между длинами вязкой и упругой волн и радиусом тигля (в расширенном варианте и высотой), обеспечивающими максимумы (в т.ч. глобальный здесь и единственный для чисто вязкой и близкой к ней среде) затухания колебаний. Наиболее широко задача измерения вязкоупругих свойств представлена для адекватного этому режиму вынужденных колебаний.

В п. 2.1 ошибка вносится на основе генератора псевдослучайных чисел для каждой опытной точки  $i$  с максимально допустимым отклонением, а также системно. Демонстрируется конгруэнтность кривых для зависимостей  $\tau$  и  $\delta$  от номера колебания, получаемых при различных начальных  $a$  угловых отклонениях  $\alpha$  тигля (в общем случае, начальных условиях). Придание одинакового отклонения для всех  $i$  приводит к подобным кривым, и ошибка может нивелироваться этим переходом от ошибок в  $\tau$  и  $\delta$  для  $i$ -й точки к таковым в  $a$  и слабой чувствительностью тогда к ним. Предусматриваются варианты построения функции качества расчетных данных опытным по  $\alpha$  при непрерывном измерении  $\alpha$  или при дискретных выборках  $\tau$  и/или  $\delta$ , когда приняты также относительный, абсолютный варианты, с учетом весовых коэффициентов по параметрам колебаний и доверия к каждой точке. Для найденных реологических моделей и их констант строятся кривые течения в опытном диапазоне скоростей сдвига. В комплексе анализируется распределение областей твердотельного течения, как в рамках простейшего случая длинного тигля, так и общего варианта для осесимметричных течений, возникновение хаотических режимов колебаний для сред с неаналитическим поведением. В п. 2.2 по параметрам колебаний из их качественных особенностей выполняется заключение о реологическом типе образца. Модификация распространяется на характер

движения зонда в иных внутренних и внешних задачах гидродинамики. Выбор сценария определяет функциональность и круг вопросов исследования. Рассматривается изменение параметров колебаний при постепенном возрастании  $T$ , когда в начале  $\tau$  и  $\delta$  отвечают таковым для тигля, заполненного твердым ядром, затем следует гетерогенная зона солидус–ликвидус с нелинейным характером колебаний, а впоследствии вне переходных процессов устанавливаются регулярные колебания. Частные комплексы по п. 1 и 2 представляют интерес и для практических приложений в натуральных экспериментах, а здесь дополнены необходимыми визуализациями процессов, например, течений. Возможно также расширение лаборатории на удаленный доступ к реальным приборам на основе графических систем программирования.

В п. 3.1 рассматривается теорема об изменении момента импульса тигля, принимаемого абсолютно твердым телом, относительно оси вращения, об изменении импульса механической системы в рамках подхода Эйлера или Лагранжа для описания жидкостей. В рамках раздела по динамике твердого тела реализуется виртуальное измерение моментов инерции  $I$  неоднородных и однородных тел неправильной геометрической формы по способу крутильных колебаний,  $I$  подвесной системы крутильного вискозиметра из наблюдения за периодом колебаний пустой системы, не нагруженной и нагруженной известным эталоном при близкой опытной нагрузке на нить. Обширный блок посвящен теории колебаний, в т.ч. нелинейных. Помимо уже отмеченного выше, здесь рассматриваются вынужденные, свободные, в т.ч. затухающие, колебания, переходные процессы, их характеристики и, в частности, совместно с п. 2.1 влияние присоединенной массы при росте твердотельного течения в процессе затухания колебаний тигля на их период.

В п. 3.2 проводится расчет температурных полей в задаче радиационно-конвективного переноса теплоты с учетом всех компонент, включая теплопроводность, естественную и вынужденную, из-за движения тигля, конвекцию. Определяются значения  $T$  на оси, внешней и внутренней стенках тигля и корпуса вискозиметра, в схеме варьируется геометрия, в т.ч. количество экранов и расстояния между ними, выбирается печь с засыпкой или камера с охлаждающей рубашкой. Спектр задач сложного теплообмена здесь достаточно широк, но в ресурсе охватываются лишь некоторые от вопросов металлургической теплотехники, например, по расчету тепловой мощности нагревателя, плотности лучистого потока к экрану, потерь в окружающую среду и пр., до расчета рекуператоров с водяным охлаждением и нахождения распределения  $T$  по длине канала, расхода и скорости движения агента, потерь тепла и пр. Алгоритмы могут быть расширены в целом на тепломассообменные процессы с фазовыми переходами. В рамках вычислительного теплообмена в отдельном блоке вложен программный ресурс по выявлению влияния на колебания тигля температурных неоднородностей в образце, инертной среде, на твердых поверхностях, возникающих, например, при утечке теплоты, а простейший случай отвечает установившемуся тепловому режиму. Решение системы адекватно реализуется и с помощью продуктов семейства Ansys.

По п. 3.3 это, прежде всего, блок по приложению методов условной и безусловной минимизации в прямой и обратной задачах вискозиметрии. Для вязкой модели обсуждаются неоднозначность оценок  $\nu$  и плотности  $\rho$ , отвечающих величине глобального минимума, и важность вопросов чувствительности в корректной теории оценивания, когда возможна ошибка в  $\rho$  в тысячи процентов. Изучается, что при фиксированных параметрах установки и разных  $\nu$  на плоскости  $(\delta, \tau)$  возникает овраг, т.е. пары  $\delta$  или  $\tau$  для конкретной среды произвольно не воспроизводятся. Сравняются результаты одномерного поиска  $\nu$  или  $\rho$  с таковыми для одновременного, когда ошибки коррелируют. Рабочие методы практикума включают базовые схемы локальных и глобальных, детерминированных и случайных методов, в т.ч. эффективных именно для овражных ситуаций. В отличие от п. 1 и 2, где численные процедуры заданы оптимальным образом, здесь возможно варьирование их параметров: точности, минимального и максимального шагов, размерности пространства, начальной точки и т.д. Могут быть вынесены на обсуждение особенности идентификации при значительном числе коэффициентов, например, многоэлементных моделей вязкоупругой среды в п. 1.2, модели нелинейной вязкопластичной среды в п. 2.1, оценки свойств в п. 2.2. Анализ алгоритмов адекватен в плане минимизации овражистой функции с неунимодальным поведением оси оврага, например, при оценке предела текучести  $\sigma$  и пластической вязкости бингамовских сред в опытах с низкой их наблюдаемостью, в частности, точностью.

Материал в рамках неньютоновских сред демонстрирует также подходы к построению точных и численных решений нестационарных дифференциальных уравнений в частных производ-

ных, например, рабочих уравнений нестационарной вискозиметрии, описанию вязкопластиков. Аналогичное может быть выполнено, в частности, в спецкурсах в т.ч. в рамках 3D-модели при изучении влияния нелинейностей в уравнении Навье–Стокса при росте амплитуды колебаний, изменения геометрии зон для сред с  $\sigma$ , зависимости решений от параметров, устойчивости движений при высоких частотах, бифуркации решений и пр. Для быстроты и наглядности реализован случай длинного тигля, когда функция состояния зависит от времени и лишь одной координаты. Для сравнения предложены различные методы решения, в т.ч. характерные именно для нелинейных задач, в частности, метод прямых, что дает возможность обратиться также к особенностям решения ОДУ, а более ограниченный блок включает подобное для случая двух координат. Интерфейс развит до уровня, позволяющего выбрать одну или несколько из основных схем дискретизации в МКР и ввести их основные параметры, предполагается расширение на МКО. Представленное отвечает циклам, посвященным математическому моделированию, вычислительным экспериментам и пр. в совокупности с вопросами параметрической идентификации. Заметим, что задачи здесь являются сопряженными: как в гидромеханике рассматривается движение тигля, непосредственно связанное с иницируемым им движением образца, так и для теплопереноса выписываются граничные условия сопряженности различного рода.

При расширении ресурс без модификации основы может быть использован в таких областях как вычислительная и теоретическая гидромеханика и теплообмен, прежде всего нелинейные, численные методы их описания, основы программирования, в т.ч. параллельных вычислений, реализуемых, например, с помощью загрузчика WTM ЮУрГУ; реология, когда пересечение доверительных интервалов свойств, получаемых таким образом с помощью иных реометодик, определяет более узкий их диапазон с последующим уточнением; разделов по явлениям переноса и т.д. На настоящее время практикум является частью общего ресурса по реометрии, где в т.ч. для нелинейных сред, помимо тиксотропных, рассматриваются вибрационный метод затухающих и вынужденных колебаний, ротационный метод с измерительными системами Серле и Куэтта для CR- и CS-реометров типа коаксиальных цилиндров и выполняется развитие лабораторной методики на псевдослучайные воздействия в рамках фурье-реологии, для различных типов измерительных ячеек. По части задач (измерение моментов инерции твердых тел, изучение затухающих колебаний и пр.) комплекс адекватен начальным разделам курсов теоретической механики и общей физики для очного и заочного обучения с элементами дистанционного образования, в ряде случаев в совокупности с натурной схемой, упрощенной, например, для низких температур.

Методические указания помимо традиционных пунктов: этапы выполнения, форма отчета и пр., включают теоретическую часть с интерактивными и мультимедийными элементами: ссылки на внутренние и внешние электронные библиотеки, глоссарий, видео или анимации в компактной версии, а также контрольный модуль: вопросы, тесты для самопроверки и допуска к работе. Организационно-методические аспекты практикума отвечают [1], при разработке использованы материалы и публикации, отмеченные, в частности, в [2], в т.ч. представленное на physics.susu.ru.

Работа выполнена в рамках проекта № 07-02-96016 (РФФИ–Урал).

#### Литература

1. Елюхина, И.В. Курс общей физики. Часть I. Механика. Молекулярная физика и термодинамика: ЭУМК / И.В. Елюхина // Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2005. – 493 с.
2. Елюхина, И.В. Исследование неньютоновских свойств высокотемпературных жидкостей / И.В. Елюхина // Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 140 с.

Поступила в редакцию 7 октября 2008 г.

### THE PRACTICAL WORK WITH THE TORSIONAL VISCOMETER DURING THE NATURAL SCIENCE COURSES

Scientific methodological aspects of the forming of the virtual laboratory for choosing and realization of tasks of linear and nonlinear torsion viscometry and ones connected with them for the teaching purposes are considered.

*Keywords: oscillating-cup viscometer, virtual laboratory, natural science courses.*

**Елюхина Инна Владимировна** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической механики, Южно-Уральский государственный университет.

**Elyukhina Inna Vladimirovna** – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor of Theoretical Mechanics Department, South Ural State University.

## К ТЕОРИИ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ПАЛЛАДИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ И ФЛОКЕНООБРАЗОВАНИЕ В СТАЛЯХ

Д.А. Мирзаев, И.В. Кашуков, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев

С позиции учета ближнего порядка в расположении атомов Pd и H дано объяснение причины значительного повышения растворимости водорода в кристаллической матрице железа, а также резкого снижения опасности образования флокенов при введении в сталь малых добавок палладия (эффект Архарова).

*Ключевые слова:* водород в железе, растворимость, теория, флокены.

### Введение

Как известно [1, 2], растворимость водорода в железе существенно уменьшается при понижении температуры. Именно это обстоятельство является причиной образования ниже 100 °С специфических дефектов стали – флокенов – микротрещин, заполненных водородом [3]. Помимо температуры, растворимость водорода зависит от парциального давления  $p_{H_2}$  газа  $H_2$  в окружающей образец атмосфере. Эта зависимость известна как закон Сивертса (закон  $\sqrt{p_{H_2}}$ ). Наиболее достоверные на наш взгляд формулы, описывающие указанный закон и основанные на измерениях Геллера и Сунь, приведены в [3]:

для  $\alpha$ -железа

$$C_H^\alpha \left[ \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}} \right] = \Lambda^\alpha(T) \cdot \sqrt{p_{H_2}} = 47,53 \cdot \exp\left(-\frac{27185}{RT}\right) \sqrt{p_{H_2} [\text{атм}]}, \quad (1a)$$

для  $\gamma$ -железа

$$C_H^\gamma \left[ \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}} \right] = 47,53 \cdot \exp\left(-\frac{22628}{RT}\right) \sqrt{p_{H_2} [\text{атм}]}. \quad (1б)$$

Допустим, что железо или его сплав был насыщен водородом при высокой температуре до концентрации  $C_H^0$ , а затем резко охлажден до некоторой температуры  $T$  в районе 300–500 К и изотермически выдержан. Тогда, вследствие падения растворимости водорода начнется процесс его выделения в любую возможную пору (пустоту). Если указанная малая пора изолирована от внешней атмосферы, то давление водорода в ней будет определяться условием равновесия с растворенным в стали газом (1):

$$p_{H_2} = \left( \frac{C_H^0}{\Lambda^\alpha} \right)^2; \quad (2)$$

$$\Lambda^\alpha = 47,534 \cdot \exp\left(-\frac{27185}{RT}\right) \frac{1}{\text{атм}^{1/2}} \cdot \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}},$$

где  $\Lambda^\alpha(T)$  (здесь и в формуле (1)) представляет растворимость водорода в  $\alpha$ -железе при рассматриваемой температуре и давлении  $p = 1$  атм. Если учесть, что выделение газообразного водорода в порах конечного размера несколько уменьшает его концентрацию в металле [4], то можно получить более точную оценку давления водорода внутри полости

$$\sqrt{p_{H_2}} = \frac{RT \beta \Lambda^\alpha}{4f} \left[ \sqrt{\frac{8f \cdot C_H^0}{RT \beta (\Lambda^\alpha)^2} + 1} - 1 \right], \quad (3)$$

где  $f$  – объемная доля пор в металле, а  $\beta = 7,018 \cdot 10^{-4}$  – численный коэффициент. Но и в этом случае величина давления зависит от параметра  $\Lambda^\alpha(T)$ .

Влияние всех факторов ( $T$ ,  $f$ ,  $C_H^0$ ,  $\Lambda^\alpha$ ) на величину давления водорода в порах было систематически изучено в работе [4]. Например, при понижении температуры давление изменяется по кривой с максимумом при некоторой температуре  $T_m$ , равной примерно 370 К, причем точное ее положение зависит от значений остальных параметров ( $f$ ,  $C_H^0$ ,  $\Lambda^\alpha$ ). Увеличение растворимости водорода в стандартном состоянии  $\Lambda^\alpha$  вызывает значительное уменьшение давления. Оно снижается также при возрастании  $f$ , или уменьшении  $C_H^0$ . Однако эти параметры являются слабоуправляемыми в обычных металлургических технологиях, если только расплав стали не подвергают целенаправленному вакуумированию. Такая операция резко снижает исходное содержание водорода в стали  $C_H^0$  и, соответственно, опасность флокенообразования, но является очень затратной.

Из формулы (3) виден иной способ устранения флокенов – на основе повышения растворимости  $\Lambda^\alpha$ . Но так как при стандартном состоянии внешнее давление фиксировано, то добиться уменьшения давления в порах можно только одним способом – легированием стали элементами, резко повышающими растворимость водорода. К сожалению, за исключением относительно старых монографий П.В. Гельда [1, 3], в литературе почти отсутствуют интересующие нас сведения о влиянии легирующих элементов на растворимость водорода.

Однако о сильном воздействии одного элемента – палладия – известно довольно хорошо благодаря работам В.И. Архарова [5, 6]. Было показано, что малые добавки палладия (< 0,5 ат. %) в значительной мере, если не полностью, подавляют флокенообразование. Для объяснения этого удивительного результата авторы предположили, что атомы палладия сильно притягивают к себе атомы водорода. Поскольку атомы палладия адсорбируются на поверхностях зерен, то туда же стекаются и атомы водорода. Отметим, что до сего момента нет убедительных данных о сегрегации атомов палладия по границам зерна  $\alpha$ -железа. Однако, в последующих статьях [7, 8], В.И. Архаров показал, что добавки палладия существенно повышают растворимость водорода в стали. Данные Архарова о растворимости водорода приведены в таблице с небольшими поправками по [3] на содержание легирующих элементов. Известна [9] теория растворения водорода в сплавах, разработанная В.П. Бурылевым. Применительно к рассматриваемой проблеме основное уравнение его теории для  $P_{H_2} = 1$  атм. имеет следующий вид:

Таблица  
Растворимость водорода в двойном  
сплаве Fe+0,26 ат.%Pd при давлении  
окружающей атмосферы водорода 1 атм. [7]

$T$ , К	$C_H$ , см <sup>3</sup> /100 г
973	1,98
873	1,30
773	1,08
673	0,56

$$\ln C_H^{\text{спл}} = \ln C_H^{\alpha\text{-Fe}} + x_{Pd} \cdot \ln \frac{C_H^{\text{Pd}}}{C_H^{\alpha\text{-Fe}}} + x_{Pd} (1 - x_{Pd}) \frac{Q_{\text{Fe-Pd}}}{RT},$$

где  $Q_{\text{Fe-Pd}}$  – энергия взаимообмена атомов Fe и Pd в бинарном растворе.

По данным [10] и [3] растворимость водорода в чистом палладии и железе при 673 К соответственно равны 523 и 0,37 см<sup>3</sup>/100 г. Поэтому второе слагаемое, равное 0,019, может обеспечить увеличение растворимости водорода в сплаве в 1,019 раз по сравнению с чистым железом, тогда как по экспериментальным данным [7] это увеличение происходит почти в полтора раза. Учет третьего слагаемого только ухудшает результат, поскольку атомы Fe и Pd образуют упорядоченные растворы, а значит  $Q_{\text{Fe-Pd}} < 0$ .

Попытки использовать данную формулу для аналитического описания результатов В.И. Архарова для всех других температур также оказались безуспешными. Был сделан вывод, что теория Бурылева применима лишь в случае незначительного различия потенциалов взаимодействия с водородом атомов железа и атомов примеси замещения, тогда как в данном случае взаимодействие атомов палладия с атомами водорода оказалось очень сильным. Можно предположить, что атомы палладия являются ловушками для атомов водорода. В этом случае, по видимому, следует отказаться от модели с усредненным взаимодействием атомов, а попытаться построить модель на основе учета локальных межатомных связей.

**Статистическая модель тройного раствора**

Ниже представлена статистическая модель тройного твердого раствора Fe–Y–H, в основе которой лежат следующие допущения:

а) атомы палладия, которые для общности будут обозначены Y, образуют с железом раствор замещения. Каждый атом основной решетки окружен  $Z_{1,2}$  тетраэдрическими порами ( $Z_{1,2} = 24$ ), в которых могут располагаться атомы водорода. Но каждая тетрапора и, соответственно, расположенный в ней атом водорода, окружены  $Z_{21} = 4$  атомами основной решетки. Таким образом каждая тетрапора принадлежит атому основной решетки на  $(1/Z_{21})$  часть. Откуда, как и следовало ожидать, получаем число пор, приходящихся на один атом решетки равно  $\nu = \frac{1}{Z_{21}} \cdot Z_{12} = 6$ .

Атомы палладия могут мигрировать по основной решетке при высокой температуре аустенизации, гомогенизации или горячей деформации. Но при температурах ниже 500 °C перераспределение атомов палладия становится кинетически невозможным, поэтому равновесный ближний порядок устанавливается за счет диффузии атомов водорода;

б) Основной вклад в потенциальную энергию подсистемы атомов водорода дает взаимодействие пар ближайших соседей Fe–H и Y–H; их энергии связи обозначены  $\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{Fe-H}}$  и  $\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{Y-H}}$ . Если, как мы предполагаем,  $|\varepsilon_1| \ll |\varepsilon_2|$ , то атомы водорода должны накапливаться около атомов палладия. Для характеристики ближнего порядка будем использовать параметры

$$P_1 = P_{\text{Fe-H}} = \frac{N_{\text{Fe-H}}}{\nu \cdot Z_{21} \cdot N \cdot \theta_{\text{H}}^0}; \quad (5a)$$

$$P_2 = P_{\text{Y-H}} = \frac{N_{\text{Y-H}}}{\nu \cdot Z_{21} \cdot N \cdot \theta_{\text{H}}^0}, \quad (5b)$$

впервые введенные М.А. Штремелем [11]. Здесь  $N_{\text{Fe-H}}$  и  $N_{\text{Y-H}}$  – количество пар ближайших соседей,  $\theta_{\text{H}}^0$ , а также  $\theta_{\text{Y}}$  и  $\theta_{\text{Fe}}$  – атомные доли соответствующих элементов в подрешетках внедрения и замещения,  $N$  общее число атомов в системе. Поскольку  $N_{\text{Fe-H}} + N_{\text{Y-H}} = N \cdot \theta_{\text{H}}^0 \cdot \nu \cdot Z_{21}$ , то имеем:

$$P_1 + P_2 = 1. \quad (6)$$

Потенциальную энергию связи атомов водорода с окружением можно записать следующим образом:

$$E = N_{\text{Fe-H}} \cdot \varepsilon_1 + N_{\text{Y-H}} \cdot \varepsilon_2 = N \cdot Z_{21} \theta_{\text{H}}^0 [\varepsilon_1 + P_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)]; \quad (7)$$

в) находящиеся в растворе атомы водорода удобно разделить на две подгруппы: атомы, окруженные только атомами железа (обозначим их число  $N_{\text{H}}^I$ ), и атомы водорода, содержащиеся в своем окружении хотя бы один атом Y (их количество –  $N_{\text{H}}^{II}$ ). Поскольку концентрация примесей замещения Y считается малой, менее 2–3 ат. %, то вероятность перекрытия координационных сфер тетрапор, ближайших для двух соседних атомов Y, будет мала. Фактически, каждый из  $N_{\text{H}}^{II}$  атомов водорода контактирует лишь с одним из атомов Y, и можно считать, что возникает  $N_{\text{H}}^{II}$  пар Y–H. Следовательно, параметры  $P_2$  и  $N_{\text{H}}^{II}$  оказываются пропорциональными:

$$P_2 = \frac{N_{\text{H}}^{II}}{N \cdot Z_{21} \cdot \theta_{\text{H}}^0 \cdot \nu}. \quad (8)$$

Термодинамическая вероятность распределения  $N_{\text{H}}^{II}$  атомов по  $N \cdot \theta_{\text{Y}} \cdot Z_{12}$  возможным позициям равна

$$W_2 = \frac{(Z_{12} \cdot N \cdot \theta_{\text{Y}})!}{(N_{\text{H}}^{II})!(Z_{12} \cdot N \cdot \theta_{\text{Y}} - N_{\text{H}}^{II})!}. \quad (9)$$

Остальные  $N_{\text{H}}^I$  атомов водорода расположены исключительно в окружении атомов железа, количество таких тетрапор –  $\nu \cdot N(1 - \theta_{\text{Y}})$ . Термодинамическая вероятность распределения этой группы атомов водорода:



$$W_1 = \frac{(Z_{12} \cdot N(1 - \theta_Y))!}{N_H^I (Z_{12} \cdot N(1 - \theta_Y) - N_H^I)!} \quad (10)$$

Теперь, используя полученные выше выражения для  $E$ ,  $W_1$  и  $W_2$ , можно определить ту часть свободной энергии тройного раствора, которая зависит от присутствия водорода:

$$F = E - kT \ln W_1 \cdot W_2. \quad (11)$$

Заметим, что в этом выражении не учтены слагаемые, отражающие кинетическую энергию атомов водорода и перераспределение зарядов вблизи них, а также изменение колебательной энтропии. Однако, эти слагаемые в первом приближении зависят только от общего числа атомов водорода.

Как известно [12], свободная энергия равновесного состояния должна быть минимальной, поэтому потребуем, чтобы:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N_H^I} \right)_{T, N, N_H} = \frac{1}{N \cdot \theta_H \cdot Z_{21} \cdot \nu} \left( \frac{\partial F}{\partial P_2} \right)_{T, N, N_H} = 0. \quad (12)$$

Используя формулу Стирлинга для расчета функции  $F$  и ее производной, а также соотношение (12), находим соотношение, определяющее параметр ближнего порядка  $P_2$ , или пропорциональную ему величину  $N_H^I$ :

$$-\frac{\varepsilon}{kT} = \ln \frac{(\theta_H^0 - \theta_H)(\theta_Y - \theta_H)}{\theta_H(1 - \theta_Y - \theta_H^0 + \theta_H)}, \quad (13)$$

где  $\theta_H = \frac{N_H^I}{\nu \cdot Z_{21} \cdot N} \equiv P_2 \cdot \theta_H^0$ , а  $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ .

Как правило, количество атомов легирующего элемента значительно превышает число атомов водорода, поэтому  $\theta_Y \gg \theta_H^0$  и  $(1 - \theta_Y) \gg (\theta_H^0 - \theta_H)$ , что позволяет упростить уравнение (13):

$$\frac{\varepsilon}{kT} = \ln \frac{\theta_H}{(\theta_H^0 - \theta_H)} \cdot \frac{(1 - \theta_Y)}{\theta_Y}. \quad (14)$$

Удобно ввести параметр

$$\lambda = \frac{\theta_Y}{(1 - \theta_Y)} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (15)$$

и преобразовать (14) в соотношение:

$$\theta_H = \frac{\lambda \theta_H^0}{1 + \lambda}, \quad (16)$$

которое считается типичным уравнением захвата атомов водорода ловушками [13]. Действительно, если  $T \rightarrow 0$ , то при  $\varepsilon > 0$  параметр  $\lambda \rightarrow \infty$ , а тогда  $\theta_H \rightarrow \theta_H^0$ , т.е. все атомы захвачены ловушками. Но, если  $T \rightarrow \infty$ , то  $\lambda = \frac{\theta_Y}{1 - \theta_Y}$ , а  $\theta_H = \theta_Y \cdot \theta_H^0$ , т.е. атомы водорода равномерно распределены по решетке.

После подстановки (16) в выражение (11) в последнем исчезают члены, содержащие  $N_H^I$  и  $N_H^I$ , что позволяет легко рассчитать химический потенциал атомов водорода [1, 3]:

$$\mu_H = \left( \frac{\partial F}{\partial N_H} \right)_{T, N_{Fe}, N_Y} \quad (17)$$

Проведя дифференцирование свободной энергии, получим:

$$\mu_H = \mu_H^0 + kT \ln \theta_H^0 - kT \cdot Z_{21} \cdot \ln(1 - \theta_Y + \theta_Y \exp(\varepsilon / kT)), \quad (18)$$

где  $\mu_H^0 = Z \varepsilon_{Fe-H}$  есть химический потенциал стандартного состояния – бесконечно разбавленного раствора, однако величина  $\mu_H^0$  должна включать еще вклад от кинетической энергии и колебательной энтропии атомов водорода. При расчете на моль константу  $k$  следует заменить на  $R$ .

**2. Расчет растворимости водорода.**

Растворение водорода в металлах и сплавах описывается реакцией [12, 13]

$$\frac{1}{2}(H_2)_{\text{газ}} = [H]_{\text{Ме}}, \quad (19)$$

где  $H_{\text{Ме}}$  – водород, растворенный в металле. Равновесие этой реакции соответствует равенству химических потенциалов:

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_H, \quad (20)$$

где  $\mu_{H_2}$  – химический потенциал молекулы  $H_2$  в газообразном состоянии, а  $\mu_H$  – определенный выше химический потенциал растворенного в сплаве водорода. Для газа [12, 13]

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 + \frac{1}{2}RT \ln f_{H_2}, \quad (21)$$

где  $f_{H_2}$  – фугитивность (или летучесть) газа, а  $\mu_{H_2}^0$  – химический потенциал для стандартного состояния.

Приравняв выражения (18) и (21), найдем

$$\ln \theta_H^0 = \frac{\frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 - \mu_H^0}{RT} + Z_{21} \cdot \ln \left[ 1 - \theta_Y + \theta_Y \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right] + \ln f_{H_2}^{1/2}. \quad (22)$$

Удобно перейти от концентрации водорода  $\theta_H^0$  в атомных долях к концентрации  $C_H^0$ , выраженной в практических единицах  $\text{см}^3/100 \text{ г}$  при нормальных условиях. Связь этих величин простая:

$$\theta_H^0 = 8,923 \cdot 10^{-5} A_{\text{Fe}} \cdot C_H^0 \quad \text{или} \quad \ln \theta_H^0 = \ln C_H^0 - 5,3016.$$

Вместо (22) тогда получим

$$\ln C_H^0 = \frac{\frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 - \mu_H^0}{RT} + 5,3016 + Z_{21} \cdot \ln \left[ 1 - \theta_Y + \theta_Y \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right] + \ln f_{H_2}^{1/2}. \quad (23)$$

При не слишком высоких давлениях  $H_2$  фугитивность совпадает с давлением, поэтому полученная формула отражает закон Сиверта для сплава Fe-Y-H. В случае  $\theta_Y = 0$  она должна перейти в уравнение (1а) растворимости водорода в  $\alpha$ -железе, что позволяет сразу найти неизвестное первое слагаемое:  $(\frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 - \mu_H^0)/RT = -1,4402 - 3269,8/T$ . Следовательно,

$$\ln C_H^0 = 3,8614 - \frac{3269,8}{T} + Z_{21} \cdot \ln \left[ 1 - \theta_Y + \theta_Y \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right] + \ln f_{H_2}^{1/2}. \quad (24)$$

В.И. Архаров проводил измерения растворимости при давлении  $p = f = 1$  атм, поэтому при анализе его результатов последнее слагаемое в (24) следует обратить в ноль. Как следует из (24) величина растворимости водорода в сплаве оказывается зависящей только от одного параметра  $\varepsilon$ , равного разности энергий связи атомов водорода с железом ( $\varepsilon_{H-Fe}$ ) и водорода с примесью замещения ( $\varepsilon_{H-Y}$ ), в данном случае с палладием. Чтобы оценить величину  $\varepsilon$  для сплава с 0,26 ат. % Pd (изучен Архаровым), была рассчитана серия кривых растворимости для разных  $\varepsilon$  (Дж/моль), а на поле температура-концентрация нанесены экспериментальные данные (см. рис. 1). Наилучшее согласие эксперимента с теорией получается при  $\varepsilon = 22\,500$  Дж/моль. Экспериментальные точки довольно точно расположены вдоль кривой, что позволяет говорить о согласии теории с экспериментом. Важно обратить внимание на особенность поведения кривых растворимости водорода в сплаве Fe-Pd при понижении температуры по сравнению с чистым железом. Для железа растворимость водорода непрерывно уменьшается при снижении температуры. Растворимость водорода в сплаве с палладием тоже снижается с понижением температуры до примерно 450 К, но затем начинается её рост по мере приближения к 0 К. Аналитически причина роста понятна; он обусловлен возрастанием функции  $\exp(\varepsilon/RT)$  при стремлении  $T \rightarrow 0$ . Физическая причина заключается в том, что атомы водорода всё в большей степени захватываются атомами палладия, а тепловое движение уже не в силах преодолеть такое взаимопротяжение.

Но для проблемы флокенов особенно важно то, что у сплавов с палладием резко возрастает концентрация растворенного водорода при температуре  $T_m$ , для которой максимально давление в микропорах, что дает основание предполагать, что уровень этого давления для сплава с Pd будет существенно меньшим.

Для расчетов давления молекулярного водорода в порах в зависимости от температуры было использовано уравнение (3). Если в выражении (24) положить  $P_{H_2} = f_{H_2} = 1$ , то функция  $C_H^0$  оказывается равной  $\Lambda^\alpha$ , входящей в уравнение (3). При решении уравнения (3) была внесена поправка по [12], ибо при очень высоких давлениях  $P_H^{1/2}$  следует заменить на  $f_{H_2}^{1/2}$ .

Как и следовало ожидать, кривые температурной зависимости давления в порах  $P_{H_2}$  имеет резкий максимум. Ниже мы рассматриваем влияние различных факторов только на максимальное давление, которое наиболее опасно с точки зрения возникновения флокенов.

Рис. 2 иллюстрирует влияние атомной доли палладия и исходного содержания водорода на максимум давления. Прежде всего бросается в глаза резкое уменьшение давления при добавлении палладия. Например, при введении 0,26 ат. % Pd в сплав, содержащий  $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  водорода, максимальное давление, равное для железа  $10^9 \text{ Па}$ , уменьшается до  $2 \cdot 10^7 \text{ Па}$ . Оно оказывается даже ниже, чем у железа, содержащего  $1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  водорода, а в таком железе (стали) флокены обычно не обнаруживаются. Возрастание исходной концентрации водорода, конечно, повышает давление, но эффективное воздействие палладия проявляется для любой исходной концентрации водорода. Влияние концентрации палладия и объемной доли пор на максимальное давление иллюстрирует рис. 3. Для железа максимальное давление заметно зависит от объемной доли пор. Но достаточно добавить примерно 0,2 % Pd, чтобы эта зависимость исчезла.

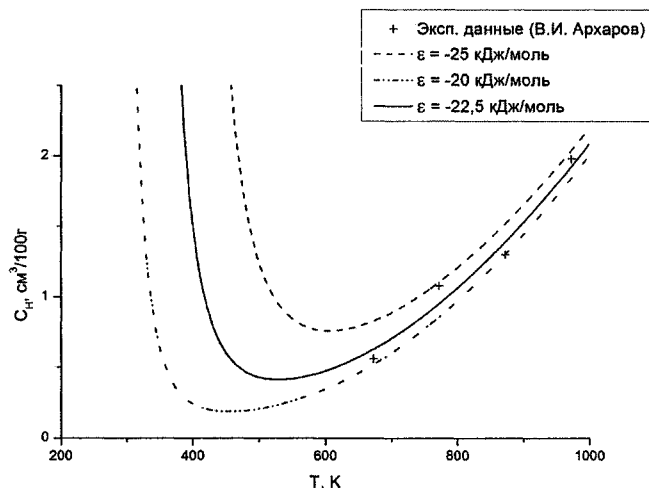


Рис. 1. Теоретические кривые растворимости водорода в сплаве Fe+0,26 ат. % Pd при различных значениях параметра  $\epsilon$  в сравнении с экспериментальными данными [7]

Рис. 2 иллюстрирует влияние атомной доли палладия и исходного содержания водорода на максимум давления. Прежде всего бросается в глаза резкое уменьшение давления при добавлении палладия. Например, при введении 0,26 ат. % Pd в сплав, содержащий  $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  водорода, максимальное давление, равное для железа  $10^9 \text{ Па}$ , уменьшается до  $2 \cdot 10^7 \text{ Па}$ . Оно оказывается даже ниже, чем у железа, содержащего  $1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  водорода, а в таком железе (стали) флокены обычно не обнаруживаются. Возрастание исходной концентрации водорода, конечно, повышает давление, но эффективное воздействие палладия проявляется для любой исходной концентрации водорода. Влияние концентрации палладия и объемной доли пор на максимальное давление иллюстрирует рис. 3. Для железа максимальное давление заметно зависит от объемной доли пор. Но достаточно добавить примерно 0,2 % Pd, чтобы эта зависимость исчезла.

Рис. 2 иллюстрирует влияние атомной доли палладия и исходного содержания водорода на максимум давления. Прежде всего бросается в глаза резкое уменьшение давления при добавлении палладия. Например, при введении 0,26 ат. % Pd в сплав, содержащий  $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  водорода, максимальное давление, равное для железа  $10^9 \text{ Па}$ , уменьшается до  $2 \cdot 10^7 \text{ Па}$ . Оно оказывается даже ниже, чем у железа, содержащего  $1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  водорода, а в таком железе (стали) флокены обычно не обнаруживаются. Возрастание исходной концентрации водорода, конечно, повышает давление, но эффективное воздействие палладия проявляется для любой исходной концентрации водорода. Влияние концентрации палладия и объемной доли пор на максимальное давление иллюстрирует рис. 3. Для железа максимальное давление заметно зависит от объемной доли пор. Но достаточно добавить примерно 0,2 % Pd, чтобы эта зависимость исчезла.

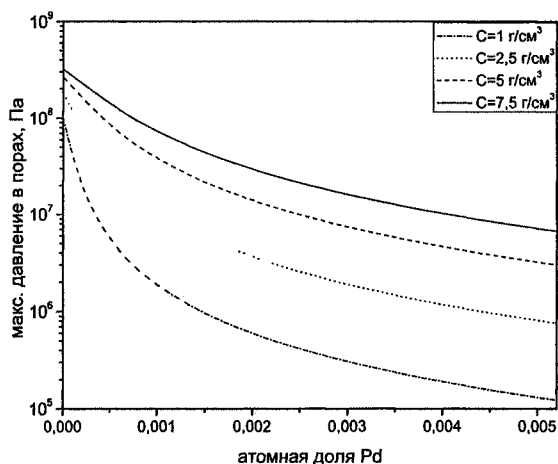


Рис. 2. Влияние концентрации палладия и исходного содержания водорода на максимальное давление водорода в порах ( $f = 0,005$ )

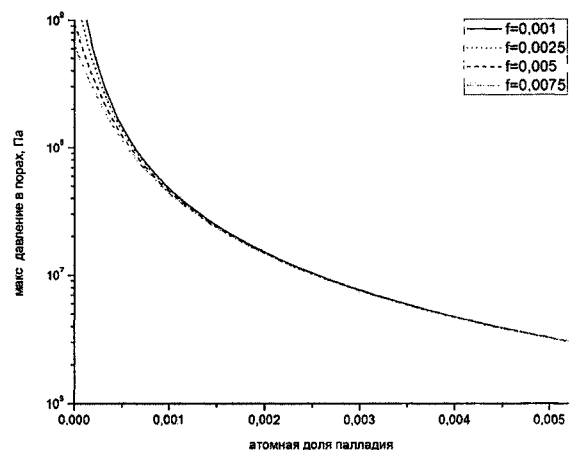


Рис. 3. Влияние концентрации палладия и объемной доли пор на максимальное давление в микропорах ( $C_H^0 = 5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ )

### Общие выводы

1. Разработана статистическая модель тройного раствора, содержащего сильно взаимодействующие растворенные атомы внедрения и замещения, например, водорода и палладия.
2. В рамках этой модели получено уравнение растворимости водорода в сплаве Fe–Pd, позволившее аналитически описать экспериментальные данные В.И. Архарова.
3. Температурная зависимость растворимости водорода в сплаве Fe–Pd–H имеет важную особенность – наличие минимума. В отличие от железа, где при  $T \rightarrow 0$  растворимость водорода стремится к нулю, в сплавах Fe–Pd она возрастает.
4. Этот эффект накопления водорода около ловушек-атомов является причиной резкого снижения давления водорода в микропорах по сравнению с железом и сталями и является причиной подавления образования флокенов при легировании стали малыми добавками палладия (эффект Архарова).
5. Существует, по-видимому, возможность введения других, менее дорогих добавок элементов, создающих столь же сильное взаимодействие с водородом, как палладий, и тем самым предотвращающих образование в стали флокенов.

Работа поддержана грантом 2.1.1/1776 целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Минобрнауки РФ.

### Литература

1. Гельд, П.В. Водород и несовершенства структуры металла / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. – М.: Metallurgia, 1979. – 221 с.
2. Шаповалов, В.И. Флокены и контроль водорода в стали / В.И. Шаповалов, В.В. Трофименко. – М.: Metallurgia, 1987. – 161 с.
3. Гельд, П.В. Водород в металлах и сплавах / П.В. Гельд, Р.А. Рябов. – М.: Metallurgia, 1974. – 272 с.
4. Мирзаев, Д.А. Термодинамический аспект выделения растворенного водорода в микропорах металла / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7(62). – С. 117–123.
5. Архаров, В.И. О влиянии примеси палладия к железу на его проницаемость для водорода / В.И. Архаров, А.А. Кралина // Физика металлов и металловедение (ФММ) – 1959. – Т. 8, вып. 1. – С. 45–52.
6. О возможности снижения склонности стали к флокенообразованию посредством малых добавок палладия / В.И. Архаров, А.А. Кралина, Л.И. Кватер, П.В. Склюев // Известия АН СССР. – Металлы. – 1967. – № 1. – С. 105–111.
7. Влияние малых добавок палладия на водородопроницаемость среднелегированной стали / В.И. Архаров, Т.Т. Мороз, И.А. Новохатский и др. // Физ.-хим. механика металлов. – 1971. – Т. 7, № 6. – С. 51–54.
8. Архаров, В.И. О влиянии палладия на флокеночувствительность стали / В.И. Архаров, Т.Т. Мороз, И.А. Новохатский и др. // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – Т. 12, № 1. – С. 47–51.
9. Бурyleв, Б.П. Особенности физико-химического анализа металлических расплавов по изотермам растворимости газов в сплавах / Б.П. Бурyleв // Труды X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Т. 1. Теоретическое изучение металлических и оксидных расплавов. – Екатеринбург–Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. – С. 115–119.
10. Маклеллан, Р.Б. Термодинамика разбавленных твердых растворов внедрения. Устойчивость фаз в металлах и сплавах / Р.Б. Маклеллан. – М.: «Мир», 1970. – С. 331–353.
11. Штремель, М.А. Ближний порядок в тройных твердых растворах замещения-внедрения / М.А. Штремель, Ю.А. Крупин, Е.В. Зарецкий // ФММ. – 1978. – Т. 46, вып. 5. – С. 982–991.
12. Даркен, Л.С. Физическая химия металлов (пер. с англ.) / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри. – М.: Гос. научн.-техн. изд-во литературы по черн. и цв. металлургии, 1960.
13. Колачев, Б.А. Термодинамика фазовых равновесий в системах металл-водород / Б.А. Колачев, Р.М. Габидуллин // Итоги науки и техники. Серия «Металловедение и термическая обработка». – М.: 1986. – Т. 20. – С. 3–50.

Поступила в редакцию 6 ноября 2008 г.

## THEORY OF IMPACT OF SMALL ADDITIVES OF PALLADIUM ON THE HYDROGEN SOLUBILITY AND ON THE FLAKE FORMATION IN THE STEEL

Taking into account the short-distance order in the arrangement of Pd and H atoms, the authors explain the reasons of the considerable increase of hydrogen solubility in the crystalline matrix of iron as well as of quick decrease of risk of the flakes formation when introducing small additives of palladium into the steel.

*Keywords: hydrogen in iron, solubility, theory, flakes.*

**Mirzaev Jhalal Aminulovich** – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Physical Metallurgy and Solid State Physics Department, South Ural State University

**Мирзаев Джалал Аминулович** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра «Физическое металловедение и физика твёрдого тела», Южно-Уральский государственный университет.

**Kashukov Ivan Vasilyevich** – Student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State university.

**Кашуков Иван Васильевич** – студент, кафедра «Общая и теоретическая физика», Южно-Уральский государственный университет

**Mirzoev Aleksandr Aminulaevich** – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University

**Мирзоев Александр Аминулаевич** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра «Общая и теоретическая физика», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

**Okishev Konstantin Yurievich** – Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Professor Assistant, Physical Metallurgy and Solid State Physics Department, South Ural State University

**Окишев Константин Юрьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра «Физическое металловедение и физика твёрдого тела», Южно-Уральский государственный университет.

## ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ СО СРЕДОЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ

Н.Р. Садыков, Н.А. Скоркин

На основе полученной системы материальных уравнений смоделирован процесс усиления в резонаторе СВЧ-излучения с длиной волны  $\lambda \sim 10$  см. Показано, что можно достичь плотности энергии излучения  $W \sim 1000$  Дж/м<sup>3</sup>. Накачка среды производится с помощью стационарного электрического поля при наличии в среде проводящих наночастиц. Оценена необходимая для этого массовая концентрация наночастиц и величина накачиваемого поля. Предлагается с помощью стационарного электрического поля способ получения активной среды для усиления СВЧ-излучения в диапазоне длины волны  $\lambda \sim 10$  см. Для этого нужно распылить удлинённые электропроводящие наночастицы.

*Ключевые слова:* СВЧ-излучение, наночастицы, стационарное электрическое поле.

*Введение.* В настоящее время проводятся интенсивные исследования, связанные с наличием пылевых частиц в нейтральной газовой среде, в ионизированном газе. Это направление является перспективным в связи с различными технологическими приложениями: процессы горения, плазменные технологии, физика атмосферы, управляемый термоядерный синтез. В случае плазменных технологий большой интерес вызывает кристаллизация пылевых частиц в газоразрядной плазме – образование упорядоченных структур [1, 2]. Вызывает определенный интерес процессы, связанные со взаимодействием излучения со средой, содержащей наночастицы и наноструктуры [3, 4]. В данной работе на основе полученной системы материальных уравнений моделируется процесс усиления в резонаторе СВЧ-излучения с длиной волны  $\lambda \sim 10$  см. Накачка среды производится при наличии в ней проводящих наночастиц с помощью стационарного электрического поля. Оценена необходимая для этого массовая концентрация наночастиц и величина накачиваемого поля. Приступим к рассмотрению сформулированной задачи.

*Вывод системы материальных уравнений.* Пусть имеется неограниченная область, состоящая из вытянутых наночастиц (содержащая удлинённые наночастицы) концентрации  $n$ . Пусть через такую область распространяется электромагнитное излучение. Электрическое поле обозначим как  $\vec{E}(t, \mathbf{r})$ . Для того чтобы описать механизм взаимодействия таких частиц с электромагнитным излучением, аппроксимируем эти частицы двумя одинаковыми проводящими шарами радиуса  $R$  и массы  $m$  (см. рис. 1).

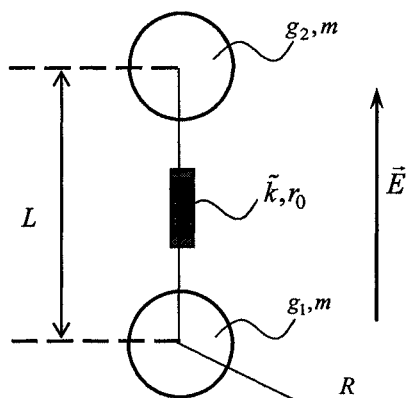


Рис. 1. Аппроксимация наночастицы гантелью

Будем считать, что шары соединены проводящим тонким стержнем длины  $L$ , коэффициентом упругости  $\tilde{k}$  и электрическим сопротивлением  $r_0$ . Пусть  $g_1(t)$  и  $g_2(t)$  соответственно заряды на первом и втором шарах. Будем считать, что диполи параллельны электрическому полю волны. Поляризация в общем случае будет складываться из линейной  $P_0$  и нелинейной  $P_1$  поляризаций

будет складываться из линейной  $P_0$  и нелинейной  $P_1$  поляризаций

$$P_0 = \frac{1}{2} n L (g_2 - g_1), P_1 = \frac{1}{2} n x (g_2 - g_1) - \frac{1}{2} n x^{(0)} (g_2^{(0)} - g_1^{(0)}), x = x(t) = x_2(t) - x_1(t), x^{(0)} = x_2^{(0)} - x_1^{(0)}, \quad (1)$$

где  $P_0, P_1$  – соответственно амплитуды векторов  $P_0, P_1$ ;  $n$  – концентрация наночастиц в области;  $x(t)$  – быстро осциллирующая в масштабе времени изменения разности зарядов величина, которая характеризует изменение расстояния между шарами за счет упругих сил;  $x \ll L$ ;  $g_1 + g_2 = g_1^{(0)} + g_2^{(0)}$ ;  $x^{(0)}$  – характеризует дополнительную деформацию за счет упругих и кулоновской сил двух предварительно заряженных шаров с зарядами  $g_1^{(0)}, g_2^{(0)}$  при наличии  $E$

$$\tilde{k}(x_2^{(0)} - x_1^{(0)}) = (g_2^{(0)} - g_1^{(0)})E/2. \quad (2)$$

Нетрудно заметить, что  $P_1$  характеризует изменение нелинейной поляризации при соответствующем изменении зарядов. В (2) линейность  $P_0$  следует из того факта, что при  $R \ll L$  имеет место соотношение  $(g_2 - g_1)/R = LE$ , т. е.

$$P_0 = \frac{1}{2}nRL^2E = \chi E, \quad (3)$$

где электрическая восприимчивость равна  $\chi = nRL^2/2 = \text{const}$ .

С учетом полученных соотношений уравнение поля в резонаторе с распыленными наночастицами с учетом полученных соотношений запишется ([5], с. 75) как

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \omega_0^2 \mathbf{E} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_1}{\partial t^2}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$  – диэлектрическая проницаемость. В (4) предполагается, что поляризация  $\mathbf{P}_1$ , зависящая от поля резонатора, имеет такое же пространственное распределение, как и нормальная мода поля резонатора.

В случае отсутствия излучения при  $R \ll L$  энергия системы будет равна

$$W_1 = n[(g_1^{(0)})^2 + (g_2^{(0)})^2]/2R, \quad (5)$$

где  $g_1^{(0)}$ ,  $g_2^{(0)}$  – заряды на шарах в начальный момент времени.

В присутствии поля излучения в произвольный момент времени энергия системы будет равна

$$W_2 = n[g_1^2 + g_2^2]/2R, \quad (6)$$

где  $g_1 + g_2 = g_1^{(0)} + g_2^{(0)} = 0$ .

Из (5) и (6) получим, что при наличии излучения энергия системы меняется на величину

$$W = W_2 - W_1 = N - N_0, \\ N = \frac{n(g_2 - g_1)^2}{4R}, \quad N_0 = \frac{n(g_2^{(0)} - g_1^{(0)})^2}{4R}, \quad (7)$$

где при выводе (7) учтено, что будет иметь место соотношение

$$g_1^2 + g_2^2 - (g_1^{(0)})^2 - (g_2^{(0)})^2 = 2g_1^{(0)}g_2^{(0)} - 2g_1g_2.$$

При усилении поля будет иметь место  $N - N_0 < 0$ ,  $\partial N/\partial t > 0$ . Если  $E \cdot \partial P_1/\partial t$ , то поле будет совершать положительную работу и энергия поля будет уменьшаться. Поэтому для увеличения энергии поля необходимо выполнение условия  $E \cdot \partial P_1/\partial t$ .

С учетом сказанного, при наличии электромагнитного поля СВЧ-излучения закон сохранения энергии с помощью введенных величин  $N$ ,  $P_1$  запишется так:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{1}{T_1}(N - N_0) = -E \frac{\partial P_1}{\partial t}, \quad (8)$$

Уравнение (8) представляет собой одно из двух материальных уравнений ([5], с. 75). Следует отметить, что величина  $N$  является медленно меняющейся в масштабе собственных малых колебаний осциллятора с коэффициентом упругости  $\tilde{k}$ . При этом сами колебания осциллятора в описываемой здесь модели будут определять поправку к поляризации (нелинейную поляризацию). Поскольку величина  $N$  и амплитуда колебаний осциллятора (колебания нелинейной поляризации) будут характеризоваться относительным расстоянием между двумя шарами, то в нашем случае относительное изменение расстояния между двумя центрами будет описываться двумя функциями, которые характеризуются разными масштабами изменения. Первая функция определяет величину  $N$ , которая меняется медленно, но при этом величина изменения достигает значительных величин. Вторая величина – это нелинейная поляризация, которая является быстро осциллирующей функцией относительно переменной  $N$ , но при этом амплитуда колебаний незначительна в масштабе изменения первой функции. Такое «временное» отличие функций позволяет

выделить два уравнения. Первое уравнение – уравнение (8). Получим второе материальное уравнение – уравнение для нелинейной поляризации

Относительно обобщенной координаты  $x = x_2 - x_1$ , где  $x_1, x_2$  – соответственно координаты центров шаров, будет иметь место уравнение движения

$$\mu \ddot{x} + \tilde{k} x = \frac{1}{2}(g_2 - g_1)E, \quad (9)$$

где  $\mu = m/2$  – приведенная масса,  $\ddot{x} = d^2x/dt^2$ .

С учетом сил трения и соотношения (1) из (9) получим

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial t^2} + \frac{2}{T_2} \frac{\partial P_1}{\partial t} + \Omega^2 P_1 = n \frac{(g_2 - g_1)^2}{4\mu} E - n \Omega^2 \frac{g_2^{(0)} - g_1^{(0)}}{2} (x_2^{(0)} - x_1^{(0)}), \quad (10)$$

где  $\Omega^2 = \tilde{k}/\mu$ . При выводе (10) учтено, что

$$\left| \frac{\partial \ln |g_1|}{\partial t} \right| \sim \left| \frac{\partial \ln |g_2|}{\partial t} \right| \ll \left| \frac{\partial \ln |x|}{\partial t} \right|.$$

С учетом (2) уравнение (10) запишется в виде

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial t^2} + \frac{2}{T_2} \frac{\partial P_1}{\partial t} + \Omega^2 P_1 = \frac{R}{\mu} (N - N_0) E, \quad (11)$$

где  $N, N_0$  определены в (7); второе слагаемое в (11) характеризует диссипативные процессы, например, трение, обусловленное взаимодействием шаров со средой, например, воздухом.

Уравнения (4), (8) и (11) представляют собою систему материальных уравнений в резонаторе, где роль среды выполняют удлинённые наночастицы, распыленные в газовой среде. В данной работе наночастицы аппроксимированы удлинёнными электропроводящими гантельками. Величины  $N$  и  $P_1$  в (8) и (11) выполняют соответственно роль разности населенностей уровней и поляризации (см. ([5], с. 75) или [6]).

Рассмотрим когерентное излучение в резонаторе

$$P_1 = \frac{1}{2} \tilde{P}_1 \exp(-i\omega t) + \text{компл. сопряж}, \quad E = \frac{1}{2} \tilde{E} \exp(-i\omega t) + \text{компл. сопряж}. \quad (12)$$

и запишем систему материальных уравнений относительно  $\tilde{P}_1, \tilde{E}$ .

Предположим, что резонатор настроен так, что  $\omega = \Omega = \omega_0$ . Из (11) с учетом (12) получим

$$\frac{\partial \tilde{P}_1}{\partial t} + \frac{1}{T_2} \tilde{P}_1 = -i \frac{\Lambda}{2\omega} \tilde{N} \tilde{E}, \quad \frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} + \frac{1}{2\tau} \tilde{E} = i \frac{2\pi\omega}{\varepsilon} \tilde{P}_1, \quad (13)$$

где  $\Lambda = R/\mu$ ,  $N - N_0 = -\tilde{N}$  и при выводе второго уравнения в (13) учтено, что в случае усиления излучения напряженность поля и нелинейная поляризация направлены в противоположных направлениях.

Из (8) с учетом (12) получим

$$\frac{\partial \tilde{N}}{\partial t} + \frac{1}{T_1} \tilde{N} = i \frac{\omega}{4} (\tilde{E} \tilde{P}_1^* - \tilde{E}^* \tilde{P}_1). \quad (14)$$

Из первого уравнения (13) в квазистационарном случае  $\partial \tilde{P}_1 / \partial t \ll \tilde{P}_1 / T_2$  следует

$$\tilde{P}_1 = -i \frac{T_2 \Lambda \tilde{N}}{2\omega} \tilde{E} = \chi_1 \tilde{E}. \quad (15)$$

Подставим (15) в (8). В результате получим

$$\frac{\partial \tilde{N}}{\partial t} + \frac{1}{T_1} \tilde{N} = -\frac{T_2 \Lambda \tilde{N}}{4} |\tilde{E}|^2. \quad (16)$$

Из второго уравнения (13) с учетом (15) следует

$$\frac{\partial |\tilde{E}|^2}{\partial t} + \frac{1}{\tau} |\tilde{E}|^2 = \frac{2\pi T_2 \Lambda \tilde{N}}{\varepsilon} |\tilde{E}|^2. \quad (17)$$



**Результаты численного моделирования.** На основе материальных уравнений (13) и (14) проведена серия расчетов по определению усиления СВЧ-излучения в нестационарном пространственном резонаторе – аналоге плазменных образований. Уравнения (13) и (14) являются нелинейными обыкновенными дифференциальными уравнениями жесткого типа. Для их численного решения была использована подпрограмма решения жестких дифференциальных уравнений DIVPAG из библиотеки стандартных программ IMSL языка программирования FORTRAN 90. Эта подпрограмма решает задачу Коши методом Гира – дифференцирования назад с автоматическим выбором шага интегрирования. В расчетах полагалось (см. [7]):  $R = 10^{-8}$  м,  $\varepsilon = 1$ ,  $\tau = 10^{-3}$  с,  $\rho = 2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> – плотность шаров радиуса  $R$ ,  $L = 20R$ ,  $\omega T_2 = 10^4$ ,  $\omega = 2 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup> ( $T_2 = 5 \cdot 10^{-7}$  с),  $E_0^2 / 8\pi = 10$  Дж/м<sup>3</sup> – плотность энергии электростатического поля, с помощью которого производится накачка среды, состоящей из распыленных наночастиц,  $c_0 = 8\pi R^3 n / 3 = 10^{-3}$  – объемная концентрация гантелек.

Из приведенных выше данных следует, что  $\Lambda = R / \mu = 3 / (2\pi\rho R^2) \approx 2,4 \cdot 10^{12}$  м/кг. В данной работе в отличие от работы [7] вместо графита взят кремний, в результате чего получено значение  $T_1 \approx 4 \cdot 10^{-7}$  с. Поскольку для графита  $T_1 \sim 10^{-15}$  с, то в этом случае время электрического разрядника должно быть меньше  $\sim 10^{-15}$  с, но разрядники с такими параметрами нельзя реализовать на практике. Величина «разности инверсии населенностей» в начальный момент времени в соответствии с (7) будет равна

$$\tilde{N}|_{t=0} = \frac{nRL^2}{4} |E_0|^2 = \frac{3}{4} c_0 \frac{L^2}{R^2} \frac{|E_0|^2}{8\pi} = 3 \text{ Дж/м}^3.$$

Многократная накачка при численном моделировании осуществлялась следующим образом. Через интервал времени  $\Delta t$  величина  $\tilde{N}$  в точке  $t_n = n\Delta t$  полагалась равной начальной  $\tilde{N}|_n = 3$ , величины  $E, P_1$  брались с правого конца интервала  $(n-1)$  накачки. На рис. 2, 3 и на рис. 4 приведены соответственно зависимости усиления плотности энергии излучения  $W = |\tilde{E}(t)|^2 / 8 \cdot \pi = \varepsilon_0 |\tilde{E}(t)|^2 / 2$ , нелинейной поляризации  $\tilde{P}_1$  и величины накачки среды  $\tilde{N}$  от времени  $t$  в случае двукратной накачки с помощью стационарного электрического поля.

Начальная плотность энергии поля равнялась  $W(t=0) = 4,4 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>3</sup>. Из рис. 4 видно, что в случае первых двух накачек величина  $\tilde{N}$  быстро возрастала в небольшом интервале времени, отсчитываемом от точки  $t_n$ , а потом медленно стремилась к асимптотическому значению – нулю.

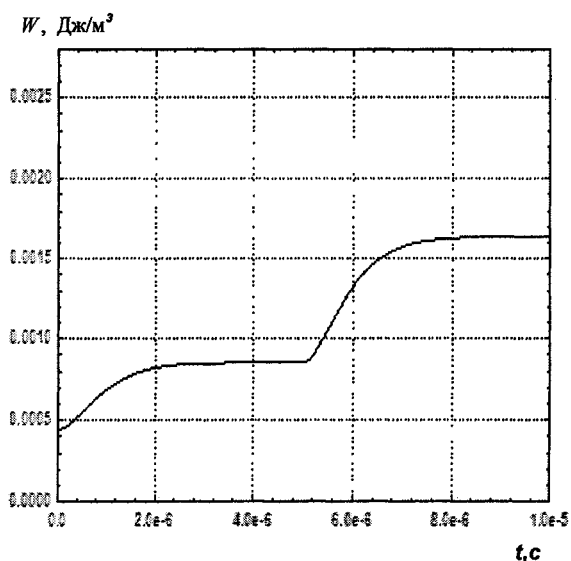


Рис. 2. Зависимость плотности энергии излучения  $W$  от времени  $t$  при двукратной накачке

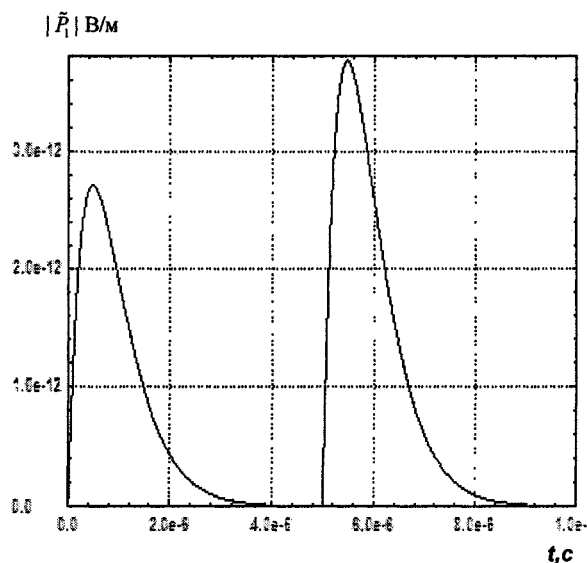


Рис. 3. Зависимость модуля нелинейной поляризации  $|\tilde{P}_1|$  от времени  $t$

В одном акте усиления характерный масштаб времени по полувысоте имеет порядок  $\sim 4 \cdot 10^{-7}$  с. В случае многократной накачки при больших значениях времени у величины  $\tilde{N}$ , поляризации и мощности излучения появляются осцилляции. Если в уравнении (17) пренебречь вторым слагаемым, то рост мощности излучения за один акт усиления будет определяться интегралом от величины  $\tilde{N}$ . Это подтверждается результатами численного моделирования.

На рис. 5 приведены зависимости усиления плотности энергии излучения с интервалами времен для одной накачки  $\Delta t = 5 \cdot 10^{-6}$  с,  $\Delta t = 2,5 \cdot 10^{-6}$  с и  $\Delta t = 1,5 \cdot 10^{-6}$  с. Максимальные значения энергии излучения достигались соответственно при 4600-кратной накачке, 5400-кратной накачке и 5600-кратной накачке. При  $\Delta t = 5 \cdot 10^{-6}$  с плотность энергии излучения достигает максимальной величины  $W_{\max} = 598$  Дж/м<sup>3</sup> за время  $t_{\max} = 0,023$  с, при  $\Delta t = 2,5 \cdot 10^{-6}$  с достигает максимальной величины  $W_{\max} = 1200$  Дж/м<sup>3</sup> за время  $t_{\max} = 0,0135$  с и при  $\Delta t = 1,5 \cdot 10^{-6}$  с достигает максимальной величины  $W_{\max} = 2028$  Дж/м<sup>3</sup> за время  $t_{\max} = 0,0084$  с. Такая закономерность объясняется тем, что в приведенных на рис. 5 расчетных величинах интеграл от  $\tilde{N}$  практически остается постоянной величиной при различных значениях и интервалах времени накачки. Соответственно будут отличаться время и значение  $W$  в стационарном режиме.

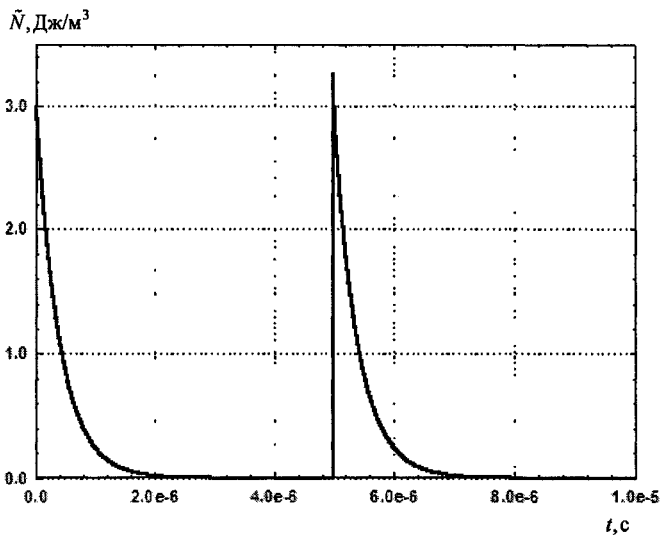


Рис. 4. Зависимость величины накачки среды  $\tilde{N}$  от времени  $t$  при двукратной накачке

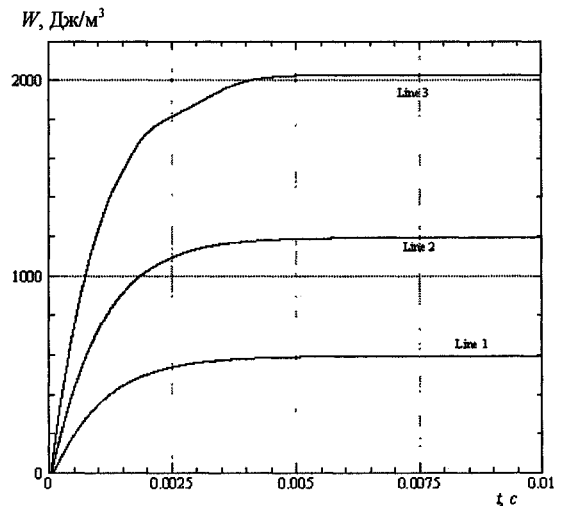


Рис. 5. Зависимость плотности энергии излучения  $W$  от времени  $t$ : Line 1 –  $\Delta t = 5 \cdot 10^{-6}$  с; Line 2 –  $\Delta t = 2,5 \cdot 10^{-6}$  с; Line 3 –  $\Delta t = 1,5 \cdot 10^{-6}$  с.

В правой части уравнения (17) коэффициент при  $|\tilde{E}|^2$ , имеющий размерность обратного значения времени, будет равен

$$\frac{1}{T} = \frac{2\pi T_2 \Lambda \tilde{N}|_{\nu=0}}{\varepsilon} \approx 2,3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}.$$

Видно, что  $T \approx 4,4 \cdot 10^{-8}$  с значительно меньше периода колебаний излучения (период электромагнитных колебаний равен  $2\pi/\omega \approx 3,14 \cdot 10^{-10}$  с<sup>-1</sup>).

**Заключение.** Полученная система материальных уравнений описывает в пространственном резонаторе (аналоге плазменных образований) процесс усиления СВЧ-излучения. При  $\omega = 2 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup> и объемной концентрации наночастиц  $c_0 = 10^{-3}$  для однократной накачки характерное время усиления для удлинённых наночастиц  $L \approx 20R$  составило  $T \sim 10^{-8} \div 10^{-7}$  с. В результате многократной накачки плотность энергии излучения можно довести до  $W \approx 2000$  Дж/м<sup>3</sup> за время  $t_{\max} = 0,008$  с (см. рис. 5).

Известно, что в случае квазистационарного поля длительностью  $(1 \div 3) \cdot 10^{-9}$  с величина поля разряда определяется значением  $E_0 = 1,5 \cdot 10^7$  В/м [8–10], что составляет плотность энергии поля  $W \approx 1000$  Дж/м<sup>3</sup>. Такую плотность энергии излучения в нашей задаче можно достигнуть за время  $\Delta t_2 \approx 0,01 \div 0,1$  с.

Рассмотренный в работе теоретический подход позволяет также рассмотреть процесс усиления бегущей волны – усиление СВЧ-излучения.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ, проект № 07-01-96011.

### Литература

1. Фортов, В.Е. Пылевая плазма, индуцированная солнечным излучением, в условиях микрогравитации: эксперимент на борту орбитальной станции «Мир» / В.Е. Фортов, А.П. Нефедов, О.С. Ваулина и др. // ЖЭТФ. – 1998. – Т. 114, вып. 6(12). – С. 2004–2021.
2. Нефедов, А.П. Кристаллические структуры в плазме с сильным взаимодействием макрочастиц / А.П. Нефедов, О.Ф. Петров, В.Е. Фортов // УФН. – 1998. – Т. 176, № 11. – С. 1215–1226.
3. О возможности создания нестационарного волноводного канала на основе удлиненных наночастиц / В.А. Зацепин, В.П. Смыслов, Н.Р. Садыков и др. // Оптика атмосферы и океана. – 2007. – Т. 20, № 4. – С. 378–379.
4. О возможности создания нестационарного волноводного канала на основе удлиненных наночастиц / В.А. Зацепин, В.П. Смыслов, Н.Р. Садыков и др. // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17, № 2–3. – С. 168–170.
5. Пантел, Р. Основы квантовой электроники / Р. Пантел, Г. Путхов. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
6. Крюков, П.Г. Распространение импульса света в резонансно усиливающей (поглощающей) среде / П.Г. Крюков, В.С. Летохов // УФН. – 1969. – Т. 99, № 2. – С. 169–225.
7. Садыков, Н.Р. Вывод системы материальных уравнений при взаимодействии излучения с наночастицами / Н.Р. Садыков // Оптика атмосферы и океана. – 2008. – Т. 21, № 10 – С. 855–857.
8. Яландин, М.И. Мощные малогабаритные импульсно-периодические генераторы субнаносекундного диапазона / М.И. Яландин, В.Г. Шпак // Приборы и техника эксперимента. – 2001. – № 3. – С. 5–31.
9. Генерирование высоковольтных субнаносекундных импульсов пиковой мощности 700 МВт и частотой до 3,5 кГц / С.К. Любутин, Г.А. Месяц, С.Н. Рукин и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2001. – № 5. – С. 80–88.
10. Генерация мощных сверхкоротких импульсов СВЧ излучения / А.А. Ельчанинов, С.Д. Коровин, И.В. Пегель и др. // Известия вузов. Радиофизика. – 2003. – Т. XLVI, № 8–9. – С. 874–882.

Поступила в редакцию 10 сентября 2008 г.

## PHYSICO-MATHEMATICAL MODEL OF INTERACTION BETWEEN RADIATION AND MEDIUM CONTAINING NANOPARTICLES

On the basis of the obtained system of the constitutive equations the authors simulate the process of gaining in the resonator of the microwave-radiating with the  $\lambda \sim 10$  cm wavelength. They demonstrate that it is possible to gain  $W \sim 1000$  J/m<sup>3</sup> radiation density. Medium pumping is carried out by means of the stationary electric field with the conducting nanoparticles. The authors also measure the necessary weight concentration of the nanoparticles and the dimension of the pumping field. They offer a method of the active medium producing for the microwave-radiation gaining within the wavelength range  $\lambda \sim 10$  cm and using the stationary electric field.

*Keywords: microwave-radiation, nanoparticles, stationary electric field.*

**Sadykov Nail Rahmatullovich** – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Senior Teacher, Branch of the South Ural State University in the city of Snezhinsk.

**Садыков Наиль Рахматуллович** – доктор физико-математических наук, старший преподаватель, филиал Южно-Уральского государственного университета, г. Снежинск.

**Skorkin Nikolai Andreevich** – Dr.Sc. (Engineering), Professor, Branch of the South Ural State University in the city of Snezhinsk.

**Скоркин Николай Андреевич** – доктор технических наук, профессор, филиал Южно-Уральского государственного университета, г. Снежинск.

e-mail: n.a.skorkin@rambler.ru

## ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

П.С. Семочкин, В.П. Андрейчук, Л.А. Песин, С.Е. Евсюков,  
О.В. Корякова, Е.А. Беленков, И.В. Шахова

Рассмотрены изменения рентгеновских дифракционных и ИК-спектров пленок поливинилиденфторида при одноосном механическом удлинении. Показано, что при одноосном растяжении ПВДФ происходит аморфизация образца, уменьшение содержания  $\alpha$ - и увеличение  $\beta$ -фазы, при этом площадь СН полосы может выполнять роль нормировочного параметра при количественном анализе ИК-спектров образцов, отличающихся по площади исследуемой поверхности

*Ключевые слова:* одноосное растяжение пленок поливинилиденфторида (ПВДФ), дегидрофторирование (ДФ), ИК-спектроскопия

### Введение

Исследование модификации поливинилиденфторида (ПВДФ) представляет научный интерес, поскольку этот полимер широко используется в современных технологиях [1–7]. Не менее важным является изучение возможности синтеза одномерных углеродных структур (карбиноидов) на основе ПВДФ. Равное количество атомов фтора и водорода в основной цепи исходного полимера дает перспективу достижения значительной степени карбонизации за счет их элиминирования в виде молекул фтористого водорода. Одним из наиболее доступных методов синтеза карбиноидов в настоящее время представляется химическое дегидрофторирование (ДФ) ПВДФ [8].

Дегидрофторизирующая смесь проникает внутрь пленки постепенно. Поэтому степень карбонизации ПВДФ максимальна на поверхности пленки и уменьшается с глубиной проникновения в результате уменьшения фактического времени взаимодействия более глубоких слоев образца со смесью и ослаблением эффективности последней вследствие уменьшения содержания в ней активных веществ. Следовательно, значительная часть пленки при ДФ, как правило, остается в исходном состоянии [9]. Глубина реакции обычно зависит от ее продолжительности и от степени кристалличности исходного полимерного материала.

При одноосном растяжении происходит уменьшение толщины пленки, что позволяет уменьшить долю непрореагировавшего ПВДФ, не увеличивая времени ДФ и глубины проникновения дегидрофторизирующей смеси. Возникающие при растяжении пленки механические напряжения могут изменить степень кристалличности исходного образца, что способно оказывать влияние на эффективность карбонизации ПВДФ [10]. Фазовое превращение ПВДФ ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) при одноосном растяжении пленки [11] также может способствовать увеличению эффективности ДФ [12].

Целью настоящей работы является изучение влияния одноосного растяжения на изменение характеристик молекулярной структуры пленки ПВДФ.

### 1. Синтез и подготовка образцов, методика эксперимента

Исследовались образцы исходного и одноосно растянутого ПВДФ. Образцы были приготовлены из частично кристаллического ПВДФ марки Кунаг 720 (исходная толщина ~ 50 мкм). Для одноосного растяжения пленок ПВДФ при комнатной температуре была создана специальная установка (рис. 1).

Установка состоит из основания, подвижного и неподвижно-го зажимов. Образец фиксируется зажимами, затем с помощью колкового механизма производится медленное натяжение прикрепленной к подвижному зажиму проволоки и растяжение образца.

Изготовление растянутых пленок проводилось дважды. Каждый раз получали три пленки с коэффициентами удлинения (отношениями конечной длины образца к первоначальной) 1,5; 2 и

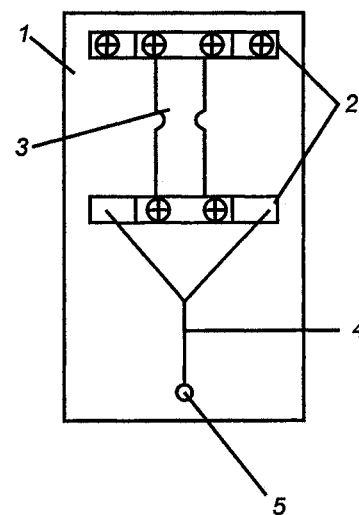


Рис. 1. Схема установки для одноосного растяжения пленок ПВДФ:

- 1 – основание; 2 – зажимы;
- 3 – пленка; 4 – проволока;
- 5 – колковый механизм

4. Образцы, приготовленные в результате первой серии растяжений, в тексте далее обозначены в соответствии с коэффициентами удлинения 1,5а; 2а и 4а. Они, а также нерастянутая исходная пленка (образец 1) использовались как для измерения спектров рентгеновской дифракции, так и для регистрации инфракрасных (ИК) спектров. Для оценки однородности растянутых пленок образцы, полученные во второй серии опытов по растяжению, разрезались на две части и в дальнейшем обозначены 1,5б; 1,5в; 2б; 2в; 4б и 4в. Эти 6 образцов растянутых пленок использовались только для измерения ИК-спектров.

Измерения рентгеноструктурных параметров проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (Cu K<sub>α</sub>-излучение, геометрия на отражение). Погрешность гониометра не превышала ±0,05°. Спектроскопия ИК-излучения проводилась на спектрометре «Spectrum One B» фирмы Perkin Elmer Instrument в интервале волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup> в двух режимах – пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Погрешность прибора не превышала ±0,5 см<sup>-1</sup>. Идентификация пиков осуществлена на основании литературных данных [13, 14].

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры рентгеновской дифракции исследуемых образцов. Для исходного полимера наблюдается три явно различимых пика при углах дифракции 17,77; 18,46 и 20,02°, обозначенные на рис. 2 штриховыми линиями и римскими цифрами I, II и III, соответственно, а также размытый максимум в интервале 25–29°.

При одноосном растяжении пленки происходит прогрессивное увеличение ширины пиков рентгеновской дифракции (рис. 2), что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности полимера. Из рис. 2 видно, что растяжение пленки также приводит к смещению пиков в сторону больших углов. Результаты обработки спектров рентгеновской дифракции представлены в табл. 1.

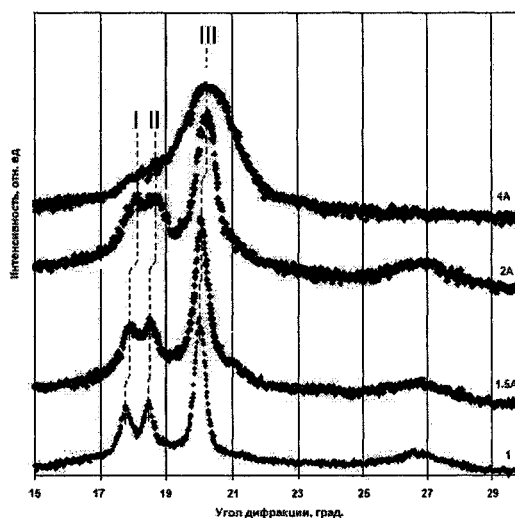


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции образцов исходного ПВДФ и одноосно растянутых пленок (кривые 1; 1,5а; 2а и 4а). Здесь и далее обозначение кривых совпадает с маркировкой образцов

Таблица 1

Угловое положение и кристаллографическая идентификация пиков рентгеновской дифракции ПВДФ и одноосно растянутых пленок

Маркировка образца	Угол дифракции, град		
	Пик I (100)	Пик II (020)	Пик III (110)
1	17,77	18,46	20,02
1,5а	17,90	18,52	20,04
2а	18,10	18,62	20,23
4а			20,29
Данные из [13] для α-фазы	17,88	18,40	20,14
Данные из [13] для β-фазы			20,84

Анализ данных табл. 1 показывает, что наблюдаемое при одноосном растяжении смещение пика III в сторону больших углов и уменьшение интенсивности пиков I и II, связано с фазовым превращением ПВДФ (α→β) [11]. Угловые положения пиков рентгеновской дифракции для ис-

ходной пленки ПВДФ удовлетворительно согласуются с характерными для  $\alpha$ -фазы. Отличия рентгеноструктурных параметров образца 4а и  $\beta$ -фазы ПВДФ, по-видимому связаны с остаточным содержанием  $\alpha$ -фазы в исследуемом образце. В пользу этого предположения косвенно свидетельствует аномально большая ширина пика III, что может быть следствием наложения нескольких пиков с близкими угловыми положениями.

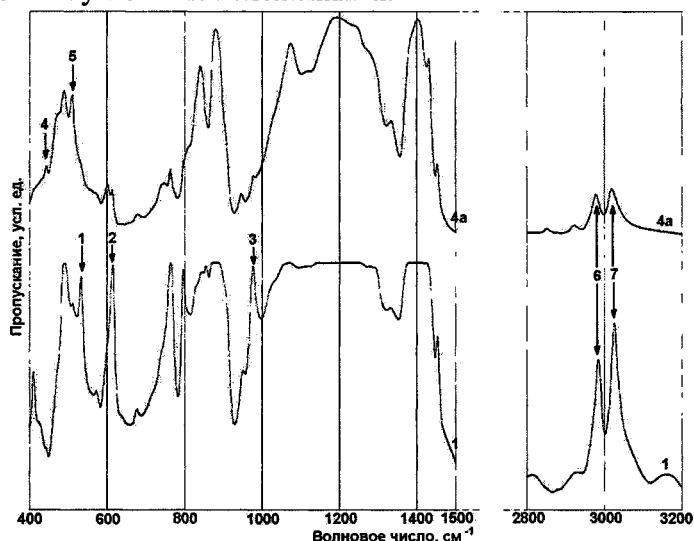


Рис. 3. ИК-спектры образцов 1 и 4а, измеренные в режиме пропускания. Стрелками и цифрами 1–7 обозначены пики, характерные для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз ПВДФ

В ИК-спектрах образцов 1, 4а, 4б и 4в в областях слабого поглощения наблюдается интерференция ИК-излучения, возникающая вследствие плоскопараллельности поверхностей пленок. Анализ интерференционной картины позволяет оценить их оптическую толщину [12].

Результаты измерений оптической толщины по методике, описанной в [12], для исходного образца и трех образцов с коэффициентом удлинения 4 представлены в табл. 2. В ИК-спектрах всех остальных образцов интерференция отсутствует, что свидетельствует о нарушении плоскопараллельности вследствие неоднородного растяжения различных участков пленки.

Таблица 2

Образец	1	4а	4б	4в
Оптическая толщина, мкм	44	15	16	15

Из табл. 2 видно, что при одноосном растяжении происходит уменьшение оптической толщины пленки. Это, разумеется, связано с уменьшением толщины пленки и, возможно, с изменением показателя преломления.

На рис. 3 стрелками и цифрами 1–3 и 4, 5 отмечены характерные спектральные особенности соответственно  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз полимера: 1 –  $\delta\text{CF}_2$ , 2 –  $\delta\text{CF}_2 - \delta'\text{CCC}$ , 3 –  $\text{ICH}_2$ , 4 –  $\text{rCF}_2 + \text{rCH}_2$ , 5 –  $\delta\text{CF}_2$ . Пики 6 ( $\nu_s\text{CH}$ ) и 7 ( $\nu_a\text{CH}$ ) формируют полосу поглощения  $\text{CH}_2$ -групп. Изменение формы спектров качественно свидетельствует об изменении молекулярной структуры образца, связанной с фазовым превращением ПВДФ ( $\alpha \rightarrow \beta$ ).

Количественные оценки при анализе спектров пропускания затруднены тем, что проходящее через растянутую пленку ИК-излучение поглощается меньшим числом атомов вследствие уменьшения толщины пленки при растяжении. К тому же растяжение при комнатной температуре происходит сложным образом и, пленка, как правило, растягивается неоднородно. Поэтому для количественной оценки содержания  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в растянутых образцах были использованы спектры, полученные методом НПВО, в котором глубина проникновения излучения в исследуемый полимер во всем интервале волновых чисел существенно меньше толщины образца. Тем не менее, геометрический фактор в спектрах НПВО все же играет роль: интенсивности линий зависят от площади образца [15]. Поскольку при одноосном удлинении не происходит изменения концентрации СН связей в образце, а в СН полосе присутствуют линии характерные как для  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -фазы полимера, можно использовать площади линий поглощения СН связей в качестве внутреннего эталона для нормировки интенсивности ИК-спектров исследуемых образцов. На

рис. 4 представлены результаты вычисления площадей пиков  $766$  и  $840\text{ см}^{-1}$ , характерных, соответственно, для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз [16]. Площади всех пиков нормированы на площади СН полос соответствующих образцов.

Из рис. 4 видно, что при удлинении образцов происходит фазовое превращение ПВДФ ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) [13]. Неоднородность удлинения различных участков пленки проявляется в значительном разбросе экспериментальных данных, наименьшем в случае максимального растяжения. Последний факт согласуется с наличием интерференции в образцах 4а-в, и, скорее всего, объясняется большей площадью поверхности данной растянутой пленки, что позволило вырезать из нее достаточно однородные по степени растяжения участки.

#### Выводы

1. При одноосном растяжении ПВДФ происходит аморфизация образца, уменьшение концентрации  $\alpha$ - и увеличение  $\beta$ -фазы.
2. Площадь СН полосы может выполнять роль нормировочного параметра при количественном анализе ИК-спектров (НПВО) образцов, отличающихся по площади исследуемой поверхности.

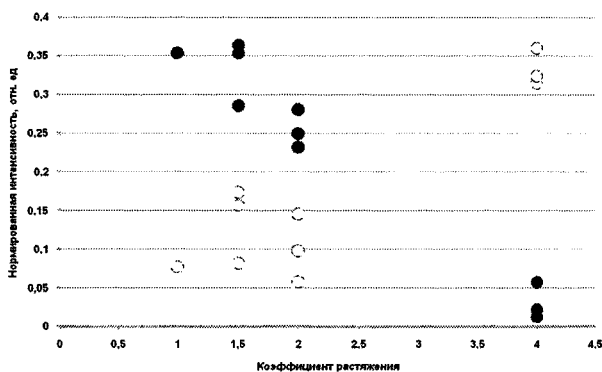


Рис. 4. Относительное изменение площади пиков поглощения, характерных для  $\alpha$ - ( $766\text{ см}^{-1}$ , ●) и  $\beta$ -фазы ( $840\text{ см}^{-1}$ , ○) при растяжении пленки ПВДФ

#### Литература

1. Holmes-Siedle, A.G. PVDF: An electronically-active polymer for industry / A.G. Holmes-Siedle, P.D. Wilson // *Materials & Design*. – 1984. – V. 4(6) – P. 910–918.
2. Kawai, H. The Piezoelectricity of Poly(vinylidene Fluoride) / H. Kawai // *Japan Journal of Applied Physics*. – 1969. – V. 8. – P. 975–976.
3. Zhang, Q. PVDF polymers: Imaging transducers and ultrasonic hydrophone probes / Q. Zhang, P.A. Lewin // *Ferroelectrics*. – 1995. – V. 171(1–4). – P. 381–403.
4. Smolorz, S. Focusing PVDF transducers for acoustic microscopy / S. Smolorz, W. Grill // *Research in Nondestructive Evaluation*. – 1995. – V. 7(4). – P. 195–201.
5. Chen, Q.X. Industrial Applications of Piezoelectric Polymer Transducers / Q.X. Chen, P.A. Payne // *Measurement Sciences and Technology*. – 1995. – V. 6. – P. 249–267.
6. Harsanji, G. Polymer films in Sensor Applications / G. Harsanji. – Technomic Publishing Co. Lancaster, PA, 1995.
7. Effect of poly(vinylidene fluoride) binder crystallinity and graphite structure on the mechanical strength of the composite anode in a lithium ion battery/ M. Yoo, C.W. Frank, Sh. Mori, Sh. Yamaguchi // *Polymer*. – 2003. – V. 44(15). – P. 4197–4204.
8. Evsyukov, S.E. Chemical dehydrohalogenation of polymers / in: Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. (Eds.). *Carbyne and Carbynoid Structures*. – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999. – P. 55–74.
9. Оценка глубины и скорости проникновения дегидрофторизирующей смеси в поливинилиденфторид методом ИК-спектроскопии / А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, и др. // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*, 2006. – Вып. 4(34). – С. 26–31.
10. Евсюков, С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров / С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // *Успехи химии*. – 1991. – Т. 60(4). – С. 764–798.
11. *Энциклопедия полимеров* / под ред. В.А. Каргина. – М. Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1.
12. Соколова, М.Н. Влияние одноосного растяжения поливинилиденфторида на молекулярный состав продуктов его химического дегидрофторирования / М.Н. Соколова, А.А. Волегов, Л.А. Песин и др. // *Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия»*. – 2008. – Вып. 10. – № 7(107). – С. 99–104.
13. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // *Успехи химии*. – 1996. – Т. 65(10). – С. 936–987.

14. Kobayashi, M. Molecular vibrations of three crystal forms of poly (vinylidene fluoride) / M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro. // *Macromolecules*. – 1975. – V. 8(2). – P. 158–171.

15. Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* / B. Stuart. – John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 208 p.

16. Sencadas, V.  $\alpha$ -to- $\beta$  Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch. *Materials science forum* / V. Sencadas, V.M. Moreira, S. Lanceros-Mendéz, A.S. Pouzada, R. Gregório Jr. CODEN MSFOEP. – 2006 – V. 514-16 (2) – P. 872–876.

### IMPACT OF THE UNIAXIAL MECHANICAL EXTENSION ON THE PHASE TRANSFORMATIONS IN THE POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILMS

The authors analyze the modification of the x-ray diffractive and infrared spectra of polyvinylidene fluoride films during the uniaxial mechanical extension. They prove that the sample amorphisation, delusion of the  $\alpha$ -phase and densification of the  $\beta$ -phase take place during the uniaxial tension of the PVDF while the space of the CH belt can be a normalization parameter during the quantitative analysis of the IR-spectra samples which differ in their square from the one of the analyzing surface.

*Keywords: uniaxial mechanical extension of polyvinylidene fluoride films (PVDF), dehydrofluorination (DHF), IR-spectroscopy.*

**Semochkin Pavel Sergeevich** – Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Семочкин Павел Сергеевич** – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

**Andreychuk Vladimir Petrovich** – Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Андрейчук Владимир Петрович** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

**Pesin Leonid Abramovich** – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Песин Леонид Абрамович** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.  
e-mail: pesin@cspu.ru

**Evsyukov Sergey Evgenievich** – Cand. Sc. (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Евсюков Сергей Евгеньевич** – кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Koryakova Olga Vasilievna** – Cand. Sc. (Chemistry), Organic Material Laboratory, Institute of Organic Synthesis of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Корякова Ольга Васильевна** – кандидат химических наук, Лаборатория органических материалов, Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург.

**Belenkov Evgeny Anatolievich** – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University.

**Беленков Евгений Анатольевич** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет.

**Shakhova Irina Valerievna** – Post-Graduate Student, Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University.

**Шахова Ирина Валерьевна** – аспирант, кафедра физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет.



## ИОННОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС АТОМОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ НА ПОВЕРХНОСТЬ КАРБОНИЗОВАННОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

**О.В. Слободчиков, С.С. Чеботарев, Л.А. Песин, С.Е. Евсюков,  
И.В. Грибов, Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов**

Разработана оригинальная модификация метода ионностимулированного переноса атомов Fe и Cu на поверхность пленки ПВХДФ при одновременной радиационной карбонизации ее ионами  $Ag^+$  в сверхвысоковакуумной камере РФЭС спектрометра.

*Ключевые слова:* РФЭС, ПВХДФ, ДГФ, ионностимулированный перенос, молекулярные магнетики

### Введение

В последнее время научный и практический интерес к магнитоактивным материалам: сорбентам, магнитным жидкостям, медицинским препаратам, сочетающим действие магнитных полей и лекарственных веществ, возрастает благодаря свойствам магнитоуправляемости [1]. Магнитоуправляемость позволяет решать ряд экологических задач по локализации и сбору загрязнений природных ресурсов и некоторые медицинские задачи, когда необходимо обеспечить транспорт лекарственных препаратов, удаление воспалительных образований, в диагностических и других целях [2]. Кроме того, такие материалы находят широкое применение в СВЧ технике, оптоэлектронике, аппаратуре магнитной записи и т.д. [3].

Большое количество работ посвящено проблемам внедрения в полимеры (преимущественно путем растворения и смешивания) различных ферромагнитных примесей [4–7], в том числе и в поливинилиденфторид (ПВДФ) [8, 9].

В данном исследовании с целью получения магнитоактивных материалов объединены несколько направлений работы: 1) на поверхности пленки поливинилиденфторида ПВХДФ под воздействием мягкого рентгеновского излучения синтезируется наноразмерный слой обогащенного углеродом вещества, в котором могут присутствовать его различные структурные модификации, в том числе и линейные карбиновые цепочки; 2) с помощью оригинальной модификации метода ионностимулированного переноса на поверхность пленки ПВХДФ осаждаются атомы Fe и Cu при одновременной радиационной карбонизации ее ионами  $Ag^+$  в сверхвысоковакуумной камере РФЭС спектрометра; 3) осуществляется непрерывный мониторинг химического состояния поверхности в течение всего времени эксперимента методом РФЭС.

### Образцы и условия эксперимента

Радиационной карбонизации подвергались пленки ПВХДФ марки Кунар (тип 720, толщина 50 мкм), произведенные фирмой Atofina (Франция) методом выдувной экструзии. Пленка содержит около 50% кристаллической фазы, погруженной в аморфную. Свойства последней подобны таковым переохлажденной жидкости. Доминирующий тип конформации цепей и той и другой фазы  $\alpha$  [10]. Кристаллическая часть материала состоит из пластинчатых кристаллов толщиной порядка  $10^{-6}$  см и длиной  $10^{-5}$  см.

Измерения проводились с помощью спектрометра ЭС ИФМ-4 [11]. Спектры электронной эмиссии возбуждались монохроматическим рентгеновским излучением алюминиевого анода, отфильтрованного алюминиевой фольгой. Энергия фотонов  $Al K_{\alpha}$ , доминирующих в этом излучении, составляет 1486,6 эВ. Спектрометр оснащен комбинированной электронно-ионной пушкой, позволяющей осуществлять бомбардировку образцов частицами различных энергий. Давление остаточных газов в камере спектрометра не превышало  $10^{-9}$  мм. рт. ст. Образцы, подвергаемые дегидрофторированию (ДГФ), представляли собой прямоугольные пленки ПВХДФ размером  $10 \times 8$  мм<sup>2</sup>, при этом проходят через энергоанализатор спектрометра электроны, рожденные в области  $8 \times 2$  мм<sup>2</sup>

Пучок ионов  $Ag^+$  бомбардировал железную пластину, ионы после отражения вместе с атомами железа попадали на поверхность пленки ПВДФ. Ионная бомбардировка осуществлялась в 3 этапа со ступенчатым нарастанием дозы: 1 час + 2 часа + 2 часа (соответственно, дозы 1 – 3).

**Результаты и обсуждение**

Обнаружено существенное изменение химического состава поверхности образца: кроме дефторирования с увеличением времени воздействия ионов увеличивается интенсивность фотоэлектронных линий Fe и Cu, что свидетельствует об увеличении содержания этих элементов. Атомы меди выбиты из медного держателя образца. Измерена относительная атомная концентрация этих элементов из отношений интегральных интенсивностей соответствующих спектральных линий к 1s-линии углерода:  $Fe3p/C1s$ ,  $F1s/C1s$  и  $Cu3p/C1s$ . В дальнейшем, с увеличением экспозиции  $Al K_{\alpha}$ -излучением происходит значительное уменьшение концентрации железа от 7 % до 2,7 % при одновременном возрастании интенсивности спутника энергетических потерь (рис. 1) электронов  $Fe3p(3/2)$ . Возможным объяснением этого факта может быть диффузия атомов железа вглубь пленки, стимулированная локальным разогревом вещества в области воздействия рентгеновского излучения.

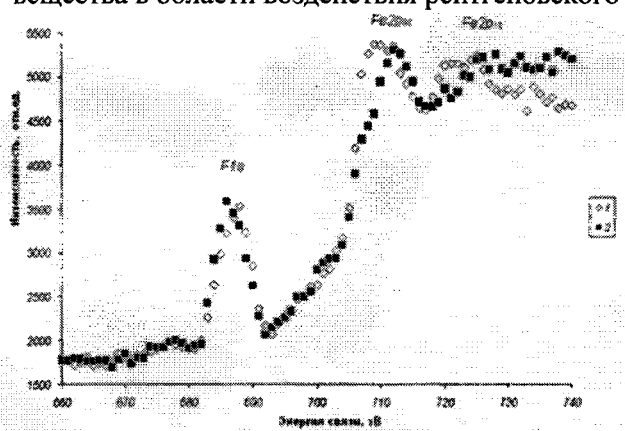


Рис. 1. Участок фотоэлектронного спектра, содержащий F1s линию и Fe2p дублет непосредственно после выключения ионной пушки (◊), и последующей экспозиции  $AlK_{\alpha}$  фотонами (■)

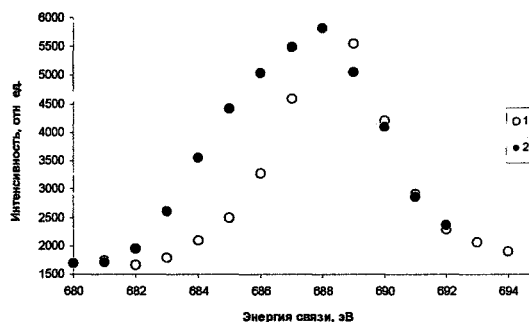


Рис. 2. Серии точек 1 и 2: F1s линия до (○) бомбардировки ионами металлической мишени, и после (●)

Обнаружено значительное уширение F1s линии при увеличении относительной атомной концентрации железа Fe/C выше 6 %, не связанное с неоднородной зарядкой поверхности образца (см. рис. 2): ширина C1s линии при этом остается постоянной (см. рис. 3). Такое уширение, скорее всего, обусловлено формированием химической связи атомов железа и фтора, при этом возможно появление химического сдвига F1s-линии фтора. Используемое разрешение спектрометра не позволило выделить пик F1s-электронов, энергия связи которых претерпела химический сдвиг, однако наличие обсуждаемого эффекта очевидно.

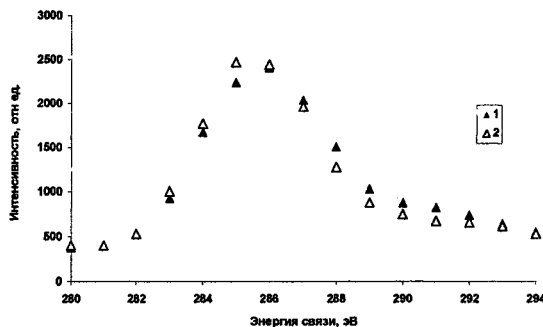


Рис. 3. Серии точек 1 и 2: C1s линия до (▲) бомбардировки ионами металлической мишени, и после (△)

При дальнейшем увеличении ионного облучения образца (доза 3) обнаружено сужение уширенной F1s линии, незначительный рост отношений интенсивностей F1s/C1s, Fe3p/C1s, Cu3p/C1s линий и уменьшение интенсивности спутника энергетических потерь. Одним из возможных объяснений данных фактов может быть вызванная ионным травлением эрозия вещества, которая приводит к тому, что измерения РФЭС производились с более глубоких слоев образца, в которых уже внедрены атомы железа и содержится большее количество атомов фтора.

#### Выводы

Приведенные результаты демонстрируют перспективность метода ионностимулированного переноса атомов переходных металлов на поверхность пленки ПВДФ при ее одновременной радиационной карбонизации для синтеза молекулярных магнитоактивных материалов.

#### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Челябинской области (проект 07-02-96008p\_урал\_a).

#### Литература

1. Farshad, M. Magnetoactive elastomer composites / M. Farshad, Andre Benine. // *Polymer Testing, Material Properties*. – 2004. – V. 23, № 3. – P. 347–353.
2. Giurgiutiu, V. Electroactive and Magnetoactive Materials / Victor Giurgiutiu. // *Structural Health Monitoring with Piezoelectric wafer active sensors*. – 2008. – P. 13–37.
3. Farshad, M. Magnetoactive Polymer Composite Fibers and Fabrics – Processing and Mechanical Characterization / M. Farshad, F. Clemens, M. Le Roux // *J. of Thermoplastic Composite Materials*. – 2007. – V. 20, № 1. – P. 65–74.
4. Dominique, L. Molecular magnets based on two-dimensional Mn(II)–nitronyl nitroxide frameworks in layered structures / L. Dominique, A. Borta, Y. Chumakov *et al.* // *Inorganica Chimica Acta*. – 2008. – V. 361. – P. 3669–3676.
5. Novak, R.L. Magneto-optical studies on the molecular cluster Fe<sub>4</sub> in different polymeric environments / R.L. Novak, F. Pineider, C. de Julián Fernández *et al.* // *Inorganica Chimica Acta*. – 2008. – V. 361. – P. 3970–3974.
6. van Slageren, J. Magnetism and magnetic resonance studies of single-molecule magnets in polymer matrices / J. van Slageren, S. Dengler, J. Gómez-Segura *et al.* // *Inorganica Chimica Acta*. – 2008. – V. 361. – P. 3714–3717.
7. Avile', M.O. In vitro study of magnetic particle seeding for implant assisted-magnetic drug targeting / M.O. Avile', A.D. Ebner, J.A. Ritter // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – P. 2640–2646.
8. Abdelaziz, M. Effect of equal amounts of Mn and Co dopant addition on the structural, electrical and magnetic properties of PVDF films / M. Abdelaziz, E.M. Abdelrazek // *Physica B*. – 2004. – V. 349. – P. 84–91.
9. Andrew, J.S. Electrospinning of polyvinylidene difluoride-based nanocomposite fibers / J.S. Andrew, J.J. Mack, D.R. Clarke. // *J. Mater. Res.*, – 2008. – V. 23, № 1. – P. 105–114.
10. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // *Успехи химии*. – 1996. – № 5(10). – С. 936–987.
11. Соколов, О.Б. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора / Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. – Челябинск.: ЧПИ., 1990. – 163 с.

Поступила в редакцию 19 января 2009 г.

**THE ION-ASSISTED OF IRON AND COPPER ATOMS TRANSFER TECHNIQUE ON THE SURFACE OF CARBONIZED POLY(VINYLDENE FLUORIDE)**

An original modification of ion-assisted Fe and Cu atom transfer technique on the surface of a PVDF film accompanied by its simultaneous radiative carbonization with Ar<sup>+</sup> ions inside the ultrahigh vacuum chamber of the XPS spectrometer has been elaborated.

*Keywords: PVDF, XPS, DHF, ion-assisted atoms transfer, molecular magnetic.*

**Slobodchikov Oleg Vyacheslavovich** - Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University

**Слободчиков Олег Вячеславович** – аспирант, кафедра Общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: sloboleg@yandex.ru

**Chebotarev Sergey Sergeevich** – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Senior Teacher, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Чеботарев Сергей Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель, кафедра Общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: Sergius2CH@yandex.ru

**Pesin Leonid Abramovich** – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University

**Песин Леонид Абрамович** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра Общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет

e-mail: pesin@cspu.ru

**Evsyukov Sergey Evgenievich** – Cand. Sc. (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Евсюков Сергей Евгеньевич** – кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Gribov Igor Vasiliyevich** – Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Senior Scientific Researcher, Institute of Metal Physics of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Грибов Игорь Васильевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: gri@imp.uran.ru

**Moskvina Nataliya Anatolievna** – Scientific Researcher, Institute of Metal Physics of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Москвина Наталья Анатольевна** – научный сотрудник, Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: nat@imp.uran.ru

**Kuznecov Vadim Lyvovich** – Dr.Sc. (Engineering), Senior Scientific Researcher, Institute of Metal Physics of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Кузнецов Вадим Львович** – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: gri@imp.uran.ru

# ИЗЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ ВОЛН ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ РЭЛЕЕВСКОЙ ВОЛНЫ В ОСТРОУГОЛЬНОМ КЛИНЕ

**Х.Б. Толипов**

Получено решение задачи определения рассеянного акустического поля объемных волн на наклонной плоской границе, образованной резким изломом поверхности (среда имеет форму остроугольного клина), по которой распространяется неоднородная волна.

*Ключевые слова:* неоднородная волна, дифракция, метод перевала, клиновидная среда, акустика.

## Введение

Данное сообщение является продолжением и развитием идей, опубликованных ранее в работах [1–3]. Как выяснилось, фазовая и групповая скорости поверхностной волны имеют различные направления, что свидетельствует об акустической анизотропии на границе сред. Это явилось причиной необычных явлений, возникающих при отражении волны от граней клина [4, 5]. В силу неоднородности падающей на наклонную поверхность волны, возникают как поверхностные, так и объемные волны. Целью данной работы является исследование закономерностей трансформации объемных волн при малых углах клина.

## Построение решения

Пусть по поверхности верхней грани клина до излома распространяется рэлеевская волна (рис. 1). Волновое поле исходной волны записывается в системе координат  $(\varepsilon, \eta)$ , а исследование волнового поля после излома проводится в системе координат  $(x, z)$ , которая может быть получена путем поворота исходной системы координат на угол  $\beta$ .

Поверхностная волна с амплитудой  $U_1$ , распространяясь по верхней грани клина, вызовет неоднородное возмущение части поверхности на другой грани, которое будет являться источником вторичных волн  $U_2$  на нижней грани клина (рис. 1). Образовавшиеся волны Рэлея на этой грани в свою очередь создадут акустическое поле на противоположной грани клина.

Таким образом, при отражении поверхностных волн от поверхностей клина последовательно возникают отраженные волны на одной и на другой грани клина.

Определим амплитуду смещений в объемных волнах на нижней грани клина при однократном отражении. Решение должно удовлетворять стандартным уравнениям акустики для изотропного твердого тела[2]:

$$\Delta U_\ell + k_\ell^2 U_\ell = 0, \Delta U_t + k_t^2 U_t = 0, \quad (1)$$

с граничными условиями при  $z = 0$ :

$$\mu \left( \frac{\partial U_z}{\partial x} + \frac{\partial U_x}{\partial z} \right) = -\sigma_{xz}^0, \quad 2\mu \frac{\partial U_z}{\partial z} + \lambda \left( \frac{\partial U_z}{\partial x} + \frac{\partial U_x}{\partial z} \right) = -\sigma_{zz}^0. \quad (2)$$

Здесь  $k_\ell = \omega/c_\ell, k_t = \omega/c_t, c_\ell, c_t$  – волновые числа и скорости распространения соответственно продольных и поперечных волн,  $\omega$  – круговая частота,  $\sigma_{xz}^0$  и  $\sigma_{zz}^0$  – напряжения, вызываемые смещениями исходной рэлеевской волной на поверхности второй грани,  $\lambda, \mu$  – постоянные Ламэ.

Таким образом, система уравнений (1) с граничными условиями (2) полностью описывает пространственную структуру поля на второй грани клина.

Используя методику решения, предложенную в [1], получим выражения для определения амплитуд расходящихся объемных волн

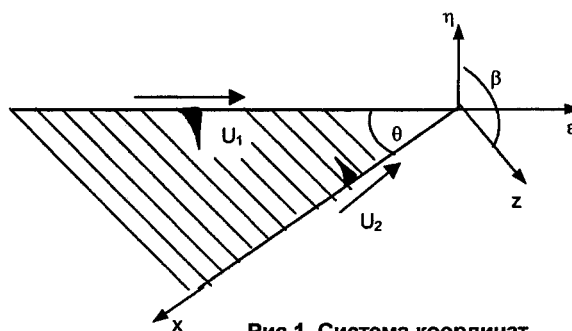


Рис.1. Система координат.

продольных:

$$U_\ell = \frac{\cos^2 \gamma}{k_\ell^3 D_\ell} \left[ \left( p \frac{2k_{2x}^2 - k_i^2}{k_\ell \sin \gamma - k_{2x}} - \frac{2k_{1x} \sqrt{k_\ell^2 - k_{1x}^2}}{k_\ell \sin \gamma - k_{1x}} \right) 2k_r \sqrt{k_r^2 - k_i^2} + \left( p \frac{2k_{2x} \sqrt{k_i^2 - k_{2x}^2}}{k_\ell \sin \gamma - k_{2x}} + \frac{2k_{1x}^2 - k_i^2}{k_\ell \sin \gamma - k_{1x}} \right) (2k_r^2 - k_i^2) \right], \quad (3)$$

и сдвиговых:

$$U_t = \frac{\cos^2 \gamma}{k_\ell^3 D_t} \left[ \left( p \frac{2k_{2x}^2 - k_i^2}{k_i \sin \gamma - k_{2x}} - \frac{2k_{1x} \sqrt{k_\ell^2 - k_{1x}^2}}{k_i \sin \gamma - k_{1x}} \right) 2k_r \sqrt{k_r^2 - k_i^2} + \left( p \frac{2k_{2x} \sqrt{k_i^2 - k_{2x}^2}}{k_\ell \sin \gamma - k_{2x}} + \frac{2k_{1x}^2 - k_i^2}{k_\ell \sin \gamma - k_{1x}} \right) (2k_r^2 - k_i^2) \right] \quad (4)$$

где:  $\gamma$  – азимутальный угол, отсчитываемый от оси z, с обозначениями, принятыми в [1],

$$D_\ell = 4 \sin^2 \gamma \cos^2 \gamma \sqrt{\sin^2 \gamma - \varepsilon^2} - (2 \sin^2 \gamma - 1)^2,$$

$$D_t = 4 \sin^2 \gamma \cos^2 \gamma \sqrt{\sin^2 \gamma - \varepsilon^2} - (2 \sin^2 \gamma - \varepsilon^2)^2, \quad \varepsilon = c_\ell / c_i, \quad \varepsilon = c_\ell / c_t.$$

Полученное решение описывает объемные волны при неизменных параметрах и пространственной структуре падающей волны Рэлея. Этот подход справедлив только для больших углов [1], при этом вся энергия падающей волны расходуется на возбуждение вторичных волн на другой грани клина. В рассматриваемом случае, возбужденная волна Рэлея на любой грани клина, наводит вторичные волны на противоположной грани. И этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока амплитуды волновых возмущений упадут до нуля, т.к. наведенные объемные волны с каждым отражением будут уносить энергию. Таким образом, по каждой грани будет двигаться акустическая волна. В силу пространственной симметрии задачи, можно считать, что энергия падающей волны распределится поровну между волнами на этих гранях клина. Следовательно, как следует из энергетических соображений структура поверхностных и объемных волн на нижней и верхней гранях клина будет идентична, с амплитудами смещений равные половине полученного выше решения.

Следует также отметить, что выполненное исследование совпадает с решением, полученным в [1] (следует отметить, что в [1] на рис. 2 отложена угловая координата  $\theta$ , а не угол клина  $\alpha$  - см. рис.1). В самом деле, в постановке задачи должны измениться только проекции векторов. Однако, как для больших, так и для малых углов проекции векторов пробегает одни и те же значения.

Так, в частности, проекция на ось x  $k_{1x}(\theta) = k_r \cos \beta + iq_r \sin \beta$  для больших углов  $0^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$  изменяется для действительной части выражения от максимальных значений до минимальных, а в полученном решении для малых углов  $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  эта проекция пробегает те же значения, но только в обратном направлении.

На рис. 2 представлены расчетные (для образца из алюминия) зависимости амплитуд смещений в продольных и сдвиговых волнах. Ранее было выяснено [5], что при угле клина  $\theta_m$  амплитуда смещений рэлеевской волны принимает минимальное значение, что свидетельствует о наибольшем трансформации поверхностных волн в объемные. Это утверждение согласуется с рас-

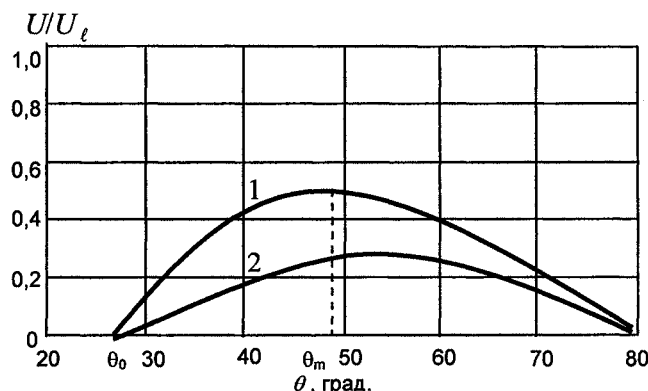


Рис. 2. Распределение амплитуд смещений в объемных волнах в зависимости от угла клина: 1 – продольные волны, 2 – сдвиговые волны.

считанной угловой зависимостью амплитуд смещений в объемных волнах – при этом угле клина смещения принимают максимальные значения. Также отметим, что при значениях угла клина меньших  $\theta_0$  проекция на вторую грань клина волнового вектора падающей на ребро волны больше векторов сдвиговой и продольных волн ( $k_t < k_i < k \leq k_r$ ). Скорость волновых возмущений на поверхности при этом меньше фазовых скоростей сдвиговой и продольных волн в среде, но больше скорости поверхностной волны Рэлея. Однако, при распространении поверхностной волны, состоящей из сдвиговых и продольных составляющих, происходит взаимная трансформация продольных волн в сдвиговые и энергия волны будет монотонно падать, т.к. сдвиговая волна движется медленнее продольной. Это приводит также к монотонному уменьшению скорости движения до тех пор, пока скорости продольной и сдвиговой составляющих не выровняются соответственно до скорости рэлеевской волны. Объемная волна в этом случае не формируется. Этот эффект является специфическим в твердых телах и не имеет аналогов в других средах.

#### Выводы

В данном сообщении были рассмотрены физические аспекты возникновения поля объемных волн, вызываемых неоднородной волной на наклонной плоскости. Однако полученные формулы, правильно описывая это явление, содержат и другую полезную информацию. Исследование дифракции поверхностных волн выявило интересные эффекты, позволившие глубже понять свойства неоднородных рэлеевских волн и наблюдать их новые проявления.

#### Литература

1. Толипов Х.Б., Гуревич С.Ю., Хабиров К.Б. Преобразование в упругом клине рэлеевских волн в объёмные. // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2001. – Вып. 10. – № 7(07). – С. 51–56.
2. Толипов, Х.Б. Точное решение задачи взаимодействия неоднородных волн с плоской границей / Х.Б. Толипов // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7(62) – С. 144–149.
3. Бучельников, В.Д. Особенности рассеяния неоднородной волны на наклонной поверхности / В.Д. Бучельников, С.Ю. Гуревич, Х.Б. Толипов // Сборник трудов XVIII сессии Российского акустического общества. – 2006. – Т. 1. – С. 171–173.
4. Толипов, Х.Б. Особенности решения задач дифракции неоднородных волн / Х.Б. Толипов // ММ. – Т. 17, № 7. – 2005. – С. 74–78.
5. Толипов, Х.Б. Рассеяние рэлеевских волн в остроугольном клине / Х.Б. Толипов // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – Вып. 10. – № 7(107). – С. 57–59.

Поступила в редакцию 10 ноября 2008 г.

### RADIATION OF SPATIAL WAVES DUE TO PROPAGATION OF RAYLEIGH WAVES IN AN ACUTE-ANGLED WEDGE

The decision of the problem of definition of the scattered acoustic field of spatial waves on an inclined flat border formed by the sharp break of a surface (medium is of an acute-angled wedge form) where the non-uniform wave extends is received.

*Keywords: inhomogeneous wave, diffraction, saddle-point technique, wedge-shaped medium, acoustics.*

**Tolipov Khoris Borisovich** – Cand. Sc. (Engineering), Associate Professor, General and Experimental Physics Department, South Ural State University.

**Толипов Хорис Борисович** – кандидат технических наук, доцент, кафедра «Общая и экспериментальная физика», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: thb@susu.ac.ru

## ДИСПЕРСИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК В МОДЕЛИ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

*В.Е. Холодовский, И.О. Мачихина, Е.А. Кульченко*

В работе исследуются колебания моноатомных кристаллических решеток, вызванные Ван-дер-Ваальсовскими силами. Построена динамическая модель и получены уравнения, описывающие колебания моноатомных кубических решеток в адиабатическом приближении. Выражены силовые константы динамической модели через упругие константы вещества и получены дисперсионные соотношения без каких-либо свободных параметров. Приводятся теоретические и экспериментальные дисперсионные кривые для Na и Al.

*Ключевые слова:* динамическая модель, диполь, кристаллическая решетка, упругие константы, дисперсионные соотношения, дисперсионные кривые.

### Введение

Как известно, динамические процессы, происходящие в веществе, так или иначе определяются тем, каким образом взаимодействуют между собой отдельные атомы. Поэтому для теоретического исследования свойств вещества возникает необходимость адекватного количественного описания механизма межатомного взаимодействия, позволяющего построить динамическую модель и произвести необходимые расчеты.

В настоящее время существует два подхода к построению такого описания – первопринципный и полуэмпирический. Первый основан на определении волновых функций электронов в кристалле и последующем решении уравнения Шредингера для системы электронов и ядер (или ионных остовов) всего кристалла. Однако решение подобной задачи осложняется наличием огромного числа взаимодействующих частиц и практически невозможно без каких-либо упрощений и привлечения эмпирических поправок или свободных параметров. Все это так или иначе приводит к исчезновению самой сути первопринципного подхода.

Полуэмпирический подход имеет ряд возможностей для своей реализации и, тем самым, сохраняет свою актуальность по сей день. Традиционные подходы предполагают задание для каждого вещества функций межатомных взаимодействий [1–2] или функции распределения электронной плотности в кристалле или в молекуле [3]. И те и другие определяются исследователем из физических соображений, а входящие в них параметры находятся из условий совпадения рассчитанных и экспериментально измеренных физических характеристик исследуемого вещества.

Оба рассмотренных подхода не лишены противоречий. Основное противоречие состоит в том, что для описания свойств какого-либо вещества необходимы экспериментальные данные об этом веществе. При этом отсутствует возможность привлечения микроскопических первопринципных методов для расчета параметров моделей.

Из сказанного следует, что при использовании полуэмпирического подхода важно определить механизм межатомного взаимодействия таким образом, чтобы, во-первых, построенная на его основе динамическая модель не приводила к сверхсложным расчетам, а ее выводы давали достаточно хорошее совпадение с экспериментом, и, во-вторых, не исключалась возможность расчета параметров модели из первых принципов.

В настоящей работе исследуются колебания моноатомных кубических кристаллических решеток, при силовом взаимодействии между отдельными атомами, имеющем Ван-дер-ваальсовский характер. Атом кристалла рассматривается как структуризованный объект, состоящий из ионного остова и электронов на внешних оболочках. Считается, что остов колеблется как единое целое, а колебания электронов на внешних оболочках сводятся к колебаниям их центра заряда. Исходные предпосылки построения такой модели для металлов заключаются в следующем.



1. Количество валентных электронов, находящихся в зоне проводимости, мало по сравнению с количеством тех валентных электронов, которые адиабатически связаны с колеблющимися остовами. Данное предположение анализируется в работах [4, 5].

2. Электронная плотность валентных электронов, связанных с остовом отдельно взятого атома определяется взаимным расположением последнего с остовами соседних атомов из первой и второй координационных сфер. При этом центр заряда внешней электронной оболочки атома не обязан совпадать с положением его остова. Это значит, что в атоме наводится дипольный момент, плечо которого зависит от взаимного расположения его остова и остовов соседних атомов.

3. Дипольный момент, наводимый в атоме со стороны остовов атомов из первой координационной сферы, зависит не только от радиального, а также и от тангенциального взаимного перемещения остова рассматриваемого атома и остовов его соседей. Присутствие тангенциальной составляющей дипольного момента приводит к возникновению сил нецентрального характера, действующих на остовы, что позволяет объяснить нарушение соотношения Коши в кубических металлах. Согласно этому соотношению, для кубических кристаллов, в которых действуют только центральные силы, должно выполняться равенство  $C_{12} = C_{44}$ . Однако, экспериментом установлено, что во всех металлах это условие нарушено. В работе [6] это обстоятельство объясняется наличием многоионного взаимодействия.

4. Наводимые в атомах динамические дипольные моменты излучают электромагнитную энергию. Излучаемую атомом энергию можно рассматривать как результат работы силы реакции на излучение по перемещению его остова. В первом приближении, с учетом размеров плеча диполя, сила реакции пропорциональна плечу диполя. В адиабатическом приближении можно считать, что энергия, излучаемая атомом за некоторый временной промежуток, равна энергии, поглощаемой им за счет излучения остальных атомов решетки. Данное условие будет выполнено, когда сила реакции на излучение диполя атома уравнивает внешние силы, в том числе кулоновские, действующие на его остов со стороны остальных атомов решетки. Последнее предположение существенно упрощает построение динамической модели.

5. Согласно принципу длинных волн, сформулированному М.Борном [1–2], уравнение колебаний остовов атомов решетки в предельном случае сводится к классическому уравнению распространения волн упругих деформаций в кубических кристаллах, что позволяет выразить силовые константы модели через упругие константы рассматриваемого вещества.

Все указанные выше предпосылки позволили построить динамическую модель и произвести расчеты фононных спектров и дисперсионных кривых для ряда элементов 1 – 5 групп таблицы Д.И. Менделеева, без каких бы то ни было подгоночных параметров.

### §1. Общие принципы построения динамической модели на основе диполь-дипольного взаимодействия

Рассмотрим моноатомную кристаллическую решетку. Каждый атом решетки мы будем представлять как структуризованный объект, состоящий из остова (ядро и внутренние электронные оболочки) и электронов на внешних электронных оболочках (в. э. о.) считая, что остов совершает колебания как единое целое, а колебания электронов на в. э. о. сводятся к колебаниям их центра заряда. Обозначим через  $\mu$  – массу остова, через  $q$  – его заряд, и пусть  $\beta = q^2 / 4\pi\epsilon_0$ .

Пусть  $\Lambda$  – какое-нибудь множество индексов, с помощью которого можно занумеровать все атомы решетки. Для каждого  $\xi \in \Lambda$  обозначим через  $A_\xi$  соответствующий атом решетки, через  $P_\xi$  узел, являющийся положением равновесия атома  $A_\xi$ , а через  $u_\xi$  смещение остова атома  $A_\xi$  из положения равновесия в некоторый момент времени  $t$ . Обозначим, далее, через  $S_m(\xi)$  – множество индексов из  $\Lambda$ , нумерующих атомы решетки, находящиеся на  $m$ -й координационной сфере атома  $A_\xi$ . Пусть  $A_{\xi'}$  – атом, соседний с атомом  $A_\xi$ . Перемещение остовов атомов  $A_\xi$  и  $A_{\xi'}$  относительно друг друга вызывает изменение степени перекрытия орбиталей их в. э. о., что приводит к возникновению у этих атомов соответствующих дипольных моментов. Будем считать, что перекрытие орбиталей может происходить у атомов, лежащих друг относительно друга на первой и второй координационных сферах. Причем, для атомов, лежащих друг относительно друга на первой координационной сфере изменение степени перекрытия орбиталей будет происходить как при радиальном, так и при тангенциальном (вращательном) перемещении их друг от-

носителем друга. Для атомов же, лежащих друг относительно друга на второй координационной сфере, изменением степени перекрытия их орбиталей при тангенциальном перемещении мы будем пренебрегать. Обозначим через  $e_{\xi\xi'}$  единичный направляющий вектор вектора  $P_{\xi}P_{\xi'}$ , а через  $w_{\xi\xi'} = u_{\xi'} - u_{\xi}$  – вектор относительного перемещения остовов атомов  $A_{\xi}$  и  $A_{\xi'}$ . Пусть  $r_{\xi\xi'} = e_{\xi\xi'} \langle e_{\xi\xi'}, w_{\xi'\xi} \rangle$  – радиальная, а  $\tau_{\xi\xi'} = w_{\xi'\xi} - r_{\xi\xi'}$  – тангенциальная составляющая вектора  $w_{\xi'\xi} = -w_{\xi\xi'}$ , где в скобках обозначено скалярное произведение векторов  $e_{\xi\xi'}$  и  $w_{\xi\xi'}$ . Тогда плечо дипольного момента,  $p_{\xi\xi'}$ , наведенного в атоме  $A_{\xi}$  со стороны атома  $A_{\xi'}$ , лежащего на его первой и второй координационной сферах соответственно можно определить формулами

$$p_{\xi\xi'} = \sigma'_{1r} r_{\xi\xi'} + \sigma'_{1t} \tau_{\xi\xi'} = (\sigma'_{1r} - \sigma'_{1t}) \langle e_{\xi\xi'}, w_{\xi'\xi} \rangle e_{\xi\xi'} + \sigma'_{1t} w_{\xi'\xi}, \quad (1)$$

$$p_{\xi\xi'} = \sigma'_{2r} \langle e_{\xi\xi'}, w_{\xi'\xi} \rangle e_{\xi\xi'}, \quad (2)$$

где  $\sigma'_{1r}$ ,  $\sigma'_{1t}$ ,  $\sigma'_{2r}$  – числовые параметры, постоянные для данного кристалла.

Плечо  $p_{\xi}$  полного дипольного момента, наведенного в атоме  $A_{\xi}$  со стороны всех его соседей, вычисляется путем суммирования по всем соседним атомам из первой и второй координационных сфер

$$p_{\xi} = \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} p_{\xi\xi'} + \sum_{\xi' \in S_2(\xi)} p_{\xi\xi'}. \quad (3)$$

Атом  $A_{\xi}$ , представляющий собой систему подвижных зарядов, излучает электромагнитную энергию. Излученную атомом энергию на некотором временном промежутке  $[t_0, t]$  можно рассматривать как результат работы силы  $R_{\xi}$  реакции на его излучение, приложенной к обоим полюсам внутриатомного диполя и имеющей на них противоположные направления. Тогда энергия, теряемая атомом за счет излучения, выразится интегралом  $\int_{t_0}^t R_{\xi} dP_{\xi}$ . На внутриатомный диполь

атома  $A_{\xi}$  также действует сила  $F_{\xi}$ , вызванная излучением остальных атомов решетки и внешними факторами. При этом энергия, поглощаемая атомом за счет действия внешних сил на временном промежутке  $[t_0, t]$  равна  $\int_{t_0}^t F_{\xi} dP_{\xi}$ . В результате действия сил  $R_{\xi}$  и  $F_{\xi}$  плечо дипольного момента, наведенного в атоме  $A_{\xi}$ , получает некоторое приращение  $q_{\xi}$  и становится равным  $P_{\xi} = p_{\xi} + q_{\xi}$ .

В состоянии термодинамического равновесия средняя по достаточно малому объему энергия, излучаемая атомами решетки должна совпадать с энергией, поглощаемой ими. Следовательно, не принимая во внимание отдельные флуктуации, можно считать, что в рассматриваемом случае на любом временном промежутке  $[t_0, t]$  справедливо равенство

$$\int_{t_0}^t R_{\xi} dP_{\xi} + \int_{t_0}^t F_{\xi} dP_{\xi} = \int_{t_0}^t \langle R_{\xi} + F_{\xi}, dP_{\xi} \rangle = 0 \quad (4)$$

которое будет выполнено, если считать, что силы  $R_{\xi}$  и  $F_{\xi}$  уравновешивают друг друга. В этом случае  $q_{\xi} = 0$ , так что справедливо равенство  $P_{\xi} = p_{\xi}$ .

Наведенный в атоме  $A_{\xi}$  дипольный момент создает электрическое поле, которое в случае термодинамического равновесия действует на его остов с силой

$$D_{\xi} = -\frac{\beta}{\alpha} p_{\xi}, \quad (5)$$

где  $\alpha$  – поляризуемость атома.

При этом, уравнение движения его остова принимает вид

$$\mu \ddot{u}_\xi = D_\xi = -\frac{\beta}{\alpha} p_\xi \quad (6)$$

## § 2. Метод сведения к одноцепочечной модели и основные дисперсионные соотношения

Рассмотрим кристалл, имеющий объемно-центрированную кубическую (ОЦК) или гранецентрированную (ГЦК) кристаллическую решетку. Будем считать, что он имеет форму куба, содержащего  $n^3$  элементарных кубических ячеек и обозначим через  $a$  параметр решетки. Положим  $N = \{1, 2, \dots, 2n\}$ . Зададим в пространстве систему кристаллографических координат  $Oxyz$  с единичными направляющими векторами  $e_x, e_y, e_z$  координатных осей так, чтобы положение каждого узла  $P = P_{ijk}$  решетки могло быть задано по формуле:

$$OP_{ijk} = \frac{a}{2}(ie_x + je_y + le_z), \quad (7)$$

где  $i, j, l \in N$  – некоторый набор чисел. Обозначим через  $\Lambda$  подмножество в  $N^3$ , образованное всеми такими наборами  $(i, j, l)$ , для которых формула (7) определяет узел решетки. Тогда для ОЦК решетки  $-\Lambda = \{(i, j, l) \in N^3 \mid i, j, l - \text{все нечетные или все четные числа}\}$ , а в случае ГЦК решетки  $-\Lambda = \{(i, j, l) \in N^3 \mid \text{сумма } i + j + l \text{ нечетна}\}$ . Индексы, нумерующие атомы решетки, в данном случае представляют собой наборы чисел  $\xi = (i, j, l) \in \Lambda$ , которые удобно рассматривать и как векторы, считая, что  $\xi = ie_x + je_y + le_z$ . Будем искать решение уравнения (6) в виде бегущих волн, заданных формулой

$$u(r, t) = \sin(Kr - \omega t)g, \text{ (или } u(r, t) = \cos(Kr - \omega t)g),$$

где  $g$  – единичный вектор, указывающий направление поляризации волны,  $r = \frac{a}{2} \xi$  – радиус-

вектор узла решетки, а  $K = \frac{2\pi}{na}(k_x e_x + k_y e_y + k_z e_z)$  – волновой вектор. Для сокращения записи

положим  $k = k_x e_x + k_y e_y + k_z e_z$ ; тогда  $K = \frac{2\pi}{na}k$ . При этом для того, чтобы были выполнены условия цикличности Борна-Кармана, можно считать, что  $k_x, k_y, k_z = 0, \dots, n-1$ . Поскольку скалярное произведение  $Kr$  определяет фазу колебаний, плоскости постоянной фазы задаются уравнением  $k\xi = k_x i + k_y j + k_z l = m$ , где  $m$  натуральное число, постоянное для данной плоскости, которую мы обозначим  $Q_m$ . Колебания любых двух атомов  $A_\xi$  и  $A_{\xi'}$ , узлы которых находятся на плоскости  $Q_m$  совпадают и задаются формулой

$$u_\xi = u_{\xi'} = u_m(t)g = \sin\left(\frac{\pi m}{n} - \omega t\right)g. \quad (8)$$

Рассмотрим произвольный атом  $A_\xi$ , и пусть  $m = k\xi$ ; тогда  $A_\xi \in Q_m$ . Пусть  $\xi' \in S_h(\xi)$ ,  $h = 1, 2$ ; положим  $\varepsilon_{\xi\xi'} = \xi' - \xi = \varepsilon_{i i'} e_x + \varepsilon_{j j'} e_y + \varepsilon_{l l'} e_z$ ,  $m' = k\xi'$  и  $d_{\xi\xi'} = k\varepsilon_{\xi\xi'}$ ; тогда  $m' = m + d_{\xi\xi'}$ . Векторы  $u_{\xi'}$ ,  $w_{\xi\xi'}$  и  $e_{\xi\xi'}$  теперь можно выразить так:

$$u_{\xi'} = u_{m'}g, \quad w_{\xi\xi'} = (u_m - u_{m'})g, \quad e_{\xi\xi'} = \varepsilon_{\xi\xi'} / \rho_{\xi\xi'},$$

где  $\rho_{\xi\xi'}^2 = \varepsilon_{i i'}^2 + \varepsilon_{j j'}^2 + \varepsilon_{l l'}^2$ .

Для каждого атома  $A_{\xi'}$  соседнего атому  $A_\xi$  обозначим через  $A_{\bar{\xi}'}$  атом, соседний к  $A_\xi$ , расположенный противоположно атому  $A_{\xi'}$  и пусть  $\bar{m}'$  – номер плоскости, на которой находится атом  $A_{\bar{\xi}'}$ . Тогда  $\varepsilon_{\xi\bar{\xi}'} = -\varepsilon_{\xi\xi'}$  и потому  $\bar{m}' = m - d_{\xi\xi'}$ . Положим

$$u_{m, d_{\xi\xi'}} = 2u_m - u_{m-d_{\xi\xi'}} - u_{m+d_{\xi\xi'}}. \quad (9)$$

Подставляя (8) в (9), получим

$$u_{m, d_{\xi\xi'}} = 4u_m \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n}. \quad (10)$$

Учитывая формулы (1), (2) и (4), приходим к равенствам:

$$p_{\xi\xi'} + p_{\xi\xi'} = 4u_m \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} (\sigma'_1 g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'} + \sigma'_{1,t} \mathbf{g}) \quad (11)$$

$$p_{\xi\xi'} + p_{\xi\xi'} = \sigma'_{2,r} u_m \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'}, \quad (12)$$

где  $g_{\xi\xi'} = \langle \varepsilon_{\xi\xi'}, \mathbf{g} \rangle$ ,  $\sigma'_1 = (\sigma'_{1,r} - \sigma'_{1,t}) / \rho_{\xi\xi'}^2$ .

Пусть  $\xi = (i, j, k) \in \Lambda$ . Обозначим через  $S'_h(\xi)$  – какую-нибудь полусферу координационной сферы  $S_h(\xi)$ ,  $h=1,2$ , для которой справедливо равенство  $\sum_{\xi' \in S_m(\xi)} p_{\xi\xi'} = \sum_{\xi' \in S'_m(\xi)} (p_{\xi\xi'} + p_{\xi\xi'})$ . Тогда

формула (3) представляется в виде:

$$p_{\xi} = u_m (4 \sum_{\xi' \in S'_1(\xi)} \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} (\sigma'_1 g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'} + \sigma'_{1,t} \mathbf{g}) + \sigma'_{2,r} \sum_{\xi' \in S'_2(\xi)} \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'}) \quad (13)$$

Положим  $\sigma_{1r} = \beta \sigma'_{1r} / \alpha$ ,  $\sigma_{1t} = \beta \sigma'_{1t} / \alpha$ ,  $\sigma_{2r} = \beta \sigma'_{2r} / \alpha$ ,  $\sigma_1 = \beta \sigma'_1 / \alpha$ . Подставляя (13) в уравнение (6), приходим к уравнению

$$\mu \omega^2 \mathbf{g} = 4 \sum_{\xi' \in S'_1(\xi)} \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} (\sigma_1 g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'} + \sigma_{1,t} \mathbf{g}) + \sigma_{2,r} \sum_{\xi' \in S'_2(\xi)} \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'}, \quad (14)$$

которое распадается на систему уравнений в проекциях на координатные оси следующего вида:

$$\begin{aligned} a_x g_x + b_z g_y + b_y g_z &= \lambda g_x, \\ b_z g_x + a_y g_y + b_x g_z &= \lambda g_y, \\ b_y g_x + b_x g_y + a_z g_z &= \lambda g_z, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\lambda = \mu \omega^2 / 4$ .

Полученная система линейных уравнений является однородной и имеет симметрическую матрицу. Следовательно, ее собственные числа  $\lambda$  действительные, а собственные векторы  $\mathbf{g} = g_x \mathbf{e}_x + g_y \mathbf{e}_y + g_z \mathbf{e}_z$ , отвечающие различным собственным числам, ортогональны. Для нахождения собственных чисел матрицы системы (15) необходимо решить характеристическое уравнение

$$(a_x - \lambda)(a_y - \lambda)(a_z - \lambda) - b_x^2(a_x - \lambda) - b_y^2(a_y - \lambda) - b_z^2(a_z - \lambda) + 2b_x b_y b_z = 0. \quad (16)$$

Таким образом, по заданному волновому вектору  $\mathbf{K}$ , направление и величина которого определяются набором чисел  $k_x, k_y, k_z$ , уравнение (16) позволяет найти соответствующие частоты  $\omega^2 = \lambda_m / \mu$ , а система (15) – соответствующие три ортогональных направления векторов поляризации  $\mathbf{g}_m$ ,  $m=1,2,3$ .

Наиболее просто уравнение (16) и система (15) могут быть решены, если направление волнового вектора совпадает с каким-то из основных кристаллографических направлений. В этом случае можно получить явную зависимость между величиной волнового вектора и направлением поляризации с одной стороны, и частотой соответствующей бегущей волны – с другой. Такая зависимость носит название дисперсионного соотношения. В предельном случае длинных волн полученные соотношения переходят в дисперсионные соотношения, известные из теории упругости [8], где фигурируют упругие константы. Данное обстоятельство позволило выразить силовые константы динамической модели через упругие константы рассматриваемого вещества, взятые из [9]. Ниже будут получены дисперсионные соотношения для ОЦК и ГЦК решеток, в выражении через упругие константы, для основных кристаллографических направлений, продольных и поперечных поляризаций соответственно:

в направлении [111]: продольные волны

$$\omega^2 = \frac{2a}{\mu} ((2C_{44} - C_{12}) \sin^2 \frac{Ka}{4\sqrt{3}} + (2C_{44} + C_{12}) \sin^2 \frac{3Ka}{4\sqrt{3}} + (C_{11} - C_{44}) \sin^2 \frac{2Ka}{4\sqrt{3}}),$$

$$\omega^2 = \frac{a}{\mu} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \sin^2 \frac{Ka}{2\sqrt{3}},$$

поперечные волны

$$\omega^2 = \frac{2a}{\mu} ((7C_{44} + C_{12}) \sin^2 \frac{Ka}{4\sqrt{3}} + (C_{44} - C_{12}) \sin^2 \frac{3Ka}{4\sqrt{3}} + 2(C_{11} - C_{44}) \sin^2 \frac{2Ka}{4\sqrt{3}}),$$

$$\omega^2 = \frac{a}{\mu} (C_{11} - C_{12} + C_{44}) \sin^2 \frac{Ka}{2\sqrt{3}},$$

в направлении [110] продольные волны

$$\omega^2 = \frac{2a}{\mu} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \sin^2 \frac{Ka}{2\sqrt{2}},$$

$$\omega^2 = \frac{a}{\mu} (4C_{44} \sin^2 \frac{Ka}{4\sqrt{2}} + (C_{11} + C_{12} + C_{44}) \sin^2 \frac{Ka}{2\sqrt{2}}),$$

поперечные, поляризованные вдоль оси Oz

$$\omega^2 = \frac{2a}{\mu} (C_{11} - C_{12}) \sin^2 \frac{Ka}{2\sqrt{2}},$$

$$\omega^2 = \frac{a}{2\mu} (4(C_{12} + 3C_{44}) \sin^2 \frac{Ka}{4\sqrt{2}} - (C_{12} - C_{44}) \sin^2 \frac{Ka}{2\sqrt{2}}),$$

поперечные, поляризованные в плоскости Oxy

$$\omega^2 = \frac{4a}{\mu} C_{44} \sin^2 \frac{Ka}{4},$$

$$\omega^2 = \frac{a}{\mu} (4C_{44} \sin^2 \frac{Ka}{4\sqrt{2}} + (C_{11} - C_{12} - C_{44}) \sin^2 \frac{Ka}{2\sqrt{2}}),$$

в направлении [100] продольные волны

$$\omega^2 = \frac{2a}{\mu} (4C_{44} \sin^2 \frac{Ka}{4} + (C_{11} - C_{44}) \sin^2 \frac{Ka}{2}),$$

$$\omega^2 = \frac{a}{2\mu} (4(C_{12} + 3C_{44}) \sin^2 \frac{Ka}{4} + (2C_{11} - C_{12} - 3C_{44}) \sin^2 \frac{Ka}{2}),$$

поперечные волны

$$\omega^2 = \frac{8a}{\mu} C_{44} \sin^2 \frac{Ka}{4}, \quad \omega^2 = \frac{4a}{\mu} 4C_{44} \sin^2 \frac{Ka}{4}.$$

На рис. 1 и 2 приводятся дисперсионные кривые для Al, Na в направлениях [111], [110], [100] для продольной и поперечной поляризации при температуре 78 К. Сравнение полученных дисперсионных кривых для Na и Al с экспериментальными данными из [7], как это видно из приведенных рис. 1, 2, показывает хорошее соответствие теоретических кривых экспериментальным данным (экспериментальные данные нанесены точками).

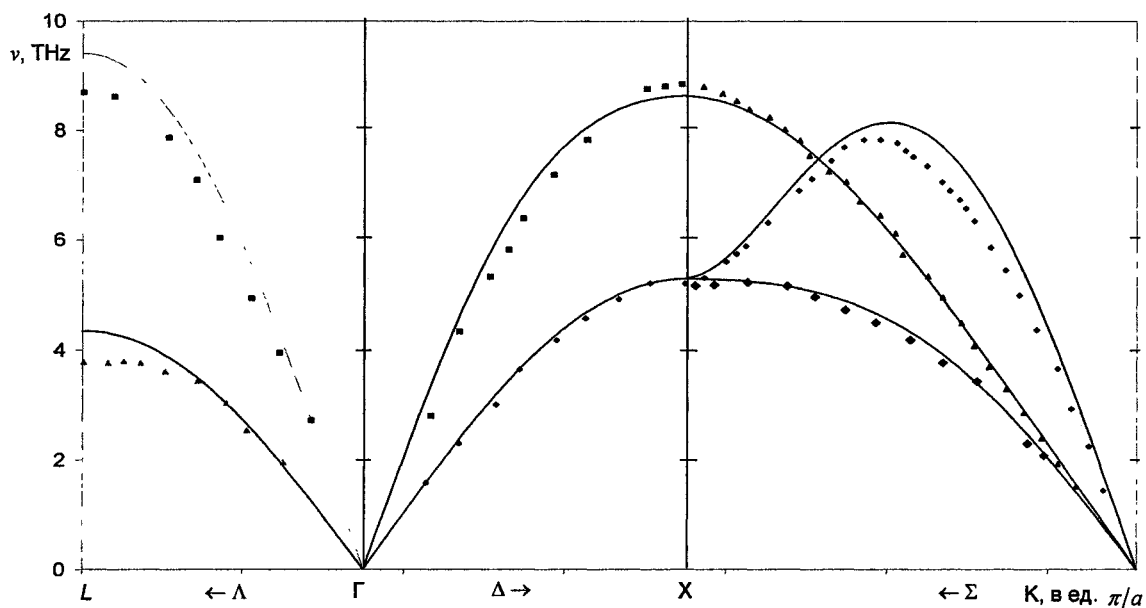


Рис. 1. Кривые дисперсии фононов в Al

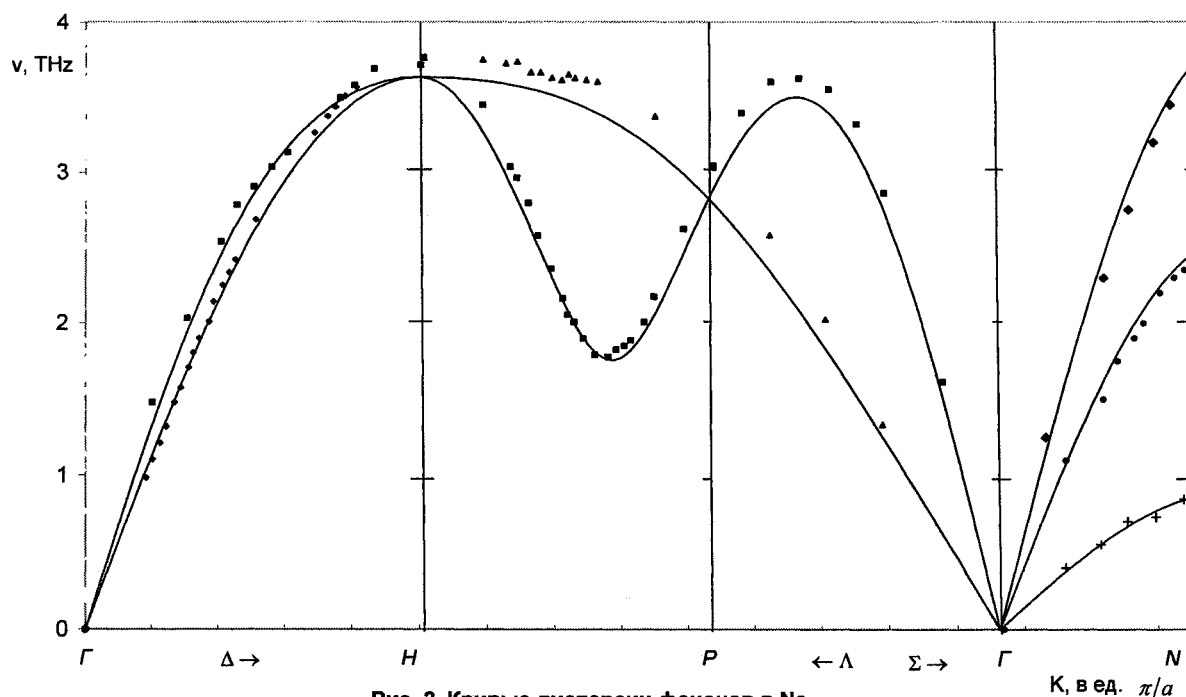


Рис. 2. Кривые дисперсии фононов в Na

Статья выполнена при поддержке программы ФА по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант РНП 2.1.1.7071).

#### Литература

1. Борн, М. Теория твердого тела / М. Борн, М. Генперт-Мейер. – М., 1938. – 562 с.
2. Борн, М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, К. Хуан. – М.: ИЛ, 1958. – 488 с.
3. Баранов, М.А. Сферическая симметрия электронных оболочек атомов и стабильность кристаллов / М.А. Баранов // ЭФТЖ. – 2006. – Т. 1. – С. 34–48.
4. Chater, G.V. / G.V. Chater // Adv. Phys. – 1961. – № 10. – P. 357.
5. Бровман, Е.Г. Фононы в непереходных металлах / Е.Г. Бровман, Ю.М. Каган // УФН. – 1974. – Вып. 3. – Т. 112. – С. 369–427.
6. Бровман, Е.Г. / Е.Г. Бровман, Ю.М. Каган, А. Холас // ЖЭТФ. – 1969. – № 57. – С. 1635.
7. Woods, A.D.V. / A.D.V. Woods, B.N. Brockhouse, R.H March, A.T. Stewart // Phys. Rev. – 1962. – № 128. – P. 1112.
8. Китель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
9. Справочник. Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

Поступила в редакцию 26 января 2008 г.

## DISPERSION RELATIONS FOR CUBICAL CRYSTAL LATTICE IN THE DIPOLE-DIPOLE INTERACTIONS MODEL

The authors researched oscillations of monoatomic crystal lattices, caused by the Van der Waals forces. They developed a dynamic model and obtained equations depicting the oscillations of the monoatomic cubic lattices in the adiabatic approach. The authors evaluated forced constants of the dynamic model through the elastic constants of the substance and obtained the dispersion relations without any free parameters. The authors also provide the theoretical and experimental dispersion curves for Na and Al.

*Keywords: dynamic model, dipole, crystal lattice, elastic constant, dispersion relations, dispersion curves.*

**Kholodovsky Vladimir Evgenievich** – Cand.Sc.(Physics and Mathematics), Associate Professor of the Mathematical Analysis Department, I.G. Petrovskij Bryansk State University.

**Холодовский Владимир Евгеньевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического анализа, Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского.

e-mail: tfgubry@mail.ru

**Machikhina Inna Olegovna** – Graduate Student at the Theoretical Physics Department, I.G. Petrovskij Bryansk State University.

**Мачихина Инна Олеговна** – аспирант кафедры теоретической физики, Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского.

e-mail: ingibordit@yandex.ru

**Kulchenkov Evgeny Aleksandrovich** – Assistant Professor at the General Physics Department, Bryansk State Technical University.

**Кульченков Евгений Александрович** – старший преподаватель кафедры общей физики, Брянский государственный технический университет.

e-mail: evgeniy2000@mail.ru

## ДЕЛЕНИЕ ОТКЛИКА ЯДЕРНОЙ СПИНОВОЙ СИСТЕМЫ АМОРФНОГО ПОЛИМЕРА НА УПРУГИЙ, ВЯЗКИЙ И ВЯЗКО-УПРУГИЙ

**В.М. Черноз**

По аналогии с реакцией полимерного материала на механическое воздействие отклик ядерной спиновой системы на радиочастотные импульсы разделен на упругий, вязкоупругий и неупругий. Дан анализ экспериментов по измерению спадов поперечной намагниченности и времен ядерной магнитной релаксации  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$ . Показано, что в аморфных полимерах при высоких температурах в отклике спиновой системы усиливается упругая составляющая.

*Ключевые слова:* ядерная магнитная релаксация, упругий, вязкоупругий и неупругий отклики спиновой системы, спектр времен корреляции, намагниченность, импульс, солид-эхо.

### Введение

Известно, что данные по ядерной магнитной релаксации в аморфных полимерах описываются теорией Бломбергена, Парселла и Паунда [1], модифицированной введением спектра времени корреляции (СВК) [2–6]. Форма СВК определяется динамикой движения полимерных молекул. Поэтому для получения детальной информации о характере этого движения необходимо как можно точно определять форму СВК. Первой целью данной работы является нахождение связи между поведением ядерной спиновой системы полимеров выше температуры стеклования в импульсном ЯМР-эксперименте и формой спектра времен корреляции. Аналогом СВК в релаксационной спектроскопии является спектр времен релаксации механического напряжения. В свою очередь, в релаксационной спектроскопии [7] отклик полимерного образца на механическое воздействие в зависимости от температуры и периода или времени действия нагрузки может оказаться либо упругим, либо неупругим (вязким), либо вязкоупругим. В связи с этим вторая цель нашего исследования заключается в том, чтобы показать, что отклик ядерной спиновой системы на импульсное воздействие радиочастотного поля также может быть разделен на упругий, вязкий и вязкоупругий. Такой подход позволит не только терминологически сблизить различные методы исследования, но и рассматривать их результаты с единых позиций.

### Теория

Теоретическое рассмотрение начнем с предположения, что спиновая система однородна и описывается одним для всех ядерных спинов временем корреляции  $\tau_c$ , то есть нормированная функция корреляции представляет собой простую экспоненту

$$F(t) = \exp(-t/\tau_c). \quad (1)$$

Предположим далее, что процесс модуляции диполь-дипольного взаимодействия ядер является гауссовым. Тогда нормированный спад поперечной намагниченности (СПН)  $A_2(t)$  согласно [8] будет иметь вид:

$$A_2(t) = \exp \left[ -\sigma^2 \tau_c^2 \left( \frac{t}{\tau_c} - 1 + e^{-\frac{t}{\tau_c}} \right) \right], \quad (2)$$

где  $\sigma^2$  – второй момент жесткой решетки в частотных единицах. Функция (2) при  $t < \tau_c$  является гауссовой

$$A_2(t) = \exp \left( -\frac{\sigma^2 t^2}{2} \right), \quad (3)$$

а при  $t > \tau_c$  – экспоненциальной

$$A_2(t) = \exp \left( -\frac{t}{T_2} \right), \quad (4)$$



где  $T_2 = 1/(\sigma^2\tau_c)$ . Вид функции (2) приведен на рис. 1. Переход от гауссовой формы к экспоненциальной, как видно из рис. 1, происходит в момент  $t = \tau_c$  (в полулогарифмическом масштабе гауссова кривая представляет собой параболу, а экспонента – прямую). Гауссова форма СПН характерна для твердого (неупорядоченного) тела [6, 9], а экспоненциальная – для жидкости. Также как и при рассмотрении реакции материала на механическое воздействие отклик спиновой системы при малых временах наблюдения, когда  $t < \tau_c$ , будем считать упругим, а при больших, когда  $t > \tau_c$  – неупругим или вязким.

Теперь выясним, как ведет себя спиновая система при действии твердотельных последовательностей импульсов (ТПИ)  $90^\circ\text{-}\tau\text{-}90^\circ_{90}$  и MW-4:  $90^\circ_0\text{-}\tau\text{-}(90^\circ_{90}\text{-}2\tau)_n$ , где  $\tau$  – интервал времени между радиочастотными импульсами,  $n$  – количество циклов, подстрочный индекс – фаза высокочастотного поля в градусах. В твердых телах такие последовательности импульсов вызывают появление сигналов солид-эхо [10], а в жидкостях нет. Согласно [11], время  $T_{2ef}$ , характеризующее затухание огибающей сигналов в последовательности MW-4, определяется выражением

$$\frac{1}{T_{2ef}} = \sigma^2\tau_c \left( 1 - \frac{\tau_c}{\tau} \text{th} \frac{\tau}{\tau_c} \right). \tag{5}$$

Из (5) следует, что при коротких раздвижках между импульсами, когда  $\tau < \tau_c$ , благодаря возникновению сигналов солид-эхо, время  $T_{2ef} > T_2$  ( $T_2 = (\sigma^2\tau_c)^{-1}$ ) и зависит от  $\tau$ . Напротив, при больших раздвижках между импульсами, когда  $\tau > \tau_c$ , сигналов солид-эхо не возникает, время  $T_{2ef} = T_2$  и не зависит от  $\tau$ . С учетом выражения (2) делаем заключение, что сигналы солид-эхо возникают только в том случае, когда второй импульс ставится на гауссову часть СПН, и отсутствуют, когда второй импульс достаточно удален от первого, и СПН имеет экспоненциальную форму. В терминах, принятых в релаксационной спектроскопии, возникновение сигналов солид-эхо, равно как и зависимость  $T_{2ef}$  от интервала  $\tau$  при  $\tau < \tau_c$ , соответствует упругому, в то время как отсутствие солид-эхо при  $\tau > \tau_c$  – неупругому отклику спиновой системы.

Аналогичное разделение отклика спиновой системы на упругий и неупругий можно сделать и для времен спин-решеточной релаксации как в лабораторной  $T_1$ , так и во вращающейся системах координат  $T_{1p}$ . В таблице произведена систематизация откликов спиновой системы в различных импульсных ЯМР-экспериментах. В этой таблице  $\omega_0$  и  $\omega_1$  – резонансная частота в лабораторной и вращающейся системах координат, соответственно.

Таблица

Деление отклика ядерной спиновой системы на упругий и неупругий при движении, характеризуемом одним временем корреляции  $\tau_c$

Вид или параметр отклика	Характер отклика	
	упругий (условие)	неупругий (условие)
$T_{1p}, T_{1\rho}$ $T_{2ef}$ $T_2$	$T_{1,1p} \sim \omega_{0,1}^2\tau_c$ ( $\omega_{0,1}\tau_c > 1$ ) $T_{2ef} \sim \tau_c/\tau^2$ ( $\tau_c > \tau$ ) $T_2 = \text{const}$ ( $\tau_c > \sigma^{-1}$ )	$T_{1,1p} \sim \tau_c^{-1}$ ( $\omega_{0,1}\tau_c < 1$ ) $T_{2ef} \sim \tau_c^{-1}$ ( $\tau_c < \tau$ ) $T_2 \sim \tau_c^{-1}$ ( $\tau_c < \sigma^{-1}$ )
форма $A_2(t)$	гауссова ( $t < \tau_c$ )	экспоненциальная ( $t > \tau_c$ )
наличие сигнала солид-эхо	есть ( $\tau_c > \tau$ )	нет ( $\tau_c < \tau$ )

Перейдем к рассмотрению поведения ядерной спиновой системы при движении, описываемом непрерывным спектром времен корреляции. В литературе имеются данные о поведении времен ядерной магнитной релаксации при введении в рассмотрение спектров времен корреля-

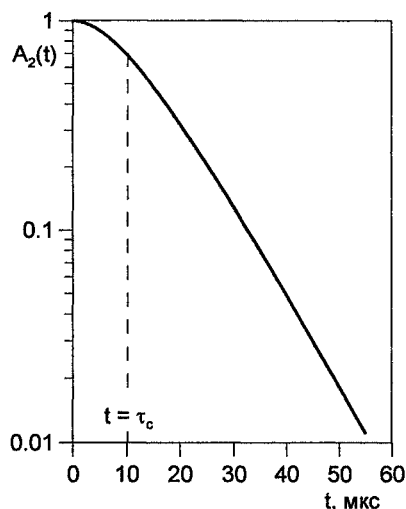


Рис. 1. Спад поперечной намагниченности  $A_2(t)$ , построенный согласно (2) в полулогарифмическом масштабе.  $\sigma^2 = 10^{10} \text{ с}^{-2}$

ции той или иной формы [2–4]. Однако анализ влияния спектров времен корреляции на спад поперечной намагниченности в литературе отсутствует. Поэтому исследование связи формы СВК с формой спада поперечной намагниченности проведем в данной работе. Параллельно с этим рассмотрим вопрос о влиянии спектра времен корреляции на отклик спиновой системы при действии твердотельных последовательностей.

Как и прежде будем исходить из того, что модуляция ядерного диполь-дипольного взаимодействия является гауссовой и спиновая система однородна. Однако теперь в отличие от (1) функция корреляции является неэкспоненциальной и имеет вид

$$F(t) = \int_0^{\infty} G(\tau_c) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) d\tau_c, \quad (6)$$

где  $G(\tau_c)$  – нормированная функция распределения времен корреляции. С учетом принятых предположений СПН примет вид:

$$A_2(t) = \exp\left[-\int_0^{\infty} G(\tau_c) \sigma^2 \tau_c^2 \left(\frac{t}{\tau_c} - 1 + e^{-\frac{t}{\tau_c}}\right) d\tau_c\right]. \quad (7)$$

Разобьем шкалу времен корреляции на сколь угодно малые, но равные участки  $\delta\tau_c$  и перепишем функцию (7) в виде:

$$A_2(t) = \exp\left[-\sum_i \int_{\tau_{ci}}^{\tau_{ci} + \delta\tau_c} G(\tau_c) \sigma^2 \tau_c^2 \left(\frac{t}{\tau_c} - 1 + e^{-\frac{t}{\tau_c}}\right) d\tau_c\right]. \quad (8)$$

Положим далее, что функция

$$R = \sigma^2 \tau_c^2 \left(\frac{t}{\tau_c} - 1 + e^{-\frac{t}{\tau_c}}\right)$$

является ступенчатой: изменяется скачком в точках  $\tau_{ci}$ , но в пределах каждого интервала  $\delta\tau_c$  остается неизменной. Тогда после введения обозначения

$$p_i = \int_{\tau_{ci}}^{\tau_{ci} + \delta\tau_c} G(\tau_c) d\tau_c \quad (9)$$

функция (6) преобразуется к виду

$$A_2(t) \approx \exp\left[-\sigma^2 \sum_i p_i \tau_{ci}^2 \left(\frac{t}{\tau_{ci}} - 1 + e^{-\frac{t}{\tau_{ci}}}\right)\right]. \quad (10)$$

Перепишем (10) в более удобной для анализа форме

$$A_2(t) \approx \prod_i A_{2i}(t), \quad (11)$$

где

$$A_{2i}(t) = \exp\left[-p_i \sigma^2 \tau_{ci}^2 \left(\frac{t}{\tau_{ci}} - 1 + e^{-\frac{t}{\tau_{ci}}}\right)\right]. \quad (12)$$

Согласно (11) СПН состоит из произведения различных по форме компонент  $A_{2i}(t)$ . Компоненты, для которых  $p_i \sigma^2 \tau_{ci}^2 > 1$ , имеют гауссову форму, а компоненты с  $p_i \sigma^2 \tau_{ci}^2 < 1$  затухают по экспоненциальному закону. В итоге, результирующая функция  $A_2(t)$  имеет форму, промежуточную между гауссовой и экспоненциальной. С точки зрения релаксационной спектроскопии СПН обладает одновременно как упругими, так и неупругими свойствами, то есть является вязкоупругим.

Гауссовы компоненты – множители произведения (11), отражающие твердотельные или упругие свойства спиновой системы, при действии ТПИ образуют сигналы солид-эхо. При этом время затухания огибающей сигналов солид-эхо каждой  $i$ -той компоненты  $T_{2efi}$  превышает время  $T_{2i}$  этой же компоненты и зависит от временного интервала между импульсами  $\tau$  ( $T_{2efi} \sim \tau^2$ ), что соответствует упругому отклику. Напротив, экспоненциальные множители спада (11) отража-

ют жидкостные или неупругие свойства спин-системы. Поэтому при действии ТПИ возникающий сигнал совпадает с СПН (то есть  $T_{2ef} = T_{2i}$ ) и время  $T_{2i}$  не зависит от  $\tau$ . Результирующая огибающая сигналов солид-эхо, представляющая собой вязкоупругий отклик, будет затухать по закону  $T_{2ef} \sim \tau^{-\alpha}$ , где  $\alpha$  (в зависимости от формы СВК) заключено в пределах от 0 до 2. Из изложенного выше следует, что сигналы солид-эхо возникают только в том случае, когда второй импульс в ТПИ прикладывается в такой момент времени, когда спад поперечной намагниченности после первого импульса имеет гауссовоподобную форму.

Представим спектр  $G(\tau_c)$  в форме  $F(S)$ , где

$$S = \ln(\tau_c/\tau_{c0}), \quad (13)$$

$\tau_{c0}$  – наивероятнейшее время корреляции. При этом  $G(\tau_c)d\tau_c = F(S)dS$  и  $F(S) = \tau_c G(\tau_c)$ . Теперь покажем, как форма СПН связана с формой таких спектров времен корреляции, которые со стороны больших времен корреляции содержат медленнозатухающее крыло. Такими свойствами обладают спектры Фуосса–Кирквуда, Кола–Кола и Гаврильяка–Негами. На таком крыле функция распределения имеет вид

$$F(S) \sim e^{-\beta S}, \quad (14)$$

где  $\beta$ , являясь, с одной стороны, параметром ширины спектра, определяет скорость затухания этого крыла. Расчет, проведенный нами для спада поперечной намагниченности согласно (7) при наличии спектров Фуосса–Кирквуда, Кола–Кола и Гаврильяка–Негами в случае, когда  $\tau^2 \sigma^2 \ll 1$ , дал

$$A_2(t) \approx \exp \left[ -a\sigma^2 \left( \frac{21g2}{\pi} \right)^{1-\beta} \tau_{c0}^\beta t^{2-\beta} \right]. \quad (15)$$

где  $a = 1$ ,  $\sin(\beta\pi/2)$  и  $\delta \sin(\beta\pi/2)$  для спектров Фуосса–Кирквуда, Кола–Кола и Гаврильяка–Негами, соответственно;  $\delta$  – второй параметр ширины в спектре Гаврильяка–Негами.

Согласно (15) при увеличении  $\beta$  от 0 до 1, соответствующем переходу от бесконечно широкого спектра к бесконечно узкому, форма СПН изменяется от гауссовой до экспоненциальной. Если определить время  $T_2$ , как время уменьшения  $A_2(t)$  в  $e$  раз от своего начального значения  $A_2(0)$ , то из (15) получим, что

$$T_2 \sim \tau_{c0}^{\frac{\beta}{2-\beta}}. \quad (16)$$

Как известно [2], параметр  $\beta$  определяет частотную зависимость параметров  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$ , а именно, при выполнении условий  $\omega_0\tau_{c0} \ll 1$ ,  $\omega_1\tau_{c0} \ll 1$ ,  $\tau_{c0} \ll \tau$  соответственно имеет место

$$T_1 \sim \omega_0^{1-\beta} \tau_{c0}^{-\beta}, \quad T_{1\rho} \sim \omega_1^{1-\beta} \tau_{c0}^{-\beta}, \quad T_{2ef} \sim \tau^{\beta-1} \tau_{c0}^{-\beta}. \quad (17)$$

Из (15) и (17) следует, что форма СВК, определяемая параметром  $\beta$ , оказывается однозначно связанной как с формой СПН, так и с частотными зависимостями времен релаксации  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$ . Кроме того, из соотношений (15)–(17) следует, что форма спектра определяет зависимость параметров  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_{2ef}$  и  $T_2$  от  $\tau_{c0}$  и, следовательно, от температуры. Очевидно, что если СВК может быть представлен зависимостью (14) с изменяющимся вместе с  $S$  значением  $\beta$ , то соответствующие изменения произойдут как в частотных и температурных зависимостях времен релаксации  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_{2ef}$  и  $T_2$ , так и в форме СПН. В практическом плане важно то, что параметр  $\beta$ , определяющий кривизну СПН в момент времени  $\tau$  – момент приложения второго 90°-ного импульса в последовательности MW-4, определяет и наклон зависимости  $\lg T_{2ef}(\lg \tau)$  в тот же самый момент  $\tau$ . Легко показать, что при наличии спектров времен корреляции, имеющих быстро затухающие низкочастотные крылья (спектр Кола–Давидсона, прямоугольный и log-гауссовый спектры), когда  $\tau^2 \sigma^2 \ll 1$ , сигналы солид-эхо образовываться не должны, а СПН должен иметь экспоненциальную форму.

Обобщая литературные данные и используя результаты нашего исследования, мы составили перечень характерных особенностей поведения ядерной намагниченности при одновременном выполнении условий  $\tau^2 \sigma^2 \ll 1$ ,  $\omega_0\tau_{c0} \ll 1$ ,  $\omega_1\tau_{c0} \ll 1$  в зависимости от формы низкочастотного крыла спектра времен корреляции. При наличии СВК с медленно затухающим низкочастотным крылом вида (14) (спектры Фуосса–Кирквуда, Кола–Кола, Гаврильяка–Негами) отклик является вязкоупругим и имеют место: а) частотная зависимость (дисперсия) времен релаксации  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$ ; б) зависимость между временами релаксации  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_{2ef}$ ,  $T_2$  и обратным временем корреляции  $\tau_{c0}^{-1}$  не является прямо-пропорциональной, в) гауссовоподобная форма СПН; г) возникнове-

ние сигналов солид-эхо при действии ТПИ; д) отсутствие равенства между временами релаксации  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_{2ef}$ ,  $T_2$ , а именно:  $T_2 < T_{1\rho} < T_1$  или  $T_2 < T_{2ef} < T_1$ . Для спектров же с крутым низкочастотным крылом (спектр Кола–Давидсона, прямоугольный и log-гауссовый спектры) отклик является неупругим и в этом случае: а) отсутствует дисперсия времен релаксации  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$  и их равенство друг другу; б) наблюдается прямо-пропорциональная зависимость между временами  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$  и  $\tau_{c0}^{-1}$ ; в) СПН экспоненциален; г) сигналов солид-эхо не возникает. Для иллюстрации изложенного выше на рис. 2 приведены результаты расчета функции спада поперечной намагниченности  $A_2(t)$  и релаксационной функции продольной намагниченности в условиях спин-локинга  $A_{1\rho}(t)$  для спектров log-прямоугольного и Фуосса–Кирквуда одинаковой ширины на полувысоте при условии, что  $\tau_{c0}^2 \sigma^2 \ll 1$ .

**Сравнение с экспериментом**

Теперь проанализируем результаты экспериментов, проведенных нами ранее [5, 9, 14], и изучим действие твердотельных последовательностей импульсов в аморфных полимерах: полиизобутилене (ПИБ) с молекулярной массой  $\bar{M} \approx 2 \cdot 10^5$ , натуральном каучуке (НК) с  $\bar{M} \approx 10^6$  и цис-1,4-полибутадиене (ПБД) с  $\bar{M} \approx 10^5$  в широком температурном диапазоне – от температуры стеклования до температур, при которых полимеры находятся в высокоэластическом состоянии.

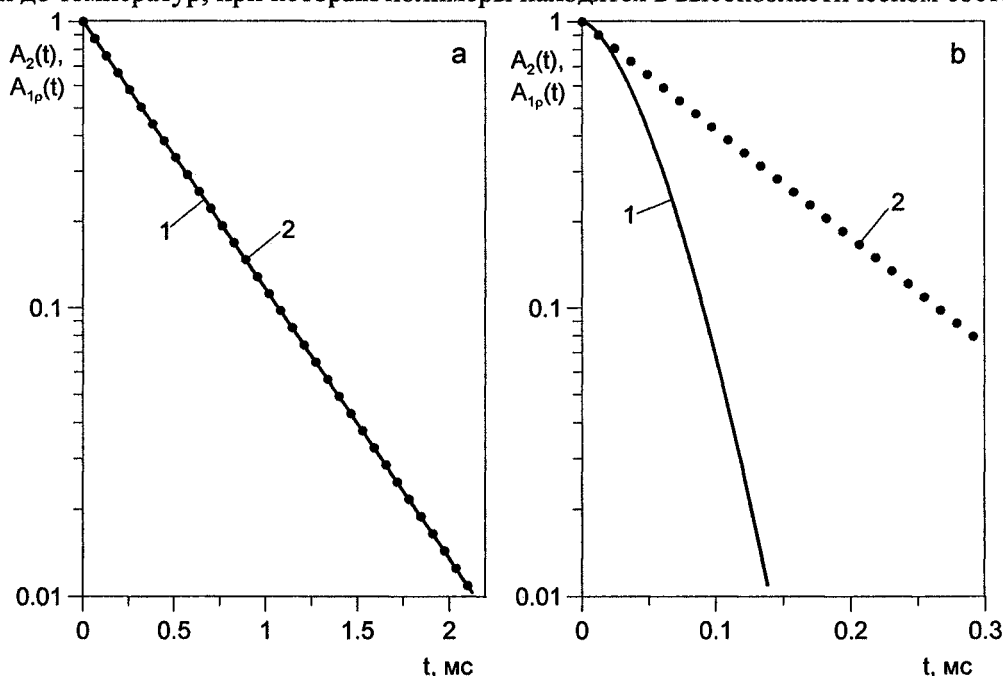


Рис. 2. Спад поперечной намагниченности  $A_2(t)$  (1) и релаксационная функция продольной намагниченности  $A_{1\rho}(t)$  (2) в условиях спин-локинга ( $\omega_1 = 2,67 \cdot 10^4$  рад/с) для двух спектров времен корреляции одинаковой ширины на полувысоте: log-прямоугольного (рис. 2а) с  $lq\Delta = 2$  и Фуосса–Кирквуда (рис. 2б) с  $\beta = 0,42$ ,  $\sigma^2 = 10^{10}$  с<sup>-2</sup>,  $\tau_{c0} = 10^{-7}$  с.

Во всех изученных объектах во всем исследуемом интервале температур при действии ТПИ возникают сигналы солид-эхо, наблюдается дисперсия времен релаксации  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$  на высокотемпературной ветви минимумов  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$  и (или)  $T_{2ef}$ . При низких температурах зависимость времен  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$  от частоты слабая с параметром  $\beta$  в (14), имеющим значения 0,7, 0,8 и 0,8 для ПИБ, НК и ПБД, соответственно. Время  $T_1$  такую слабую зависимость от частоты имеет на всем протяжении высокотемпературной ветви минимума. При более высоких температурах в достаточно широком диапазоне частотная зависимость  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$  становится более сильной, чему отвечает меньшее, чем ранее значение параметра  $\beta$ : 0,5, 0,5 и 0,55 для ПИБ, НК и ПБД, соответственно. Усиление частотных зависимостей времен релаксации  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$  в согласии с (17) и (16) коррелирует с ослаблением температурных зависимостей  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$  и  $T_2$ , построенных в аррениусовых координатах. Как и следовало ожидать, вызванное уменьшением параметра  $\beta$  ослабление температурного наклона времени  $T_2$  сопровождается тем, что СПН принимает ярко выраженную гауссовоподобную форму. Значения  $\beta$ , вычисленные из СПН согласно (16) при температурах, когда зависимость  $T_2(T)$  ослабевает (после излома на температурной зависимости  $T_2$ ), равны 0,45, 0,5 и 0,6 для ПИБ, НК и ПБД, соответственно, и практически совпадают со значениями, полученными

из дисперсионных зависимостей  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$  и приведенными выше. Имеющие место при высоких температурах факты уменьшения параметра  $\beta$ , усиления частотных зависимостей времен релаксации  $T_{1\rho}$  и  $T_{2ef}$ , ослабления температурных зависимостей  $T_{1\rho}$ ,  $T_{2ef}$  и  $T_2$  и появления ярко выраженной гауссовоподобной формы СПН свидетельствуют об усилении упругой составляющей в вязкоупругом отклике спиновой системы полимерных образцов и об ослаблении степени затухания спектра времен корреляции при увеличении  $S$ . Это подтверждают СВК, построенные на основе данных по ЯМР-релаксации в образцах ПИБ и цис-1,4-полиизопрена с  $\bar{M} \approx 10^6$  в работах [5, 14], приведенные на рис. 3 и 4. Приведенные СВК очень похожи на спектры времен релаксации механического напряжения  $H_L$  [12], которые также содержат излом на низкочастотной ветви.

В заключении отметим, что это исследование было основано на предположении, что спиновая система является однородной, хотя данные импульсного ЯМР-эксперимента указывают на элементы неоднородности [9, 13], проявляющиеся, в частности, в появлении медленно затухающих неэкспоненциальных участков в конце спадов поперечной намагниченности. Однако эта неоднородность не сказывается на временах релаксации  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_{2ef}$  и, как показано в [5, 14], в первом приближении при описании начальной формы СПН и определении времени  $T_2$  ею можно пренебречь.

$\lg F(S)$

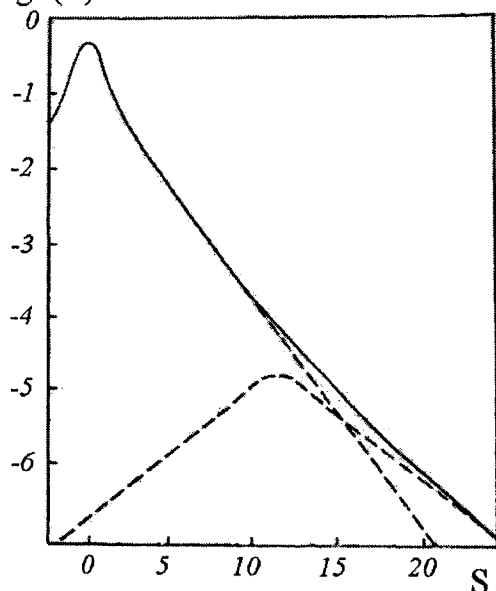


Рис. 3. Спектр времен корреляции, полученный в [5] подгонкой теоретических  $T_2$ ,  $T_1$  и  $T_{1\rho}(\omega)$  под экспериментальные для образца ПИБ с  $\bar{M} \approx 2 \cdot 10^5$ . СВК составлен из двух спектров с параметрами  $\beta$ , равными 0,7 и 0,4, и сдвинутыми друг относительно друга на  $\Delta S = 11,5$

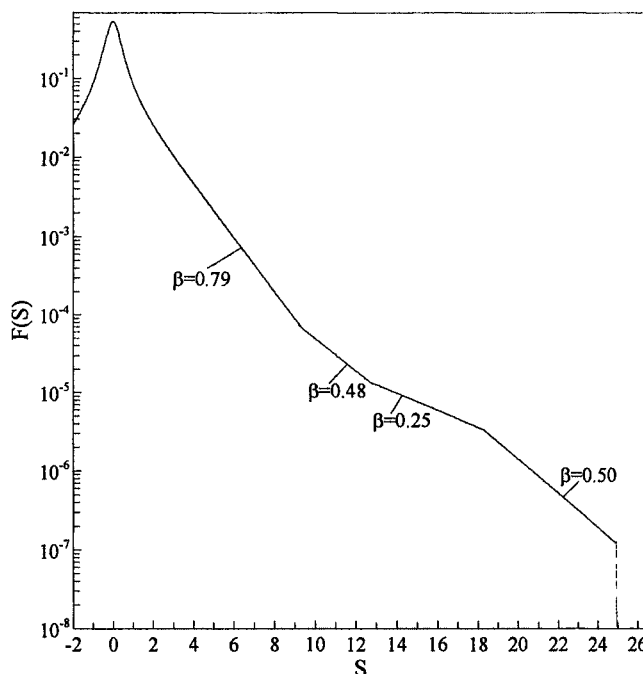


Рис. 4. Спектр времен корреляции, полученный в [14] подгонкой теоретических  $T_2$ ,  $T_1$  и  $T_{2ef}(\tau^{-1})$  под экспериментальные для образца цис-1,4-полиизопрена с  $\bar{M} \approx 10^6$

### Выводы

1. Показано, что отклик спиновой системы полимерного образца может быть разделен на упругий, неупругий и вязкоупругий в зависимости от времени наблюдения и расстояния между радиочастотными импульсами в последовательности MW-4 и сопоставлен с определенной степенью затухания спектра времен корреляции молекулярных движений.

2. Проведем анализ результатов импульсных ЯМР-экспериментов, выполненных в гибкоцепных полимерах высокой молекулярной массы выше температуры стеклования с точки зрения вязкоупругого поведения отклика спиновой системы. Установлено, что дисперсионные и температурные зависимости времен релаксации  $T_{1\rho}$ ,  $T_{2ef}$ , форма и время спада поперечной намагниченности проявляют упругое и вязкоупругое поведения. При высоких температурах, когда полимерные образцы переходят в высокоэластическое состояние, в отклике спиновой системы усиливается упругая составляющая. Этому переходу в спектре времен корреляции соответствует переход к медленному затуханию.

Автор признателен проф. В.Д. Федотову и проф. А.И. Маклакову за ценные замечания и полезную дискуссию.

### Литература

1. Bloembergen, N. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption / N. Bloembergen, E.M. Purcell, P.W. Pound // *Phys. Rev.* – 1948. – Vol. 73, № 7. – P. 679–719.
2. Connor, T.M. Distribution of correlation times and their effect on the comparison of molecular motion derived from nuclear spin-lattice and dielectric relaxation / T.M. Connor // *Trans. Faraday Soc.* – 1964. – Vol. 60, № 507. – P. 1574–1591.
3. Григорьев, В.П. Ширина линии ЯМР с учетом распределения времен корреляции / В.П. Григорьев, А.И. Маклаков // *Высокомолек. соед. А.* – 1973. – Т. 15. – № 11. – С. 2576–2578.
4. Григорьев, В.П. Изучение спектра времен корреляции в полимерах по спаду свободной ядерной индукции / В.П. Григорьев, А.И. Маклаков, В.С. Деринковский // *Высокомолек. соед. Б.* – 1974. – Т. 16, № 10. – С. 737–738.
5. Чернов, В.М. Ядерная магнитная релаксация и природа распределения времен корреляции сегментального движения в каучуках / В.М. Чернов, В.Д. Федотов // *Высокомолек. соед. А.* – 1981. – Т. 23, № 4. – С. 932–942.
6. Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
7. Бартенев, Г.М. Курс физики полимеров / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленов – Л.: Химия, 1976. – 288 с.
8. Anderson, P.W. Exchange narrowing in paramagnetic resonance / P.W. Anderson, P.R. Weiss // *Revs. Mod. Phys.* – 1953. – Vol. 25, № 1. – P. 269–276.
9. Федотов, В.Д. Влияние медленных молекулярных движений на затухание поперечной ядерной намагниченности в аморфных полимерах / В.Д. Федотов, В.М. Чернов, Т.Н. Хазанович // *Высокомолек. соед. А.* – 1978. – Т. 20, № 4. – С. 919–926.
10. Хеберлен, У. ЯМР высокого разрешения в твердых телах / У. Хеберлен, М. Меринг – М.: Мир, 1980. – 504 с.
11. Gründer, W. Messung langsamer termischer Bewegungen in Festkörpern mit NMR-Impulsverfahren / W. Gründer // *Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leipzig Math. Naturw.* – 1974. – Vol. 23, № 5. – P. 466–478.
12. Ферри, Дж. Вязкоупругие свойства полимеров / Дж. Ферри – М.: ИЛ, 1963. – 534 с.
13. Kimmich, R. Polymer Chain Dynamics and NMR / R. Kimmich R., N. Fatkullin // *Adv. Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 170. – P. 1–113
14. Чернов, В.М. Исследование медленных молекулярных движений в полиизопреновых каучуках различных молекулярных масс / В.М. Чернов, Г.С. Краснопольский // *Сб. статей: Структура и динамика молекулярных систем (www.sdms.ksu.ru), Яльчик.* – 2007. – С. 323–328.

*Поступила в редакцию 19 августа 2008 г.*

### DIVIDING OF NUCLEAR SPIN SYSTEM RESPONSE OF AMORPHOUS POLYMERS ON ELASTIC, VISCID AND VISCOELASTIC ONES

Nuclear spin system response on radio-frequency pulses can be elastic, viscoelastic and non-elastic by analogy with the polymer material reaction on mechanical influence. We provide an analysis of experimental data on transverse magnetization decay and nuclear magnetic relaxation times  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{1\rho}$  and  $T_{2ef}$ . It is achieved that the elastic component is amplified in the spin system response in amorphous polymers at high temperatures.

*Keywords: nuclear magnetic relaxation, elastic, viscoelastic and non-elastic responses of spin system, spectrum of correlation times, magnetization, pulse, solid-echo.*

**Chernov Vladimir Mikhailovich** – Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Radiophysics and Electronics Department, Chelyabinsk State University.

**Чернов Владимир Михайлович** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра радиофизики и электроники, Челябинский Государственный университет.

e-mail: chernov@csu.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЛЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В РАСПЛАВАХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В.М. Чернов, А.В. Бутаков, Г.С. Краснопольский*

В полиизопреновых каучуках импульсным методом ядерного магнитного резонанса на частоте протонов 25 МГц при температурах 22–160 °С снят спад поперечной намагниченности и определено время затухания его короткой компоненты  $T_2$  и измерены времена релаксации  $T_1$  и  $T_{2ef}$ . Используя принцип температурно-частотной эквивалентности, получена объединенная дисперсионная зависимость времени  $T_{2ef}$ . На основе этой зависимости и данных по  $T_2$  и  $T_1$  построен спектр времен корреляции. Анализ формы низкочастотной части полученного спектра показал, что в первом приближении динамика полимерных молекул описывается трубно-рептационной моделью Доя–Эдвардса.

*Ключевые слова:* ядерная магнитная релаксация, полиизопрен, спектр времен корреляции, рептационная модель.

### Введение

Многие свойства полимеров, находящихся в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях, определяются движениями составляющих их макромолекул. В настоящее время одним из наиболее информативных методов исследования молекулярных движений является релаксационная спектроскопия ЯМР. Однако, не смотря на то, что в расплавах линейных полимеров проведено большое количество экспериментальных исследований по магнитной релаксации [1–8] и создан ряд теорий, описывающих движение молекул [4, 9–12] и ЯМР-релаксацию [1–4, 13–15] в таких системах, однозначной интерпретации полученных данных не существует и по сей день.

Наглядным способом описания результатов эксперимента по ядерной магнитной релаксации в полимерах является представление их в виде спектра времен корреляции (СВК) [15, 16]. Цель данной работы заключается в том, чтобы для линейных полимеров построить СВК в максимально широком диапазоне времен корреляции и по форме и параметрам этого спектра оценить действенность теории Доя–Эдвардса (Д–Э). Для этого нами проведено комплексное исследование ЯМР-релаксации в полиизопреновом каучуке.

### Результаты и обсуждение

В качестве объектов исследования служили образцы узких фракций цис-1,4-полиизопренового каучука со средневесовой молекулярной массой  $M_1 = 576\ 000$  (образец 1),  $M_2 = 735\ 000$  (образец 2) и  $M_3 = 999\ 000$  (образец 3) с показателями полидисперсности 1,09, 1,04 и 1,05, соответственно. В эксперименте, используя импульсную последовательность Хана  $90^\circ_0 - \tau - 180^\circ_{90}$ , был снят спад поперечной намагниченности (СПН), методом восстановления намагниченности после действия последовательности импульсов  $90^\circ - \tau - 90^\circ$  измерено время спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ). Кроме того, проведены измерения времени релаксации поперечной намагниченности  $T_{2ef}$  в отклике на модифицированную [17] импульсную последовательность MW-4 ( $90^\circ_0 - (\tau/2 - 180^\circ_{90} - \tau/2 - 90^\circ_{90} - \tau/2 - 180^\circ_{90} - \tau/2 -)$ )<sub>n</sub>) в широком диапазоне раздвижек между импульсами  $\tau$ . Измерения проведены на импульсном спектрометре, работающем на резонансной частоте протонов 25 МГц при температурах 22–160 °С. Для определения времен релаксации  $T_1$  и  $T_{2ef}$  производилась запись соответствующих релаксационных кривых в режиме трехкратного накопления. Начальная часть спада поперечной намагниченности регистрировалась в режиме десяти-, средняя – двадцати-, а конечная – пятидесятикратного накопления. При этом каждая часть СПН измерялась в своем режиме усиления. Ошибка в определении времен  $T_1$  и  $T_{2ef}$  не превышала 4,5 %, а в определении  $T_2$  – 1,5 %. При каждой температуре время  $T_1$ , измеренное в образцах 1–3, совпадало в пределах ошибки эксперимента.

На рис. 1 и 2 в полулогарифмическом и линейном масштабах, соответственно, представлены спады поперечной намагниченности, полученные в образце 3 при различных температурах. В образцах 1 и 2 наблюдаются аналогичные СПН. Как видно из этих рисунков, спад поперечной

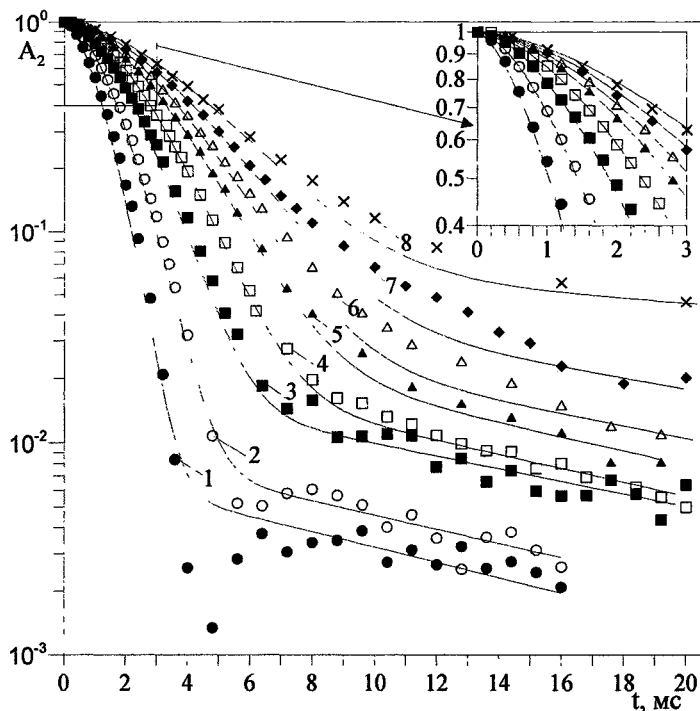


Рис. 1. Спад поперечной намагниченности в полулогарифмическом масштабе в образце 3 при температурах: 22 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 120 (6), 140 (7) и 160 (8) °С. Линии – рассчитанные СПН

Поскольку, как это видно из рис. 1–3, быстротухающая компонента является преобладающей, в последующих расчетах мы положили, что время  $T_2$  относится ко всей спиновой системе образца.

На рис. 4 представлены зависимости времени спада поперечной намагниченности  $T_2$  в образцах 1, 2 и 3 и времени  $T_1$  от температуры. Пунктирные линии нанесены для удобства визуального наблюдения.

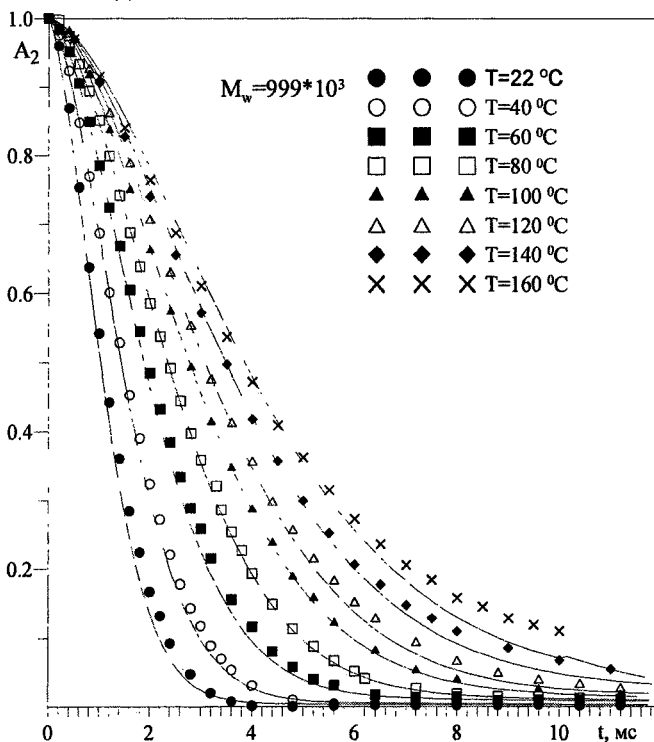


Рис. 2. Спад поперечной намагниченности в линейном масштабе в образце 3 при температурах: 22, 40, 60, 80, 100, 120, 140 и 160 °С. Линии – рассчитанные СПН

намагниченности состоит из медленно – ( $A_{2a}(t)$ ) и быстротухающей ( $A_{2b}(t)$ ) компонент, что свидетельствует о том, что спиновая система состоит из двух подсистем, обладающих своими релаксационными характеристиками. В последующих расчетах медленнозатухающая компонента  $A_{2a}(t)$  была аппроксимирована экспонентой и СПН был принят в виде

$$A_2(t) = A_{2b}(t) + A_{2a}(t) = A_{2b}(t) + p \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right), \quad (1)$$

где  $p$  – доля медленнозатухающей компоненты в общем спаде,  $T_{2a}$  – время поперечной релаксации для медленнозатухающей компоненты. Далее путем вычета из общего СПН медленнозатухающей компоненты была получена компонента  $A_{2b}(t)$ . Ее время затухания в  $e$  раз было обозначено как  $T_2$ . На рис. 3 для образца 3 при температуре 80 °С приведен общий спад  $A_2(t)$  и его компоненты  $A_{2a}(t)$  и  $A_{2b}(t)$ .

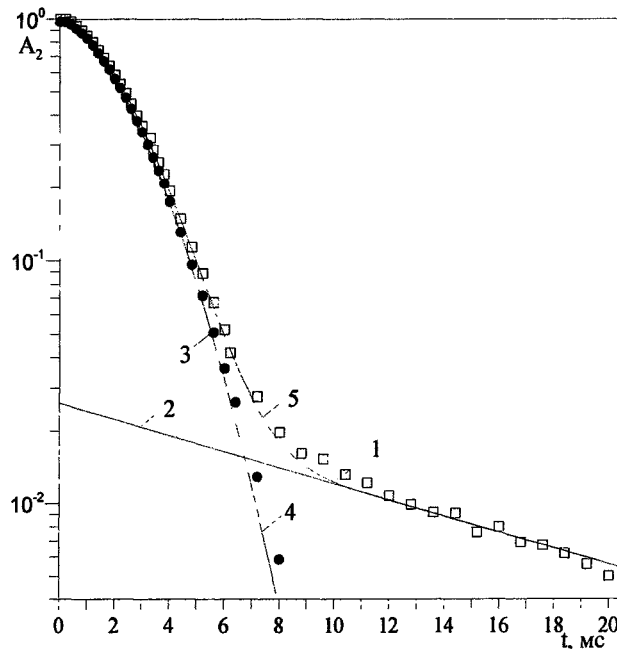


Рис. 3. Результат разложения на компоненты СПН в образце 3 при 80 °С: 1 – экспериментальный СПН  $A_2(t)$ , 2 – медленнозатухающая компонента  $A_{2a}(t) = \text{rexp}(-t/T_{2a})$ , 3 – экспериментальная короткая компонента  $A_{2b}(t)$ , 4 – рассчитанная по (4) короткая компонента  $A_{2b}(t)$ , 5 – сумма рассчитанной  $A_{2b}(t)$  и функции  $A_{2a}(t)$



Для описания полученных результатов мы исходили из предположения, что спиновая система однородна, распределение локальных магнитных полей гауссово и движения ядерных спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием, представляются спектром времен корреляции  $G(\tau_c)$  или  $F(S)$ , где

$$S = \ln(\tau_c / \tau_{c0}). \quad (2)$$

Модифицированные с учетом СВК выражения для  $T_{2ef}$  и спада поперечной намагниченности  $A_2(t)$  были записаны в виде [19, 20]

$$T_{2ef}^{-1} = \sigma^2 \int_0^{\infty} G(\tau_c) \tau_c (1 - \text{th}(\tau/\tau_c) / (\tau/\tau_c)) d\tau_c, \quad (3)$$

$$A_{2b}(t) = \exp \left[ - \int_0^{\infty} G(\tau_c) \sigma^2 \tau_c^2 \left( \frac{t}{\tau_c} - 1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \right) d\tau_c \right], \quad (4)$$

где  $\sigma^2$  – второй момент жесткой решетки. Для  $T_1$  было использовано соотношение, учитывающее СВК в форме функции Фуосса–Кирквуда (Ф–К) [16]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \sigma^2 \frac{\beta}{\omega_0} \left[ \frac{(\omega_0 \tau_{c0})^\beta}{1 + (\omega_0 \tau_{c0})^{2\beta}} + 2 \frac{(2\omega_0 \tau_{c0})^\beta}{1 + (2\omega_0 \tau_{c0})^{2\beta}} \right], \quad (5)$$

где  $\omega_0$  – циклическая резонансная частота,  $\beta$  – параметр формы спектра Ф–К ( $0 < \beta \leq 1$ ).

В минимуме  $T_{1\text{min}}$  экспериментальное значение (31 мс) превышает расчетное. Это обусловлено тем, что в высокочастотной части реального СВК на большом удалении от наивероятнейшего времени корреляции  $\tau_{c0}$  имеются компоненты с более высокими интенсивностями, чем в спектре Ф–К с данными параметрами. Поэтому при последующих вычислениях перед функцией  $G(\tau_c)$  был введен поправочный множитель  $k = 1,03 \cdot \omega_0 / (T_{1\text{min}} \beta \sigma^2)$  [18] с  $\beta = 0,8$ .

На рис. 5 приведены дисперсионные зависимости  $T_{2ef}(\tau^{-1})$  после вычета из них несекулярного вклада, рассчитанного из измеренного в эксперименте времени спин-решеточной релаксации в лабораторной системе координат согласно процедуре, описанной в [18]. Полученные дисперсионные зависимости были сведены в объединенную дисперсионную кривую (ОДК), приведенную на рис. 6.

При низких температурах совпадение кривых было частичным, а при высоких – полным. В связи с этим ОДК была разделена на высокотемпературные (100–160 °С) для каждого образца и ряд низкотемпературных для каждой температуры (22, 40, 60 и 80 °С) и каждого образца. При высоких температурах между дисперсионными кривыми существовали различия, обусловленные разницей в молекулярных массах. Для последующей обработки из высокотемпературной ОДК были удалены все провисающие низкочастотные участки. Во время построения ОДК были определены коэффициенты относительного сдвига дисперсионных кривых по осям частот  $k_i$ , равные отношениям наивероятнейших времен корреляции  $\tau_{c0}$ .

После этого подбирался СВК с помощью подгонки функции  $T_{2ef}(\tau^{-1})$  (3) – теоретической дисперсионной кривой (ТДК) под ОДК и теоретических значений  $T_2$  и  $T_1$  под измеренные в эксперименте. Подгонка проводилась отысканием минимума средне-квадратичного относительного отклонения (СКО). Теоретические  $T_2$  определялись по уменьшению в  $e$  раз спадов  $A_{2b}(t)$ , рассчитанных согласно (4). В высокочастотной части СВК представлял собой спектр Ф–К, затухающий на крыле по закону  $F(S) \sim \exp(-\beta S)$ . При определенных значениях  $S_i$  закон затухания крыла изменялся на  $\exp(-\alpha_i S)$ . Спектр претерпевал изломы в точках  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$ . При некотором значении  $S_f$  спектр обрывался.

Подгонка осуществлялась в несколько этапов. 1. а) Подгонка ТДК под ОДК при  $\beta = 0,8$  для температуры 160 °С и получение СВК и  $\tau_{c0}$ . При этом параметры СВК  $\alpha_1 = 0,5$ ,  $\alpha_2 = 0,25$  и  $\alpha_3 = 0,43$  были заданными, а  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_f$  – подгоночными. б) Расчет  $\tau_{c0}$  по коэффициентам  $k_i$  для всех температур проведения эксперимента. 2. Уточнение  $\beta$  и  $\tau_{c0}$  для всех температур по минимуму СКО для  $T_1$  и  $T_{2ef}$  и новая подгонка ТДК под ОДК для температуры 160 °С с параметрами подгонки  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_f$  и  $\alpha_1$ . 3. Коррекция ОДК – уточнение  $k_i$  по отысканию минимума отклонения ТДК от ОДК. 4. Повторение этапов 2 и 3 до тех пор, пока СКО не достигнет минимума. 5. Коррекция и последующая фиксация на одном уровне параметров наклона  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  для высоких температур и для всех образцов.

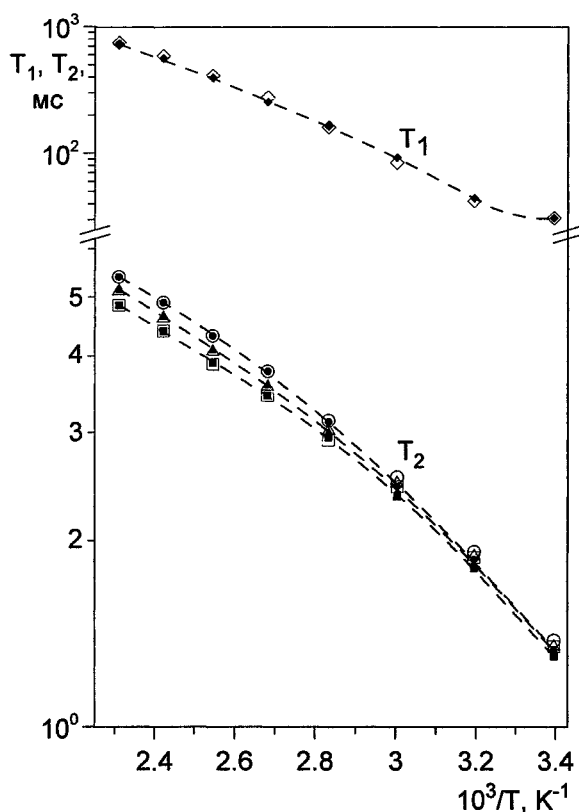


Рис. 4. Температурные зависимости времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$ .  $T_1$ : экспериментальные данные (открытые ромбики) и рассчитанные значения (заполненные ромбики).  $T_2$ : экспериментальные данные для образца 1 ( $M_w = 576 \cdot 103$ ) (открытые квадратики), образца 2 ( $M_w = 735 \cdot 103$ ) (открытые треугольники) и образца 3 ( $M_w = 999 \cdot 103$ ) (открытые кружочки); рассчитанные значения для образца 1 (заполненные квадратики), образца 2 (заполненные треугольники) и для образца 3 (заполненные кружочки)

6. Построение окончательных вариантов спектра и ТДК для высоких и низких температур для всех образцов. Этапы 1–4 проводились на высокотемпературной ОДК образца 3.

В результате подгонки было получено близкое к стартовому (0,8) значение  $\beta = 0,7905 \pm 0,0002$ . Параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для всех образцов найдены равными 0,48 и 0,25, соответственно. Наклон  $\alpha_3$  был задан равным 0,43. СКО не превышало 4%. Чтобы оценить ошибки – стандартные отклонения подгоночных параметров, для каждого образца в отдельности была проведена процедура подгонки на искусственно сгенерированных значениях  $T_2$ ,  $T_1$  и ОДК с гауссовым разбросом точек и дисперсией, равной дисперсии, полученной при подгонке данных под реальный эксперимент. Ошибки косвенных измерений вычислялись по общепринятым правилам.

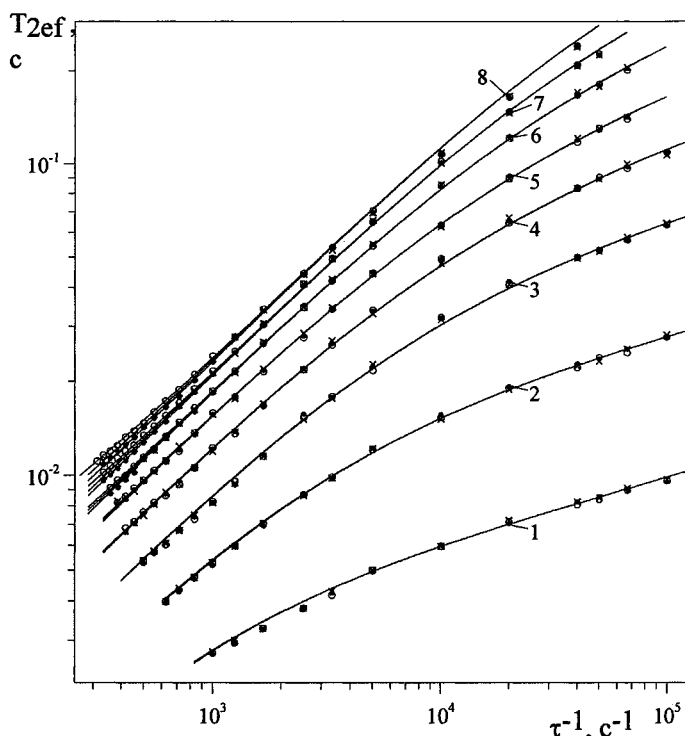


Рис. 5. Экспериментальные (фигуры) и рассчитанные (линии) дисперсионные кривые  $T_{2ef}(\tau^{-1})$  с вычетом несекулярного вклада при температурах 22(1), 40(2), 60(3), 80(4), 100(5), 120(6), 140(7) и 160(8) °С. Открытые кружочки – образец 1. Крестики – образец 2. Заполненные кружочки – образец 3

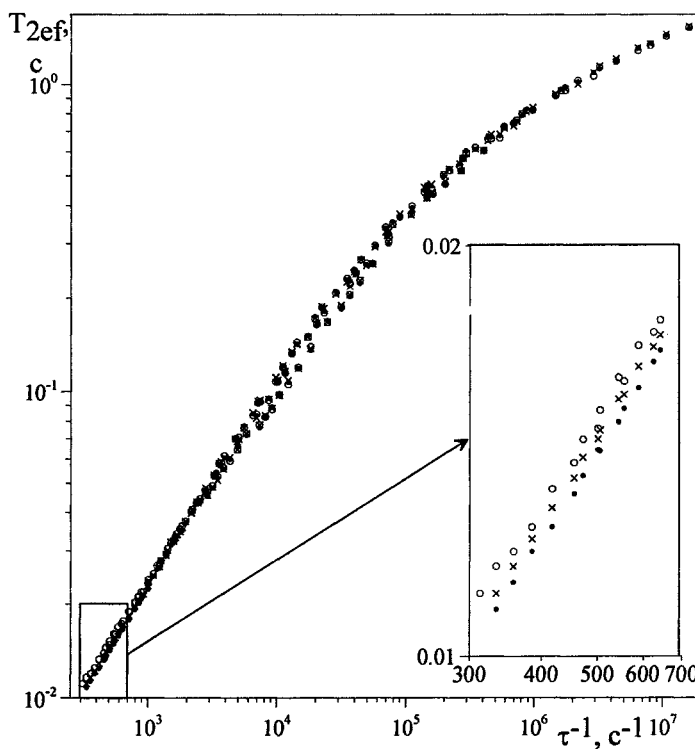


Рис. 6. Объединенная дисперсионная кривая, приведенная к температуре 160 °С. Заполненные кружочки – образец 1. Крестики – образец 2. Открытые кружочки – образец 3

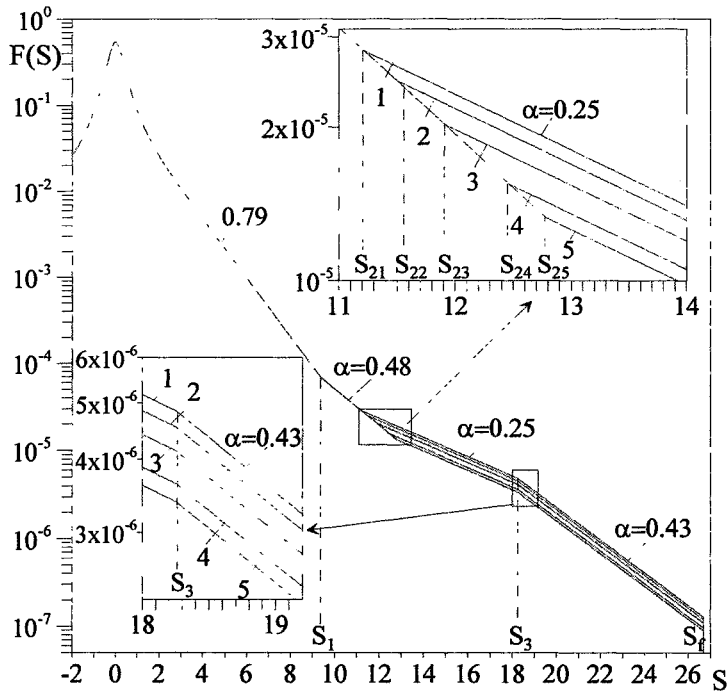


Рис. 7. Спектры времен корреляции, полученные подгонкой теоретических  $T_2$ ,  $T_1$  и дисперсионных зависимостей  $T_{2ef}(\tau^{-1})$  под экспериментальные в образце 3 для температур: 22(1), 40(2), 60(3), 80(4), 100 – 160(5) °С

На рис. 7 приведен найденный СВК, а в табл. 1 – средние по температурам параметры  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_f$ . При обработке низкотемпературных ОДК в качестве  $S_1$ ,  $S_3$  и  $S_f$  были взяты средние значения величин  $S_1$ ,  $S_3$  и  $S_f$ , полученных при высоких температурах, а подгоняемым параметром служило только  $S_2$ . Усредненное по образцам значение  $S_2$  представлено в табл. 2. На рис. 5 приведены полученные в результате подгонки теоретические дисперсионные кривые. На рис. 3 приведена рассчитанная по (4) функция  $A_{2b}(t)$ . На рис. 1, 2 и 3 нанесены СПН, сложенные из рассчитанных по (4) функций  $A_{2b}(t)$  и медленно затухающих компонент  $A_{2a}(t)$ . Как видно из этих рисунков, не смотря на то, что в процедуре подгонки участвовали только значения  $T_2$ , а не сами СПН, теоретические кривые оказались достаточно близкими к экспериментальным.

Полученные в результате подгонки достаточно низкие значения среднеквадратичных отклонений, небольшие различия между рассчитанными и экспериментальными значениями  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{2ef}$  и спадами поперечной намагниченности свидетельствуют о достаточно высокой степени согласованности разных экспериментальных данных между собой и об удовлетворительном согласии теории с экспериментом.

Таблица 1

Параметры СВК при высоких температурах и рассчитанные из них величины $q$ , $Z$ , $M_e$ , $N_e$ , $s$ и $\Delta$			
Образец	1	2	3
$M \cdot 10^3$	576	735	999
$S_1$	9,37±0,02	9,37±0,02	9,37±0,02
$S_2$	12,78±0,03	12,78±0,02	12,78±0,03
$S_3$	17,1±0,1	17,6±0,1	18,3±0,3
$S_f$	24,3±0,8	26±1	27±2
$q \cdot 10^{-4}$	1,53±0,02	1,54±0,02	1,55±0,02
$Z$	49±3	60±4	80±20
$M_e \cdot 10^{-2}$	118±6	122±7	120±20
$N_e$	48,7±0,4	48,3±0,4	48,2±0,4
$s$	3,6±0,2	3,7±0,2	3,6±0,6
$\Delta$	3,6±0,3	3,7±0,3	3,6±0,5

Сравним полученные результаты с предсказаниями теории Доя–Эдвардса (Д–Э) [21]. Отнесем точки излома в СВК  $S_1$ ,  $S_3$  и  $S_f$  соответственно к характерным временам этой теории:  $\tau_e$  – времени начала действия зацеплений,  $\tau_R$  – максимальному времени в спектре раузовских мод и  $\tau_d$  – времени освобождения от зацеплений, считая их, связанными друг с другом соотношением (2).

В табл. 1 приведено число зацеплений  $Z$  в молекуле, рассчитанное по базовой формуле теории Д–Э  $\tau_R = Z^2 \tau_e$ , и молекулярная масса полимерной цепи между зацеплениями  $M_e = M_i / Z_i$ . Найденное нами среднее значение  $\langle M_e \rangle = (12 \pm 2) \cdot 10^3$  близко к  $M_e$ , полученному равным  $9,5 \cdot 10^3$  и  $10 \cdot 10^3$  в [4] в двух разных экспериментах. Отношения молекулярных масс  $M_3 : M_2 : M_1 = 1,73 : 1,28 : 1$  и числа зацеплений  $Z_3 : Z_2 : Z_1 = (1,8 \pm 0,4) : (1,2 \pm 0,3) : 1$  в пределах ошибки эксперимента также совпадают. В табл. 1 и 2 приведена величина  $q$  – относительная доля спектра, заключенного между

## Физика

точками спектра  $S_1$  и  $S_2$ , равная доле остаточного д-д взаимодействия, усредняемого движениями с временами корреляции выше  $\tau_e$ , и число сегментов Куна  $N_e$ , заключенных между двумя последовательными зацеплениями, рассчитанное по формуле [22]

$$N_e = 3/(5q^{1/2}). \quad (6)$$

Пользуясь полученными  $N_e$  и  $Z$ , мы рассчитали число мономерных звеньев в сегменте Куна согласно

$$s = M_1/(mN_eZ_i), \quad (7)$$

где  $m$  – масса мономерного звена. Найденные  $s$  помещены в табл. 1 и 2. Полученные  $s$  попали в середину диапазона ожидаемых значений:  $2 < s < 5$ . Эти факты свидетельствуют об удовлетворительном согласии теории Д-Э с экспериментом.

Из табл. 2 видно, что при низких температурах  $s$  падает с повышением температуры, что, очевидно, связано с возрастанием гибкости полимерной цепи, обусловленной увеличением амплитуды крутильных колебаний [23].

В табл. 1 приведен показатель степени  $\Delta$ , входящий в другое базовое соотношение теории Д-Э:

$$\tau_d = 3Z^\Delta \tau_e. \quad (8)$$

Таблица 2

Средние по образцам значения параметров  $S_2$ ,  $q$ ,  $N_e$  и  $s$  при низких температурах

$T, ^\circ\text{C}$	22	40	60	80
$S_2$	11,2±0,1	11,55±0,05	11,90±0,03	12,45±0,03
$q \cdot 10^4$	1,80±0,03	1,716±0,009	1,654±0,005	1,577±0,003
$N_e$	44,8±0,3	45,8±0,2	46,6±0,1	47,8±0,1
$s$	3,92±0,02	3,83±0,01	3,76±0,01	3,67±0,01

Как и ожидалось [24], полученное  $\langle \Delta \rangle = 3,6 \pm 0,4$  превышает предсказываемое теорией Д-Э значение 3. Отличием от теории Д-Э является также и то, что наклон участка спектра перед первым изломом  $\beta$  равен не единице [25], а 0,79, и что участку спектра с наклоном  $\alpha = 0,25$ , соответствующего рептации, предшествует участок с более крутым наклоном  $\alpha = 0,48$ . Первое мы связываем с неидеальностью полимерной цепи – пренебрежением объемными взаимодействиями между звеньями и сегментами в теории Рауза, а второе – с плавным переходом от раузовской диффузии к рептации.

### Выводы

1. В линейных полимерах – узких фракциях цис-1,4-полиизопренового каучука различных молекулярных масс ( $M_1 = 576\ 000$ ,  $M_2 = 735\ 000$  и  $M_3 = 999\ 000$ ) в диапазоне температур 22–160 °С сняты спады поперечной намагниченности, измерено время спин-решеточной релаксации  $T_1$  и получены дисперсионные зависимости времени  $T_{2ef}$  в широкой области раздвижек между импульсами. Спад поперечной намагниченности разложен на две компоненты и определено время затухания короткой компоненты  $T_2$ .

2. Дисперсионные зависимости  $T_{2ef}(\tau^{-1})$  сведены в объединенную дисперсионную кривую (ОДК). При низких температурах (22–80 °С) низкочастотные участки дисперсионных зависимостей выпадают из ОДК, что свидетельствует о частичном нарушении принципа температурно-частотной эквивалентности. В связи с этим ОДК разбита на высокотемпературную и ряд низкотемпературных.

3. Произведена подгонка теоретических  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_{2ef}(\tau^{-1})$  под экспериментальные  $T_1$  и  $T_2$  и объединенные дисперсионные кривые, в результате чего построены высокотемпературный и ряд низкотемпературных спектров времен корреляции (СВК).

4. Анализ найденных СВК показал, что динамика полимерных молекул в первом приближении описывается трубно-рептационной моделью Доя–Эдвардса. Из параметров спектра рассчитаны число зацеплений в молекуле  $Z$ , молекулярная масса участка цепи между зацеплениями  $M_e$ , количество сегментов Куна между зацеплениями  $N_e$  и число мономерных звеньев в сегменте Куна  $s$ . Найдено, что в пределах ошибки измерений совпадают отношения молекулярных масс  $M_3:M_2:M_1=1,73:1,28:1$  с отношениями чисел зацеплений

$Z_3:Z_2:Z_1=(1,8\pm 0,4):(1,2\pm 0,3):1$  и полученные значения  $M_c$  с литературными. В то же время, в противоположность с предсказаниями теории Доя–Эдвардса участок в спектре, соответствующий раузовской диффузии между зацеплениями, имеет меньший наклон, а показатель  $\Delta$  в соотношении  $\tau_d = 3Z^{\Delta}\tau_e$  больше 3.

5. Показано, что причиной частичного нарушения принципа температурно-частотной эквивалентности при низких температурах (22–80 °С) является изменение длины сегмента Куна.

### Литература

1. Федотов, В.Д. / В.Д. Федотов, В.М. Чернов, Т.Н. Хазанович // Высокомолек. соед. А. – 1978. – Т. 20, № 4. – С. 919.
2. Weber, H.W. / H.W. Weber, R. Kimmich // *Macromolecules*. – 1993. – V. 26. – P. 2597.
3. Kimmich, R. / R. Kimmich, N. Fatkullin, R.-O. Seiter, K. Gille // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108, № 5. – P. 2173.
4. Kimmich, R. / R. Kimmich, N. Fatkullin // *Adv. Polym. Sci.* – 2004. – V. 170. – P. 1.
5. Callaghan, P.T. / P.T. Callaghan, E.T. Samulski // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – P. 3693.
6. Гайсин Н.К. / Н.К. Гайсин, Т.Ю. Миракова, Н.М. Азанчеев // Высокомолек. соед. А. – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 11–23.
7. Graf, H.R. / H.R. Graf, A. Heuer, W. Spiess // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80. – P. 5738.
8. Dallas, T. / H.R. Dallas., H.R. Graf, A. Heuer, W. Spiess // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – P. 298.
9. Rouse, P.E. / P.E. Rouse // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21, № 7. – P. 1272.
10. De Gennes, P.G. / P.G. De Gennes // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V. 55, № 2. – P. 572.
11. Doi, M. *The Theory of Polymer Dynamics* / M. Doi, S.F. Edwards. – Oxford: Clarendon Press, 1994. – 391 P.
12. Schweitzer, K.S. / K.S. Schweitzer // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 91, № 9. – P. 5802.
13. Хазанович, Т.Н. / Т.Н. Хазанович // Высокомолек. соед. – 1963. – Т. 5, № 1. – С. 112.
14. Кулагина, Т.П. / Т.П. Кулагина, В.В. Марченков, Б.Н. Провоторов / Статистическая теория ЯМР-спектров аморфных гибкоцепных полимеров. Препринт. – Высокомолек. соед.: Черно-головка, 1987.
15. Фенченко, К.В. / К.В. Фенченко // Высокомолек. соед. Б. – 1997. – Т. 39, № 4. – С. 739.
16. Connor, T.M. / T.M. Connor // *Trans. Faraday Soc.* – 1964. – V. 60, № 501. – P. 1574.
17. Бартенев, Г.М. *Физика полимеров* / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
18. Чернов, В.М. / В.М. Чернов, Г.С. Краснопольский // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2005. – Вып. 12. – Ч. 2. – С. 308
19. Чернов, В.М. Ядерная магнитная релаксация, спектр времён корреляции и динамика молекул в линейном полимере / В.М. Чернов, Г.С. Краснопольский // *ЖЭТФ*. – 2008. – Т. 134. – Вып. 2(8). – С. 354–366.
20. Gründer W. / W. Gründer // *Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leip. Math. Naturv.* – 1974. – V. 23. – P. 466.
21. Anderson, P.W. / P.W. Anderson, P.R. Weiss // *Rev. Mod. Phys.* – 1953. – V. 25. – P. 269.
22. Гросберг, А.Ю. *Статистическая физика макромолекул* / А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. – М.: Наука, 1989. – 344 с.
23. Готлиб, Ю.А. / Ю.А. Готлиб, М.И. Лифшиц, В.А. Шевелев и др. // Высокомолек. соед. А. – 1976. – Т. 18, № 10. – С. 2299
24. Тагер, А.А. *Физико-химия полимеров* / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
25. Гросберг, А.Ю. *Статистическая физика макромолекул* / А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. – М.: Наука, 1989. – 344 с.
26. Чернов, В.М. / В.М. Чернов, Г.С. Краснопольский // Структура и динамика молекулярных систем. сб. статей. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – Вып. 13. – Ч.2. – С. 372.

Поступила в редакцию 13 января 2009 г.

## INVESTIGATION OF SLOW MOLECULAR MOTIONS IN MELTS OF LINEAR POLYMERS

In polyisoprene rubbers the transverse magnetization decay, time  $T_2$  its slowly decaying part and relaxation times  $T_1$  and  $T_{2ef}$  were measured by pulsed nuclear magnetic resonance method on resonance frequency of protons 25 MHz within 22–160 °C temperature interval. With the help of time-temperature superposition principle dispersion curves  $T_{2ef}$  measured at each temperature were combined into one. On basis of whole complex experimental data a correlation time spectrum of molecular motions was built. The analysis of the shape of the spectrum showed the dynamics of polymers as the first approximation can be described in terms of Doi–Edwards' tube-reptation model.

*Keywords: nuclear magnetic relaxation, polyisoprene, spectrum of correlation times, reptation model.*

**Chernov Vladimir Mihailovich** – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Physics Department, Chair of Radiophysics and Electronics, Chelyabinsk State University.

**Чернов Владимир Михайлович** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра радиопизики и электроники, Челябинский государственный университет.  
e-mail: chernov@csu.ru

**Butakov Anatoly Vladimirovich** – Post-Graduate Student, Physics Department, Chair of Radiophysics and Electronics, Chelyabinsk State University.

**Бутаков Анатолий Владимирович** – аспирант, кафедра радиопизики и электроники, Челябинский государственный университет.  
e-mail: anato1912@rambler.ru

**Krasnopolsky Gregory Sergeevich** – Programmer, «Forpost».

**Краснопольский Григорий Сергеевич** – программист, ООО «Форпост».  
e-mail: griphonwin@mail.ru

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО NiO В ПАРАМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ

*А.С. Сериков, В.В. Викторов, В.Е. Гладков, А.М. Колмогорцев*

Проведен магнетохимический анализ мелкодисперсных оксидов никеля полученных термолизом основного карбоната в температурном интервале 380–800 °С. Показано, что характерная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  от температуры измерения  $T_n$  наблюдается для образцов прокаленных выше 700 °С.

*Ключевые слова:* магнитные свойства, мелкодисперсные системы, модель ГДВФ

### Введение

Оксиды с размерами частиц от нескольких единиц до сотен нанометров обладает рядом уникальных физико-химических свойств, обусловленных сильноразвитой поверхностью и специфическим состоянием приповерхностного слоя кристаллов [1]. Оксид никеля широко применяется как катализатор многих гетерогенных реакций или в качестве составляющего многокомпонентных систем. В мелкодисперсном состоянии кристаллическая решетка оксида никеля характеризуются различными структурными формами – от кубической до ромбоэдрической кристаллической структуры [2]. Обладая атомным антиферромагнитным порядком, данный оксид относится к группе магнитных полупроводников, имеющих большое практическое значение [3].

Физико-химические свойства крупнодисперсного NiO известны и подробно описаны [4]. Измерение теплоемкости оксида показало, что температура фазового перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние равна 247 °С. При данной температуре происходит перестройка кристаллической решетки из тригональной в кубическую. В отличие от других оксидов многочисленные измерения магнитной восприимчивости NiO не позволяют точно определить температуру Нееля, а в парамагнитной области NiO обладает аномальными магнитными свойствами, удовлетворительное объяснение этого явления отсутствует [3–4].

Цель данной работы – изучение магнитных свойств мелкодисперсного NiO в парамагнитной области.

### Экспериментальная часть

Деференциально-термический анализ основного карбоната никеля проводили на дериватографе типа Paulik. По данным ДТА разложение основного карбоната никеля начинается с 330 и полностью заканчивается при 380 °С. В связи с этим оксиды NiO получали изотермическим разложением на воздухе основного карбоната марки ОСЧ при температурах 380, 430, 480, 530, 580, 600, 700 и 800 °С в течение 3 часов. Средний размер кристаллов NiO после прокаливания определяли по ширине рентгеновских дифракционных максимумов на дефрактометре ДРОН 3М Си  $K_\alpha$  излучение по формуле Селякова [5]. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе ПМ-100 и Электронно-сканирующем микроскопе JOEL 2000. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по тепловой абсорбции аргона. Магнитную восприимчивость  $\chi$ , как и в работе [6], измеряли методом Фарадея в температурном интервале 20–650 °С. Относительная систематическая ошибка в измерениях  $\chi$  не превышала 3 %.

### Обсуждение результатов

Порошки оксида никеля после прокаливания от 380 до 580 °С имели черный цвет, с повышением температуры прокаливания до 800 °С образцы приобретали серо-зеленый цвет. Ярко-зеленый цвет NiO приобретал при более длительном прокаливании при 800 °С (100 час).

В табл. 1 представлены размеры кристаллов оксида никеля после прокаливания рассчитанных по формуле Селикова и их средний размер по данным электронной микроскопии, а также их

удельная поверхность, измеренная методом БЭТ и рассчитанная в приближении сферических частиц NiO.

Таблица 1

Размеры кристаллов (R) и удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) оксида никеля после прокаливания основного карбоната

$T_{пр}$ , °C	Расчетные данные по рентгеновским пикам		Данные, полученные с микроскопа и БЭТ	
	R, Å	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	R, Å	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
380	44,8	89,80	25–35	250
430	57,3	70,25	41–57	210
480	86,2	46,73	132–144	70
530	109,2	36,86	173–176	50
580	109,2	36,86	210–405	30

Отметим, что средний размер кристаллов, рассчитанный по ширине рентгеновского пика совпадает с данными электронной микроскопии, однако величина удельной поверхности измеренная методом БЭТ значительно выше рассчитанной, что, по-видимому, связано с пористой структурой образцов прокаленных при температурах 380 и 430 °C. Пористая структура последних образцов хорошо видна на снимках с электронно-сканирующего микроскопа.

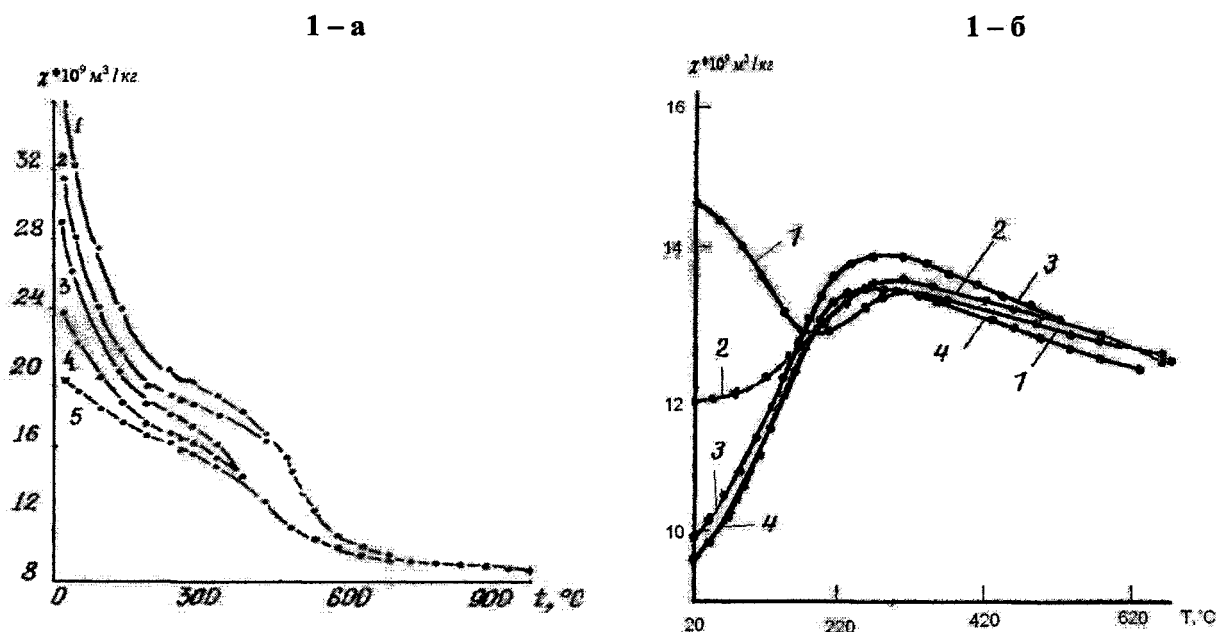


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости мелкодисперсных оксидов никеля от температуры прокаливания: а) 1– 380 °C, 2 – 430 °C., 3 – 480 °C, 4 – 530 °C, 5 – 580 °C б) 1– 600 °C, 2 – 700 °C, 3 – 800 °C (3 часа), 4 – 800 °C (100 часов)

На рис. 1 представлены зависимости  $\chi$  от температуры измерения  $T_{и}$  в интервале 25–900 °C. Отметим, что эти зависимости существенно различны для образцов прокаленных до 600 (рис.1-а) и после 600 °C (рис. 1-б).

Характерная антиферромагнитная зависимость  $\chi$  от  $T_{и}$  наблюдаются только для образцов прокаленных после 600 °C. Отметим что, магнитная восприимчивость мелкодисперсного оксида никеля полученного прокаливанием до 600 °C изменяется не монотонно с температурой, зависит от размеров кристаллов и имеет несвойственный для антиферромагнетиков вид. Для этих образцов  $\chi$ -температура измерения и  $\chi$ -температура охлаждения различны, что указывает на активное спекание кристалликов NiO. Для прокаленных выше 600 °C эти значения в пределах ошибки измерения совпадали.

Аппроксимацию экспериментально наблюдаемых зависимостей магнитной восприимчивости от температуры по уравнению Кюри–Вейсса выше температуры Нееля проводили методом наименьших квадратов. Полученные данные представлены в табл. 2.



$$\chi = \frac{N\beta^2 p_{\text{эфф}}^2}{3k(T + \Theta)}, \quad (1)$$

где  $N$  – количество ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $p_{\text{эфф}}$  – эффективный магнитный момент  $\text{Ni}^{2+}$ , который определяется по формуле спина:  $p_{\text{эфф}} = \sqrt{g^2 s(s+1)}$ , спин катиона  $\text{Ni}^{2+}$   $s = 1$ ,  $\Theta$  – аппроксимационная постоянная Кюри–Вейсса,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\beta$  – магнетон Бора,  $s$  – суммарный спин.

Таблица 2  
Аппроксимационные параметры зависимостей  $\chi = f(T)$  по уравнению Кюри–Вейсса для образцов NiO, полученных термолизом основного карбоната ( $\tau$  – время термолиза)

$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	$\tau$ , час	$p_{\text{эф}}$	$\Theta$	$g$
380	3	2,32	4,3	1,64
430	3	2,32	7,28	1,64
480	3	2,32	17,34	1,64
530	3	2,65	221	1,87
580	3	3,53	727	2,5
600	3	6,71	5050	4,74
700	3	6,15	4100	4,35
800	3	5,61	3363	3,97
800	100	5,29	2800	3,74

Следует обратить внимание, что для образцов прокаленных в температурном интервале 380–580 °С значение эффективных магнитных моментов, а также  $g$ -фактор катионов  $\text{Ni}^{2+}$  близки к чисто спиновому. Для образцов прокаленных выше 580 °С значение этих величин значительно больше рассчитанных по формуле спина, что нельзя объяснить с позиции классической теории парамагнетизма. Некоторые авторы предлагают ввести поправку на эффекты не зависящего от температуры парамагнетизма, что может значительно снизить  $p_{\text{эфф}}$  и  $\Theta$  [7]. В работе [6] был произведен оценочный расчет этой поправки, показано, что значение ее не согласуется с литературными данными для полупроводников, каким является оксид никеля. Поэтому аппроксимацию экспериментально наблюдаемых зависимостей  $\chi$  от  $T_{\text{и}}$  проводили по модели Гейзенберга–Дирака–Ван-Флека (ГДВФ) в приближение двух и четырех взаимодействующих катионов.

В модели ГДВФ энергия взаимодействия ионов определяется уравнением

$$E = -J[s'(s'+1) - 2s(s+1)] + D[M^2 s' - 1/3s'(s'-1)], \quad (2)$$

где  $J$  – параметр обменного взаимодействия между катионами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $D$  – параметр расщепления энергетических уровней в нулевом поле,  $s'$  – суммарный спин взаимодействующих ионов,  $M_s = s'; s'-1; \dots -s'$  – проекция суммарного спина.

В приближение парного обменного взаимодействия магнитная восприимчивость описывается уравнением

$$\chi = \frac{N\beta^2}{3kT} g^2 3xy \frac{1 + x^2(1 + 4y^3)}{1 + x(1 + 2y) + x^3(1 + 2y + 2y^4)} \quad (3)$$

где  $g$  – фактор спектроскопического расщепления,  $y = \exp(-D/kT)$ ,  $x = \exp(2J + 2D/3)/kT$ .

Зависимость  $\chi$  от  $T_{\text{и}}$  в приближение четырех взаимодействующих ионов имеет вид:

$$\chi = \frac{N\beta^2}{3kT} \cdot g^2 \cdot 0,75 \cdot \frac{x^{10}(16y^{16} + 9y^9 + 4y^4 + y) + 3x^6(9y^9 + 4y^4 + y) + 6x^3(4y^4 + y) + 6xy}{1.5 + x^{10}(y^{16} + y^9 + y^4 + y + 0.5) + 3x^6(y^9 + y^4 + y + 0.5) + 6x^3(y^4 + 0.5) + 6x(y + 0.5)} \quad (4)$$

По данным [8] значение  $D$  для NiO заключено в пределах – 30 до 30 К. Знак определяет направление деформации элементарной ячейки NiO.

В табл. 3 представлены параметры  $g$  и  $J$ , соответствующие максимальному коэффициенту корреляции для уравнений (3) и (4). Анализ данных табл. 3 показывает, что коэффициенты корреляции, рассчитанные по модели ГДВФ выше чем по уравнению Кюри–Вейсса. При увеличении количества взаимодействующих катионов в модели в 2 раза обменное взаимодействие между ка-

## Химия

тионами уменьшается также приблизительно в 2 раза, однако  $g$ -фактор  $Ni^{2+}$  возрастает. В [8] указывается, что экспериментальная величина  $g$ -фактора катиона  $Ni^{2+}$  не превышает 2,50. таким образом, наиболее вероятно, что зависимость  $\chi$  от  $T$  для NiO в парамагнитной области описывается уравнением (3).

Таблица 3  
Аппроксимационные параметры уравнений (3) и (4) для образцов NiO, полученных термолизом основного карбоната

$T, ^\circ C$	$\tau, ч$	Уравнение	$D = 0, K$			$D = -30, K$			$D = 30, K$		
			$J$	$g$	$R$	$J$	$g$	$R$	$J$	$g$	$R$
600	3	(3)	-310	2,51	0,941	-310	2,46	0,944	-300	2,51	0,951
		(4)	-140	2,64	0,951	-150	2,61	0,946	-135	2,66	0,953
700	3	(3)	-300	2,48	0,968	-300	2,43	0,969	-290	2,49	0,975
		(4)	-135	2,60	0,975	-145	2,58	0,972	-125	2,63	0,976
800	3	(3)	-280	2,39	0,985	-280	2,38	0,981	-270	2,40	0,986
		(4)	-125	2,54	0,988	-135	2,51	0,988	-115	2,57	0,988
800	100	(3)	-270	2,39	0,986	280	2,34	0,983	-260	2,40	0,985
		(4)	-130	2,54	0,980	-140	2,51	0,979	-120	2,56	0,981

### Выводы

Методом магнетохимического анализа исследовали магнитные свойства NiO, полученного термолизом основного карбоната никеля.

Показано, что магнитная восприимчивость образцов прокаленных при  $T \leq 600 ^\circ C$  не монотонно изменяется от температуры  $T_n$  и обладают суперантиферромагнетизмом. У образцов термообработанных выше  $600 ^\circ C$  наблюдается лямдообразная зависимость магнитной восприимчивости от температуры.

Математическая обработка результатов показала, что экспериментальные зависимости  $\chi$  от  $T_n$  в парамагнитной области описываются не законом Кюри–Вейсса, классическим для антиферромагнетиков, а уравнением, полученным в рамках модели Гейзенберга–Дирака–Ван-Флека в приближении парного обменного взаимодействия.

В связи с этим предполагается, что в парамагнитной области локально между катионами никеля в NiO сохраняются достаточно сильные обменные взаимодействия. Оценены значения  $g$ -факторов и параметры обменного взаимодействия  $Ni^{2+}-Ni^{2+}$  в NiO с учетом расщепления энергетических уровней в нулевом поле.

Работа выполнена при поддержке ректора ЧГПУ Латюшина В.В.

### Литература

1. Гладков, В.Е. Магнитные свойства мелкодисперсной закиси никеля / В.Е. Гладков, Г.В. Клещев // Вопросы физики твердого тела ЧГПУ. – 1976. – № 6. – С. 68–75.
2. Характеристики нанопорошков оксида никеля, полученных электрическим взрывом проволоки. / Ю.А. Котов, А.В. Багазеев, И.В. Бекетов, А.М. Мурзакаев и др. // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75. – Вып. 10. – С. 39–43.
3. Гладков, В.Е. Физико-химическая природа аномалий парамагнитных свойств монооксида никеля / В.Е. Гладков, В.М. Березин, Е.А. Кучумов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – № 7. – Вып. 10. – С. 36–41.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: химический справочник / под ред. В.С. Иориш // М.: МГУ, 1985 – 2004 гг, режим доступа к справочнику <http://chem.msu.su/rus/tsiv/>.
5. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.И. Иванова, И.Н. Расторгуев // М.: Металлургия, 1982. – С. 632.
6. Викторов, В.В. Магнитные свойства NiO полученного термоллизом карбоната никеля / В.В. Викторов, А.А. Фотиев, В.Е. Гладков // Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23, № 5. – С. 807–811.
7. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма / Дж. Смарт; пер. с англ. – Мир, 1968. – 371 С.
8. Биядерные хилаты двухвалентного никеля с изометилами  $\beta$ -карбонильных соединений / А.В. Хохлов, В.П. Курбатский, А.Д. Гарновский и др. // Координационная химия. – 1980. – Т. 6, № 9. – С. 1448.

### MAGNETIC PROPERTIES OF THE FINE-DISPERSED NiO IN PARAMAGNETIC STATE

The authors made a magnetochemical analysis of the fine-dispersed nickel oxides derived by means of thermolysis of the basic carbonate within the temperature range 380–800 °C. They proved that specific dependence of the magnetizability  $\chi$  on the temperature determination presents for the samples annealed above 700 °C.

*Keywords:* magnetic properties, fine-dispersed systems, Heisenberg–Dirac–Van Veick model.

**Sericov Alexander Sergeevich** – Post-Graduate Student, Natural Sciences and Mathematics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Сериков Александр Сергеевич** – аспирант, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: 7243201@mail.ru

**Viktorov Valery Viktorovich** – Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Natural Sciences and Mathematics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Викторов Валерий Викторович** – профессор, доктор химических наук, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: viktorovvv.cspu@mail.ru

**Gladkov Vladimir Evgenievich** – Cand.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Instrument Production Techniques Department, South Ural State University.

**Гладков Владимир Евгеньевич** – доцент, кандидат химических наук, кафедра Технологии приборостроения, Южно-Уральский государственный университет.

**Kolmogortsev Alexey Michailovich** – Post-Graduate Student, Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Колмогорцев Алексей Михайлович** – аспирант кафедры химии, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: alex-kolm@ya.ru

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В редакцию предоставляется электронная (документ MS Word) версия работы, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати, сведения об авторах (Ф.И.О., место работы, звание и должность для всех авторов работы), контактная информация ответственного за подготовку рукописи.

2. Структура статьи: УДК, название (не более 12–15 слов), список авторов, аннотация (не более 500 знаков), список ключевых слов, текст работы, литература (в порядке цитирования, ГОСТ 7.1–2003). После текста работы следует название, аннотация, список ключевых слов и сведения об авторах на английском языке.

3. Параметры набора. Поля: зеркальные, верхнее – 23, нижнее – 23, внутри – 22, снаружи – 25 мм. Шрифт – Times New Roman масштаб 100 %, интервал – обычный, без смещения и анимации, 11 pt. Отступ красной строки 0,7 см, интервал между абзацами 0 пт, межстрочный интервал – одинарный.

4. Формулы. Стиль математический (цифры, функции и текст – прямой шрифт, переменные – курсив), основной шрифт – Times New Roman 11 pt, показатели степени 71 % и 58 %. Выключенные формулы должны быть выровнены по центру.

5. Рисунки все черно-белые. Если рисунок создан не средствами MS Office, то желательно предоставить рисунки и в виде отдельных файлов.

6. Адрес редакции Вестника ЮУрГУ, серия «Математика, физика, химия»

Россия 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Физический факультет, кафедра ОиТФ, ответственному редактору проф. Бескачко Валерию Петровичу.

7. Адрес электронной почты: [vestnik@physics.susu.ac.ru](mailto:vestnik@physics.susu.ac.ru)

8. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно загрузить с сайта ЮУрГУ (<http://www.susu.ac.ru>) следуя ссылкой: «Научные исследования», «Издательская деятельность», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

9. Подписной индекс Вестника ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия»: 29024, каталог «Пресса России». Периодичность выхода – 2 номера в год.

## ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 10 (143) 2009

Серия  
«МАТЕМАТИКА, ФИЗИКА, ХИМИЯ»  
Выпуск 12

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

---

Подписано в печать 17.03.2009. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.  
Усл. печ. л. 13,95. Уч.-изд. л. 13,22. Тираж 500 экз. Заказ 81/109.

---

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.