

### Редакционная коллегия

д.ф.-м.н., профессор **Бескачко В.П.** (*отв. редактор*),  
к.ф.-м.н., доцент **Е.В. Голубев** (*отв. секретарь*),  
д.т.н., профессор **Михайлов Г.Г.**, д.т.н., профессор **Гуревич С.Ю.**,  
д.ф.-м.н., профессор **Менихес Л.Д.**, к.ф.-м.н., профессор **Заляпин В.И.**,  
д.х.н., профессор **Лыкасов А.А.**, д.х.н., профессор **Рябухин А.Г.**

## СОДЕРЖАНИЕ

### Математика

АДУКОВ В.М. Об оценке константы в теореме Буслаева – Гончара – Суетина .....	4
АДУКОВ В.М., ИБРЯЕВА О.Л. Асимптотическое поведение знаменателей аппроксимаций Паде–Чебышева для последней промежуточной строки. Рациональный случай .....	11
ДИЛЬМАН В.Л., ЕРОШКИНА Т.В. Об одной математической модели напряженного состояния пластического слоя при плоской деформации .....	19
ЕМЕЛЬЯНЕНКО Н.Ю. Модели комет с неафелийным касанием орбиты Юпитера. Апсидальные точки расположены на орбите Юпитера .....	24
ЕМЕЛЬЯНЕНКО Н.Ю., ЗАВАРУХИН К.С. Влияние несферичности фигуры Юпитера на низкоскоростные сближения кометы .....	31
ЕРМАКОВ С.В., ХАРИТОНОВА Е.В. Численное построение функции Грина многоточечной краевой задачи .....	36
НЕРЯХИН Н.Н. Замечание о монотетических подгруппах тора .....	40

## Содержание

---

ПЛЕХАНОВА М.В., ФЕДОРОВ В.Е. Задачи стартового управления для линейных уравнений соболевского типа .....	43
ТАНАНА В.П., ХУДЫШКИНА Е.В. Об оптимальном методе решения одной обратной задачи тепловой диагностики .....	50
ШЛЫК В.А. Он оставил царапину на поверхности всего: к 80-летию Бенуа Мандельброта .....	54

### Физика

АБЫЗОВ А.А., САДАКОВ О.С., ФЕЛЬК Н.О. Модель накопления усталостного повреждения при произвольной истории напряжений: идентификация и верификация .....	72
ВОРОНЦОВ А.Г., КУЦ Д.А. Использование геометрических характеристик межатомного пространства для анализа моделей структуры жидкости .....	77
ВЯТКИН Г.П., ЕЛЮХИНА И.В. Оценивание методом крутильных колебаний плотности ньютоновской среды одновременно с вязкостью .....	85
ГОЛУБЕВ Е.В., ГУРЕВИЧ С.Ю. Лазерное возбуждение нормальных волн в ферромагнитной пластине .....	91
ЕЛЮХИНА И.В. Определение нелинейных свойств жидкостей крутильным вискозиметром конечной длины .....	96
КОРЕНЧЕНКО А.Е., БЕСКАЧКО В.П. Определение модуля сдвига жидких сред в экспериментах с крутильным вискозиметром .....	99
МИРЗОЕВ А.А., ЯЛАЛОВ М.М., РАКИТИН М.С. Зависимость точности ТВ-ЛМТО расчета от количества К-точек: влияние параметра смешивания итераций по схеме Бройдена .....	103
ПАШКЕЕВ И.Ю. Роль межмолекулярных сил материалов в их разрушении при высокоскоростном ударе .....	106
САДАКОВ О.С. Конечные деформации в механике деформируемого твердого тела	114
САДАКОВ О.С. Тензорная дробь как оператор дифференцирования тензорной функции .....	122
ТОЛИПОВ Х.Б., ГУРЕВИЧ С.Ю., ВОЛЕГОВ Ю.В. Бесконтактные преобразователи для ввода ультразвуковых колебаний в металлические изделия .....	125

### Химия

АФЛЯТУНОВ Ж.З., ГЛАДКОВ В.Е., ВИКТОРОВ В.В. Влияние скорости нагрева на деформацию образцов из золы углей .....	129
АФЛЯТУНОВ Ж.З., ГЛАДКОВ В.Е., ВИКТОРОВ В.В. Особенности микрохимического состава энергетических углей .....	135
АФЛЯТУНОВ Ж.З., ГЛАДКОВ В.Е., ВИКТОРОВ В.В. Фазовый состав, структура и распределение элементов в золовых частицах, формирующих шлаковые отложения при сжигании сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ) содержащих углей .....	139
ГОЛЛАЙ А.В., ЛЫКАСОВ А.А. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O в интервале температур 1173–1573 К .....	147

---

ЗИГАНШИНА К.Р., СУХАРЕВ Ю.И., МАТВЕЙЧУК Ю.В. Анизотропность текстуры гелей кремниевой кислоты .....	153
ИВАНОВ Е.И., РЯБУХИН А.Г., ШАРЛАЙ Е.В. Кольцевой микроэлектрод из медной гальванической фольги .....	161
КОСТРЮКОВА А.М., СУХАРЕВ Ю.И. Самоорганизация гелевых оксигидратных систем циркония, представленная в отображениях первого и второго возвращения ..	167
ПАШКЕЕВ И.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г., СЕМЕНОВА И.А., ГАГАРИНА Л.И. Исследование сорбции тяжелых металлов из водных растворов двухкальциевым силикатом .....	174
РЯБУХИН А.Г. Математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов .....	179
СЕНИН А.В., КУЗНЕЦОВА О.В., ЛЫКАСОВ А.А. Расчет активностей компонентов системы $Al_2O_3$ –CaO–SiO <sub>2</sub> в приближении теории ассоциированных растворов .....	187
СУХАРЕВ Ю.И., КРУПНОВА Т.Г., АПАЛИКОВА И.Ю., ЮДИНА Е.П. Влияние магнитных полей на свойства оксигидратных гелей железа и иттрия .....	191
СУХАРЕВ Ю.И., ЛЕБЕДЕВА И.Ю., РЯБУХИН А.Г. Отображения первого и второго возвращения токовых аттракторов гелей оксигидрата иттрия .....	198
СУХАРЕВ Ю.И., МАРКОВ Б.А., ПРОХОРОВА А.Ю., ЛЕБЕДЕВА И.Ю. Поведение гелей оксигидрата циркония в условиях самопроизвольного пульсационного электротока .....	205
ЧВАНОВА А.Н., ВИКТОРОВ В.В., ЯШИН М.А. Фазовые превращения в системе $Al_2O_3$ –H <sub>2</sub> O .....	213
БАБИНА И.А., БУХТОЯРОВ О.И., ВОРОНЦОВ Б.С. Влияние добавок P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на структуру расплавов $(SiO_2)_k(CaO)_l$ .....	219

## ОБ ОЦЕНКЕ КОНСТАНТЫ В ТЕОРЕМЕ БУСЛАЕВА – ГОНЧАРА – СУЕТИНА

**В.М. Адуков**

Пусть  $\Upsilon_{m,\sigma}$  – класс мероморфных функций, для радиусов  $m$ -мероморфности которых выполняется условие  $R_m < R_{m+1}$  и для которых доминирующие полюсы лежат в вершинах правильного  $\sigma$ -многоугольника. В работе предложен метод построения всех функций  $a(z) \in \Upsilon_{m,\sigma}$ , для которых не существует подпоследовательности  $m$ -й строки таблицы Паде, равномерно сходящейся к  $a(z)$  на компактах, принадлежащих кругу  $m$ -мероморфности и не содержащих полюсов  $a(z)$ . На основе этого получены оценки константы из теоремы Буслаева – Гончара – Суетина.

### 1. Введение

Пусть  $a(z)$  – аналитическая в окрестности  $z=0$  функция,  $D_m = \{z \in \mathbb{C} \mid |z| < R_m\}$  – круг  $m$ -мероморфности функции  $a(z)$ , т.е. максимальный открытый круг с центром в нуле, в который  $a(z)$  продолжается как мероморфная функция, имеющая не более  $m$  полюсов. Дж. Бейкером и П. Грейвс-Моррисом была высказана гипотеза (см., например, [1]), что для любых  $a(z)$  и  $m$  существует подпоследовательность аппроксимаций Паде  $\pi_{n,m}(z)$ ,  $n \in \Lambda \subset \mathbb{N}$ ,  $m$ -й строки таблицы Паде для  $a(z)$ , равномерно сходящаяся к  $a(z)$  на компактах, принадлежащих  $D_m$  и не содержащих полюсов  $a(z)$ . В.И. Буслаевым, А.А. Гончаром и С.П. Суетиным [2] показано, что данное предположение справедливо для всех мероморфных функций при  $R_m = \infty$ . В общем же случае гипотеза оказалась неверной, как показывает следующий простой контрпример, приведенный этими авторами.

Пусть

$$a(z) = \frac{1 + \sqrt[3]{2}z}{1 - z^3}.$$

Тогда  $R_0 = R_2 = 1$  и при  $m=2$  полюсы  $\zeta_n$  аппроксимаций Паде  $\pi_{n,2}(z)$  легко вычисляются:

$$\zeta_n = \frac{1 \pm i\sqrt{3}}{2\sqrt[3]{2}} \text{ при } n \equiv 0 \pmod{3}, \quad \zeta_n = \frac{1 \pm 3}{2\sqrt[3]{2}} \text{ при } n \equiv 1 \pmod{3}, \quad \text{и } \zeta_n = \frac{-1 \pm 3}{\sqrt[3]{2}} \text{ при } n \equiv 2 \pmod{3}.$$

Таким образом, при любом  $n$  функция  $\pi_{n,2}(z)$  имеет хотя бы один полюс, модуль которого не превосходит  $\frac{1}{\sqrt[3]{2}}$ . Поэтому не существует подпоследовательности  $\pi_{n,2}(z)$  равномерно сходящейся в

круге  $|z| \leq \frac{1}{\sqrt[3]{2}}$ , компактно принадлежащем  $D_0 = D_2 = \{z \mid |z| < 1\}$ .

Кроме того, в этой статье показано, что имеет место ослабленный вариант гипотезы Бейкера и Грейвс-Морриса с заменой круга  $|z| < R_m$  на круг  $|z| < c_m R_m$ , где  $0 < c_m < 1$  – константа, зависящая только от  $m$ . В частности, из приведенного выше примера следует оценка  $c_2 \leq \frac{1}{\sqrt[3]{2}} = 0,7937005\dots$ . Задача о вычислении этой константы или о как можно более точной ее

оценке, а также задача описания класса функций, для которых гипотеза Бейкера и Грейвс-Морриса выполняется, пока еще не решены.

Пусть для радиусов  $m$ -мероморфности функции  $a(z)$  справедливо неравенство  $R_m < R_{m+1}$ . Легко видеть, что это имеет место тогда и только тогда, когда в замкнутом круге  $|z| \leq R_m$  лежит ровно  $m+1$  полюсов и на окружности  $|z| = R_m$  имеется хотя бы один полюс. Тогда к строке с номером  $m$  применима теория, развитая в статье [3]. В [4] на основе этой теории получены некоторые достаточные условия выполнимости гипотезы Бейкера – Грейвс-Морриса.

В данной работе для класса  $\Upsilon_{m,\sigma}$ , состоящего из мероморфных функций, для которых  $R_m < R_{m+1}$  и доминирующие полюсы лежат в вершинах правильного  $\sigma$ -многоугольника, мы укажем способ построения всех контрпримеров к гипотезе Бейкера – Грейвс-Морриса. Это позволит нам получить оценки константы  $c_m$  в данном классе.

## 2. Построение контрпримеров в классе $\Upsilon_{m,\sigma}$

Пусть  $z_1, \dots, z_\ell$  – полюсы  $a(z)$  в круге  $|z| \leq R_m$  кратностей  $s_1, \dots, s_\ell$ , соответственно;  $s_1 + \dots + s_\ell = m+1$ . Предполагается, что на окружности  $|z| = R_m$  лежит хотя бы один полюс  $a(z)$ . Асимптотическое поведение последовательности  $\pi_{n,m}(z)$  при  $n \rightarrow \infty$  в этом случае в основном определяется арифметической природой доминирующих полюсов  $z_1, \dots, z_\nu$  функции  $a(z)$ . Доминирующими полюсами мы называем те полюсы  $a(z)$ , лежащие на окружности  $|z| = R_m$ , которые имеют максимальную кратность. В работе [3] найдены пределы всех сходящихся подпоследовательностей  $\pi_{n,m}(z)$  и показано, что предельные точки множества полюсов последовательности  $\{\pi_{n,m}(z)\}_{n=0}^\infty$  состоят из полюсов  $z_1, \dots, z_\ell$  функции  $a(z)$  и множества  $N_{\mathbf{F}}$  дополнительных предельных точек, состоящего из нулей семейства многочленов  $\omega(z, \tau) = \sum_{j=1}^{\nu} C_j \Delta_j(z) \tau_j$ ,  $\tau = (\tau_1, \dots, \tau_\nu) \in \mathbf{F}$ . Здесь  $\mathbf{F}$  – монотетическая подгруппа тора  $\mathbf{T}^\nu$ , полученная замыканием циклической группы с образующей  $\{e^{2\pi i \Theta_1}, \dots, e^{2\pi i \Theta_\nu}\}$ ;  $2\pi i \Theta_j$  – аргумент  $z_j$ . Эта группа явно найдена в [3]. Коэффициенты  $C_j$  вычисляются следующим образом:

$$C_j = \frac{1}{(s_j - 1)! z_j^{s_j - 1} D_j^2(z_j) A_j}, \quad (1)$$

где  $D_j(z) = \frac{D(z)}{(z-z_j)^{s_j}}$ ,  $D(z) = (z-z_1)^{s_1} \dots (z-z_\ell)^{s_\ell}$  и  $A_j$  – коэффициент при  $(z-z_j)^{-s_j}$  в разложении  $a(z)$  в ряд Лорана в окрестности полюса  $z = z_j$ . Многочлены  $\Delta_j(z)$  определяются следующим образом:  $\Delta_j(z) = \frac{\Delta(z)}{(z-z_j)^{s_j}}$ ,  $\Delta(z) = (z-z_1) \dots (z-z_\nu)$ . Геометрия множества  $N_{\mathbf{F}}$  во многих важных случаях описана в [3].

Если  $R_m < R_{m+1}$ , то по теореме 1 из [4] контрпримеры надо искать, когда число доминирующих полюсов  $\nu$  не меньше 3. Вышеприведенный контрпример из [2] построен для рациональной функции в случае, когда  $R_2 < R_3$ ,  $\nu = 3$  и доминирующие полюсы лежат в вершинах правильного треугольника ( $\sigma = 3$ ).

Мы будем строить контрпримеры в классе мероморфных функций, для которых  $R_m < R_{m+1}$  и доминирующие полюсы которых лежат в вершинах правильных  $\sigma$ -многоугольников. Обозначим этот класс через  $\Upsilon_{m,\sigma}$ . Напомним, что, если  $a(z) \in \Upsilon_{m,\sigma}$ , то по теореме 2.7 из [3] множество  $N_{\mathbf{F}}$  совпадает с множеством нулей последовательности многочленов  $\omega_j(z) = \sum_{k=1}^{\nu} C_k \Delta_k(z) z_k^j$ ,

## Математика

$j = 0, 1, \dots, \sigma - 1$ , или, что то же самое, с множеством нулей последовательности рациональных дробей  $f_j(z) = \sum_{k=1}^{\nu} \frac{C_k z_k^j}{z - z_k}$ . Здесь  $\nu$  ( $\nu \leq \sigma$ ) – число доминирующих полюсов.

Прежде всего, выясним, какими должны быть комплексные числа  $\zeta_0, \zeta_1, \dots, \zeta_{\sigma-1}$ , чтобы существовала мероморфная функция  $a(z) \in \Upsilon_{m, \sigma}$ , для которой  $\zeta_j$  является корнем многочлена  $\omega_j(z)$ .

Предположим, что такая функция  $a(z)$  существует и  $z_1, \dots, z_\nu$  – ее доминирующие полюсы. Если  $1, \varepsilon, \dots, \varepsilon^{\sigma-1}$  – система корней степени  $\sigma$  из единицы, то по условию  $z_1, \dots, z_\nu$  лежат в точках  $\varepsilon^k z_1$ ,  $0 \leq k \leq \sigma - 1$ . Пусть  $z_j = \varepsilon^{k_j} z_1$ ,  $j = 1, \dots, \nu$ . Определим ненулевой вектор  $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_\sigma)^t$ , положив  $\alpha_{k_j} = C_j$  для  $j = 1, \dots, \nu$  и  $\alpha_k = 0$  для остальных значений  $k$ . Тогда справедливы следующие равенства:

$$f_j(\zeta_j) = z_1^{j-1} \sum_{k=1}^{\nu} \frac{\alpha_k \varepsilon^{jk}}{\lambda_j - \varepsilon^k} = 0, \quad j = 0, 1, \dots, \sigma - 1,$$

где  $\lambda_j = \frac{\zeta_j}{z_1}$ . Поэтому ненулевой вектор  $\alpha$  принадлежит ядру следующей матрицы:

$$\Lambda_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\lambda_0 - 1} & \frac{1}{\lambda_0 - \varepsilon} & \dots & \frac{1}{\lambda_0 - \varepsilon^{\sigma-1}} \\ \frac{1}{\lambda_1 - 1} & \frac{\varepsilon}{\lambda_1 - \varepsilon} & \dots & \frac{\varepsilon^{\sigma-1}}{\lambda_1 - \varepsilon^{\sigma-1}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{1}{\lambda_{\sigma-1} - 1} & \frac{\varepsilon^{\sigma-1}}{\lambda_{\sigma-1} - \varepsilon} & \dots & \frac{\varepsilon^{(\sigma-1)^2}}{\lambda_{\sigma-1} - \varepsilon^{\sigma-1}} \end{pmatrix}.$$

Таким образом, числа  $\zeta_0, \zeta_1, \dots, \zeta_{\sigma-1}$  должны быть такими, чтобы выполнялось равенство  $\det \Lambda_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) = 0$ .

Наоборот, возьмем любое  $\sigma \geq 3$  и пусть  $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_{\sigma-1}$  – любой набор чисел, удовлетворяющих уравнению  $\det \Lambda_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) = 0$ . Пусть  $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_\sigma)^t$  – любой ненулевой вектор из ядра матрицы  $\Lambda_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1})$ . Обозначим через  $\nu$ ,  $\nu \leq \sigma$ , число ненулевых координат этого вектора. Выберем любое целое число  $m \geq \nu$  и любые действительные числа  $0 < R_m < R_{m+1}$ . Положим  $C_j = \alpha_{k_j} \neq 0$ ,  $z_j = \varepsilon^{k_j} R_m e^{i\varphi}$ ,  $\varphi$  – любое действительное число,  $j = 1, \dots, \nu$ . Тогда точки  $z_1, \dots, z_\nu$  лежат в вершинах правильного  $\sigma$ -угольника, а число  $\zeta_j = \lambda_j z_1$  является корнем многочлена

$$\omega_j(z) = \sum_{k=1}^{\nu} C_k \Delta_k(z) z_k^j, \quad j = 0, \dots, \sigma - 1.$$

Выберем произвольно различные точки  $z_{\nu+1}, \dots, z_\ell$ , принадлежащие замкнутому кругу  $|z| \leq R_m$ , и припишем точкам  $z_1, \dots, z_\ell$  кратности  $s_1 \geq \dots \geq s_\ell$  так, чтобы выполнялись условия  $s_1 + \dots + s_\ell = m + 1$  и  $s_1 = \dots = s_\nu > s_{\nu+1}$ . По формулам (1) восстановим по  $C_1, \dots, C_\nu$  старшие лорановские коэффициенты  $A_1, \dots, A_\nu$ , оставшиеся лорановские коэффициенты можем выбрать произвольным образом. По вышеуказанным данным восстановим правильную рациональную дробь  $r(z)$ . Пусть  $b(z)$  – любая аналитическая в круге  $|z| < R_{m+1}$  функция. Тогда мероморфная функция  $a(z) = b(z) + r(z)$  принадлежит классу  $\Upsilon_{m, \sigma}$ , множество нулей набора многочленов  $\omega_j(z)$ ,  $j = 0, \dots, \sigma - 1$ , является для нее множеством  $N_F$ , причем  $\zeta_j$  – один из корней многочлена  $\omega_j(z)$ .

Множество всех векторов  $(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1})$  таких, что  $\det \Lambda_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) = 0$  и  $|\lambda_j| < 1$  для всех  $j = 0, \dots, \sigma - 1$ , обозначим через  $G_\sigma$ . Ясно, что каждый вектор из  $G_\sigma$  порождает по описанной выше процедуре функцию, являющуюся контрпримером к гипотезе Бейкера – Грейвс-Морриса, причем каждый контрпример из класса  $\Upsilon_{m,\sigma}$  может быть построен таким способом. Таким образом, рациональные функции  $r(z)$ , доставляющие контрпримеры в классе  $\Upsilon_{m,\sigma}$ , параметризуются по существу точкой множества  $G_\sigma$ . Однако надо быть уверенным в том, что это множество не пусто для любого  $\sigma$ . Для доказательства этого факта введем матрицу

$$Z_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) = \begin{pmatrix} \lambda_0^{\sigma-1} & \lambda_0^{\sigma-2} & \dots & \lambda_0 & 1 \\ 1 & \lambda_1^{\sigma-1} & \dots & \lambda_1^2 & \lambda_1 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \lambda_{\sigma-1}^{\sigma-2} & \lambda_{\sigma-1}^{\sigma-3} & \dots & 1 & \lambda_{\sigma-1}^{\sigma-1} \end{pmatrix}.$$

Пусть  $F_\sigma$  – матрица Вандермонда для системы корней  $1, \varepsilon, \dots, \varepsilon^{\sigma-1}$  (матрица дискретного преобразования Фурье). Тогда непосредственные вычисления показывают, что

$$\Lambda_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) = \text{diag} \left[ \frac{1}{\lambda_0^{\sigma-1}}, \dots, \frac{1}{\lambda_{\sigma-1}^{\sigma-1}} \right] Z_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) F_\sigma,$$

т.е. уравнение  $\det \Lambda_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) = 0$  равносильно уравнению  $\det Z_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) = 0$ .

**Теорема 1.** Для любого  $\sigma \geq 3$  множество  $G_\sigma$  не пусто.

**Доказательство.** Предъявим элемент этого множества. Обозначим  $\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{\sigma}}$  и пусть  $d_\sigma(\lambda_0) = \det Z_\sigma(\lambda_0, \lambda_0 \varepsilon, \dots, \lambda_0 \varepsilon^{\sigma-1})$ . Из вида матрицы  $Z_\sigma$  следует, что  $d_\sigma(\lambda_0)$  есть многочлен от  $\lambda_0$  степени  $\sigma(\sigma - 1)$  со старшим коэффициентом  $(-1)^{\sigma-1}$ . Так как для любых  $\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}$  справедливо равенство

$$\det Z_\sigma(\lambda_k, \dots, \lambda_{\sigma-1}, \lambda_0, \dots, \lambda_{k-1}) = (-1)^{(\sigma-1)k} \det Z_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}),$$

то для любого корня  $\lambda_0$  уравнения  $d_\sigma(\lambda_0) = 0$  числа  $\lambda_0 \varepsilon, \dots, \lambda_0 \varepsilon^{\sigma-1}$  также являются корнями этого уравнения. Это означает, что  $d_\sigma(\lambda_0)$  есть многочлен от  $z = \lambda_0^\sigma$  степени  $\sigma - 1$ . Обозначим его через  $\hat{d}_\sigma(z)$ . Каждый корень  $\mu$  многочлена  $\hat{d}_\sigma(z)$  дает набор чисел  $\lambda_0, \lambda_0 \varepsilon, \dots, \lambda_0 \varepsilon^{\sigma-1}$ , лежащих на окружности  $|z| = |\mu|^{\frac{1}{\sigma}}$  в вершинах правильного  $\sigma$ -многоугольника и удовлетворяющих уравнению  $\det Z_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) = 0$ .

Рассмотрим теперь матрицу  $Z_\sigma(\lambda_0^{-1}, \lambda_0^{-1} \varepsilon, \dots, \lambda_0^{-1} \varepsilon^{\sigma-1})$ . Если в ней каждую строку умножить на  $\lambda_0^{\sigma-1}$ , записать все столбцы и все строки кроме первой в обратном порядке, а затем из каждой  $k$ -й строки ( $0 \leq k \leq \sigma - 1$ ) вынести множитель  $\varepsilon^k$ , то после перехода к определителям, получаем

$$d_\sigma(\lambda_0^{-1}) = (-1)^\sigma \lambda_0^{-\sigma(\sigma-1)} d_\sigma(\lambda_0).$$

Поэтому, если  $\lambda_0$  – корень многочлена  $d_\sigma(\lambda_0)$ , то  $\lambda_0^{-1}$  – также его корень.

Для завершения доказательства осталось показать, что все корни  $d_\sigma(\lambda_0)$  не могут лежать на единичной окружности  $|\lambda_0| = 1$ . Предположим противное. Тогда

$$\hat{d}_\sigma(z) = (-1)^{\sigma-1} (z - t_1) \cdots (z - t_{\sigma-1}), \quad |t_j| = 1,$$

и

$$|d_\sigma(1)| = |\hat{d}_\sigma(1)| \leq 2^{\sigma-1}.$$

Найдем теперь  $|d_\sigma(1)| = |\det Z_\sigma(1, \varepsilon, \dots, \varepsilon^{\sigma-1})|$ . Вынося из  $k$ -й строки  $Z_\sigma(1, \varepsilon, \dots, \varepsilon^{\sigma-1})$  множитель  $\varepsilon^{k-1}$  ( $2 \leq k \leq \sigma - 1$ ), мы приходим к определителю матрицы Вандермонда  $W(1, \varepsilon^{\sigma-1}, \dots, \varepsilon)$ .

## Математика

Следовательно  $|d_\sigma(1)| = |\det F_\sigma|$ . Известно, что для матрицы дискретного преобразования Фурье  $F_\sigma$  справедливо соотношение  $F_\sigma F_\sigma^* = \sigma I_\sigma$ , где  $F_\sigma^*$  – сопряженная к  $F_\sigma$  матрица. Поэтому  $|\det F_\sigma|^2 = \sigma^\sigma$  и окончательно получаем  $|d_\sigma(1)| = \sigma^{\frac{\sigma}{2}}$ . Таким образом, предположение о том, что все корни  $d_\sigma(\lambda_0)$  лежат на единичной окружности, приводит к неверному при  $\sigma \geq 3$  неравенству  $\sigma^{\frac{\sigma}{2}} \leq 2^{\sigma-1}$ . Поэтому для любого  $\sigma \geq 3$  существует корень уравнения  $d_\sigma(\lambda_0) = 0$ , лежащий внутри единичного круга и, следовательно, набор  $\lambda_0, \lambda_0 \varepsilon, \dots, \lambda_0 \varepsilon^{\sigma-1}$  принадлежит  $G_\sigma$ . ▲

Приведем пример применения описанной в этом разделе процедуры для построения контр-примера при  $\sigma = 3$ .

**Пример 1.** Пусть  $\sigma = 3$  и  $\varepsilon = e^{2\pi i/3}$ . Многочлен  $d_3(\lambda_0)$  имеет вид

$$d_3(\lambda_0) = \begin{pmatrix} \lambda_0^2 & \lambda_0 & 1 \\ 1 & \lambda_0^2 \varepsilon^2 & \lambda_0 \varepsilon \\ \lambda_0 \varepsilon^2 & 1 & \lambda_0^2 \varepsilon^4 \end{pmatrix} = \\ = \lambda_0^6 + (1 - 3\varepsilon)\lambda_0^3 + 1 = (\lambda_0^2 + \lambda_0 + \varepsilon)(\lambda_0^2 + \varepsilon^2 \lambda_0 + \varepsilon^2)(\lambda_0^2 + \varepsilon \lambda_0 + 1).$$

В качестве  $\lambda_0$  возьмем корень уравнения  $\lambda_0^2 + \lambda_0 + \varepsilon = 0$ , лежащий внутри единичной окружности:

$$\lambda_0 = 0,4735614832 - 0,4447718086i, \quad |\lambda_0| = \bar{r}_3 = 0,6496787208.$$

Тогда  $\lambda_1 = \lambda_0 \varepsilon = 0,1484029436 + 0,6325021792i$ ,  $\lambda_2 = \lambda_0 \varepsilon^2 = -0,6219644270 - 0,1877303704i$ .

Ненулевой вектор  $\beta = (\lambda_0^4 - \lambda_0 \varepsilon, \lambda_0^2 - \lambda_0^2 \varepsilon, 1 - \lambda_0^3 \varepsilon)^t$ , являющийся первым столбцом присоединенной к  $Z_3(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2)$  матрицы, принадлежит ядру  $Z_3(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2)$ . С учетом уравнения  $\lambda_0^2 + \lambda_0 + \varepsilon = 0$  его можно переписать в виде

$$\beta = ((\varepsilon - 1)(\lambda_0 + \varepsilon), (\varepsilon - 1)(\lambda_0 + \varepsilon), (\varepsilon^2 - \varepsilon)\lambda_0 + 1 - \varepsilon^2)^t.$$

Тогда вектор

$$\alpha = F_3^* \beta = -3(\lambda_0 + \varepsilon, \varepsilon^2 \lambda_0 + 1, \lambda_0 + \varepsilon)^t$$

принадлежит ядру матрицы  $\Lambda_3(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2)$ . Все его компоненты отличны от нуля, поэтому  $\nu = 3$ .

В качестве  $C_1, C_2, C_3$  можно взять  $C_1 = \lambda_0 + \varepsilon, C_2 = \varepsilon^2 \lambda_0 + 1, C_3 = \lambda_0 + \varepsilon$ .

Простейший контрпример получим, взяв в качестве полюсов  $z_1 = 1, z_2 = \varepsilon, z_3 = \varepsilon^2$ , положив их кратности равными 1 и считая, что других полюсов функция не имеет. В этом случае из формулы (1) имеем

$$A_1 = \frac{1}{9C_1}, \quad A_2 = \frac{\varepsilon}{9C_2}, \quad A_3 = \frac{\varepsilon^2}{9C_3}.$$

Тогда рациональная дробь

$$\frac{A_1}{z - z_1} + \frac{A_2}{z - z_2} + \frac{A_3}{z - z_3}$$

с точностью до постоянного множителя совпадает с функцией

$$r(z) = \frac{z^2 + z + \varepsilon^2}{z^3 - 1}.$$

Для нее для всех  $k \geq 1$  числа  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$  являются полюсами аппроксимаций Паде типа  $(3k, 2), (3k + 1, 2), (3k + 2, 2)$ , соответственно. Таким образом, внутри любого круга  $|z| < \rho, \rho > \bar{r}_3$ , для  $r(z)$  не существует сходящейся подпоследовательности  $\pi_{n,2}(z)$ . ▲

Приведем значения минимальных модулей  $\bar{r}_\sigma$  корней многочлена  $d_\sigma(\lambda_0)$  для нескольких первых значений  $\sigma$  :

$$\begin{aligned}\bar{r}_3 &= 0,6496787208, & \bar{r}_4 &= 0,5882298353, \\ \bar{r}_5 &= 0,5867107544, & \bar{r}_6 &= 0,6063459057.\end{aligned}$$

### 3. Оценки константы $c_m$

Построенные в теореме 1 элементы множества  $G_\sigma$  позволяют получить оценку сверху для константы  $c_m$  из теоремы Буслаева – Гончара – Суетина [2].

В самом деле, для любого  $m \geq 3$  положим  $R_m = \bar{r}_{m+1}$  и  $\sigma = m + 1$ . По этим данным мы можем построить мероморфную функцию  $a(z) \in Y_{m,\sigma}$ , которая имеет  $m + 1$  полюсов, лежащих в замкнутом круге  $|z| \leq R_m$ , и для которой точки  $\zeta_0 = \lambda_0, \zeta_1 = \lambda_0 \varepsilon, \dots, \zeta_{\sigma-1} = \lambda_0 \varepsilon^{\sigma-1}$  лежат на окружности  $|z| = R_m$ . Здесь  $\lambda_0$  – корень уравнения  $d_\sigma(\lambda_0) = 0$  такой, что  $|\lambda_0| = \bar{r}_{m+1}$ . Это означает, что в любом круге  $|z| < R_m + \varepsilon$ ,  $\varepsilon > 0$ , с выброшенными полюсами  $a(z)$ , не существует сходящейся подпоследовательности  $\pi_{n,m}(z)$ . Таким образом, мы получили

#### Предложение 1.

$$c_m \leq \bar{r}_{m+1}.$$

▲

В классе  $Y_{m,\sigma}$  для констант  $c_m$  можно получить и оценку снизу. Для данного класса функций константу  $c_m$  будем обозначать  $c_{m,\sigma}$ .

**Теорема 2.** Пусть  $a(z) \in Y_{m,\sigma}$ . Обозначим  $r_\sigma$  единственный положительный корень уравнения  $z^{\sigma-1} + z^{\sigma-2} + \dots + z - 1 = 0$ . Тогда существует подпоследовательность  $\pi_{n,m}(z)$ , которая сходится равномерно к  $a(z)$  внутри области, полученной из круга  $|z| < r_\sigma R_m$  выбрасыванием полюсов  $a(z)$  и, таким образом,  $c_{m,\sigma} \geq r_\sigma$ .

**Доказательство.** Пусть  $z_1, \dots, z_\nu$  – доминирующие полюсы  $a(z)$ , лежащие в вершинах правильного  $\sigma$ -угольника ( $\nu \leq \sigma$ ). В этом случае множество дополнительных предельных точек  $N_F$  совпадает с множеством нулей последовательности многочленов  $\omega_j(z) = \sum_{k=1}^{\nu} C_k \Delta_k(z) z_k^j$ ,  $j = 0, 1, \dots, \sigma - 1$ . Предположим, что сходящейся подпоследовательности  $\pi_{n,m}(z)$  не существует, т.е. каждый из многочленов  $\omega_j(z)$  имеет хотя бы один корень  $\zeta_j$  такой, что  $|\zeta_j| < r_\sigma R_m$ . Тогда числа  $\lambda_j = \frac{\zeta_j}{z_1}$  удовлетворяют неравенствам  $|\lambda_j| < r_\sigma$ ,  $j = 0, 1, \dots, \sigma - 1$ , и для них матрица  $\Lambda_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1})$ , а значит и  $Z_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1})$  необратима.

С другой стороны, легко видеть, что матрица

$$Z_\sigma(0, \dots, 0) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

обратима и для максимальной строчной нормы ее обратной справедливо равенство

$$\|Z_\sigma^{-1}(0, \dots, 0)\|_\infty = 1.$$

Кроме того,

$$\|Z_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) - Z_\sigma(0, \dots, 0)\|_\infty = \max_{0 \leq j \leq \sigma-1} (|\lambda_j^{\sigma-1}| + |\lambda_j^{\sigma-2}| + \dots + |\lambda_j|).$$

## Математика

---

Поскольку многочлен  $z^{\sigma-1} + z^{\sigma-2} + \dots + z - 1$  возрастает при  $z > 0$ , то при  $|\lambda_j| < \underline{r}_\sigma$ , выполняются неравенства  $|\lambda_j^{\sigma-1}| + |\lambda_j^{\sigma-2}| + \dots + |\lambda_j| < 1$ ,  $j = 0, 1, \dots, \sigma - 1$ . Это означает, что

$$\|Z_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1}) - Z_\sigma(0, \dots, 0)\|_\infty < \|Z_\sigma^{-1}(0, \dots, 0)\|_\infty^{-1} = 1,$$

т.е. матрица  $Z_\sigma(\lambda_0, \dots, \lambda_{\sigma-1})$  обратима.

Противоречие показывает, что хотя бы для одного  $j = j_0$  многочлен  $\omega_{j_0}(z)$  не имеет корней в круге  $|z| < \underline{r}_\sigma R_m$ . Поэтому для  $n = j_0 \pmod{\sigma}$  последовательность  $\pi_{n,m}(z)$  сходится равномерно к  $a(z)$  внутри круга  $|z| < \underline{r}_\sigma R_m$  с выброшенными полюсами  $a(z)$ . ▲

Итак, в классе  $\Upsilon_{m,\sigma}$  для констант  $c_{m,\sigma}$  справедлива оценка:

$$\underline{r}_\sigma \leq c_{m,\sigma} \leq \bar{r}_{m+1}.$$

В частности,

$$\begin{aligned} 0,6180339887 \leq c_{2,3} \leq 0,6496787208; & \quad 0,5436890127 \leq c_{3,4} \leq 0,5882298353; \\ 0,5187900637 \leq c_{4,5} \leq 0,5867107544; & \quad 0,5086603916 \leq c_{5,6} \leq 0,6063459057. \end{aligned}$$

*Работа выполнена при поддержке РФФИ-Урал, грант № 04-01-96006.*

### Литература

1. Бейкер Дж., мл., Грейвс-Моррис П. Аппроксимации Паде. – М.: Мир, 1986. – 502 с.
2. Буслаев В.И., Гончар А.А., Суетин С.П. О сходимости подпоследовательностей  $m$ -й строки таблицы Паде// Матем. сборник. – 1983. – Т. 120. – № 4. – С. 540–545.
3. Adukov V.M. The uniform convergence of subsequences of the last intermediate row of the Padé table// J. Approx. Theory – 2003. – V. 122. – P. 160–207.
4. Адуков В.М. О существовании сходящихся подпоследовательностей строки таблицы Паде для мероморфной функции// Известия Челябинского научного центра. – 2002. – Вып. 3. – С. 3–7.

*Поступила в редакцию 10 июня 2005 г.*

# АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЗНАМЕНАТЕЛЕЙ АППРОКСИМАЦИЙ ПАДЕ – ЧЕБЫШЕВА ДЛЯ ПОСЛЕДНЕЙ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ СТРОКИ. РАЦИОНАЛЬНЫЙ СЛУЧАЙ

*В.М. Адуков, О.Л. Ибряева*

**В статье рассматривается асимптотика знаменателей аппроксимаций Паде–Чебышева рациональной функции для последней промежуточной строки таблицы Паде–Чебышева. В явном виде найдены все предельные точки множества полюсов аппроксимаций Паде–Чебышева для данного случая.**

## 1. Введение

Классическое определение аппроксимаций Паде для степенных рядов легко может быть перенесено на случай рядов по системе ортогональных многочленов. Однако теория сходимости аппроксимаций Паде ортогональных разложений в настоящее время пока далека от завершения. Основные результаты были получены С.П. Суетиным [1–3] и Д.С. Любинским, А. Сиди [4]. Полная теория имеется только для одной строчной последовательности аппроксимаций (аналог теоремы Монтезусо де Болора, доказанный С.П. Суетиным [1–2]).

В статье [5] был предложен метод исследования равномерной сходимости для так называемой последней промежуточной строки классической таблицы Паде. Соображения устойчивости позволили показать, что асимптотическое поведение знаменателей аппроксимации Паде для мероморфной функции и ее рациональной части одинаково. Тем самым задача исследования равномерной сходимости аппроксимаций Паде для данной строки была сведена к рациональному случаю.

Частным случаем ортогональных разложений являются разложения по системе многочленов Чебышева  $T_k(z)$ ,  $k = 1, 2, \dots$ . Мы собираемся перенести методы и результаты [5] на случай аппроксимаций Паде–Чебышева. Мы полагаем, что предельное поведение аппроксимаций Паде–Чебышева для мероморфной функции и для ее рациональной части также будет одинаковым. Поэтому в этой работе мы изучаем рациональный случай.

## 2. Постановка задачи

Обозначим  $\Gamma_\lambda$  – эллипс с фокусами в точках  $-1, 1$  и  $D_\lambda$  – его внутренность. Пусть  $f(z)$  – функция, аналитическая в  $D_\lambda$  за исключением точек  $z_1, \dots, z_\ell$ , в которых она имеет полюсы кратностей  $s_1, \dots, s_\ell$ , и  $\lambda = s_1 + \dots + s_\ell$ . Будем предполагать, что  $z_1, \dots, z_\ell \notin [-1, 1]$ .

Проведем через  $z_1, \dots, z_\ell$  систему эллипсов с фокусами в точках  $-1, 1$ . Пусть внутри эллипса с максимальной суммой полуосей лежит  $\rho$  полюсов. Обозначим этот эллипс –  $\Gamma_\rho$ , а его внутренность –  $D_\rho$ . Пусть  $\Gamma_0$  – любой эллипс, не содержащий полюсов  $z_1, \dots, z_\ell$ , и  $D_0$  – его внутренность. Функция  $f(z)$  может быть разложена в  $D_0$  в ряд по многочленам Чебышева:

$$f(z) = \frac{f_0}{2} + f_1 T_1(z) + \dots \quad (\text{см., например, [6]}).$$

Рациональную функцию  $R_{n,m}(z) = \frac{P_{n,m}(z)}{Q_{n,m}(z)}$ , такую, что многочлены  $P_{n,m}(z), Q_{n,m}(z)$  удовлетворяют условиям  $\deg P_{n,m}(z) \leq n, \deg Q_{n,m}(z) \leq m, Q_{n,m}(z) \neq 0$ , и выполняется соотношение

$$f(z)Q_{n,m}(z) - P_{n,m}(z) = O(T_{n+m+1}) \equiv \sum_{k=n+m+1}^{\infty} a_k T_k(z),$$

будем называть *линейной аппроксимацией Паде–Чебышева типа  $(n, m)$* .

Набор таких аппроксимаций принято записывать в виде таблицы, которая называется *таблицей Паде–Чебышева*. Аппроксимации Паде–Чебышева типа  $(n, m)$  при фиксированном  $m$  образуют *строку таблицы* с номером  $m$ .

Если  $m = \lambda$  ( $m = \rho$ ), то, по теореме С.П. Суетина [1], примененной к аппроксимациям Паде–Чебышева,  $R_{n,m}(z)$  сходится к  $f(z)$  равномерно внутри области  $D_\lambda$  ( $D_\rho$ ) с выброшенными полюсами функции  $f(z)$ .

Строка с номером  $m$  таким, что  $\rho < m < \lambda$ , называется *промежуточной строкой*. Мы будем изучать строку с номером  $m = \lambda - 1$ , т.е. *последнюю промежуточную строку*. Для этой строки мы собираемся найти в явном виде для рациональных функций все частичные пределы последовательности подходящим образом нормированных знаменателей аппроксимаций Паде–Чебышева. Будет описано множество всех предельных точек полюсов аппроксимаций Паде–Чебышева в данном случае.

### 3. Явная формула для знаменателей аппроксимаций Паде–Чебышева

Пусть  $r(z) = \frac{N(z)}{D(z)}$  – правильная рациональная дробь и  $D(z) = z^\lambda + d_{\lambda-1}z^{\lambda-1} + \dots + d_0$ .

Цель данного параграфа – найти явно знаменатели линейных аппроксимаций Паде–Чебышева типа  $(n, \lambda - 1)$  для функции  $r(z)$ . Это будет сделано в терминах специальных решений некоторых многочленных уравнений.

Пусть  $z_1, \dots, z_\ell$  – корни знаменателя  $D(z)$  кратностей  $s_1, \dots, s_\ell$ . Пусть  $w_1, \dots, w_\ell$  – образы этих корней при отображении  $w = z + \sqrt{z^2 - 1}$  такие, что  $|w_j| < 1$  для всех  $j$ . Составим многочлен

$$\gamma(w) = (w - w_1)^{s_1} (w - w_2)^{s_2} \dots (w - w_\ell)^{s_\ell} = \gamma_0 + \gamma_1 w + \dots + \gamma_\lambda w^\lambda. \quad (1)$$

Уравнением Безу назовем уравнение вида

$$N(z)V_n(z) + D(z)U_n(z) = \gamma_0 T_n(z) + \gamma_1 T_{n+1}(z) + \dots + \gamma_\lambda T_{n+\lambda}(z), \quad (2)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициенты многочлена (1).

Очевидно, что, в силу взаимной простоты  $N(z)$  и  $D(z)$ , решение уравнения (2) всегда существует. Можно показать, что существует единственное решение уравнения (2), удовлетворяющее условию  $\deg V_n(z) \leq \lambda - 1$ . Его мы будем называть *минимальным*. Если  $(V_n(z), U_n(z))$  – минимальное решение, то легко доказать, что  $\deg U_n(z) = n$  при  $n \geq \lambda - 1$ .

Следующая теорема является одной из основных в этом параграфе.

**Теорема 1.** Пусть  $(V_n(z), U_n(z))$  – минимальное решение уравнения Безу (2). Тогда

$$r(z)V_n(z) + U_n(z) = \alpha_0 T_{n+\lambda}(z) + \alpha_1 T_{n+\lambda+1}(z) + \dots = O(T_{n+\lambda}).$$

Если дополнительно выполнено условие  $n \geq \lambda - 1$ , то  $-\frac{U_n(z)}{V_n(z)} = R_{n, \lambda-1}(z)$  – линейная аппроксимация Паде–Чебышева типа  $(n, \lambda - 1)$ .

**Доказательство.** Из уравнения Безу получаем

$$r(z)V_n(z) + U_n(z) = \frac{1}{D(z)} (\gamma_0 T_n(z) + \gamma_1 T_{n+1}(z) + \dots + \gamma_\lambda T_{n+\lambda}(z)).$$

В правой части равенства сделаем замену  $z = \frac{1}{2} \left( w + \frac{1}{w} \right)$ . Легко видеть, что при такой замене

$D(z) \equiv \tilde{D}(w) = \frac{(-1)^\lambda}{2^\lambda w_1^{s_1} \dots w_\ell^{s_\ell}} \gamma(w) \gamma\left(\frac{1}{w}\right)$ , и мы получаем:

$$\frac{1}{D(z)} (\gamma_0 T_n(z) + \gamma_1 T_{n+1}(z) + \dots + \gamma_\lambda T_{n+\lambda}(z)) = (-1)^\lambda 2^{\lambda-1} w_1^{s_1} \dots w_\ell^{s_\ell} \left( w^n \frac{1}{\gamma\left(\frac{1}{w}\right)} + \frac{1}{w^n} \frac{1}{\gamma(w)} \right).$$

Без ограничения общности можно считать, что  $|w_1| \leq |w_2| \leq \dots \leq |w_\ell|$ . Тогда функция  $\frac{1}{\gamma(w)}$  – аналитическая во внешности круга  $|w| \leq |w_\ell| < 1$ . Разложим ее в ряд Лорана в  $|w| > |w_\ell|$ :

$$\frac{1}{\gamma(w)} = \frac{1}{(w-w_1)^{s_1} \dots (w-w_\ell)^{s_\ell}} = \frac{\beta_0}{w^\lambda} + \frac{\beta_1}{w^{\lambda+1}} + \dots.$$

Тогда в круге  $|w| < \frac{1}{|w_\ell|}$  имеем следующее разложение:  $\frac{1}{\gamma\left(\frac{1}{w}\right)} = \beta_0 w^\lambda + \beta_1 w^{\lambda+1} + \dots$ .

И, следовательно, в кольце  $|w_\ell| < |w| < \frac{1}{|w_\ell|}$ , получаем:

$$w^n \frac{1}{\gamma\left(\frac{1}{w}\right)} + \frac{1}{w^n} \frac{1}{\gamma(w)} = \beta_0 \left( w^{n+\lambda} + \frac{1}{w^{n+\lambda}} \right) + \beta_1 \left( w^{n+\lambda+1} + \frac{1}{w^{n+\lambda+1}} \right) + \dots.$$

Возвращаясь к старой переменной  $z$  и учитывая, что  $w^k + \frac{1}{w^k} = 2T_k(z)$ , получаем:

$$r(z)V_n(z) + U_n(z) = \frac{1}{D(z)} (\gamma_0 T_n(z) + \gamma_1 T_{n+1}(z) + \dots + \gamma_\lambda T_{n+\lambda}(z)) = \alpha_0 T_{n+\lambda}(z) + \alpha_1 T_{n+\lambda+1}(z) + \dots$$

Поскольку  $n \geq \lambda - 1$ , то  $\deg U_n(z) = n$  и, следовательно, это соотношение означает, что  $-\frac{U_n(z)}{V_n(z)}$  является линейной аппроксимацией Паде–Чебышева типа  $(n, \lambda - 1)$ .

Для получения явной формулы знаменателя  $V_n(z)$  нам потребуется два вспомогательных утверждения.

**Предложение 1.** Для  $V_n(z)$ ,  $U_n(z)$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , справедливы следующие рекуррентные соотношения:

$$\frac{1}{2}(V_{n-1}(z) + V_{n+1}(z)) = T_1(z)V_n(z) - v_n D(z), \quad \frac{1}{2}(U_{n-1}(z) + U_{n+1}(z)) = T_1(z)U_n(z) + v_n N(z),$$

где  $v_n$  – формальный старший коэффициент многочлена  $V_n(z)$ .

Эти рекуррентные соотношения легко следуют из уравнения Безу и правила умножения для многочленов Чебышева.

**Предложение 2.** Для  $k = 0, 1, \dots, n = k, k + 1, \dots$ , справедливы следующие формулы:

$$\frac{1}{2}(V_{n+k}(z) + V_{n-k}(z)) = T_k(z)V_n(z) - X_k(z)D(z),$$

где  $X_k(z)$  находятся из рекуррентного соотношения

$$\frac{1}{2}(X_{k+1}(z) + X_{k-1}(z)) = T_1(z)X_k(z) + \frac{1}{2}(v_{n+k} + v_{n-k})$$

и  $X_0 = 0$ ,  $X_1 = v_n$ .

Проверяется непосредственно по индукции, с использованием предложения 1. Теперь мы можем найти  $V_n(z)$  в терминах многочленов  $X_k(z)$ .

**Теорема 2.** Пусть разложение знаменателя  $D(z)$  по многочленам Чебышева имеет вид:

$$D(z) = \delta_0 + \delta_1 T_1(z) + \dots + \delta_\lambda T_\lambda(z), \quad \text{где } \delta_\lambda = \frac{1}{2^{\lambda-1}}.$$

Тогда для  $n \geq \lambda - 1$  справедливо равенство  $V_n(z) = \sum_{k=0}^{\lambda} \delta_k X_k(z)$ .

**Доказательство.** Рассмотрим уравнения  $\frac{1}{2}(V_{n+k}(z) + V_{n-k}(z)) = T_k(z)V_n(z) - X_k(z)D(z)$  для  $k = 0, \dots, \lambda$ , умножим каждое на  $\delta_k$  и сложим полученные равенства. В результате будем иметь:

$$\frac{1}{2} \sum_{k=0}^{\lambda} \delta_k (V_{n+k}(z) + V_{n-k}(z)) = D(z) \left[ V_n(z) - \sum_{k=0}^{\lambda} \delta_k X_k(z) \right].$$

Слева в этом равенстве стоит многочлен степени не выше  $\lambda - 1$ , справа произведение многочлена  $D(z)$  степени ровно  $\lambda$  на многочлен формальной степени  $\lambda - 1$ . Очевидно, что знак равенства возможен лишь, если  $V_n(z) = \sum_{k=0}^{\lambda} \delta_k X_k(z)$ .

Окончательный результат выглядит теперь следующим образом.

**Теорема 3.** Многочлен  $V_n(z)$  представляется в виде:

$$V_n(z) = 2 \sum_{k=1}^{\lambda} \delta_k \sum_{j=0}^{k-1} \left( \sum_{m=0}^{k-j-1} v_{2m+n-k+j+1} \right) T_j(z).$$

Здесь  $v_j$  коэффициент при  $z^{\lambda-1}$  многочлена  $V_j(z)$ .

Штрих у суммы означает, что слагаемое, соответствующее  $j = 0$  берется с коэффициентом  $\frac{1}{2}$ .

**Доказательство.** Достаточно показать, что  $X_k(z) = 2 \sum_{j=0}^{k-1} \left( \sum_{m=0}^{k-j-1} v_{2m+n-k+j+1} \right) T_j(z)$ ,  $k \geq 1$ .

Для  $k = 1$  формула, очевидно, верна. Предполагая, что она верна также для  $2, \dots, k$ , докажем ее справедливость и для  $k + 1$ , т.е., что  $X_{k+1}(z) = 2 \sum_{j=0}^k \left( \sum_{m=0}^{k-j} v_{2m+n-k+j} \right) T_j(z)$ .

Из рекуррентного соотношения для многочленов  $X_k(z)$  получаем:

$$X_{k+1}(z) = 4T_1(z) \sum_{j=0}^{k-1} \left( \sum_{m=0}^{k-j-1} v_{2m+n-k+j+1} \right) T_j(z) - 2 \sum_{j=0}^{k-2} \left( \sum_{m=0}^{k-j-2} v_{2m+n-k+j+2} \right) T_j(z) + v_{n+k} + v_{n-k}.$$

Воспользовавшись правилом умножения для многочленов Чебышева, имеем:

$$X_{k+1}(z) = 2 \sum_{j=1}^k \left( \sum_{m=0}^{k-j} v_{2m+n-k+j} \right) T_j(z) + \sum_{m=0}^{k-1} v_{2m+n-k+1} T_1(z) + \sum_{m=0}^{k-2} v_{2m+n-k+2} + v_{n+k} + v_{n-k},$$

откуда после несложных преобразований и получим требуемое.

**Замечание.** Легко видеть, что  $V_n(z)$  может также быть представлено в виде:

$$V_n(z) = 2 \sum_{j=0}^{\lambda-1} \sum_{k=j+1}^{\lambda} \sum_{m=0}^{k-j-1} \delta_k v_{2m+n-k+j+1} T_j(z). \quad (3)$$

Осталось получить явное представление для коэффициентов  $v_n$ . Это можно сделать, однако, формулы будут достаточно громоздкими и не понадобятся нам в дальнейшем. Для получения асимптотики  $V_n(z)$  нам достаточно доказать лишь следующий результат.

**Теорема 4.** Для старшего коэффициента  $v_n$  многочлена  $V_n(z)$  справедливо представление:

$$v_n = p_1(n) \frac{1}{w_1^n} + \dots + p_\ell(n) \frac{1}{w_\ell^n}, \text{ где } p_i = C_i^0 + C_i^1 n + \dots + C_i^{s_i-1} n^{s_i-1}.$$

Коэффициент  $C_i^{s_i-1} \equiv C_i$  вычисляется по формуле:

$$C_i = \frac{2^{\lambda-s_i-1} (-1)^{\lambda-1} w_1^{s_1} \dots w_\ell^{s_\ell}}{(s_i-1)! \tilde{N}(w_i) \gamma_i(w_i) w_i^{2s_i-1}} \left( \frac{1}{w_i} - w_i \right)^{s_i}.$$

Здесь  $\gamma_i(w) = \frac{\gamma(w)}{(w-w_i)^{s_i}}$ ,  $\tilde{N}(w)$  – функция, полученная из  $N(z)$  при замене  $z = \frac{1}{2}\left(w + \frac{1}{w}\right)$ .

**Доказательство.** Будем рассматривать многочлен  $V_n(z) = 2\delta_\lambda v_n T_{\lambda-1}(z) + \dots = v_n z^{\lambda-1} + \dots$  как интерполяционный многочлен Эрмита с узлами интерполяции  $z_1, \dots, z_\ell$  с кратностями  $s_1, \dots, s_\ell$  [7].

$$\text{Тогда } V_n(z) \equiv H_{\lambda-1}(z) = \sum_{i=1}^l \sum_{k=0}^{s_i-1} \sum_{m=0}^{s_i-k-1} \frac{V_n^{(k)}(z_i)}{k!m!} \left( \frac{(z-z_i)^{s_i}}{D(z)} \right)_{|z=z_i}^{(m)} \frac{D(z)}{(z-z_i)^{s_i-k-m}}.$$

Отсюда получаем, что старший коэффициент многочлена  $V_n(z) \equiv H_{\lambda-1}(z)$  равен:

$$v_n = \sum_{i=1}^l \sum_{k=0}^{s_i-1} \frac{V_n^{(k)}(z_i)}{k!(s_i-k-1)!} \left( \frac{(z-z_i)^{s_i}}{D(z)} \right)_{|z=z_i}^{(s_i-k-1)}.$$

Для нахождения  $V_n^{(k)}(z_i)$  запишем уравнение Безу в переменных  $w$

$$\tilde{N}(w)\tilde{V}_n(w) + \tilde{D}(w)\tilde{U}_n(w) = \frac{1}{2} \left( \gamma_0 \left( w^n + \frac{1}{w^n} \right) + \dots + \gamma_\lambda \left( w^{n+\lambda} + \frac{1}{w^{n+\lambda}} \right) \right),$$

продифференцируем его  $k$  раз по переменной  $w$ ,  $0 \leq k \leq s_i - 1$  и воспользуемся формулой Лейбница.

Получим

$$\sum_{j=0}^k c_k^j \tilde{N}^{(k-j)}(w)\tilde{V}_n^{(j)}(w)|_{w=w_i} + \sum_{j=0}^k c_k^j \tilde{U}_n^{(k-j)}(w)\tilde{D}^{(j)}(w)|_{w=w_i} = \frac{1}{2} \left[ \gamma_0 \left( w^n + \frac{1}{w^n} \right) + \dots + \gamma_\lambda \left( w^{n+\lambda} + \frac{1}{w^{n+\lambda}} \right) \right]_{|w=w_i}^{(k)}.$$

Здесь  $c_k^j$  – биномиальные коэффициенты.

Поскольку  $z = z_i$  – корень кратности  $s_i$  многочлена  $D(z)$ , то  $\tilde{D}^{(j)}(w)|_{w=w_i} = D^{(j)}(z) = 0$ , так как  $0 \leq j \leq k \leq s_i - 1$ .

Тогда

$$\sum_{j=0}^k c_k^j \tilde{N}^{(k-j)}(w)\tilde{V}_n^{(j)}(w)|_{w=w_i} = \frac{1}{2} \left[ w^n \gamma(w) + \frac{1}{w^n} \gamma \left( \frac{1}{w} \right) \right]_{|w=w_i}^{(k)}.$$

Преобразуя последнее выражение по формуле Лейбница и, учитывая, что  $w_i$  является корнем многочлена  $\gamma(w)$  кратности  $s_i$ , имеем:

$$\sum_{j=0}^k c_k^j \tilde{N}^{(k-j)}(w)\tilde{V}_n^{(j)}(w)|_{w=w_i} = \frac{w_i^{-n-k}}{2(n-1)!} \sum_{j=0}^k c_k^j (-1)^{k-j} (n+k-j-1)! w_i^j \gamma^{(j)} \left( \frac{1}{w_i} \right).$$

Отсюда находим:

$$V_n^{(k)}(z_i) = \tilde{V}_n^{(k)}(w_i) = q_k(n) \frac{1}{w_i^n},$$

где  $q_k(n)$  – многочлен  $k$ -й степени со старшим коэффициентом  $\frac{(-1)^k \gamma \left( \frac{1}{w_i} \right)}{2w_i^k \tilde{N}(w_i)}$ .

Подставим найденные значения для  $V_n^{(k)}(z_i)$  в формулу для  $v_n$  и после несложных преобразований получим:  $v_n = p_1(n) \frac{1}{w_1^n} + \dots + p_\ell(n) \frac{1}{w_\ell^n}$ , где  $p_i(n)$  – многочлены степени  $s_i - 1$  с коэффици-

циентом при старшей степени  $C_i = \frac{2^{\lambda-s_i-1} (-1)^{\lambda-1} w_1^{s_1} \dots w_\ell^{s_\ell}}{(s_i-1)! \tilde{N}(w_i) \gamma_i(w_i) w_i^{2s_i-1}} \left( \frac{1}{w_i} - w_i \right)^{s_i}$ .

4. Асимптотическое поведение знаменателей аппроксимаций Паде–Чебышева

Изучим предельное поведение минимальных решений  $V_n(z)$  уравнений Безу, т.е. предельное поведение знаменателей аппроксимаций Паде–Чебышева. По теореме 4 многочлены  $V_n(z)$  выражаются через их старшие коэффициенты  $v_n$  и  $v_n = p_1(n)\frac{1}{w_1^n} + \dots + p_\ell(n)\frac{1}{w_\ell^n}$ , где  $w_1, \dots, w_\ell$  – образы различных полюсов  $z_1, \dots, z_\ell$  рациональной функции  $r(z)$ .

Отметим, что в формулу для  $V_n(z)$  коэффициенты  $v_n$  входят в виде сумм  $v_{n+j} + v_{n-j}$ .

Будем считать, что  $\frac{1}{w_1}, \dots, \frac{1}{w_\mu}$  имеют максимальный модуль, а их кратности таковы, что  $s \equiv s_1 = \dots = s_\nu > s_{\nu+1} \geq \dots \geq s_\mu$ ,  $1 \leq \nu \leq \mu$ . Полюсы  $z_1, \dots, z_\nu$ , соответствующие точкам  $w_1, \dots, w_\nu$ , будем называть *доминирующими полюсами* функции  $f(z)$ . Именно они и будут определять асимптотическое поведение  $V_n(z)$ .

Пусть  $\frac{1}{w_1} = R e^{2\pi i\theta_1}, \dots, \frac{1}{w_\nu} = R e^{2\pi i\theta_\nu}$ . Для получения асимптотики  $V_n(z)$  будем действовать в духе работы [5]. Определим монотетическую подгруппу  $\mathbf{F}$  тора  $\mathbf{T}^\nu$  как замыкание циклической группы, порожденной элементом  $(e^{2\pi i\theta_1}, \dots, e^{2\pi i\theta_\nu})$ . Способ явного вычисления группы  $\mathbf{F}$  приведен в [5].

Фиксируем произвольную точку  $\tau = (\tau_1, \dots, \tau_\nu)$ , принадлежащую группе  $\mathbf{F}$ , и пусть  $\Lambda_\tau$  – любая последовательность номеров  $n_1, n_2, \dots, n_j < n_{j+1}$  такая, что  $\lim_{n \rightarrow \infty} (e^{2\pi i n \theta_1}, \dots, e^{2\pi i n \theta_\nu}) = \tau$ ,  $n \in \Lambda_\tau$ .

Очевидно, что при  $n \rightarrow \infty$ ,  $n \in \Lambda_\tau$ , последовательность  $v_n$  имеет следующую асимптотику:  $v_n = R^n n^{s-1} (C_1 \tau_1 + \dots + C_\nu \tau_\nu + o(1))$ . Тогда для любого фиксированного значения  $-n \leq j \leq n$  при  $n \rightarrow \infty$ ,  $n \in \Lambda_\tau$ , сумма  $v_{n+j} + v_{n-j}$  имеет следующую асимптотику:

$$v_{n+j} + v_{n-j} = 2R^n n^{s-1} [C_1 \tau_1 T_j(z_1) + \dots + C_\nu \tau_\nu T_j(z_\nu) + o(1)]. \tag{4}$$

Обозначим  $\tilde{S}_j(\tau) = C_1 \tau_1 \frac{1}{w_1^j} + \dots + C_\nu \tau_\nu \frac{1}{w_\nu^j}$ ,  $S_j(\tau) = C_1 \tau_1 T_j(z_1) + \dots + C_\nu \tau_\nu T_j(z_\nu)$ . Если

$S_0(\tau) \neq 0$ , то существует конечный  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{v_{n+j} + v_{n-j}}{v_n} = \frac{S_j(\tau)}{S_0(\tau)}$ . Точка  $\tau$  в этом случае называется *регулярной* точкой группы  $\mathbf{F}$ . Следующее предложение является аналогом предложения 6.1 из [5] и доказывается аналогично.

**Предложение 3.** Среди любых чисел  $S_n(\tau), S_{n+1}(\tau), \dots, S_{n+\nu-1}(\tau)$  найдется хотя бы одно, отличное от нуля.

Будем называть целое неотрицательное число  $\delta(\tau)$  *дефектом* точки  $\tau \in \mathbf{F}$ , если  $\delta(\tau)$  – наименьшее число такое, что  $S_{\delta(\tau)}(\tau) \neq 0$ . Из предложения 3 следует, что  $0 \leq \delta(\tau) \leq \nu - 1$ . При фиксированном  $\tau$  будем использовать более короткое обозначение  $\delta$ .

Если  $\delta$  – дефект точки  $\tau \in \mathbf{F}$ , то из асимптотики (4) следует, что существует конечный предел

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{v_{n+j} + v_{n-j}}{v_{n+\delta} + v_{n-\delta}} = \frac{S_j(\tau)}{S_\delta(\tau)}, \quad n \in \Lambda_\tau. \tag{5}$$

Будем говорить, что многочлен  $X(z) = x_0 T_0(z) + x_1 T_1(z) + \dots + x_n T_n(z)$  является  $d$ -нормированным, если  $x_d = 1$  для некоторого  $d$ ,  $0 \leq d \leq n$ .

Теперь мы готовы исследовать асимптотическое поведение  $V_n(z)$ .

**Теорема 5.** Пусть  $\tau$  – произвольная точка группы  $\mathbf{F}$ ,  $\Lambda_\tau$  – соответствующая ей последовательность номеров и  $\delta$  – дефект этой точки. Тогда для всех достаточно больших  $n \in \Lambda_\tau$  многочлен  $V_n(z)$  допускает  $(\lambda - \delta - 1)$  - нормировку и существует предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} V_n^{(\lambda - \delta - 1)}(z) = W(z, \tau)$ ,  $n \in \Lambda_\tau$ . Здесь

$$W(z, \tau) = A_\delta w(z, \tau) (z - z_1)^{s_1 - 1} \dots (z - z_v)^{s_v - 1} (z - z_{v+1})^{s_{v+1}} \dots (z - z_\ell)^{s_\ell}, \tag{6}$$

где  $w(z, \tau) = \sum_{l=1}^v C_l \tau_l \Delta_l(z)$ ,  $\Delta_l(z) = \frac{\Delta(z)}{z - z_l}$ ,  $\Delta(z) = (z - z_1) \dots (z - z_v)$  и  $A_\delta = \begin{cases} 2^{\lambda - 3} S_\delta^{-1}, & \delta \neq \lambda - 1, \\ 2^{\lambda - 2} S_\delta^{-1}, & \delta = \lambda - 1. \end{cases}$

**Доказательство.** По формуле (3) коэффициент при  $T_{\lambda - \delta - 1}(z)$  в многочлене  $V_n(z)$  находится следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha'_{n, \lambda - \delta - 1} &= 2 \sum_{i=\lambda - \delta}^{\lambda} \sum_{m=0}^{i - \lambda + \delta} \delta_i v_{2m + n - i + \lambda - \delta} = \\ &= 2 \left[ \delta_{\lambda - \delta} v_n + \delta_{\lambda - \delta + 1} (v_{n-1} + v_{n+1}) + \dots + \delta_\lambda (v_{n-\delta} + v_{n-\delta+2} + \dots + v_{n+\lambda-2} + v_{n+\delta}) \right]. \end{aligned}$$

Здесь штрих означает, что при  $\lambda - \delta - 1 = 0$  надо брать формулу без множителя 2. Из асимптотики (4) следует, что при всех достаточно больших  $n \in \Lambda_\tau$  коэффициент  $v_{n+\delta} + v_{n-\delta}$  отличен от нуля. Поэтому  $\alpha'_{n, \lambda - \delta - 1} = 2(v_{n+\delta} + v_{n-\delta}) \beta_{n, \lambda - \delta - 1}$ , где

$$\beta_{n, \lambda - \delta - 1} = \delta_{\lambda - \delta} \frac{v_n}{v_{n+\delta} + v_{n-\delta}} + \delta_{\lambda - \delta + 1} \frac{v_{n-1} + v_{n+1}}{v_{n+\delta} + v_{n-\delta}} + \dots + \delta_\lambda \left( 1 + \frac{v_{n-\delta+2} + v_{n+\delta-2}}{v_{n+\delta} + v_{n-\delta}} \right).$$

Из определения дефекта  $\delta$  и формулы (5) следует, что  $\lim_{n \rightarrow \infty} \beta_{n, \lambda - \delta - 1} = \delta_\lambda = \frac{1}{2^{\lambda - 1}}$ ,  $n \in \Lambda_\tau$ , и  $\alpha'_{n, \lambda - \delta - 1}$  отличен от нуля для всех достаточно больших  $n \in \Lambda_\tau$ . Таким образом, многочлен  $V_n(z)$  действительно может быть  $(\lambda - \delta - 1)$ -нормирован.

Для получения нормированного многочлена  $V_n^{(\lambda - \delta - 1)}(z)$  воспользуемся формулой (3). Тогда

$$\lim_{n \rightarrow \infty} V_n^{(\lambda - \delta - 1)}(z) = 2A_\delta \sum_{j=0}^{\lambda - 1} \sum_{i=j+1}^{\lambda} \sum_{m=0}^{i-j-1} \delta_i \sum_{l=1}^v C_l \tau_l \frac{1}{w_l^{2m-i+j+1}} T_j(z), \quad n \in \Lambda_\tau. \tag{7}$$

Докажем, что (7) совпадает с выражением:  $A_\delta \sum_{l=1}^v C_l \tau_l \frac{D(z)}{z - z_l}$ . Для этого преобразуем это выражение до вида (7).

Используя разложение дроби  $\frac{C_l \tau_l}{z - z_l} = \frac{4C_l \tau_l}{w_l - \frac{1}{w_l}} \sum_{j=0}^{\infty} w_l^j T_j(z)$  в ряд по многочленам Чебышева,

получаем 
$$\sum_{l=1}^v C_l \tau_l \frac{D(z)}{z - z_l} = \sum_{l=1}^v \frac{4C_l \tau_l}{\left( w_l - \frac{1}{w_l} \right)} \sum_{i=0}^{\lambda} \sum_{j=0}^{\infty} \delta_i w_l^j T_j(z) T_i(z).$$

Воспользовавшись далее правилом умножения для многочленов Чебышева и сделав замены индекса суммирования, будем иметь:

$$\sum_{l=1}^v C_l \tau_l \frac{D(z)}{z - z_l} = \sum_{l=1}^v \frac{2C_l \tau_l}{\left( w_l - \frac{1}{w_l} \right)} \sum_{j=0}^{\infty} \left[ \sum_{i=0}^{\lambda} \delta_i (w_l^{j-i} + w_l^{j+i}) \right] T_j(z).$$

Заметим, что коэффициент при  $T_j(z)$  в квадратных скобках при всех  $j \geq \lambda$  есть  $\sum_{i=0}^{\lambda} \delta_i (w_l^{j-i} + w_l^{j+i}) = 2 \sum_{i=0}^{\lambda} \delta_i w_l^j T_i(z_l) = 2w_l^j D(z_l) = 0$  и что выражение  $\sum_{i=0}^{\lambda} \delta_i (w_l^{j-i} + w_l^{j+i})$  преобразовывается до  $\sum_{i=j+1}^{\lambda} \delta_i (w_l^{i-j} - w_l^{j-i})$ . Тогда,

$$\sum_{l=1}^{\nu} C_l \tau_l \frac{D(z)}{z - z_l} = \sum_{l=1}^{\nu} \frac{2C_l \tau_l}{\left(w_l - \frac{1}{w_l}\right)} \sum_{j=0}^{\lambda-1} \left[ \sum_{i=j+1}^{\lambda} \delta_i (w_l^{i-j} - w_l^{j-i}) \right] T_j(z).$$

Легко видеть, что  $w_l^{i-j} - w_l^{j-i} = \left(w_l - \frac{1}{w_l}\right) \sum_{m=0}^{i-j-1} w_l^{i-j-m-1} \frac{1}{w_l^m} = \left(w_l - \frac{1}{w_l}\right) \sum_{m=0}^{i-j-1} \frac{1}{w_l^{j-i+2m+1}}$ .

Окончательно получаем,  $\sum_{l=1}^{\nu} C_l \tau_l \frac{D(z)}{z - z_l} = 2 \sum_{j=0}^{\lambda-1} \sum_{i=j+1}^{\lambda} \sum_{m=0}^{i-j-1} \delta_i \sum_{l=1}^{\nu} C_l \tau_l \frac{1}{w_l^{2m-i+j+1}} T_j(z)$ , т.е. что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} V_n^{(\lambda-\delta-1)}(z) = A_{\delta} \sum_{l=1}^{\nu} C_l \tau_l \frac{D(z)}{z - z_l}.$$

Так как  $D(z) = \Delta(z)(z - z_1)^{s_1-1} \dots (z - z_{\nu})^{s_{\nu}-1} (z - z_{\nu+1})^{s_{\nu+1}} \dots (z - z_{\ell})^{s_{\ell}}$ , то мы приходим к формуле (6).

Итак, мы нашли частичные пределы последовательности знаменателей линейных аппроксимаций Паде–Чебышева типа  $(n, \lambda - 1)$  для рациональной функции  $r(z)$  по последовательностям  $\Lambda_{\tau}$ . Нетрудно показать, что таким образом мы получили все частичные пределы. Поэтому, в полной аналогии с работой [5], нули семейства многочленов  $\{W(z, \tau)\}_{\tau \in \mathbb{F}}$  дают множество всех предельных точек полюсов аппроксимаций Паде–Чебышева типа  $(n, \lambda - 1)$ .

Геометрия множества нулей  $\{W(z, \tau)\}_{\tau \in \mathbb{F}}$  изучена в [5].

Также, как и в [5], мы можем теперь доказать равномерную сходимость подпоследовательности  $R_{n, \lambda-1}(z)$ ,  $n \in \Lambda_{\tau}$  внутри соответствующих областей к функции  $f(z)$ . Можно также найти и области равномерной сходимости для последовательности  $R_{n, \lambda-1}(z)$ .

*Работа выполнена при поддержке РФФИ-Урал, грант № 04-01-96006.*

*О.Л. Ибряева благодарит также за финансовую поддержку Правительство Челябинской области (исследовательский проект 007.01.06-05.БХ).*

### Литература

1. Суетин С.П. О сходимости рациональных аппроксимаций полиномиальных разложений в областях мероморфности заданной функции// Матем. сборник. – 1978. – Т. 105. – № 3. – С. 413–430.
2. Суетин С.П. О теореме Монтессу де Болора для рациональных аппроксимаций ортогональных разложений// Матем. сборник. – 1981. – Т. 114. – № 3. – С. 451–464.
3. Суетин С.П. Аппроксимации Паде и эффективное аналитическое продолжение степенного ряда// Успехи математических наук. – 2002. – Т. 57. – № 1. – С. 45–142.
4. Lubinsky D.S., Sidi A. Convergence of linear and nonlinear Padé approximant from series of orthogonal polynomials// Transaction of the American mathematical society. – 1983. – V. 278. – № 1. – P. 333–345.
5. Adukov V.M. The uniform convergence of subsequences of the last intermediate row of the Padé table// J. Approx. Theory – 2003. – V. 122. – P. 160–207.
6. Маркушевич А.И. Теория аналитических функций. Том II. Дальнейшее построение теории. – М.: Наука, 1968. – 624 с.
7. Березин И.С., Жидков Н.П. Методы вычислений. – М.: Физматгиз, 1962. – Т. I. – 464 с.

*Поступила в редакцию 19 августа 2005 г.*

# ОБ ОДНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПЛАСТИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ ПЛОСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

*В.Л. Дильман, Т.В. Ерошкина*

**Исследуется напряженно-деформированное состояние в зоне пластических деформаций менее прочного, чем основной материал, поперечного слоя растягиваемой полосы в условиях плоской деформации. Приближенным интегрированием системы уравнений пластического равновесия при использовании гипотезы плоских сечений получены аналитические выражения для компонент тензора напряжений во всех точках пластического слоя, вычислена предельная нагрузка и наибольшая толщина слоя, при котором соединение равнопрочно механически неоднородной полосе.**

**1. Введение и основные допущения.** Построение математических моделей напряженно-деформированного состояния (НДС) пластических сред в большинстве практически важных задач основано на частичном предугадывании внутреннего состояния среды в форме гипотез, формулирующих некоторые соотношения между напряжениями, деформациями, скоростями деформаций, смещениями, скоростями смещений и т.д., или накладывающих какие-то ограничения на соответствующие функции. В работе, при изучении НДС мягкой прослойки растягиваемой полосы, материал которой переходит в состояние пластического течения раньше основного материала полосы, принята так называемая гипотеза плоских сечений, что позволило найти приближенные аналитические выражения для компонент тензора напряжений в любой момент нагружения во всех точках пластического слоя, вычислить предельную нагрузку и наибольшую толщину слоя, когда соединение (полоса с мягкой прослойкой) равнопрочно однородной полосе без мягкой прослойки. Предполагается, что слой имеет две ортогональные оси симметрии (основные соотношения будут получены для частного случая прямоугольника). В процессе нагружения основной металл деформируется упруго, а при значительных напряжениях участки, расположенные вблизи пластического слоя, вовлекаются в пластическую деформацию. При выводе основных формул материал слоя и основной металл считаются идеально жесткопластическими и удовлетворяющими обычным в таких случаях допущениям [1]. В качестве уравнения пластичности принято условие Мизеса. Полученные результаты переносятся на упрочняемые материалы заменой в условии полной пластичности предела текучести материала слоя на пластическую постоянную, характеризующую момент потери устойчивости процесса пластического деформирования слоя.

Свяжем слой с декартовой системой координат, направив ось  $Ox$  по продольной для слоя оси симметрии слоя, ось  $Oy$  – по продольной для полосы оси симметрии (поперечной оси симметрии слоя).

**2. Математическая постановка задачи.** НДС пластической среды при плоской деформации определяется, как известно [1], системой уравнений

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0. \quad (1)$$

$$\frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} = 0. \quad (2)$$

$$(\sigma_x - \sigma_y)^2 + 4(\tau_{xy})^2 = 4. \quad (3)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0. \quad (4)$$

$$\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2\tau_{xy}} = \frac{\frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{\partial v_y}{\partial y}}{\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}}. \quad (5)$$

Здесь  $\sigma_x, \sigma_y$  и  $\tau_{xy}$  – бесконечные компоненты тензора напряжений, полученные нормировкой соответствующих компонент делением на пластическую постоянную (предел текучести или предел пластической устойчивости)  $k^M$ ;  $v_x$  и  $v_y$  – скорости перемещений точек среды в направлениях ОХ и ОУ соответственно. Носителем этих уравнений является часть слоя D в первой четверти координатной плоскости; в случае прямоугольного слоя  $D=[0;1] \times [0; \chi]$ , где  $\chi$  – относительная толщина слоя (в общем случае  $\chi$  зависит от  $x$ ).

Будем предполагать, что на линии контакта касательные напряжения, равные нулю в слое на оси ОУ, монотонно возрастает с ростом  $x$  и достигает наибольшего значения  $\alpha$  при  $x = x_1$  ( $0 < x_1 \leq 1$ ):

$$\max_{x \in [0;1]} \tau_{xy}(x, \chi) = \alpha, \quad \alpha \in (0;1]. \quad (6)$$

Величина параметра  $\alpha$  зависит от коэффициента механической неоднородности  $k = k^T / k^M$ , где  $k^T$  – пластическая постоянная для более прочного основного металла. Известна [2] оценка для  $\alpha$ :

$$\alpha = (k - 1) \left( 1 + \frac{(k - 1)^2}{4} \right), \quad 1 < k < 2. \quad (7)$$

Наиболее важным с точки зрения приложений (сварные соединения) является случай малой ( $k < 1,4$ ) механической неоднородности рассмотренный в работе более подробно. Из соображений симметрии следует краевые условия

$$\tau_{xy}(0; y) = 0, \quad \tau_{xy}(x; 0) = 0. \quad (8)$$

и условия

$$v_x(0; y) = 0, \quad v_y(x; 0) = 0. \quad (9)$$

На свободной поверхности

$$\tau_{xy}(1; y) = 0. \quad (10)$$

Условий (6),(8)–(10) недостаточно для однозначного решения системы (1)–(5) или хотя бы системы (1)–(3). Поэтому обычно рассматриваются какие-либо ограничения на функциональный класс решений, следующие из апостериорных соображений. В работе [3] в качестве такого ограничения использовалась гипотеза продольных сечений:

$$v_x(x, y) = a(x)b(y) + c(x). \quad (11)$$

Наряду с допущениями указанного вида, не противоречат экспериментальным данным гипотезы поперечных сечений, то есть предположения о характере деформирования координатных прямых

$$y = \text{const}.$$

Весьма общим допущением такого вида является формула

$$v_y(x, y) = a(x)b(y) + c(y), \quad (12)$$

где функцию  $a(x)$  можно трактовать как функцию «искривления» горизонтальной линии координатной сетки (11),  $c(y)$  – как функцию «смещения» координатных линий (11), а  $b(y)$  – как «амплитуду» прогиба. Наиболее простым и важным частным случаем предположений типа (12) является гипотеза плоских сечений

$$v_y(x, y) = W(y), \quad (13)$$

то есть допущение, что скорость перемещения точки слоя в направлении линии нагружения (оси ОУ) не зависит от расстояния точки до свободной границы  $x = 1$ . Этот случай рассматривается в работе.

**3. Вычисление напряжений.** Условие (13) вместе с (4) и (9) приводит к ограничению на характер скорости перемещения точек слоя в направлении оси ОХ:

$$v_x(x, y) = -xW'(y). \quad (14)$$

Введя обозначение

$$Y(y) = \frac{W''(y)}{W'(y)}, \quad (15)$$

из (15) и (5) получим:

$$\tau_{xy} = \frac{x}{4}Y(y)(\sigma_x - \sigma_y). \quad (16)$$

Подставив выражение для  $\tau_{xy}$  из (16) в условие (3), находим:

$$\sigma_y - \sigma_x = \pm \frac{4}{\sqrt{4 + x^2Y^2(y)}}. \quad (17)$$

знак «+» соответствует растяжению соединения, знак «-» – сжатию. В работе рассматривается растяжение (случай сжатия исследуется аналогично). Подстановка (17) в (16) дает

$$\tau_{xy} = -\frac{xY(y)}{\sqrt{4 + x^2Y^2(y)}}. \quad (18)$$

Используя разложение

$$\frac{1}{\sqrt{1+t^2}} = 1 - \frac{t^2}{2} + \frac{3t^4}{8} - \dots, \quad |t| < 1, \quad (19)$$

для  $t = 0,5xY(y)$ , получим из (18) и (17):

$$\tau_{xy} = -\frac{xY(y)}{2} + \frac{x^3Y^3(y)}{8} - \frac{3x^5Y^5(y)}{128} + \dots; \quad (20)$$

$$\sigma_y - \sigma_x = 2 \left( 1 - \frac{x^2Y^2(y)}{8} + \frac{3x^4Y^4(y)}{128} - \dots \right). \quad (21)$$

Если в разложении (19) оставить только первое слагаемое, относительная ошибка окажется равной величине  $\sqrt{1+t^2} - 1$ . В силу граничного условия (6)  $|\tau_{xy}| \leq \alpha$ , поэтому из (18) следует, что при  $\alpha = 0,25$   $t = 0,5xY(y) \leq 1/15$ ; тогда относительная ошибка около 3%. Следовательно, при малых значениях  $\alpha$ , в силу (20) и (21), можно считать, что

$$\tau_{xy} = \frac{xY(y)}{2}; \quad (22)$$

$$\sigma_y - \sigma_x = 2 \left( 1 - \frac{x^2Y^2(y)}{8} \right). \quad (23)$$

Подставив эти выражения в (1), (2), получим уравнение

$$Y'' - 2YY' = 0, \quad (24)$$

причем, в силу граничного условия (8),

$$Y(0) = 0. \quad (25)$$

Результаты получатся более точными, если в выражениях (22) и (23) количество слагаемых увеличить на одно, воспользовавшись равенствами (20) и (21). После аналогичных рассуждений и преобразований аналог уравнения (24) будет выглядеть следующим образом:

$$Y'' - 2YY' + \frac{3}{2}Y^3 = 0.$$

Тем не менее, далее в работе используется уравнение (24), так как при малых  $\alpha$  точность основанных на нем решений более чем достаточна для приложений и позволяет получить не слишком громоздкие аналитические выражения в силу простоты решений задачи (24), (25). Общее решение задачи (24), (25) имеет вид

$$Y = Ath(Ay); \quad (26)$$

$$Y = -Atg(Ay), \quad (27)$$

где  $A$  – некоторая положительная постоянная. Так как при растяжении в области  $D$   $\tau_{xy} \geq 0$ , из (22) следует, что  $Y(y) \leq 0$ , поэтому формула (27) соответствует растяжению, а (26) – сжатию. Рассматривая растяжение, из формул (27) и (18) получим:

$$\tau_{xy} = \frac{Ax \operatorname{tg}(Ay)}{\sqrt{4 + A^2 x^2 \operatorname{tg}^2(Ay)}}. \quad (28)$$

При малых  $\alpha$  можно, в соответствии с (22), считать, что

$$\tau_{xy} = \frac{A}{2} x \operatorname{tg}(Ay). \quad (29)$$

Постоянная  $A$  находится из граничного условия (6). Рассмотрим для простоты случай прямоугольного слоя. Пусть наибольшее значение  $\tau_{xy}$  достигается в некоторой точке  $x_1$  на контактной поверхности  $y = \chi$ . Тогда для вычисления  $A$  следует решать трансцендентное уравнение

$$Ax_1 \operatorname{tg}(A\chi) = \frac{2\alpha}{\sqrt{1 - \alpha^2}}. \quad (30)$$

в случае (28); если использовать (29), то в уравнении (30) надо правую часть заменить на  $2\alpha$ . Координаты точки  $x_1$  определяются построением поля характеристик (линий скольжения) от свободной поверхности внутрь области  $D$ . Характеристики, пересекающие слой из его угла, выходят на линию контакта в точке с абсциссой  $x_1$ . Опуская вычисления, приведем результат (здесь  $\alpha$  выражено через  $k$  по формуле (7)):

$$x_1 = 1 - \frac{4\chi}{2 + \alpha} \cong 1 - \frac{4\chi}{k + 1}, \quad \chi < 0,5. \quad (31)$$

Рассматривая движение точки по указанной характеристике, на основании теоремы Генки, можно вычислить значение  $\sigma_y$  в точке  $x_1$

$$\sigma_y(x_1, \chi) = 2 + \frac{(k-1)(3-k)}{2}. \quad (32)$$

Дальше будем пользоваться формулой (29), рассматривая важный частный случай малой механической неоднородности ( $k-1 = 0, 1, \dots, 0, 3$ ). Все рассуждения можно провести и на основе формулы (28), но аналитические выражения для нормальных компонент тензора напряжений будут труднообозримы.

Подставив выражение для  $\tau_{xy}$  из (28) в систему (1)–(3), найдем, с точностью до постоянного слагаемого  $c$ , формулу для вычисления нормальных напряжений (промежуточные выкладки опускаем):

$$\begin{aligned} \sigma_x &= c - \frac{A^2 x^2}{4 \cos^2(Ay)} + \ln |\cos(Ay)|, \\ \sigma_y &= 2 + c - \frac{A^2 x^2}{4} + \ln |\cos(Ay)|, \quad x \in [0; x_1], \quad y \in [0; \chi]. \end{aligned} \quad (33)$$

Положив в последнем равенстве  $x = x_1$ , и воспользовавшись формулами (31)–(33), получим значение постоянной  $c$ :

$$c = \frac{(k-1)(3-k)}{2} + \frac{A^2 (1 - 4\chi/(k+1))^2}{4} - \ln |\cos(A\chi)|. \quad (34)$$

**4. Вычисление предельной нагрузки.** Среднее предельное напряжение вычисляется по формуле

$$\sigma_{cp} = \int_0^1 \sigma_y(x, \chi) dx,$$

причем на отрезке  $x \in [x_1, 1]$  напряжение  $\sigma_y(x, \chi) = \sigma_y(x_1, \chi)$ , то есть постоянно. Учитывая это, а также формулы (33) и (34), получим:

$$\sigma_{cp} = 2 + \frac{(k-1)(3-k)}{2} + \frac{A^2(k+1-4\chi)^3}{6(k+1)^3}.$$

Введем обозначение. Пусть  $y = a \operatorname{tg} d(x)$ ,  $x \in (0; +\infty]$  – функция, обратная к функции  $x = y \operatorname{tg} y$ ,  $y \in [0; \pi/2)$ . Тогда для вычисления постоянной  $A$  из уравнения (30) следует формула

$$A = \frac{1}{\chi} a \operatorname{tg} d \left( \frac{2(k^2-1)(1+0,75(k-1)^2\chi)}{k+1-4\chi} \right).$$

Для малых значений аргумента  $a \operatorname{tg} d(x) \cong \sqrt{x}$ ; это приближенное равенство приводит к формуле

$$A^2 = \frac{2(k^2-1)(1+0,75(k-1)^2)}{(k+1-4\chi)\chi},$$

Откуда

$$\sigma_{cp} = 2 + \sigma_{yn}, \quad \sigma_{yn} = \frac{(k-1)(3-k)}{2} + \frac{(k-1)(k+1-4\chi)^2}{3(k+1)^2\chi}. \quad (35)$$

Полоса, содержащая прослойку из менее прочного материала малой толщины, может не уступать по прочности однородной полосе из основного материала за счет контактного упрочнения прослойки. Для определения наибольшей толщины прослойки в полосе, равнопрочной однородной полосе из того же материала, но без прослойки, надо приравнять среднее предельное напряжение растяжения в однородной полосе напряжению, вычисленному по формуле (35). В безразмерных напряжениях соответствующее уравнение имеет вид

$$2 + \sigma_{yn} = 2k.$$

Решая его, получим с ошибкой, не превышающей 1%,  $\chi_p = \frac{2(k+1)}{3k^2+6k+19}$ . В частности, при  $k < 1,5$   $\chi_p = 0,14$ , то есть практически постоянна.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 05-08-18179а.*

#### Литература

1. Качанов Л.М. Основы теории пластичности. – М.: Наука, 1969. – 420 с.
2. Дильман В.Л., Отсемин А.А. Анализ методом линий скольжения вязкой прочности сварного соединения с подрезом прямошовных труб большого диаметра// Проблемы прочности. – 2004. – № 3. – С. 72–82.
3. Дильман В.Л., Отсемин А.А. О напряженно-деформированном состоянии при растяжении пластического слоя с двумя осями симметрии// Изв. РАН. МТТ. – 2001. – № 6. – С. 115–124.

*Поступила в редакцию 22 июня 2005 г.*

# МОДЕЛИ КОМЕТ С НЕАФЕЛИЙНЫМ КАСАНИЕМ ОРБИТЫ ЮПИТЕРА. АПСИДАЛЬНЫЕ ТОЧКИ РАСПОЛОЖЕНЫ НА ОРБИТЕ ЮПИТЕРА

*Н.Ю. Емельяненко*

В работе исследуется кинематика касательного сближения малого тела с Юпитером. В рамках парной задачи двух тел (Солнце-Юпитер, Солнце-комета) предлагаются две модели комет, у которых афелий или перигелий расположены на орбите Юпитера, но точки низкоскоростного касания их орбит с орбитой планеты не совпадают с апсидальными точками. Рассматривается возможность и определяются условия низкоскоростного сближения этих комет с Юпитером. Анализируются особенности сближений модельных комет.

## Введение

Работа продолжает исследование кинематики низкоскоростных сближений. Основные сведения об этих сближениях, введенных определениях и области  $\omega$  (орбит комет с особенностями в сближениях с Юпитером) можно найти в работах [1–3].

### Основные задачи исследования

В работе изучаются модельные кометы, орбиты которых расположены на ломаной линии  $A_3AP_3$  области  $\omega$  [3].

1. Рассматривается эволюция орбит при продвижении вдоль линии  $A_3AP_3$  (изменение элементов, характеризующих размеры и форму орбиты).

2. Оценивается возможность и определяются условия синхронного движения Юпитера и кометы по афелийной (перигелийной) части орбиты.

3. Выделяются и описываются возможные особенности сближения с Юпитером модельных комет.

Пусть  $a, b, e, q, Q$  – большая и малая полуоси, эксцентриситет, перигелийное и афелийное расстояния,  $M$  – точка низкоскоростного касания,  $E, v$  – эксцентрическая и истинная аномалии кометы,  $r$  – ее радиус-вектор,  $r_j^*$  – расстояние кометы от орбиты Юпитера по радиусу-вектору,  $r_j$  – йовицентрическое расстояние,  $\alpha$  – угол между направлением на комету и Юпитер в произвольный момент времени. Соответствующие элементы орбиты Юпитера будем обозначать теми же буквами со штрихами.

В предлагаемых кинематических моделях низкоскоростных сближений предполагается, что при прохождении афелия (перигелия) комета и Юпитер находятся на одном радиусе-векторе.

Введем на эллиптической орбите кометы опорные точки  $Q, q, b, I, F$  и нанесем их на рисунки орбит рассматриваемых моделей (рис. 1, 2). Точки  $b, I, F$  – парные. Линия  $b_1b_2$  – малая ось;  $I_1I_2(F_1F_2)$  – хорда, проходящая через мнимый (действительный) фокус эллиптической орбиты кометы симметрично линии апсид. На рисунках индексы опущены.

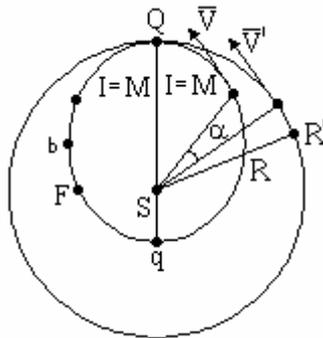


Рис. 1. Комета  $A_3$  и опорные точки на ней (левая часть). Комета проходит особые точки  $R$  и  $M$

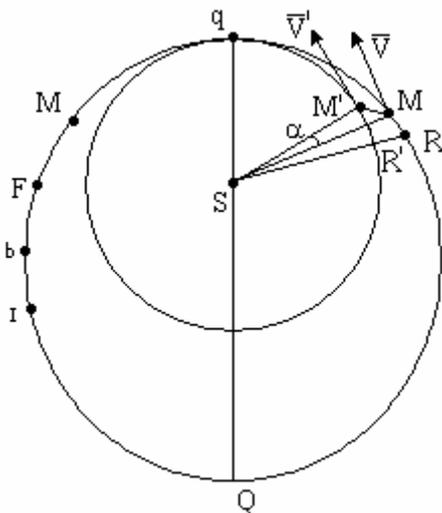


Рис. 2. Комета  $P_3$  и опорные точки на ней (левая часть). Комета проходит особые точки  $R$  и  $M$

В предлагаемых моделях низкоскоростного сближения движения кометы и Юпитера симметричны относительно линии апсид, поэтому опорные точки наносим только на левые части рисунков. В рамках рассматриваемой задачи в опорных точках орбиты кометы известно решение уравнения Кеплера. На правых частях рисунков показаны положения тел в точках низкоскоростного касания орбит  $M$  и  $M'$ , и в момент времени, когда комета и Юпитер находятся на одном радиусе-векторе.

Точки  $M$  и  $M'$  назовем точками низкоскоростного касания орбит, если в момент времени  $t_M$  векторы гелиоцентрических скоростей кометы и Юпитера равны:

$$\vec{V} \parallel \vec{V}', \tag{1}$$

$$V = V', \tag{2}$$

где  $V, V'$  – абсолютные величины векторов  $\vec{V}, \vec{V}'$ . Равенство (1) означает коллинеарность и одинаковую направленность векторов.

Пусть  $\vec{V}_j$  и  $V_j$  – вектор йовицентрической скорости кометы и его модуль;  $r_k, r_j^k, V^k, \nu_k, \alpha_k$  ( $k=Q, M, I, b, F, R$ ) – радиус-вектор гелиоцентрической и йовицентрической орбиты, модуль вектора ее гелиоцентрической скорости, истинная аномалия и угол между направлениями на комету и Юпитер в опорных или особых ( $M, R$ ) точках;  $t_k$  – момент прохождения кометой этих точек.

### 1. Модель $A_3$ (невозмущенная орбита до и после сближения)

Это кометы, орбиты которых удовлетворяют условию:

$$e = \frac{a' - a}{a}, \quad 3,68 \text{ a.e.} \leq a < 5,20 \text{ a.e.} \tag{1.1}$$

Они расположены на средней левой границе области  $\omega$ , линии  $AA_3$  [3]. В дальнейшем изложении все эти кометы называются кометой  $A_3$ . У кометы  $A_3$  точка афелия  $Q$  расположена на орбите Юпитера. Для кометы  $A_3$  выполнено неравенство

$$SI \leq r_M < SQ, \tag{1.2}$$

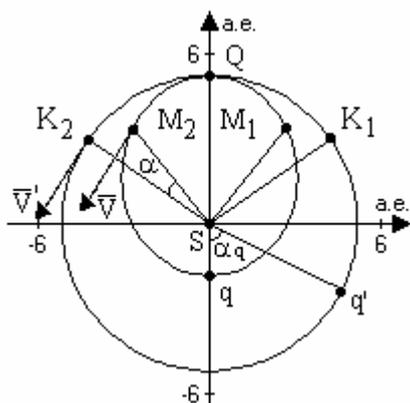


Рис. 3. Комета  $A_3$ . Задача на построение:  $(\vec{V}') = (\vec{V})$  (левая часть). Начальные условия афелийного сближения:  $q, q'$

то есть на орбите этой кометы имеются две точки низкоскоростного касания –  $M_1$  и  $M_2$ , расположенные на афелийной части орбиты симметрично относительно линии апсид. Очевидно, что для таких орбит в точке  $M_j$  условие (1) не выполнено, если комета и Юпитер находятся на одном радиусе-векторе. Решая задачу на построение касательной к окружности  $(\vec{V}')$ , параллельной секущей  $(\vec{V})$ , на орбите Юпитера находим точку  $K$ , в которой это условие выполнено. Обозначим длины дуг кометы и Юпитера:  $\cup M_1QM_2 = l_1 \cup K_1QK_2 = l'_1$ . Из решения задачи на построение следует неравенство  $l < l'_1$  (см. рис. 3).

Рассмотрим изменение размеров и формы орбит кометы  $A_3$  при продвижении вдоль линии  $AA_3$  области  $\omega$ . Точка  $A$  соответствует круговой орбите Юпитера радиуса  $a' = 3,68 \text{ a.e.}$ ,  $e = 0,41$ . Выразим элементы  $a, Q, q$  орбиты кометы  $A_3$  через эксцентриситет  $e$  и большую полуось орбиты Юпитера  $a'$ , совпадающую в рассматриваемой модели с его радиусом:

$$a = \frac{a'}{1+e}, \quad Q = a', \quad q = \frac{1-e}{1+e} a'. \tag{1.3}$$

Исследование функций  $a = a(e), Q = Q(e), q = q(e)$  показало, что при продвижении вдоль линии орбит  $AA_3$  области  $\omega$  размеры орбиты кометы  $A_3$  непрерывно убывают от круговой орбиты Юпитера до наименьшей  $A_3^{\min}$ , изображенной на рис. 1:

$$A_3^{\min} : \begin{cases} a = 3,68 \text{ a.e.}, \\ Q = 5,20 \text{ a.e.}, \\ q = 2,16 \text{ a.e.}, \\ e = 0,41. \end{cases} \quad (1.4)$$

Рассмотрим две особенности рис. 1.

1. Как было отмечено во введении, в момент времени  $t_Q$   $\alpha_Q = 0^\circ$ . На орбите кометы  $A_3$  имеется еще одна парная особая точка  $R$ , не совпадающая с афелием, при прохождении которой малое тело и Юпитер находятся на одном радиусе-векторе. Так как на дуге  $\cup QM$  абсолютная величина угла  $\alpha$  непрерывно увеличивается ( $V < V'$ ), а после прохождения этой точки начинает уменьшаться ( $V > V'$ ), то на орбите кометы  $A_3$  за точкой  $M$  обязательно найдется такая точка  $R$ , в которой  $\alpha_R = 0^\circ$ . После прохождения этой точки угол  $\alpha$  меняет знак на противоположный, его абсолютная величина снова возрастает.

2. Пусть длина дуги  $\cup M_1QM_2 = l'$ . Сравнение рис. 1 и 3 показывает, что положение точек  $M'_i$  на орбите Юпитера не противоречит решению задачи на построение касательной к окружности  $(\vec{V}')$ , параллельной секущей  $(\vec{V})$ .

Найдем условия, необходимые для длительного низкоскоростного сближения кометы  $A_3$  и Юпитера. Рассмотрим синхронные движения Юпитера и кометы  $A_3$  на периоде ее обращения вокруг солнца, отмеченном афелийным минимумом (рис. 1). В рамках решаемой задачи комета  $A_3$  и Юпитер движутся по законам Кеплера. Ввиду симметрии движения тел относительно линии апсид опишем движение кометы на дуге  $\cup Qq$ .

Из уравнения Кеплера (см. [3]) определим угол  $\alpha$  :

$$\alpha = \left| v - (E + e \sin E) \left( \frac{a}{a'} \right)^{\frac{3}{2}} \right| \quad (1.5)$$

(величины  $E, v$  отсчитываются от точки афелия).

Как уже было сказано ранее, все углы уравнения (1.5) в опорных точках и точке  $M$  определяются аналитически, как функции эксцентриситета кометной орбиты. Решение уравнения Кеплера полностью определяет движение кометы в задаче двух тел. Оно было найдено в опорных точках и точке  $M$  (табл. 1).

Положения кометы  $q$  и Юпитера  $q'$  (см. рис. 3) с углом  $\alpha_q$  между направлениями на эти объекты, соответствующим табличному значению, назовем начальными условиями низкоскоростного касательного сближения кометы  $A_3$ .

Значения величины  $e$  варьировались с шагом  $\Delta e = 0,01$ . Линейной интерполяцией между опорными точками определено положение точки  $R$  для 41 значения эксцентриситета и вычислены значения величин  $r_j^R$  и  $\frac{V^R}{V'}$ . В целях экономии места в табл.1 приведены только те строки, которые подтверждают приводимый ниже анализ.

Таблица 1а

$r_j^I$	$V^I/V'$	$\alpha_b$	$r_j^B$	$V^B/V'$	$\alpha_F$	$r_j^F$	$V^F/V'$	$\alpha_q$	$r_j^q$	$V^q/V'$
0,05	1,01	0,20	0,05	1,00	0,20	0,05	1,00	2,67	0,26	1,02
0,24	1,02	0,82	0,26	1,02	1,03	0,28	1,03	12,70	1,20	1,08
0,40	1,04	1,22	0,44	1,04	1,86	0,50	1,05	21,83	2,00	1,14
0,58	1,05	1,43	0,69	1,07	3,14	0,82	1,10	34,04	2,95	1,25

Таблица 16

$r_j^R$	$V^R/V'$	$\alpha_b$	$r_j^B$	$V^b/V'$	$\alpha_F$	$r_j^F$	$V^F/V'$	$\alpha_q$	$r_j^q$	$V^q/V'$
0,61	1,10	1,42	0,73	1,08	3,35	0,88	1,11	35,93	3,08	1,27
1,00	1,22	0,76	1,08	1,12	5,54	1,20	1,20	52,73	4,41	1,46
1,22	1,31	0,07	1,23	1,14	6,67	1,26	1,26	59,95	4,51	1,58

Таблица 1в

$r_j^B$	$V^R/V'$	$v_R$	$r_j^R$	$V^b/V'$	$\alpha_F$	$r_j^F$	$V^F/V'$	$\alpha_q$	$r_j^q$	$V^q/V'$
1,41	1,17	71,02	1,48	1,42	8,05	2,01	1,34	67,75	4,84	1,73
1,52	1,19	70,48	1,65	1,52	8,99	2,22	1,41	72,49	5,00	1,84

2. Модель  $P_3$  (невозмущенная орбита до и после сближения)

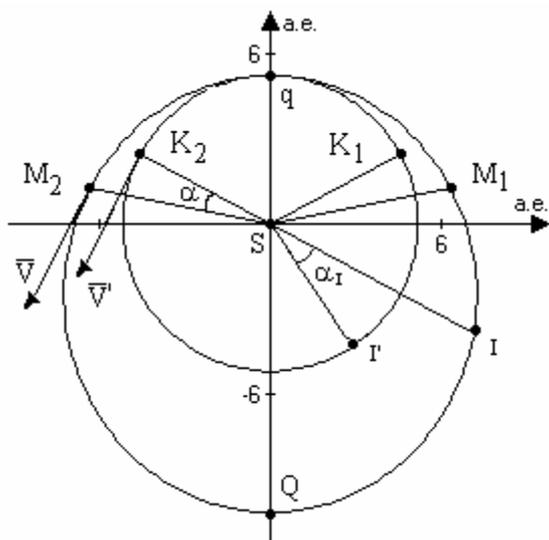


Рис. 4. Комета  $P_3$ . Задача на построение:  $(\vec{V}') = (\vec{V})$  (левая часть). Начальные условия перигелийного сближения:  $I, I'$

Это кометы, орбиты которых удовлетворяют условию:

$$e = \frac{a - a'}{a}, \quad 5,20 \text{ а.е.} < a \leq 7,65 \text{ а.е.}$$

Они расположены на средней правой линии области  $\omega$ , линии  $AP_3$  [3]. В дальнейшем изложении все эти кометы называются кометой  $P_3$ . У кометы  $P_3$  точка перигелия  $q$  расположена на орбите Юпитера. Для кометы  $P_3$  выполнено условие:

$$S_q < r_M < SF,$$

то есть на орбите этой кометы имеются две точки низкоскоростного касания орбит  $M_1$  и  $M_2$ , расположенные на перигелийной части орбиты симметрично относительно линии апсид. Очевидно, что для таких орбит в точке  $M_i$  условие (1) не выполнено, если комета и Юпитер находятся на одном радиусе-векторе. Решая задачу

на построение касательной к окружности  $(\vec{V}')$ , параллельной заданной прямой  $(\vec{V})$ , на орбите Юпитера находим точку  $K$ , в которой это условие выполнено. Введем обозначения для длин дуг кометы и Юпитера:  $\cup M_1qM_2 = l, \cup K_1qK_2 = l'_1$ . Из решения задачи на построение следует неравенство  $l > l'_1$  (см. рис. 4).

Рассмотрим изменения размеров и формы орбит кометы  $P_3$  при продвижении вдоль линии  $AP_3$  области  $\omega$ . Точка  $A$  соответствует круговой орбите Юпитера радиуса  $a' = 5,20 \text{ а.е.}$  Точка  $P_3$  имеет координаты:  $a = 7,65 \text{ а.е.}$   $e = 0,32$ . Выразим элементы  $a, Q, q$  орбиты кометы  $P_3$  через эксцентриситет  $e$  и большую полуось орбиты Юпитера  $a'$ :

$$a = \frac{a'}{1 - e}, \quad Q = \frac{1 + e}{1 - e} a', \quad q = a'. \tag{2.3}$$

Исследование функций  $a = a(e), Q = Q(e), q = q(e)$  показало, что при продвижении вдоль линии орбиты  $AP_3$  области  $\omega$  размеры орбиты кометы непрерывно увеличиваются от круговой орбиты Юпитера до наибольшей, изображенной на рис.2:

$$P_3^{\max} : \begin{cases} a = 7,65 \text{ a.e.}, \\ Q = 10,10 \text{ a.e.}, \\ q = 5,20 \text{ a.e.}, \\ e = 0,32. \end{cases} \quad (2.4)$$

Рассмотрим две особенности рис. 2.

1. Как было отмечено во введении, в момент времени  $t_q$   $\alpha_q = 0^\circ$ . На орбите кометы  $P_3$  имеется еще одна парная особая точка  $R$ , не совпадающая с афелием, при прохождении которой малое тело и Юпитер находятся на одном радиус-векторе. Так как на дуге  $\cup qM$  абсолютная величина угла  $\alpha$  непрерывно увеличивается ( $V > V'$ ), а после прохождения точки  $M$  начинают уменьшаться ( $V < V'$ ), то на орбите кометы  $P_3$  за точкой  $M$  обязательно найдется такая точка  $R$ , в которой  $\alpha_R = 0^\circ$ . После прохождения этой точки угол  $\alpha$  меняет знак на противоположный, его абсолютная величина снова возрастает.

2. Пусть длина дуги  $\cup M'_1qM'_2 = l'$ . Сравнение рис. 4 и 5 показывает, что положения точек  $M'_i$  на орбите Юпитера не противоречит решению задачи на построение касательной к окружности ( $\vec{V}'$ ), параллельной секущей ( $\vec{V}$ ).

Найдем условия, необходимые для длительного сближения кометы  $P_3$  и Юпитера.

Рассмотрим синхронные движения Юпитера и кометы  $P_3$  на периоде ее обращения вокруг Солнца, отмеченным перигелийным минимумом (см. рис. 4, 5). В рамках решаемой задачи комета  $P_3$  и Юпитер движутся по законам Кеплера. Ввиду симметрии движения тел относительно линий абсид опишем движение кометы на дуге  $\cup qQ$ .

Из уравнения Кеплера (см. [3]) определяем угол  $\alpha$  :

$$\alpha = \left| v - (E - e \sin E) \left( \frac{a}{a'} \right)^{\frac{3}{2}} \right|. \quad (2.5)$$

(величина  $E$ ,  $v$  отсчитываются от точки перигелия). Все углы уравнения (2.5) в опорных точках и точке  $M$  определяются аналитически, как функции эксцентриситета кометной орбиты. Решение уравнения Кеплера было найдено в опорных точках и точке  $M$  (табл. 2).

Положение кометы и Юпитера (см. рис. 4) с углом  $\alpha_I$  между направлениями на эти объекты, соответствующим табличному значению, назовем начальными условиями низкоскоростного касательного сближения кометы  $P_3$ .

Таблица 2

$r_j^F$	$V^F/V'$	$\alpha_b$	$r_j^B$	$V^b/V'$	$\alpha_I$	$r_j^I$	$V^I/V'$	$\alpha_Q$	$r_j^Q$	$V^Q/V'$
0,06	1,00	-0,21	0,06	0,99	-0,22	0,06	0,99	-2,73	0,27	0,99
0,39	0,97	-1,86	0,43	0,96	-2,36	0,47	0,96	-20,70	2,15	0,90
0,83	0,94	-5,25	1,05	0,92	-7,95	1,32	0,90	-46,69	5,41	0,79
1,11	0,93	-8,23	1,55	0,89	-13,59	2,10	0,86	-71,56	7,89	0,73
1,33	0,92	-11,20	2,01	0,87	-19,66	2,92	0,82	-91,68	10,09	0,68
1,79	0,91	-19,14	3,20	0,82	-37,32	5,29	0,74	-141,00	14,52	0,59

Значения величины  $e$  варьировались с шагом  $\Delta e = 0,01$ . Линейной интерполяцией между спорными точками определено положение точки  $R$  для 32 значений эксцентриситета и вычислены значения величины  $r_j^R$  и  $V^R/V'$ . В целях экономии места в табл. 2 приведены только те строки, которые подтверждают приводимый ниже анализ.

3. Особенности апсидальных сближений

Остановимся более подробно на возможных особенностях апсидальных сближений комет  $A_3$  и  $P_3$ .

Кратные минимумы функции йовицентрического расстояния (КМ). Введем вспомогательную величину  $r_j^*$  в виде

$$r_j^* = |a' - r| \tag{3.1}$$

(это абсолютная величина расстояния кометы от орбиты Юпитера в произвольный момент времени).

Преобразуем формулу теоремы косинусов для треугольника Солнце – комета – Юпитер с учетом равенства (3.1) к виду

$$r_j^2 = (r_j^*)^2 + 4ra' \sin^2 \frac{\alpha}{2}. \tag{3.2}$$

Исследование функции  $r_j = r_j(r_j^*, r, \alpha)$  на экстремум для моделей  $A_3$  и  $P_3$  показало, что она имеет единственный экстремум-минимум для комет  $A_3$  и  $P_3$

$$r_j^{\min} = r_j^Q = 0, \tag{3.3}$$

$$r_j^{\min} = r_j^q = 0. \tag{3.4}$$

Возрастание величины  $r_j$  между апсидальными точками в опорных и особых точках орбит комет  $A_3$  и  $P_3$  можно заметить и при анализе табл.1, 2. В окрестности точки  $R$  ( $\alpha = 0^\circ$ ) экстремум отсутствует. Отметим интересную закономерность в расположении точки  $R$  на орбитах комет  $A_3$  и  $P_3$ . Значение угла  $\nu_R$  очень мало изменяется при продвижении вдоль ломаной  $A_3A P_3$  области  $\omega$  и, в среднем, близко к  $71^\circ$ . Модельные кометы  $A_3$ ,  $P_3$  и Юпитер значительную часть периода обращения кометы, отмеченного апсидальным минимумом, движутся как бы «взявшись за руки»: для кометы  $A_3$   $\alpha_M^{\max}(e = 0,41) = -6^\circ,71$ ; для кометы  $P_3$   $\alpha_M^{\max}(e = 0,24) = 1^\circ,16$ .

Временный спутниковый захват в смысле Эверхарта (ВСЗ). На орбитах комет  $A_3$  и  $P_3$  имеются две точки, в которых (с той или иной степенью точности) могут быть выполнены условия (1, 2). В точке  $Q$  ( $q$ ) выполнено условие (1). В условии (2) имеет место только приближенное равенство (см. 2-й столбец табл. 1, 2.). По-видимому, ВСЗ в окрестности апсидальной точки, включая саму точку  $Q$  ( $q$ ), маловероятен для орбит с эксцентриситетом  $e > 0,33$ . В точке  $M$  выполнено условие (2). Положение кометы  $M$  и Юпитера  $M'$ , как уже отмечалось ранее для моделей  $A_3$  и  $P_3$ , благоприятны для возникновения ВСЗ в окрестности точки низкоскоростного касания орбит. Напомним, что точка  $M$  – парная. Следовательно, низкоскоростные сближения комет  $A_3$  и  $P_3$  могут сопровождаться тремя участками ВСЗ. Для низкоэксцентрических орбит [4] возможно их слияние в один, охватывающий всю апсидальную часть орбиты кометы.

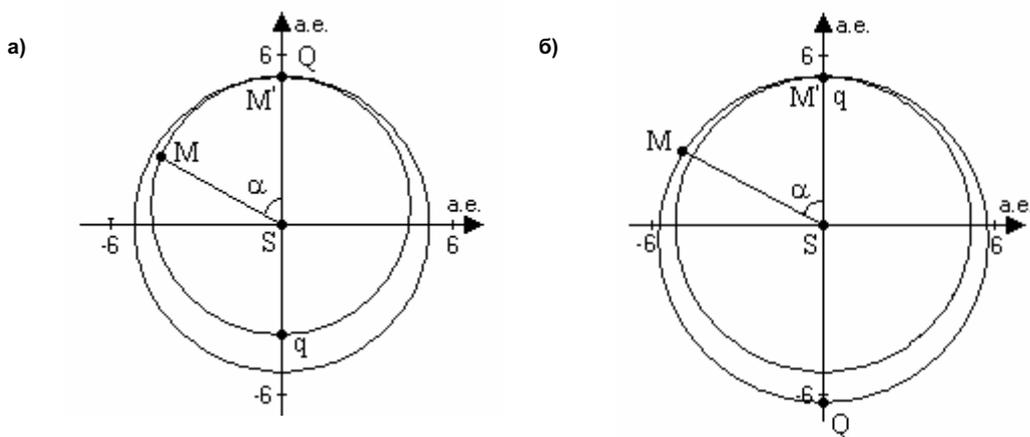


Рис. 5. Кометы  $A_3$ (а) и  $P_3$ (б) в тригональном центре либрации:  $M \equiv L_5$ . S и  $M'$  – положение Солнца и Юпитера

Заслуживает внимания изменение положения точки  $M$ : на орбите кометы  $A_3$ :  $45^\circ \leq v_M < 60^\circ$ , на орбите кометы  $P_3$ :  $60^\circ \leq v_M < 70^\circ$ . С уменьшением эксцентриситета кометной орбиты точки  $M_1$  и  $M_2$  практически сливаются с тригональными центрами либрации  $L_4$  и  $L_5$  в планетоидной задаче трех тел. Если для комет  $A_3$  и  $P_3$  находящихся на слабоэллиптической орбите ( $e < 0,15$ ), реализуется ситуация, показанная на рис. 5 (лагранжевый случай задачи трех тел), то Солнце, Юпитер и комета будут описывать в своем относительном движении Кеплеровы орбиты, образуя все время равносторонний треугольник. Но комета будет находиться за пределами области сближения (хорда  $QM (qM) \gg 2 a.e.$  [5]), поэтому данный случай в этой работе нами не рассматривается. Но сам факт, что в точках  $L_4$  и  $L_5$  модуль йовицентрической скорости комет  $A_3$  и  $P_3$  (с малыми эксцентриситетами) практически равен нулю, очень интересен. Учитывая отмеченное ранее небольшое изменение положения точки  $R$  ( $v_R \approx 71^\circ$ ) у комет  $A_3$  и  $P_3$ , и возможность длительных ВСЗ для низкоэксцентрических орбит, заметим, что именно эти модели – наиболее вероятный поставщики комет – кандидатов в группу Троянцев.

### Заключение

Итак, сближения комет  $A_3$ ,  $P_3$  и Юпитера, удовлетворяющие начальным условиям, рассмотренным выше, – это низкоскоростные касательные сближения. Особенности сближений:

1. Это длительные сближения. Для кометы  $A_3$  оно охватывает весь период ее обращения вокруг Солнца ( $e \leq 0,9$ ); распространяется на дугу  $\cup F_1 Q F_2$  ( $e \leq 0,37$ ). Для остальных объектов с линии  $AA_3$  комета не покидает области сближения ( $r_j \leq 2 a.e.$  [5]) на полупериоде, включающем афелий. Для кометы  $P_3$  оно охватывает весь период ее обращения вокруг Солнца ( $a \leq 0,7$ ); распространяется на дугу  $\cup I_1 q I_2$  ( $e \leq 0,20$ ), на дугу  $\cup b_1 q b_2$  ( $e \leq 0,24$ ). Для остальных объектов с линии  $AP_3$  комета не покидает области сближения на дуге  $\cup F_1 q F_2$ .

2. Функция йовицентрического расстояния комет  $A_3$  и  $P_3$  имеет единственный минимум  $\rho$ , точка минимума  $C$  на орбитах комет совпадает с апсидальной точкой:  $C \equiv Q(q)$ .

3. На орбитах комет  $A_3$  и  $P_3$  имеются две точки низкоскоростного касания орбит:  $\lim_{a \rightarrow 0} v_M = 60^\circ$ . Для слабоэллиптических орбит ( $e < 0,15$ ) точки  $M_1$  и  $M_2$  приближаются к тригональным центрам либрации  $L_4$  и  $L_5$  в планетоидной задаче трех тел.

4. На орбитах комет  $A_3$  и  $P_3$  помимо апсидальной точки, имеются еще две точки  $R_1$  и  $R_2$ , при прохождении которых комета и Юпитер оказываются на одном радиусе-векторе. Положения этих точек практически не изменяются для всех объектов с линией  $A_3AP_3$ :  $v_R \approx 71^\circ$ .

5. У комет  $A_3$  и  $P_3$  точки  $M_1$ ,  $M_2$  – центры низкоскоростных касательных участков, на которых вероятен временный спутниковый захват в смысле Эверхарта. При  $e < 0,33$  ВСЗ может сопровождать апсидальный минимум.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 04-02-96042.*

### Литература

1. Emel'yanenko N. Yu. Kinematics of the comets low-velocity encounters with Jupiter// Proceeding of the International conference SAMMAS. – 2000. – P. 35–40.

2. Емельяненко Н.Ю. Короткопериодические кометы с высоким значением постоянной Тиссерана. 3. Кинематика низкоскоростных сближений// Астрон. вест. – 2003. – Т. 37. – № 1. – С. 66–73.

3. Емельяненко Н.Ю. Моделирование орбит комет// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 4. – № 8(24). – С. 99–106.

4. Емельяненко Н.Ю. Короткопериодические кометы с высоким значением постоянной Тиссерана. I. Орбитальная Эволюция// Астрон. вест. – 1997. – Т. 31. – № 3. – С. 257–267.

5. Емельяненко Н.Ю. Динамика орбит комет при тесном сближении с Юпитером. Анализ длительности сближений// Астрон. вест. – 2003. – Т. 37. – № 2. – С. 153–160.

*Поступила в редакцию 11 июля 2005 г.*

## ВЛИЯНИЕ НЕСФЕРИЧНОСТИ ФИГУРЫ ЮПИТЕРА НА НИЗКОСКОРОСТНЫЕ СБЛИЖЕНИЯ КОМЕТЫ

*Н.Ю. Емельяненко, К.С. Заварухин*

**Рассматривается вопрос о влиянии несферичности гравитационного потенциала Юпитера на эволюцию короткопериодических комет с тесными сближениями с планетой. Анализируется влияние учета несферичности фигуры Юпитера на общую картину сближения и последующую эволюцию орбиты кометы. Приводятся примеры наблюдаемых комет и возможные ошибки в исследовании их сближений и эволюций орбит.**

Учет возмущений от второй зональной гармоники потенциала Юпитера впервые был применен более ста лет назад в окрестности перийовия кометы Брукса 2 в 1886 г. Первыми исследователями были К. Дейчланд [1] и Пур [2]. Во второй половине XX века при изучении этого уникального сближения возмущения от сжатия Юпитера учитывали А.Д. Дубяго [3], Г.Р. Кастель [4], Н.Ю. Емельяненко [5, 6]. В работе Н.Ю. Емельяненко [7] было установлено критическое расстояние для низкоскоростных сближений:  $\rho_k=0,08$  а.е. Пребывание кометы внутри сферы критического радиуса без учета сжатия Юпитера при интегрировании уравнений движения приводит к существенным ошибкам в элементах орбиты после сближения.

В настоящее время имеются работы, например, М.Д. Замарашкиной, Ю.Д. Медведева [8], в которых проводится учет несферичности фигуры Юпитера в окрестности перийовиев кометы Шумейкерова–Леви [9]. Но подавляющее большинство исследований эволюций орбит комет, проникающих в сферу критического радиуса  $\rho_k$ , проводится без учета влияния несферичности фигуры Юпитера.

Основная задача исследования – показать, что численное интегрирование уравнений движения кометы с учетом и без учета несферичности гравитационного потенциала Юпитера может привести к несопоставимости эволюций кометной орбиты после сближения с планетой, в котором она проходит через сферу критического радиуса  $\rho_k$ .

Пусть орбита Юпитера и эллиптическая орбита кометы расположены в одной плоскости. Такое предположение вполне допустимо для исследованных комет (в работе Н.Ю. Емельяненко [9] было показано, что их орбиты имеют стабильно низкий наклон на 800-летнем промежутке времени). Пусть  $a$ ,  $b$ ,  $e$ ,  $q$ ,  $Q$  – большая и малая полуоси, эксцентриситет, перигелийное и афелийное расстояния оскулирующей гелиоцентрической орбиты кометы;  $R$  – ее радиус-вектор,  $E$ ,  $v$  – эксцентрическая и истинная аномалии;  $p$  – параметр орбиты;  $r_j^*$  – расстояние кометы от орбиты Юпитера по радиусу-вектору;  $r_j$  – йовицентрическое расстояние;  $\alpha$  – угол между направлениями на комету и Юпитер в произвольный момент времени;  $\rho$  и  $T_\rho$  – основные параметры сближения (минимальное значение величины  $r_j$  и время его достижения (если имеют место кратные минимумы (КМ), эти величины нумеруются верхним индексом по направлению возрастания величины  $t$  (время в юлианских днях JD))). Соответствующие элементы и параметры орбиты Юпитера обозначаются теми же буквами и символами со штрихами. Если в области сближения имеет место временный спутниковый захват в смысле Эверхарта (оскулирующие йовицентрические элементы орбиты кометы становятся эллиптическими), он обозначается буквами ВСЗ. Если происходит временный гравитационный захват кометы Юпитером, он обозначается буквами ВГЗ.

Для решения поставленной задачи уравнения движения комет, проходящих через сферу критического радиуса, интегрировались численно с использованием метода и программы Эверхарта [10] с учетом и без учета несферичности Юпитера.

Рассмотрим несколько наблюдаемых комет, у которых учет несферичности фигуры Юпитера привел к наибольшим изменениям эволюции кометной орбиты. Кометы расположены по возрастанию величины  $\rho$  в области сближения.

$\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$  – общее время сближения;  $N_1$  и  $N_2$  – число минимумов функции йовицентрического расстояния в области сближения;  $\Delta t_1$  и  $\Delta t_2$  – время ВСЗ ( $i = 1$  – интегрирование с учетом сжа-

тия Юпитера,  $i = 2$  – без учета сжатия);  $\Delta P$  – изменение периода обращения кометы вокруг Солнца (из-за учета сжатия).

## Комета Брукса 2

Исследуется сближение 1886 года.

Общая картина сближения изменилась незначительно: сохранился один минимум и его величина:  $\rho=0,00094$  а.е.;  $N_1=N_2=1$ ; момент прохождения перигелия наступил позже на 10 минут. Длительность сближения увеличилась в 1,2 раза (рис. 1). Комета прошла на расстоянии радиуса Юпитера от его поверхности.

Учет несферичности фигуры Юпитера привел к несопоставимости вторых сближений по времени их наступления и общей картине сближения (рис. 2).

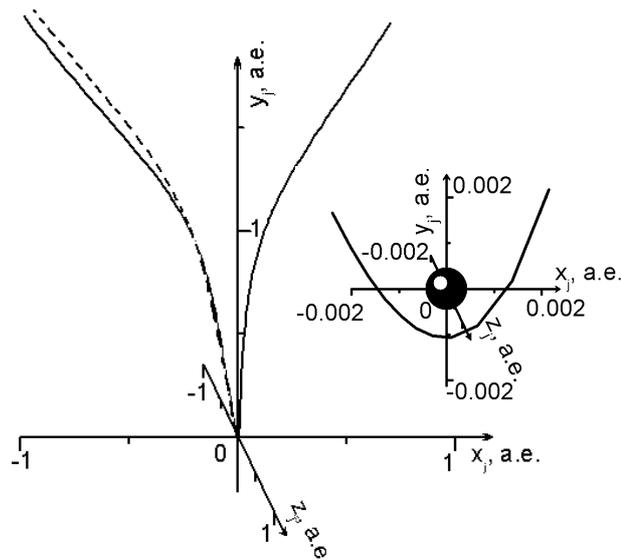


Рис. 1. Йовицентрическая траектория кометы Брукса 2 в 1886 г.

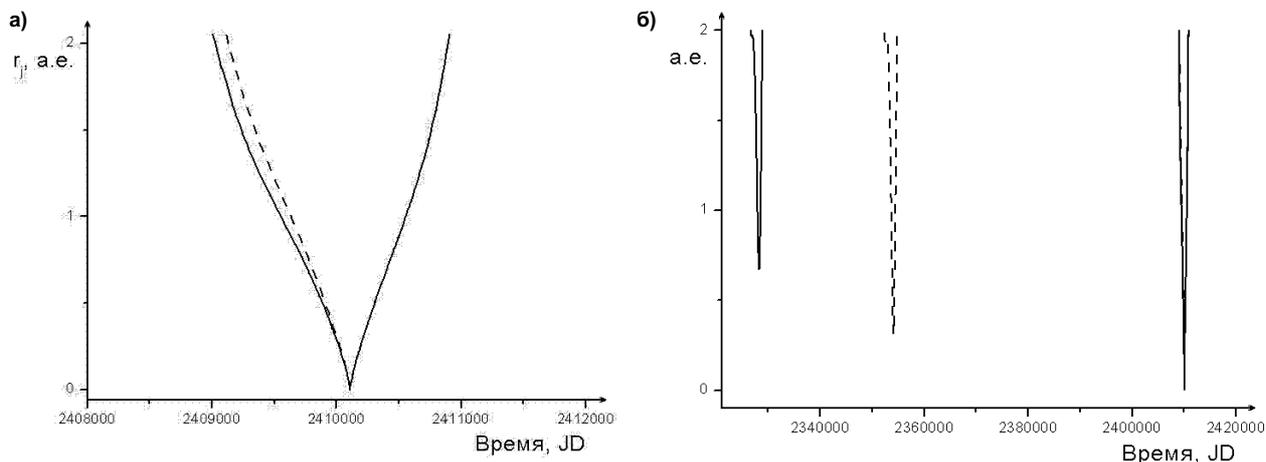


Рис. 2. Эволюция орбиты (йовицентрического расстояния кометы Брукса 2 в сближении 1886г. (а) и первом сближении после него(б)). - - - - без сжатия; — — со сжатием

## Комета Лекселя

Исследуется сближение 1779 г. Общая картина сближения изменилась незначительно. Сохранился один минимум и его величина:  $\rho=0,00149$  а.е.;  $N_1=N_2=1$ ;  $\Delta P=32,1$  г (рис. 3).

Но комета Лекселя пройдет очередной перигелий на 32 года раньше, т.е. без учета сжатия во время сближения 1779 г. ее будет невозможно переоткрыть в XXI веке по поисковой эфемериде. Отметим, что такое большое изменение момента прохождения перигелия произошло при отсутствии сближений кометы Лекселя с большими планетами после 1779 г. (рис. 4).

Комета Лекселя испытала послеафелийное сближение с очень тесным минимумом в точке пересечения ее орбиты и орбиты Юпитера. В окрестности минимума происходит реверсия касания орбит с выходом кометы на крайне неста-

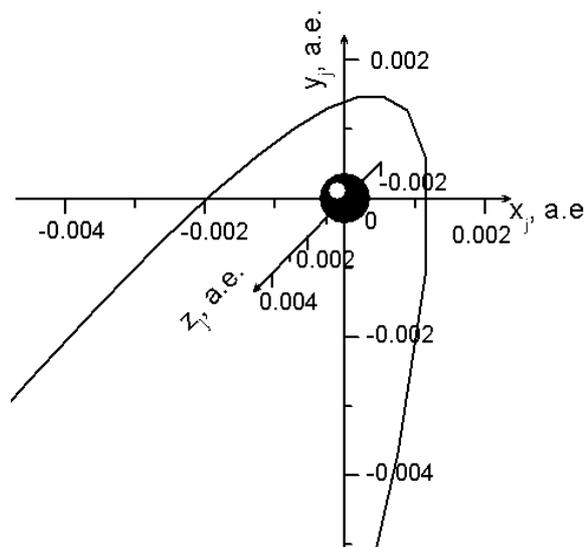


Рис. 3. Йовицентрическая траектория кометы Лекселя в 1779 г.

бильную оскулирующую гелиогиперболу. В целом гелиоцентрическая орбита кометы в области сближения непрерывно и быстро изменяется, в то время как элементы йовицентрической орбиты

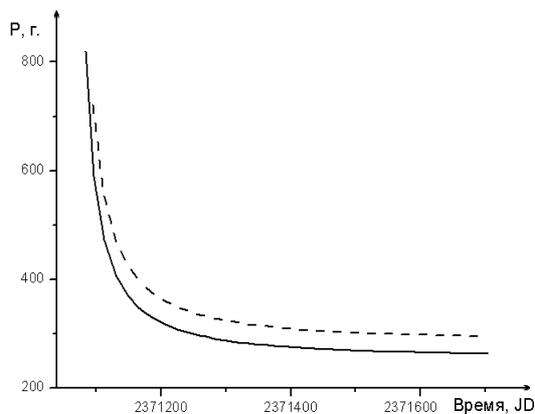


Рис. 4. Изменение периода обращения кометы Лекселя во время сближения 1779 г. --- без сжатия, — со сжатием

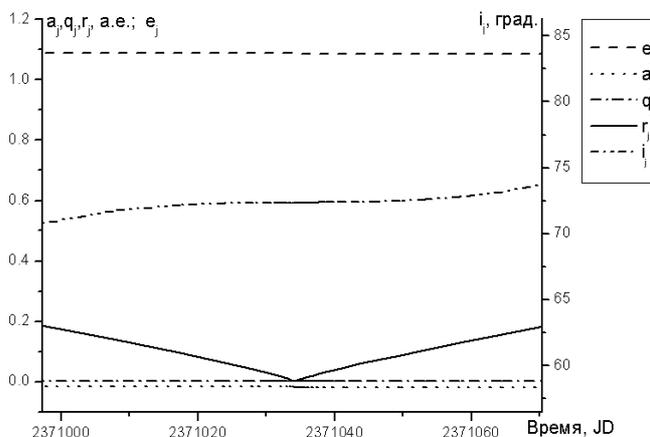


Рис. 5. Стабилизация йовицентрических элементов орбиты кометы Лекселя в сфере действия Юпитера в 1779 г.

в сфере действия Юпитера изменяются незначительно: орбита кометы близка к параболической ( $e=1,08$ ). Это позволяет говорить о гравитационном захвате кометы Лекселя на слабогиперболическую орбиту (рис. 5).

### Комета Герельса 3

Исследуется сближение 1963–1973 гг.,  $\rho = 0,00145$  а.е.;  $N_1 = 4$ ;  $N_2 = 2$ .

Комета Герельса 3 – исторически первый кометный объект с кратными минимумами функции йовицентрического расстояния и временным спутниковым захватом в смысле Эверхарта в области сближения.

Учет возмущений от второй и четвертой зональных гармоник потенциала Юпитера привел к несопоставимости общих картин сближения 1965–1973 гг. Число минимумов функции йовицентрического расстояния удвоилось, также как и длительность сближения. ВСЗ приводит к ВГЗ, комета два раза обходит Юпитер по орбите, напоминающей спутниковую (рис. 6). Йовицентрические участки ВСЗ – это большая часть траектории кометы в сфере единичного радиуса, включая все перийовии и апойовии:  $\Delta\tau = 12967$  сут (35,5 лет). На протяжении ВГЗ гелиоцентрическая орбита кометы крайне нестабильна: имеет место шесть реверсий линии апсид и непродолжитель-

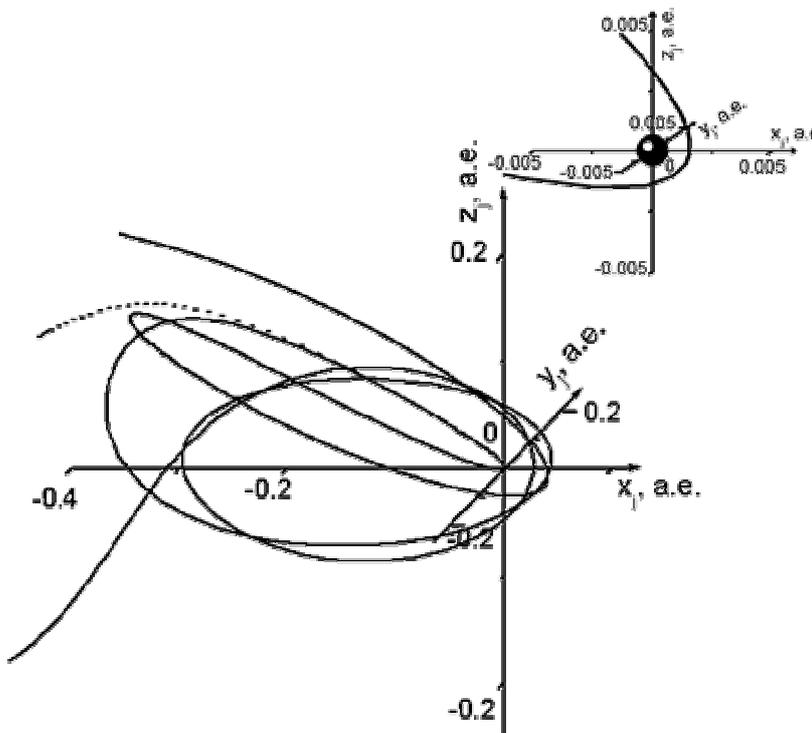


Рис. 6. Йовицентрическая траектория кометы Герельса 3 в 1963–1973 гг. --- без сжатия, — со сжатием

ный(6 сут) выход кометы на гелиогиперболу. В то же время элементы йовицентрической орбиты изменяются меньше. Во всех четырех минимумах  $\rho_j < \rho_k$ . Учет несферичности фигуры Юпитера привел к несопоставимости вторых сближений по времени наступления и общей картине сближения (рис. 7, 8).

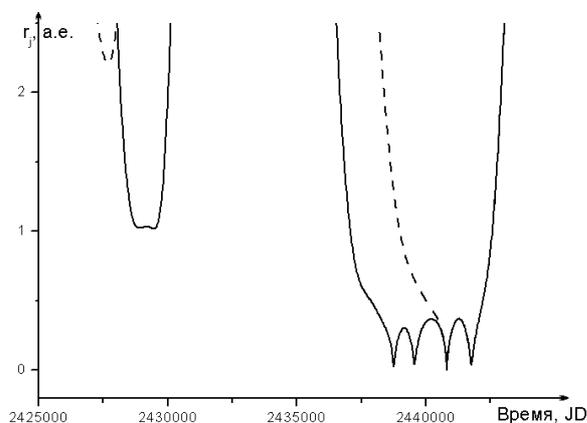


Рис. 7. Эволюция орбиты (йовицентрического расстояния) кометы Герельса 3 в сближении 1973 г. и в первом сближении после него. --- без сжатия, — со сжатием

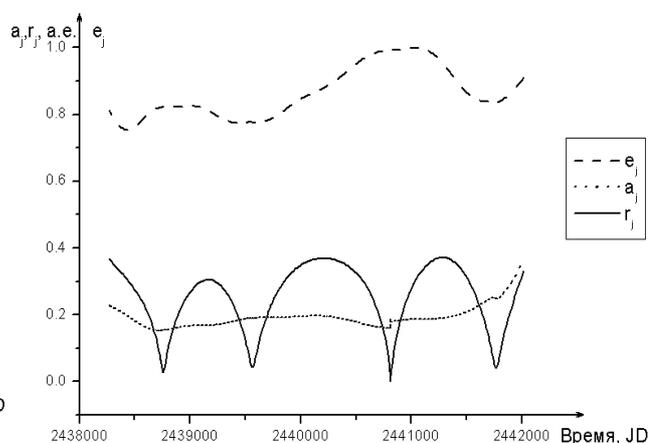


Рис. 8. Изменение йовицентрических элементов кометы Герельса 3 в сближении 1973 г. на ВС3

## Комета Хелин–Роман–Крокет

Исследуется сближение 1969–1997 гг.,  $\rho = 0,01189$  а.е.,  $N_1=N_2=6$ .

Общая картина сближения изменилась незначительно. Сохранилось число минимумов функции йовицентрического расстояния и величина главного минимума (рис. 9). Только в трех минимумах  $\rho_j < \rho_k$ . Наблюдается ВСЗ и ВГЗ, но йовицентрическая орбита более нестабильна по сравнению с орбитой кометы Герельса 3. Йовицентрические участки ВСЗ – это большая часть траектории кометы в сфере единичного радиуса, включая все перийовии и апойовии:  $\Delta t = 6645$  суток (18,2 года). Гелиоцентрическая орбита нестабильна. Имеет место 8 реверсий, нет выхода кометы на гелиогиперболу. Обращает на себя внимание симметрия элемента  $r_j$  в области сближения относительно положения  $\rho_3$ .

Вторые сближения – достоверные события по времени наступления, но общая картина сближений меняется, что приводит к несопоставимости последующих эволюций (рис. 10, 11).

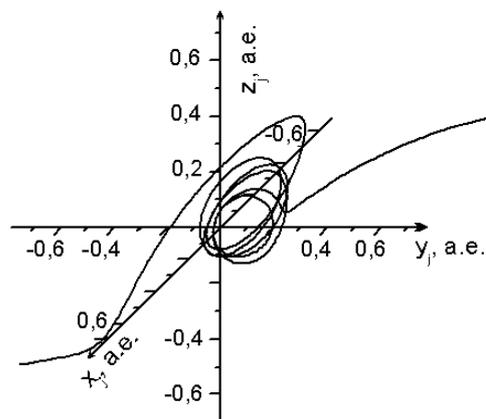


Рис. 9. Йовицентрическая траектория кометы Хелин–Роман–Крокет

## Заключение

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

Эффективность влияния несферичности фигуры юпитера увеличивается с уменьшением йовицентрической скорости кометы как внутри сферы критического радиуса, так и во всей области сближения.

Возмущения от второй и четвертой зональных гармоник потенциала Юпитера приводят ко все более значительному изменению основных параметров сближения, сопровождающихся одним минимумом функции йовицентрического расстояния (кометы Брукса 2, Лекселя): минимальные расстояния уменьшаются, соответственно позднее наступает момент прохождения перийовии, возрастает длительность сближения, уменьшается эксцентриситет оскулирующей гиперболической йовицентрической орбиты кометы. Все эти изменения пропорциональны глубине проникновения кометы в сферу критического радиуса.

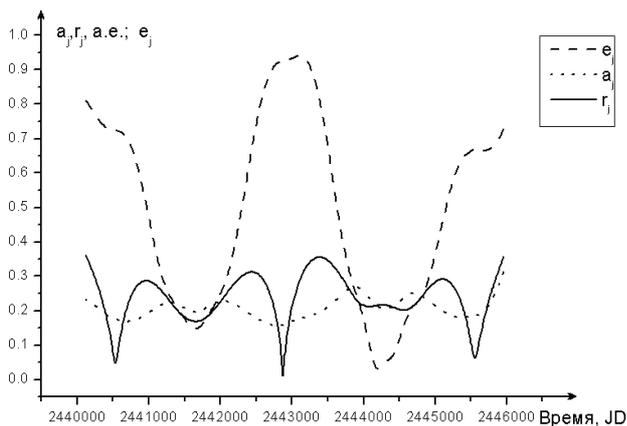


Рис. 10. Изменение йовицентрических элементов кометы Хелин–Роман–Крокет в сближении 1973 г. на ВСЗ

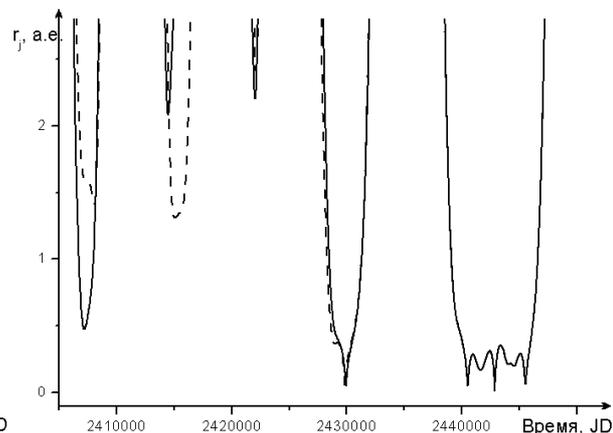


Рис. 11. Эволюция орбиты йовицентрического расстояния кометы Хелин–Роман–Крокет в сближении 1973 г. и в трех сближениях после него. --- без сжатия, — со сжатием

Для сближений с кратными минимумами и явлением ВСЗ влияние учета сжатия Юпитера дополнительно зависит от числа проходов кометы через сферу критического радиуса. Время ВСЗ увеличивается, возможна существенная трансформация йовицентрической траектории с увеличением общего числа минимумов (комета Герельса 3). Несферический Юпитер увеличивает время ВГЗ и, по-видимому, содействует переходу кометы на орбиту временного спутника Юпитера.

Учет несферичности фигуры Юпитера для четырех исследованных комет привел к несовместимости эволюций их орбит, полученных двумя способами.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 04-02-96042.*

#### Литература

1. Deutschland C. Die Stotungen des Booksschen Kometen 1889 V durch die Abplattung des Jupiter bei seiner Jupiternahe im Jare 1886// *Astronomische Nachrichten*. – 1909.
2. Poof Ch.L. Researches upon comet 1889 V// *Astron. J.* – 1894. – V. 13. – P. 123–179.
3. Дубяго А.Д. Движение периодической кометы Брукса с 1883 по 1946 гг.// *Уч. зап. Казанск. ун-та.* – 1950. – Т. 110. – № 8. – С. 5–44.
4. Кастель Г.Р. Исследование тесного сближения кометы Брукса с Юпитером в 1886 г.// *Бюл. Ин-та теорет. астрон.* – 1965. – Т. 10. – № 2. – С. 118–142.
5. Емельяненко Н.Ю. Движение кометы Брукс-2 в сфере действия Юпитера в 1886 году// *Астрон. вестн.* – 1986. – Т. 20. – № 4. – С. 334–342.
6. Емельяненко Н.Ю. Движение кометы Брукс-2 в зоне спутников Юпитера в 1886 г.// *Кинематика и физика небесн. тел.* – 1986. – Т. 2. – № 4. – С. 87–90.
7. Емельяненко Н.Ю. Эволюция орбит комет, имеющих тесные сближения с Юпитером. II. Анализ влияния несферичности Фигуры Юпитера// *Астрон. вестн.* – 1992. – Т. 26. – № 5. – С. 30–34.
8. Заарашкина М.Д., Медведев Ю.Д. Динамика кометы Шумейкеров–Леви 9// *Тезисы докладов Всерос. астр. конф.* – СПб., 2001. – С. 69.
9. Емельяненко Н.Ю. Короткопериодические кометы с высоким значением постоянной Тиссерана. I. Орбитальная Эволюция// *Астрон. вестн.* – 1997. – Т. 31. – № 3. – С. 257–267.
10. Everhart E. Implici single-sequence methods for integrating orbits// *Celest. Mech.* – 1974. – V. 10. – № 1. – P. 35–55.

*Поступила в редакцию 16 июня 2005 г.*

## ЧИСЛЕННОЕ ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИИ ГРИНА МНОГОТОЧЕЧНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ

*С.В. Ермаков, Е.В. Харитонова*

**В работе рассматривается процедура построения функции Грина для многоточечной краевой задачи.**

В работе [1] была рассмотрена модель измерений, построенная на базе анализа обратной многоточечной краевой задачи для обыкновенного дифференциального уравнения, приводящая к исследованию интегрального уравнения Фредгольма первого рода.

Одним из основных элементов предложенного метода было построение функции Грина для краевой задачи

$$\begin{cases} L(x) = x^{(n)}(t) + a_{n-1}(t)x^{(n-1)}(t) + \dots + a_1(t)x'(t) + a_0(t)x(t) = u(t); \\ U_j(x) = l_j, \quad j = 1, \dots, n, \end{cases} \quad (*)$$

где  $U_j(x)$  – линейные в  $C_{[a,b]}^n$  функционалы, для многоточечной задачи имеющие вид  $U_j(x) = x(t_j)$ ,  $a \leq t_1 < t_2 < \dots < t_n \leq b$

Предполагая фундаментальную систему решений уравнения  $L(x) = 0$  известной и обладающей не очень обременительными условиями регулярности (подробнее в [1]), можно легко построить функцию Грина задачи (1) и, тем самым, сформировать ядро интегрального уравнения, восстанавливающего правую часть  $u(t)$  по экспериментально наблюдаемому сигналу  $x(t)$ .

Однако, в некоторых, практически важных ситуациях, такая процедура построения функции Грина не реализуема из-за сложностей, возникающих при построении фундаментальной системы решений.

В настоящей работе использована известная (например [2]) в теории дифференциальных уравнений конструкция, позволяющая получить функцию Грина для задачи (\*) и тогда, когда прямое построение фундаментальной системы решений уравнения  $L(x) = 0$  не представляется возможным.

### 1. Интегральное уравнение для функции Грина задачи (1)

Пусть  $L_1(x)$  – линейное дифференциальное выражение

$$L_1(x) = x^{(n)}(t) + a_{n-1}(t)x^{(n-1)}(t) + \dots + a_1(t)x'(t) + a_0(t)x(t)$$

с непрерывными на промежутке  $[a, b]$  коэффициентами,  $L_2(x) = x^{(n)} + a_{n-1}(t) \cdot x^{(n-1)}$  – его главная часть. Пусть, далее, коэффициенты выражения  $L_1(x)$  таковы, что краевые задачи

$$\begin{cases} L_1(x) = u(t); \\ U_j(x) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, n; \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} L_2(x) = u(t); \\ U_j(x) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (2)$$

однозначно разрешимы и существуют однозначно определяемые функции Грина  $G_i(t, \tau)$ ,  $i = 1, 2$ , соответственно задач (1) и (2).

Рассмотрим вспомогательную функцию  $\tilde{A}(t, \tau) = G_1(t, \tau) - G_2(t, \tau)$ . Имеет место следующая теорема.

**Теорема.** *Функция  $\tilde{A}(t, \tau)$  определена на квадрате  $K = \{(t, \tau) : a \leq t \leq b, a \leq \tau \leq b\}$ , непрерывна там по совокупности переменных и непрерывно дифференцируема по переменной  $t$  вплоть до  $n$ -го порядка включительно.*

**Доказательство.** Каждая из функций Грина  $G_i(t, \tau), i = 1, 2$ , по определению (например [3]) непрерывна и непрерывно дифференцируема вплоть до  $(n - 2)$ -го порядка. Кроме того, их производные  $(n - 1)$ -го порядка непрерывны при  $t \in [a, \tau) \cup (\tau, b]$  и имеют одну и ту же особенность в точке  $t = \tau$ :

$$\frac{\partial^{n-1} G_i(t, \tau)}{\partial t^{n-1}} \Big|_{t=\tau^+} - \frac{\partial^{n-1} G_i(t, \tau)}{\partial t^{n-1}} \Big|_{t=\tau^-} = 1, \quad i = 1, 2,$$

откуда следует непрерывность  $(n - 1)$ -ой производной  $\frac{\partial^{n-1} \tilde{A}(t, \tau)}{\partial t^{n-1}}$  в точке  $t = \tau$ .

Далее, заметим, что  $\forall t \in [a, \tau) \cup (\tau, b]$

$$L_1(\tilde{A}) = L_1(G_1) - L_1(G_2) = L_1(G_1) - L_2(G_2) - \sum_{k=0}^{n-2} a_k(t) \cdot \frac{\partial^k G_2(t, \tau)}{\partial t^k}.$$

Поскольку в указанной области  $L_1(G_1) = L_2(G_2) = 0$ , то

$$L_1(\tilde{A}) = - \sum_{k=0}^{n-2} a_k(t) \cdot \frac{\partial^k G_2(t, \tau)}{\partial t^k}. \tag{3}$$

В то же время

$$L_1(\tilde{A}) = \frac{\partial^n \tilde{A}(t, \tau)}{\partial t^n} + \sum_{k=1}^n a_{k-1}(t) \frac{\partial^{k-1} \tilde{A}(t, \tau)}{\partial t^{k-1}}$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial^n \tilde{A}(t, \tau)}{\partial t^n} = - \sum_{k=1}^n a_{k-1}(t) \frac{\partial^{k-1} \tilde{A}(t, \tau)}{\partial t^{k-1}} - \sum_{k=0}^{n-2} a_k(t) \cdot \frac{\partial^k G_2(t, \tau)}{\partial t^k}.$$

Выражение справа непрерывно при всех  $t \in [a, b]$ , в том числе и при  $t = \tau$ . Отсюда  $\frac{\partial^n \tilde{A}(t, \tau)}{\partial t^n}$  – непрерывная на  $[a, b]$  функция, чем доказательство и завершается.

Из вышеизложенного следует, что функция  $\tilde{A}(t, \tau)$  является для каждого  $\tau$  решением краевой задачи

$$L_1(\tilde{A}) = - \sum_{k=0}^{n-2} a_k(t) \cdot \frac{\partial^k G_2(t, \tau)}{\partial t^k}, \quad U_j(\tilde{A}) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

по переменной  $t$ , а значит, может быть представлена в виде

$$\tilde{A}(t, \tau) = \int_a^b G_1(t, s) V(s, \tau) ds, \tag{4}$$

где  $V(s, \tau) = - \sum_{k=0}^{n-2} a_k(t) \cdot \frac{\partial^k G_2(t, \tau)}{\partial t^k} \Big|_{t=s}$ .

Таким образом, заключаем, что  $\forall \tau \in [a, b]$  функция Грина  $G_1(t, \tau)$  удовлетворяет интегральному соотношению

$$G_1(t, \tau) - G_2(t, \tau) = \int_a^b G_1(t, s) V(s, \tau) ds = - \sum_{k=0}^{n-2} \int_a^b G_1(t, s) a_k(s) \cdot \frac{\partial^k G_2(s, \tau)}{\partial s^k} ds. \tag{5}$$

## 2. Функция Грина вспомогательной задачи

Соотношение (5) представляет собой интегральное уравнение, которое может быть использовано для построения функции Грина  $G_1(t, \tau)$ , если только известна функция  $G_2(t, \tau)$  – функция Грина вспомогательной задачи (2):

$$x^{(n)}(t) + a_{n-1}(t)x^{(n-1)}(t) = 0, \quad U_j(x) = x(t_j) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, n.$$

Поскольку фундаментальная система решений соответствующего вспомогательной задаче однородного уравнения легко может быть найдена:

$$\varphi_1(t) = \underbrace{\int \dots \int}_{n-1} e^{-\int a_{n-1}(t) dt} \underbrace{dt \dots dt}_{n-1}, \quad \varphi_k(t) = t^{n-k}, \quad k = 2, 3, \dots, n,$$

построение  $G_2(t, \tau)$  осуществляется стандартными методами.

Например, для  $n = 2$ , несложные выкладки дают

$$G_2(t, \tau) = \begin{cases} \frac{e^{\int a_1(\tau) d\tau} \cdot \int_a^b e^{-\int a_1(s) ds} ds \cdot \int_a^t e^{-\int a_1(s) ds} ds}{\int_a^b e^{-\int a_1(s) ds} ds}, & a \leq t < \tau \\ e^{\int a(\tau) d\tau} \left[ \int_a^t e^{-\int a_1(s) ds} ds - \frac{\int_a^b e^{-\int a_1(s) ds} ds \cdot \int_a^t e^{-\int a_1(s) ds} ds}{\int_a^b e^{-\int a_1(s) ds} ds} \right], & \tau < t \leq b \end{cases}$$

и уравнение (5) примет вид

$$G_1(t, \tau) - G_2(t, \tau) = - \int_a^b G_1(t, s) a_0(s) \cdot G_2(s, \tau) ds.$$

При каждом фиксированном значении  $t \in [a, b]$  это уравнение Фредгольма II рода относительно функции  $\Phi(\tau) = G_1(\bullet, \tau)$

$$\Phi(\tau) - G_2(\bullet, \tau) = - \int_a^b G_2(s, \tau) a_0(s) \Phi(s) ds.$$

Последнее может быть эффективно разрешено известными численными методами (см. например [4]).

### 3. Результаты численного эксперимента

Для реализация предложенных выше соображений был создан численный алгоритм, продемонстрировавший на модельных примерах эффективность развитого подхода.

**Пример 1.** Рассматривалась краевая задача для уравнения с постоянными коэффициентами

$$x'' + 5x' + 6x = \sin t, \quad x(0) = x(1) = 0, \quad t \in [0, 1]. \quad (6)$$

Функция Грина строилась прямым методом и методом интегральных уравнений, развитым в настоящей работе. Сравнивались результаты использования построенных функций Грина для решения как прямой, так и обратной задачи. На рис. 1 представлены эскизы графиков решений прямой задачи (6).

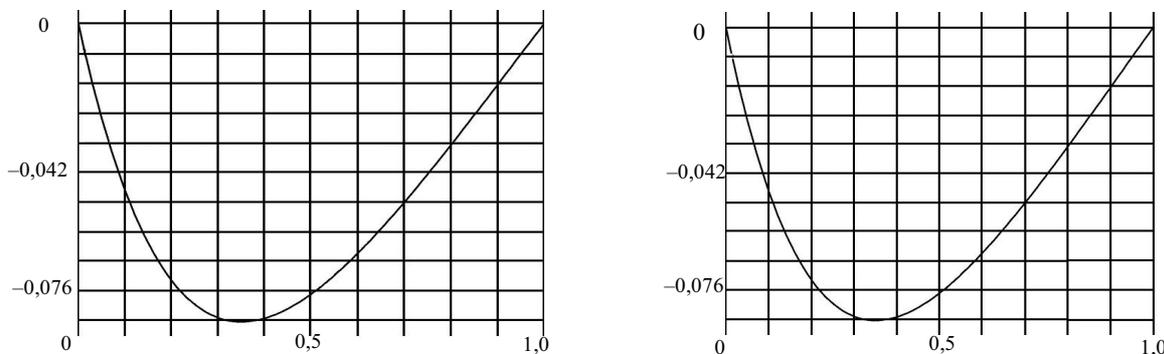


Рис. 1. Решение прямой задачи с помощью функции Грина построенной прямым методом (слева) и методом интегральных уравнений (справа)

**Пример 2.** Рассматривалась краевая задача

$$x'' + 5x' + 6x = 6t^2 + 4t - 3, \quad x(0) = x(1) = 0, \quad t \in [0, 1]. \quad (7)$$

По наблюдаемому точному решению  $x(t) = t^2 - t$  восстанавливалась правая часть уравнения. На рис. 2 отображены результаты расчетов – графики решений обратной задачи.

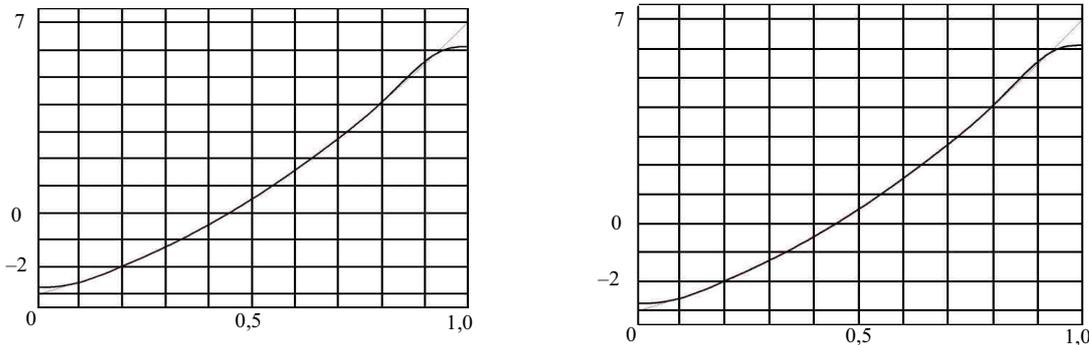


Рис. 2. Решение обратной задачи с помощью функции Грина построенной прямым методом (слева) и методом интегральных уравнений (справа)

**Пример 3.** Рассматривалась задача

$$x'' + \sin(t)x' - e^{\cos t}x = u(t), \quad t \in [-1, 1], \quad x(-1) = x(1) = 0.$$

Для  $u(t) = e^{\cos t} - t^2 e^{\cos t} + 2t \sin t + 2$  была построена функция Грина, с помощью которой находились решения прямой и обратной задач.

График восстановленного решения обратной задачи по результатам наблюдения  $x(t) = t^2 - 1$  приведен на рис. 3.

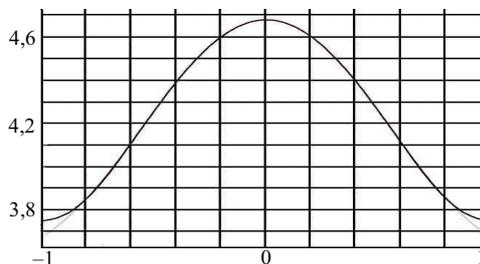


Рис. 3. Решение обратной задачи

*Работа поддержана грантом РФФИ-УРАЛ 04-01-96073.*

### Литература

1. Харитоновна Е.В. Численный анализ обратной задачи теории измерений// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 5. – № 2(42). – С. 42–48.
2. Коддингтон Э.А., Левинсон Н. Теория обыкновенных дифференциальных уравнений. – М.: ИЛ, 1958.
3. Наймарк М.А. Линейные дифференциальные операторы. – М.: Наука, 1969.
4. Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Методы решения интегральных уравнений с программами для ЭВМ. – Киев: Наукова думка, 1978.

*Поступила в редакцию 15 сентября 2005 г.*

## ЗАМЕЧАНИЕ О МОНОТЕТИЧЕСКИХ ПОДГРУППАХ ТОРА

Н.Н. Неряхин

Пусть  $\{\xi^n\}_{n \in \mathbb{Z}}$  – циклическая подгруппа группы  $\mathbf{T}^v$ , порожденная вектором  $\xi = (e^{2\pi i \Theta_1}, \dots, e^{2\pi i \Theta_v})$ . Ее замыкание  $\mathbf{F} = \overline{\{\xi^n\}_{n \in \mathbb{Z}}}$  по определению является монотетической подгруппой тора  $\mathbf{T}^v$ . Группа  $\mathbf{F}$  с точностью до изоморфизма определяется параметрами  $r$  и  $\sigma$ . Параметр  $r$  является рангом над  $\mathbf{Q}$  системы  $\Theta_0 = 1, \Theta_1, \dots, \Theta_v$ . В работе получена формула, позволяющая явно находить параметр  $\sigma$ .

Эта заметка посвящена уточнению одной теоремы из теории аппроксимаций Паде [1]. В связи с изучением равномерной сходимости последней промежуточной строки таблицы Паде в [1] была получена теорема о структуре монотетических подгрупп тора.

Введем необходимые определения. Пусть  $G$  – топологическая группа,  $H$  – подгруппа  $G$ .  $H$  называется монотетической, если она является замыканием некоторой циклической подгруппы  $G$  [2]. Пусть  $G = \mathbf{T}^v$ . Введем вектор  $\xi = (e^{2\pi i \Theta_1}, \dots, e^{2\pi i \Theta_v})$ , принадлежащий тору  $\mathbf{T}^v$ . Он порождает циклическую подгруппу  $\{\xi^n\}_{n \in \mathbb{Z}}$  группы  $\mathbf{T}^v$ . Ее замыкание  $\mathbf{F} = \overline{\{\xi^n\}_{n \in \mathbb{Z}}}$  является монотетической подгруппой тора  $\mathbf{T}^v$ . В теореме 2.1 из [1] показано, что  $\mathbf{F}$  изоморфна группе  $\mathbf{Z}_\sigma \times \mathbf{T}^r$ . Таким образом,  $\mathbf{F}$  с точностью до изоморфизма определяется параметрами  $r$  и  $\sigma$ . В [1] дана процедура, позволяющая явно вычислить группу  $\mathbf{F}$ . Показано, что число  $r+1$  является рангом над полем рациональных чисел  $\mathbf{Q}$  системы аргументов  $\Theta_0 = 1, \Theta_1, \dots, \Theta_v$ , а  $\sigma$  вычисляется следующим образом.

Пусть  $\Theta_0 = 1, \Theta_1, \dots, \Theta_r$  – максимальная линейно независимая над  $\mathbf{Q}$  подсистема системы  $\Theta_0, \Theta_1, \dots, \Theta_v$ , и  $\Theta_j = \sum_{k=0}^r q_{kj} \Theta_k$ ,  $q_{kj} \in \mathbf{Q}$ ,  $j = r+1, \dots, v$ . Пусть  $\alpha_{kk}$  – наименьшее общее кратное знаменателей рациональных дробей  $q_{kj}$  и  $\alpha_{kj} = \alpha_{kk} q_{kj}$  для  $k = 0, \dots, r, j = r+1, \dots, v$ . Составим целочисленную матрицу

$$A = \begin{pmatrix} \alpha_{00} & \dots & 0 & \alpha_{0,r+1} & \dots & \alpha_{0,v} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & \alpha_{rr} & \alpha_{r,r+1} & \dots & \alpha_{r,v} \end{pmatrix}$$

и приведем ее к форме Смита над кольцом целых чисел  $\mathbf{Z}$

$$A = S_1 \Delta S_2^{-1}.$$

Здесь  $S_1, S_2$  – обратимые над  $\mathbf{Z}$  целочисленные матрицы. Обозначим через  $S$  матрицу, полученную из  $S_2$  вычеркиванием первой строки и первых  $r+1$  столбцов. Приведем теперь  $S$  к форме Смита:

$$S = T_1 \Delta_0 T_2^{-1}.$$

Тогда инвариантные факторы матрицы  $S$  обязательно имеют вид  $1, \dots, 1, \sigma$ , где  $\sigma$  – наибольший общий делитель миноров порядка  $v-r$  матрицы  $S$ .

Цель заметки – получить явное выражение для  $\sigma$  в терминах матрицы  $A$ .

**Теорема.** Параметр  $\sigma$  вычисляется в терминах матрицы  $A$  по формуле

$$\sigma = \frac{\alpha_{00} \overline{\delta_r}}{\delta_{r+1}},$$

где  $\delta_{r+1}$  – наибольший общий делитель миноров порядка  $r+1$  матрицы  $A$ ,  $\bar{\delta}_r$  – наибольший общий делитель миноров порядка  $r$  матрицы  $\bar{A}$ , получающейся из  $A$  вычеркиванием первой строки и первого столбца.

**Доказательство.** Согласно теореме 2.1  $\sigma$  находится как наибольший общий делитель миноров порядка  $v-r$  матрицы  $S$ . В силу определения матрицы  $S$  это означает, что  $\sigma$  есть наибольший общий делитель миноров  $S_2 \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & \dots & n_{v-r} \\ r+2 & r+3 & \dots & v+1 \end{pmatrix}$ ,  $2 \leq n_1 < \dots < n_{v-r} \leq v+1$ , матрицы  $S_2$ . Основная идея доказательства состоит в том, чтобы выразить эти миноры через миноры матрицы  $A$ .

Рассмотрим миноры матрицы  $A$  вида  $A \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r+1 \\ 1 & m_1 & \dots & m_r \end{pmatrix}$ , где  $2 \leq m_1 < \dots < m_r \leq v+1$ . Так как  $A = (S_1 \Delta) S_2^{-1}$ , то по формуле Бине–Коши [3]

$$A \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r+1 \\ 1 & m_1 & \dots & m_r \end{pmatrix} = \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_{r+1} \leq v+1} (S_1 \Delta) \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r+1 \\ k_1 & k_2 & \dots & k_{r+1} \end{pmatrix} S_2^{-1} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & \dots & k_{r+1} \\ 1 & m_1 & \dots & m_r \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Матрица  $\Delta$  из формы Смита имеет вид

$$\Delta = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & \alpha_r & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

где  $\alpha_0 = \delta_1 = 1$ ,  $\alpha_1 = \frac{\delta_2}{\delta_1} = \delta_2, \dots, \alpha_r = \frac{\delta_{r+1}}{\delta_r}$ , а  $\delta_k$  – наибольший общий делитель миноров порядка  $k$  матрицы  $A$ . Тогда  $S_1 \Delta = ([S_1]^1, \delta_2 [S_1]^2, \frac{\delta_3}{\delta_2} [S_1]^3, \dots, \frac{\delta_{r+1}}{\delta_r} [S_1]^{r+1}, 0, \dots, 0)$ . Здесь  $[S_1]^j$  обозначает  $j$ -й столбец матрицы  $S_1$ . Следовательно, матрица  $S_1 \Delta$  имеет лишь один ненулевой минор порядка  $r+1$ , а именно  $(S_1 \Delta) \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r+1 \\ 1 & 2 & \dots & r+1 \end{pmatrix} = \delta_{r+1}$ . Таким образом, равенство (1) преобразуется к виду

$$A \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r+1 \\ 1 & m_1 & \dots & m_r \end{pmatrix} = \delta_{r+1} S_2^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r+1 \\ 1 & m_1 & \dots & m_r \end{pmatrix}. \quad (2)$$

По формуле о минорах обратной матрицы [3]

$$S_2^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r+1 \\ 1 & m_1 & \dots & m_r \end{pmatrix} = (-1)^N S_2 \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & \dots & n_{v-r} \\ r+2 & r+3 & \dots & v+1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где  $N \in \mathbf{Z}$  и  $n_1, \dots, n_{v-r}$  вместе с  $1, m_1, \dots, m_r$  составляют полную систему индексов  $1, 2, \dots, v+1$ . Подставляя теперь (3) в (2), получаем

$$S_2 \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & \dots & n_{v-r} \\ r+2 & r+3 & \dots & v+1 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^N A \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r+1 \\ 1 & m_1 & \dots & m_r \end{pmatrix}}{\delta_{r+1}}. \quad (4)$$

Пусть  $\bar{A}$  – матрица, полученная из  $A$  вычеркиванием первой строки и первого столбца. Тогда

$$A \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r+1 \\ 1 & m_1 & \dots & m_r \end{pmatrix} = \alpha_{00} \bar{A} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r \\ m_1-1 & m_2-1 & \dots & m_r-1 \end{pmatrix} = \alpha_{00} \bar{A} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r \\ l_1 & l_2 & \dots & l_r \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (4), получаем

$$S_2 \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & \dots & n_{v-r} \\ r+2 & r+3 & \dots & v+1 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^N \alpha_{00} \overline{A} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r \\ l_1 & l_2 & \dots & l_r \end{pmatrix}}{\delta_{r+1}}.$$

$$\text{Отсюда } \sigma = \text{НОД} \left\{ \frac{\alpha_{00} \overline{A} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r \\ l_1 & l_2 & \dots & l_r \end{pmatrix}}{\delta_{r+1}} \mid 1 \leq l_1 < \dots < l_r \leq v \right\} = \frac{\alpha_{00} \overline{\delta}_r}{\delta_{r+1}}, \text{ где } \overline{\delta}_r - \text{наибольший}$$

общий делитель миноров порядка  $r$  матрицы  $\overline{A}$ . Теорема доказана.

В заключение автор выражает благодарность В.М. Адукову за постановку задачи и помощь в работе.

### Литература

1. Adukov V.M. The uniform convergence of subsequences of the last intermediate row of the Padé table// J. Approx. Theory. – 2003. – V. 122. – P. 160–207.
2. Моррис С.А. Двойственность Понтрягина и строение локально-компактных абелевых групп. – М.: Мир, 1967. – 117 с.
3. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц. – М.: Наука, 1967. – 345 с.

*Поступила в редакцию 15 сентября 2005 г.*

## ЗАДАЧИ СТАРТОВОГО УПРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ СОБОЛЕВСКОГО ТИПА

*М.В. Плеханова, В.Е. Федоров*

В работе исследованы задачи минимизации квадратичных функционалов на решениях дифференциального уравнения первого порядка в гильбертовом пространстве с вырожденным оператором при производной, удовлетворяющих начальному условию Коши или обобщенному условию Шоултера–Сидорова. Речь идет о задачах стартового управления, то есть задачах, в которых функцией управления является начальное значение функции состояния. Абстрактные результаты проиллюстрированы на примере задач стартового управления для системы уравнений фазового поля.

### Введение

Пусть  $X$  и  $Y$  – гильбертовы пространства, операторы  $L \in L(X; Y)$  (линейный и непрерывный),  $M \in Cl(X; Y)$  (линейный и замкнутый с областью определения  $\text{dom} M$ , плотной в  $X$ ). В предположении  $\ker L \neq \{0\}$  задача Коши

$$L\dot{x}(t) = Mx(t) + y(t), \quad x(0) = u \quad (1)$$

представляет собой абстрактную форму многих начально-краевых задач для уравнений и систем уравнений в частных производных, встречающихся в естествознании. Уравнение (1) с вырожденным оператором при производной часто называют уравнением соболевского типа [1–3]. Настоящая работа посвящена исследованию задачи оптимального управления

$$u \in U_\delta, \quad (2)$$

$$J(x, u) = \frac{1}{2} \|x - w\|_{H^1(0, T; X)}^2 + \frac{N}{2} \|u - u_0\|_X^2 \rightarrow \inf \quad (3)$$

для системы (1). Здесь заданы  $U_\delta$  – выпуклое замкнутое подмножество пространства  $X$ , константа  $N > 0$ , функции  $w \in H^1(0, T; X)$ ,  $u_0 \in X$ . Поскольку функция управления определяет начальное значение функции состояния, то задача называется задачей стартового управления. Такие задачи для уравнений вида (1) с оператором  $L=I$  рассматриваются, например, в [4].

Для уравнений соболевского типа ранее, по-видимому, рассматривались только задачи с распределенным управлением, когда функция управления  $u$  определяет правую часть уравнения (см. [5–10]). В перечисленных работах рассмотрены случаи, когда уравнение  $L\dot{x}(t) = Mx(t)$  обладает аналитической в плоскости разрешающей группой операторов [6], аналитической в секторе полугруппой [5, 8], сильно непрерывной разрешающей полугруппой [7, 9, 10].

Используемое в данной работе условие сильной  $(L, p)$ -радиальности оператора  $M$  гарантирует существование сильно непрерывной разрешающей полугруппы операторов однородного уравнения (1), вырождающейся на  $M$ -присоединенных векторах оператора  $L$  высоты не больше  $p$  [3, 11]. При этом все пространство распадается в прямую сумму ядра и образа полугруппы. Проектор на образ полугруппы вдоль ее ядра обозначим через  $P$ . При исследовании некоторых уравнений соболевского типа, описывающих реальные процессы, более естественным оказывается задание в начальный момент времени не условия Коши  $x(0) = x_0$ , а так называемого обобщенного условия Шоултера–Сидорова  $Px(0) = Px_0$  (обоснование термина см. в [1, 12]). Именно такое условие используется при исследовании системы уравнений фазового поля, моделирующей фазовые переходы первого рода [13]. В работе помимо задачи (1)–(3) рассмотрена аналогичная задача со стартовым управлением  $Px(0) = u$ . Ранее задача оптимального управления для уравнения соболевского типа с распределенным управлением в правой части уравнения и с обобщенным условием Шоултера–Сидорова в случае существования аналитической полугруппы однородного уравнения была рассмотрена в работе [14].

Также рассмотрены задачи с жестким управлением [4], когда функционал стоимости в явном виде не зависит от управления. Полученные абстрактные результаты использованы при исследовании линеаризованной в нуле системы уравнений фазового поля.

При доказательстве результатов в данной работе использована удобная для систем, описываемых некорректными задачами, схема исследования задач оптимального управления, предложенная в монографии [4]. Она позволяет, не выражая функции состояния  $x(t)$  через функции управления  $u(t)$ , установить существование и единственность решения задачи оптимального управления при выполнении так называемого условия нетривиальности и условий ограниченности снизу, непрерывности, коэрцитивности и строгой выпуклости функционала стоимости. В задачах с жестким управлением функционал не является строго выпуклым, и единственность решения доказывается напрямую. При этом для доказательства коэрцитивности функционала используется дополнительное условие ограниченности множества допустимых управлений.

### Задача Коши для случая относительно $p$ -радиального оператора

Пусть  $X, Y$  – банаховы пространства, операторы  $L \in L(X; Y), M \in Cl(X; Y)$ . Введем необходимые в дальнейшем обозначения:

$$\begin{aligned} \rho^L(M) &= \{\mu \in \mathbf{C} : (\mu L - M)^{-1} \in L(Y; X)\}; \\ R_{(\mu,p)}^L(M) &= \prod_{k=0}^p (\mu_k L - M)^{-1} L; & L_{(\mu,p)}^L(M) &= \prod_{k=0}^p L(\mu_k L - M)^{-1}; \\ X^0 &= \ker R_{(\mu,p)}^L(M); & Y^0 &= \ker L_{(\mu,p)}^L(M); \\ X^1 &= \overline{\operatorname{im} R_{(\mu,p)}^L(M)}; & Y^1 &= \overline{\operatorname{im} L_{(\mu,p)}^L(M)}; \end{aligned}$$

$L_k$  – сужения оператора  $L$  на подпространства  $X^k$ ,  $M_k$  – сужения оператора  $M$  на  $\operatorname{dom} M_k = \operatorname{dom} M \cap X^k, k=0,1$ .

Оператор  $M$  называется  $(L,p)$ -радиальным, если

- 1)  $\exists a \in \mathbf{R} \forall \mu > a \quad \mu \in \rho^L(M)$ ;
- 2)  $\exists K > 0 \quad \forall \mu_k > a, k = \overline{0, p}, \forall n \in \mathbf{N}$

$$\max \left\{ \left\| (R_{(\mu,p)}^L(M))^n \right\|_{L(X)}, \left\| (L_{(\mu,p)}^L(M))^n \right\|_{L(Y)} \right\} \leq \frac{K}{\prod_{k=0}^p (\mu_k - a)^n}.$$

Оператор  $M$  называется *сильно  $(L,p)$ -радиальным*, если он  $(L,p)$ -радиален, существует плотный в  $Y$  линеал  $\overset{0}{Y}$ , такой, что

$$\left\| M(\lambda L - M)^{-1} L_{(\mu,p)}^L(M)y \right\|_Y \leq \frac{c(y)}{(\lambda - a) \prod_{k=0}^p (\mu_k - a)} \quad \forall y \in \overset{0}{Y};$$

$$\left\| R_{(\mu,p)}^L(M)(\lambda L - M)^{-1} \right\|_{L(Y;X)} \leq \frac{K}{(\lambda - a) \prod_{k=0}^p (\mu_k - a)} \quad \text{для всех } \lambda, \mu_0, \dots, \mu_p > a.$$

**Теорема 1.** Пусть оператор  $M$  сильно  $(L,p)$ -радиален. Тогда

- (i)  $X = X^0 \oplus X^1, Y = Y^0 \oplus Y^1$ ;
- (ii)  $L_k \in L(X^k; Y^k), M_k \in Cl(X^k; Y^k), k=0,1$ ;
- (iii) существуют операторы  $M_0^{-1} \in L(Y^0; X^0), L_1^{-1} \in L(Y^1; X^1)$ ;
- (iv) оператор  $H = M_0^{-1} L_0 \in L(X^0)$  нильпотентен степени не больше  $p$ ;
- (v) существует полугруппа  $\{\tilde{X}^t \in L(X) : t \geq 0\}$  однородного уравнения  $\dot{L}x(t) = Mx(t)$ ;
- (vi) инфинитезимальным генератором  $C_0$ -непрерывной полугруппы  $\{\tilde{X}_1^t \in L(X) : t \geq 0\}$  является оператор  $L_1^{-1} M_1 \in Cl(X^1)$ .

Здесь  $\tilde{X}_1^t$  ( $\tilde{Y}_1^t$ ) – сужение оператора  $\tilde{X}^t$  ( $\tilde{Y}^t$ ) на  $X^1$  ( $Y^1$ ). Проектор вдоль  $X^0$  на  $X^1$  обозначим через  $P$ , а проектор вдоль  $Y^0$  на  $Y^1$  – через  $Q$ .

Рассмотрим задачу Коши

$$x(0) = x_0 \in \text{dom } M \tag{4}$$

и обобщенную задачу Шоуолтера–Сидорова

$$Px(0) = Px_0, \quad x_0 \in \text{dom } M \tag{5}$$

для уравнения

$$L\dot{x}(t) = Mx(t) + y(t). \tag{6}$$

Функцию  $x(t) \in H^1(0, T; X)$  назовем *сильным решением* задачи (4), (6) ((5), (6)), если она почти всюду на  $(0, T)$  удовлетворяет уравнению (6) и условию (4) ((5)), в том смысле, что  $\lim_{t \rightarrow 0^+} \|x(t) - x_0\|_X = 0$  ( $\lim_{t \rightarrow 0^+} \|Px(t) - Px_0\|_X = 0$ ).

**Теорема 2.** Пусть оператор  $M$  сильно  $(L, p)$ -радиален. Тогда при любых  $y \in H^{p+1}(0, T; Y)$  и

$x_0 \in \Lambda_y = \{x \in \text{dom } M : (I - P)x = -\sum_{k=0}^p H^k M_0^{-1} (I - Q)y^{(k)}(0)\}$  существует единственное сильное решение задачи (4), (6), имеющее вид

$$x(t) = \int_0^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Qy(s) ds - \sum_{k=0}^p H^k M_0^{-1} (I - Q)y^{(k)}(t) + \tilde{X}^t x_0. \tag{7}$$

**Доказательство.** Используя теорему 1, редуцируем задачу (4), (6) к системе двух задач Коши, заданных на подпространствах  $X^0$  и  $X^1$ . Существование и единственность решения  $x(t) = -\sum_{k=0}^p H^k M_0^{-1} (I - Q)y^{(k)}(t)$  задачи Коши  $x(0) = (I - P)x_0$  при  $x_0 \in \Lambda_y$  для уравнения  $H\dot{x}(t) = x(t) + M_0^{-1} (I - Q)y(t)$  на подпространстве  $X^0$  доказаны в работе [10].

Докажем разрешимость задачи  $x(0) = Px_0$  для уравнения  $\dot{x}(t) = Sx(t) + L_1^{-1} Qy(t)$  с оператором  $S = L_1^{-1} M_1$  на подпространстве  $X^1$  в условиях данной теоремы. Имеем  $y \in H^1(0, T; Y)$ , поэтому  $\tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Qy(s) \in L_1(0, T; X^1)$ . Действительно,

$$\int_0^T \left\| \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Qy(s) \right\|_X ds \leq Ke^{|a|T} \left\| L_1^{-1} Q \right\|_{L(Y; X)} \int_0^T \|y(s)\|_Y ds < \infty.$$

Далее,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta} \left( \int_0^t \tilde{X}^{t+\Delta-s} L_1^{-1} Qy(s) ds - \int_0^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Qy(s) ds \right) &= \int_0^{t-\Delta} \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q \frac{y(s+\Delta) - y(s)}{\Delta} ds + \\ &+ \frac{1}{\Delta} \int_0^\Delta \tilde{X}^{t+\Delta-s} L_1^{-1} Qy(s) ds - \frac{1}{\Delta} \int_{t-\Delta}^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Qy(s) ds. \end{aligned}$$

Поскольку  $y \in H^1(0, T; Y)$ , то почти всюду на  $(0, T)$  функция  $y$  дифференцируема в классическом смысле. Поэтому при почти всех  $s \in (0, T)$  и при любом  $\varepsilon > 0$

$$\left\| \frac{y(s+\Delta) - y(s)}{\Delta} \right\|_Y < \|\dot{y}(s)\|_Y + \varepsilon$$

для достаточно малых  $|\Delta|$ . Отсюда в силу теоремы Лебега следует существование предела

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta \rightarrow 0} \int_0^{t-\Delta} \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q \frac{y(s+\Delta) - y(s)}{\Delta} ds &= \lim_{\Delta \rightarrow 0} \int_0^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q \frac{y(s+\Delta) - y(s)}{\Delta} ds - \lim_{\Delta \rightarrow 0} \int_{t-\Delta}^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q \frac{y(s+\Delta) - y(s)}{\Delta} ds = \\ &= \int_0^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q \dot{y}(s) ds - \lim_{\Delta \rightarrow 0} \Delta \tilde{X}^\theta L_1^{-1} Q \frac{y(t-\theta+\Delta) - y(t-\theta)}{\Delta} = \int_0^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q \dot{y}(s) ds. \end{aligned}$$

Поскольку  $\dot{y} \in L_1(0, T; Y)$ , то  $y \in C([0, T]; Y)$ . Здесь  $\theta \in (0, \Delta)$  по теореме о среднем. Согласно теореме 1, оператор  $S$  порождает  $C_0$ -непрерывную полугруппу  $\{\tilde{X}_1^t : t \geq 0\}$  на пространстве  $X^1$ , поэтому приведенные выкладки показывают, что

$$S \int_0^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q y(s) ds = \int_0^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q \dot{y}(s) ds + \tilde{X}^t L_1^{-1} Q y(0) - L_1^{-1} Q y(t).$$

С другой стороны,

$$\frac{d}{dt} \left( \int_0^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q y(s) ds \right) = S \int_0^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q \dot{y}(s) ds + \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int_t^{t+\Delta} \tilde{X}^{t+\Delta-s} L_1^{-1} Q y(s) ds = S \int_0^t \tilde{X}^{t-s} L_1^{-1} Q \dot{y}(s) ds + L_1^{-1} Q y(t).$$

Отсюда следует, что функция (7) является решением задачи (4), (6).

Единственность решения показана в [10].

**Теорема 3.** Пусть оператор  $M$  сильно  $(L, p)$ -радиален. Тогда при любых  $y \in H^{p+1}(0, T; Y)$  и  $Px_0 \in \text{dom} M_1$  существует единственное сильное решение задачи (5), (6), имеющее вид (7).

**Доказательство.** Рассуждая, как при доказательстве теоремы 2, придем к выводу, что решение задачи (5), (6) является суммой решений задачи Коши  $x(0) = Px_0$ ,  $\dot{x}(t) = Sx(t) + L_1^{-1} Q y(t)$  и уравнения  $H\dot{x}(t) = x(t) + M_0^{-1}(I - Q)y(t)$ . Заметим, что для единственности решения последнего уравнения не требуется задания начального условия. Таким образом, для разрешимости задачи (5), (6) выполнение условия  $x_0 \in \Lambda_y$  уже не актуально.

### Стартовое управление

В дальнейшем считаем, что  $X$  и  $Y$  – гильбертовы пространства. Рассмотрим задачу

$$L\dot{x}(t) = Mx(t) + y(t), \tag{8}$$

$$x(0) = u, \tag{9}$$

$$u \in U_\varrho, \tag{10}$$

$$J(x, u) = \frac{1}{2} \|x - w\|_{H^1(0, T; X)}^2 + \frac{N}{2} \|u - u_0\|_X^2 \rightarrow \inf, \tag{11}$$

где  $w \in H^1(0, T; X)$ ,  $y \in H^{p+1}(0, T; Y)$ ,  $u_0 \in X$  – заданные функции, множество допустимых управлений  $U_\varrho$  является выпуклым замкнутым подмножеством  $X$ . Сильные решения уравнения (8) естественно искать в пространстве  $Z = \{z \in H^1(0, T; X) : L\dot{z} - Mz \in H^{p+1}(0, T; Y)\}$ , наделенном нормой

$$\|z\|_Z^2 = \|z\|_{H^1(0, T; X)}^2 + \|L\dot{z} - Mz\|_{H^{p+1}(0, T; Y)}^2.$$

Нетрудно показать, что пространство  $Z$  гильбертово относительно скалярного произведения

$$\langle x, z \rangle_Z = \langle x, z \rangle_{H^1(0, T; X)} + \langle L\dot{x} - Mx, L\dot{z} - Mz \rangle_{H^{p+1}(0, T; Y)}.$$

Введем в рассмотрение оператор следа  $\gamma_0 x = x(0)$ .

**Лемма 1.** Оператор  $\gamma_0 : Z \rightarrow X$  непрерывен.

**Доказательство.** Очевидны неравенства  $\|x(0)\|_X \leq \|x\|_{C([0, T]; X)} \leq C \|x\|_{H^1(0, T; X)} \leq C \|x\|_Z$ . Лемма доказана.

Множеством  $W$  допустимых пар задачи (8)–(11) назовем множество пар  $(x, u) \in Z \times X$ , удовлетворяющих (8)–(10). Решение задачи (8)–(11) состоит в нахождении пары  $(\hat{x}, \hat{u}) \in W$ , минимизирующей функционал стоимости  $J(x, u)$ :  $J(\hat{x}, \hat{u}) = \inf_{(x, u) \in W} J(x, u)$ .

Функционал  $J(x, u)$  назовем коэрцитивным, если для любого  $R > 0$  множество  $\{(x, u) \in W : J(x, u) < R\}$  ограничено в пространстве  $Z \times X$ .

**Теорема 4.** Пусть  $U_\varrho \cap \Lambda_y \neq \emptyset$ . Тогда существует единственное решение  $(\hat{x}, \hat{u}) \in Z \times X$  задачи (8)–(11).

**Доказательство.** Заметим, что задача Коши (8), (9) разрешима при условии принадлежности управления  $u$  множеству  $\Lambda_y$ , определенному в теореме 2. Поэтому при условии  $U_\delta \cap \Lambda_y \neq \emptyset$  множество допустимых пар  $W$  непусто и выполняется условие нетривиальности [4].

Положим  $U=X$ ,  $V=H^l(0,T;Y) \times X$ ,  $l \in \{0, 1, \dots, p+1\}$ ,  $Y=H^1(0,T;X)$ ,  $Y_1=Z$ , вектор  $F_0=(-y,0) \in V$ . Непрерывность линейного оператора  $L:Y_1 \times U \rightarrow V$ ,  $L(x,u)=(L\dot{x} - Mx, \gamma_0 x - u)$  следует из непрерывности  $\gamma_0$  (лемма 1). Действительно,

$$\|L\dot{x} - Mx\|_{H^l(0,T;Y)}^2 + \|\gamma_0 x - u\|_X^2 \leq C_1 \|x\|_Z^2 + 2\|u\|_X^2 \leq C_2 \|(x,u)\|_{Z \times X}^2.$$

Строгая выпуклость и непрерывность функционала  $J$  в пространстве  $Y \times U$  очевидны, докажем его коэрцитивность в  $Y_1 \times U$ . Имеем

$$\begin{aligned} \|x\|_Z^2 + \|u\|_X^2 &= \|x\|_{H^1(0,T;X)}^2 + \|L\dot{x} - Mx\|_{H^{p+1}(0,T;Y)}^2 + \|u\|_X^2 \leq \\ &\leq \|x\|_{H^1(0,T;X)}^2 + \|y\|_{H^{p+1}(0,T;Y)}^2 + \|u\|_X^2 \leq C_1 J(x,u) + C_2 \leq C_1 R + C_2. \end{aligned}$$

Таким образом, все условия теоремы 1.2.3 [4] выполнены. Отсюда следует существование решения задачи (8)–(11), а из строгой выпуклости функционала стоимости – единственность решения. Теорема доказана.

Теперь рассмотрим задачу оптимального управления (8), (10), (11) с заданной функцией  $u_0 \in X^1$  и с обобщенным условием Шоултера–Сидорова

$$Px(0) = u. \quad (12)$$

С учетом теоремы 3 нетрудно получить следующий результат.

**Теорема 5.** Пусть  $U_\delta \cap \text{dom } M_1 \neq \emptyset$ . Тогда существует единственное решение  $(\hat{x}, \hat{u}) \in Z \times X^1$  задачи (8), (10)–(12).

В отличие от предыдущего доказательства надо положить  $U = X^1$ ,  $L(x,u) = (L\dot{x} - Mx, P\gamma_0 x - u)$ .

#### Задачи с жестким управлением

Теперь рассмотрим задачу (8)–(10) с функционалом стоимости

$$J(x) = \frac{1}{2} \|x - w\|_{H^1(0,T;X)}^2 \rightarrow \inf. \quad (13)$$

**Теорема 6.** Пусть  $U_\delta$  – ограниченное множество в пространстве  $X$ , причем  $U_\delta \cap \Lambda_y \neq \emptyset$ . Тогда существует единственное решение  $(\hat{x}, \hat{u}) \in Z \times X$  задачи (8)–(10), (13).

**Доказательство.** Доказательство существования решения аналогично доказательству теоремы 4. Отметим только, что при доказательстве коэрцитивности функционала стоимости используется ограниченность множества  $U_\delta$ . При этом функционал не является строго выпуклым, поэтому о единственности решения задачи (8)–(10), (13) сразу утверждать нельзя.

Докажем единственность решения. Нетрудно показать, что множество допустимых пар  $W$  выпукло. Предположим, что существуют два решения  $(\hat{x}_1, \hat{u}_1)$ ,  $(\hat{x}_2, \hat{u}_2)$  задачи (8)–(10), (13). В

силу выпуклости  $W$  пара  $\left( \frac{\hat{x}_1 + \hat{x}_2}{2}, \frac{\hat{u}_1 + \hat{u}_2}{2} \right)$  является допустимой. Пусть  $\hat{x}_1 \neq \hat{x}_2$ , тогда в силу строгой выпуклости функционала  $J$  относительно одной переменной  $x$

$$J\left( \frac{\hat{x}_1 + \hat{x}_2}{2} \right) < \frac{1}{2} (J(\hat{x}_1) + J(\hat{x}_2)).$$

Это неравенство противоречит тому, что  $J(\hat{x}_1) = J(\hat{x}_2) = \inf_{(x,u) \in W} J(x)$ . Следовательно,  $\hat{x}_1 = \hat{x}_2$ . По-

этому  $\hat{u}_1 = \hat{x}_1(0) = \hat{x}_2(0) = \hat{u}_2$ . Теорема доказана.

Очевидным образом доказывается следующая теорема.

**Теорема 7.** Пусть  $U_\partial$  – ограниченное множество в подпространстве  $X^1$ ,  $U_\partial \cap \text{dom } M_1 \neq \emptyset$ . Тогда существует единственное решение  $(\hat{x}, \hat{u}) \in Z \times X^1$  задачи (8), (10), (12), (13).

**Задачи оптимального управления для системы уравнений фазового поля**

Рассмотрим начально-краевую задачу

$$\theta(x,0) + \varphi(x,0) = v_0(x), \quad x \in \Omega, \tag{14}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial n}(x,t) + \lambda \theta(x,t) = 0, \quad (x,t) \in \partial\Omega \times (0,T), \tag{15}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n}(x,t) + \lambda \varphi(x,t) = 0, \quad (x,t) \in \partial\Omega \times (0,T), \tag{16}$$

для системы уравнений

$$\theta_t(x,t) + \varphi_t(x,t) = \Delta \theta(x,t) + f(x,t), \quad (x,t) \in \Omega \times (0,T), \tag{17}$$

$$\Delta \varphi(x,t) + \alpha \varphi(x,t) + \theta(x,t) + g(x,t) = 0, \quad (x,t) \in \Omega \times (0,T), \tag{18}$$

которая является линеаризацией в нуле системы уравнений фазового поля, описывающих в рамках мезоскопической теории фазовые переходы первого рода [13]. Здесь  $\Omega \subset \mathbf{R}^s$  – ограниченная область с границей  $\partial\Omega$  класса  $C^\infty$ ,  $\lambda, \alpha \in \mathbf{R}$ . Искомыми функциями являются  $\theta(x,t)$ ,  $\varphi(x,t)$ .

Редуцируем задачу (14)–(18) к задаче (5), (6). С помощью замены  $\theta(x,t) + \varphi(x,t) = v(x,t)$ ,  $\varphi(x,t) = w(x,t)$  получим систему

$$v(x,0) = v_0(x), \quad x \in \Omega, \tag{19}$$

$$\frac{\partial v}{\partial n}(x,t) + \lambda v(x,t) = 0, \quad (x,t) \in \partial\Omega \times (0,T), \tag{20}$$

$$\frac{\partial w}{\partial n}(x,t) + \lambda w(x,t) = 0, \quad (x,t) \in \partial\Omega \times (0,T), \tag{21}$$

$$v_t(x,t) = \Delta v(x,t) - \Delta w(x,t) + f(x,t), \quad (x,t) \in \Omega \times (0,T), \tag{22}$$

$$\Delta w(x,t) + (\alpha - 1)w(x,t) + v(x,t) + g(x,t) = 0, \quad (x,t) \in \Omega \times (0,T). \tag{23}$$

Возьмем  $X = Y = (L_2(\Omega))^2$ ,

$$L = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad M = \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta \\ 1 & \alpha - 1 + \Delta \end{pmatrix},$$

$\text{dom } M = \left( H^2_{\frac{\partial}{\partial n} + \lambda}(\Omega) \right)^2$ , где  $H^2_{\frac{\partial}{\partial n} + \lambda}(\Omega) = \{z \in H^2(\Omega) : \left( \frac{\partial}{\partial n} + \lambda \right) z(x) = 0, x \in \partial\Omega\}$ . Тем самым определены операторы  $L \in L(X)$ ,  $M \in Cl(X)$ . Причем,  $\ker L = \{0\} \times L_2(\Omega)$ .

Обозначим  $Az = \Delta z$ ,  $\text{dom } A = H^2_{\frac{\partial}{\partial n} + \lambda}(\Omega)$ . В работе [15] доказана следующая лемма.

**Лемма 2.** Пусть  $(1 - \alpha) \notin \sigma(A)$ . Тогда оператор  $M$  сильно  $(L,0)$ -радиален.

Из этой леммы и из теоремы 3 сразу следует

**Лемма 3.** Пусть  $(1 - \alpha) \notin \sigma(A)$ ,  $f, g \in H^1(0,T;L_2(\Omega))$ ,  $v_0 \in H^2_{\frac{\partial}{\partial n} + \lambda}(\Omega)$ . Тогда существует

единственное сильное решение  $(v, w) \in (H^1(0,T;(L_2(\Omega)))^2$  задачи (19) – (23).

Рассмотрим задачу оптимального управления

$$v(x,0) = u(x), \quad x \in \Omega, \tag{24}$$

$$u \in U_\partial, \tag{25}$$

$$J(v, w, u) = \frac{1}{2} \|v - z_{01}\|_{H^1(0,T;L_2(\Omega))}^2 + \frac{1}{2} \|w - z_{02}\|_{H^1(0,T;L_2(\Omega))}^2 + \frac{N}{2} \|u - u_0\|_{L_2(\Omega)}^2 \rightarrow \inf, \tag{26}$$

для системы (20)–(23). Здесь  $U_\partial$  – выпуклое замкнутое подмножество пространства  $L_2(\Omega)$ ,  $z_{01}, z_{02} \in H^1(0,T;(L_2(\Omega)))$ ,  $u_0 \in L_2(\Omega)$  – заданные вектор функции, константа  $N > 0$ .

Пространство  $Z$  составляют пары функций  $(v, w) \in (H^1(0, T; (L_2(\Omega)))^2$  такие, что  $v_t - \Delta v + \Delta w \in H^1(0, T; L_2(\Omega))$ ,  $(1 - \alpha - \Delta)w - v \in H^1(0, T; L_2(\Omega))$ . Применение теоремы 5 приводит к следующему результату.

**Теорема 8.** Пусть  $U_\partial \cap H_{\frac{\partial}{\partial n} + \lambda}^2(\Omega) \neq \emptyset$ . Тогда существует единственное решение  $((\hat{v}, \hat{w}), \hat{u}) \in Z \times L_2(\Omega)$  задачи (20)–(26).

Рассмотрение аналогичной задачи с жестким управлением

$$J(v, w) = \frac{1}{2} \|v - z_{01}\|_{H^1(0, T; L_2(\Omega))}^2 + \frac{1}{2} \|w - z_{02}\|_{H^1(0, T; L_2(\Omega))}^2 \rightarrow \inf \quad (27)$$

приводит к следующему результату.

**Теорема 9.** Пусть  $U_\partial$  – ограниченное множество в пространстве  $L_2(\Omega)$ ,  $U_\partial \cap H_{\frac{\partial}{\partial n} + \lambda}^2(\Omega) \neq \emptyset$ .

Тогда существует единственное решение  $((\hat{v}, \hat{w}), \hat{u}) \in Z \times L_2(\Omega)$  задачи (20)–(25), (27).

### Литература

1. Свиридюк Г.А. К общей теории полугрупп операторов// Успехи мат. наук. – 1994. – Т. 49. – № 4. – С. 47–74.
2. Демиденко Г.В., Успенский С.В. Уравнения и системы, не разрешенные относительно старшей производной. – Новосибирск: Научная книга, 1998.
3. Sviridyuk G.A., Fedorov V.E. Linear Sobolev Type Equations and Degenerate Semigroups of Operators. – Utrecht; Boston: VSP, 2003.
4. Фурсиков А.В. Оптимальное управление распределенными системами. Теория и приложения. – Новосибирск: Научная книга, 1999.
5. Свиридюк Г.А., Ефремов А.А. Оптимальное управление линейными уравнениями типа Соболева с относительно  $p$ -секториальными операторами// Дифференц. уравнения. – 1995. – Т. 31. – № 11. – С. 1912–1919.
6. Свиридюк Г.А., Ефремов А.А. Задача оптимального управления для линейных уравнений типа Соболева// Изв. вузов. Математика. – 1996. – № 12. – С. 75–83.
7. Плеханова М.В. Задача оптимального управления с относительно  $p$ -радиальным оператором// Уравнения соболевского типа: Сб. науч. работ. – Челябинск: Челяб. гос. ун-т. – 2002. – С. 206–214.
8. Fedorov V.E., Plekhanova M.V. Problem of Optimal Control for a Class of Degenerate Equations// Modelling and Analysis of Logic Controlled Dynamic Systems. IFAC Workshop. – Irkutsk, Russia. – 2003. – P. 215–221.
9. Федоров В.Е., Плеханова М.В. Слабые решения и проблема квадратического регулятора для вырожденного дифференциального уравнения в гильбертовом пространстве// Вычислительные технологии. – 2004. – Т. 9. – № 2. – С. 92–102.
10. Федоров В.Е., Плеханова М.В. Оптимальное управление линейными уравнениями соболевского типа// Дифференц. уравнения. – 2004. – Т. 40. – № 11. – С. 1548–1556.
11. Федоров В.Е. Вырожденные сильно непрерывные полугруппы операторов// Алгебра и анализ. – 2000. – Т. 12. – Вып. 3. – С. 173–200.
12. Свиридюк Г.А., Федоров В.Е. Линейные уравнения соболевского типа. – Челябинск: Челяб. гос. ун-т, 2003.
13. Плотников П.И., Клепачева А.В. Уравнения фазового поля и градиентные потоки маргинальных функций// Сиб. мат. журн. – 2001. – Т. 42. – № 3. – С. 651–669.
14. Плеханова М.В., Федоров В.Е. Задача оптимального управления для одного класса вырожденных уравнений// Изв. РАН. Теория и системы управления. – 2004. – № 5. – С. 40–44.
15. Федоров В.Е., Уразаева А.В. Обратная задача для одного класса сингулярных линейных операторно-дифференциальных уравнений// Тр. Воронежской зимней мат. школы. – Воронеж: ВГУ – 2004. – С. 161–172.

Поступила в редакцию 19 мая 2005 г.

## ОБ ОПТИМАЛЬНОМ МЕТОДЕ РЕШЕНИЯ ОДНОЙ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОВОЙ ДИАГНОСТИКИ

*В.П. Танана, Е.В. Худышкина*

Предложен оптимальный по порядку алгоритм для решения обратной задачи тепловой диагностики и получены точные оценки погрешности этого алгоритма.

### Введение

Необходимость постановки и решения обратных задач теплообмена возникает при оптимизации тепловых режимов технологических процессов, связанных с нагревом или охлаждением материалов. Непосредственно измерить изменяющиеся во времени плотности тепловых потоков, как правило, не представляется возможным. В то же время можно измерить температуру в отдельных точках внутри тела. Отметим, что большое число обратных задач теплообмена приведены в [1].

### Постановка задачи

Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial v(y, s)}{\partial s} = \frac{\partial^2 v(y, s)}{\partial y^2}, \quad (1)$$

где  $y \in [0, h(s)]$ ,  $s \geq 0$ . Функция  $h(s) \in C^2[0, \infty)$  известна, причем  $h(0) = 1$  и для нее существует  $S > 2$  такое, что при  $s \geq S$   $h(s) = y_1 > 0$ . На отрезке  $[0, S]$  функция  $h(s)$  строго убывает. Кроме того, заданы условия:

$$v(y, 0) = 0, \quad y \in [0, 1], \quad (2)$$

$$v(0, s) = 0, \quad s \geq 0, \quad (3)$$

$$v(y_0, s) = f(s), \quad 0 < y_0 < 1, \quad (4)$$

а граничное значение

$$v'_y(h(s), s) = \bar{v}(s) \quad (5)$$

подлежит определению.

Эта задача является некорректно поставленной (неустойчивой), но имеющей при естественных ограничениях на функцию  $f(s)$  (см. [2]) не более одного решения. Предположим, что существует  $S_1 > S$  такое, что

$$\forall s \geq S_1 \quad \bar{v}(s) = 0, \quad \bar{v}(s) \equiv 0, \quad (6)$$

$$\bar{v}(0) = \bar{v}'(0) = 0, \quad (7)$$

$$\bar{v}(s) \in C^1[0, \infty). \quad (8)$$

Будем считать, что искомая функция  $\bar{v}_0(s) = [v_0(h(s), s)]'_y$  в задаче (1)–(5) удовлетворяет условиям (6)–(8), а соответствующее ей значение  $f_0(s) = v_0(y_0, s)$  нам не известно. Вместо него задано некоторое непрерывно - дифференцируемое приближение  $f_\delta(s)$  из пространства  $L_2[0, \infty)$  и уровень погрешности  $\delta$  такие, что

$$\int_0^\infty (f_\delta(s) - f_0(s))^2 ds \leq \delta^2. \quad (9)$$

Требуется по паре  $(f_\delta, \delta)$  определить приближённое решение  $\bar{v}_\delta(s)$  задачи (1)–(5) наиболее близкое к  $\bar{v}_0(s)$  на классе корректности  $M_r$ , определяемом формулой

$$M_r = \{\bar{v}(s) : \bar{v}(s) \in W_2^1[0, \infty), \|\bar{v}\|_{W_2^1}^2 = \int (\bar{v}(s) + \bar{v}'(s))^2 ds \leq r^2\} \quad (10)$$

и получить точную оценку погрешности этого решения на классе  $M_r$ .

### Сведение задачи с подвижной границей к задаче с постоянной границей

Обозначим  $g_0(s)$  функцию  $v'_y(0, s)$ , определяемую формулой

$$v'_y(0, s) = \frac{1}{y_0} \left( f(s) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^t e^{-\frac{\pi^2}{4}(2n+1)^2(s-\tau)} d\tau \right) \quad (11)$$

при  $f(s) = f_0(s)$ , а через  $g_\delta(s)$  при  $f(s) = f_\delta(s)$ . Тогда из работы [3] и формулы (9) будет следовать, что

$$\|g_0 - g_\delta\| \leq \delta \text{ при } y_0 \geq 2/e. \quad (12)$$

Для исследования и решения задачи (1) – (5) сделаем в уравнении (1) замену переменной  $x = y/h(s)$  и искомой функции  $w(x, s) = v(h(s)x, s)$ . Тогда уравнение (1) примет вид

$$h^2(s) \frac{\partial w(x, s)}{\partial s} = \frac{\partial^2 w(x, s)}{\partial x^2}, \quad x \in [0, 1], \quad s \geq 0, \quad (13)$$

условия (2)–(5) переписутся в виде:

$$w(x, 0) = 0, \quad x \in [0, 1], \quad (14)$$

$$w(0, s) = 0, \quad s \geq 0, \quad (15)$$

$$w'_x(0, s) = h(s)g(s), \quad (16)$$

а граничное условие (5) примет вид

$$w'_x(0, s) = h(s)\bar{v}(s). \quad (17)$$

Сделаем ещё одну замену переменной в уравнении (13), полагая  $t = b(s) = \int_0^s h^{-2}(\tau) d\tau$ ,

преобразуем функцию  $w(x, s)$  следующим образом:

$$w(x, s) = w(x, b^{-1}(t)) = u(x, t).$$

Тогда задача (13)–(17) примет вид

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}, \quad x \in [0, 1], \quad t \geq 0, \quad (18)$$

$$u(x, 0) = 0, \quad x \in [0, 1], \quad (19)$$

$$u(0, t) = 0, \quad t \geq 0, \quad (20)$$

$$u'_x(0, t) = f(b^{-1}(t))g(b^{-1}(t)) = \zeta(t). \quad (21)$$

Искомая функция

$$u'_x(1, t) = f(b^{-1}(t))\bar{v}(b^{-1}(t)) = z(t). \quad (22)$$

Обозначив через  $\zeta_0(t)$  функцию, соответствующую  $g_0(t)$ , а через  $\zeta_\delta(t)$  функцию, соответствующую  $g_\delta(t)$  и используя соотношение (12), получим что

$$\|\zeta_0 - \zeta_\delta\| \leq I_1 \delta, \quad (23)$$

а функция  $z_0(s)$ , определяемая формулой (22), будет удовлетворять условиям (6)–(8).

### Решение задачи (18)–(22)

Таким образом, из [3] следует выполнение условий, позволяющих применять к решению задачи (18)–(22) косинус и синус преобразования по  $t$  и для её решения использовать метод проекционной регуляризации, изложенный в [3].

В качестве рабочего пространства  $\bar{H}$  возьмём ортогональную сумму пространств  $L_2[0, \infty)$  и  $iL_2[0, \infty)$ , где  $i = \sqrt{-1}$ . На пространстве  $\bar{H}$  определим преобразование

$$F(u + iv) = F_c(u) + iF_s(v), \quad (24)$$

где  $u + iv \in \overline{H}$ , а  $F_c$  и  $F_s$  – косинус и синус преобразования, определённые в [4]. Из аналога теоремы Планшереля, сформулированного в [4], будет следовать изометричность преобразования  $F$ , определённого формулой (24).

Рассмотрим уравнение

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = i \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}, \quad x \in [0,1], \quad t \geq 0 \quad (25)$$

и применим к уравнениям (18) и (25) косинус и синус преобразования соответственно. Затем, сложив почленно результаты преобразований и пронормировав сумму, получим, что

$$i\lambda \sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_0^\infty u(x,t) e^{-i\lambda t} dt = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{d^2}{dx^2} \left( \int_0^\infty u(x,t) e^{-i\lambda t} dt \right). \quad (26)$$

Получаем уравнение

$$\frac{d^2}{dx^2} \hat{u}(x, \lambda) = i\lambda \hat{u}(x, \lambda), \quad (27)$$

где  $\hat{u}(x, \lambda) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_0^\infty u(x,t) e^{-i\lambda t} dt$ .

При этом соответствующие условия (19) и (20) примут вид:

$$\hat{u}(0, \lambda) = 0, \quad (28)$$

$$\hat{u}'_x(0, \lambda) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_0^\infty \zeta(t) e^{-i\lambda t} dt = \hat{\zeta}(\lambda). \quad (29)$$

Решая задачу (27)–(29), получаем:

$$\hat{u}'_x(1, \lambda) = \operatorname{ch}(\mu\sqrt{\lambda}) \hat{\zeta}(\lambda), \quad (30)$$

где  $\mu = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + i)$ .

Обозначим в формуле (30) функцию  $\hat{u}'_x(1, \lambda)$  через  $\hat{z}(\lambda)$  и перепишем эту формулу в форме операторного уравнения

$$A\hat{z}(\lambda) = (\operatorname{ch} \mu\sqrt{\lambda})^{-1} \hat{z}(\lambda) = \hat{\zeta}(\lambda). \quad (31)$$

Далее, не меняя обозначений, продолжим оператор  $A$ , определяемый формулой (31), на всё пространство  $\overline{H}$ . Тогда это продолжение и его сопряжение будут инъективны.

Так как точное решение  $\bar{v}_0(t)$  задачи (1)–(5) принадлежит множеству  $M_r$ , определяемому формулой (10), то соответствующее точное решение  $\hat{z}_0(\lambda)$  уравнения (31), отвечающее  $\hat{\zeta}(\lambda) = \hat{\zeta}_0(\lambda)$ , удовлетворяет условию

$$\hat{z}_0 \in C\overline{S}_r, \quad (32)$$

где  $\overline{S}_r = \{\hat{v} : \hat{v} \in \overline{H}, \|\hat{v}\| \leq r\}$ , а

$$C\hat{v} = \frac{1}{1 + i\lambda} \hat{v}(\lambda). \quad (33)$$

Из формулы (31) следует, что

$$B\hat{z}(\lambda) = \frac{\sqrt{\operatorname{ch} \sqrt{2\lambda} + \cos \sqrt{2\lambda}}}{\sqrt{2} \operatorname{ch} \sqrt{2\lambda}} \hat{z}(\lambda), \quad (34)$$

где  $B = \sqrt{A^* A}$ , а из того, что

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \operatorname{ch}^{-1/2} \sqrt{2\lambda} \leq \frac{\sqrt{\operatorname{ch} \sqrt{2\lambda} + \cos \sqrt{2\lambda}}}{\sqrt{2} \operatorname{ch} \sqrt{2\lambda}} \leq \sqrt{2} \operatorname{ch}^{-1/2} \sqrt{2\lambda} \quad (35)$$

и из формул (33)–(34) следует, что  $\sqrt{C^*C} = G(B)$ , где  $G(\sigma) \sim \ln^{-2}\left(\frac{1}{\sigma}\right)$  при  $\sigma \rightarrow 0$ .

Используя для решения уравнения (31) метод проекционной регуляризации, изложенный в [3], сведём его к уравнению

$$A_1 \hat{z}(\lambda) = \frac{\operatorname{ch} \sqrt{2\lambda} + \cos \sqrt{2\lambda}}{2 \operatorname{ch}^2 \sqrt{2\lambda}} \hat{z}(\lambda) = A^* \hat{\zeta}_\delta(\lambda), \quad (36)$$

где  $A_1 = A^* A$ , а

$$A^* \hat{\zeta}_\delta(\lambda) = \frac{\operatorname{ch} \sqrt{\frac{\lambda}{2}} \cos \sqrt{\frac{\lambda}{2}} - i \operatorname{sh} \sqrt{\frac{\lambda}{2}} \sin \sqrt{\frac{\lambda}{2}}}{\operatorname{ch} \sqrt{2\lambda}} \hat{\zeta}_\delta(\lambda). \quad (37)$$

Далее, регуляризуем исходные данные  $(\hat{\zeta}_\delta(\lambda), \delta)$  задачи. Для этого определим функцию  $\hat{\zeta}_\delta(\lambda, \bar{\alpha}(\delta))$  следующим образом: при условии  $\|\hat{\zeta}_\delta\| > 3\|A\|\delta$

$$\hat{\zeta}_\delta(\lambda, \bar{\alpha}(\delta)) = \begin{cases} \hat{\zeta}_\delta(\lambda) & \text{при } \lambda \leq \bar{\alpha}(\delta), \\ 0 & \text{при } \lambda > \bar{\alpha}(\delta), \end{cases} \quad (38)$$

где  $\bar{\alpha}(\delta)$  определим формулой  $\int_{\bar{\alpha}(\delta)}^{\infty} |\hat{\zeta}_\delta(\lambda)|^2 d\lambda = 9\|A\|^2 \delta^2$ , а при условии, что  $\|\hat{\zeta}_\delta\| \leq 3\|A\|\delta$ ,

$\hat{\zeta}_\delta(\lambda, \bar{\alpha}(\delta)) \equiv 0$ . Тогда приближённое решение  $\hat{z}_\delta(\lambda)$  уравнения (31) определим формулой

$$\hat{z}_\delta(\lambda) = A_1^{-1} \hat{\zeta}_\delta(\lambda, \bar{\alpha}(\delta)) \quad (39)$$

и для него, следуя [3], справедлива оценка

$$\|\hat{z}_\delta - \hat{z}_0\| \leq l_2 \ln^{-2}\left(\frac{1}{\delta}\right). \quad (40)$$

Здесь  $l_2$  – некоторая константа, а  $\hat{z}_0$  – соответствующее точное решение уравнения (31). Заметим, что оценка (40) является точной по порядку на классе  $C\bar{S}_r$ , а используемый для решения уравнения (31) метод проекционной регуляризации оптимален по порядку на этом классе.

Применяя к  $\hat{z}_\delta(t)$  преобразование  $F^{-1}$ , обратное к  $F$ , и выделяя действительную часть, получим приближённое решение  $z_\delta(s)$  задачи (18)–(22):  $u_\delta(s) = \sqrt{2} \operatorname{Re}[F^{-1}(\hat{u}_\delta)]$ . Ввиду изометричности оператора  $F$ , для  $z_\delta(s)$  будет выполняться оценка (40).

Наконец, сделав соответствующие замены переменных в  $z_\delta(s)$ , получим приближённое решение  $\bar{u}_\delta(t)$  задачи (1)–(5), для которого оценка (40) также останется справедливой, но с некоторой другой константой  $l_3$ .

### Литература

1. Алифанов О.М. Обратные задачи теплообмена. – М.: Машиностроение, 1988. – 290 с.
2. Алифанов О.М., Артюхин Е.А., Румянцев С.В. Экстремальные методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1988. – 288 с.
3. Танана В.П. Об оптимальности по порядку метода проекционной регуляризации при решении обратных задач// Сибирский журнал индустриальной математики. – 2004. – Т. 7. – № 2. – С. 117–132.
4. Диткин В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. – М.: Наука, 1961. – 524 с.

Поступила в редакцию 26 апреля 2005 г.

## ВЕЛИКИЙ КОЧЕВНИК БЕНУА МАНДЕЛЬБРОТ

*В.А. Шлык*

Статья посвящена 80-летию Бенуа Манделъброта, который, открыв фракталы, изменил взгляд человека на окружающий мир. Рассказывается о рождении понятия фрактала, создании геометрии негладких форм и теории хаоса. Противник специализации, «кочевник-по-желанию», Манделъброт начал великий синтез наук, нашел математические характеристики осязательных ощущений, возродил экспериментальную математику, приоткрыл секрет гармонии и красоты. Основой подхода Манделъброта стал синтез логического и образно-художественного восприятия мира. Огромную роль сыграла его необычайная геометрическая интуиция, сохранившаяся благодаря полученному нестандартному образованию. Рассказывается о личных впечатлениях автора от встреч с Бенуа Манделъбротом. Приводится интервью, данное им специально для этой статьи.



В феврале 1990 года австралийская газета «Аустралиан» [1] сообщала: «В Сиднее на конференции по теории хаоса в Университете Нового Южного Уэльса профессору Манделъброту был оказан прием, который по большому обыкновению предназначался поп-певцам. <...> Более 2000 человек, пытавшихся втиснуться в аудиторию Джона Кламси, изрядно потрепали организаторов публичной лекции профессора Манделъброта. Организатор мистер Алекс Оупай находился в состоянии близком к отчаянию, когда он оправдывался и всеми правдами и неправдами умолял толпу освободить проходы и входы. В конце концов, конференция началась приблизительно с 15-минутным опозданием. Борясь с простудой и отвратительной акустикой, профессор Манделъброт извинялся: «Я вовсе не собирался устраивать беспорядок». <...> В некоторой степени профессор Манделъброт должен был винить себя самого. Желая того или нет, он стал олицетворением хаоса, подобно тому, как Эйнштейн олицетворяет относительность».

20 ноября 2004 года Бенуа Б. Манделъброту, почетному члену корпорации IBM, Стерлингу-профессору Йельского университета, доктору многих других университетов, обладателю научных премий и наград, исполнилось 80 лет.

Бенуа Манделъброт изменил парадигму восприятия хаоса. Он показал, что хаос и сложность могут возникать в результате действия простых законов и правил. Введя понятие фрактала и продемонстрировав универсальность фрактальных структур в природе, Манделъброт создал математику для их описания. Фрактальная геометрия предоставила метод для выделения порядка и простоты в многообразии хаоса, который до этого выглядел неприступным. Сформировалась родственная теории фракталов геометрия хаотического детерминизма. Человек получил возможность «прояснить хаос тех посланий», которые он воспринимает посредством своих органов чувств [2].

Новый подход привел к переоценке роли случая в поведении сложных процессов и открыл возможности для создания новых теорий и технологий в различных областях. Возрождение Манделъбротом эксперимента и графических представлений в математике привело к фундаментальным открытиям и гипотезам, часто неожиданным и в высшей степени сложным. Красота фракта-

лов выявила новые закономерности эстетической гармонии мира, которую другими, неформальными средствами исследуют художники, архитекторы и композиторы.

### Фракталы, хаос и новая геометрия

30 лет назад фракталов не было. 20 лет назад они стали предметом яростных научных дискуссий. В одном только 1990 году было опубликовано 5000 статей со словом «фрактал» в названии. Для многих фракталы означали революцию в науке. Сейчас не зная, что такое фракталы, стало неприличным, хотя нередко их отождествляют с интригующими цветными картинками с загадочным и сложным узором, не догадываясь, какая серьезная и необычная математика за ними скрыта. Необычная, несмотря на то, что ее основные идеи доступны каждому. Мы видим фракталы в деревьях, звездном небе, реках и морских побережьях, горах и облаках. С геометрической точки зрения, наши легкие и почки, кровеносная и нервная системы тоже фракталы. Говоря упрощенно, фракталы – это все, что изломано и пористо, разветвлено, измято и разорвано, причем остается таким, как пристально мы бы в эти объекты ни вглядывались. Дерево состоит из веток и веточек, облако – из меньших облачков, заливы – из бухт, и так много раз, почти бесконечно. Беря все более и более сильный бинокль, мы видим заливы между скалами, камешками, песчинками. Суть фракталов в самоподобии: их геометрическая структура остается приблизительно той же в любом масштабе рассмотрения.

Значит, фракталы существовали и раньше? Да, как принцип устройства мира, они существовали всегда, хотя понятие фрактала появилось совсем недавно, когда было понято, что самоподобие – универсальное свойство природы. Обнаружил это математик Бенуа Мандельброт. Он же ввел в жизнь и новый термин «фрактал». В пересказе Глейка [3]<sup>1</sup> это происходило так. «Однажды ближе к вечеру, зимой 1975 г., готовя к публикации в виде книги свою первую большую работу, Мандельброт пришел к выводу, что для своих образов, своих размерностей и своей геометрии ему необходимо иметь имя. Непроизвольно он стал просматривать латинский словарь своего сына, который уже вернулся из школы, и наткнулся на прилагательное *fractus*, производное от глагола *frangere*, ломать. Созвучие с основными однокоренными английскими словами *fracture* и *fraction* показалось подходящим». Так Мандельброт избрал слово «фрактал».

В [5] Мандельброт не стал давать окончательное определение фрактала, «чувствуя, что это понятие, как и хорошее вино, требует выдержки, прежде чем оно будет «разлито по бутылкам» [6]. Он поясняет: «Все фигуры, которые я исследовал и называл фракталами, в моем представлении обладали свойством быть «нерегулярными, но самоподобными». Слово «подобный» не всегда имеет классический смысл «линейно увеличенный или уменьшенный», но всегда находится в согласии с удобным и широким толкованием слова «похожий» [6]. Широкое толкование позволяло включить в число фракталов давно известные в математике множества Кантора, Коха, Серпинского, Пеано, Жюлиа и др. Эти конструкции противоречили интуиции, их считали монстрами – удивительными, но досадными исключениями. «Встречаясь с этими образами, математики и ученые закрывали глаза» [7], поскольку из-за их нерегулярности, почти хаотичности, Евклидова геометрия не могла с ними справиться. Именно эта почти хаотичность, хаотичность в пределах самоподобия, была тем, что хотел выразить в новом понятии Мандельброт. «Моя атака в новой области, – пишет он, – имела целью разделить на части понятие хаоса. Одна часть при этом так и осталась нетронутой, поскольку мы не знаем, как ее исследовать. Вторая же, хотя и менее общего вида, но весьма внушительная, заслуживает быть выделенной. Ее следовало бы изучить, хотя бы в силу многочисленности примеров самоподобия в природе, а еще потому, что именно из-за самоподобия она вполне поддается изучению» [6].

Первоначальное, «тактическое» определение фрактала, опиралось на классическое представление о хаусдорфовой размерности<sup>2</sup>. Мандельброт назвал фракталами множества, хаусдорфова размерность которых строго больше топологической (и обычно оказывается нецелым числом), но

<sup>1</sup> Перевод на русский язык посвященной Б. Мандельброту и фракталам четвертой главы книги Глейка следует читать с осторожностью. Оригинал замечательный, но перевод безобразен, иногда до потери смысла (СПб., Амфора, 2001). Поправки и комментарии можно найти в [4].

<sup>2</sup> Другое название – размерность Хаусдорфа–Безиковича. Феликс Хаусдорф ввел это понятие в 1919 г., а Абрам Безикович привел его в окончательный вид. Сведения о многих математиках, причастных и не причастных к созданию фрактальной геометрии, можно найти на сайте университета Сент-Андрюс [8].

уже во втором издании книги [9] он от этого определения отказался [2]. И все же он с самого начала оставил возможность для расширения понятия, ибо размерность по Хаусдорфу не выражала полностью его интуитивное понимание фракталов. Она позволяет различать категории «гладкий» и «хаотичный», но не разделяет категории «нерегулярный, но самоподобный», то есть хаос, поддающийся изучению, благодаря фракталам, и «геометрически хаотичный», то есть хаос вовсе беспорядочный [6].

Новая математика, нацеленная на изучение не вполне определенного понятия, не была сразу принята. Если Мандельброт «развил в себе интуитивное понимание» хаусдорфовой размерности, и его «интуиция всегда работала с различными формами более общей концепции» – концепции фрактальной размерности, то для большинства математиков это понятие «было каким угодно, но уж никак не интуитивным, а фактически весьма туманным» [6]. Использование дробной хаусдорфовой размерности в 1975 году шокировало ученый мир. Только в 1982 году, после выхода в свет новой книги Мандельброта, научного эссе «Фрактальная геометрия природы» [9], пришло понимание того, что родилась новая наука.

С этих пор началось бурное развитие фрактальной геометрии. Фракталы обнаружили практически во всех естественных явлениях и процессах. «Сейчас анализ на фрактальных множествах развит в той же мере, что и анализ на гладких многообразиях», – говорит Р. Стричартц, профессор американского университета Корнелл, см. [10]. Идеи и достижения новой геометрии нашли самые разнообразные приложения. Фрактальные модели применяют в медицине для ранней диагностики раковых опухолей; в геологии и почвоведении; в материаловедении при изучении процессов разрушения изделий; в ядерной физике и астрономии для изучения элементарных частиц, распределения галактик во Вселенной, процессов на Солнце; в информатике для сжатия данных и улучшения трафика в сети Интернет; для анализа колебаний рыночных цен в экономике, сердечного ритма в кардиологии, погоды в метеорологии; в химии, искусствоведении... – перечень можно продолжать бесконечно.

Всем этим человечество обязано математику Бенуа Мандельброту. То, что новую науку со столь широкими приложениями создал один человек, выглядит невероятным. В наше время все значительные достижения науки и технологий являются плодами работы коллективов. Время одиночек-энциклопедистов прошло, специализация достигла такой степени, что одному человеку не под силу охватить даже основные идеи из разных областей. Для этого надо быть гением. Но многие так и считают: открыв фракталы, Б. Мандельброт совершил переворот в физике, утверждают авторы книги «От Ньютона до Мандельброта» [11]. Чтобы разобраться, как это смогло произойти, проследим, какими проблемами занимался Бенуа Мандельброт.

### Путь к фракталам

Размышляя об истории создания фрактальной геометрии, Б. Мандельброт выделяет три периода. Первый, период поиска осязательно и вынашивания идеи, длился с 1952 до 1964 года. Второй, продолжавшийся до 1975 года, во многих отношениях был самый интересный, но в личном плане – наиболее разочаровывающий. Он отмечен серией фрактальных манифестов: выступлении на конгрессе в Иерусалиме [12] и лекциях в Йельском университете и в парижском Коллеж де Франс. Это были попытки «сформулировать широкий замысел, не делающий различия между социальными и естественными науками» [7]. К сожалению, добиться понимания своих идей другими учеными никак не удавалось, отчего возникало чувство отчуждения. Третий период Мандельброт характеризует как время консолидации идей, их бурного и расширяющегося развития, успешного объединения технических и философских аспектов. Для нас наибольший интерес представляют первые два периода.

Б. Мандельброт окончил парижскую Политехническую школу в 1947 году. В следующем году он получил степень магистра по аэронавтике в Калифорнийском Технологическом Институте. Там, изучая явления, сопровождающие полеты на сверхзвуковых скоростях, он познакомился с проблемой турбулентности, «возможно, самой большой загвоздкой физики XIX века» [7]; позднее он свяжет турбулентность и фракталы. Интересовался он и другими проблемами, например, много времени проводил в беседах с биологами. Вернувшись во Францию, он провел год в Военно-воздушных силах [13]. Первые научные работы Мандельброта относятся к 1951 г., а в 1952 году в Парижском университете он защитил докторскую диссертацию, которая положила начало его междисциплинарным исследованиям. В результате соединения элементов теории ин-

формации, психолингвистики и теории вероятностей в диссертации выводились законы статистической структуры языка. В основе лежали работы гарвардского филолога Дж. К. Ципфа, который в 1949 году эмпирически установил, что в любом достаточно объемном содержательном тексте частоты употребления слов описываются степенным законом. Мандельброт уточнил закон Ципфа и показал, что он следует из принципа наименьших усилий, если предположить, что при передаче имеющегося количества информации (в смысле Шеннона) и говорящий, и слушающий стремятся затратить как можно меньше усилий, минимизировав среднюю стоимость слова. Ципф чувствовал такое объяснение, но не смог дать этой интуитивной идее ясную формулировку или показать, что наблюдаемый закон из нее следует. Генеалогическое родство понятий количества информации и энтропии позволило Мандельброту связать полученные результаты со статистической термодинамикой [2]. О диссертации Мандельброта любопытно отозвался Нобелевский лауреат в области физики А. Кастлер: «в ее первой части речь шла о предмете, который еще не существовал, а во второй – о предмете, который уже не существовал» [14]. Однако не создание математической лингвистики было основной целью диссертации. Более того, даже закон Ципфа был переоткрыт только для того, чтобы снова впасть в забвение. Главным результатом работы было осознание важности степенных законов [15].

Поработав недолго в Филипс Электроникс, Мандельброт отправился в Массачусетский технологический институт, чтобы продолжить исследования в области теории информации, сочетающей идеи алгоритма и случая. Через несколько месяцев Джон фон Нейман, автор математических основ квантовой механики и отец информатики, пригласил его в знаменитый Институт высших исследований в Принстоне – возможно, он «почувствовал в молодом ученом такую же любовь к риску, как у него самого» [14]. Мандельброт оказался последним пост-доком, которого спонсировал фон Нейман. Следующий грант он получил от фонда Рокфеллера благодаря поддержке одного из основателей теории информации Уоррена Уивера. Лишь много позже Уивер открыл ему, что умиравший тогда от рака «Джонни» просил его «присмотреть» за Мандельбротом, потому что «избранный им стиль жизни опасен и помощь ему может понадобиться» [15]. В Принстоне Мандельброт познакомился с размерностью Хаусдорфа, там же впервые возник его интерес к компьютеру. В 1958 году, после двух лет в Принстоне, женитьбы и четырех лет работы в университетах Женевы, Лилля и Парижа, Мандельброт принял приглашение корпорации ИВМ и, приехав в США на лето, остался там навсегда. Всемирно известный исследовательский центр ИВМ в Йорктаун-Хайтс, штат Нью-Йорк, предоставил ему академическую свободу, исследовательскую группу и оборудование необходимое для проверки его идей. В лабораториях центра работали яркие личности, и Мандельброт с радостью окунулся в водоворот новых идей и интересов.

Для ИВМ Мандельброт исследовал ошибки, возникающие в телефонных каналах связи, используемых при передаче компьютерной информации. Он обнаружил, что ошибки не случайны в классическом смысле. Во времени они распределены не равномерно, а концентрируются в серии – кластеры. Однако распределение ошибок самоподобно – кластеры, в свою очередь, состоят из кластеров, общая картина напоминает пылевидное множество Кантора. Мандельброт показал, что полностью отделаться от ошибок невозможно – они обусловлены природой процесса. В любом промежутке времени всегда найдутся периоды без ошибок и периоды, густо насыщенные ими. Своими исследованиями Мандельброт сэкономил фирме не один миллион долларов – вместо банального и безуспешного повышения мощности сигнала усилия были потрачены на поиск нестандартных методов преодоления шума.

Позже, около 1968 года, Мандельброт откликнулся на вызов одного из своих друзей и взялся за проблему Нила. Она состояла в том, что периоды годовых засух и наводнений чередовались крайне неравномерно и имели различную длительность. Люди давно уже бросили всякие попытки предсказать каким будет в следующем году уровень воды в реке, от которой в течение многих тысяч лет зависела жизнь Египетского царства. Засухи сменялись половодьями, демонстрируя вроде бы некоторую периодичность – «... вот наступает семь лет великого изобилия во всей земле Египетской. После них настанут семь лет голода» [16]. Однако их чередование частенько нарушалось – «... разверзлись все источники великой бездны, и окна небесные открылись; И лился на землю дождь сорок дней и сорок ночей» [16].

Самым известным «ниологом» того времени был англичанин Х.Е. Херст, который проанализировал накопленные за несколько тысяч лет записи о поведении реки. Его загадочные выводы

говорили о том, что по записям невозможно указать даже средний уровень воды в Ниле, так же как и точный момент начала или конца засухи. Уровень реки все время колеблется, флуктуирует, каждое событие выглядит как «совершенно случайный шум, наложенный на фон, также полный шума. Основа выглядит циклической, но из ее циклов не удается ничего экстраполировать в предсказательных целях» [7]. Циклы не являются периодическими: иногда длительность засухи превосходит период царствования фараона, а бывает, – они охватывают даже целую династию, что соответствует флуктуациям тысячелетней длины.

Учебники гидрологии не давали подходящей модели для статистического анализа явления. Отказавшись от обычных математических предположений, Мандельброт построил новую модель, включавшую особенности Нила и других рек. С ее помощью были построены графические изображения колебаний реальных и вымышленных рек. Графики перемешали с изображениями колебаний Нила, соответствующих данным Херста, и результатами стандартных моделей и попросили гидрологов отличить реальные графики от имитаций. Со словами «реки так себя не ведут» знаменитый эксперт сразу же забраковал графики, построенные по старым моделям. Но он не смог отличить реальные графики от графиков Мандельброта. Новая модель, исходящая из самоподобия временных рядов, несравненно лучше соответствовала реалиям. «Это было откровение, – пишет Мандельброт. – До этого я не мог убедить практиков рассмотреть «сумасшедшую» математическую идею, стоящую за моей моделью. Но после того как признанный эксперт признал, что моя модель ведет себя как реальная река, я понял, что для того, чтобы различить формы, глаз обладает намного большей силой, чем я ожидал» [7].

Похожая история произошла и с графиками, которые были построены по созданной Мандельбротом модели изменения цен на фондовых и товарных биржах. Когда опытному брокеру предъявили для распознавания графики Мандельброта и те, которые соответствовали общепринятым экономическим моделям, он без колебаний указал на графики Мандельброта как на реальные. Все остальные он отверг, назвав их «слишком гладкими или слишком негладкими». «Это особая, очень тонкая субстанция, но я могу узнать реальные графики, как только увижу их», – заявил он. Действительно, он ведь наблюдал за этими процессами всю жизнь, и «чтобы его обмануть, кое-что нужно было сделать правильно» [7].

Хотя это произошло уже после Нила, «экономическая глава извилистой карьеры» Мандельброта началась еще в 1959 году. Он проводил тогда долгие часы, изучая то, что для экономистов уже стало фольклором: если из графиков цен для разных промежутков времени убрать все свидетельства о масштабе, то невозможно будет определить, говорят они о днях, месяцах или годах. Предметом пристального внимания Мандельброта стали слишком большие скачки цен, которые не вписывались в общепринятое в то время описание ценовой динамики на базе модели броуновского движения. Модель была впервые предложена Луи Башелье в 1900 году [2, 9, 17], как оказалось, слишком рано, и прочно утвердилась в экономической статистике в 50–60-х годах. Однако фактическая картина ценовых скачков не вполне соответствовала характерной для броуновского движения колоколообразной кривой нормального распределения. Эмпирические данные свидетельствовали о слишком «толстых хвостах» в реальном распределении. Экономисты о хвостах прекрасно знали, но списывали различие на эффекты шума. Тем не менее, именно в эти мгновения «шума» приобретались и терялись состояния. Мандельброт цитирует проведенное Ситибанком исследование валютных бирж, на которых наблюдались дневные колебания обменного курса доллара к йене на 7,9%, что в 10,7 раза превышало типичную величину. Согласно теории, «такое не должно было бы случиться ни разу, даже если бы Ситибанк торговал долларами и йенами каждый день в течение 15 миллиардов лет с момента Большого взрыва» говорит он. Другой пример: примерно половина падения курса доллара за период с 1986 по 2003 годы произошла за 10 торговых дней из 4695, то есть 46% падения произошло за 0,21% от всего торгового времени [18].

В 1963 г. Мандельброт произвел фурор, заявив, что цены не изменяются непрерывно и что для описания ценовой динамики лучше подходит не модель Гаусса, а более общее понятие распределений устойчивых по Леви. Последние, как известно, обладают бесконечной дисперсией, вследствие чего скачки цен, подобно ошибкам при передаче данных, склонны группироваться в кластеры. Оказалось, что имеет место степенная зависимость между размером скачков и частотой их появления и что в формировании цены существенную роль играет предыстория. Эти характерные черты стали для Мандельброта «предчувствием того направления мысли, которое в конечном итоге привело к фракталам» [19].

К «дофрактальному» периоду деятельности Мандельброта относятся также его исследования проблем турбулентности, распределения галактик во Вселенной, распределения на местности больших и малых городов. Не имея возможности рассказать обо всем подробно, отметим только, что и в этих случаях он обнаружил особенности будущих фракталов. Однако нельзя не остановиться на ставшей классической статье «Какова длина побережья Британии?» [20]. Продолжая никем не замеченные изыскания английского ученого Льюиса Ричардсона, Мандельброт продемонстрировал в ней не только бессмысленность применения понятия длины к береговым линиям, но и возможность охарактеризовать числом степень их извилистости – позднее это число стало фрактальной размерностью. Впоследствии он сожалел, что статья получилась слишком абстрактной, а главное – что образ побережья сводился в ней к голым числам и измерениям. Он же хотел внутренне, «до кишек», прочувствовать геометрический образ береговой линии [7]. Поэтому в 1973 г. он вернулся к этой теме и построил модель, которая генерировала острова, неотличимые от настоящих. В следующем году он взялся за построение искусственных гор. В обоих случаях успех превзошел ожидания. Глаза убедили всех: новая математика занимается реальными вещами. Если раньше люди предпочитали держаться подальше от странных статей Мандельброта, то спрятаться от его картин они уже не могли. Изображения искусственных миров показали, что «очень сложные геометрические образы возможно сравнивать друг с другом и с реальностью. Уравнения, стоящие за образами были абстрактными, но сами образы выглядели живыми» [7].

Итак, к 1975 году предмет теории достаточно созрел, пришла пора дать ему имя. Как видим, ни множество Мандельброта, ни множества Жюлиа не имели никакого отношения к зарождению фрактальной геометрии. Только в конце 1970-х годов, когда идея фракталов уже была объявлена, Мандельброт заинтересовался фракталами, инвариантными относительно нелинейных преобразований. Первым стал «объект, рассмотренный впервые самим Пуанкаре» [6], – предельное множество группы Клейна, которое остается неизменным при всех инверсиях относительно любой из нескольких заданных на плоскости окружностей. После этого он обратился к теории итераций рациональных отображений комплексной плоскости, «пиком расцвета» которой были работы 1918–1919 годов французских математиков Гастона Жюлиа и Пьера Фату. Впервые Мандельброт «прочел или просмотрел» их в 1945 г., получив от своего дяди, известного математика, о котором речь пойдет ниже, подаренные ему авторские препринты. Однако тогда он решил, что «это не та геометрия, которую он любил» [21]. Через 35 лет он к этим работам вернулся, расширив рассматриваемые преобразования с вещественной прямой на комплексную плоскость и применив компьютер для построения графических представлений исследуемых процессов. В результате упражнений с «уже побывавшим на свалке и постоянно ломавшимся компьютером» Мандельброт оказался первым человеком, который обнаружил прекрасное и загадочное множество, впоследствии получившее его имя. Не менее четырех филдсовских лауреатов занимались вопросами, напрямую связанными с множеством Мандельброта, но «нужен был человек с особым видением, чтобы увидеть очевидное в математике» [22]. Сейчас это множество стало классикой. В области нелинейных комплексных итерационных процессов оно играет роль константы, так же как числа  $\pi$  и  $e$  в математике чисел. Его иногда называют отпечатком большого пальца Бога. Оно «имеет таинственный «иероглифический» характер: включает в себя полный набор деформированных и уменьшенных версий всех множеств Жюлиа» [6] и содержит огромное количество информации о поведении нелинейных процессов. Множество Мандельброта – один из самых сложных объектов современной математики. Доказано, что оно связно и его фрактальная размерность равна 2, но до сих пор неизвестно, является ли оно локально связным и имеет ли положительную площадь [23]. Описание множества Мандельброта сейчас одна из главных проблем комплексной динамики, ее решение повлекло бы глубокие следствия. Как и множества Жюлиа, множество Мандельброта эстетически прекрасно. Неожиданная и необычная красота, открытая миру Б. Мандельбротом – один из основных факторов острого и непреходящего интереса к фракталам даже у тех, кто далек от математики. Поэтому неудивительно, что множество Мандельброта многие знают лучше, чем его создателя.

Оговорка сделана преднамеренно, чтобы подчеркнуть, что и множество Мандельброта, и множества Жюлиа, и фракталы как математические объекты, и фракталы как принцип устройства мира, – не изобретения Мандельброта. Они существуют объективно. В природных формах и процессах, в науке и искусстве, которые этот мир отображают и познают. Именно за «изменение на-

нашего взгляда на мир благодаря идеям фрактальной геометрии» [7] Бенуа Мандельброту была присуждена в 1993 г. почетная премия Вольфа в области физики – такова была формулировка.

### Кочевник

Бенуа Мандельброт нельзя отнести к тем ученым, которые всю жизнь решают одну и ту же задачу. Больше того, его задачи относились к разным и даже далеким друг от друга областям знания. Настолько далеким, что между ними, казалось, нет ничего общего, разве что всеми ими занимался он. Однако сам Мандельброт был уверен, что «между его разрозненными набегами в пустынные и безлюдные уголки Неизведанного все же существует какая-то связь» [6]. Теперь, зная итоговый результат – создание новой, междисциплинарной науки (или даже метода! [2]) фрактальной геометрии – можно сказать, что исследованию этой связи и была посвящена вся его жизнь.

Начиналось же все в неизвестности и одиночестве. В преддверии вручения ему престижной Японской Премии<sup>3</sup> в 2003 г. Мандельброт скажет: «Очень давно я стал кочевником-по-желанию – между дисциплинами, и между теорией и приложениями. Избрав жизнь постоянного бродяги, я позволял своим интересам входить и выходить в математику, физику, экономику и различные другие области естественных и социальных наук, и даже в музыку и искусство» [24]. Не задерживаясь нигде надолго, Мандельброт не стал своим ни в одной из этих областей. «Бенуа был аутсайдером для тех независимых областей, к которым прилагались его модели, таким как экономика и гидрология, но он получил мало поддержки и от математиков, которые видели только то, что он использовал уже известные методы», – говорит Ральф Гомори, классик математического программирования, который более 20 лет был «боссом» Б. Мандельброта в ИВМ. Далее он добавляет: «Недостаток признания, однако, никогда не обескураживал Бенуа. Он оставался верен своим идеям и непоколебимо работал над их развитием и расширением диапазона их применимости, показывая, как одно явление за другим можно объяснить с помощью его работ» [19].

Изучая мир как целое, Мандельброт не принимал во внимание границы между науками. «Я не верю в специализацию», – заявляет он [1]. Специализация – причина тех стен, которые были воздвигнуты между науками. И хотя эти стены «выше, чем кажутся», они всего лишь психологические. «Я их огромное количество раз переходил. Теперь мне кажется это естественным... и теперь эти стены больше не существуют» [14].

Проблеме выбора того, чем заниматься ученому, Мандельброт посвятил собственноручно написанную им микростатью в справочнике «Кто есть кто в науке?». Он говорит в ней о неприменимости спортивно-соревновательного критерия при оценке научных результатов, при котором бегун не считается настоящим спортсменом, если он «выиграл забег на сто ярдов, а не на сто сорок три» [7]. Мандельброт никогда не держался в пелетоне – он предпочитал бежать свою собственную дистанцию. Молодым ученым он в особенности советует смотреть на мир, «исходя из его интереса и красоты» [1]. Точно так же он сам вместо знаменитых, всеми признанных проблем брался за те, которые были интересны ему: «Я взялся за горы и побережья потому, что находил эти вопросы волнующими» [7]. Главными для него были те естественные вопросы, которые задают дети, как, например, какую форму имеет облако. Но это одновременно одни из самых сложных вопросов, и именно поэтому наука пока «просто оставляла их в стороне» [7]. Фрактальная геометрия ответила на многие из них, причем ответила с единой точки зрения.

Коллеги советовали не расплываться, а сконцентрировать свои усилия в одном направлении, но Мандельброт чувствовал, что широкий взгляд в конечном итоге облегчит ему жизнь. Он не подчинял свои исследования никакому стратегическому плану, но сквозь них объединяющим лейтмотивом проходит общий принцип независимости от масштаба. «Большинство моих работ, – пишет он в предисловии к [9], – были родовыми муками новой научной дисциплины», фрактальной геометрии. Не претендуя на окончательную истину этого утверждения, Мандельброт исходил из того, что «наука – это поиск небольшого количества центральных идей, которые объясняют как различные части природы согласуются друг с другом» [7]. Построение фрактальной геометрии уверенно следовало этому подходу – она говорит о том, как устроен мир.

---

<sup>3</sup> Эта в высшей степени престижная международная премия учреждена Фондом Науки и Технологий Японии. Она вручается в присутствии Императора ежегодно в двух областях за «оригинальные и выдающиеся достижения, способствующие прогрессу науки и технологий и продвижению человечества к миру и процветанию».

## Интуиция

Почему же именно Бенуа Мандельброт сумел разглядеть то единство, которое составило суть понятия фрактала? Почему именно от него Природа не смогла более скрывать свою тайну? Какие стороны его математического таланта способствовали победе? Ответ на эти вопросы Мандельброт никогда не скрывал. Это – его необычайная геометрическая интуиция. Она сопутствовала ему всегда, с детских лет и по сегодняшний день. Продолжим цитату о его интуитивном понимании хаусдорфовой размерности: «если бы мне не удалось развить эти знания и *интуицию* [!], кто знает, может быть и не было бы фрактальной геометрии» [6]. Рассмотрим подробнее как складывалась жизнь ныне знаменитого ученого.

Бенуа Мандельброт родился в 1924 году в Варшаве, в образованной и довольно обеспеченной еврейской семье, которая по обеим линиям происходила из Литвы. Его отец был оптовым торговцем одеждой, свое образование он получил в основном самостоятельно, его увлечением было коллекционирование географических карт. Мать, квалифицированный и уважаемый медик, кроме польского, владела французским, немецким и русским языками. После того, как их предыдущий ребенок умер от эпидемии, родители не хотели отправлять мальчика в школу, поэтому его воспитателем и учителем стал дядя. Учил он ребенка своеобразно, никогда не заставлял запоминать ни таблицу умножения, ни алфавит [14]. В итоге вычисления до сих пор доставляют некоторые проблемы знаменитому математику. Однако дядя тренировал память мальчика и развивал у него независимое и творческое мышление [15]. Вспоминая те годы, дядя писал, что Бенуа «проводил время, играя в шахматы, изучая карты и рассматривая широко открытыми глазами окружающий мир» [14]. Замечание Мандельброта о своей игре в шахматы показательное: «Я играл в интуитивные шахматы. У меня было ощущение пространственной взаимосвязи участков» [14]. Такое обучение в детстве, вероятно, способствовало развитию его геометрической интуиции, утверждает сейчас Мандельброт [15].

В то время как Мандельброт сохранил исключительно радужные воспоминания о своем детстве, для его родителей это было далеко не простое время. Упадок отцовского бизнеса, вызванный экономическими проблемами Польши, и ухудшение отношения к евреям вынудили семью оставить страну и в 1936 году переехать в Париж. Там заботу об образовании молодого Мандельброта взял на себя младший брат отца профессор математики и механики в Коллеж де Франс Шолем Мандельброт (1899–1983). Он эмигрировал во Францию намного раньше, когда ему было 20 лет по причинам чисто интеллектуального характера [15]. Благодаря ему, юный Бенуа рано понял, что математика – живая наука, а не собрание пыльных фолиантов. Дядя Шолем обожал искусство и даже сам рисовал по воскресеньям. Таким образом, искусство и математика стали для мальчика «разновидностью прозы, подчиненной тысяче правил, и связанными так, как связаны между собой образ и слово» [14]. После занятий математикой природная склонность Мандельброта воспринимать мир в образах трансформировалась в геометрическую интуицию. «Мое мышление почти полностью визуальное. <...> я распознаю геометрические формы по очертаниям, а не по математическим формулам» [7]. Превращение произошло не само собой – Мандельброт не раз отмечает, что свою геометрическую интуицию он в значительной мере развил сам. Однако вернемся в тридцатые годы.

Приближающаяся война заставила семью Мандельбротов в 1939 году уехать в бедную центральную Францию, в город Тюль. Безусловно, переезд сильно осложнил их жизнь и, в частности, образование Бенуа, но, как ни странно, трудности помогли ему сохранить свой геометрический дар. «В нормальных условиях, как любой одаренный к математике молодой человек, я должен был бы пройти курс классического образования и мой вкус к образам был бы тогда разрушен», – говорит он [14]. В те годы «образ из французского образования исключался». Все больше набирал силу коллективный французский математик Никола Бурбаки, одним из основателей которого был и Шолем Мандельброт. Превыше всего в математике ценилась формализация, «образ был порицаем и презираем» [14]. Такая позиция неизбежно переносилась в образование. Геометрической интуиции в нем не оставалось места, а то, чему нет места, угасает, особенно такая тонкая субстанция, как интуиция. «Интуиции нельзя научить, но ее очень легко подавить», – предостерегает Мандельброт [9]. И это неизбежно случилось бы... но обстоятельства учебы Бенуа не были нормальными.

В Тюле Мандельброт встретил много замечательных учителей, которые спасались там от оккупации, и окончил школу с наивысшим баллом за всю ее историю. Однако оккупация ужесточилась и ходить на занятия еврею-иностранцу было опасно. Поэтому позже Мандельброт учился нерегулярно, полтора года вообще не учился, какое-то время был учеником инструментальщика на железной дороге и даже конюхом. Однако он не был похож ни на рабочего, ни на конюха и однажды едва избежал депортации [15]. Тем не менее, у Мандельброта были книги, и он продолжал изучать математику «в одиночестве и странным образом» [14]. В январе 1944 года он поступил в подготовительный класс при лицее в Лионе. Об учебе, проходившей в бедности и страхе, он вспоминает: «В течение двух первых недель я вообще ничего не понимал. Потом однажды профессор математики Отец Кусар написал на доске алгебраическую задачу и, словно ведомый какой-то внешней силой, я поднялся и сказал: «Это точно такая же задача, как вот эта задача по геометрии. И как те другие геометрические задачи». И тогда проявился мой дар – для меня все было геометрическим. Позднее я вновь встретился с Отцом Кусаром <...>. Он рассказал мне, что в ту зиму он каждый вечер проводил со своим отцом, который тоже был математиком, и они вдвоем разыскивали задачи, для которых я бы не смог сразу же найти геометрическое решение» [14].

Момент первого проявления геометрической интуиции Бенуа Мандельброта заслуживает самого пристального внимания. В своих воспоминаниях он пишет: «Я слушал не только его [отца Кусара], но и еще один голос. Нарисовав рисунок, я почти всегда чувствовал, что в нем чего-то недостает, его эстетическую незавершенность. К примеру, его удалось бы улучшить, применив некоторую проекцию или инверсию относительно некой окружности. После нескольких преобразований такого сорта почти каждый образ приобретал большую гармонию. Древние греки назвали бы новый образ «симметричным», и в должное время симметрии было предназначено стать центральной темой моей работы. После выполнения этих забавных действий даже невозможно трудные задачи оказывались очевидными при тщательном рассмотрении. Необходимую алгебру всегда можно было добавить позже. Даже сложные интегралы я мог вычислять, связывая их со знакомыми образами» [15]. Чуть далее, как ни парадоксально это звучит, Мандельброт добавляет, что овладей он навыками свободного манипулирования формулами, это могло бы повредить его геометрическому дару.

Осень 1944 года Мандельброт провел в Париже, где в лицее Людовика Великого готовился к вступительным экзаменам в университет. Выбрать между Высшей Нормальной и Политехнической школами было нелегко. Дядя советовал Эколь Нормаль, которая открывала перспективу научной карьеры, а отец – Эколь Политехник, поскольку главным считал получение надежной профессии. Несмотря на свои несистематические знания, Мандельброт поступил в обе школы! Талантливый абитуриент сумел скрыть слабое знание алгебры и анализа, применив к задачам геометрическое воображение. (Легко представить, каков был бы результат, сдавай он тесты!) Мандельброт начал университетское образование в Эколь Нормаль, но... период его учебы там оказался едва ли не самым коротким за всю историю школы. Уже через два дня он перешел в Политехническую. Там было немало выдающихся математиков. В частности, дифференциальную геометрию преподавал Мандельброту Гастон Жюлиа, а математический анализ – Поль Леви, который оказал на него огромное влияние; позже Мандельброт назовет его «титаном среди математиков» [9].

Причиной ухода Мандельброта из Эколь Нормаль был царивший там дух Бурбаки. «Увы, Бурбаки имел на математику взгляд очень далекий от моего. Это было движение, которое стремилось к формальному абстрагированию, в то время как я интересовался действительностью» [14]. В [21] он изложил свою точку зрения на роль Бурбаки в математике более подробно: «[Бурбаки] работали очень далеко от тех, кто тяжелым трудом действительно закладывал основания, выкопав ямы в грязном и ненадежном грунте. Они расставляли мебель, как декораторы, а не как строители. Даже хуже, часто казалось, что они тупо предавались задаче уборки дома и ведения хозяйства и принуждали к этому других. <...> Их «формализм а-ля франсе» не был, конечно, бесполезен, но было нелепо позволять ему господствовать в математике, управлять отбором тех, кому предназначено стать математиком, и распространять свое влияние всюду, куда только удавалось. Поэтому я не выносил и боялся Бурбаки». В [2] он высказался еще жестче: «... аксиоматика больше подходит для надгробных памятников, чем для растущей и меняющейся науки». Решительный шаг Мандельброта произвел сильное впечатление и стоил ему впоследствии «яро-

стной враждебности» [14]. Однако этот случай оказался больше чем эпизодом, он стал прообразом дальнейшей судьбы Мандельброта. Через четырнадцать лет, восстав против «бурбакизированной» математической атмосферы Франции в очередной раз, он окончательно переехал в США. Сейчас он называет себя ««идеологическим» беженцем от абстракции» [15].

### Математик, Философ, Художник...

Почему Бенуа Мандельброт провел 35 лет под крышей IBM (продолжая и сейчас оставаться ее почетным членом) и только в 1987 году стал (вначале параллельно) профессором Йельского университета? Ответ, как всегда, дал он сам: «Университетские учреждения обычно подразделяются на вполне определенные группы специалистов, в то время как мои интересы распространялись на многие области» [25]. Вторая причина состояла в том, что до признания фракталов финансирование его исследований в университете получить было бы крайне трудно. Кто захочет давать деньги на изучение формы облака? Однако таким человеком оказался Ральф Гомори, выдающийся математик и «менеджер высшего уровня». Его позиция позволила Мандельброту идти в науке своим, «фрактальным путем». Географическая изоляция исследовательского центра IBM затрудняла отслеживание происходящих в науке событий и смены мод, но взамен давала возможность развивать собственные идеи в лишенной помех исследовательской атмосфере.

Математический факультет Йельского университета, где Мандельброт впервые получил постоянное место, также следовал своей особой традиции: «сначала думать о людях», а потом уже о том, чем они занимаются. В своей работе каждый мог следовать туда, куда она его вела, отклонения и повороты согласовывать не требовалось.

Б. Мандельброту трудно присвоить ярлык: «математик», «экономист», «физик», «гидролог»... – любое клише характеризует его не полностью. «Тогда как же меня называть?» – спрашивает он. – «Некоторые действительно называют меня экспериментирующим философом, потому что я философ в глубине души. В этом нет сомнения, но, в некотором смысле, я «математик-без-дефиса», не «чистый математик», не «прикладной математик», и не «математико-физик». И я один из немногих, кто представляет сегодня эту профессию. Для справочника «Кто есть кто?» я написал МАТЕМАТИК И УЧЕНЫЙ или даже МАТЕМАТИК, УЧЕНЫЙ, ИССЛЕДОВАТЕЛЬ И ХУДОЖНИК, что обескуражило издателей, которые предпочитают одно слово» [7].

То, что Мандельброт не «чистый математик», очевидно. Не так легко привести пример доказанной им теоремы. Профессионального математика он сравнивает с шахматистом: «Чтобы настоящему играть в шахматы, необходимо достаточно глубоко изучить все великие игры за последние сто лет или более. <...> Для успеха в математике, в дополнение к таланту и мастерству, вы должны мгновенно вспоминать каким образом решались различные технические проблемы. Те, кто делают это особенно хорошо, становятся известны как великие техники. Я абсолютно не техник. <...> Я не прочитал все обо всех тех старых играх. <...> Однако я знаю много замечательных мастеров, решающих задачи, и я часто ищу их, чтобы предложить свои наполовину-испеченные идеи, касающиеся сложных проблем» [7]. Мандельброт считает, что постановка проблем и выдвижение гипотез, с одной стороны, и формулировка и доказательство теорем, с другой, – два вида математической деятельности, и поэтому существование двух типов математиков вполне естественно [26].

«Прикладной математик»? – «Нет. Я никогда не позволял себе удовольствие заниматься той деятельностью, которую обычно называют этим именем. Карикатурное представление о прикладном математике состоит в том, что это консультант, который берет математические методы, не им разработанные, и применяет их по мере надобности к проблемам, которые не он поставил» [7].

Исследователь? – Безусловно. Все творчество Мандельброта направлено на исследование природы. Открытие математического понятия, способного описать нерегулярную геометрию огромного разнообразия природных форм, является одним из важнейших научных достижений второй половины XX века [27]. По выражению Д. Мамфорда, исследовательский подход Мандельброта состоит в том, чтобы непредвзято оценить то, что хотят сказать имеющиеся в его распоряжении данные, а затем подыскать математику, способную это выразить [28]. Если же таковой нет, то ее приходится создавать.

Художник? – Почему бы и нет? «Будучи языком, математика может быть использована не только для того, чтобы сообщать, но среди прочего и для того, чтобы пленять» [29]. Благодаря

Мандельброту мы увидели чарующую красоту его знаменитого множества и получили возможность, изучив азы программирования, создавать эту красоту своими руками. Вряд ли удастся назвать другую область математики, которая приводила бы к более пленительным образам, чем фракталы – даже для широкой публики они «оригинальны настолько, насколько это вообще возможно» [6]. Можно вспомнить и фрактальные пейзажи, которые сейчас широко используются в компьютерных играх и в Голливуде. Уже поэтому Мандельброта можно назвать художником. Но есть и более весомые аргументы. Фрактальные структуры отчетливо видны во многих произведениях искусства – живописи, архитектуры, дизайна, музыки [30]. В здании парижской Оперы, в соборе Саграда Фамилия Антонио Гауди, присутствуют детали любого масштаба. То же самое справедливо и для картин старых мастеров. Фуги И.С. Баха отличаются широким диапазоном тональных и ритмических переходов, несложно вычислить их фрактальную размерность. Фрактальные формы обнаруживаются в абстрактном искусстве и графическом дизайне [31]. После Мандельброта фракталы в искусстве начали использовать сознательно. Появилась, например, интернациональная группа «художников-фракталистов», которые подчеркнуто применяют фрактальные принципы в своих произведениях [32]. Похоже, начинает сбываться предсказание Мандельброта: «Я уверен, что как только художники познакомятся с новыми фрактальными средствами, некоторые из них создадут с их помощью великие вещи» [7].

Связь фракталов с искусством не так уж удивительна. Художники (в широком смысле слова) выражают в своих произведениях результаты эмоционального познания мира, который, как мы теперь знаем, в огромной степени фрактален. Да и сам процесс эмоциональной деятельности, по меньшей мере, не лишен фрактальных свойств. Красота фрактальной природы (или, перефразируя Г. Флейка [33], фрактальная красота природы) стала эталоном нашего эстетического чувства, а значит, то, что мы считаем красивым, должно обладать свойствами фракталов. Говоря об искусстве [7], Мандельброт вспоминает лекции великого Германа Вейля, которые он слышал в Принстоне; из них потом выросла книга «Симметрия» [34]. «Вейль подчеркивал, что идея симметрии у древних, доклассических греков была намного богаче, чем сегодняшнее узкое понятие зеркальных отражений. Для них симметрия выражала вид гармонии между частями и целым». Не эту ли гармонию воплощают в себе фракталы, соединившие искусство и науку?

Насколько велики основания для того, чтобы называть Бенуа Мандельброта философом? Если вопрос, какова пространственно-временная структура мира, отнести к философии, то они, очевидно, есть. Геометрия природных форм и процессов – основной вопрос, который он перед собой ставил. Особенность подхода Мандельброта состоит в том, что, как бы ни была сложна форма, он вовсе не желает ее упрощать. Он не идет по стопам Евклида в стремлении спрямить, скруглить сложную форму, заменить ее уже изученной, с тем, чтобы когда-то в будущем подобраться к ней ближе и точнее, добавив необходимый изгиб в каждом конкретном месте. Наука «не помышляет о *точном* воспроизведении зигзагов, – говорит Мандельброт. – Она ищет скрытое общее» [2]. Он стремится описать форму во всей ее сложности, сразу и целиком. Не следует Мандельброт и принципу Декарта «Разбивай трудности на части», согласно которому, расчленение сложной проблемы на более простые облегчает ее решение. Напротив, он утверждает, что целое часто описать проще, чем составить его портрет по частям. В турбулентном речном потоке ламинарное течение и водовороты сменяют друг друга. Для описания потока, или кленового листа, вовсе необязательно искать сложное уравнение со многими параметрами. Можно воссоздать форму листа, воспроизвести искусственный поток, который ведет себя так же, как его естественный прототип. «Способность к имитации представляет собой не что иное, как разновидность понимания», – говорит он. Как только подобное описание станет доступным, многие области продвинулись к отличным теориям [2].

Фракталы стали тем понятием, а правила их генерации – тем методом, которые сделали моделирование Природы успешным. 400 лет назад Галилей сквозь телескоп вглядывался в звездное небо, а Кеплер изучал данные астрономических наблюдений. Мандельброт изучал формы и процессы при помощи компьютерного моделирования. В сущности, они делали одно и то же – строили математическую модель Природы. Но если Галилей и Кеплер могли обойтись старыми средствами, то для моделирования более сложных явлений, за изучение которых взялся Мандельброт, пришлось ввести новые понятия. Буквами нового языка стали не треугольники и эллипсы, а фракталы. В результате оказалось, что для объяснения сложных явлений далеко не все-

гда необходимо искать сложные причины, они могут быть на удивление простыми. Новая революционная парадигма обнаружила порядок и простоту в системах с высокой, на первый взгляд, степенью нерегулярности и сложности. Мир устроен на основании совсем небольшого количества простых идей – это ли не философское открытие Мандельброта?

Новый подход позволил Мандельброту подойти к описанию явлений, сложность которых вызвана игрой случая. В 1964 году в докладе по эпистемологии науки [12] он высказал утверждение о том, что роль случая может быть различной, и выделил два типа случаев: ручной, подчиняющийся закону больших чисел и классической предельной теореме, и дикий, стихийный, для которого это неверно (позднее он добавил к ним еще один, промежуточный). Вопреки распространенному мнению, Мандельброт убежден, что менее развитые науки – это не те, которые оформились позже других, а те, которыми управляет стихийный случай. Классификация случайности переводит научное познание на новую стадию индетерминизма, на которой становится необходимым построение моделей принципиально нового типа. Этот переход влияет не только на детали ответов, но и на выбор тех вопросов, которые имеет смысл задавать [12].

Книги Мандельброта – соединение математики и философии, плюс элементы физики, экономики, биологии, истории... «Фрактальная геометрия возникла как интегрированное целое под управлением философии, которая постигалась и развивалась в условиях, на которые – к добру или нет – в огромной степени влияла история моей собственной жизни. Смог бы другой индивидуум или коллектив достичь этой же философии и построить это же целое?» – спрашивал Мандельброт в 1987 году [35]. Вопрос не такой уж риторический – ответ на него дан почти 20 лет спустя: «Сегодня было бы почти невозможным кому-либо другому войти в орбиту, похожую на мою» [14].

Итог своей научной деятельности Мандельброт кратко подвел в книге [23] и более подробно в [35]. Идя «снизу вверх», от реальных «земных» задач, зачастую игнорируемых другими учеными, он не помышлял о создании некоей теории всего или даже новой научной области. «Полностью понять то, что я в действительности осмелился сделать, мне суждено было только постфактум, на склоне моей жизни», – говорит он.

Сам того не сознавая, Мандельброт посвятил жизнь созданию теории грубых форм<sup>4</sup>. Цвет, температура, вкус и другие воспринимаемые нашими органами чувств свойства предметов давно стали предметом исследования физики, химии. В то же время неровность, грубость, шероховатость поверхностей, которые мы ежедневно ощущаем посредством осязания, сами по себе никогда специально не изучались. Треугольников, имеющих всего три нерегулярные точки, окружностей и других гладких фигур для описания грубых форм недостаточно. «Бесконечный океан сложности включает в себя два острова: один – евклидовой простоты, и второй – тоже относительно простой, остающийся неизменным в любом масштабе, несмотря на присутствие грубости» [35]. Мандельброт ни в коей мере не утверждает, что все, что негладко, – фрактально. Однако он действительно утверждает, что «после того, как обнаруживается, что реальный предмет не гладок, следующей математической моделью, которую стоит попробовать, является фрактальная или мультифрактальная. Сложная форма не обязана быть фрактальной, но обнаружение того, что она «даже не фрактальна» – плохая новость», ибо до сих пор не создано никаких методов, возможности которых простирались бы за пределы фракталов. Фракталы неприменимы ко всему подряд, но они вездесущи, поскольку неровности присутствуют всюду. И очень часто фрактальные методы «оказываются применимыми в таких областях, которые в любом другом отношении, кроме своей геометрической структуры, изолированы друг от друга» [35].

В интервью [7] Мандельброт говорит, что он «оставил всего лишь царапину на поверхности всего». Однако эта царапина безмерно увеличила фрактальность мира, точнее – меру нашего понимания его фрактальности. Теперь «вопрос в том, какова степень того единства, что может быть создано благодаря этой одной идее». Далее он добавляет: «Самый верный критерий – критерий времени». В интервью [14] удовлетворение от того, какое внимание привлекают сейчас фракталы на многочисленных симпозиумах и конференциях, соседствует с некоторым разочарованием: «... я достаточно одинок в воплощении синтеза». Тем не менее, Бенуа Мандельброт уверен в том, что «редкие благоприятные молнии» будут и впредь освещать темный междисциплинарный пей-

<sup>4</sup> В оригинале: «theory of roughness» [23, 35].

заж. В конце концов, брешь пробита, дорога проложена – Мандельброт доказал справедливость утверждения Германа Вейля: «мир не есть хаос, он есть космос, гармонически упорядоченный посредством нерушимых законов математики» [36].

### Личные впечатления

Думаю, будет уместным поделиться личными впечатлениями о Бенуа Мандельброте. Моя первая встреча с ним была заочной. В начале 90-х в Пушкино программист Олег Кислюк демонстрировал свои фрактальные пейзажи, и, конечно же, там не обошлось без множества Мандельброта. Публикация «Красоты фракталов» укрепила интерес, таинственная математика манила за картины. Постепенно из хобби вырос небольшой курс фрактальной геометрии. В одной из поездок мне удалось бегло просмотреть FGN [9] и сделать копии нескольких страниц, чтобы внимательно прочесть их позже. Первое впечатление от книги было странным. Это была математика совершенно непохожая на все, с чем приходилось встречаться прежде. Стиль создавал ощущение непосредственного присутствия при рождении идеи. Этому способствовали эмоциональное изложение от первого лица и художественный, хотя и математически точный, язык. Понимание глубины пришло позже; намного раньше – ощущение того, что эта книга – живая классика, а ее создатель – мыслитель масштаба великих энциклопедистов.

В 1999 году меня пригласили участвовать в двух конференциях в рамках программы по фрактальной геометрии, которую проводил Институт математических наук Исаака Ньютона в Кембридже. Бенуа Мандельброт был постоянным участником программы в течение четырех месяцев. Организатор программы профессор Кеннет Фальконер из университета Сент-Андрус познакомил нас в первый же день во время перерыва на ленч. Мандельброт оказался высоким плотным человеком в будничном темно-коричневом костюме. На голове не слишком причесанный седой ежик. Сквозь сильные линзы очков глаза смотрели внимательно и добро. В них был живой интерес, – по видимому, к каждому новому человеку. Удивил его английский – долгая жизнь в Америке так и не смогла истребить мягкий и певучий французский акцент. Бенуа Мандельброт сразу же сообщил, что лето 1934 года, когда ему было 10 лет, он провел в маленькой деревушке на территории нынешней Беларуси. Деревушка была бедной, всего в нескольких километрах проходила польско-советская граница. Его предостерегали: «В ту сторону не ходи, там дядька с ружьем стоит». Так с тех пор и не пришлось Мандельброту пересечь восточную границу Польши.

Иногда говорят о заносчивости, надменности Бенуа Мандельброта. Могу утверждать только обратное. Ни в одном разговоре он не дал почувствовать разницу в положении. Он первый мог поинтересоваться впечатлениями о докладах. Однажды речь зашла об архитектуре Кембриджа – в этом городе невозможно не заговорить об архитектуре. В частности, он поинтересовался, побывал ли я в Кингз Колледж Чепел, и когда узнал, что еще нет, посоветовал обязательно туда сходить. Что я и сделал вскорости, и искренне ему благодарен – сэкономив 6 фунтов, я бы не увидел красоты и величия этого уникального собора.

После торжественного ужина получилось так, что часть пути домой мы с Бенуа Мандельбротом и его женой Альетт шли вместе. На конференцию я брал диктофон, и в тот вечер он был у меня с собой. Мне пришла идея попросить Мандельброта сказать несколько слов белорусским студентам, и, к моему удивлению, он с готовностью согласился. Но поскольку на улице было довольно шумно, мы свернули в какой-то глухой и темный переулок. Место казалось совершенно неподходящим для знаменитостей. Но Мандельброт так не считал. Минуту подумав, он представился и пожелал студентам страны, в которой никогда не был, хорошо делать свое дело – учиться, а в конце добавил: «И давайте встретимся когда-нибудь».

Учиться... Мандельброт продолжал учиться всегда. По-моему, он прослушал все доклады на обеих конференциях. Он всегда сидел в одном из первых рядов. Иногда его голова склонялась, глаза были закрыты... но неожиданно он задавал вопрос, нацеленный в самую суть проблемы. В его собственных докладах всегда говорилось о новых конкретных результатах. Речь текла спокойно и одновременно воодушевленно. Иногда случались отклонения в сторону: он с удовольствием рассказывал о математиках, чьи работы относились к теме доклада. Складывалось впечатление, что он знал почти всех. Когда речь заходила об истории вопроса, на стол проектора одна поверх другой быстро ложились штук шесть «прозрачек» – поперек или наискосок, неважно, – и слышалось: «Это я сделал в этой работе, а этот подход исследовал в той». И становилось удивительно: как много сделал этот большой, спокойный и мудрый человек! Человеческая простота,

открытость, интерес к окружающему миру и мудрость – именно эти качества Бенуа Мандельброта я хотел бы выделить в первую очередь. Их подтвердила и вся наша дальнейшая переписка.

Я благодарен судьбе и Кеннету Фальконеру за честь быть с ним знакомым и с удовольствием посвящаю ему эту статью.

#### 14 вопросов Бенуа Мандельброту (январь 2005)

**Вопрос:** Как Вы думаете, будет ли когда-нибудь дано точное определение фрактала? Или это такое же общее понятие, как и Природа?

**ББМ:** Я не думаю, что определение «фрактала» стоит искать. Примерно так же плохо определены такие вполне устоявшиеся понятия, как «теория вероятностей», но это никого не беспокоит. Я подробно обсуждаю этот вопрос на страницах 14 и 15 своей книги «Multifractals and 1/f Noise» [37].

**Вопрос:** Можете ли Вы объяснить, как работает Ваша интуиция? Чем различаются геометрический и алгебраический (и другие, если существуют) типы интуиции?

**ББМ:** Математики используют рисунки разными способами, в совокупности они образуют широкий спектр. На одном его краю находятся те, кто главными считают формулы и слова, но рисунки находят полезными. Даже грубые диаграммы и неполные «визуализации» части своих мыслей помогают им передавать эти мысли коллегам.

На другом краю спектра находятся те, для которых рисунки и слова одинаково важны и помогают друг другу. В прошлом люди старательно вычерчивали треугольник и круг, потом развлекались, добавляя некоторые линии, и, в конечном счете, наблюдали, что некоторые точки пересечения линий вроде бы попадают на новые прямые линии. Каждое такое наблюдение добавляет новое предположение для доказательства. Эта процедура была обычной для Евклида, но впоследствии исчерпала себя. После Понселе она потеряла созидательность и вышла из употребления, оставшись чисто педагогическим средством.

Мой вклад состоял в том, чтобы возродить ее благодаря компьютеру. Я показал, что исчерпала себя не процедура как таковая, а всего лишь человеческая рука.

Способность увидеть новые образы за исходными данными всегда считалась даром, которым обладают многие представители рода человеческого, но не все. Это тоже общепризнано и очень хорошо выражено у Пуанкаре и Феликса Клейна.

**Вопрос:** Вы несколько раз говорили, что развили свою интуицию самостоятельно. Как Вы это делали? Можете ли Вы дать какой-нибудь совет, чтобы другие могли сделать то же самое?

**ББМ:** Кто знает? В подарок на свадьбу мы получили от Матери кавказский ковер, который она сама получила в качестве свадебного подарка от своей кузины, жившей в Баку. (Сейчас это суперантиквариат – около века в одной семье.) Мать говорила, что я учился ползать на этом ковре. Это могло бы означать, что Евклидовым структурам меня научил этот ковер. Это дикая мысль, но ковры с четким геометрическим узором так и остались моими любимыми.

Если более серьезно, то Отец был очарован картами. Они заполняли дом, и я очень рано научился их читать и связывать друг с другом детальные и грубые карты.

Шахматы – игра пространства, я выучил ее рано и играл много, до тех пор, пока мы не уехали из Восточной Европы в Западную.

Все это предположения. Менее предположительны два факта. Школы не имеют никакого понятия о том, как взрастить геометрическую интуицию, а вот вдалбливать алгебру – задача простая, как для обучения, так и для оценивания, даже механического, и школы очень хорошо в этом преуспели. Однако в повседневном английском есть глубокая поговорка: «используй или потеряешь». Следствием постоянного вдалбливания является то, что геометрическая интуиция может зачахнуть вовсе. Это приводит к ужасающему парадоксу: полностью дезорганизовав мое образование, Гитлер, возможно, помог сохранить мою интуицию.

**Вопрос:** Прокомментируйте, пожалуйста, свою фразу из интервью 1984 года для журнала «Omni»: «Я уверен, что как только художники познакомятся с новыми фрактальными средствами, некоторые из них создадут с их помощью великие вещи». И в связи с этим, Вы, конечно, знаете о «Группе Искусства и Сложности», объединяющей художников-фракталистов». Находите ли Вы их работы более фрактальными, чем те, которые были созданы некоторыми художниками в «дофрактальную» эпоху?

**ББМ:** После того интервью в «Omni» я познакомился со многими художниками, которые находили вдохновение во фракталах. Но, по правде говоря, наше время очень неблагоприятно для художников. Поэтому я провел намного больше времени, размышляя о том, что в работах таких давно умерших гениев, как Хокусаи, фрактальность исключительно интуитивна, но очевидно присутствует. Более того, музыка находится в лучшем положении, чем живопись, и она полна фракталами.

**Вопрос:** Давайте обратимся к музыке, но не будем касаться Баха, так как фрактальность его фуг хорошо известна. Видите ли Вы фрактальные черты в операх Вагнера или в симфониях и поэмах Скрябина, в которых напряжение колеблется бесконечно; в произведениях Шенберга или Шнитке, которые почти всеми воспринимаются как хаотические; или в джазовых композициях, постоянно уходящих и возвращающихся к своей главной теме?

**ББМ:** Фрактальная природа музыки очень хорошо просматривается. Впервые она была обнаружена (с использованием спектрального анализа) физиком, моим бывшим коллегой Ричардом Ф. Фоссом. На его работу имеется ссылка в ФГП = «Фрактальная Геометрия Природы». Его выводы вскоре были подтверждены на языке музыки двумя композиторами: родившимся в Трансильвании Гиорги Лигети, которого часто считают величайшим из композиторов настоящего времени, и американцем Чарльзом Вуориненом. Оба стали добрыми друзьями.

**Вопрос:** Вы начали свои исследования с лингвистики. В каких литературных жанрах Вы видите больше фракталов: стихах, народных сказках и песнях, эпосах Гомера или Лонгфелло...? Можно ли по произведению определить автора?

**ББМ:** «Лингвистика» – слово, имеющее очень специфическое значение, которое на самом деле не приложимо к теме моего исследования. Мой вклад состоял в объяснении универсальной общности для всех языков того, что распределение словарных частот подчиняется закону Ципфа.

**Вопрос:** С какими достижениями или направлениями в искусстве Вы бы посоветовали ознакомиться математикам и другим ученым? И наоборот, какие научные принципы и математические закономерности было бы полезно знать людям искусства?

**ББМ:** Спонтанно и с незапамятных времен художники активно использовали инвариантности относительно сдвигов и вращений – это классика; а также относительно растяжения и сжатия – что, конечно же, характеризует фрактальность. Для современных художников соответствующие математические достижения одновременно и наиболее просты для восприятия, и наиболее полезны.

**Вопрос:** Каковы Ваши аргументы за и/или против изучения фрактальной геометрии в школе?

**ББМ:** За – их Вы можете найти во вводном разделе книги, которую мы написали с М.Л. Фреймом<sup>5</sup>.

Против – инерция, пессимизм («это все равно не сработает, так что нечего и беспокоиться»), боязнь местного начальства («мой босс их не любит – хотя на самом деле ничего о них не знает, но слышал, что это всего лишь мода»). Однако моды длятся 3 недели, 3 месяца, 3 года, но не 30 лет).

**Вопрос:** Означает ли фрактальность естественных структур, таких как растения, ландшафты, раковые опухоли и галактики, что те процессы, которые привели к их образованию тоже обладают общими чертами?

**ББМ:** Вовсе нет. Фрактальность часто является результатом роста. Но глава 11 ФГП утверждает, что фрактальность характеризует также решения многих дифференциальных уравнений.

**Вопрос:** Как соотносятся между собой теория фракталов и теория хаоса по степени общности?

**ББМ:** Фракталы и хаос имеют очень широкую область пересечения. Она включает, например, множество Мандельброта. Но фрактальные горы (с этой точки зрения) не имеют ничего общего с хаосом, так же как масса исследований хаоса не имеет никакого отношения к фракталам.

**Вопрос:** В прошлогоднем интервью журналу «Le Monde 2» [14] Вы сказали, что все еще одиноки в воплощении синтеза. Как можно изменить эту ситуацию? Может быть, необходима свежая идея? Что Вы можете сказать о синергетике? Могут ли наука и искусство, представляющие собой два способа познания мира, быть объединены в новой Игре в Бисер?

---

<sup>5</sup> Имеется в виду книга [38]. В ней говорится о том, что преподавание фрактальной геометрии в школе делает изучение математики интересным даже для гуманитариев, красота фракталов привлекает учеников и, что в особенности важно, приближает школьную математику к той границе, за которой начинается неизведанное.

**ББМ:** Общество организовано так, что специализация эффективно поддерживается многими способами. Синтез восхваляется до тех пор, пока дело ограничивается словами и обещаниями. Его терпят, пока он бесплоден (например, синергетика очень слабо повлияла на господствующую тенденцию). Более интересные случаи, в которых синтез влияет на общее состояние, одновременно и более сложны. Мир промышленности, в котором я жил 35 лет, часто нуждается в синтезе и принимает его без возражений. Мир науки терпит такие виды деятельности, как биохимия, которые начинались как ограниченный синтез, но вскоре превратились в новые области, в дополнение к старым. Все такие категории игнорируют тех немногих индивидуумов, которые успешно осуществляют широкий синтез, выходящий за пределы двух областей; их решительно ущемляют.

**Вопрос:** Гарри Флейк в своей книге «Алгоритмическая красота природы» утверждает, что наиболее интересными являются те структуры, которые лежат между строгим порядком и хаосом, подобно тому, как демократия находится посередине между тоталитаризмом и анархией. Может ли знание теорий фракталов и хаоса способствовать принятию верных решений экономических, политических и социальных проблем?

**ББМ:** Утверждение Флейка длительное время поддерживается многими, в том числе и мной. Но пример, который использую я, другой – а именно, фракталы. Современное состояние экономики, политологии и социологии примитивно, и я думаю, что фракталы окажутся существенными для их дальнейшего прогресса.

**Вопрос:** Как бы Вы охарактеризовали роль работ Колмогорова, Шарковского и, возможно, других математиков из стран бывшего Советского Союза в создании современных междисциплинарных наук?

**ББМ:** Я встречал Колмогорова и считаю его работы исключительно вдохновляющими. Однако другие русские ученые, которых я встречал, почти так же специализированы, как и их западные коллеги.

**Вопрос:** Вы читали лекции во многих странах и университетах. Собираетесь ли Вы прочесть когда-нибудь хотя бы одну лекцию в России, Беларуси, Украине?

**ББМ:** Я в хорошей форме, но мне на несколько месяцев больше 80, и мне не хотелось бы уже далеко ехать для того, чтобы выступить всего с одной лекцией. Первоочередной приоритет я отдаю написанию нового, продолжаю работать очень напряженно и совершенно не настроен тратить много времени на дорогу. Другим фактором является то, что для того, чтобы моя работа получила широкое признание, потребовалось длительное время, а сегодня меня широко чествуют специфическими способами, и я не в состоянии это остановить: награды, академии, докторские степени и т.д. Это очень приятно, но занимает столько времени. Наконец, на некоторые конференции я езжу просто для того, чтобы поучиться. Вся эта деятельность не оставляет времени для туризма, любопытства или отдельных лекций. Мне очень жаль, что это так.

### Благодарности

Я глубоко благодарен герою данной статьи Бенуа Мандельброту, любезно согласившего ответить на вопросы и приславшего мне книгу [23] и некоторые статьи из [39]. Фотография также приведена с его любезного согласия. Благодарю своих друзей: профессора Дэна Кемпа, чья диссертация была посвящена биографии идеи фракталов, и который прислал мне свой рассказ о Б. Мандельброте [13], Дэвида Хейтона, сообщившего о работе [35], и профессора В.И. Заляпина который поддержал мой энтузиазм в работе над статьей и помог избежать математических ошибок.

### Литература

1. Fairall J. Creative Genius Behind the Theory// The Australian. – 1990. – February 13.
2. Мандельброт Б. Фракталы, случай и финансы. – Москва–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003. – 255 с.
3. Gleick J. Chaos: Making a New Science. – New York: Viking Penguin, 1987. – 352 p.
4. Шлык В.А. В защиту «Хаоса», фрактальной геометрии, Бенуа Мандельброта и Анри Пуанкаре// Педагогические и информационные технологии в образовании. – 2002. – Вып. 5. – [http://scholar.urc.ru:8002/ped\\_journal](http://scholar.urc.ru:8002/ped_journal).
5. Mandelbrot B.B. Les objets fractals: forme, hasard et dimension. – Paris: Flammarion, 1975. – 192 p.

6. Мандельброт Б. Фракталы и возрождение теории итераций// Пайтген Х.-О., Рихтер П.Х. Красота фракталов. – М.: Мир, 1993. – С. 131–140.
7. Davis M. Profile of Benoit B. Mandelbrot// *Omni Magazine*. – 1984. – Feb. – <http://www.math.yale.edu/mandelbrot/pdfs/profile.pdf>.
8. The MacTutor History of Mathematics archive. – <http://www-history.mcs.st-and.ac.uk/history/index.html>.
9. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: Институт компьютерных исследований, 2002. – 655 с.
10. Strichartz R.S. Analysis on Fractals// *Notices of the AMS*. – 1999. – V. 46. – Nov. – P. 1199–1208.
11. Stauffer D., Stanley H.E. From Newton to Mandelbrot. – New York: Springer, 1996. – 209 p.
12. Mandelbrot B.B. Towards a second stage of indeterminism in science// *Interdisciplinary Science Reviews*. – 1987. – №. 12. – P. 117–127.
13. Camp D. R. Benoit Mandelbrot: The Euclid of Fractal Geometry// *Mathematics Teacher*. – 2000. – V. 93. – №. 8, Nov. – P. 708–712.
14. Barthélemy P. Un Genie né dans les Choux: Rencontre avec l'Inventeur des Fractales// *Le Monde* 2. – 2004. – 16–17 Mai. – P. 60–63. – [http://www.math.yale.edu/mandelbrot/pdfs/lemonde\\_barthelemy.pdf](http://www.math.yale.edu/mandelbrot/pdfs/lemonde_barthelemy.pdf).
15. Mandelbrot B.B. A maverick's apprenticeship// *The Wolf Prize for Physics*. Ed. by D. Thouless. – Singapore: World Scientific, 2004. – <http://www.math.yale.edu/mandelbrot/pdfs/mavericksApprenticeship.pdf>.
16. Библия. Бытие.
17. Петерс Э. Хаос и порядок на рынках капитала. Новый аналитический взгляд на циклы, цены и изменчивость рынка. – М.: Мир, 2000. – 333 с.
18. Coggan P. The Long View: The End of Normality// *Financial Times*. – 2004. – July 2. – <http://www.math.yale.edu/users/mandelbrot/pdfs/scrapbookOther.pdf>.
19. Gomory R. E. Foreword to: Mandelbrot B. B. *Fractals and Scaling in Finance: Discontinuity, Concentration, Risk*. – New York: Springer, 1997. – 551 p.
20. Mandelbrot B.B. How long is the coast of Britain? Statistical self-similarity and fractional dimension// *Science*. – 1967. – V. 155. – P. 636–638.
21. Mandelbrot B.B. *Fractals and the Rebirth of Experimental Mathematics*. Foreword to: Peitgen H.-O., et al. *Fractals for the Classroom. Introduction to Fractals and Chaos*. – New York: Springer, 1992. – P. 1–16.
22. Devaney R.L. Mandelbrot's Vision for Mathematics// *Fractal Geometry and Applications: A Jubilee of Benoit Mandelbrot*. Eds. M.L. Lapidus, M. van Frankenhuijsen. (Proc. of Symposia in Pure Mathematics. Vol. 72). – Rhode Island: Amer. Math. Soc. Providence, 2004. – P. 39–40. – <http://www.math.yale.edu/mandelbrot/pdfs/scrapbookFractals.pdf>.
23. Mandelbrot B.B. *Fractals and Chaos: The Mandelbrot Set and Beyond*. – New York: Springer-Verlag, 2004. – 308 p.
24. Weaver J. Yale «Father of Fractals» to be Awarded Prestigious Prize in Japan. – [http://www.math.yale.edu/mandelbrot/pdfs/jp\\_yaleRelease.pdf](http://www.math.yale.edu/mandelbrot/pdfs/jp_yaleRelease.pdf).
25. York D. Rough edge of math leads to scenery by computer// *The Toronto Globe and Mail*. – 1983. – April 8. – <http://www.math.yale.edu/mandelbrot/pdfs/scrapbookFractals.pdf>.
26. Lapidus M.L. *Fractal Geometry and Applications – An Introduction to this Volume*// *Fractal Geometry and Applications: A Jubilee of Benoit Mandelbrot*. Eds. M.L. Lapidus, M. van Frankenhuijsen. (Proc. of Symposia in Pure Mathematics. Vol. 72). – Rhode Island: Amer. Math. Soc. Providence, 2004. – P. 1–25.
27. Sapoval B. Is randomness partially tamed by fractals?// *Fractal Geometry and Applications: A Jubilee of Benoit Mandelbrot*. Eds. M.L. Lapidus, M. van Frankenhuijsen. (Proc. of Symposia in Pure Mathematics. Vol. 72). – Rhode Island: Amer. Math. Soc. Providence, 2004. – P. 55–56.
28. Mumford D.B. My encounters with Benoit Mandelbrot// *Fractal Geometry and Applications: A Jubilee of Benoit Mandelbrot*. Eds. M.L. Lapidus, M. van Frankenhuijsen. (Proc. of Symposia in Pure Mathematics. Vol. 72). – Rhode Island: Amer. Math. Soc. Providence, 2004. – P. 61–62.

29. Mandelbrot B.B. Fractals: Form, Chance, and Dimension. – San Francisco: Freeman & Co, 1977. – 265 p.
30. Frame M., Mandelbrot B., Neger N. Fractal Geometry. – Yale University. – <http://classes.yale.edu/fractals/index.html>.
31. Шлык В.А. Фракталы в абстрактном искусстве и дизайне// Изв. Челяб. науч. центра. – 2004. – Вып. 1 (22). – С. 231–244. – [http://csc.ac.ru/news/2004\\_1/2004\\_1\\_18\\_1.zip](http://csc.ac.ru/news/2004_1/2004_1_18_1.zip).
32. Condé S. La Fractalité dans l'Art Contemporain. – Paris: La Différence, 2001. – 192 p.
33. Flake G.W. The Computational Beauty of Nature. – Cambridge, Ma.: MIT Press, 1998. – 495 p.
34. Вейль Г. Симметрия. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 191 с.
35. Mandelbrot B.B. A Theory of Roughness// Edge. The Third Culture. – 2004. – № 151, Dec. 20. – <http://www.edge.org/documents/archive/edge151.html>.
36. Weyl H. The Open World. Three lectures on the metaphysical implications of science. – New Haven: Yale Univ. Press, 1932. – 84 p.
37. Mandelbrot B.B. Multifractals and 1/f Noise: Wild Self-Affinity in Physics (1963–1976). – New York: Springer-Verlag, 1999. – 442 p.
38. Mandelbrot B.B., Frame M.L. Fractals, Graphics, and Mathematical Education. – Washington: MAA, 2002. – 206 p.
39. Fractal Geometry and Applications: A Jubilee of Benoit Mandelbrot. Eds. M.L. Lapidus, M. van Frankenhuysen. (Proc. of Symposia in Pure Mathematics. Vol. 72). – Amer. Math. Soc. Providence, Rhode Island, 2004. – 1111 p.

*Поступила в редакцию 19 мая 2005 г.*

## МОДЕЛЬ НАКОПЛЕНИЯ УСТАЛОСТНОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ИСТОРИИ НАПРЯЖЕНИЙ: ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ВЕРИФИКАЦИЯ

А.А. Абызов, О.С. Садаков, Н.О. Фельк

Концепция накопления усталостного повреждения в связи с эволюцией микропластических деформаций (ЭМД) позволяет унифицировать представления о природе много- и малоциклового усталости и получить инструмент для расширения области моделируемых ситуаций. Для анализа ЭМД удобно использовать структурную модель, обобщающую модель Мазинга на случай сложного напряженного состояния. Для упрощения анализа используется модифицированный принцип Мазинга. Кроме того, учитывается влияние шаровой части тензора напряжений в духе критерия Колмогорова. Приводятся результаты проверки модели при плоском напряженном состоянии.

С развитием вычислительной техники все более широкое применение находят методики расчетной оценки усталостной долговечности ответственных деталей на ранних стадиях проектирования. Наибольшие трудности при этом возникают в случаях многопараметрического нагружения, здесь отсутствуют стандартные методики. В работе [1] было предложено распространить модель накопления повреждений [2], первоначально разработанную для случая малоциклового усталости, на случай многопараметрического многоциклового нагружения. Исходная идея модели состоит в том, что чисто обратимое деформирование не вносит повреждений, а усталость связана с микропластическими деформациями.

Циклические диаграммы деформирования  $\sigma_a(p_a)$  конструкционных сталей хорошо описываются формулой Рамберг – Осгуда [3]

$$\sigma_a = A p_a^m, \quad (1)$$

где  $\sigma_a$  и  $p_a$  – амплитуды напряжений и пластической деформации;  $A$  и  $m$  – постоянные (характеристики материала). Это выражение позволяет рассчитать величину пластической деформации при любой, самой малой амплитуде напряжений. Здесь предполагается регулярное циклическое нагружение при произвольном напряженном состоянии;  $\sigma$  и  $p$  – интенсивности напряжений и деформаций:  $\sigma \equiv \sqrt{s_{ij}s_{ij}}$ ;  $p \equiv \sqrt{p_{ij}p_{ij}}$ ;  $s_{ij}$  и  $p_{ij}$  – компоненты девиаторов напряжений и пластических деформаций. Применив дополнительно формулу Коффина

$$N_f p_a^\alpha = C, \quad (2)$$

где  $N_f$  – число циклов до разрушения;  $\alpha$  и  $C$  – характеристики материала, получим усталостную диаграмму во всем диапазоне чисел циклов – от малоциклового до обычной усталости. Естественно, что при переходе от одного диапазона чисел циклов к другому могут включаться дополнительные механизмы, влияющие на повреждаемость, и для надежного моделирования параметры соответствующего математического описания следует определять в нужном диапазоне чисел циклов. Ниже мы будем рассматривать многоцикловую усталость.

В отличие от анализа малоциклового усталости, в случае микропластического деформирования решение краевой задачи производится в рамках теории упругости. По найденной истории деформаций в опасной точке следует определять историю микропластических деформаций. Это можно сделать лишь на основании модели среды, учитывающей ее микронеоднородность. Наиболее удобной нам представляется структурная модель среды, обобщающая модель Мазинга на непропорциональное нагружение.

Предполагается, что элементарный объем материала работает как совокупность идеально-пластических подэлементов (ПЭ) с отличающимися значениями пределов текучести. При сложном напряженном состоянии поверхности текучести ПЭ являются сферами Мизеса в девиаторном пространстве. Деформации ПЭ считаются одинаковыми и поведение элемента объема характеризуется движением всего набора сферических поверхностей текучести в девиаторном пространстве деформаций  $\{\bar{\epsilon}\}$  при одинаковой истории полной деформации. В недеформированном состоянии центры этих сфер находятся в начале координат. В процессе деформирования материала происходит перемещение точки  $e$ , соответствующей текущей деформации. Когда она достигает какой-либо поверхности текучести и стремится выйти за нее, происходит смещение центра этой поверхности таким образом, чтобы точка  $e$  все время находилась на поверхности [4].

Положение центров поверхностей текучести представляет текущее значение пластической деформации соответствующих ПЭ. Под неупругой деформацией  $\bar{p}$  понимается среднее по ПЭ:

$$\bar{p}(t) = \left\langle \bar{p}^k(t) \right\rangle \equiv \sum_{k=1}^N p^k(t) g_k.$$

«Веса»  $g_k$  и значения пределов текучести ПЭ  $\sigma_T^k$  в совокупности с характеристиками упругости и числом ПЭ  $N$  определяют структурную модель конкретного материала.

При пропорциональном повторно-переменном нагружении центры поверхностей текучести смещаются по прямой, проходящей через начало координат. Роль амплитуды пластической деформации при этом играет изменение пластической деформации от момента последнего реверса  $\bar{p}_* = \bar{p} - \bar{p}_v$ , где  $\bar{p}_v$  – значение  $\bar{p}$  в момент последнего изменения знака соответствующей деформации. В соответствии с принципом Мазинга выражение (1) преобразуется в следующее выражение:

$$r_* = A(p_* / 2)^m / G, \quad (3)$$

где  $r_*$  – интенсивность изменения упругой деформации от момента реверса;  $p_*$  – интенсивность изменения пластической деформации;  $G$  – модуль сдвига.

Для случая нерегулярного пропорционального нагружения, когда формула Коффина (2) не может быть использована, ее можно заменить уравнением состояния [1, 2]:

$$d\omega = K\nu^\beta d\lambda. \quad (4)$$

Здесь  $\omega$  – мера поврежденности материала,  $d\lambda$  – интенсивность приращения пластической деформации,  $K$  и  $\beta$  – характеристики материала. Параметр состояния  $\nu$  представляет отношение  $p_* / r_*$ , которое в структурной модели однозначно связано с относительным весом ПЭ, вошедших на данном этапе ( $d\lambda$ ) в неупругое деформирование. Из уравнения состояния (4), полагая, что разрушению отвечает значение  $\omega = 1$ , нетрудно получить формулу Коффина (2).

В случае непропорционального нагружения с помощью структурной модели можно рассчитать историю изменения неупругих деформаций ПЭ  $\bar{p}^k(t)$  и, осредняя, историю  $\bar{p}$ . Однако понятие реверса и параметра  $\nu$  при этом становятся неопределенными. Для упрощения анализа поведения ПЭ при произвольных программах деформирования была предложена модификация деформационной теории [5]. Определенным образом введено понятие реверсов (в пространстве деформаций они уже не лежат на одной прямой) и определение параметра  $\nu$ , по-прежнему обобщенно характеризующее относительный вес группы неупруго деформирующихся ПЭ.

Расчет накопленного повреждения выполняется для процессов изменения компонентов тензора напряжений, заданных в виде массивов значений. Каждое значение соответствует определенному моменту времени, изменяющемуся с постоянным шагом  $\Delta t$ . Для каждого шага нагружения определяют смещение центров поверхностей текучести в девиаторном пространстве и, следовательно, величины  $\nu_i$ ,  $\Delta\lambda_i$ . В соответствии с (4) на каждом шаге нагружения получают приращение накопленного повреждения  $\Delta\omega$ ; накопленное повреждение  $\omega$  рассчитывается как сумма повреждений на каждом шаге нагружения.

В работе [1] приведена методика идентификации модели накопления повреждений (4) и представлены результаты некоторых тестовых расчетов. Эти результаты свидетельствуют, что

при гармоническом и случайном одноосном нагружении с нулевым средним напряжением модель дает результаты, практически совпадающие с общепринятыми подходами.

При разработке методики расчетной оценки усталостной долговечности важным является вопрос учета среднего напряжения цикла. В [6] в качестве параметра, определяющего это влияние, предложено использовать среднее напряжение  $\sigma_o$  или какой-либо его безразмерный аналог. В процессе дальнейшей разработки рассматриваемой методики расчетной оценки усталостной долговечности было предложено модифицированное выражение для расчета приращения накопленного повреждения, учитывающее влияние  $\sigma_o$ . Такое выражение должно удовлетворять определенным требованиям:

– для регулярных процессов нагружения с напряжением  $\sigma_o = 0$  (случай чистого сдвига) результаты должны совпадать с результатами по выражению (4);

– при одинаковой амплитуде для циклов с положительным средним напряжением накопленное повреждение должно быть больше, а с отрицательным – меньше, чем в симметричном цикле.

Этим требованиям удовлетворяет выражение

$$\Delta\omega = K \cdot \nu^\beta \cdot \Delta\lambda \cdot \left(1 + k_0 \cdot \frac{\sigma_o}{\sigma_{0T}}\right)^{t_0}, \quad (5)$$

где  $k_0$  и  $t_0$  – безразмерные коэффициенты, определяемые при идентификации модели. Очевидно, что значения этих коэффициентов зависят от свойств материала.

Идентификацию предлагаемой модели можно выполнить, например, сопоставляя результаты по выражению (5) для случая одноосного гармонического нагружения с ненулевым средним напряжением с результатами, получаемыми традиционными методами.

В случае гармонического нагружения при одноосном напряженном состоянии в несимметричном цикле обычно рассчитывают приведенную амплитуду напряжений [7]

$$\sigma_{amp} = \sigma_a + \psi \cdot \sigma_m, \quad (6)$$

где  $\sigma_a$  – амплитуда напряжения в цикле,  $\sigma_m$  – среднее напряжение в цикле,  $\psi$  – коэффициент приведения (характеристика материала, обычно  $\psi$  находится в диапазоне 0,1...0,3). В дальнейшем расчет ведут так же, как для симметричного цикла.

Используя аппроксимацию кривой Велера [7]

$$N / N_0 = (\sigma_{-1} / \sigma_a)^{m_B},$$

где  $\sigma_{-1}$  – предел выносливости;  $N_0$  – базовое число циклов;  $m_B$  – показатель наклона кривой (характеристики материала);  $N$  – число циклов до разрушения;  $\sigma_a$  – амплитуда напряжений, с помощью (6) можно получить выражение для отношения накопленного повреждения за цикл нагружения со средним напряжением  $\sigma_m$  к накопленному повреждению за цикл с нулевым средним напряжением и такой же амплитудой:

$$F\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_a}\right) = \frac{\omega_{\sigma_m}}{\omega_{\sigma_m=0}} = \left(1 + \psi \frac{\sigma_m}{\sigma_a}\right)^{m_B}. \quad (7)$$

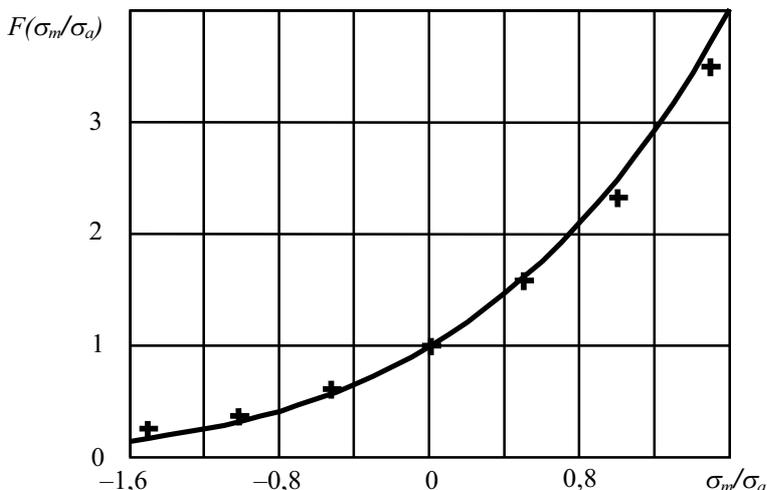
По результатам расчетов были получены значения коэффициентов  $k_0$  и  $t_0$  для материалов, различающихся значениями  $m_B$  и  $m$ , а также коэффициента приведения  $\psi$ . Эти данные представлены в табл. 1 и на рисунке. Приведенное на рисунке сопоставление зависимости (7) с результатами, полученными с помощью предлагаемой модели (5) подтверждает их качественное и количественное соответствие.

Для проверки справедливости предлагаемой методики при плоском напряженном состоянии использованы результаты испытаний тонкостенных трубчатых образцов из сталей Ст.10 и 45, опубликованные в [8, 9]. При проведении испытаний образцы нагружались силой, направленной вдоль оси, и внутренним давлением. Во время всех испытаний окружное напряжение  $\sigma_\theta$  изменялось по гармоническому закону с коэффициентом асимметрии  $R_\theta = 0$  (пульсирующий цикл):

$$\sigma_\theta(t) = \sigma_{\theta a} (\cos(2\pi f_\theta t) + 1),$$

где  $\sigma_{\theta a}$  – амплитуда напряжений,  $f_\theta$  – частота. Осевое напряжение  $\sigma_x$  изменялось либо по гармоническому закону с различными значениями коэффициента асимметрии цикла  $R_x$  фазе или в про-

тивофазе с  $\sigma_\theta$ , либо по бигармоническому закону. В последнем случае процесс  $\sigma_x(t)$  описывается выражением:



$$\sigma_x(t) = \sigma_{xa1} \cos(2\pi f_{x1}t) + \sigma_{xa2} \cos(2\pi f_{x2}t),$$

где  $\sigma_{xa1}$ ,  $\sigma_{xa2}$  – амплитуды напряжений,  $f_{x1}$ ,  $f_{x2}$  – частоты. В результате получены средние значения долговечности при одно- и двухчастотном нагружении.

Влияние среднего напряжения на относительное накопленное повреждение:  
 — зависимость по выражению (7),  
 + – по выражению (5)

Таблица 1

$\psi$	$m_B = 4$				$m_B = 5$				$m_B = 6$			
	$m = 0,1$		$m = 0,15$		$m = 0,1$		$m = 0,15$		$m = 0,1$		$m = 0,15$	
	$k_0$	$t_0$	$k_0$	$t_0$	$k_0$	$t_0$	$k_0$	$t_0$	$k_0$	$t_0$	$k_0$	$t_0$
0,1	0,95	1,3	0,95	1,3	0,90	1,3	0,90	1,5	0,90	1,6	0,90	1,6
0,2	0,90	2,6	0,90	2,7	0,90	2,6	0,90	2,7	0,90	2,2	0,90	2,3
0,3	0,90	4,0	0,90	4,0	0,90	3,8	0,90	3,9	0,90	3,4	0,90	3,6

Таблица 2

Результаты экспериментов и расчетов при одночастотном нагружении

№ п/п	$ \sigma_x _{\max}$ , МПа	$R_x$	$ \sigma_\theta _{\max}$ , МПа	Среднее экспериментальное число циклов до разрушения, $\times 10^{-6}$	Расчетное число циклов до разрушения, $\times 10^{-6}$
Сталь Ст. 10, синфазное нагружение					
1	268	0	268	1,38	1,62
2	159	-0,5	259	3,54	3,83
3	120	-1	240	3,08	3,6
Сталь Ст. 10, противофазное нагружение					
4	180	-1	160	1,44	1,84
5	145	$\infty$	145	2,23	2,58
6	70	-1	140	4,64	6,02
Сталь 45, противофазное нагружение					
7	120	-1	240	0,81	0,74
8	100	-1	235	2,31	2,44

Таблица 3

Результаты экспериментов и расчетов при двухчастотном нагружении (сталь Ст. 10)

№ п/п	$\sigma_{xa1}$ , МПа	$f_{x1}$ , Гц	$\sigma_{xa2}$ , МПа	$f_{x2}$ , Гц	$\sigma_{\theta a}$ , МПа	$f_\theta$ , Гц	Среднее экспериментальное число циклов до разрушения, $\times 10^{-6}$	Расчетное число циклов до разрушения, $\times 10^{-6}$
1	120	10	60	0,5	120	10	2,69	3,06
2	131	10	66	0,5	131	10	1,03	1,22
3	85	20	85	5	85	20	0,73	0,96
4	85	20	85	10	85	20	0,71	1,18

Приведенные в [8, 9] экспериментальные данные были сопоставлены с расчетными оценками числа циклов до разрушения, полученными по предлагаемой методике. Результаты для некоторых случаев представлены в табл. 2 и 3. Анализ этих данных показывает, что расхождение расчетной и средней экспериментальной долговечности не превышает 50 %, что является вполне удовлетворительным.

### Литература

1. Абызов А.А., Садаков О.С. Применение структурной модели для оценки усталости при многопараметрическом случайном воздействии// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 5. – № 2(42). – С. 73–79.
2. Gokhfeld D.A., Kononov K.M., Poroshin V.B., Sadakov O.S. Coupled Mathematical Models for Cyclic Inelastic Deformation and Damage Accumulation Processes// Trans. 10-th Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology (Anaheim, USA, 1989). – V. L. – P. 19–24.
3. Механические свойства сталей и сплавов при нестационарном нагружении: Справочник// Д.А. Гохфельд, Л.Б. Гецов, К.М. Кононов и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 1996. – 408 с.
4. Гохфельд Д.А., Садаков О.С. Пластичность и ползучесть при переменных нагружениях. – М.: Машиностроение, 1984. – 325 с.
5. Гохфельд Д.А., Садаков О.С. Модификации деформационной теории. Принцип подобия при непропорциональном нагружении// Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». – 2001. – Вып. 1. – № 6(06). – С. 16–24.
6. Абызов А.А., Садаков О.С. О влиянии первого инварианта напряжений на малоцикловую усталость// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 5. – № 2(42). – С. 69–72.
7. Когаев В.П. Расчеты на прочность при напряжениях, переменных во времени. – М.: Машиностроение, 1993. – 363 с.
8. Павлов П.А., Маликбеков А.К. Многоцикловая усталость углеродистых сталей при плоском напряженном состоянии. Сообщение 1// Проблемы прочности. – 1986. – № 1. – С. 55–60.
9. Павлов П.А., Маликбеков А.К. Многоцикловая усталость углеродистых сталей при плоском напряженном состоянии. Сообщение 2// Проблемы прочности. – 1986. – № 8. – С. 41–45.

*Поступила в редакцию 1 ноября 2005 г.*

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЖАТОМНОГО ПРОСТРАНСТВА ДЛЯ АНАЛИЗА МОДЕЛЕЙ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТИ

*А.Г. Воронцов, Д.А. Куц*

**Предлагается способ анализа пространственного расположения атомов в моделях жидкости, основанный на исследовании топологии межатомного пространства – системы симплицальных полостей. Взаимное расположение полостей легче поддается анализу, чем сетки Вороного и Делоне, используемые для описания расположения самих атомов. Получено качественное и количественное описание изменений, происходящих в структуре моделей расплавов Hg, Ga, Cs при повышении температуры. Проведено сравнение предложенного метода с традиционным статистико-геометрическим методом анализа моделей, методом Вороного–Делоне.**

В настоящее время изучению неупорядоченных веществ уделяется существенно больше внимания, чем раньше. С одной стороны это связано с отсутствием достаточно полной теории в этой области, в отличие от обладающих трансляционной симметрией систем, а с другой стороны – все большей технологической востребованностью неупорядоченных материалов. До недавнего времени было возможно только построение качественных моделей, но значительное увеличение вычислительной мощности современных компьютеров открыло возможности получения количественных результатов методами численного моделирования.

Для однокомпонентных жидкостей существуют методы восстанавливающие расположение атомов: молекулярная динамика и Монте-Карло, а так же более современные численные методы: метод Шоммерса [1] и обратного Монте-Карло [2]. Причем методы обратного Монте-Карло и Шоммерса позволяют получать модели, функции радиального распределения которых заведомо соответствуют экспериментальным. Трудности численного анализа моделей связаны с тем, что объем информации, полученной после определения координат атомов, существенно больше, чем содержится в исходных данных дифракционного эксперимента. Поэтому возникает необходимость развития компьютерных методов статистико-геометрического анализа. Одним из возможных подходов являются метод Вороного–Делоне [3]. В этом методе формируется система многогранников Вороного (МВ), покрывающих всю модель, или дуальная к ней система симплексов Делоне (СД). Многогранник Вороного – область пространства, находящаяся ближе к одному из атомов, чем к остальным. МВ полностью заполняют пространство и несут информацию о локальной пространственной конфигурации, характерной для каждого отдельного атома. Соединив атомы, являющиеся геометрическими соседями в разбиении Вороного, можно получить симплексы Делоне, которые формируют сетку Делоне. Разбиение пространства на МВ или СД существует и однозначно для большого класса систем, что определило использование этого метода для объектов, не обладающих симметрией.

Предлагавшиеся ранее методы анализа разбиения Вороного или Делоне основаны на изучении статистических закономерностей форм и размеров получающихся областей. Изучалась статистика объема, площадей граней, числа граней, числа ребер на гранях многогранников Вороного [3] и тетраэдричность, октаэдричность [4], совершенность [5] симплексов Делоне. Очевидно, что статистический анализ разбиения Вороного затруднен большим разнообразием метрических параметров и широким диапазоном изменения топологических. В случае сетки Делоне изучение ее топологических свойств осложняется тем, что число выходящих из одного узла ребер может достигать 15–20.

Недавние работы [6, 7] по изучению геометрических характеристик неупорядоченных моделей показали, что конфигурация межатомного пространства более чувствительна к неоднородностям атомной структуры, чем к положению самих атомов, т.е. модели, имеющие схожие функции радиального распределения атомов можно различить, если провести исследование межатомного

пространства в них. Таким образом, систематический анализ межатомного строения жидкости позволяет полнее раскрыть особенности ее структуры. В этой работе предлагается способ анализа структуры жидкости, основанный на исследовании свободного от атомов пространства (системы симплициальных полостей), и рассматривается применение его для сравнения атомных моделей и количественного определения структурных изменений в них.

### Метод исследования

Новое развитие метод симплексов Делоне получает при определении свободного объема в модели. Симплекс Делоне определяет не только связи атомов, но и положение симплициальной полости (СП) – сферической области межатомного пространства максимального объема [3]. Симплициальная полость по определению сфера, внешне касающаяся 4-е атомные сферы и не пересекающаяся с другими атомными сферами. В двухмерном случае, показанном на рис. 1, сферы являются окружностями, а симплексы – треугольниками. В этой работе для выявления статистических закономерностей расположения атомов жидкости исследуется часть пространства, занятая симплициальными полостями. Построение полостей производится с помощью известного метода симплексов Делоне, однако получаемая система симплициальных полостей имеет более простое топологическое строение, чем сетка Делоне. Это обстоятельство облегчает процедуру анализа изменений структуры происходящих при переходе от модели к модели.

Расположение центров атомов известно из моделирования, поэтому для определения симплициальных полостей необходимо задать размеры атомов. Радиусы атомных сфер можно определять по-разному: можно, например, положить их одинаковыми, равными некоторой величине, исходя из размеров внешних электронных оболочек. Естественно, это порождает некоторую неопределенность в выборе радиусов атомных сфер. Неопределенность в выборе радиуса атомных сфер преодолевалась следующим образом. Возьмем в качестве начального атомного радиуса некоторое, одинаковое для всех, значение таким образом, чтобы атомные сферы не пересекались. Затем одновременно будем одинаково увеличивать атомные сферы. Если какая-нибудь атомная сфера коснется другой, то далее ее радиус не увеличиваем. В результате мы получаем атомные сферы немного различающихся радиусов, причем они не пересекаются. Такой выбор атомных сфер в простых жидкостях можно объяснить попыткой определения максимальной области сферически симметричного потенциала, соответствующего определенному атому, и тем, что размеры атомов не могут быть строго определены и зависят от локальной плотности. Это построение, удобно использовать для сравнения систем, имеющих сходную природу, но различные значения атомной плотности, например модели одной и той же жидкости при различных температурах. При таком выборе атомных сфер изменение масштабов системы приводит только к изменению размеров сфер (атомных и симплициальных), при этом изменения их взаимного расположения не происходит.

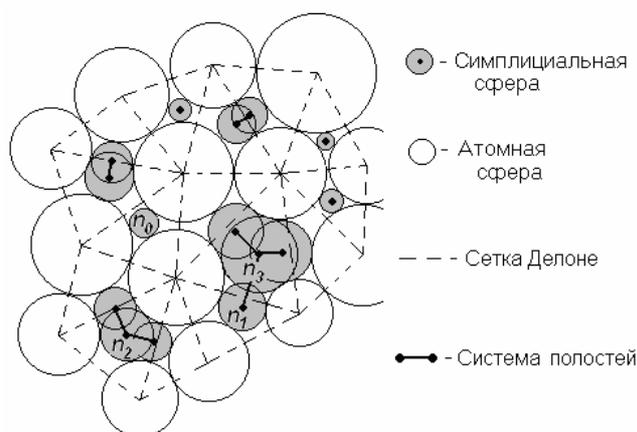


Рис. 1. Двухмерная иллюстрация построения сетки Делоне и системы симплициальных полостей

Для анализа не занятого атомными сферами пространства определим граф симплициальных полостей. Вершинами этого графа являются центры симплициальных полостей. Две вершины этого графа будем считать соединенными ребром, если соответствующие этим вершинам симплициальные полости пересекаются и принадлежат соседним СД. Двухмерная иллюстрация этого построения приведена на рис. 1. Необходимо отметить, что граф симплициальных полостей обладает более простым топологическим строением, чем сетка Делоне. Если в сетке Делоне из каждого узла может выходить до 15–20 ребер, то в полученном графе число приходя-

щих на одну вершину ребер не превышает четырех (в двухмерном случае – трех). Совокупность множества симплициальных полостей с соответствующим графом симплициальных полостей будем называть системой симплициальных полостей. Ее простое топологическое строение и физический смысл, а также то, что каждая полость определяется четырьмя атомами, т.е. устанавли-

ливают закономерности взаимного расположения групп атомов, позволяет по-новому решать задачу описания структуры неупорядоченных веществ.

Один из самых простых параметров системы симплициальных полостей – число связей, входящих на симплициальную полость. Каждый узел полученной системы (центр симплициальной полости) характеризуется числом соседей  $n$ , т.е. числом полостей, расположенных в соседних симплексах и пересекающихся с данной симплициальной полостью. Поскольку каждая симплициальная полость определяется некоторым симплексом, то параметр  $n$  характеризует также и симплексы. Этот параметр допускает достаточно простое толкование с точки зрения расположения атомов (атомной структуры). Примерные атомные конфигурации, соответствующие различным значениям параметра  $n$  приведены на рис. 2.

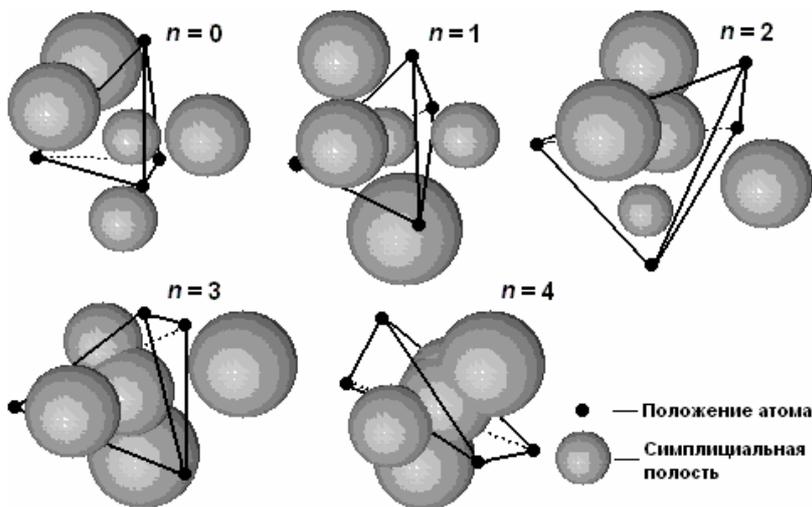


Рис. 2. Пространственное расположение атомов, соответствующее различным значениям параметра  $n$

Можно сказать, что симплексы с  $n = 0, 1, 2$  – часть плотной атомной структуры, симплексы с  $n = 3$  – границы «плотной» и «рыхлой» атомной структуры, а симплексы с  $n = 4$  представляют «рыхлую» структуру, в которой атомы сгруппированы преимущественно парами и цепочками. Через  $n_0, n_1, n_2, n_3, n_4$  обозначим симплициальные полости (а также соответствующие им симплексы), для которых  $n$  соответственно равно 0, 1, 2, 3, 4 и будем в дальнейшем рассматривать соотношение между их долями в различных системах.

## Результаты

Продемонстрируем работу этого метода на моделях ртути, галлия и цезия. Модели, содержащие от 1000 до 4000 атомов, были получены ранее для Hg (293–1723 К) методом Шоммерса [8], Ga (293–1273 К) и Cs (323–1923 К) методом Шоммерса [9, 10] и обратного Монте-Карло [11, 12]. Эти методы не используют дополнительных подгоночных параметров, поэтому более предпочтительны для данной задачи. Метод Шоммерса является разновидностью молекулярной динамики, в которой парный потенциал определяется таким, чтобы в МД моделировании с его использованием восстанавливалась известная функция радиального распределения. В методе ОКМ изменяемым параметром является непосредственно расположение атомов в модели. При построении моделей использовались только термодинамические параметры (плотность, температура) для состояний, на кривой равновесия жидкость–пар, и функции радиального распределения, полученные в эксперименте. Полученные атомные конфигурации уже были исследованы методами Вороного Делоне [11, 12]. Параметры МВ и СД этих моделей постепенно изменялись, что свидетельствовало об изменениях, происходящих в структуре, но их конкретную природу установить не удалось.

В этой работе способом, описанным выше, во всех перечисленных моделях были построены и исследованы системы симплициальных полостей. Зависимости параметров  $n$  от температуры для Hg, Cs и Ga приведены на рис. 3–5. Наиболее полную картину изменения структуры жидкости при переходе от температуры плавления до критической температуры можно проследить на примере Cs и Hg, у которых диапазон экспериментальных значений полностью покрывает диапазон существования жидкой фазы.

В моделях исследуемых веществ можно отметить схожее изменение параметров  $n$  с ростом температуры: доля симплициальных полостей (и соответственно симплексов)  $n_2$  заметно уменьшается, а доля полостей  $n_4$  – растет. Число правильных симплексов  $n_0$  и  $n_1$  мало и еще больше уменьшается с увеличением температуры, что характерно для жидкостей. При низких температу-

рах преобладают полости  $n_2$ , при повышении температуры их доля уменьшается и становится меньше  $n_3$ , а при высоких температурах преобладают симплициальные полости  $n_4$ . Значительное увеличение доли симплексов  $n_4$  для моделей Hg и Cs при повышении температуры от температуры плавления до околоскритической температуры показывает постепенный переход от плотной структуры к структуре, в которой преобладают парные связи, а атомы выстраиваются в цепочки.

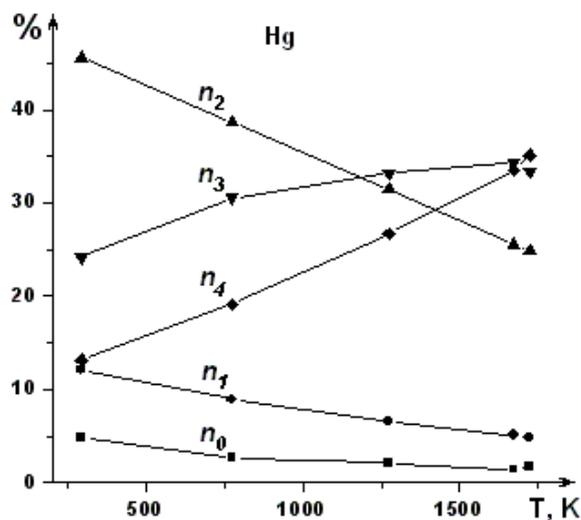


Рис. 3. Соотношение количества симплициальных полостей с различным значением параметра  $n$  в зависимости от температуры для моделей ртути (метод Шоммерса)

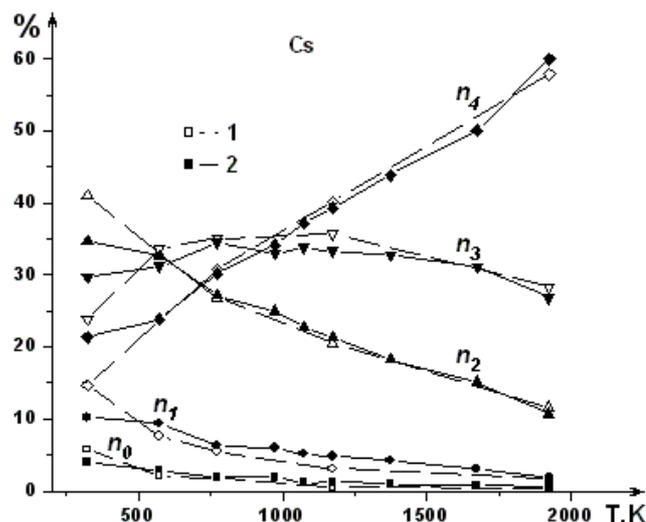


Рис. 4. Соотношение количества симплициальных полостей с различным значением параметра  $n$  в зависимости от температуры для моделей цезия: 1 – метод обратного Монте-Карло; 2 – метод Шоммерса

По зависимостям, показанным на рис. 3 и 4, и наиболее полно представляющим структурные изменения в расплавах, можно выделить три области I, II, III, в которых преобладают симплексы  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$  соответственно. Отметим, что часть температурного диапазона существования жидкой фазы Ga, показанная на рис. 5, целиком соответствует области I. Выделенные области условно можно охарактеризовать, как I – область плотной структуры, II – структура с появляющимися границами между сгустками атомов, III – неоднородная структура, состоящая из плотных и рыхлых фрагментов. Диапазоны температур, в которых структура расплава соответствует определенной области, различны для различных веществ. Обсуждение свойств жидкости в каждой из этих областей приведено в следующем разделе.

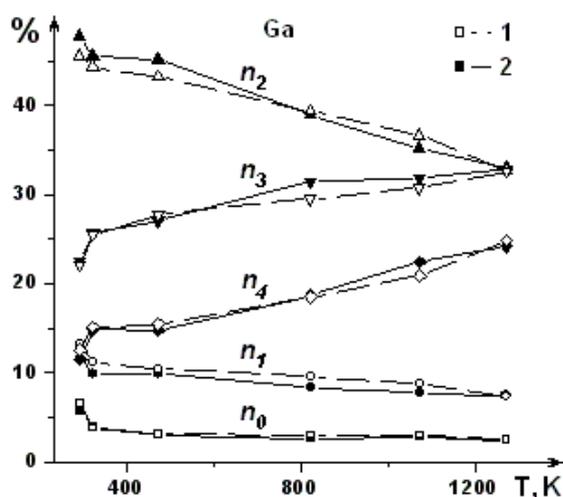


Рис. 5. Соотношение количества симплициальных полостей с различным значением параметра  $n$  в зависимости от температуры для моделей галлия (298 К – переохлажденная жидкость): 1 – метод обратного Монте-Карло; 2 – метод Шоммерса

Небольшое число параметров  $n$ , используемое для описания системы симплициальных полостей, позволяет сравнивать модели, полученные различными способами. Для примера на рис. 4 и 5 приведены значения параметров  $n$  для моделей Ga и Cs, полученных методами Шоммерса и ОМК. Отметим хорошее совпадение значений параметра  $n$  для моделей Ga на всем температурном диапазоне (293–1273 К), и цезия при температурах больших 600 К. Небольшие отклонения в показанных результатах можно объяснить небольшими размерами моделей, что отражается на величине статистической ошибки. В то же время у Cs при температуре 293 К наблюдается существенное отличие параметров моделей, полученных методами Шоммерса и ОМК. В модели, полученной методом ОМК, больше доля фрагментов имеющих структуру близкую к плотноупакованной, а методе Шоммерса – меньше. Обсуждение этого разли-

чия выходит за рамки данной статьи, однако скажем, что оно может быть связано либо с недостаточной точностью совпадения одной из моделей с экспериментальными данными, либо с особенностями построения моделей самими методами Шоммера и ОМК.

Для сравнения предложенной методики с уже существующими, исследовалась связь параметра  $n$  с мерами симплексов Делоне [3–5] тетраэдричностью  $T$  и октаэдричностью  $O$ . Тетраэдричность ( $T$ ), октаэдричность ( $O$ ) – безразмерные величины, численно характеризующие близость симплекса к правильному тетраэдру, октаэдру. Симплекс с малым значением меры  $T$  ( $T < 0,018$  [3]) близок по форме к правильному тетраэдру, симплекс, имеющий малое значение меры  $O$  ( $O < 0,03$  [3]), близок по форме к правильному квартоктаэдру (согласно [3] квартоктаэдр – четвертинка октаэдра). Эти меры построены таким образом, что для правильных фигур они обращаются в 0, симплексы с мерами далекими от 0 значительно искажены. Значения мер тетраэдричности и октаэдричности превышающие приведенные выше значения не удается однозначно связать с формой симплекса: одному и тому же большому значению  $T$  или  $O$  могут соответствовать симплексы совершенно разной формы [3].

Распределения симплексов, имеющих определенное значение параметра  $n$  по величине тетраэдричности и октаэдричности приведены на рис. 6 и 7. По данным с рис. 6 и 7 можно заключить, что нет взаимно однозначного соответствия параметра  $n$  и тетраэдричности или октаэдричности симплекса. Однако можно сказать, что при увеличении значения параметра  $n$  ( $n_0 \rightarrow n_4$ ) симплексы отдаляются от правильной тетраэдричной формы. Почти все симплицеальные полости  $n_0$  и  $n_1$  соответствуют тетраэдричным ( $T < 0,018$ ) симплексам (рис. 6), а малая октаэдричность присуща в основном симплексам  $n_2$  (рис. 7), т.е. структуры с октаэдричным расположением атомов непосредственно связаны с полостями  $n_2$ . Симплексы  $n_3$  и  $n_4$  не являются правильными, для них характерны большие значения как меры  $T$ , так и  $O$ .

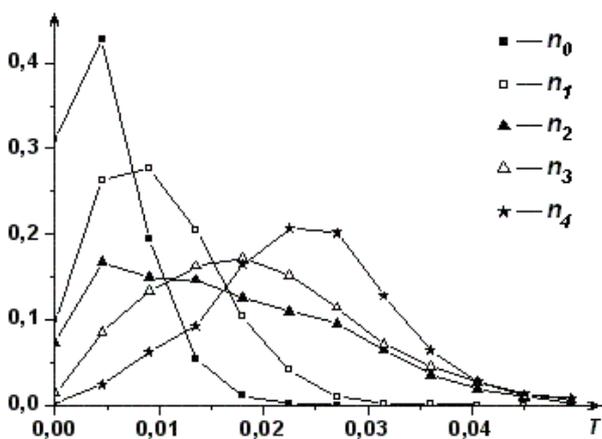


Рис. 6. Распределение мер тетраэдричности симплексов с различным значением параметра  $n$  для модели ртути (293 К)

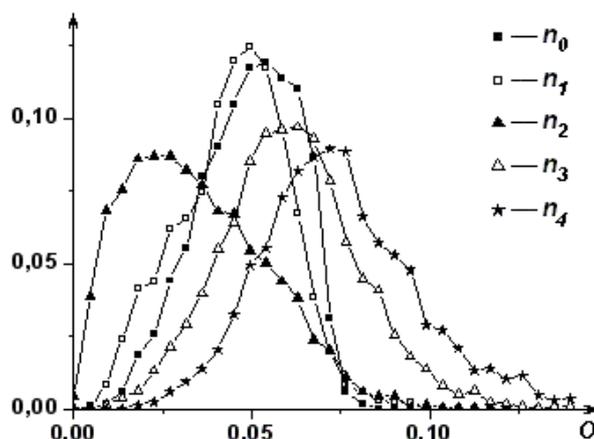


Рис. 7. Распределение мер октаэдричности симплексов с различным значением параметра  $n$  для модели ртути (293 К)

Меры  $T$  и  $O$  вводились [4, 5] для определения фрагментов кристаллического упорядочения в жидкостях, поэтому их целесообразно использовать только в случае плотных структур, т.к. в случае «рыхлых» структур эти меры принимают большие значения и такой анализ становится неинформативен. В предложенном нами подходе одновременно выделяются и плотные фрагменты структуры с  $n = 0, 1, 2$ , так и «рыхлые» с  $n = 3, 4$ , что является более удобным при низких плотностях.

### Обсуждение свойств расплавов

Изменения, происходящие в структуре расплавов, имеют постепенный характер, поэтому их трудно наблюдать в эксперименте. Еще труднее указать связь между этими изменениями структуры и изменением других свойств системы. Здесь приведены некоторые факты, понимание которых может стать проще при использовании информации об изменении структуры расплавов цезия, ртути и галлия, приведенной в этой статье.

Цезий и ртуть являются наиболее подходящими объектами для изучения поведения проводящих жидкостей в широком диапазоне температур, от температуры плавления до окологритической. Из металлов они имеют самые низкие критические температуры (менее 2000 К), что позволило измерить различные их свойства [13–17], и определило их использование как образца для проверки различных теоретических моделей. Несмотря на близость этих элементов в периодической системе и схожесть некоторых из свойств, существует ряд различий. У цезия наблюдается сильное нелинейное изменение парамагнитной восприимчивости при температурах 1073–1923 К [13], у ртути – нет. Так же отмечают различие в интенсивности падения электропроводности у ртути и щелочных металлов [18], образование энергетической щели в спектре ртути [19], различная несимметричность кривых существования жидкость – пар [18].

Наше исследование позволяет показать, что расплавы Hg и Cs при одинаковых температурах имеют сильно отличающиеся структуры. У ртути структура около критической точки достаточно плотная, и только начинают появляться рыхлые фрагменты. Поэтому падение электропроводности ртути должно определяться ее химическим строением (разделением заполненного  $s$  уровня и свободного  $p$  уровня), что и подтверждается в теоретических и экспериментальных работах [19, 20]. В это же время изменение свойств цезия, по-видимому, больше определяются расположением атомов. У цезия при высоких температурах мала доля плотных фрагментов структуры, а преобладают цепочки атомов соединенных попарно, т.е. структура становится очень рыхлой. Это обстоятельство может приводить к появлению обособленных молекулярных комплексов в цезии, что объясняет необычное поведение его парамагнитной восприимчивости [13] и падение электропроводности [14].

У ртути выделяют несколько областей с различным типом проводимости [21]:

- а) режим распространения  $11 < \rho < 13,6 \text{ г/см}^3$ ;
- б) диффузионный режим,  $9,2 < \rho < 11 \text{ г/см}^3$ ;
- в) негомогенный транспортный режим,  $8,0 < \rho < 9,2 \text{ г/см}^3$ ;
- г) полупроводниковый режим  $\rho < 7,8 \text{ г/см}^3$ , где  $\rho$  – плотность.

Точки, приведенные на рис. 3, соответствуют: 293 К –  $13,55 \text{ г/см}^3$ ; 773 К –  $12,4 \text{ г/см}^3$ ; 1273 К –  $10,98 \text{ г/см}^3$ ; 1673 К –  $9,25 \text{ г/см}^3$ ; 1723 К –  $8,78 \text{ г/см}^3$ . Можно заметить, что области а, б и в практически совпадают с областями I, II и III, в которых преобладает разный тип структуры (см. рис. 3). Область г не попадает в изучавшийся температурный диапазон. По-видимому, совпадение интервалов электропроводности и областей I, II, III связано с тем, что у ртути изменения в атомной структуре непосредственно влияют на электронную проводимость.

Можно отметить, что необычное изменение свойств Cs при 590 К [22], соотносится с изменением преобладающего типа структуры  $n_2 \rightarrow n_3$ . А начало резкого роста парамагнитной восприимчивости и изменение электропроводности Cs при температуре около 1000 К [13, 14] связано с изменением преобладающего типа структуры  $n_3 \rightarrow n_4$ . К сожалению, используемый нами метод не позволяет определить наличие качественного перехода в цезии при температуре около 1600 К, как это было сделано ранее в работе [7]. По-видимому, для очень рыхлых систем анализа параметров  $n$  оказывается недостаточно для этого.

Интересным объектом с точки зрения структурных превращений является Ga. Это один из немногих элементов, у которого при плавлении увеличивается плотность. В твердом состоянии Ga образует псевдотетрагональную решетку, атомы в которой связаны ковалентными связями. При плавлении ковалентные связи разрушаются, и атомы уплотняются, образуя плотную жидкость. Экспериментально найдено, что переохлажденный Ga достаточно устойчив. Из рис. 4 видно, что галлий около температуры плавления (323 К) имеет структуру жидкости с большим числом плотных фрагментов (преобладают полости  $n_2$ ), число которых при переохлаждении (290 К) становится еще больше. Видимо это препятствует процессу кристаллизации, т.к. необходим переход к рыхлой кристаллической структуре. Интересен участок 323–473 К, где соотношение чисел  $n$  практически не изменяется (горизонтальные отрезки). Это говорит о том, что изменяется только масштаб структуры, при этом пространственное расположение атомов практически не изменяется. Видимо, плотная жидкость должна «набрать объем», чтобы начались структурные перестройки атомов. Можно предположить, что подобное свойство должно проявиться и у других веществ с плотной структурой.

### Заключение

В этой статье предложен метод анализа моделей атомного строения веществ на основе исследования параметров межатомного пространства. Метод разделяет масштабные (однородные) изменения и изменения, происходящие во взаимном расположении атомов, что позволяет использовать его для сравнения структур одноатомных жидкостей различной природы при различных термодинамических условиях. Небольшое число параметров, использующихся для описания модели, позволяет сравнивать модели не только качественно, как в методах предлагавшихся ранее, но и количественно. Структуры различных веществ оказывается возможным сравнивать по степени их «рыхлости» при помощи параметра  $n$ , предложенного в этой работе. Анализ исследуемых моделей позволил выявить общий механизм изменения структуры расплавов и указать диапазоны температур, в которых происходит качественное изменение структуры.

*Работа выполнена при поддержке грантов 04-02-96013-р2004урал\_а, 03-03-32368-а.*

### Литература

1. Schommers W. Pair potential in disorder many-particle systems: A study for gallium// *Phys. Rev. A.* – 1983. – V.28. – №6. – P. 3599–3705.
2. McGreevy R. L., Pusztai L. Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures// *Mol. Simulation.* – 1988. – V. 1. – P. 359–367.
3. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2000. – 214 с.
4. Medvedev N.N., Naberukhin Yu.I. Shape of the Delaunay simplices in dense random parking of hard and soft spheres// *J. Non-Cryst. Solids.* – 1987. – V. 94. – P.402–406.
5. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И., Лучников В.А. Области «совершенной» структуры в аморфном аргоне// *ЖСХ.* – 1994. – Т. 35 (1). – С. 53–63.
6. Voloshin V.P., Beaufils S. and Medvedev N.N. Void space analysis of the structure of liquids// *Journal of molecular liquids.* – 2002. – V.96–97. – P. 101–112.
7. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Анализ межатомного пространства в жидком цезии// *ЖФХ.* – 2003. – Т. 77. – № 11. – С. 1800–1804.
8. Белащенко Д.К. Моделирование жидкой ртути по дифракционным данным и восстановление межионного потенциала// *Теплофизика высоких температур.* – 2002. – Т. 40. – № 2. – С. 240–249.
9. Белащенко Д.К., Гинзбург А.С. Расчет характеристик жидкого галлия по дифракционным данным // *ЖФХ.* – 2001. – Т. 75. – № 3. – С. 885–890.
10. Белащенко Д.К., Гинзбург А.С., Менделев М.И. Расчет характеристик жидкого цезия по дифракционным данным// *ЖФХ.* – 2000. – Т. 74. – № 4. – С. 669–674.
11. Smolin N.P., Gelchinski B. R., Mirzoev A.A., Dyuldina E.V.// *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2002. – V. 312–314. – P.90–94.
12. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R. Use of the Voronoi polyhedra method for analyzing short-range-order of liquid cesium and its reproducibility in reverse Monte Carlo modeling// *Jornal of non-Crystalline Solids.* – 1990. – V. 250–252. – P. 40–44.
13. Freyland W. Magnetic Susceptibility of metallic and nonmetallic expanded fluid cesium// *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 20. – P. 5104–5110.
14. Franz G., Freyland W., Hensel F. Thermodynamic and electric transport properties of fluid cesium and rubidium in the M-NM transition region// *J. Phys. (Paris) Colloq.* – 1980. – № 41. – C8 – P. 70–72.
15. Warren W.W., Brennert G.F., El-Hanany U. NMR investigation of the electronic structure of expanded liquid cesium// *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39. – № 7. – P. 4038–4050.
16. Even U. and Freyland W. Hall mobility of expanded liquid caesium in the metallic propagation region// *J. Phys. F.* – 1975. – V. 5. – L104–L106.
17. Hosokawa S., Sinn H., Hensel F., Alatas A., Alp E.E., Pilgrim W.C. Collective dynamics of liquid Hg investigated by inelastic X-ray scattering// *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2002. – V. 312–314. – P. 163–167.
18. Hensel F., Marceca E. and Pilgrim W.C. The metal–non-metal transition in compressed metal vapors// *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – V. 10. – P. 11395–11404.

19. Yao M., Hayami W. and Endo H. Optical absorption coefficient of dense mercury vapor// J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – V. 117–118. – P. 473–476.

20. Kresse G., Hafner J. Ab initio simulation of the metal/nonmetal transition in expanded fluid mercury// Phys. Rev. B. – 1997. – V. 55. – № 12. – P. 7539–7548.

21. Cohen M.H., Jortner J. Comment on electronic structure and transport in expanded liquid Hg// Phys. Rev. B. – 1977. – V. 15. – № 2. – P. 1227–1230.

22. Blagonravov L.A., Skovorod'ko S.N., Krylov A.S., Orlov L.A., Alekseev V.A., Shpilrain E.E. Phase transition in liquid cesium near 590 K// Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – V. 277. – P. 182–187.

*Поступила в редакцию 9 сентября 2005 г.*

# ОЦЕНИВАНИЕ МЕТОДОМ КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПЛОТНОСТИ НЬЮТОНОВСКОЙ СРЕДЫ ОДНОВРЕМЕННО С ВЯЗКОСТЬЮ

Г.П. Вяткин, И.В. Елюхина

Рассмотрены не обсуждаемые ранее вопросы, возникающие при одновременном оценивании вязкости и плотности ньютоновской среды в экспериментах с крутильным вискозиметром, и выполнены практические приложения предлагаемых методов параметрической идентификации.

Возможности измерения плотности  $\rho$  одновременно с вязкостью  $\nu$  в различных вискозиметрических экспериментах рассмотрены, а также детально изучены для случая внешней гидродинамической задачи, в [1]. Подобное обсуждение для крутильно-колебательного вискозиметра [2] выполнено в [3], но эти результаты не свободны от недостатков [4], затрудняющих их использование, например, для проверки согласованности вискозиметрических данных. Работоспособная методика одновременной оценки свойств к настоящему времени не реализована на практике. В [4] были изложены некоторые аспекты такого оценивания, а в настоящей работе детально рассмотрим основные из них и продемонстрируем эффективность применения разработанных методов для решения практических задач.

Математическая формулировка задачи, и в т.ч. рабочее вискозиметрическое уравнение представлены в [4]. Далее все размерные величины даны в системе СГС; под чувствительностью понимается  $\psi_{y,x} = |(\partial y / \partial x) \cdot x / y|$ , а под ошибками  $\Delta_x$  параметров  $x$  – их относительные величины. Неизвестные параметры  $\nu$  и  $\rho$  определяются из условия минимума функции качества вида

$$f(\nu, \rho) = \sqrt{c_{\text{Re}} \cdot \text{Re}^2(F) + c_{\text{Im}} \cdot \text{Im}^2(F)}, \quad (1)$$

где  $c_{\text{Re}}, c_{\text{Im}}$  – весовые коэффициенты;  $\text{Re}, \text{Im}$  – действительная и мнимая части от функции  $F$  [4].

Введем также безразмерные комплексы

$$A = 0,5MR^2 / K, \quad \xi_0 = R / d, \quad \chi = 2H / R, \quad (2)$$

где  $d = \sqrt{\nu\tau_0 / 2\pi}$  – толщина пограничного слоя,  $H$  – полувысота столба жидкости,  $K$  – момент инерции пустой подвесной системы,  $M$  – масса жидкости;  $R$  – внутренний радиус цилиндра,  $\tau_0$  – период собственных колебаний в отсутствии среды.

## Особенности одновременного оценивания вязкости и плотности

Причинами, затрудняющими решение задачи, в приведенной постановке являются овражистый характер функции (1) на плоскости  $(\nu, \rho)$  и высокая чувствительность рассчитываемых через  $\text{Im}(F)$  свойств к изменению периода. Тангенс угла между касательной к оси криволинейного оврага и осью плотности близок по значению к  $\psi_{\nu, \rho}$ . Заметим, что

$$\psi_{\rho, x} \sim \psi_{\nu, x} \psi_{\rho, \nu}. \quad (3)$$

В вискозиметрическое уравнение плотность входит только в слагаемые, отражающие трение на торцах вискозиметра, не содержится в слагаемом, выражающем трение на боковой поверхности, и поэтому значение  $\psi_{\rho, \nu}$  зависит, прежде всего, от отношения высоты к радиусу. Так, например, для длинного цилиндра овраг параллелен оси  $\rho$  и значение  $\rho$  не влияет на оценку  $\nu$ ; если число смачиваемых жидкостью торцов  $a=1$ , то величина  $\psi_{\rho, \nu}$  приблизительно в 2 раза выше по сравнению с таковой для  $a=2$ . На рис. 1а показан поворот оси в зависимости от отношения вкладов в момент трения от торцов и боковой поверхности при базовом расчетном варианте задачи (\*):  $R=1, K=50, \tau_0=5, M_1=3, \nu=0,01, \rho=1, a=2$  ( $A=0,03, \xi_0=11,21, \chi=0,956$ ) – кривая 1; кривая 2 –  $a=1, M_1=3$ ; 3 –  $a=2, M_2=30$  ( $A=0,3, \chi=9,56$ ).

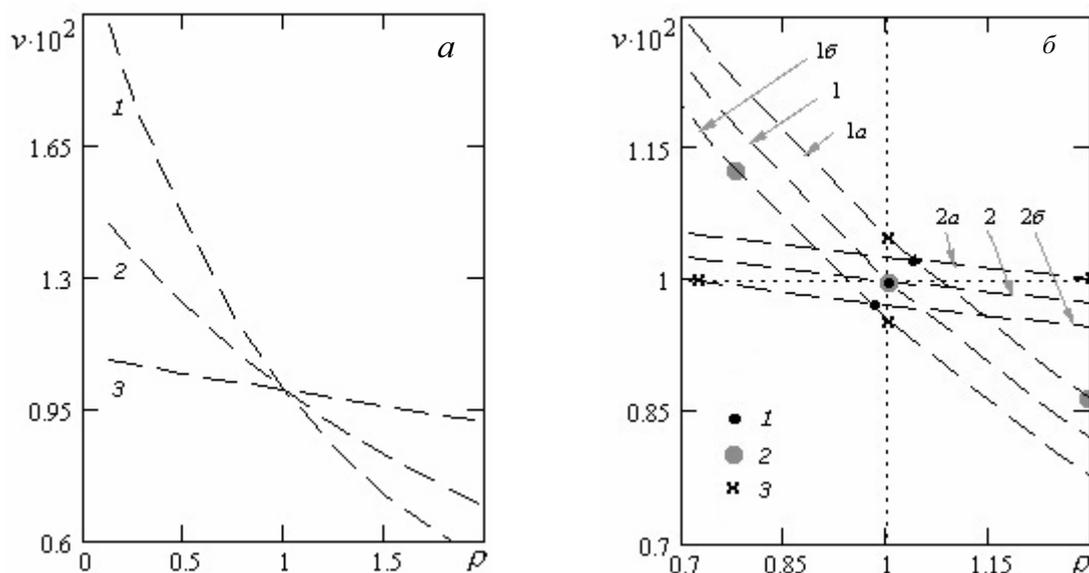


Рис. 1. Зависимость положения оси оврага от условий эксперимента

Из анализа чувствительности, проведенного в предположении независимости  $\Delta_\rho$  и  $\Delta_v$ , установлено, что при  $c_{Re} = 1$ ,  $c_{Im} = 0$  функции  $\psi_{v,x} \sim 1 \dots 5$  ( $x = K, M, R$ ). Функции чувствительности вязкости к параметрам установки и колебаний, рассчитанные через действительную и мнимую части отличаются несущественно, кроме чувствительности к периоду, значения которой могут быть в  $10^2 \dots 10^3$  раз выше для  $Im(F)$  по сравнению с  $Re(F)$ . Характер чувствительности вязкости к параметрам колебаний: периоду  $\tau$  и декременту  $\delta$ , в зависимости от условий опыта широко обсуждался в литературе с момента разработки метода (см., например, [2, 5]). Вспомним, что величина  $\tau/\tau_0$  уменьшается с ростом  $\xi_0$  в основном на интервале  $\xi_0 \in (2 \dots 12)$ , а поведение  $\delta$  зависит от  $\xi_0$ : при некотором  $\xi_0$  реализуется пик (для длинного цилиндра это значение  $\xi_0 \sim 4,3$ , а с уменьшением высоты оно смещается в сторону больших  $\xi_0$ ), т.е. в районе максимума чувствительность вязкости к декременту очень высока, также как и к ошибкам в периоде при  $\xi_0$ , близких к 0 и высоким  $\xi_0$ ; с уменьшением  $A$  эти чувствительности также растут.

Учитывая (3) и то, что  $\psi_{v,\tau}$  при определенных условиях эксперимента может достигать  $10^2 \dots 10^3$ , получаем (при почти горизонтальном положении оврага на рис. 1а) ошибку в оценке плотности  $\Delta_\rho \sim 10^2 \dots 10^3 \%$  при  $\Delta_\tau \sim 0,1 \%$ . В случае одновременной оценки ситуация еще более усугубляется; к тому же, помимо ошибок в параметрах колебаний в экспериментальных данных присутствуют ошибки и в параметрах установки, некоторые из которых могут составлять  $\sim 1 \%$  (в  $K$  или в  $R$  при использовании керамического тигля), что может приводить к  $\Delta_\rho \sim 10^2 \%$ .

На рис. 1б овраги 1а и 2а соответствуют  $0,99R$ , 1б и 2б –  $1,01R$ , остальные параметры отвечают (\*). Точки пересечения оврагов, соответствующих одинаковым радиусам (точки 1 на рис. 1б), имеют на плоскости  $(\rho, v \cdot 10^2)$  координаты:  $(0,98; 0,97)$ ,  $(1, 1)$ ,  $(1,04; 1,02)$ , начиная с нижней (т.е. отклонение от истинного значения не более 4%). Для  $\Delta_R \sim 1 \%$  при одновременном определении свойств:  $\Delta_\rho \sim 32 \%$ ,  $\Delta_v \sim 15 \%$  при  $M = M_1$  (при  $M_2$ :  $\Delta_\rho \sim 52 \%$ ,  $\Delta_v \sim 8 \%$ ) – этим значениям отвечают минимумы  $f$  (1) (точки 2); при независимом оценивании:  $\Delta_\rho \sim 7 \%$ ,  $\Delta_v \sim 5 \%$  – при  $M = M_1$  (при  $M_2$ :  $\Delta_\rho \sim 30 \%$ ,  $\Delta_v \sim 2,5 \%$ ) – эти точки близки к точкам пересечения осей с прямыми  $v = \text{const}$ ,  $\rho = \text{const}$  (точки 3). При некоторой совокупности условий эксперимента и значений ошибок в измеряемых параметрах, овраги сдвигаются сильнее, и точка их пересечения может лежать дальше от истинного значения, чем минимум на оси.

**Идентификация свойств и оптимальное планирование эксперимента**

*Варианты оценивания плотности одновременно с вязкостью.* При определении из вискозиметрической функции только вязкости среды требуется одно уравнение ( $\text{Re}(F) = 0$  или  $\text{Im}(F) = 0$ ), наиболее подходящее для этой цели в конкретной задаче. При оценке дополнительно и плотности уравнение необходимо дополнить вторым соотношением (например, традиционно, в т.ч. и в [3] проводится совместное решение для действительной и мнимой частей). Далее для оценки  $\nu$  и  $\rho$  используем следующие три варианта.

1. Предлагаемый в настоящей работе метод, когда идентификация выполняется с использованием только  $\text{Re}(F)$ , а при планировании оптимального эксперимента в терминах теории чувствительности на множестве всех допустимых выборок измерений определяются точки, минимальное число которых (а именно, две) обеспечивает однозначное, устойчивое и надежное решение задачи. Точки отвечают различным массам образца и находятся из анализа в терминах матрицы Якоби

$$c_{\delta} \begin{vmatrix} \frac{\partial \delta^{(1)}}{\partial \rho} & \frac{\partial \delta^{(1)}}{\partial \nu} \\ \frac{\partial \delta^{(2)}}{\partial \rho} & \frac{\partial \delta^{(2)}}{\partial \nu} \end{vmatrix} + c_{\tau} \begin{vmatrix} \frac{\partial \tau^{(1)}}{\partial \rho} & \frac{\partial \tau^{(1)}}{\partial \nu} \\ \frac{\partial \tau^{(2)}}{\partial \rho} & \frac{\partial \tau^{(2)}}{\partial \nu} \end{vmatrix} \rightarrow \max, \quad (4)$$

где (1), (2) – номера измерений;  $c_{\delta}$  и  $c_{\tau}$  – весовые коэффициенты, зависящие от точности измерения  $\tau$  и  $\delta$  и чувствительности  $\nu$  и  $\rho$  к ним. При выборе условий согласно (4) учитывается, что

- оси оврагов должны по возможности максимально расходиться (дно оврага становится менее пологим);
- чувствительность свойств к ошибкам в параметрах колебаний растет при уменьшении  $A$  (т.е. при уменьшении высоты и прочих равных условиях)
- величина  $\psi_{\nu, \rho}$  уменьшается с ростом  $\chi$  (влияние торцов ослабевает).

Элементы матриц в (4) также могут включать дополнительные весовые коэффициенты в зависимости от того, какой из параметров:  $\nu$  или  $\rho$ , должен быть оценен наиболее точно, или во избежание преобладания какой-либо из точек (так как при изменении  $M$  меняется наклон откосов оврага). В начальном приближении без анализа в рамках (4) можно принять  $\chi_{\max} \sim 10\chi_{\min}$ . Обратим внимание, что точка 1 с минимальной высотой, помимо перечисленного, определяется влиянием вторичных течений, возникающих у торцов, на закон колебаний. Ниже обсудим этот вопрос отдельно.

2. Метод, в котором используется только одна экспериментальная точка и оценивание производится по  $\text{Re}(F)$  (частный случай варианта 1 при  $\chi_{\max} = \chi_{\min}$ ).

3. Традиционный метод оценивания (по одной точке с использованием и  $\text{Re}(F)$ , и  $\text{Im}(F)$ ).

Заметим, что в варианте 1 чувствительность вдоль оси оврага определяющего значения не имеет, так как в большей степени ищутся точки пересечения оврагов, но они могут дальше отстоять от истинного значения, чем в варианте 2, основной недостаток которого – меньший наклон  $f(\nu, \rho)$  вдоль оси. При расчете по варианту 1 при  $\Delta_{\tau} \sim 10^{-5}$  и  $\Delta_{\delta} \sim 10^{-3}$  (с учетом того, что точность измерения  $\delta$  обычно на 1–2 порядка ниже, чем  $\tau$ ) и  $\xi_0$ , лежащем не в окрестности  $\xi_{0\delta}$ , ошибка  $\Delta_{\rho} < 5\%$  (при  $\Delta_{\delta} \sim 10^{-4}$  –  $\Delta_{\rho} < 1\%$ ), что позволяет проверить согласованность вискозиметрических данных. В варианте 2 ошибка  $\Delta_{\rho}$  при различных условиях эксперимента лежит в широком диапазоне  $1 \dots 10^3\%$ .

*Влияние вторичных течений на колебания вискозиметра.* Вторичные течения достаточно активно исследуются для внешней гидродинамической задачи (см., например, [6] и пр.), а для внутренней этот вопрос поднимался в [2, 3, 5], но представленные замечания носят только оценочный характер. Математическую модель при учете осевой и радиальной компонент скорости жидкости представим в естественных переменных скорость – давление в следующем виде:

1) уравнение движения цилиндра

$$\frac{d^2 \alpha}{dT^2} + \alpha = -\frac{4A}{\xi_0^2 \eta_0} \int_0^{\eta_0} \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right) \Big|_{\xi_0} d\eta + \frac{4A}{\xi_0^4 \eta_0} \left[ \int_0^{\xi_0} \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right) \Big|_0 \xi^2 d\xi - \int_0^{\xi_0} \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right) \Big|_{\eta_0} \xi^2 d\xi \right]; \quad (5)$$

2) уравнения движения жидкости

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} + V \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} + W \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} + \mathbf{S}, \quad (6)$$

где коэффициенты обобщенного уравнения (6)

$$\Phi = [V, U, W]^T, \quad \mathbf{S} = [-(\partial P / \partial \xi) - V / \xi^2 + U^2 / \xi, -U / \xi^2 - VU / \xi, -(\partial P / \partial \eta) - G]^T;$$

3) уравнение неразрывности

$$\frac{V}{\xi} + \frac{\partial V}{\partial \xi} + \frac{\partial W}{\partial \eta} = 0; \quad (7)$$

4) начально-краевые условия для (5)–(7)

$$T = 0: \alpha \sim 6^\circ, \quad d\alpha/dT = 0, \quad V = U = W = 0; \quad \eta = 0, \quad \eta = \eta_0: V = W = 0, \quad U = d\alpha/dT \cdot \xi; \\ \xi = 0: V = U = dW/d\xi = 0; \quad \xi = \xi_0: V = W = 0, \quad U = d\alpha/dT \cdot \xi_0. \quad (8)$$

Здесь

$$V, U, W = \frac{\vartheta_\xi, \vartheta_\varphi, \vartheta_\eta}{dq_0}, \quad T = q_0 t, \quad P = \frac{p}{\rho d^2 q_0^2}, \quad G = \frac{g}{dq_0^2}, \quad \xi = \frac{r}{d}, \quad \eta_0 = \frac{2H}{d}, \quad \eta = \frac{z}{d};$$

$g$  – ускорение свободного падения;  $t$  – время;  $p$  – давление;  $q_0$  – циклическая частота колебаний пустого цилиндра;  $r$  – радиальная координата ( $r = 0$  на оси цилиндра);  $\vartheta_\xi, \vartheta_\varphi, \vartheta_\eta$  – радиальная, азимутальная и осевая компоненты скорости;  $z$  – осевая координата ( $z = 0$  на нижнем торце цилиндра,  $z = 2H$  – на верхнем);  $\alpha$  – угловое смещение цилиндра из положения равновесия; выражение в правой части (5) – момент сил, приложенных к цилиндру со стороны среды. В (5)–(8) предполагалось, что скольжение между жидкостью и внутренней поверхностью цилиндра отсутствует, течение осесимметричное, затухание колебаний в отсутствии среды пренебрежимо мало, ньютоновская несжимаемая жидкость смачивает оба торца цилиндра. При численной реализации дискретизация уравнений проводилась методом контрольных объемов, согласование поля давления с полем скорости – с помощью SIMPLE-алгоритма, конвективные члены представлялись по QUIC-схеме.

Установлено, что при малых колебаниях, реализуемых в крутильно-колебательном методе, после прохождения переходных процессов осевая и радиальная составляющие скорости не оказывают существенного влияния на закон колебаний в диапазоне величин  $\chi$  обычно проводимых экспериментов (см., например, [7, 8] и пр.). При высокой точности измерения периода и декремента затухания (не хуже  $10^{-5} \dots 10^{-3}$ ) целесообразно ограничиться  $\chi_{\min} > \sim 0,7 \dots 0,9$ , а при необходимости работы с вискозиметрами малой высоты с  $\chi < \sim 0,1 \dots 0,2$  следует при заданных условиях эксперимента найти оценки коэффициентов для коррекции параметров колебаний с учетом течений, возникающих у торцов. Полученные результаты соответствуют распространенным для режима затухающих колебаний значениям  $\xi_0 \sim 8,5 \dots 25$  ( $A = 0,02 \dots 0,2$ ).

Для сильновязкого приближения [2] при прочих равных условиях вторичные течения развиты в большем объеме вискозиметра, а с ростом  $\xi_0$  значительно усиливается интенсивность таких течений вблизи тигля, что искажает поле азимутальной скорости у поверхностей, изменяя момент сил трения в (5) и, следовательно, зависимость  $\alpha = \alpha(T)$  по сравнению с аналитическим решением. Кроме того, как уже указывалось выше, в определенном диапазоне значений  $\xi_0$  наблюдается высокая чувствительность свойств к ошибкам в параметрах. В этих случаях граница значений  $\chi_{\min}$ , обеспечивающая работоспособность методики оценивания свойств жидкости, смещается вверх. При планировании оптимального эксперимента по выбору минимально допустимой высоты тигля  $\chi_{\min}$  учитывались также длительность и интенсивность выхода на регулярный режим колебаний, определяемые при заданных  $\xi_0$  и  $\eta_0$  комплексом  $A$ . Так, при больших

$\delta$  переходные процессы могут занимать значительную часть временного интервала, на котором возможна корректная регистрация  $\alpha$ , а при низких  $\delta$  после прохождения таких процессов реализуются высокие амплитудные значения углового смещения ( $\alpha \sim 0,1$ ) и отнесенные к азимутальной компоненте значения осевой и радиальной составляющих скорости, что сильнее проявляется с ростом  $\xi_0$ .

### Практические приложения разработанных методов

*Пример 1.* Примем размеры тигля, согласно [3] не удовлетворительные для одновременной оценки  $\nu$  и  $\rho$ , а точность измерения  $\tau$  и  $\delta$  хуже, чем в [3]; к тому же, пусть значение  $A$  будет мало (что затрудняет даже оценку  $\nu$ ), а  $\xi_0$  близко к  $\xi_{0\delta}$ . Положим:  $R = 0,5$ ,  $M_{\min} = 0,4$ ,  $K = 15$ ,  $\tau_0 = 5$ ,  $\nu = 0,01$ ,  $\rho_0 = 1$  ( $A = 0,0033$ ,  $\xi_0 = 5,6$ ,  $\chi_{\min} = 1,019$ ). Проведем учет ошибок только  $\tau$  и  $\delta$ , как и в [3] ( $\Delta_\tau = \Delta_\delta = 0,001$ ).

На рис. 2 приведены зависимости ошибок  $\Delta_\rho = \Delta_\rho(M)$  (здесь и далее  $\Delta_\rho = |(\rho - \rho_0)/\rho_0| \cdot 100\%$ ); номера кривых соответствуют номерам вариантов, в варианте 1 –  $M = M_{\max}$ ; расчет выполнен для наиболее распространенного случая  $a = 1$ . Значения  $\Delta_\rho$  на рис. 2 – максимальные из получаемых при всех возможных комбинациях  $\tau \pm \Delta_\tau$ ,  $\delta \pm \Delta_\delta$ . При расчете по традиционному варианту 3 при определенном соотношении знаков в ошибках  $\Delta_\tau, \Delta_\delta$  оказывается  $\rho \sim 0$ ; значение  $\nu \sim 10^{-4}$  (при  $M = M_{\min}$ ), с ростом высоты влияние  $\rho$  на величину вязкости падает, и при  $M = 4$  величина  $\Delta_\nu \sim 20\%$ . Видно, что наилучшие значения достигаются в варианте 2 при малой высоте, но при учете ошибок во всех входных данных и высокой точности измерения декремента этот метод обычно менее эффективен предлагаемого варианта 1.

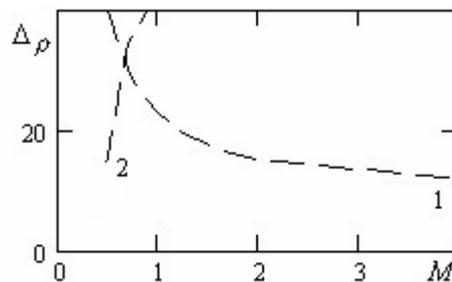


Рис. 2. Зависимость ошибок в плотности от высоты заполнения тигля

*Пример 2.* Выполним обработку реальных экспериментальных данных для воды ( $\rho_0 = 1$ ). Здесь  $\Delta_R \sim 0,005$ ,  $\Delta_K \sim 0,02$ ,  $\Delta_M \sim 0,001$ ,  $\Delta_\tau \sim 0,0005$ ,  $\Delta_\delta \sim 0,02$ ; радиус тигля  $R = 1,525$ , высота  $\chi_{\max} = 3,2$ . Обозначим номера расчетных точек как, например, 23 – соответствующая второму сверху значению  $K$  и массе  $M_3$  (см. таблицу). При одновременном определении  $\nu$  и  $\rho$  традиционным методом в расчетах 22, 32, 41, 42, 51, 52 значения  $\rho \sim 0$ , в 11, 13, 21, 43 –  $\rho > 2$ , а в 12 и 53 –  $\Delta_\rho < 10\%$ . В случае варианта 2 значения  $\rho \sim 0,88 \pm 0,1$ . При расчете же по варианту 1 построчно с использованием крайних значений масс  $M_1$  и  $M_3$  в среднем  $\Delta_\rho \sim 20\%$ , а для второй строки даже при выборе оптимальных высот в рамках (4)  $\rho \sim 0$ . Итак, предлагаемый метод оказался хуже, чем традиционный. Проанализируем, случайность ли это.

Обратимся к теории чувствительности и определим, какие максимальные ошибки могут возникать в вариантах 1–3. При использовании только действительных частей в (1) для указанного диапазона  $\chi$  и  $K$  значения  $\Delta_\rho \sim 20 \pm 5\%$ , а при  $\Delta_\delta < 0,01$ ,  $\Delta_K < 0,01$ ,  $\Delta_R < 0,001$  может оказаться  $\Delta_\rho < 5\%$ . Заметим, что полученные оценки  $\rho$  укладываются в этот интервал. В варианте 1 добавляются еще дополнительные ошибки в  $\tau, \delta, M$  для второй точки. Ошибка здесь повышается также и из-за роста  $\psi_{\rho, \delta}$  (ошибка от  $\Delta_\delta$  в плотности  $\Delta_\rho \sim 30\%$ ; в варианте 2 –  $\Delta_\rho \sim 7\%$ ), так как определение свойств среды по  $\text{Re}(F)$  учитывает, прежде всего, значения  $\delta$  и  $\Delta_\delta$ . В этом методе желательно точнее измерять декремент: при  $\Delta_\delta < 0,001$  и прочих равных условиях можно надежно получить  $\Delta_\rho < 5\%$ .

K	M = 0			M <sub>1</sub> = 15,115 ( $\chi = 1,357$ )			M <sub>2</sub> = 20,197 ( $\chi = 1,813$ )			M <sub>3</sub> = 25,259 ( $\chi = 2,267$ )		
	$\tau_0$	$\delta_0$	$\xi_0$	$\tau$	$\delta$	A	$\tau$	$\delta$	A	$\tau$	$\delta$	A
118	7,131	0,0216	14,3	7,263	0,101	0,149	7,292	0,133	0,199	7,316	0,149	0,249
146	7,922	0,0208	13,6	8,045	0,086	0,12	8,053	0,111	0,161	8,088	0,13	0,201
196	9,158	0,0138	12,6	9,294	0,072	0,089	9,233	0,0904	0,12	9,271	0,106	0,15
236	9,998	0,0126	12,1	10,078	0,0639	0,074	10,09	0,0792	0,099	10,22	0,097	0,124
274	10,773	0,0137	11,6	10,853	0,0578	0,064	10,85	0,0726	0,086	10,92	0,084	0,107

В примере наблюдается ситуация иная, чем на рис. 2: точки пересечения оврага расположены дальше от истинного значения, чем минимум  $Re(F)$  на оси оврага. Традиционный вариант здесь совершенно не применим к одновременной оценке свойств: помимо достаточно высоких значений  $\Delta_\rho$  от ошибок в K и R (~15%) ошибки  $\Delta_\tau$  ведут или к  $\rho \sim 0$ , или к  $\Delta_\rho > 500\%$ ; при оценке только вязкости  $\Delta_\nu \sim 5\%$ . Итак, ошибки  $\Delta_\chi$  оказали такое влияние (т.е. некоторые из них увеличили значения вязкости и плотности, а некоторые уменьшили), что даже традиционный вариант оказался лучше предлагаемого (например, точка 12 и пр.); эти ошибки легко прогнозируемы и контролируются при математическом моделировании условий крутильных колебаний.

### Заключение

Итак, в настоящей работе показано, что

- 1) в зависимости от ошибок наблюдаемых параметров и условий эксперимента лучшим может быть вариант идентификации по действительной части вискозиметрического уравнения с использованием одной или двух точек и для проверки согласованности следует выбрать именно его, а затем путем моделирования оценить доверительные интервалы для оценок свойств в этих случаях и посмотреть, укладываются ли в них найденные из эксперимента значения  $\nu$  и  $\rho$ ;
- 2) для исключения эффектов вторичных течений и возможности использования традиционных расчетных выражений эксперименты по проверке согласованности вискозиметрических данных рекомендуется проводить в области слабовязкого приближения при высотах тигля, не меньших радиуса, и в предлагаемом методе идентификации свойств принять  $\chi_{\min} \sim 1$ .

Авторы признательны Бескачко В.П. за предоставление обсужденных выше опытных данных.

### Литература

1. Krall A.H., Sengers J.V. Simultaneous measurement of viscosity and density with an oscillating-disk instrument// Int. J. of Thermophys. – 2003. – V. 24. – № 2. – P. 337–359.
2. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – М.: ГИТТЛ, 1955. – 206 с.
3. Nieuwoudt J.C., Sengers J.V., Kestin J. On the theory of oscillating-cup viscometers// Physica A. – 1988. – V. 149. – P. 107–122.
4. Елюхина И.В. Планирование оптимального эксперимента по одновременному определению вязкости и плотности ньютоновской среды// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2001. – Вып. 1. – № 7(07) – С. 71–76.
5. Grouvel J.M., Kestin J. Working equations for the oscillating-cup viscometer// Appl. Sci. Res. – 1978. – V. 34. – P. 427–443.
6. Folse R.F. Observations of secondary flows generated by a torsionally oscillating sphere in linearly stratified fluids// Phys. Fluids. – 1994. – V. 6. – P. 537–540.
7. Vollmann J., Riedel D. The viscosity of liquid Bi–Ga alloys// J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. – V. 8. – P. 6175–6184.
8. Wang D., Overfelt R.A. Oscillating cup viscosity measurements of aluminum alloys: A201, A319 and A356// Int. J. of Thermophys. – 2002. – V. 23. – № 4. – P. 1063–1076.

Поступила в редакцию 27 октября 2005 г.

## ЛАЗЕРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ ВОЛН В ФЕРРОМАГНИТНОЙ ПЛАСТИНЕ

*Е.В. Голубев, С.Ю. Гуревич*

**В работе рассматривается решение уравнения термоупругости в пространстве, ограниченном двумя параллельными плоскостями, свободными от напряжений. Решение задачи, учитывающее проникновение оптического излучения в вещество, получено в виде интегрального представления для осесимметричного распределения интенсивности в падающем оптическом излучении. Ферромагнитные свойства пластины учитываются температурной зависимостью коэффициента теплового расширения в окрестности магнитного фазового перехода.**

Значительную долю продукции отечественной металлургической промышленности составляет листовой прокат из различных ферромагнитных металлов и сплавов. Улучшение качества выпускаемой продукции позволит, в конечном счете, увеличить срок службы машин и механизмов, снизить их материало- и энергоёмкость, повысить производительность труда. Акустические методы контроля качества продукции хорошо зарекомендовали себя в условиях промышленности благодаря тому, что они являются неповреждающими. Кроме того, ультразвуковые волны обладают способностью при сравнительно невысоких энергиях проникать на значительные, по сравнению с другими видами излучений, расстояния вглубь различных металлов и в значительной мере отражаться от границ раздела сред с различными акустическими свойствами. Экономически целесообразным является применение методов контроля при высоких температурах поскольку затраты энергии для исправления дефектов, в этом случае, минимальны.

Для возбуждения акустических колебаний в условиях промышленного производства используются преимущественно бесконтактные методы, использующие механизм электромагнитно-акустического или оптико-акустического преобразования. Препятствием к внедрению лазеров в качестве источников ультразвука на этапе контроля продукции является отсутствие теоретической базы для описания нелинейности в процессе трансформации энергии оптического импульса в энергию акустических волн в ферромагнитном металле при температурах, близких к температуре магнитного фазового перехода. Поглощение оптического импульса приводит к быстрому локальному нагреванию среды, ее расширению и возникновению упругих волн. Как показано в работах [1, 2] необходимо, для описания данных наблюдения, учитывать при теоретическом рассмотрении температурную зависимость параметров среды. К настоящему моменту учет зависимости коэффициента теплового расширения от температуры был произведен при расчете характеристик основных типов акустических волн, возникающих в упругом полупространстве (продольные, поперечные и рэлеевские волны). Для образцов конечных размеров, таких как пластина, результаты таких исследований не могут быть использованы, поскольку возникающие в них нормальные колебания отличаются дискретным спектром и наличием дисперсии, а, следовательно, обладают и своими особенностями.

Данная работа посвящена решению задачи динамической термоупругости для бесконечной упругой пластины и выделению в поле деформаций слагаемых, описывающих волны Лэмба, которые возникают вследствие действия импульса оптического излучения.

Решение поставленной задачи формулируется в виде несвязанной системы уравнений термоупругости и состоит из двух этапов. Первое, необходимо определить температурное поле в однородной пластине, возникающее вследствие действия импульсного проникающего излучения с помощью уравнения теплопроводности. На втором этапе, при решении системы уравнений движения, учитывается изменение коэффициента теплового расширения ферромагнетика, что будет определять распределение термоупругих источников нормальных волн по объему пластины.

Выберем цилиндрическую систему координат, вдоль оси  $z$  которой распространяется импульсное излучение с распределением интенсивности  $I(r, t)$ . Бесконечная однородная пластина, поглощающая излучение, занимает область  $z \in [0, h]$ , где  $h$  – толщина пластины.

Первая часть решения задачи о термоупругом возбуждении нормальных волн в пластине состоит в решении уравнения теплопроводности для области, занимаемой упругой средой приведена в работе [3]. Решение задачи в виде образа, учитывающее проникновение оптического излучение в вещество и время релаксации теплового потока, может быть представлено следующим выражением:

$$\begin{aligned} \tilde{T}^*(\lambda, z, \omega) = & \frac{A\mu(1+i\omega t_r)\tilde{I}^*(\lambda, \omega)}{2\lambda_q\beta_q^2} \frac{e^{\beta_q z} + e^{-\beta_q z}}{e^{\beta_q h} - e^{-\beta_q h}} \left[ \frac{\beta_q e^{\beta_q h} + \mu e^{-\mu h}}{\mu + \beta_q} + \frac{\beta_q e^{-\beta_q h} - \mu e^{-\mu h}}{\mu - \beta_q} \right] + \\ & + \frac{A\mu(1+i\omega t_r)\tilde{I}^*(\lambda, \omega)}{2\lambda_q\beta_q} \left[ \frac{-\beta_q e^{-\beta_q z} + \mu e^{-\mu z}}{\mu - \beta_q} - \frac{\beta_q e^{\beta_q z} + \mu e^{-\mu z}}{\mu + \beta_q} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

где  $T$  – избыточная температура;  $A=1-R$ ;  $R$  – коэффициент отражения оптического излучения по энергии;  $\mu$  – коэффициент поглощения;  $i = \sqrt{-1}$ ;  $\lambda_q$  – теплопроводность;  $t_r$  – время релаксации теплового потока;  $\lambda$  – параметр преобразования Бесселя;  $\omega$  – круговая частота;  $a$  – коэффициент температуропроводности среды;  $\beta_q^2 = \lambda^2 + i\omega/a - t_r\omega^2/a$ , знак « $\sim$ » обозначает преобразование Бесселя по пространственной координате  $r$ , а знак « $*$ » – преобразование Фурье по времени  $t$ .

Проводя обратное преобразование Фурье–Бесселя по формуле

$$T(r, z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \int_0^{\infty} \tilde{T}^*(\lambda, z, \omega) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda \right] \exp(i\omega t) d\omega, \quad (2)$$

где  $J_0$  – функция Бесселя первого рода нулевого порядка, получаем функцию, действительная часть которой описывает распределение температуры в однородной пластине. В работе [3] также получено выражение для оценки максимальной избыточной температуры в полупространстве и толстых пластинах, обусловленной действием проникающего излучения с гауссовым временным и пространственным профилем распределения интенсивности.

Изменение температуры в области пространства, занимаемой ферромагнитной пластиной, приводит к возникновению термоакустических источников. Поскольку величина смещения частиц среды определяется коэффициентом теплового расширения, который в свою очередь считается зависящим от температуры, то интенсивность источников акустических волн не пропорциональна избыточной температуре. Для определения поля вектора деформации  $\vec{u}(r, z, t)$  рассмотрим уравнение движения упругой среды [4, 5]

$$c_2^2 \Delta \vec{u} + (c_1^2 - c_2^2) \text{grad div } \vec{u} = \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} + (3 - 4c_2^2/c_1^2) c_1^2 \alpha_T \text{grad } T. \quad (3)$$

Уравнение движение упругой среды может быть записано через потенциалы Ламэ в виде двух дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} - \frac{1}{c_1^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = f(r, z, t), \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} - \frac{\Psi}{r^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} - \frac{1}{c_2^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0, \quad (5)$$

где  $c_1, c_2$  – скорости распространения продольных и поперечных волн соответственно;  $\Psi$  – отличная от нуля компонента векторного потенциала. Такая запись позволяет учесть изменение коэффициента теплового расширения  $\alpha_T$  с температурой в правой части уравнения (4)

$$f(r, z, t) = (3 - 4c_2^2/c_1^2) \left[ \alpha_T(T_0) T(r, z, t) + \int_0^{T(r, z, t)} (\alpha_T(T_0 + T) - \alpha_T(T_0)) dT \right], \quad (6)$$

где  $T_0$  – равновесная температура,  $T(r, z, t)$  – поле избыточной температуры в среде. Формула (6) существенно точнее описывает процесс неравномерного расширения упругой среды при увеличении температуры в данном приближении, по сравнению с формулой, используемой ранее в работах [1, 2], где  $f(r, z, t) = (3 - 4\gamma^2)\alpha_T(T_0 + T) \cdot T(r, z, t)$ ,  $\gamma = c_1/c_2$ .

Решение уравнений (4) и (5) получаем с помощью интегрального преобразования Фурье по времени и преобразования Бесселя по пространственной координате, причем уравнение (4) преобразуется по функции  $J_0$ , а уравнение (5) по функции  $J_1$ , что обусловлено видом левых частей соответствующих уравнений. Получаем

$$\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}^*}{\partial z^2} - \beta_1^2 \tilde{\Phi}^* = \tilde{f}^*(\lambda, z, \omega), \quad \beta_1^2 = \lambda^2 - \omega^2/c_1^2, \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{\Psi}^*}{\partial z^2} - \beta_2^2 \tilde{\Psi}^* = 0, \quad \beta_2^2 = \lambda^2 - \omega^2/c_2^2. \quad (8)$$

Решения уравнений (7) и (8) можно записать в виде

$$\tilde{\Phi}^*(\lambda, z, \omega) = \left[ B_1 + \int_0^z \tilde{f}^*(\lambda, z, \omega) \exp(-\beta_1 z) dz \right] \exp(\beta_1 z) + \left[ B_2 + \int_0^z \tilde{f}^*(\lambda, z, \omega) \exp(\beta_1 z) dz \right] \exp(-\beta_1 z), \quad (9)$$

$$\tilde{\Psi}^*(\lambda, z, \omega) = B_3 \exp(-\beta_2 z) + B_4 \exp(\beta_2 z), \quad (10)$$

где неизвестные функции  $B_i$ , определяющие решение нашей задачи необходимо получить, используя граничные условия, которые заключаются в отсутствии напряжений на гранях пластины.

Выражения для образов компонент тензора напряжений, имеющие вид

$$\tilde{\sigma}_{zz}^* = \rho c_2^2 \left[ (\lambda^2 + \beta_2^2) \tilde{\Phi}^* + 2\lambda \frac{\partial \tilde{\Psi}^*}{\partial z} \right], \quad (11)$$

$$\tilde{\sigma}_{rz}^* = \rho c_2^2 \left[ -2\lambda \frac{\partial \tilde{\Phi}^*}{\partial z} - (\lambda^2 + \beta_2^2) \tilde{\Psi}^* \right], \quad (12)$$

должны обращаться в ноль при  $z = 0$  и  $z = h$ . В результате получаем систему из четырех уравнений относительно неизвестных функций  $B_i(\lambda, \omega)$ , расширенная матрица которой выглядит следующим образом

$$\begin{bmatrix} \lambda^2 + \beta_2^2 & \lambda^2 + \beta_2^2 & -2\lambda\beta_2 & 2\lambda\beta_2 & 0 \\ 2\lambda\beta_1 & -2\lambda\beta_1 & \lambda^2 + \beta_2^2 & \lambda^2 + \beta_2^2 & 0 \\ (\lambda^2 + \beta_2^2)e^{\beta_1 h} & (\lambda^2 + \beta_2^2)e^{-\beta_1 h} & -2\lambda\beta_2 e^{-\beta_2 h} & 2\lambda\beta_2 e^{\beta_2 h} & (\lambda^2 + \beta_2^2)F_3 \\ 2\lambda\beta_1 e^{\beta_1 h} & -2\lambda\beta_1 e^{-\beta_1 h} & (\lambda^2 + \beta_2^2)e^{-\beta_2 h} & (\lambda^2 + \beta_2^2)e^{\beta_2 h} & 2\lambda\beta_1 F_4 \end{bmatrix}, \quad (13)$$

где

$$F_3 = -\frac{1}{\beta_1} \left[ \text{sh}(\beta_1 h) \int_0^h \tilde{f}^*(\lambda, z, \omega) \text{ch}(\beta_1 z) dz - \text{ch}(\beta_1 h) \int_0^h \tilde{f}^*(\lambda, z, \omega) \text{sh}(\beta_1 z) dz \right], \quad (14)$$

$$F_4 = -\frac{1}{\beta_1} \left[ \text{ch}(\beta_1 h) \int_0^h \tilde{f}^*(\lambda, z, \omega) \text{ch}(\beta_1 z) dz - \text{sh}(\beta_1 h) \int_0^h \tilde{f}^*(\lambda, z, \omega) \text{sh}(\beta_1 z) dz \right]. \quad (15)$$

Обозначая  $Det_i$  определители основной матрицы системы с заменой  $i$ -го столбца столбцом свободных членов ( $i = 4$ ), получаем выражения для неизвестных функций  $B_i$ :

$$B_1 = \frac{Det_0}{Det_4}; \quad B_2 = \frac{Det_1}{Det_4}; \quad B_3 = \frac{Det_2}{Det_4}; \quad B_4 = \frac{Det_3}{Det_4}, \quad (16)$$

где

$$Det_0 = \left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^4 F_3 + 4\lambda^2 \beta_1^2 \beta_2^2 F_4 \right] (e^{\beta_2 h} - e^{-\beta_2 h}) - 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 (F_4 + F_3) (e^{\beta_2 h} + e^{-\beta_2 h} - 2e^{-\beta_1 h}), \quad (17)$$

$$Det_1 = -\left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^4 F_3 - 4\lambda^2 \beta_1^2 \beta_2^2 F_4 \right] (e^{\beta_2 h} - e^{-\beta_2 h}) + 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 (F_4 - F_3) (e^{\beta_2 h} + e^{-\beta_2 h} - 2e^{\beta_1 h}), \quad (18)$$

$$Det_2 = -4\lambda \beta_1 (\lambda^2 + \beta_2^2) \left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 F_3 - 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 F_4 \right] e^{\beta_2 h} + 2\lambda \beta_1 (\lambda^2 + \beta_2^2) \left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 - 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \right] (F_4 + F_3) e^{-\beta_1 h} - 2\lambda \beta_1 (\lambda^2 + \beta_2^2) \left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 + 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \right] (F_4 - F_3) e^{\beta_1 h}, \quad (19)$$

$$Det_3 = 4\lambda \beta_1 (\lambda^2 + \beta_2^2) \left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 F_3 + 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 F_4 \right] e^{-\beta_2 h} + 2\lambda \beta_1 (\lambda^2 + \beta_2^2) \left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 - 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \right] (F_4 - F_3) e^{\beta_1 h} - 2\lambda \beta_1 (\lambda^2 + \beta_2^2) \left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 + 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \right] (F_4 + F_3) e^{-\beta_1 h}, \quad (20)$$

$$Det_4 = 4 \left[ \text{ch}(\beta_1 h) + 1 \right] \left[ \text{ch}(\beta_2 h) + 1 \right] \times \left[ 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{th}(\beta_1 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \text{th}(\beta_2 h / 2) \right] \times \left[ 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{th}(\beta_2 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \text{th}(\beta_1 h / 2) \right]. \quad (21)$$

Уравнение  $Det_4 = 0$ , где  $Det_4$  – определитель основной матрицы системы, дает дисперсионное уравнение для нормальных волн, поддерживаемых упругой пластиной, или волн Лэмба. Из четырех сомножителей только два могут обращаться в ноль, и они дают отдельные характеристические уравнения для определения фазовой скорости симметричных

$$4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{th}(\beta_1 h / 2) = (\lambda^2 + \beta_2^2) \text{th}(\beta_2 h / 2) \quad (22)$$

и антисимметричных мод

$$4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{th}(\beta_2 h / 2) = (\lambda^2 + \beta_2^2) \text{th}(\beta_1 h / 2). \quad (23)$$

Приведем окончательные выражения для образов проекций вектора деформации на границе пластины, соответствующей  $z = 0$

$$\tilde{u}_r^*(\omega, \lambda) = -\lambda [B_1 + B_2] + \beta_2 [B_3 - B_4] = \frac{8\lambda \beta_1 \beta_2 (\lambda^2 - \beta_2^2)}{4[\text{ch}(\beta_1 h) + 1][\text{ch}(\beta_2 h) + 1]} \times \frac{\left[ (\lambda^2 - \beta_2^2)^2 \text{sh}(\beta_1 h) - 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{sh}(\beta_2 h) \right] F_4 - (\lambda^2 - \beta_2^2)^2 (\text{ch}(\beta_1 h) - \text{ch}(\beta_2 h)) F_3}{\left[ 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{th}(\beta_1 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \text{th}(\beta_2 h / 2) \right] \left[ 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{th}(\beta_2 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \text{th}(\beta_1 h / 2) \right]}, \quad (24)$$

$$\tilde{u}_z^*(\omega, \lambda) = \beta_1 [B_1 - B_2] + \lambda [B_3 + B_4] = \frac{4\beta_1 (\beta_2^4 - \lambda^4)}{4[\text{ch}(\beta_1 h) + 1][\text{ch}(\beta_2 h) + 1]} \times \frac{\left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 \text{sh}(\beta_2 h) - 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{sh}(\beta_1 h) \right] F_3 + 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 (\text{ch}(\beta_1 h) - \text{ch}(\beta_2 h)) F_4}{\left[ 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{th}(\beta_1 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \text{th}(\beta_2 h / 2) \right] \left[ 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{th}(\beta_2 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \text{th}(\beta_1 h / 2) \right]}. \quad (25)$$

Обратное преобразование Бесселя от (24) и (25) позволяет получить выражение для спектральной плотности импульсов волн Лэмба, возбуждаемых импульсным оптическим излучением в ферромагнитной пластине. Подынтегральные выражения обладают особенностями – полюсами, сумма вычетов в которых и определяет спектральную плотность акустических импульсов, которая, вследствие дисперсии, определяется не только распределением термооптических источников по пластине, но и расстоянием от зоны возбуждения звука

$$u_r^*(\omega, r) = \int_0^\infty \tilde{u}_r^*(\omega, \lambda) \lambda J_1(\lambda r) d\lambda = \sum_{\lambda_s} \frac{8\lambda \beta_1 \beta_2 (\lambda^2 - \beta_2^2)}{4[\text{ch}(\beta_1 h) + 1][\text{ch}(\beta_2 h) + 1]} \times \frac{\left[ \left[ (\lambda^2 - \beta_2^2)^2 \text{sh}(\beta_1 h) - 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{sh}(\beta_2 h) \right] F_4 - (\lambda^2 - \beta_2^2)^2 (\text{ch}(\beta_1 h) - \text{ch}(\beta_2 h)) F_3 \right] \lambda J_1(\lambda r)}{\left( 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{th}(\beta_2 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \text{th}(\beta_1 h / 2) \right) \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \text{th}(\beta_1 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \text{th}(\beta_2 h / 2) \right)} +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\lambda_a} \frac{8\lambda\beta_1\beta_2(\lambda^2 - \beta_2^2)}{4[\operatorname{ch}(\beta_1 h) + 1][\operatorname{ch}(\beta_2 h) + 1]} \times \\
& \times \frac{\left[ (\lambda^2 - \beta_2^2)^2 \operatorname{sh}(\beta_1 h) - 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \operatorname{sh}(\beta_2 h) \right] F_4 - (\lambda^2 - \beta_2^2)^2 (\operatorname{ch}(\beta_1 h) - \operatorname{ch}(\beta_2 h)) F_3}{\left( 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \operatorname{th}(\beta_1 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \operatorname{th}(\beta_2 h / 2) \right)} \lambda J_1(\lambda r), \quad (26) \\
& \left( 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \operatorname{th}(\beta_1 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \operatorname{th}(\beta_2 h / 2) \right) \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \operatorname{th}(\beta_2 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \operatorname{th}(\beta_1 h / 2) \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
u_z^*(\omega, r) &= \int_0^\infty \tilde{u}_z^*(\omega, \lambda) \lambda J_0(\lambda r) d\lambda = \sum_{\lambda_s} \frac{4\beta_1(\beta_2^4 - \lambda^4)}{4[\operatorname{ch}(\beta_1 h) + 1][\operatorname{ch}(\beta_2 h) + 1]} \times \\
& \times \frac{\left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 \operatorname{sh}(\beta_2 h) - 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \operatorname{sh}(\beta_1 h) \right] F_3 + 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 (\operatorname{ch}(\beta_1 h) - \operatorname{ch}(\beta_2 h)) F_4}{\left( 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \operatorname{th}(\beta_2 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \operatorname{th}(\beta_1 h / 2) \right)} \lambda J_0(\lambda r) + \\
& + \sum_{\lambda_a} \frac{4\beta_1(\beta_2^4 - \lambda^4)}{4[\operatorname{ch}(\beta_1 h) + 1][\operatorname{ch}(\beta_2 h) + 1]} \times \\
& \times \frac{\left[ (\lambda^2 + \beta_2^2)^2 \operatorname{sh}(\beta_2 h) - 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \operatorname{sh}(\beta_1 h) \right] F_3 + 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 (\operatorname{ch}(\beta_1 h) - \operatorname{ch}(\beta_2 h)) F_4}{\left( 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \operatorname{th}(\beta_1 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \operatorname{th}(\beta_2 h / 2) \right)} \lambda J_0(\lambda r). \quad (27) \\
& \left( 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \operatorname{th}(\beta_1 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \operatorname{th}(\beta_2 h / 2) \right) \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( 4\lambda^2 \beta_1 \beta_2 \operatorname{th}(\beta_2 h / 2) - (\lambda^2 + \beta_2^2) \operatorname{th}(\beta_1 h / 2) \right)
\end{aligned}$$

При  $h \rightarrow \infty$  (полупространство) выражения (26) и (27) дают спектр рэлеевских волн в более общем случае объемного поглощения электромагнитного излучения, чем рассматриваемый в [2], где предполагается, что тепловыделение происходит только на поверхности полупространства.

Обратное преобразование Фурье функций (26) и (27) позволяет рассчитать смещение точек поверхности пластины в зависимости от времени и расстояния от места возбуждения. Основная сложность при численной оценке величины смещений и расчете характеристик акустических импульсов заключается в вычислении функций  $F_3$  и  $F_4$  по формулам (14) и (15) и решении дисперсионных уравнений (22), (23). Результаты численного моделирования по конечным выражениям для температурного поля (2) и акустического поля (26) и (27) будут представлены и проанализированы в следующей работе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках технического задания № 01.09.04Ф.*

### Литература

1. Исследование влияния магнитного фазового перехода на спектр акустических импульсов, возбуждаемых лазерным импульсом в ферромагнетике/ С.Ю. Гуревич, Ю.В. Петров, К.В. Прокöpfeв, А.А. Шульгинов// Акустический журнал. – 1999. – Т. 45. – № 4. – С. 497–501.
2. Голубев Е.В., Гуревич С.Ю., Петров Ю.В. Лазерная генерация поверхностных акустических волн в ферромагнитном металле// Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97. – № 2. – С. 8–12.
3. Александров А.Н., Голубев Е.В. Нагрев бесконечной металлической пластины импульсным лазерным излучением// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 5. – № 2(42). – С. 80–85.
4. Новацкий В. Теория упругости. – М.: Мир, 1975. – 872 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. Теоретическая физика. – М.: Наука, 1987. – Т. VII. – 248 с.

*Поступила в редакцию 14 сентября 2005 г.*

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ КРУТИЛЬНЫМ ВИСКОЗИМЕТРОМ КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ

*И.В. Елюхина*

Проведено математическое моделирование движения крутильно-колебательного вискозиметра конечной длины, заполненного жидкостями Оствальда–Вейля. Оценены границы применимости приближения длинного цилиндра и рассмотрены вопросы идентификации постоянной и показателя степенного реологического закона.

В [1] были обсуждены возможности идентификации неньютоновских свойств с использованием техники крутильных колебаний заполненного такими средами бесконечно длинного цилиндра. В реальных экспериментах длина тигля конечна, и поэтому в настоящей работе при изучении его движения учтем неоднородность полей азимутальной скорости и касательного напряжения по высоте, а также исследуем границы применимости этого приближения.

## Математическая формулировка задачи

Исследования выполним на примере нелинейно вязких сред. Математическая модель включает в себя

1) уравнение движения цилиндра

$$\frac{d^2 \alpha}{dT^2} + \alpha = P; \quad (1)$$

2) уравнение движения жидкости

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \sigma_{\xi\varphi}}{\partial \xi} + \frac{2\sigma_{\xi\varphi}}{\xi} + \frac{\partial \sigma_{\eta\varphi}}{\partial \eta}; \quad (2)$$

3) уравнение состояния жидкости (реологическая модель Оствальда–Вейля)

$$\sigma_{\xi\varphi(\eta\varphi)} = b D_{\xi\varphi(\eta\varphi)} D^{m-1}; \quad (3)$$

4) начально-краевые условия для (1), (2)

$$T=0: \alpha \sim \alpha_0, \frac{d\alpha}{dT} = 0, U=0; \eta=0, \eta = \eta_0: U = d\alpha/dT \xi; \xi=0: U=0; \xi = \xi_0: U = d\alpha/dT \xi_0. \quad (4)$$

Здесь

$$D_{\xi\varphi} = \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi}, \quad D_{\eta\varphi} = \frac{\partial U}{\partial \eta}, \quad D = \sqrt{D_{\xi\varphi}^2 + D_{\eta\varphi}^2};$$

$$P = -\frac{4Ab}{\xi_0^2 \eta_0} \int_0^{\eta_0} \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right) \left| \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right|^{m-1} d\eta + \frac{4Ab}{\xi_0^4 \eta_0} \left[ \int_0^{\xi_0} \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right) \left| \frac{\partial U}{\partial \eta} \right|^{m-1} \xi^2 d\xi - \int_0^{\xi_0} \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right) \left| \frac{\partial U}{\partial \eta} \right|^{m-1} \xi^2 d\xi \right];$$

$$b = \frac{q_0^{m-1} k}{\nu \rho}, \quad U = \frac{V}{dq_0}, \quad A = \frac{MR^2}{2K}, \quad T = q_0 t, \quad d = \sqrt{\frac{\nu}{q_0}}, \quad \xi_0 = \frac{R}{d}, \quad \xi = \frac{r}{d}, \quad \eta_0 = \frac{H}{d}, \quad \eta = \frac{z}{d}; \quad (5)$$

$A$  – отношение моментов инерции жидкости в вискозиметре и пустой подвесной системы  $K$ ;  $d$  – толщина пограничного слоя;  $D$  – безразмерный второй инвариант тензора скоростей деформации;  $D_{\xi\varphi(\eta\varphi)}$  – безразмерная  $\xi\varphi(\eta\varphi)$ -я компонента тензора скоростей деформации;  $k$  и  $m$  – постоянная и показатель степенного реологического закона;  $M$  – масса среды;  $H$  и  $R$  – внутренние высота и радиус цилиндра;  $t$  – время;  $P$  – момент сил, приложенных к цилиндру со стороны среды;  $q_0$  – циклическая частота колебаний пустого цилиндра;  $r$  – радиальная координата ( $r=0$  на оси цилиндра);  $z$  – осевая координата ( $z=0$  на нижнем торце цилиндра,  $z=H$  – на верхнем);  $V$  – азимутальная компонента скорости;  $\alpha$  – угловое смещение цилиндра из положе-

ния равновесия;  $\nu$ ,  $\rho$  – кинематическая вязкость и плотность среды. В (1)–(5) предполагалось, что колебания малы, скольжение между жидкостью и внутренней поверхностью цилиндра отсутствует, затухание колебаний в отсутствии среды пренебрежимо мало, жидкость смачивает оба торца цилиндра. Численное решение проводилось методом переменных направлений по схеме Бараката и Кларка, значение кажущейся вязкости принималось с предыдущего временного слоя.

**Результаты и обсуждение**

*Особенности колебаний тигля.* Качественные особенности движения вискозиметра и заполняющей его нелинейно вязкой среды, обсуждены в [1]. Напомним, что колебания для нелинейных сред даже в отсутствии переходных процессов не изосинхронны [1] и будем оперировать следующими параметрами колебаний: отношением периодов колебаний тигля в присутствии и отсутствии среды  $\lambda$  и декрементом  $\Delta$  для каждого колебания. Изменение закона колебаний тигля в зависимости от высоты столба жидкости показано на рис. 1.

Анализ подобного поведения можно выполнить наглядно с использованием ньютоновской модели жидкости. Зависимость  $\Delta$  и  $\lambda$  от  $\xi_0$  и  $A$  рассмотрена, например, в [2], а здесь лишь отметим, что  $\lambda$  падает с ростом  $\xi_0$  и при некотором  $\xi_{0\Delta} \sim 4...6$  наблюдается максимум функции  $\Delta = \Delta(\xi_0)$ . Эти закономерности подтверждаются и в случае нелинейно вязких сред, если в качестве  $\xi_0$  рассматривать величину  $\xi_{0_{нв}} = (b\tilde{D}^{m-1})^{-0.5} \xi_0$ , где  $\tilde{D}$  – осредненное по полупериоду значение  $D|_{\xi=\xi_0}$ ; значения  $\xi_{0_{нв\Delta}}$  близки к таковым для ньютоновской среды. В условиях крутильного вискозиметра  $D < 1$  и в процессе колебаний эта величина уменьшается, поэтому для дилатантных сред ( $m > 1$ ) кажущаяся вязкость  $\gamma = b\tilde{D}^{m-1}$  падает и величина  $\xi_{0_{нв}}$  растет, а для псевдопластичных –  $\xi_{0_{нв}}$  падает и соответствующим образом изменяются с течением времени  $\lambda$  и  $\Delta$ .

Границу по высоте  $\chi = \eta_{0_{дл}} / \xi_0$ , выше которой можно воспользоваться приближением длинного цилиндра, для ньютоновской среды можно описать кривыми, представленными на рис. 2 (точность измерения параметров колебаний не хуже  $10^{-3}$ ). Так, например, при значении  $\xi_{0_{нв}}$  в начале колебаний, отвечающему слабовязкому приближению (в общем случае при  $\xi_0 > \xi_{0\Delta}$ ) параметры колебаний  $\lambda$  и  $\Delta$  тигля, заполненного дилатантной средой, уменьшаются с течением времени, граница  $\chi$  всегда меньше, чем при соответствующем  $\xi_0$  для ньютоновской жидкости. Для псевдопластичных сред  $\lambda$  растет, значение  $\Delta$  проходит через максимум, а при  $\xi_{0_{нв}}$ , близких к  $\xi_{0_{нв\Delta}}$ , реализуются высокие значения  $\Delta$  и часто колебания затухают быстрее, чем достигаются малые значения  $\Delta$ ;  $\chi$  выбирается по максимуму  $\chi = \chi(\xi_0)$  для ньютоновской среды.

Для ньютоновских жидкостей при фиксированных  $\xi_0$  и  $A$  для слабовязкого приближения декремент и период выше при меньшем  $\eta_0$ , а, к примеру, при  $\xi_0 = 6$  (как на рис. 1) –  $\Delta$  ниже. Как видно из рис. 1, для нелинейно вязкой среды  $\Delta$  меньше и  $\lambda$  больше в случае короткого цилиндра,

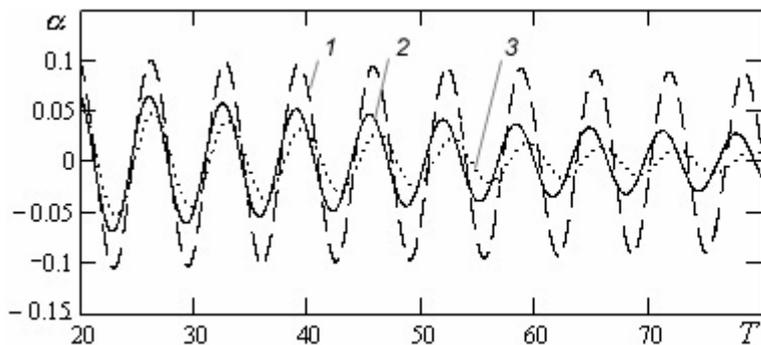


Рис. 1. Закон колебаний цилиндра ( $A = 0,2$ ,  $\xi_0 = 6$ ):  
1 –  $m = 2$ ,  $\eta_0 = 30$ ; 2 –  $\eta_0 \rightarrow \infty$ ; 3 –  $\eta_0 \rightarrow \infty$

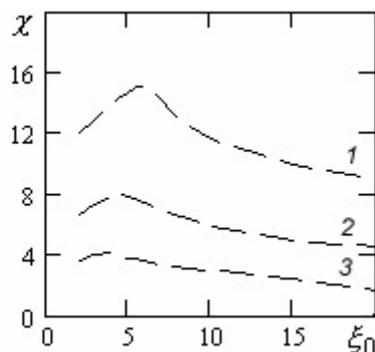


Рис. 2. Зависимость  $\chi$  от  $\xi_0$ :  
1 –  $A = 0,2$ ; 2 –  $0,1$ ; 3 –  $0,05$

а при  $m = 1$  эти значения параметров колебаний выше, чем при  $m = 2$ , ввиду реализации бóльших значений  $\xi_{0_{\text{НВ}}}$  в последнем случае. Заметим, что для псевдопластичных сред влияние вторичных течений на колебания сильнее, чем для ньютоновских (и тем более дилатантных) сред, и граница по высоте, когда их можно не учитывать, смещается вверх (это связано с глубиной проникновения, пропорциональной  $\gamma$  и пр.); высота  $\chi$  для таких сред обычно также больше (так как  $\xi_{0_{\text{НВ}}}$  меньше); переходные процессы, определяемые начальными условиями (4), протекают дольше.

*Оценивание свойств жидкостей.* Очевидной в общем случае цилиндра некоторой конечной длины представляется методика оценивания свойств по закону колебаний с учетом в т.ч. и переходных процессов. Тогда оценка свойств проводится путем минимизации функции качества, являющейся критерием соответствия экспериментальных  $y_{\text{э}}$  и расчетных  $y_{\text{р}}$  значений наблюдаемых в эксперименте параметров и построенной, например, по методу наименьших квадратов:

$$f(m, b) = \sum (y_{\text{р}j} - y_{\text{э}j})^2$$
, где  $j$  – номер экспериментальной точки; вектор  $\mathbf{y} = \boldsymbol{\alpha}$ , можно принять также  $\mathbf{y} = [\boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\delta}]$ . В рамках матрицы Якоби необходимо выбрать условия для оптимального эксперимента исходя из большей наблюдаемости неньютоновских эффектов (в т.ч. большей разницы в значениях параметров колебаний в начале ( $\Delta_{\text{н}}$  и  $\lambda_{\text{н}}$ ) и конце ( $\Delta_{\text{к}}$  и  $\lambda_{\text{к}}$ ) колебательного процесса) и меньшей чувствительности  $m$  и  $b$  к ошибкам в измеряемых в эксперименте величинах.

При выборе таких условий необходимо принимать во внимание, что при прочих равных условиях эксперимента с увеличением  $\eta_0$  растут  $A$  и разница между  $\Delta_{\text{н}}$  и  $\Delta_{\text{к}}$ ,  $\lambda_{\text{н}}$  и  $\lambda_{\text{к}}$ . При малом декременте затухание более долгое (больше разница во времени между значениями  $\alpha : \alpha_0$  и  $\alpha_{\text{к}}$  в конце колебаний, когда уверенная регистрация  $\alpha$  уже невозможна), т.е. больше число колебаний  $N$  до затухания и меньше локальная чувствительность  $\partial\Delta/\partial N$  и  $\partial\lambda/\partial N$ . При большом декременте колебания затухают быстрее, чем завершаются переходные процессы, что может вносить ошибку от неучтенных начальных факторов, и, помимо этого, чем менее длителен колебательный процесс, тем меньше данных для методов параметрической идентификации, так как при равенстве дисперсий в различных точках замера здесь берется максимально возможное их число. Чем меньше  $A$ , тем  $\Delta$  и  $\lambda$  в зависимости от  $\xi_{0_{\text{НВ}}}$  для среды Оствальда–Вейля (от  $\xi_0$  для ньютоновской среды) изменяются слабее и наблюдаемость нелинейных свойств хуже, но с другой стороны тогда слабее чувствительность свойств к ошибкам в параметрах установки и колебаний. При обсуждении чувствительности можно в начальном приближении воспользоваться результатами, полученными по вязкости для ньютоновской среды.

Заметим, что использование приближения длинного цилиндра для оценки свойств обладает рядом преимуществ. Так, например, ошибки в плотности и высоте тигля слабее влияют на вязкостные свойства среды, вдоль оси оврага на плоскости  $(m, b)$  минимум функции качества  $f(m, b)$  обычно более выражен, а также численная реализация модели (1)–(5) в этом случае проще, что обеспечивает бóльшую точность, устойчивость и эффективность решения и пр.

### Заключение

Итак, при изучении нелинейных свойств жидких сред крутильно-колебательным методом при известной конфигурации тигля целесообразно использовать модель, соответствующую бесконечно длинному цилиндру, с предварительной оценкой высоты тигля, отвечающей ему, а также необходимо выполнить планирование оптимального эксперимента с учетом всех определяющих при заданных условиях факторов.

### Литература

1. Елюхина И.В., Вяткин Г.П., Бескачко В.П. Новые возможности крутильно-колебательного метода Швидковского Е.Г.: идентификация реологической принадлежности среды// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 3. – № 6 (22). – С. 108–115.
2. Вяткин Г.П., Елюхина И.В. Оценивание методом крутильных колебаний плотности ньютоновской среды одновременно с вязкостью// См. в настоящем выпуске.

*Поступила в редакцию 27 октября 2005 г.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДУЛЯ СДВИГА ЖИДКИХ СРЕД В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С КРУТИЛЬНЫМ ВИСКОЗИМЕТРОМ

А.Е. Коренченко, В. П. Бескачко

Конечно-разностными методами получено решение задачи о движении крутильного вискозиметра, заполненного вязкоупругой жидкостью. Исследовано влияние упругих параметров жидкости на характеристики колебаний вискозиметра. Предложен метод идентификации вязкоупругих жидкостей, основанный на наблюдении резонансных эффектов.

**Введение.** Эксперименты [1] с диском, вращающимся по инерции на поверхности жидкости, указывают на существование упругих свойств у такой традиционно считающейся ньютоновской жидкости, как вода. Эти эксперименты подтверждают известный реологический тезис, что упругими свойствами в той или иной мере обладают все жидкости. Вопрос только в том, как их обнаружить, если они выражены так же слабо, как в воде. Для этого необходимы эксперименты, в которых реализуются весьма малые скорости деформации, например, такие, которые возникают в крутильном вискозиметре по мере затухания его колебаний. Изучение возможностей метода крутильных колебаний для определения упругих свойств «почти ньютоновских» жидкостей и является целью настоящей работы.

**Математическая модель.** Для описания вязкоупругих эффектов в работе используется представление о жидкости с конвективной упругостью [2]. Такая жидкость определяется как материал, для которого напряжение зависит как от деформации, так и от скорости деформации, причем деформация определяется через различия в конфигурации материала в последовательные моменты времени, а не в сравнении с некоторой предпочтительной формой. Тензор напряжений в такой жидкости может быть представлен в следующем виде:  $\sigma = \sigma_{\text{вяз}} + \sigma_{\text{упр}}$ . Упругая часть тензора напряжений изотропной жидкости с конвективной упругостью выражается формулой

$$\sigma_{\text{упр}} = \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\tau} \cdot G \cdot d\varepsilon(t').$$

В работе это соотношение использовалось в дискретной форме:

$$\sigma_{\text{упр}}^{n+1} = G \cdot \varepsilon + \sigma_{\text{упр}}^n \cdot e^{-\Delta t/\tau},$$

где  $\sigma_{\text{упр}}^n$  – тензор упругих напряжений в момент времени  $t$ ,  $G$  – модуль сдвига,  $\varepsilon$  – тензор малых деформаций, появившихся за время  $\Delta t = t^{n+1} - t^n$  и учтено, что упругие напряжения за каждый интервал  $\Delta t$  не аддитивны, а имеет место максвелловская релаксация [3]. Вязкая часть тензора напряжений удовлетворяет уравнению Ньютона  $\sigma_{\text{вяз}} = -\eta \cdot \dot{\varepsilon}$ ,  $\dot{\varepsilon}$  – тензор скоростей деформации. Описанная модель является линейной моделью вязкоупругости и характеризуется помимо вязкости двумя параметрами: модулем сдвига  $G$  и временем релаксации упругих напряжений  $\tau$ .

Введем безразмерные переменные, когда все расстояния отнесены к радиусу  $R_{\text{ц}}$  цилиндра, скорость – к  $v/R_{\text{ц}}$  ( $v$  – кинематическая вязкость жидкости), давление – к  $\rho v^2/R_{\text{ц}}^2$  ( $\rho$  – плотность жидкости), время – к  $R_{\text{ц}}^2/v$ . Тогда в безразмерных координатах  $(r, \theta, z)$  движение цилиндра и заполняющей его жидкости, описывается уравнениями:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \Delta \mathbf{u} - \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} - \nabla p - \mathbf{f}_{\text{упр}}, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d\omega_{\text{ц}}}{dt} = -K \cdot \varphi + M_{\text{вяз}} + M_{\text{упр}}. \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{u} = (u_r, u_\theta, u_z)$  и  $p$  – поля скорости и избыточного по сравнению с  $\rho g z$  давления в жидкости;  $\omega_\phi$  – угловая скорость цилиндра;  $\varphi$  – угол поворота цилиндра относительно равновесного положения;  $K = \frac{R_\phi^4 \kappa}{\nu^2 I_\phi}$ ;  $\kappa$  – коэффициент крутильной жесткости нити;  $I_\phi$  – момент инерции цилиндра;  $M_{\text{вяз}}$  и  $M_{\text{упр}}$  – безразмерные моменты вязкой силы трения и упругой силы, приложенные к цилиндру со стороны жидкости. Безразмерная объемная плотность упругой силы  $\mathbf{f}_{\text{упр}}$  на каждом временном шаге определяется явным образом по формуле

$$\mathbf{f}_{\text{упр}}^{t+\Delta t} = \mathbf{f}_{\text{упр}}^t \cdot e^{-\Delta t/\tau} + E \cdot \Delta \mathbf{u} - (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{f}_{\text{упр}}^t \cdot e^{-\Delta t/\tau} \cdot \Delta t,$$

здесь  $E = \frac{GR_\phi^2 \Delta t}{\rho \nu^2}$ ,  $\Delta t$  – безразмерный интервал, соответствующий временному шагу разностной схемы.

Выражение для моментов  $M_{\text{вяз}}$  и  $M_{\text{упр}}$  можно записать в виде

$$M_{\text{вяз}} = \frac{2\pi\rho R_\phi^5}{I_\phi} \cdot \left( -\int_0^1 r^2 \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \Big|_{z=0} dr + \int_0^1 r^2 \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \Big|_{z=H/R_\phi} dr + \int_0^{H/R_\phi} \left( \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) \Big|_{r=1} dz \right), \quad (4)$$

$$M_{\text{упр}}^{t+\Delta t} = \frac{2\pi R_\phi^7 G \cdot \Delta t}{I_\phi \nu^2} \cdot \left( -\int_0^1 r^2 \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \Big|_{z=0} dr + \int_0^1 r^2 \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \Big|_{z=H/R_\phi} dr + \int_0^{H/R_\phi} \left( \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) \Big|_{r=1} dz \right) + M_{\text{упр}}^t \cdot e^{-\Delta t/\tau}.$$

Здесь  $H$  – высота цилиндра и предполагается, что сверху жидкость соприкасается с твердой границей – крышкой.

В качестве граничных условий приняты условия прилипания жидкости ко всем твердым границам:

$$\begin{aligned} u_\theta(1, z, t) = \omega_\phi; \quad u_\theta(r, 0, t) = u_\theta(r, H/R_\phi, t) = \omega_\phi \cdot r; \\ u_r(r, 0, t) = u_z(r, 0, t) = u_r(r, H/R_\phi, t) = u_z(r, H/R_\phi, t) = 0, \\ u_r(1, z, t) = u_z(1, z, t) = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Начальные условия записываются в виде

$$\varphi(0) = 0; \quad \omega_\phi(0) = \omega_0, \quad (6)$$

т.е. при  $t < 0$  вискозиметр покоится вместе с жидкостью в положении равновесия и в момент  $t = 0$  толчком приобретает некоторую угловую скорость.

**Численное решение** находилось методом конечных разностей. Использовались равномерные пространственные сетки с максимальной размерностью  $50 \times 50$  в осевом и радиальном направлениях. Дискретизация гидродинамических уравнений производилась по схеме центральных разностей по пространственным переменным и односторонних по времени. Линеаризация полученных в результате нелинейных алгебраических уравнений проводилась по схеме Ньютона, а решение линеаризованных систем уравнений на каждом временном этапе – методом исключения Гаусса [4]. При реализации схемы были приняты меры по предотвращению появления схемной вязкости. Использование для решения системы уравнений метода Гаусса приводит к существенным ограничениям на размеры сеточного разбиения, однако этот метод обладает хорошими консервативными качествами и гарантированной сходимостью. Консервативные свойства численного решения, а именно, равенство нулю интегрального массового потока, проверялись на каждом временном шаге.

Численные расчеты были проведены для цилиндров с различными радиусами, подвешенных на нитях с различной крутильной жесткостью и для модельных жидкостей с различными значениями упругих параметров. Момент инерции цилиндра выбирался так, чтобы  $\beta = I_\phi / I_\phi = 10$ , здесь  $I_\phi$  – момент инерции «замороженной» жидкости. Внутренний радиус вискозиметра выбирался в пределах  $0,008 \dots 0,021$  м, а отношение высоты цилиндра к внутреннему радиусу  $\gamma = H/R_\phi$  было равно 1, так как в [5] было показано, что упругие свойства проявляются при про-

чих равных условиях тем сильнее, чем меньше  $\gamma$ . Плотность и вязкость жидкости отвечали воде. Коэффициент крутильной жесткости нити выбирался так, чтобы период колебаний варьировался в пределах 7,5...18 с. Расчеты были проведены для модельных жидкостей, в которых величина модуля сдвига выбиралась порядка  $10^{-3}$  Па (слабые вязкоупругие свойства).

**Результаты и обсуждение.** Результатом расчета для каждого набора параметров был закон движения вискозиметра  $\varphi(t)$ . Затем этот закон аппроксимировался функцией вида

$$\varphi(t) = A \cdot e^{-p \cdot t} \sin(f \cdot t + \psi) \quad (7)$$

с целью определения параметров колебаний: частоты  $f$  и коэффициента затухания  $p$ . Подгонка осуществлялась методом наименьших квадратов с минимизацией методом Розенброка [6]. На рис. 1 изображены графики зависимостей коэффициента затухания от периода колебаний для ньютоновской жидкости и для жидкостей с тем же коэффициентом вязкости, но различными значениями упругих параметров. Для получения каждой кривой на рис. 1 варьировалась жесткость нити подвеса, влияющая на частоту колебаний вискозиметра и, таким образом, на период  $T = 2\pi / f$ . Прочие условия численного расчета (масса, внутренний радиус и момент инерции цилиндра, модуль сдвига, вязкость и плотность жидкости) были фиксированы.

Кривые на рис. 1 отличаются тем, что получены для жидких сред с различными временами релаксации. Как видно из рисунка, зависимости  $p(T)$  для жидкостей с временами релаксации  $\tau = 30$  мин и  $\tau = 3$  мин различаются мало. Это можно объяснить тем, что характерное время колебаний – их период  $T$  не превышает 18 с и поэтому для рассмотренных выше времен релаксации  $T \ll \tau$ , так что оба эти времени могут считаться «асимптотически большими». Кривые, отвечающие этим временам релаксации, имеют выраженный максимум, располагающийся при  $T \approx 12$  с. Легко показать, что максимум коэффициента затухания наблюдается при совпадении радиуса цилиндра и расстояния, пробегаемого упругой волной за половину периода колебаний, т.е.

$$V_{\text{упр}} \cdot \frac{T}{2} = 1,038 \cdot 10^{-2} \text{ м} \approx R_{\text{ц}}, \quad (8)$$

где  $V_{\text{упр}} = \sqrt{3G/\rho}$  – скорость распространения упругих сдвиговых возмущений в среде.

«Резонансный» характер зависимостей  $p(T)$  является результатом наложения двух процессов: движения среды, обусловленного крутильными колебаниями цилиндра, и волнового движения, связанного с распространением в ней упругой волны. Анализ временной эволюции распределения скоростей в объеме жидкости показывает, что величина азимутальной скорости во внутренних областях вязкоупругой среды превышает соответствующие значения в ньютоновской жидкости и достигает наибольших значений при выполнении условия (8). Интенсификация относительного движения внутренних слоев жидкости увеличивает диссипацию энергии за счет внутреннего трения и приводит к увеличению коэффициента затухания. Вид зависимостей  $p(T)$ , полученных при  $t = 17$  с и  $t = 3,5$  с, т.е. для значений времен релаксации, сравнимых с периодом колебаний и меньших его, существенно изменяется. Во-первых, как видно из рисунка, максимум на кривых смещается в область меньших  $T$ , и может совсем пропасть (как для  $\tau = 3,5$  с), во-вторых,

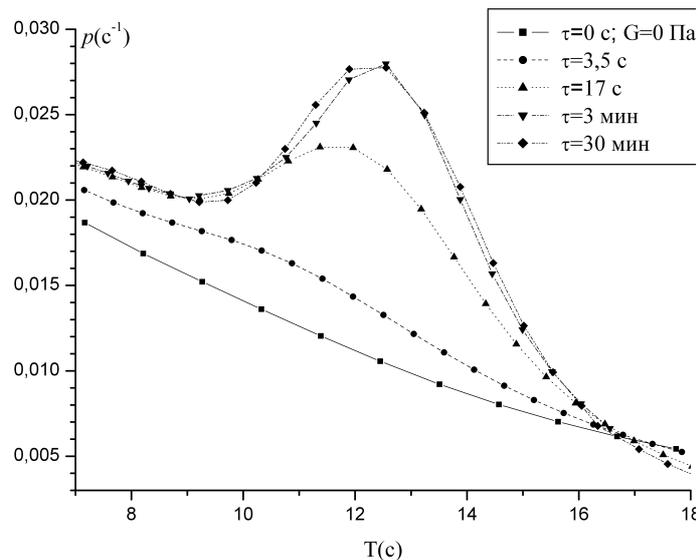


Рис. 1. Зависимость коэффициента затухания крутильных колебаний от их периода для модельных вязкоупругих сред с различными значениями времени релаксации;  $R_{\text{ц}} = 0,0103$  м,  $G = 0,001$  Па

коэффициент затухания колебаний изменяется при резонансе на тем меньшую величину, чем меньше время релаксации.

Для идентификации среды как вязкоупругой и определения в рамках данной модели модуля сдвига жидкости следует получить как можно ярче выраженный максимум на кривой зависимости коэффициента затухания от периода колебаний или от другого аргумента, зависящего от периода. Поэтому важно выяснить, как влияют параметры вискозиметра, например, радиус  $R_0$ , на характер указанной кривой. На рис. 2 изображены зависимости коэффициента затухания колебаний от безразмерной комбинации  $\xi = V_{\text{упр}} \cdot T / (2R_{\text{ц}})$  для различных  $R_{\text{ц}}$ . В соответствии с формулой (8), максимума затухания следует ожидать при значениях  $\xi$ , близких к 1. Как видно из рисунка, функции  $p(\xi)$ , полученные

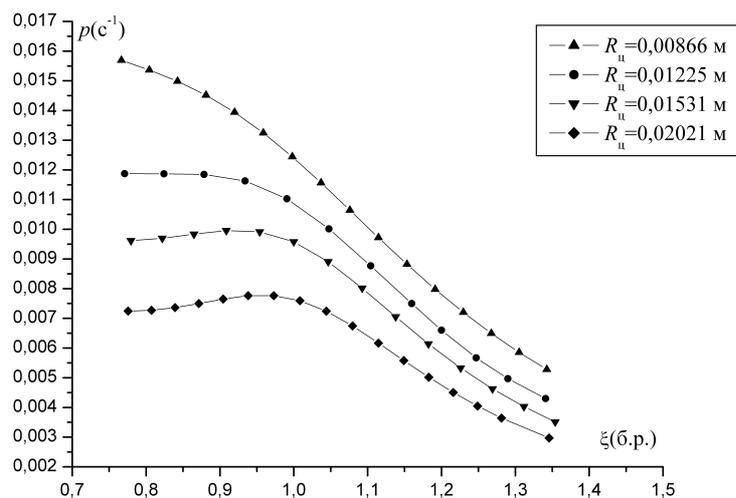


Рис. 2. Зависимость коэффициента затухания от безразмерного параметра  $\xi = V_{\text{упр}} \cdot T / 2R_{\text{ц}}$ ;  $G=0,0005$  Па,  $\tau = 17$  с

для радиусов  $R_{\text{ц}} = 0,00866$  м и  $0,01225$  м, монотонно убывают и, таким образом, не несут информации о модуле сдвига. Максимум коэффициента затухания выражен тем лучше, чем больше радиус цилиндра вискозиметра. Заметим, что величина, на которую возрастает коэффициент затухания при «резонансе» для  $R_{\text{ц}} = 0,02021$  м, достаточна для уверенной регистрации в экспериментах с крутильным вискозиметром, где относительная погрешность измерения коэффициента затухания может быть сделана порядка  $\sim 10^{-4}$ .

Таким образом, обнаруженные в рамках рассмотренной реологической модели «резонансные» эффекты позволяют идентифицировать жидкость с конвективной вязкоупругостью и дают возможность определить модуль сдвига по положению максимума коэффициента затухания на его зависимости от периода колебаний вискозиметра. При практической реализации метода период колебаний можно варьировать, изменяя крутильную жесткость нити подвеса, что легко достигается изменением ее длины.

### Литература

1. Апакашев Р.А., Павлов В.В. Определение предела прочности и модуля сдвига воды при малых скоростях течения// Механика жидкости и газа. – 1997. – № 1. – С. 3–7.
2. Астарита Дж., Маруччи Дж. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. – М.: Мир, 1978. – 302 с.
3. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. – Новосибирск: Наука, 1986. – 236 с.
4. Ши Д. Численные методы в задачах теплообмена. – М.: Мир, 1988. – 537 с.
5. Коренченко А.Е., Бескачко В.П. Об определении вязкоупругих свойств жидкости из анализа колебаний крутильного вискозиметра// Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Т. 2. Строение и свойства металлических расплавов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – С. 126–130.
6. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. – М.: Мир, 1975. – 534 с.

Поступила в редакцию 12 августа 2005 г.

## ЗАВИСИМОСТЬ ТОЧНОСТИ ТВ-LMTO РАСЧЕТА ОТ КОЛИЧЕСТВА $k$ -ТОЧЕК: ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРА СМЕШИВАНИЯ ИТЕРАЦИЙ ПО СХЕМЕ БРОЙДЕНА

*А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, М.С. Ракитин*

**В работе рассматривается зависимость точности расчета электронной структуры, энергетических характеристик металлов методом ТВ-LMTO-ASA от количества  $k$ -точек в процедуре интегрирования по обратному пространству. Отслеживается влияние параметра смешивания итераций по схеме Бройдена. Расчет выполнен на примере чистого железа в решетке ОЦК.**

Метод линеаризованных «маффин-тин» орбиталей (LMTO) [1, 2] является одним из самых быстрых и эффективных методов расчета электронной структуры кристаллических веществ из первых принципов. Этот метод успешно реализован в программном пакете ТВ-LMTO-ASA. Количество компьютерных ресурсов, требуемых для расчета, определяется несколькими параметрами: размером ячейки и количеством различных типов атомов в ней, степенью ее симметрии, а также точностью, которую необходимо получить исследователю.

Точность расчета, в свою очередь, также определяется несколькими параметрами, а именно: среднеквадратичным значением зарядового переноса между атомами в последней итерации, количество членов в сумме Эвальда, количество интервалов разбиения первой зоны Бриллюэна в процедуре интегрирования по обратному пространству и т.д. Самым времязатратным процессом в схеме вычислений является интегрирование по обратному пространству. Процедура численного интегрирования использует разбиение этого пространства на  $N$  узлов ( $k$ -точек). В целях экономии вычислительных ресурсов необходимо найти минимальное количество  $k$ -точек, при котором достигается необходимая точность вычислений.

Первоначально данный вопрос был затронут в работе [3], где для сохранения требуемой точности при изменении размера ячейки пришлось увеличивать количество  $k$ -точек (см. таблицу).

Таблица

Количество атомов	Количество $k$ -точек	Тип расчета
1	$12 \times 12 \times 12$	Магнитный (точный)
2	$12 \times 12 \times 12$	Немагнитный (неточный)
2	$24 \times 24 \times 24$	Магнитный (точный)
16	$12 \times 12 \times 12$	Немагнитный (неточный)
16	$24 \times 24 \times 24$	Немагнитный (неточный)
16	$48 \times 48 \times 48$	Магнитный (точный)

Необходимая точность была достигнута, однако использованный прием идет в разрез с выводами теории. Действительно, объем суперячейки в прямом пространстве

$$V = \vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c},$$

где  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  – примитивные векторы трансляции трехмерной решетки [4], пропорционален количеству атомов  $N_{\text{at}}$ , находящихся в этой ячейке, а объемы реальной и обратной ячейки обратно пропорциональны. Для достижения заданной точности интегрирования по зоне Бриллюэна, количество  $k$ -точек, на которые разбивается ячейка в обратном пространстве,  $N_k$ , должно быть пропорционально объему обратной ячейки. Отсюда следует, что при увеличении числа атомов в ячейке, количество точек в обратном пространстве, следует не увеличивать, а можно даже снижать по закону

$$N_k \sim 1/N_{\text{at}},$$

сохраняя при этом точность результата.

Указанное несоответствие результатов теории и эмпирического результата работы [3], Привело к необходимости более подробного исследования проблемы. Данная работа направлена на выявление причин, приведших к неверным выводам в предыдущей работе, и поиску правильного значения количества  $k$ -точек, необходимых для достижения некоторой точности.

### Методика расчета

В данной работе рассматривались элементарные ячейки объемно-центрированной решетки, составленные из 1, 2, 16, 54 атомов Fe. Количество  $k$ -точек вдоль каждого вектора трансляции принимало следующие значения: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 15, 18, 24, 48. Для суперячеек с 16 и 54 атомами варианты с большим количеством  $k$ -точек не рассматривались. Были рассмотрены магнитный (спинполяризованный) и немагнитный случаи. Параметр решетки брался равным 5,285 а.е.

Для того, чтобы оценить точность полученных значений, необходимо некоторое «эталонное» значение, с которым бы они сравнивались в дальнейшем. В качестве такого значения было взято значение энергии для элементарной ячейки, состоящей из одного атома Fe, при максимальном рассмотренном значении количества  $k$ -точек –  $48^3$ . Полная энергия для этого состояния в магнитном и немагнитном случае равна соответственно  $-2542,00944750$  и  $-2541,98472200$  Рб.

Далее проводился расчет полной энергии для элементарных ячеек, содержащих 2, 16 и 54 атома, и вычислялось отклонение полученного значения от эталонного ( $\Delta E$ ). Если результаты для какого-то количества  $k$ -точек отличались от эталона не более, чем на  $10^{-6}$  Рб, то расчеты для большего количества  $k$ -точек не проводились в целях экономии компьютерных ресурсов.

Важную роль при расчетах играет параметр  $\beta$  – параметр смешивания итераций по схеме Бройдена [5], который по умолчанию берется равным 0,5. В наших расчетах он был равен 0,01.

### Результаты

Результаты расчета перечисленных выше элементарных ячеек для магнитного и немагнитного случаев приведены на рис. 1.

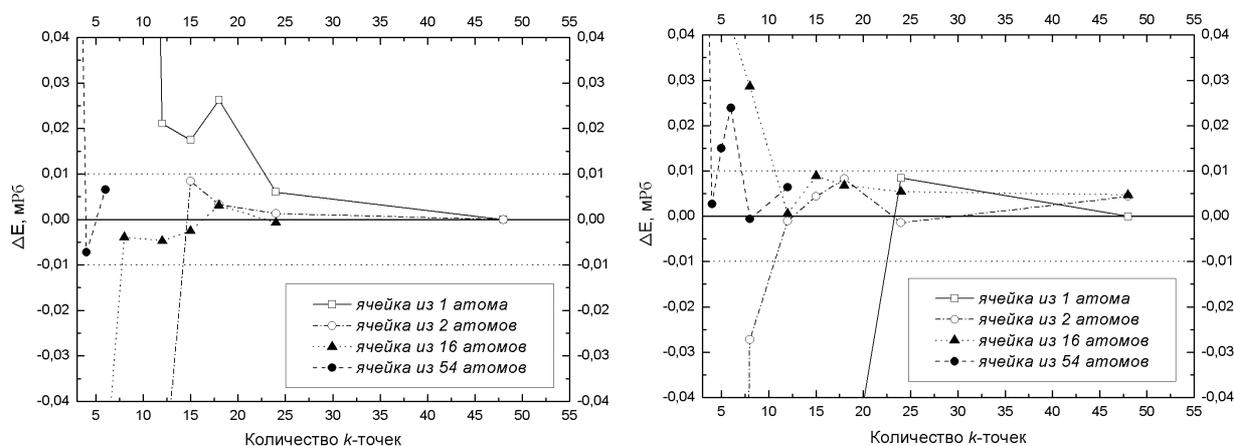


Рис. 1. Точность расчета от количества  $k$ -точек в магнитном (слева) и немагнитном (справа) случаях

Видно, что чем больше атомов в элементарной ячейке, тем меньше  $k$ -точек необходимо использовать, чтобы получить заданную точность как в магнитном, так и в немагнитном случаях. Например, для ячейки из 16 атомов Fe в магнитном состоянии точность (отклонение от эталона) в 0,01 мРб достигается при  $8^3$   $k$ -точках. Это объясняется тем, что при переходе в обратное пространство размер первой зоны Бриллюэна тем меньше, чем больше элементарная ячейка, и поэтому необходимо меньшее количество  $k$ -точек, чтобы при интегрировании зон Бриллюэна была получена заданная точность.

Для проверки этого результата мы построили зависимость количества  $k$ -точек, необходимых для достижения точности в 0,01 мРб, от количества атомов в элементарной ячейке (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что результаты расчета хорошо согласуются с теорией. Коэффициент пропорциональности для обоих случаев получился примерно одинаковым. То есть немагнитный случай требует столь же точного рассмотрения, как и магнитный, несмотря на почти двойное уменьшение числа параметров.

Причиной, по которой более раннее исследование давало неверный результат, является значение параметра смешивания итераций по схеме Бройдена. Для проверки был еще раз повторен расчет одной и той же суперячейки при одинаковом значении всех параметров, кроме параметра смешивания ( $\beta$ ). При  $\beta = 0,5$  расчет сошелся к немагнитному варианту, а при  $\beta = 0,01$  – к магнитному. Таким образом, был сделан вывод о необходимости использования малого параметра смешивания для расчетов магнитных систем. Механизм влияния изучен не был, но этот вопрос представляет большой интерес для будущих исследований.

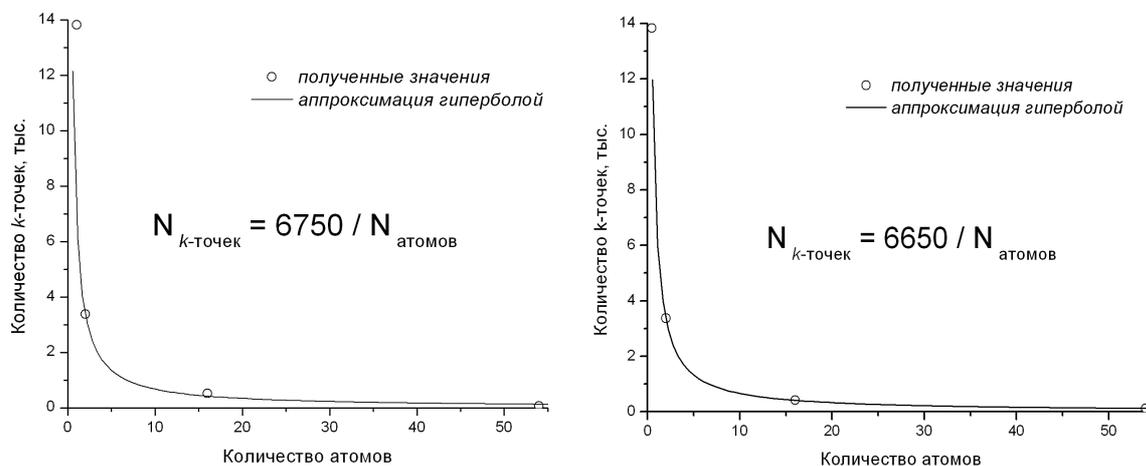


Рис. 2. Зависимость количества  $k$ -точек, необходимого для получения точности, большей 0,01 мРб, от числа атомов в элементарной ячейке для магнитного (слева) и немагнитного (справа) состояний

## Выводы

На примере расчетов чистого железа был проведен анализ зависимости точности значений полной энергии для разного количества атомов в элементарной ячейке, получаемых методом ЛМТО, от количества  $k$ -точек в процедуре интегрирования по обратному пространству. Мы считаем, что данная закономерность справедлива не только для Fe, но и для близких к нему переходных металлов, а также, что важно, их сплавов, находящихся как в магнитном, так и в немагнитном состояниях. Знание минимального количества  $k$ -точек, необходимого для достижения заданной точности, позволяет значительно сократить требования к компьютерным ресурсам.

Важным моментом является использование малого параметра смешивания итераций по схеме Бройдена. Излишне быстрая сходимость приводит к неправильному результату даже для очень большого количества  $k$ -точек.

Результаты данной работы могут быть полезными для специалистов, работающих в области численного моделирования металлов и сплавов методом ЛМТО, и будут широко использоваться в работе научных групп кафедры и университета.

## Литература

1. Andersen O.K., Jepsen O. Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory// *Phys. Rev. Let.*, 53. – 1984. – P. 2571–2574.
2. Tank R.W., Arcangeli C. An Introduction to the Third-Generation LMTO Method// *Phys. stat. sol. (b)*, 217. – 2000. – P. 89.
3. Ялалов М.М., Мирзоев А.А. Особенности расчетов энергии смещения сплавов замещения переходных металлов методом ЛМТО// *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия»*. – 2003. – Вып. 3. – № 6 (22). – С. 45–49.
4. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1988. – 608 с.
5. Vanderbilt D., Louie S.G. Total energies of diamond (111) surface reconstructions by a linear combination of atomic orbital method// *Phys. Rev. B*, 30. – 1984. – P. 6118–6130.

Поступила в редакцию 5 июля 2005 г.

## РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ МАТЕРИАЛОВ В ИХ РАЗРУШЕНИИ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ УДАРЕ

И.Ю. Пашкеев

**В работе показана связь величины энергии атомизации металлов, оксидов, карбидов, нитридов и материалов на их основе с разрушением при высокоскоростном ударе.**

На протяжении многих лет традиционно разрабатывался макроскопический подход в оценке механических свойств материалов. В технической механике для решения прикладных задач статики и невысоких скоростей нагружения оказывается достаточно известных параметров и модулей, характеризующих прочностные и пластические свойства материала. Однако поведение материалов при импульсных нагрузках (в ближней зоне взрыва) и высокоскоростном ударе плохо поддается прогнозированию по величине модуля Юнга, предельной прочности материала, ударной вязкости, пластичности и т.д. Иллюстрацией существования различного механизма разрушения при разных скоростях удара могут служить экспериментальные результаты работы [1], подтверждающие наличие пороговой скорости нагружения, по достижении которой наблюдалось значительное увеличение объема разрушения у металлов, рис. 1. Точнее, следует говорить о количестве подведенной энергии, так как при изменении материала снаряда несколько изменяется и пороговая скорость удара, но суть явления остается неизменной.

По результатам цитируемой работы следует, что после удара стальным ударником со скоростью более 3 км/с по преграде металлы переходят в такое пластичное состояние, при котором их поведение описывается уравнением гидродинамики, полученным М.А. Лаврентьевым для кумулятивных зарядов:

$$L = l \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_n}}, \quad (1)$$

где  $L$  – глубина проникания;  $l$  – длина кумулятивной струи при отсутствии преграды;  $\rho_c$  и  $\rho_n$  – плотность материала снаряда и преграды соответственно.

В соответствии с формулой (1) объем разрушения свинца не должен быть больше, чем у металлов с меньшей плотностью, но экспериментальные результаты говорят об обратном. Такое же несоответствие наблюдается для кадмия и меди. Этот факт объясняют тем, что объем кратера растет за счет вытеснения материала в радиальном направлении, и его объем увеличивается для пластичных материалов тем больше, чем меньше энергии требуется для пластического течения материала преграды [2]. Тогда как объяснить поведение пластичных материалов свинца, алюминия и кадмия с этих позиций? Кстати,

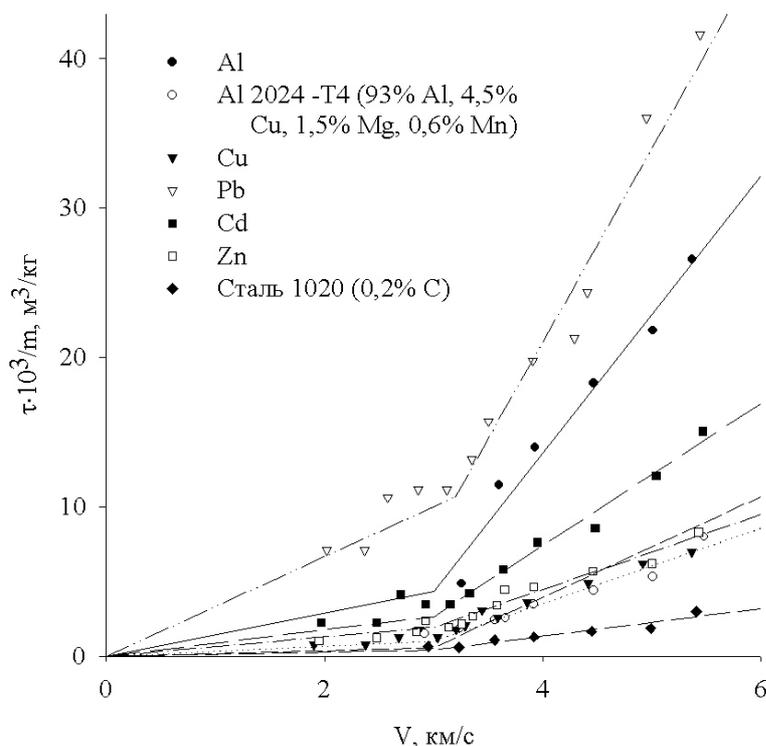


Рис. 1. Зависимость отношения объема кратера к массе снаряда от скорости стального снаряда для преград из различных металлов [1]

автор работы [2] приводит экспериментальные данные, из которых следует, что глубина образовавшегося кратера в свинце в результате воздействия стандартного кумулятивного заряда больше, чем в мягкой стали в 1,3 раза.

Прогнозирование разрушения материалов при высокоскоростном ударе с позиций чистой гидродинамики разработано М.А. Лаврентьевым. Однако накопленный экспериментальный материал указывает на значительные расхождения между теорией и практикой, которые нельзя отнести на разброс результатов из-за нестабильности кумулятивных зарядов. Наши экспериментальные результаты, полученные с прецизионными зарядами, подтвердили представления о более сложном механизме разрушения, чем это представляется в физике быстро протекающих процессов, исходя только из гидродинамической теории.

Попытка связать поведение материала с его субмикроскопическими параметрами сталкиваются с трудностями, которые усугубляются отсутствием надежных экспериментальных данных и теоретических обобщений о влиянии микроскопических свойств на макроскопические. В конечном счете, реакция образца или конструкции определяется приложенными нагрузками. Устанавливая зависимость глубины проникания бронебойных снарядов от их скорости, Свифт Х.Ф. [3] обнаружил, что при скоростях удара более 3 км/с рост глубины проникания практически прекращается, рис. 2. Таким образом, на основании экспериментальных результатов можно констатировать, что по достижении скорости удара порядка 3 км/с металлы в зоне удара переходят в квазиджидкое состояние. Эта особенность высокоскоростного разрушения определяет и выбор способа прогнозирования разрушения материалов.

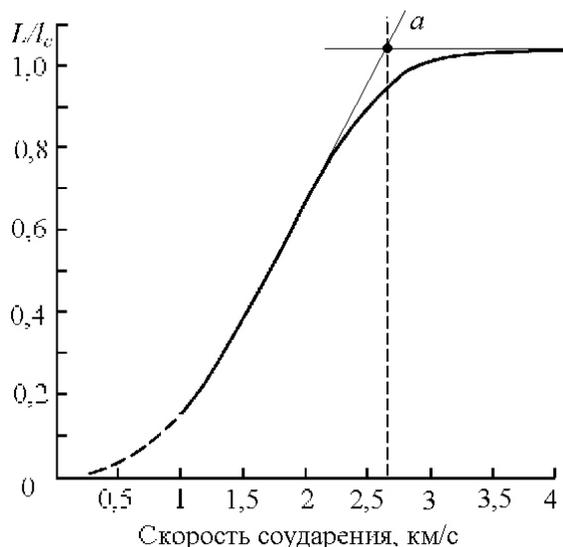


Рис. 2. Глубина проникания пробойника в преграду, отнесенная к его длине, в зависимости от скорости соударения стальных пробойников со стальными мишенями

Предложено уравнение, в котором разрушение материала связывается с константой деформационной прочности  $S_n$

$$\frac{L}{d} = 1,50 \left( \frac{\rho_c}{\rho_n} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\rho_c V^2}{2S_n} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4)$$

здесь обозначения те же, что и в (1)–(3).

Поскольку  $S_n$  неизвестно, то ее предлагается находить экспериментально, а затем после подстановки в уравнение (4) последнее можно применять для предсказания разрушения этого же металла, но при других условиях нагружения. Предложены также уравнения для описания кратерообразования по величине твердости материала преграды [1, 4–6]:

Для аппроксимации разрушений предложены эмпирические уравнения, в которые входят прочностные и физические характеристики металла преграды, а также скорость ударника, его геометрическая конфигурация и угол встречи с преградой [1, 4]:

$$\frac{L}{d} = \left[ \frac{12 \cdot 10^{-9} \left( \frac{E_k}{HB} \right) \cos^2 \theta}{2\pi d} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

$$\frac{L}{d} = 2,28 \left( \frac{\rho_c}{\rho_n} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{V \cos \theta}{C} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3)$$

где  $L$  – глубина кратера;  $d$  – диаметр ударника;  $\theta$  – угол соударения ударника с преградой;  $HB$  – твердость по Бринеллю;  $V$  – скорость ударника;  $\rho_c$  и  $\rho_n$  – плотность ударника и преграды соответственно;  $C$  – скорость звука в преграде;  $E_k$  – кинетическая энергия ударника.

$$L = 1,2 \left( \frac{\rho_c}{\rho_n} \right)^{\frac{2}{3}} r \cdot \ln \left( 1 + \frac{\rho_c^{\frac{2}{3}} \rho_n^{\frac{1}{3}} V^2}{HB} \right); \quad (5)$$

$$\frac{E_k}{\tau} = 2,6 \cdot 10^8 \text{ HB}; \quad (6)$$

$$V_{кр} = 0,1 \left( \frac{\rho_c}{\rho_n} \right)^{1/6} \left( \frac{E_k}{B_{max}} \right), \quad (7)$$

где  $r$  – радиус сферического ударника;  $\tau$  – удельный объем кратера, то есть приходящийся на единицу массы ударника;  $V_{кр}$  – объем кратера;  $B_{max}$  – максимальная твердость преграды (определяется после испытаний материала на не разрушенной части в непосредственной близости к кратеру). Остальные обозначения те же, что и для (1)–(4).

Уравнения (2) и (5)–(7), включающие величину HB, не могут быть использованы для предсказания разрушения материала при высокоскоростном ударе по двум причинам. Во-первых, HB зависит от структуры материала и меняется с изменением температуры, а истинная температура в точке удара неизвестна. Во-вторых, замер твердости по Бринеллю дает надежные результаты до значения 450 единиц, так как при более высокой твердости материала начинает деформироваться индентор прибора. Материалы с более высокой твердостью испытываются по иным методикам (по Роквеллу и по Викерсу). Перевод в расчетные единицы по Бринеллю сопровождаются значительными ошибками из-за принципиального различия в единицах твердости [7].

Работы А. Макмиллана [8], Изотова А.Я. и Лазарева В.Б. [9] дают представление о возможности расчета прочности тел на основе моделей их строения. В работе [9] разрушение керамики рассматривается как разрыв межатомных связей и обосновывается вывод о том, что более высокой стойкостью к разрушению обладают материалы, которые обладают максимальными значениями динамической сжимаемостью ( $\rho C^2$ ) и энергии диссоциации ( $\Delta H_D$ ). Предложена следующая формула для определения глубины кратера:

$$l_k = b^{2/3} l_c \sqrt[3]{2 \rho_c V_c^2 / (n_b \rho_n V_l^2)}, \quad (8)$$

где  $b$  – коэффициент (0,693...2);  $l_c$  – длина недеформируемого стержня (кумулятивной струи);  $\rho_c$  и  $\rho_n$  – плотности снаряда и преграды соответственно;  $V_c$  – скорость снаряда;  $V_l$  – скорость распространения продольных волн в преграде;  $n_b$  – среднее число межатомных связей, приходящихся на 1 атом. Прогнозирование разрушения хрупких материалов – стекла, керамики, карбидов, нитридов и материалов на их основе делается по прочностным характеристикам так же, как и для металлов, хотя их строение принципиально отличается от строения металлов.

Из неполного обзора методов и результатов исследований по прогнозированию и описанию объема разрушения материалов следует, что разрушение материала зависит от его атомного и молекулярного строения, но только в работах [9, 10] приводятся результаты прогнозирования разрушения, на основе сравнения кинетической энергии удара с энергией разрыва межатомных и молекулярных связей вещества. Модуль Юнга, сопротивление материала сжатию и растяжению, пластичность, ударная вязкость, коэффициент Пуассона, динамическая прочность, акустическая жесткость и другие физико-механические параметры материалов являются лишь некоторым внешним проявлением при определенных условиях внутреннего строения материала, которые теряют свой физический смысл для скачкообразного перехода материала в пластичное состояние, в условиях высокоскоростного удара. Большое количество эмпирических уравнений для прогнозирования разрушения по физико-механическим свойствам материалов следует рассматривать как отсутствие четких представлений на разрушение при высокоскоростном ударе. В настоящее время основные положения высокоскоростного удара сформулированы, и разрушение материала при переходе в жидкое состояние должно рассматриваться с учетом физико-химических свойств жидкой фазы. Например, в работе [11] указывается, что «невозможно предсказать поведение материала при высокоскоростных испытаниях на основе свойств, определенных в статических условиях, то есть должен быть иной подход».

Любое разрушение следует рассматривать как разрыв атомных связей в кристаллической решетке вещества. При высокоскоростном ударе разрушение материала происходит локально, без деформации всего объема преграды. Поскольку время приложения нагрузки мало, то рассеиванием подведенной энергии за счет теплопередачи в объем материала или окружающую среду можно пренебречь, и считать, что подведенная в точку контакта соударяющихся тел энергия расходуется только на разрушение и деформацию, объем которой падает по отношению к объему разрушения с ростом подводимой кинетической энергии. Вид подведенной к материалам энергии (тепловая или кинетическая или их комбинация) не имеет значения, так как разрушение кристаллической решетки происходит в любом случае по достижении необходимого для этого значения. В работах Р. Эйчельбергера, Дж. Кайнике [1] и Р. Понда, К. Гласса [5] приведены экспериментальные подтверждения этому. С повышением температуры материала преграды или, иными словами, с ростом сообщенной предварительно тепловой энергии, уменьшается скорость удара для образования кратера при разрушении преграды, т.е. уменьшается доля подведенной кинетической энергии от общего количества энергии, необходимого для разрушения. Таким образом, разрушение материала преграды произойдет в том случае, когда сообщенная путем удара энергия  $E_k$  будет больше энергии атомизации кристаллической решетки  $E_p$ . Поскольку разрушение материала происходит в некотором объеме, то следует сравнивать удельную энергию атомизации кристаллической решетки материала с удельным объемом разрушения или пропорциональным ему параметром. Под удельным объемом разрушения принят объем кратера, отнесенный к единице массы ударника тела [1]. Для чистых материалов энергия атомизации кристаллической решетки является справочной физико-химической характеристикой материала, которая имеет размерность Дж/моль. Пересчет в удельную осуществляется следующим образом:

$$E^* = \frac{E \cdot \rho}{A}, \quad (9)$$

где  $E$  – энергия, отнесенная к одному грамм-атому (грамм-молю) чистого материала (металл, оксид) или раствора;  $\rho$  – плотность материала,  $A$  – атомная или молекулярная масса материала. Параметр материала  $E^*$  одновременно отражает межатомное или молекулярное сцепление и плотность материала преграды, которая является основным критерием оценки прочности по гидродинамической теории. Плотность сложных оксидных или металлических жидких фаз (расплавов) может быть рассчитана как аддитивная функция состава. Энергия атомизации вещества равна энергии образования раствора или чистого вещества из атомов, но с противоположным знаком. Для сталей, сплавов, керамики, стекла энергия образования жидкой фазы может быть определена, например, по теории регулярных растворов. Энергия произвольного количества металлического раствора определяется из уравнения:

$$E = \sum_{i=1}^k x_i E_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}. \quad (10)$$

Здесь  $x_i, x_j$  – атомные доли компонентов раствора;  $Q_{ij}$  – энергия взаимообмена компонентов раствора;  $E_i$  – энергия атомизации решетки чистого компонента. Энергетический параметр  $Q_{ij}$  отражает энергии взаимообмена (перестановочную энергию), т.е. прочность связей компонентов  $i$  и  $j$  в растворе.

На рис. 3 представлена зависимость объема разрушения по данным работы [1] от удельной энергии атомизации материала преграды. Для чистых металлов – это справочная величина, а для алюминиевого сплава Al 2024–T4 рассчитана нами. Для расчета энергии образования расплава Al 2024T4 из простых элементов подставлялись в уравнение (10) значения  $Q_{Al-Cu} = 63,46$  кДж/моль,  $Q_{Al-Mg} = 121,1$  кДж/моль,  $Q_{Al-Mn} = 472,1$  кДж/моль,  $Q_{Al-Zn} = 29,4$  кДж/моль и атомные доли компонентов в соответствии с химическим анализом сплава (93 % Al; 4,5 % Cu; 1,5 % Mg; 0,6 % Mn). Значения перестановочной энергии для многих компонентов определены с достаточной для количественных расчетов точностью и представляют базу данных термодинамики растворов.

Следует критически относиться к данным по объему разрушения преград из алюминия и магния или их сплавов, так как эти металлы легко переходят в жидкое состояние и дополнительно окисляются на воздухе. Если этот факт учесть в результатах эксперимента Р. Эйчельбергера, то точка, соответствующая объему разрушения алюминия, отклоняется от общей зависимости не более, чем для других металлов. Разрушение металлов при высокоскоростном ударе, представленное на рис. 3, в общем виде можно описать дробно-линейной функцией:

$$y = \frac{1}{a + bE^*} \quad (11)$$

где  $y$  – величина, характеризующая разрушение металла;  $E^*$  – удельная энергия атомизации кристаллической решетки металла;  $a$  и  $b$  – константы, определяемые по экспериментальным результатам.

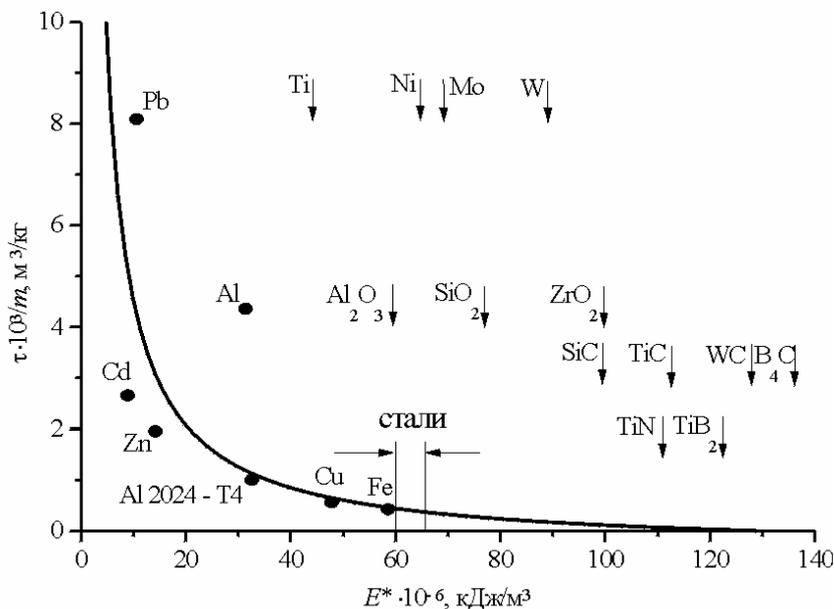


Рис. 3. Зависимость объема разрушения от энергии атомизации материала преграды по данным работы [1] и уравнению (10). Стрелками обозначены прогнозируемые объемы разрушения металлов оксидов, карбидов, нитрида титана и боридов титана соответственно их значениям  $E^*$  и область разрушения сталей

Известное у прочнистов представление о несоответствии якобы завышенного объема разрушения при высокоскоростном ударе и механических свойств легированных сталей, обладающих высокой прочностью, ударной вязкостью, износостойкостью и сопротивлением смятию в сравнении с рядовыми сталями, является закономерным при сравнении энергий атомизаций сталей. Они мало отличаются от энергии атомизации железа и обычных конструкционных сталей. Этот факт лишней раз подтверждает, что поведение материалов при высокоскоростном ударе определяется, прежде всего, межатомным взаимодействием в металлах, а не механическими характеристиками, которые являются некоторым отражением внутреннего строения.

Установленное соответствие позволяет по расчетным значениям энергии атомизации сплавов, сталей, оксидов, карбидов, нитридов и боридов выбрать оптимальный состав ударопрочных композиционных материалов.

Энергии атомизации металлов и соединений представлены на рис. 4, 5 в виде столбчатых диаграмм. Высокой энергией атомизации обладает WC, который, в сочетании с наибольшей плотностью из всех конструкционных материалов, нашел применение в производстве пробойников различного типа. Известны также уникальные режущие свойства твердых сплавов на основе WC. Однако, как это следует из представленных значений энергии атомизации соединений и металлов, можно создать безвольфрамовый ударопрочный материал из карбидов, нитридов и боридов на металлическом связующем. На рис. 3, в дополнение к имеющимся данным об удельном объеме разрушения и энергии атомизации Pb, Cd, Zn, Al, Al2024-T4, Cu, Fe, нанесены значения энергии атомизации ряда металлов и соединений, из которых можно обоснованно выбрать компоненты для производства композиционных ударопрочных материалов.

Ранее [12] с этих же теоретических позиций автором была получена зависимость скорости распространения трещин в стекле при взрывном нагружении от удельной энтальпии образования стекла из простых веществ по экспериментальным результатам, приведенным в работе Х. Шардина [13]

$$V_f = -45360 - 2346(\Delta H) - 28,956(\Delta H^2), \quad (12)$$

где  $V_f$  – скорость распространения трещин;  $\Delta H$  – удельная энтальпия образования стекла из простых веществ.

Таким образом, энергия атомизации материалов является универсальной термодинамической характеристикой, которая определяет разрушение материалов при высокоскоростном ударе.

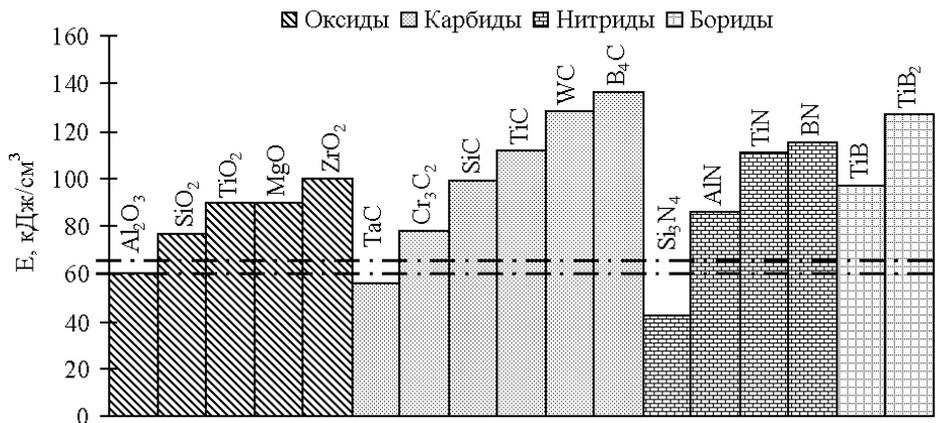


Рис. 4. Энергии атомизации соединений. Пунктиром обозначены границы энергии атомизации сталей

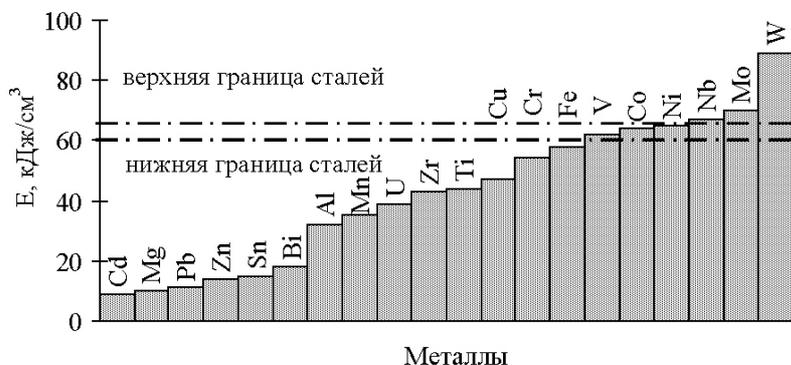


Рис. 5. Энергии атомизации металлов

Полученные обобщения позволяют также сделать вывод о том, что из сталей и сплавов с одинаковыми механическими свойствами для защиты от высокоскоростных ударов предпочтительнее применять материалы с наибольшей энергией атомизации.

Для проверки рабочей гипотезы на образцах композиционных материалов были изготовлены литые блоки с композиционной сердцевиной толщиной 50 мм. Образец для испытаний представлял собой куб с длиной ребра 200 мм и массой около 60 кг, который устанавливали на пакет из стальных плит. Заряд ВВ устанавливали над образцом, как показано на схеме испытаний (рис. 6). Такое проведение испытаний позволяло определять глубину пробоя без разрезки образцов, так как по методике эксперимента применялся заряд, который обеспечивал сквозной пробой блока и части стальных плит. Полная глубина пробоя определялась следующим образом:

$$l_{\text{общ}} = l_{\text{образца}} + l_{\text{плит}} \tag{13}$$

Коэффициент эквивалентности композиционного материала по отношению к литому материалу определяется по формуле

$$\eta = \frac{l_{\text{кер}}}{l_{\text{мет}} - (l_{\text{общ}} - l_{\text{кер}})}, \tag{14}$$

где  $l_{\text{мет}}$  – глубина пробоя по чистому эквиваленту (катаный лист или литая сталь);  $l_{\text{общ}}$  – общая глубина пробоя композиционного материала и металлического слоя;  $l_{\text{кер}}$  – толщина композиционного материала или керамики в конструкции (в литом блоке).

Этот коэффициент определяет толщину металлокерамики или керамики, равноценную по своей противоккумулятивной стойкости единице толщины металлического эквивалента (этало-на). Для оценки результатов испытаний нами предложен графический метод определения изменения скорости кумулятивной струи в комбинированных преградах с различными прослойками. В основу метода положены два известных свойства кумулятивной струи: линейное распределение скорости по длине струи и наличие критической скорости пробивания преграды

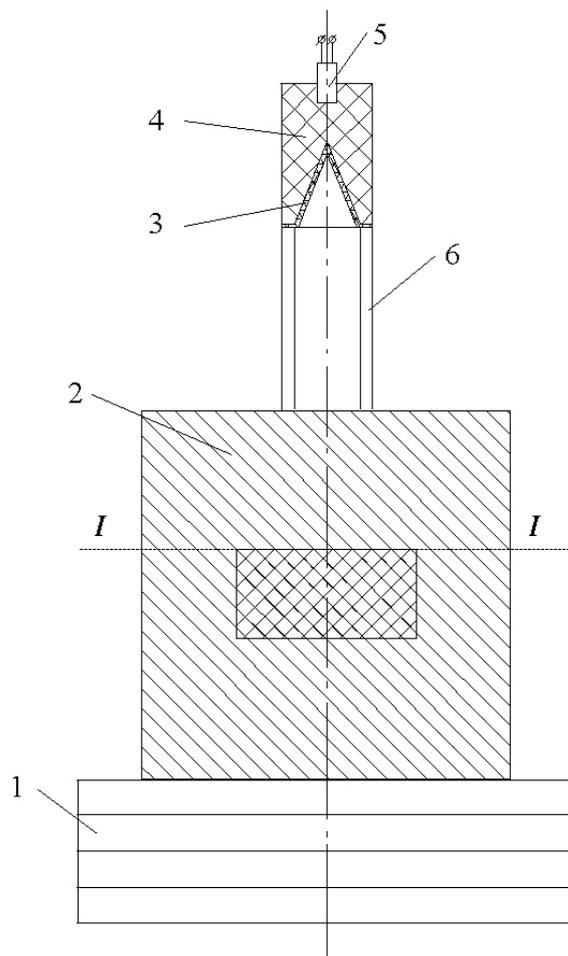


Рис. 6. Схема испытаний литых блоков с композиционной сердцевинной кумулятивными зарядами: 1 – стальные плиты; 2 – литой блок с композиционной сердцевиной; 3 – медный конус; 4 – Заряд ВВ; 5 – детонатор; 6 – картонная труба; I – I – сечение порезки блоков после испытаний

позиционного материала с добавкой  $V_4C$  – точка  $F$ . Из точки, соответствующей глубине пробоя, например, т.  $C$  для песчано-глинистой вставки, проводится линия параллельная линии  $AB$ , которая соответствует скорости кумулятивной струи в литой стали после пробоя вставки. При пересечении со второй границей вставки получаем скорость кумулятивной струи после пробоя вставки, точка  $D$ . Соединив точку  $M$  с точкой  $D$  получаем линию  $MD$ , которая показывает изменение скорости кумулятивной струи в песчано-глинистой вставке, а ломаная  $AMDC$  – изменение скорости кумулятивной струи в комбинированной преграде. Для металлокерамических вставок с добавлением в композиционный материал карбида кремния изменение скорости кумулятивной струи определяется линией  $MK$ , а для композиционного материала с добавкой карбида бора – линией  $ME$ . Изменение скорости кумулятивной струи на единицу толщины вставки запишется следующим образом:

$$\delta u = \frac{dV_c}{dl} . \quad (15)$$

Изменение скорости кумулятивной струи при пробое монолитного блока на участке, где для других образцов находится вставка, определяется из треугольника  $MNN'$ :

$$\delta u = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta V_c}{\Delta l} . \quad (16)$$

Таким образом, определив  $\operatorname{tg} \alpha$  для эталона и сравнивая его значение со значением  $\operatorname{tg} \alpha_i$  или  $\delta u_i$  для других материалов, определяется коэффициент эквивалентности материала вставки.

[14]. По нашим исследованиям для литой стали после нормализации, закалки и высокого отпуска критическая скорость пробивания равна 2050 м/с. По данным работы [14] для сталей различной твердости критическая скорость пробивания кумулятивной струей лежит в пределах 2050–2200 м/с. На рис. 7 представлены изменения скорости кумулятивной струи  $V_c$  при прохождении через литую сталь или комбинированную преграду типа «сталь – металлокерамика – сталь» и соответствующие глубины пробоя  $l$ . Линия  $AB$  соответствует изменениям скорости кумулятивной струи в литой стали от начальной скорости  $V_{нач} = 7200$  м/с до скорости останова  $u_{кр} = 2050$  м/с с глубиной пробоя, которой соответствует точка  $B$  на линии  $V = 2050$  м/с. Далее в этой же системе координат наносят глубины пробоя блоков с композиционной или керамической сердцевиной. На график наносятся координаты границ вставки, которые пересекаются с линией  $AB$  в точках  $M$  и  $N$ . Скорость кумулятивной струи в точке  $M$  для всех испытанных блоков одинаковая, так как толщина литого металла до вставки во всех блоках постоянная. Линия  $AM$  отражает изменение скорости кумулятивной струи в литой части блока до границ раздела металл – вставка.

По результатам испытаний откладываются значения глубины пробоя для блоков с различными вставками. Для песчано-глинистой вставки – это точка  $C$  на графике, для вставки из композиционного материала с добавкой  $SiC$  – точка  $L$ , для вставки из композиционного материала с добавкой  $V_4C$  – точка  $F$ .

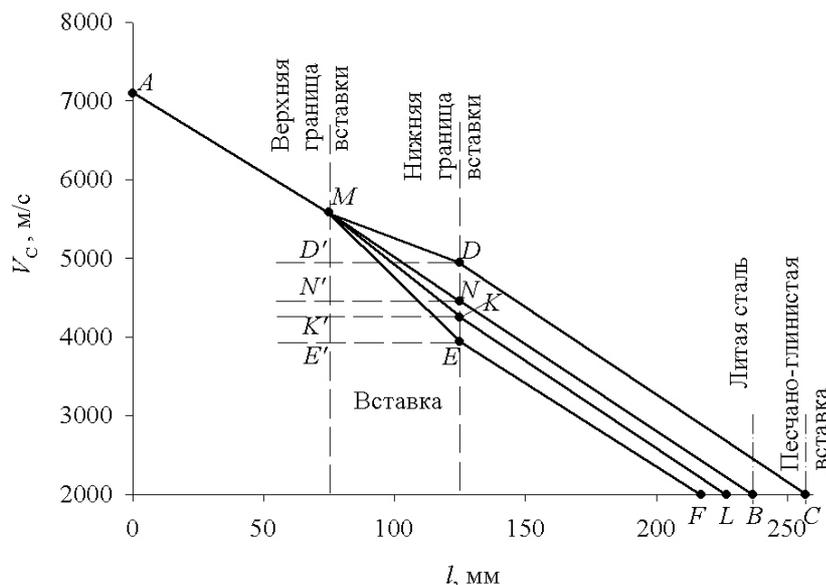


Рис. 7. Графический метод определения глубины пробоя комбинированной преграды кумулятивной струей

Этот графоаналитический метод позволяет оценить изменение скорости кумулятивной струи в сложной комбинированной преграде, состоящей из нескольких вставок различных материалов, и рассчитать глубину пробоя в комбинированной преграде.

Из приведенных результатов сравнительных испытаний композиционных материалов следует, что стойкость преграды высокоскоростному удару возрастает при введении в нее компонентов с более высокой энергией атомизации.

#### Литература

1. Эйчельбергер Р., Кайнике Дж. Высокоскоростной удар// В кн.: Физика быстропротекающих процессов. – М.: Мир, 1971. – Т. 2. – С. 204–246.
2. Шаль Р. Физика детонации// В кн.: Физика быстропротекающих процессов. – М.: Мир, 1971. – Т. 2. – С. 276–349.
3. Хэллок Ф. Свифт. Механика соударения со сверхвысокими скоростями// В кн.: Динамика удара. – М.: Мир, 1985. – С.173–197.
4. Геринг Дж. Высокоскоростной удар с инженерной точки зрения // В кн.: Высокоскоростные ударные явления – М.: Мир, 1973. – С. 468–516.
5. Понд Р., Гласс К. Металлофизические исследования и распределение энергии// В кн.: Высокоскоростные ударные явления. – М.: Мир, 1973. – С. 428–467.
6. Christman D.R., Gehring J.W. Analysis of High-velocity projectile penetration mechanics// J. Appl. Physics. – 1966. – V. 37. – № 4. – P. 1579–1587.
7. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 232 с.
8. Макмиллан Н. Идеальная прочность твердых тел// В кн.: Атомистика разрушения. – М.: Мир, 1987. – С. 35–103.
9. Изотов А.Д., Лазарев В.Б. Теоретическая прочность керамических материалов// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – Т. 21. – № 5. – 1985. – С. 706–711.
10. Друкованный М.Ф., Комир В.М., Мячина Н.И. Петряшина Л.Ф. Исследование взаимосвязи энергетических характеристик горных пород с их дробимостью// Взрывное дело: Сборник 67/24. – М.: Недра, 1969. – С. 29–37.
11. Кинеловский С.А., Тришин Ю.А. Физические аспекты кумуляции// Физика горения и взрыва. – 1980. – № 5. – С. 26–40.
12. Пашкеев И.Ю. Прогнозирование разрушения при высокоскоростном ударе и импульсном нагружении по термодинамическим характеристикам преграды// V Забабахинские научные чтения: Сб. трудов. – Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 1999. – С. 77–83.
13. Шардин Х. Исследование скорости разрушения// Атомный механизм разрушения; Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1963. – С. 297–330.
14. Физика взрыва/ Ф.А. Баум, Л.П. Орленко, К.П. Станюкович и др.; Под ред. К.П. Станюковича. – М.: Наука, 1975. – 704 с.

Поступила в редакцию 2 ноября 2005 г.

## КОНЕЧНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ В МЕХАНИКЕ ДЕФОРМИРУЕМОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА

О.С. Садаков

Механика деформируемого твердого тела в значительной мере наследует тензорный аппарат механики жидкости, в которой преобладает подход Эйлера. Однако физические (механические) свойства твердых тел принципиально отличаются от свойств жидких необходимостью сопоставлять недеформированное и деформированное состояния. В рассмотрение должны включаться, кроме скорости изменения текущей конфигурации среды, и деформации (дисторсии), определяемые сопоставлением начальной, недеформированной, конфигурации и актуальной, деформированной. В статье сделана попытка на основе анализа скоростей изменения деформаций и поворотов элементарных объемов среды очертить минимально необходимый для этого круг тензоров, если не ограничиваться допущением о бесконечной малости смещений, поворотов и деформаций.

1. Известно, что решение задач деформирования твердых тел требует рассмотрения трех сторон механики:

- геометрической (анализ движения материальных частиц и волокон),
- статической или динамической (условия равновесия действующих на частицы сил, в том числе, сил инерции),
- «физической» (свойства материала).

В случае отказа от стесняющей иногда гипотезы о бесконечной малости смещений, поворотов и деформаций соответствующая система представлений существенно усложняется по сравнению с геометрически линейным подходом. Усложнение главным образом касается геометрической стороны. Статическая вполне решается на основе тензора напряжений Коши, практически без изменения наследуемого из геометрически линейного подхода – если мы не хотим проблем с выяснением смысла тензоров Пиолы–Кирхгофа. Модели деформационных свойств материала, также наследуемые, пока не вступают в противоречие с известными экспериментальными данными.

Конечно, процесс синтеза и численной реализации названных трех сторон механики, даже в случае обретения ясности в каждой из них в отдельности, поставит дополнительные непростые задачи (например, задачу разделения деформации на упругую и неупругую, когда и аддитивность, и мультипликативность выглядят весьма сомнительно; еще сложнее проблема вычисления изменений неупругой деформации за шаг по нагрузке). Пока, однако, судя по публикациям, недостает ясности даже в выборе и использовании базисного арсенала одной только геометрической стороны механики деформируемого тела. Удручает также унаследованное из механики сплошной среды стремление с первых шагов затруднить и без того трудный анализ введением косоугольного базиса, криволинейных координат и, вдобавок, использовать алгебраический тензорный аппарат, требующий для каждого нового построения непростого доказательства того, что оно действительно представляет тензорную величину. Если, однако, использовать определение тензора как суммы полиад, то результат обычных действий с тензорами представит инвариантную тензорную величину по определению.

2. При анализе кинематических соотношений мы опираемся на понятие абсолютного неподвижного пространства с неподвижной же системой отсчета, в которой каждая точка пространства идентифицируется уникальным радиус-вектором  $X = X_k e_k$ ,  $k=1..3$ . Начало отсчета  $X=0$  и базис  $\{e_k\}$  мы выбираем сами. Пока не вынудят обстоятельства, будем использовать ортонормированный базис. Зная координаты вектора в одном базисе, нетрудно найти, при необходимости, его координаты и в любом другом. Привлекать криволинейные координаты нам не понадобится.

Кроме радиус-векторов (измеряемых в метрах) в пространстве рассматриваются и другие векторы с различной физической размерностью. При анализе кинематических соотношений нам понадобятся безразмерные величины и обратные секунды.

Любые два вектора пространства  $\mathbf{a}=a_k\mathbf{e}_k$  и  $\mathbf{b}=b_l\mathbf{e}_l$  (по повторяющимся индексам предполагается суммирование;  $k, l = 1..3$ ) могут образовать диаду  $\mathbf{D}=\mathbf{ab}=a_kb_l\mathbf{e}_k\mathbf{e}_l$  – сумму девяти базисных диад  $\mathbf{e}_k\mathbf{e}_l$ , умноженных на число  $a_kb_l$  (это произведение соответствующих координат векторов). При умножении диады скалярно справа на вектор  $\mathbf{c}$  получим вектор  $\mathbf{a}$ , умноженный на скалярное произведение  $\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}$ , если слева – вектор  $\mathbf{b}$ , увеличенный в  $\mathbf{a}\cdot\mathbf{c}$  раз. Диада  $\mathbf{D}$  представляет простейший двухвалентный тензор, ранг матрицы координат которой  $D_{kl} = a_kb_l$  равен единице. Суммируя диады, можно получить двухвалентные тензоры с матрицами второго и третьего ранга (последние матрицы и тензоры называются невырожденными). Тензор – это сумма произвольного числа диад (а в общем случае – полиад), которым можно придать (а можно и не придавать) координатный вид (вроде  $\mathbf{ab}=a_kb_l\mathbf{e}_k\mathbf{e}_l$ ). Скаляры принято считать ноль-валентными тензорами, векторы – одновалентными. Ниже нам понадобится трехвалентный тензор – сумма произвольного числа триад.

3. Тензор может использоваться как оператор однородной линейной функции  $\mathbf{y}=\mathbf{T}\cdot\mathbf{x}$  (как правило, аргумент в этом выражении будем располагать справа от тензора, хотя в общем случае это не обязательно). Такой тензор можно обозначать в виде «дробь»  $\mathbf{T}\equiv\mathbf{y}/\mathbf{x}$  [1, 2], чтобы подчеркнуть роль данного оператора. Например, тензор напряжений  $\boldsymbol{\sigma}$  может быть записан в виде  $\boldsymbol{\sigma}/\mathbf{n}$ , если вектор напряжения на площадке с нормалью  $\mathbf{n}$  обозначается как  $\mathbf{p}$ . Для этого потребуется предварительное доказательство линейности функции  $\mathbf{p}(\mathbf{n})$  (напомним, что оно связано с условиями равновесия в случае однородного напряженного состояния).

Можно отметить следующие свойства дроби:

$$\mathbf{a}/\mathbf{x}+\mathbf{b}/\mathbf{x}=(\mathbf{a}+\mathbf{b})/\mathbf{x}; \quad \lambda\mathbf{a}/(\lambda\mathbf{x})=\mathbf{a}/\mathbf{x}; \quad (\mathbf{z}/\mathbf{y})\cdot(\mathbf{y}/\mathbf{x})=\mathbf{z}/\mathbf{x}; \quad \mathbf{x}/\mathbf{x}=\mathbf{I}. \quad (1)$$

Здесь  $\lambda$  – скалярная величина (число),  $\mathbf{I}$  – единичный тензор, или тензор тождественного преобразования ( $\mathbf{I}=\mathbf{e}_k\mathbf{e}_k$ ). Подчеркнем, что тензор, обозначенный дробью, связывает два множества векторов, а не два вектора, стоящие в числителе и в знаменателе. Последние являются лишь представителями этих множеств.

4. Однородным линейным оператором является, в частности, градиент  $\mathbf{f}\nabla$  функции  $\mathbf{y}=\mathbf{f}(\mathbf{x})$  (правый), определяющий линейную связь между дифференциалами:  $d\mathbf{y}=\mathbf{f}\nabla\cdot d\mathbf{x}$ . Поэтому правый градиент может быть записан в форме  $\mathbf{f}\nabla\equiv d\mathbf{y}/d\mathbf{x}$ . Для записи левого градиента вектор-функции вектора придется использовать символ транспонирования  $\nabla\mathbf{f}=(\mathbf{f}\nabla)^T=(d\mathbf{y}/d\mathbf{x})^T$ .

Понятие градиента легко обобщается и на другие валентности тензоров. Например, скорость  $\mathbf{v}$  тела представляет дробь  $d\mathbf{u}/dt$  – градиент вектор-функции (смещения  $\mathbf{u}$ ) скалярного аргумента (времени). Градиент скалярной функции двухвалентного тензора (например, один из скалярных инвариантов тензора) представляет двухвалентный тензор; оператор Гамильтона  $\nabla$  при этом двухвалентен.

5. В механике сплошной среды последняя моделируется как непрерывное множество материальных частиц (материальных точек) бесконечно малого объема, которые смещаются относительно точек  $\mathbf{X}$  неподвижного пространства. При изучении кинематики деформируемого твердого тела анализируют три мгновенные конфигурации частиц:

- начальную, в момент времени  $t=t_0$ , принимаемую за недеформированную;
- текущую (актуальную) – в момент  $t$ ;
- бесконечно близкую по времени к последней – в момент  $t+\delta t$  – для анализа скоростей (см. таблицу).

Движение отдельной частицы можно описать функцией  $\mathbf{X}(t)$ , где  $\mathbf{X}$  – радиус-вектор той точки пространства, которую занимает рассматриваемая частица в рассматриваемый (актуальный) момент времени. Но при анализе движения

множества частиц приходится идентифицировать каждую из них. Для этого используют радиус-вектор той точки пространства, которую занимала частица в начальный момент времени; обозначим его  $\mathbf{x}\equiv\mathbf{X}(t_0)$ . Положение частицы в актуальный момент времени будем обозначать  $\mathbf{r}\equiv\mathbf{X}(t)$  (см. таблицу). Это позволяет сокращать запись, описывая движение всего множества частиц в виде

Таблица

Три мгновения	$t_0$	$t$	$t+\delta t$
Судьба волокна	$\mathbf{l}_0$	$\mathbf{l}$	$\mathbf{l}+\delta\mathbf{l}$
Судьба материальной точки	$\mathbf{x}$	$\mathbf{r}$	$\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}$
Судьба бесконечно малого волокна	$d\mathbf{x}$	$d\mathbf{r}$	$d\mathbf{r}+\delta(d\mathbf{r})$

функции  $r=f(x, t)$  – в подходе Лагранжа. В подходе Эйлера, наоборот, аргументом является актуальное положение частицы:  $x=\varphi(r, t)$ .

6. Для анализа деформаций рассматривают так называемые материальные волокна – совокупности материальных точек, лежащих на некотором отрезке кривой. В случае *однородной* деформации, то есть когда тензоры деформации всех материальных объемов среды одинаковы, рассматривают прямые волокна; в процессе деформирования они переходят в прямые (а круговые и эллиптические – в эллиптические). При этом вся бесконечная совокупность прямых волокон  $AB$ , характеризуемая в момент  $t_0$  одним вектором  $B-A$  (будем его обозначать  $I_0$ ), преобразуется к моменту  $t$  в совокупность отрезков *прямых*  $A'B'$ , характеризуемых также одним вектором  $B'-A' \equiv I$ . Из однородности следует (это доказательство тоже, для краткости, опустим), что все множество волокон  $I_0$ , различно ориентированных и имеющих различную длину, преобразуется в множество  $I$  по одному общему линейному закону  $I=F \cdot I_0$ . Название тензора  $F=I/I_0$  (на наш взгляд, центрального в анализе деформаций) не устоялось. Иногда его называют градиентом деформации (однако настоящий градиент деформации – тензор  $\varepsilon \nabla$  – представляет трехвалентный тензор, который практически не используется в расчетах); иногда градиентом места (смысл этого термина от нас ускользает). Поскольку тензор  $F$  характеризует и деформацию, и жесткий поворот элемента объема среды, мы его будем называть «дисторсия» – вместе с родственными ему тензорами  $I_0/I$ ,  $\Delta I/I_0$  и  $\Delta I/I$  ( $\Delta I \equiv I - I_0$  – изменение вектора волокна). Зная  $F$ , нетрудно найти три остальных тензора дисторсии. Подчеркнем: тензор дисторсии характеризует преобразование *каждого* из пучка волокон различного направления и разной длины.

7. Если тензор  $F$  симметричен, то его называют тензором коэффициентов длины, и он может быть представлен в главных осях (орты  $c_i$ ):  $F=k_i c_i c_i = I + \varepsilon$ . Тензор  $\varepsilon$  иногда называют инженерной или натуральной деформацией;  $\varepsilon_i \equiv k_i - 1$  – три главные деформации.

В случае жесткого (без деформации) поворота тензор  $F$  ортогонален. Это тензор, в частности, преобразует декартов базис  $\{e_k\}$  в другой декартов базис  $\{e'_k\}$ ; его часто обозначают  $R$ . В координатной для тензора  $T$  форме ( $T \equiv T_k e_k$ , где  $T_k \equiv T \cdot e_k$ ) этот тензор примет вид  $R=e'_k e_k$ , или, в виде дроби,  $R=e'/e$  (мы учитываем произвольность базиса  $\{e_k\}$ , то есть поворачиваются не только три вектора базиса, а любые, в частности, единичные, векторы). Определитель тензора поворота равен +1 (в отличие от не интересного для нас случая, когда поворот сочетается с зеркальным отражением и определитель тензора – также ортогонального – равен -1).

Если известны ось  $n$  и угол  $\varphi$  конечного поворота, то нетрудно получить следующее выражение:

$$R = nn + (I - nn)\cos\varphi + \mathcal{E} \cdot n \cdot \sin\varphi. \quad (2)$$

Здесь  $\mathcal{E}$  – тензор Леви–Чивита, который мы определяем в левом декартовом базисе как сумму шести триад  $\delta_{ijk} e_i e_j e_k$ , где  $\delta_{ijk}$  – символы Веблена, равные 1 для четных перестановок индексов 1, 2, 3 и -1 – для нечетных. В правом базисе знаки координат обратны. Тензор  $\mathcal{E}$ , как и любой тензор, инвариантен, то есть не зависит от базиса, хотя его координаты – как и у других тензоров – зависят от базиса. Смысл выражения (2): при умножении тензора  $R$  на «вектор волокна»  $I$  параллельная оси  $n$  составляющая вектора  $I$  не изменяется (первое слагаемое), а ортогональная – поворачивается на угол  $\varphi$  против часовой стрелки (если смотреть из конца вектора  $n$ ) и прибавляется к первому (второе и третье слагаемые). Естественно, длина волокна не изменяется, не изменяется и угол между любыми двумя волокнами при их одновременном повороте. Наоборот, имея тензор  $R$ , нетрудно найти ось  $n$  и угол поворота  $\varphi$  – например, по результатам скалярной и векторной свертки тензора (сверткой называют сумму результатов скалярного или векторного перемножения диад, составляющих тензор). Как следует из выражения (2), первая ( $R_{\odot}$ ) равна  $1 + 2\cos\varphi$ , вторая ( $R_{\otimes}$ ) равна  $-2n \cdot \sin\varphi$ . Из того же выражения следует, что транспонированием из  $R$  получается обратный тензор (поворот в обратную сторону вокруг той же оси):  $R^T = R^{-1}$ .

8. Возможно отсутствие и деформации, и поворота ( $F=I + \varepsilon = R=I$ ) и, наконец, присутствие и деформации, и поворота. В последнем, самом общем, случае мы вольны считать, что  $F=R \cdot U$ ; при умножении  $F \cdot I_0$  сначала происходит деформирование, затем жесткий поворот деформированного элемента объема. Если при первом движении поворачиваются все волокна, кроме главных, то при втором движении главные волокна (испытывающие экстремальные деформации) поворачиваются вместе с остальными. Тензор  $U$  называют правым тензором коэффициентов длины.

Можно также представить дисторсию в виде  $F=V \cdot R$  ( $V$  – левый тензор коэффициентов длины – тензор деформирования *после* жесткого поворота). Тензоры  $U$  и  $V$  имеют одинаковые главные значения, но преобразованные тензором  $R$  главные (и не только главные) направления:  $V=R \cdot U \cdot R^T$ . Иногда говорят, что  $U$  и  $V$  – один и тот же тензор, только с различных точек зрения (например, [3]). Однако нам кажется очевидным, что растяжение вдвое по горизонтали или по вертикали – это две различные деформации (можно вспомнить, для примера, анизотропные среды).

Отметим, кстати, что деформация и поворот определяются одним тензором  $F$ , но имеют принципиально различную природу: если тензор деформации элементарного объема связан с напряжениями в этом объеме, то есть имеет локальную природу, то жесткий поворот имеет глобальную природу: он определяется деформациями всего множества соседних элементов.

Кроме названных, в литературе обсуждаются тензор Грина  $(F^T \cdot F - I)/2$  и тензор Альманси  $(I - F^{-1} \cdot F^{-T})/2$ , связанные с квадратами деформаций. В наш минимум необходимых понятий они не входят. В вычислительных пакетах используют также тензор логарифмической деформации (тензор Генки)  $e \equiv \ln U$ , что делается, на наш взгляд, недостаточно корректно; ниже мы попытаемся это показать.

9. При анализе *неоднородного* деформированного состояния исследуют поле  $r=f(x)$ . Считают, что функция  $f(x)$  дифференцируема. Это эквивалентно допущению об однородности деформации, то есть допущению, что в бесконечно малой окрестности любого аргумента функция является линейной. Бесконечно короткие прямые волокна, соединяющие частицы  $x$  и  $x+dx$ , при деформировании переходят в прямые волокна – между точками  $r$  и  $r+dr$ . Для краткости будем эти два состояния одного и того же волокна обозначать  $dx$  и  $dr$ . Названная линейность означает наличие функции  $dr=A \cdot dx$ , отражающей преобразование любых волокон данной окрестности из недеформированного состояния в деформированное. Нетрудно видеть, что тензор  $A$  представляет дисторсию  $F=dr/dx$  и является правым градиентом  $f \nabla$  поля  $f(x)$ . Зная  $F$ , можно найти тензор поворота  $R$ , тензор коэффициентов длины  $U$  и другие, с ними связанные, тензоры, характеризующие деформированное состояние в данной точке среды (в частности, тензор Генки  $e$ ).

10. Наибольшие трудности возникают при анализе *скоростей* рассматриваемых тензоров. Скорость материальной частицы  $v \equiv r \cdot \dot{\bullet} \equiv \delta r / \delta t$  в подходе Лагранжа определяется достаточно просто: поскольку  $r=f(x, t)$ , то  $\delta r = f(x, t+\delta t) - f(x, t)$ , откуда  $v = \partial f / \partial t = df/dt$ . Полученное поле неудобно тем, что его трудно анализировать: зависимость  $v(x, t)$  показывает актуальную скорость частиц как функцию точек пространства, которые эти частицы уже покинули. Однако, если вместо  $x$  в эту зависимость подставить его выражение через актуальное положение частицы  $x=\varphi(r, t)$ , то получим более полезную информацию: поле  $v(r, t)$  – актуальное поле скоростей в актуальных координатах.

11. Для анализа деформаций более важна скорость изменения *волокон*. В случае однородного деформирования скорость  $l \cdot \dot{\bullet} \equiv \delta l / \delta t$  волокна  $l \equiv B - A$  представляет разность между скоростями концов волокна  $B \cdot \dot{\bullet} - A \cdot \dot{\bullet}$ . Если эти две скорости одинаковы, то вектор  $l$  не изменяется во времени.

Если изменение волокна  $\delta l$  направлено вдоль  $l$ , то происходит деформирование волокна без поворота. При этом удобно ввести понятие линейной деформации  $\varepsilon = (l-l_0)/l_0$  ( $l, l_0$  – длины волокна в два момента времени) и логарифмической линейной деформации  $e = \ln(l/l_0)$ . Отношение скорости удлинения волокна  $l \cdot \dot{\bullet} \equiv \delta l / \delta t$  к *актуальной* длине представляет скорость линейной логарифмической деформации  $e \cdot \dot{\bullet}$  (при этом  $l \cdot \dot{\bullet} = l e \cdot \dot{\bullet}$ ).

Если изменение  $\delta l$  ортогонально  $l$ , то длина волокна не изменяется, но происходит его элементарный поворот с угловой скоростью  $w = l \times l \cdot \dot{\bullet} / l^2$  (в числителе стоит векторное произведение двух векторов). В общем случае происходят и удлинение, и поворот; можно получить выражения

$$e \cdot \dot{\bullet} = (l \cdot l \cdot \dot{\bullet}) / l^2; \quad w = (l \times l \cdot \dot{\bullet}) / l^2. \quad (3)$$

Отметим, что по скорости  $e \cdot \dot{\bullet}$  нетрудно найти и скорость деформации  $\varepsilon \cdot \dot{\bullet}$ :

$$\varepsilon \cdot \dot{\bullet} = (l/l_0 - 1) \cdot \dot{\bullet} = l \cdot \dot{\bullet} / l_0 = (l \cdot \dot{\bullet} / l) (l/l_0) = e \cdot \dot{\bullet} (\varepsilon + 1) \equiv e \cdot \dot{\bullet} k \quad (4)$$

( $k$  – коэффициент длины – скалярный аналог тензора дисторсии для случая линейной деформации).

12. Для описания скорости *набора* волокон, которые вначале характеризовались векторами  $l_0$ , а в актуальный момент времени – векторами  $l$ , следует обратиться к тензору дисторсии  $F=l/l_0$ . Линейность дроби относительно числителя (см. выражения (1)) позволяет записать

$$F^{\bullet} \equiv \delta F / \delta t = (F(t+\delta t) - F(t)) / \delta t = ((I+\delta I) / I_0 - I / I_0) / \delta t = \dot{I} / I_0. \quad (5)$$

Скорость дисторсии  $F^{\bullet}$  вполне корректно интегрируется на интервале от  $t_0$  до  $t$ :

$$F = I / I_0 = \int (\dot{I} / I_0) \delta t + I_0 / I_0 = \int F^{\bullet} \delta t + I. \quad (6)$$

Начальное значение тензора  $F$  есть, очевидно,  $I$ .

13. В случае *неоднородного* деформированного состояния волокна  $I$  и  $I_0$  предыдущего выражения следует заменить на малые  $dr$  и  $dx$ . Скорость дисторсии связана с полем скоростей частиц  $v(x, t)$ . Нетрудно найти, что

$$(dr)^{\bullet} = v(x+dx, t) - v(x, t) = v \nabla_x \cdot dx \equiv (\partial v / \partial x) \cdot dx, \quad (7)$$

то есть роль скорости дисторсии  $F^{\bullet} = \dot{I} / I_0 = (dr)^{\bullet} / dx$  здесь играет градиент поля скоростей

$$F^{\bullet} = v \nabla_x \equiv \partial v / \partial x = F^{\bullet}(x, t). \quad (8)$$

Индекс при символе Гамильтона подчеркивает, что аргументом поля скоростей здесь является начальное положение точек  $x$ .

14. Выражение (7) представляет актуальную скорость изменения волокна, которое в начальный момент занимало положение  $dx$ . Анализировать поле  $\partial v / \partial x$  весьма неудобно: частицы, о которых информирует поле (8), находятся уже в других точках пространства и волокна, дисторсия которых анализируется, занимают другие (актуальные) положения.

Поэтому, как выше отмечалось, более популярно поле скоростей в актуальных координатах  $v(r, t)$ . С его помощью выражение для актуальной скорости актуального волокна получается аналогично (7):

$$(dr)^{\bullet} = v(r+dr, t) - v(r, t) = v \nabla_r \cdot dr \equiv (\partial v / \partial r) \cdot dr \equiv L \cdot dr. \quad (9)$$

Тензор  $L \equiv \partial v / \partial r \equiv v \nabla_r$  (градиент поля скоростей частиц на множестве  $r$ ) в случае однородной деформации представляет отношение  $\dot{I} / I$ . Он характеризует *деформацию деформированного состояния* – в отличие от обычно принятого сопоставления деформированного и недеформированного состояний – и играет важную роль в механике жидкости. На рис. 1 дана иллюстрация выражения (9); здесь для удобства штриховыми линиями еще раз показаны векторы  $v(r)$  и  $dr$  (напомним, что вектор не имеет точки приложения, это лишь величина и направление).

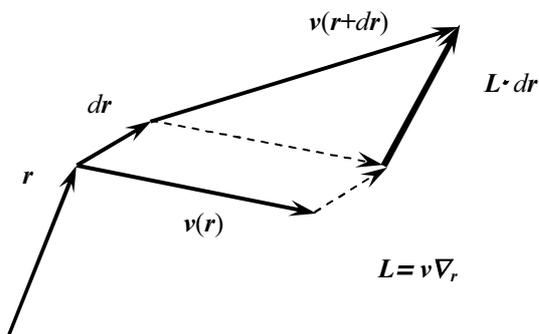


Рис. 1. Скорость изменения волокна

Из свойств дроби (1) с отчетливостью следует выражение для  $F^{\bullet}$ , содержащее «эйлеров» тензор  $L$ :

$$F^{\bullet} = (I/I_0)^{\bullet} = \dot{I} / I_0 = \dot{I} / I \cdot I / I_0 = L \cdot F. \quad (10)$$

Выражение  $\dot{I} = L \cdot I$  напоминает выражение для скорости линейной логарифмической деформации  $\dot{I} = e \cdot I$ . Однако тензор  $L$  в общем случае несимметричен и не может играть роль скорости деформации.

Его раскладывают на симметричную и кососимметричную составляющие  $S = (L + L^T) / 2$  и  $W = (L - L^T) / 2$  (заметим, что такая операция лишена смысла в отношении тензора  $F^{\bullet} = \dot{I} / I_0$ ). Эти тензоры, еще со времен Гельмгольца, называют скоростью деформации (по упомянутой аналогии – логарифмической) и скоростью поворота (например, [3]). Однако их интегрирование по времени, как станет яснее ниже, не дает ни деформации, ни поворота; видимо, эти названия не следует понимать буквально.

15. Диагональный элемент матрицы тензора  $S$  (и тензора  $L$ ) представляет проекцию

$$S \cdot ii = L \cdot ii = S_{ii} = L_{ii} \quad (11)$$

(при двойном скалярном умножении тензора на симметричный тензор кососимметричная часть первого обнуляется). Вектор  $i$  здесь представляет орт некоторого выбранного направления. Произведение  $L \cdot i$ , как следует из смысла тензора  $L$ , представляет  $i^{\bullet}$  – скорость изменения единичного волокна, ориентированного в данном направлении. Второе умножение на  $i$  дает проекцию вектора скорости  $i^{\bullet}$  на ось  $i$  (рис. 2) –  $L_{ii}$  – скорость удлинения «волокна  $i$ » (в отличие от иллюстрации, все изменения волокон  $i$  и  $j$  здесь бесконечно малы, поскольку речь идет о скоростях, а не о конечных приращениях).

Боковой элемент матрицы тензора  $\mathbf{S}$  представляет половину суммы  $L_{ij}+L_{ji}$  ( $\mathbf{j}$  – единичный вектор, ортогональный  $\mathbf{i}$ ):

$$L_{ij}+L_{ji} = \mathbf{L} \cdot (\mathbf{j} + \mathbf{i}) = \mathbf{S} \cdot (\mathbf{j} + \mathbf{i}) = 2S_{ij}; \quad (12)$$

нетрудно видеть (рис. 2), что это – скорость уменьшения угла между волокнами, ориентированными в актуальный момент по направлениям  $\mathbf{i}$  и  $\mathbf{j}$ .

16. Выражения (11) и (12) помогают понять смысл интеграла  $\mathbf{H} \equiv \int \mathbf{L} \delta t$  за предысторию – от  $t_0$  до  $t$ . Этот смысл зависит от рассматриваемой ситуации.

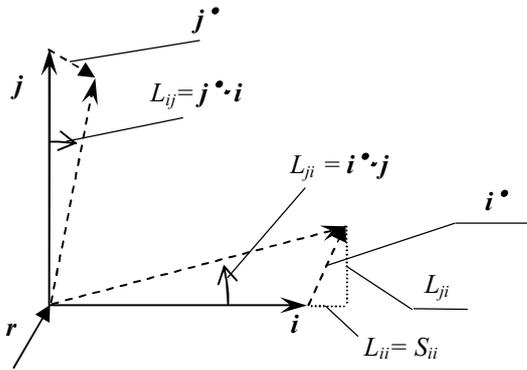


Рис. 2. Скорости удлинения единичного волокна  $S_{ii}$  и уменьшения прямого угла  $L_{ij}+L_{ji}$

Если  $\mathbf{W}=\mathbf{0}$  и все три главные оси неподвижны, то интеграл  $\mathbf{H}$  представляет тензор Генки  $\mathbf{e} = \ln(\mathbf{I}+\boldsymbol{\varepsilon}) = \ln \mathbf{U} = \ln \mathbf{V}$ .

**Ситуация 2** (общая): направление  $\mathbf{i}$  не является во все моменты предыстории главным, в частности, происходит жесткий поворот ( $\mathbf{W} \neq \mathbf{0}$ ). Волокна в окрестности этого направления поворачиваются, и величина  $H_{ii}$  представляет интеграл скоростей относительных удлинений ( $l_i'/l_i$ ) всех волокон, которые в разное время проходили через направление  $\mathbf{i}$ . Похожая картина наблюдается и в отношении бокового компонента  $H_{ij}$  матрицы тензора  $\mathbf{H}$ . Можно утверждать, что всегда, когда  $H_{ij}$  не равен нулю, он представляет интеграл скоростей сдвига различных пар волокон, которые разное время оказывались на осях  $\mathbf{i}$  и  $\mathbf{j}$ , поскольку само наличие сдвига означает смену на этой паре направлений одних волокон другими.

16. Если градиент  $\mathbf{L}$  кососимметричен ( $\mathbf{S}=\mathbf{0}$ ,  $\mathbf{L}=\mathbf{W}$ ), то скорость деформации действительно равна нулю (хоть  $\mathbf{S}$  и не является скоростью деформации); в данный момент происходит жесткий поворот элемента объема. Для его рассмотрения удобно вернуться к однородному деформированному состоянию.

Напомним, что бесконечно малое изменение вектора  $\mathbf{l}$  при его повороте на угол  $\delta\alpha$  вокруг оси  $\mathbf{a}$  (орт) определяется вектором

$$\delta \mathbf{l} = \delta\alpha \mathbf{a} \times \mathbf{l}, \quad (14)$$

а конечный поворот – ортогональным тензором  $\mathbf{R}=\mathbf{e}'_k \mathbf{e}_k$ , имеющим структуру (2). Таким образом, как бесконечно малый поворот, так и конечный поворот характеризуются тремя скалярными величинами, но принципиально различно. Результат ряда бесконечно малых поворотов получается суммированием соответствующих векторов, тогда как результат ряда конечных поворотов – произведением соответствующих ортогональных тензоров (дающим ортогональный тензор).

С этим связан еще один аспект. Известно, что сумма бесконечного числа бесконечно малых величин не всегда представляет конечную величину. Это мы и наблюдаем, в частности, при анализе вращения. Скорость вращения  $\boldsymbol{\omega}$  и бесконечно малый угол поворота  $\boldsymbol{\omega} \delta t$  представляют векторные величины. Соответственно, результат суммирования любого числа таких поворотов, в том числе и интеграл  $\int \boldsymbol{\omega} \delta t$  является вектором. Если ось вращения  $\mathbf{n}$  неподвижна (например, при вращении вала), то названный интеграл  $\mathbf{n}\varphi$  представит ось и конечный поворот вала. Но в общем случае ось вращения переменна и названный интеграл, даже если он конечен, не характеризует ни ось, ни угол поворота. Последние характеризуются тензором (2).

17. Итак, элементарный поворот (и, соответственно, скорость вращения) отображается вектором. Конечный поворот также можно (формально) запоминать в виде «вектора»  $n\varphi$  (ось и угол), однако главное свойство вектора – умение складываться с себе подобным – у этого «вектора» отсутствует. Для получения *тензора* конечного поворота  $R$  следует интегрировать скорость этого тензора ( $R^\bullet$ ), которая, естественно, представляет тензор.

Дифференцируя по времени выражение (2), можно без труда выразить  $R^\bullet$  через скорости  $n^\bullet$  и  $\varphi^\bullet$ , что даст нам громоздкое и почти бесполезное выражение, поскольку при решении практических задач параметры  $n^\bullet$  и  $\varphi^\bullet$  отыскивать оказывается еще труднее. Удобнее использовать другой путь.

Пусть тензор  $R=e'_k e_k$  изменяется за интервал времени  $\delta t$  (происходит дополнительный к текущему жесткий поворот). Исходный базис  $e_k$  мы имеем право считать при этом неизменным. Тогда в представлении тензора в виде суммы трех диад  $e'_k e_k$  будут изменяться только три вектора  $e'_k$  – на бесконечно малую величину  $\delta e'_k=e'_k(t+\delta t)-e'_k(t)$ . Если известна текущая (мгновенная) скорость вращения  $w=(\delta\alpha/\delta t)a$ , то для определения  $\delta e'_k$  можно использовать выражение (14):  $\delta e'_k=a\delta\alpha\times e'_k$ . Отсюда:

$$\delta R = \delta e'_k e_k = a\delta\alpha\times e'_k e_k = w\times R\delta t \quad (15)$$

и

$$R^\bullet = w\times R. \quad (16)$$

Векторное произведение всегда может быть заменено скалярным – через упомянутый выше тензор Леви–Чивита:

$$a\times b \equiv ab\cdot\mathcal{E} \equiv a\cdot\mathcal{E}\cdot b \equiv \mathcal{E}\cdot ab. \quad (17)$$

Соответственно,  $w\times R \equiv w\cdot\mathcal{E}\cdot R$ . Сопоставив выражения  $I^\bullet=L\dot{t}=W\dot{t}$  и, из определения (14),  $I^\bullet=w\times l = w\cdot\mathcal{E}\cdot l$ , найдем, что кососимметричный тензор  $W$  представляет произведение  $w\cdot\mathcal{E}$ . Векторная свертка тензора  $\mathcal{E}$ , как нетрудно убедиться прямым подсчетом, равна  $-2I$ , откуда следует, что векторная свертка тензора  $W$  (она же векторная свертка градиента скорости  $L$ ) определяет вектор угловой скорости:

$$W_\otimes = L_\otimes = w\cdot\mathcal{E}_\otimes = w\cdot(-2I),$$

откуда

$$w = -L_\otimes/2 = -(v\times\nabla_r)/2 = (\nabla_r\times v)/2. \quad (18)$$

Таким образом, скорость (16) изменения тензора, характеризующего жесткий поворот малой окрестности произвольной точки тела, *не совпадает* с тензором  $W$ . Последний связан с полем скоростей в актуальный момент и составляет лишь «вихрь» – вектор  $w$ , входящий в выражение (16). Необходимость присутствия в этом выражении тензора  $R$  (характеризующего текущее состояние), по-видимому, объясняется тем, что изменение тензора, связывающего новое положение волокна с начальным (напомним, что  $R$  входит сомножителем в тензор дисторсии  $F=I/I_0$ ), не может зависеть только от актуального элементарного поворота; сюда должен входить и накопленный к данному моменту поворот. Мы ищем, *насколько* изменяется объект, показывающий, *во сколько раз* искажается начальное волокно.

18. Полезно иметь в виду, что четырехвалентный тензор  $\mathcal{E}\cdot\mathcal{E}$  при двукратном скалярном умножении на произвольный двухвалентный тензор обнуляет симметричную часть последнего:  $(\mathcal{E}\cdot\mathcal{E})\cdot T = T^T - T$ . Это позволяет придать выражению (16) другой вид:

$$R^\bullet = w\times R = (-R^T\times w)^T = (R^T\times L_\otimes/2)^T = (R^T\cdot\mathcal{E}\cdot\mathcal{E}\cdot L)^T/2 = -(R^T\cdot W)^T = -(W^T\cdot R) = W\cdot R. \quad (19)$$

Это выражение по структуре (и идеологически) напоминает выражение (10) и, более простое, – последнее из выражений (4).

В общем случае несимметричного градиента скорости  $L=S+W$  скорость вращения определяется теми же выражениями, поскольку для бесконечно малых смещений (и, следовательно, скоростей) справедливо разложение на сумму:  $I^\bullet = I_s^\bullet + I_w^\bullet = S\cdot l + W\cdot l$ . Вихрь по-прежнему определяется формулой  $w = -W_\otimes/2 = -L_\otimes/2$ , поскольку векторная свертка симметричного тензора равна нулю.

Умея вычислять скорость поворота (16), (19), нетрудно получить и выражение для скорости деформации  $\dot{\epsilon}$ . Продифференцировав по времени произведение  $F=R\cdot U$ , получим

$$F^\bullet = R^\bullet\cdot U + R\cdot U^\bullet,$$

откуда

$$\boldsymbol{\varepsilon}^* = \mathbf{U}^* = \mathbf{R}^T (\mathbf{F}^* - \mathbf{R}^* \cdot \mathbf{U}). \quad (20)$$

19. Высказанные выше сомнения в отношении интегрирования тензора  $\mathbf{L}$  заставляют нас вернуться к подходу Лагранжа (выражение (6)). Зная  $\mathbf{F}^*$ , трудно сказать, как изменяется, и изменяется ли вообще, тензор  $\mathbf{R}$  или тензор  $\boldsymbol{\varepsilon}$ , но интеграл (6) дает актуальное значение  $\mathbf{F}$ . Выражение (10) показывает, что и тензор  $\mathbf{L}$  может сыграть при интегрировании свою роль.

Зная  $\mathbf{F}$ , можно найти все интересующие нас тензоры, например,  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{U}$ ,  $\mathbf{V}$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}$ , а также и тензор логарифмической деформации  $\mathbf{e} \equiv \ln \mathbf{U}$  (или, при желании,  $\ln \mathbf{V}$ ).

Добавим, что при решении начальных и краевых задач для *неупругих* тел тензор деформаций  $\boldsymbol{\varepsilon}$ , в отличие от тензора  $\mathbf{F}$ , не входит в число параметров состояния [4, 5].

#### 20. Основные выводы

1. Симметричная часть тензора  $\mathbf{L}$ , используемая в некоторых конечно-элементных оболочках в качестве скорости деформации, дает при интегрировании тензор Генки лишь в исключительных случаях. В общем случае компоненты этого интеграла не характеризуют ни деформации какого-либо волокна, ни какого-либо сдвига.

2. Диагональный элемент тензора Генки не характеризует линейной деформации какого-либо волокна [2] – кроме случая, когда все боковые равны нулю.

3. Боковые элементы матрицы тензора Генки не характеризуют сдвига – кроме случая, когда все они равны нулю.

4. Выражения для скорости деформации и скорости жесткого поворота слишком громоздки для практического использования. Проще интегрировать скорость дисторсии. Зная дисторсию, нетрудно найти все остальные тензоры (в том числе, и тензор Генки). Поскольку в геометрически нелинейный расчет безусловно входят смещения, а тензор  $\mathbf{F}$  представляет их градиент (то есть линейно связан со смещениями), он находится без труда.

#### Литература

1. Садаков О.С. Символическое «деление» векторов в механике сплошной среды// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 5. – № 2(42). – С. 115–118.

2. Буслаева О.С., Садаков О.С., Шапиро А.А. Скаляр и тензор логарифмической деформации// Научно-технические ведомости СПбГТУ. – 2003. – № 3(33). – С. 125–129.

3. Belytschko T., Liu W.K., Moran B. Finite Elements for Nonlinear Continua and Structures. McCormick School of Engineering and Applied Science Northwestern University Evanston, IL 60208 copyright 1996. Published by Wiley.

4. Волков С. А., Садаков О.С. К учету геометрической нелинейности в расчетах неупругого деформирования конструкций. Сообщение 1: Напряженно-деформированное состояние тела// Динамика, прочность и износостойкость машин (Международный журнал на электронных носителях). – Челябинск–Москва. – 2000. – Вып. 6. – С. 99–106.

5. Садаков О.С. К расчетам напряженно-деформированного состояния конструкций в геометрически нелинейной постановке// Труды Международной конференции «Снежинск и наука – 2003. Современные проблемы атомной науки и техники». – Снежинск: СГФТА, 2003. – С.73–74.

*Поступила в редакцию 9 сентября 2005 г.*

## ТЕНЗОРНАЯ ДРОБЬ КАК ОПЕРАТОР ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ ТЕНЗОРНОЙ ФУНКЦИИ

О.С. Садаков

Известно, что тензорная алгебра – это алгебра сложений и умножений. Однако в выкладках бывает удобно использовать символическое деление. Вместо «слепого» обозначения тензора можно использовать функциональное, в явном виде показывающее роль данного тензора как оператора некоторой линейной функции. Он может быть представлен в виде дроби, знаменатель которой обозначает область аргументов, а числитель – область функций [1]. В частности, похожее обозначение по умолчанию используют для градиента тензорной функции, однако оно не всегда однозначно. Ниже делается попытка обосновать более строгое обозначение, расширяющее, в частности, роль оператора дифференцирования Гамильтона.

1. Любой тензор  $T$  может рассматриваться как оператор однородной линейной функции

$$Y = T * X, \quad (1)$$

где  $X$ ,  $Y$  – тензор-аргумент и тензор-функция, символ «\*» означает  $n$ -кратное скалярное произведение, если  $n$  – валентность тензора  $X$  – больше нуля, иначе «\*» означает тензорное произведение (обычное умножение тензора на число).

Иногда удобно применить функциональное обозначение тензора  $T$  – в виде «дроби»

$$T = Y/X, \quad (2)$$

что позволяет обратить основное внимание на роль этого тензора в преобразовании (1). Например, тензор напряжений  $\sigma$  может быть записан в виде  $p/n$ , если вектор напряжения на площадке с нормалью  $n$  обозначается как  $p$ . Заметим, что существование тензора  $p/n$  следует доказать (существование такой линейной функции следует из условий равновесия части тела, находящейся в однородном напряженном состоянии). С другой стороны, для тензора так называемой инженерной деформации мы при использовании символической записи получаем относительно привычное для инженера выражение  $\Delta/l$ . Существование этого линейного оператора легко доказывается из анализа однородного деформированного состояния (а в более актуальном случае неоднородного состояния – из допущения о дифференцируемости поля смещений).

В приведенных частных примерах дробь – это двухвалентный тензор, определяющий вектор-функцию векторного аргумента и, соответственно, в выражении вида (1) символ «\*» означает однократное скалярное произведение «\*».

Удобство предлагаемого обозначения связано с его довольно очевидными и простыми свойствами. Например, для вектор-функции векторного аргумента справедливы выражения [2]:

$$x/x = I$$

( $I$  – единичный тензор, или тензор тождественного преобразования),

$$(z/y) \cdot (y/x) = z/x$$

(произведение операторов). Отсюда, в частности, следует, что  $y/x \cdot x/y = I$ , эти тензоры взаимно обратны. Кроме того,

$$(z + y) / x = z/x + y/x;$$

скаляры в числителе и в знаменателе сокращаются:

$$6y/(2x) = 3y/x;$$

справедливо и такое выражение ( $T$  – некоторый тензор):

$$T \cdot (y/x) = (T \cdot y) / x.$$

2. Однородным линейным оператором является, в частности, градиент тензор-функции тензорного аргумента  $Y=f(X)$ . Если функция дифференцируема, то в малой окрестности любого аргумента  $X_0$  она может быть аппроксимирована в виде линейной

$$Y = f(X_0) + F*(X - X_0) \quad (3)$$

(символ «\*» имеет прежний смысл, зависящий от валентности аргумента  $X$ ). Изменение  $\Delta Y \equiv f(X) - f(X_0)$  связано в выражении (3) с изменением аргумента  $\Delta X \equiv X - X_0$  постоянным тензором  $F$ . Последний, следовательно, может быть обозначен как  $\Delta Y / \Delta X$ . С уменьшением рассматриваемой окрестности (уменьшением  $\Delta X$ ) гладкая функция все меньше отличается от аппроксимации (3). В пределе бесконечно малая разность (дифференциал  $dY = f(X_0 + dX) - f(X_0)$ ) окажется связанной с дифференциалом  $dX$  также линейно; соответствующий аппроксимирующий тензор  $F$  обозначают  $f\nabla$  и называют правым градиентом:

$$dY = f\nabla * dX. \quad (4)$$

Смысл символа «\*» остается прежним; валентность градиента  $f\nabla$  на  $n$  больше, чем валентность тензора  $Y$ . Соответственно, валентность символического оператора Гамильтона  $\nabla$  равна валентности аргумента ( $n$ ). Сам градиент, в соответствии с п. 1, может быть записан в форме (2):

$$f\nabla \equiv dY/dX. \quad (5)$$

3. При вычислении градиента заданной функции можно воспользоваться координатной формой записи. Известно, что градиент функции векторного аргумента может быть определен в координатном базисе  $e_k$  и взаимном ему базисе  $e^i$  (напомним, что  $e^i \cdot e_k = \delta_{ik}$  – символ Кронекера) из следующей цепочки выражений:

$$df = f\nabla \cdot dx = (\partial f / \partial x^i) dx^i = (\partial f / \partial x^i e^i) \cdot (e_k dx^k),$$

откуда, учитывая, что  $dx = e_k dx^k$ , получим

$$f\nabla = (\partial f / \partial x^i) e^i. \quad (6)$$

Валентность  $f$  произвольна.

Аналогичный путь прослеживается и для функции двухвалентного тензора

$$df = f\nabla \cdot dX = (\partial f / \partial X^{kl}) dX^{kl} = (\partial f / \partial X^{kl}) e^l e^k \cdot dX^{ij} e_i e_j$$

(точки означают двукратное скалярное произведение; при этом первыми перемножаются векторы  $e^k$  и  $e_i$ , затем  $e^l$  и  $e_j$ , что дает символы  $\delta_{ki}$  и  $\delta_{lj}$ , превращающие  $dX^{ij}$  в  $dX^{kl}$ ); в итоге получаем

$$f\nabla \equiv df/dX = (\partial f / \partial X^{kl}) e^l e^k. \quad (7)$$

Обратим внимание на то, что порядок индексов в производной и в базисном сопровождении обратны. Возможно, с этим связано то, что в работе [3] для получения дифференциала скалярной функции двухвалентного тензора градиент функции умножается на транспонированный дифференциал аргумента  $dX^T$ . Такая запись не ведет к ошибке, поскольку и градиент функции там определяется иначе, но в упомянутой работе рассматривается только случай двухвалентного аргумента. В нашей работе валентность произвольна.

Результат (7) с очевидностью обобщается на произвольную валентность аргумента (и, соответственно, валентность оператора Гамильтона):

$$df = f\nabla * dX, \quad f\nabla = (\partial f / \partial X^{ij\dots kl}) * e^l e^k \dots e^i e^j. \quad (8)$$

Если валентность аргумента равна нулю, то градиент  $f\nabla$  превращается в обычную производную  $dY/dx$ . Например, скорость тела  $v \equiv du/dt$  ( $u$  – смещение,  $t$  – время) можно рассматривать как оператор линейной связи между элементарными приращениями смещения и времени.

4. Пусть, например,  $f = X \cdot X$  – скалярная функция (один из скалярных инвариантов тензора  $X$ ), аргумент которой – двухвалентный тензор. В декартовом базисе ( $e^i = e_i$ )

$$f = X_{kl} X_{lk} = X_{11} X_{11} + X_{12} X_{21} + X_{21} X_{12} + \dots + X_{33} X_{33}.$$

Частные производные находятся легко:  $\partial f / \partial X_{ki} = 2X_{ik}$ , откуда

$$f\nabla = 2X_{ik} e_i e_k = 2X. \quad (9)$$

Для функции  $f_i = X \cdot X^T$ , из подобных выкладок, найдем, что  $f_i \nabla = 2X^T$ .

5. Кубический инвариант  $\varphi = X \cdot X \cdot X$  в декартовом базисе представляет сумму 27 слагаемых  $\varphi = X_{ij} X_{jk} X_{ki}$ . Дифференцируя обычным образом, найдем

$$\partial \varphi / \partial X_{11} = 3X_{11} X_{11}, \quad \partial \varphi / \partial X_{12} = 3X_{11} X_{12}$$

и еще семь аналогичных выражений. По формуле (8) отсюда следует

$$\partial \varphi / \partial X = 3 X \cdot X. \quad (10)$$

Для кубического инварианта  $\varphi_I = X^T \cdot X^T \cdot X^T$  найдем  $\varphi_I = X_{ji} X_{kj} X_{ik} = X_{ik} X_{kj} X_{ji} = \varphi$ , и его градиент определяется тем же выражением (10).

Еще один вариант для кубического инварианта тензора:  $\varphi_2 = X \cdot X^T \cdot X = X_{ik} X_{jk} X_{ji} = X_{ji} X_{ik} X_{jk} = X \cdot X \cdot X^T$  (а также, в чем нетрудно убедиться,  $\varphi_2 = X^T \cdot X \cdot X^T = X \cdot X^T \cdot X^T = X^T \cdot X^T \cdot X$ ). Градиент этой функции оказывается отличным от  $\varphi \nabla$ :

$$\partial \varphi_2 / \partial X = X \cdot X + X \cdot X^T + X^T \cdot X. \quad (11)$$

6. Вместо дифференцирования по координатам, можно использовать инвариантные выражения, например, дифференцирование произведения в виде суммы производных. В частности,

$$f \nabla = (X \cdot X) \nabla = 2 (X \cdot (X \nabla)). \quad (12)$$

Для расшифровки этого выражения нужен градиент двухвалентной функции двухвалентного аргумента. Его находим по прежней схеме (8):

$$\begin{aligned} f &= X = X_{ij} e_i e_j, \\ f \nabla &= X \nabla = (\partial f / \partial X_{ij}) e_j e_i = e_i e_j e_i. \end{aligned} \quad (13)$$

Получившийся тензор представляет тензор тождественного преобразования для двукратного скалярного произведения:

$$T \cdot e_i e_j e_i = T_{mn \dots kl} e_m e_n \dots e_k e_l \cdot e_i e_j e_i = T_{mn \dots kl} \delta_{li} \delta_{kj} e_j e_i = T_{mn \dots ji} e_m e_n \dots e_j e_i = T. \quad (14)$$

Из выражения (12) находим:  $f \nabla = 2X \cdot e_i e_j e_i = 2X$ , что, естественно, совпадает с прежним результатом (9).

7. В заключение напомним еще раз, что «операция деления» (например, дробь  $y/x$ ) не представляет результата деления двух векторов; это лишь удобное функциональное обозначение тензора, если мы хотим подчеркнуть его роль в качестве линейного оператора (аргумент – функция). Удобство состоит в простоте и очевидности выкладок (см. п. 1), что может оказаться немаловажным, например, при проведении подготовительной работы в механике сплошной среды. В настоящей работе это качество дроби использовано для корректной записи производных тензорных (в частности, скалярных и векторных) функций тензорного аргумента. Подобная запись встречается в технической литературе в неопределенном виде (например,  $\partial y_i / \partial x^k$ ), не отличающем правый и левый градиент, что, на наш взгляд, не только вредит строгости языка, но и может приводить к ошибкам. В статье представлено естественное обобщение предложенного ранее обозначения «дробь» на операторы дифференцирования, исключающее неоднозначность.

#### Литература

1. Буслаева О.С., Садаков О.С., Шапиро А.А. Скаляр и тензор логарифмической деформации // Научно-технические ведомости СПбГТУ. – 2003. – № 3 (33). – С. 125–129.
2. Садаков О.С. Символическое «деление» векторов в механике сплошной среды // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып.5. – № 2(42). – С. 115–118.
3. Роговой А.А. Дифференцирование скалярных и тензорных функций тензорного аргумента / Вестник ПГТУ «Динамика и прочность машин». – Пермь, 2001. – № 2. – С. 83–90.

Поступила в редакцию 9 сентября 2005 г.

## БЕСКОНТАКТНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ДЛЯ ВВОДА УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ

*Х.Б. Толипов, С.Ю.Гуревич, Ю.В. Волегов*

**В статье рассматриваются преобразователи, предназначенные для бесконтактного ввода акустических колебаний в электропроводящие среды.**

Неослабевающий интерес к изучению электромагнитно-акустического (ЭМА) преобразования вызван перспективностью использования его в различных технических приложениях. В силу неоспоримых преимуществ перед контактными методами, этот способ контроля находит все более широкое применение в приборах [1, 2]. Основным элементом в этих приборах является ЭМА-преобразователь. Однако низкие коэффициенты преобразования электромагнитной энергии в акустическую и обратно, вызывают у практиков потребность в создании высокоэффективных преобразователей с большим ресурсом работы дефектоскопической аппаратуры.

Традиционно высокочастотная катушка, наводящая вихревые токи в изделии и являющаяся одним из основных элементов ЭМА-преобразователя, выполняется из тонкого провода. Находясь на поверхности изделия, она испытывает механические напряжения и при сканировании поверхности изделия часто выходит из строя.

Ниже предлагаются оригинальные конструкции преобразователей, которые позволяют избавиться от этого недостатка, увеличить эффективность и ресурс работы.

### 1. ЭМА-преобразователь с разрезными кольцами

Для возбуждения и регистрации ультразвуковых волн был предложен электромагнитно-акустический преобразователь в виде двух плоских колец, расположенных соосно в плоскостях, параллельных поверхности контролируемого изделия (рис. 1) [3].

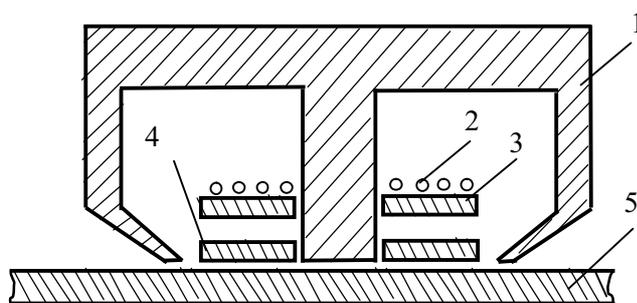


Рис. 1. ЭМА-преобразователь с разрезными кольцами

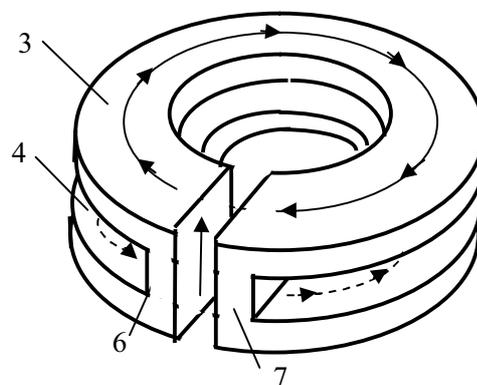


Рис. 2. Форма индуктора преобразователя

Преобразователь содержит осесимметричный магнит 1, расположенную соосно между его полюсами высокочастотную катушку 2 и плоские разрезные электропроводящие кольца 3 и 4, плоскости которых параллельны поверхности контролируемого изделия 5. Гальваническая связь между разрезными кольцами осуществляется с помощью параллельных электропроводящих пластин 6 и 7 так, чтобы токи в кольцах протекали в противоположных направлениях. Форма индуктора показана на рис.2. Индуктор выполнен так, что разрезы колец расположены в одной плоскости, а в параллельных ей плоскостях расположены электропроводящие пластины 6, 7, осуществляющие гальваническую связь.

Преобразователь работает следующим образом. При протекании переменного электрического тока по высокочастотной катушке 2, в верхнем электропроводящем кольце 3 наводится вихревой ток (на рис. 2 показан стрелками). Так как кольца 3, 4 содержат разрезы, то ток через элек-

тропроводящие пластины 6, 7 замыкается в нижнем, обращенном к контролируемому изделию кольце 4. Ток нижнего кольца индуцирует в поверхностном слое изделия вихревые токи, которые взаимодействуют с магнитным полем, создаваемым магнитом 1 в изделии 5, вызывая механические напряжения, являющиеся источником упругих волн.

## 2. ЭМА-преобразователи с согласующим трансформатором

Использование указанных преобразователей в режиме возбуждения и приема ультразвуковых волн является неэффективным из-за трудностей одновременного согласования с усилителем и генератором дефектоскопа. Поскольку усилитель дефектоскопа обладает высоким входным сопротивлением, имеется возможность путем увеличения числа витков катушки преобразователя

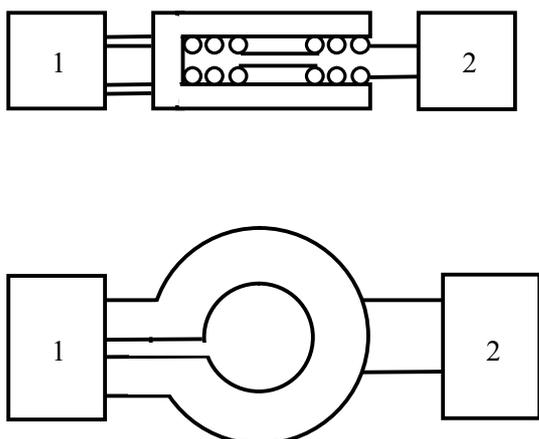


Рис. 3. ЭМА-преобразователь с согласующим трансформатором

значительно повысить уровень сигнала. Однако получающееся при этом значение индуктивности оказывается слишком большим с точки зрения оптимальной работы генератора, имеющего низкий выходной импеданс. Таким образом, оптимизация параметров катушки преобразователя с точки зрения приема нарушает ее согласование с генератором дефектоскопа. Кроме того, дополнительные потери сигнала происходят в цепях, защищающих входной каскад усилителя от воздействия напряжения мощного зондирующего импульса.

Так как величина напряжения зондирующего импульса имеет порядок единиц киловольт, то усилитель не успевает прийти в исходное состояние к приходу первого отраженного импульса при контроле изделий небольшой толщины.

Для повышения чувствительности ЭМА-преобразователя, последний был выполнен в виде двух плоских спиральных катушек, соединенных последовательно встречно и разме-

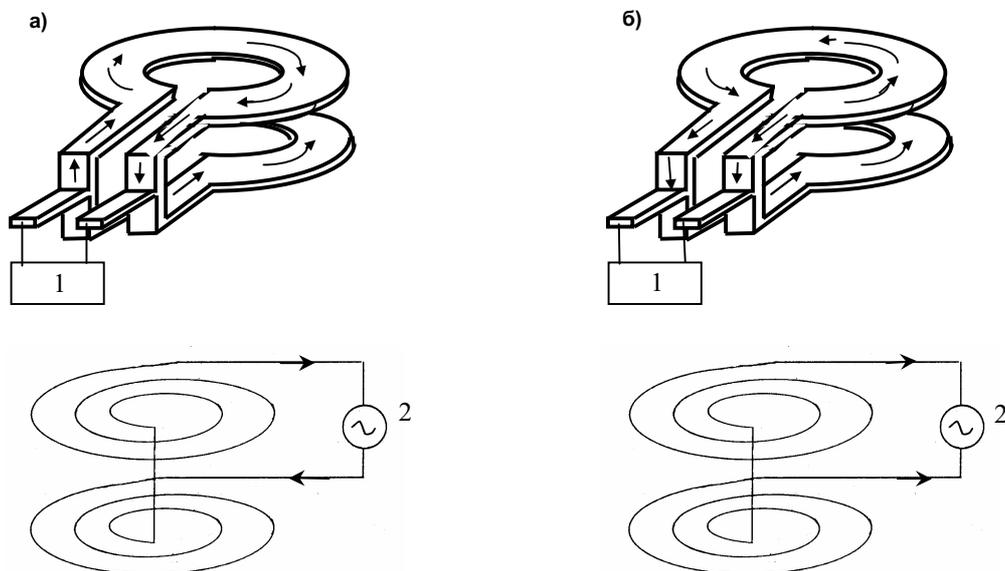


Рис. 4. Форма индуктора и схема соединения катушек:  
1 – генератор; 2 – усилитель

щенными соосно внутри индуктора, представляющего собой два расположенных в параллельных плоскостях соосных электропроводящих кольца с гальванической связью между ними (рис. 3) [4]. При подаче на преобразователь электрического сигнала от генератора 1 токи в кольцах протекают в одинаковых направлениях (рис. 4а), поэтому ЭДС, наводимые токами в катушках, вза-

имно уничтожаются и на вход усилителя 2 в режиме возбуждения акустической волны электрический сигнал не поступает, что сокращает «электронную» мертвую зону. При приеме упругих волн токи в кольцах протекают в противоположных направлениях (рис. 4б), в результате ЭДС, наводимые токами в катушках, суммируются. Генератор 1 оказывается нагруженным на низкоомную нагрузку, а на усилитель 2 подается сигнал с высокоомных катушек. В результате этого повышается эффективность возбуждения и регистрации ультразвуковых волн и разрешающая способность.

Повышение эффективности возбуждения упругих волн определяли экспериментально. Из медного листа толщиной 3 мм изготовили два плоских разрезных кольца с наружным диаметром 45 и внутренним диаметром 15 мм, разрезы которых с помощью пайки соединяли с электропроводящими пластинками, изготовленными из того же листа. Расстояние между разрезными кольцами составляло 7 мм. Высокочастотные катушки выполняли в виде плоской спирали, изготовленной из провода МГТФ диаметром 0,07 мм. Число витков подбирали экспериментально таким образом, чтобы резонансная частота была 2,5 МГц.

Кольца соединяли с выходом генератора электрических сигналов, а катушки подключали к входу усилителя серийного дефектоскопа, на экране которого наблюдались донные сигналы.

Установлено, что амплитуда, зарегистрированная с помощью предложенного преобразователя электрических сигналов, превышала амплитуду сигналов преобразователя, выбранного в качестве прототипа, на 30%. Компенсация наводок зондирующего импульса позволила выявить второй донный сигнал при контроле стальной пластины толщиной 2 мм, что свидетельствует о повышении разрешающей способности предлагаемого электромагнитно-акустического преобразователя.

### 3. ЭМА-преобразователи для сдвиговых волн

В рассмотренных ранее преобразователях магнитное поле направлено вдоль поверхности изделия, что позволяло возбуждать в изделии продольные волны. Для возбуждения сдвиговых волн преобразователь выполнен следующим образом. Он содержит осесимметричный магнит, расположенную соосно между его полюсами высокочастотную катушку и плоские разрезные электропроводящие кольца. Одно из колец охватывает полюс магнита, а второе размещено под этим полюсом (рис. 5). Форма индуктора аналогична форме, показанной на рис. 2.

Такое выполнение преобразователя позволяет направить силовые линии магнитной индукции в основном по нормали к поверхности изделия в той части поверхности изделия, которая расположена под кольцом 3 индуктора. Это позволяет возбудить в изделии поперечные волны, скорость которых приблизительно в два раза меньше скорости продольных волн. В конечном результате, благодаря такому выполнению конструкции преобразователя, достигается более высокая разрешающая способность преобразователя. Традиционно высокочастотную катушку выполняют из тонкого провода и располагают в зазоре между полюсом магнита металлическим образцом. При сканировании преобразователя по образцу возникают механические повреждения изоляции катушки. Учитывая, что на катушку подается мощный электрический зондирующий импульс, при нарушении изоляции происходит пробой и выход ее из строя.

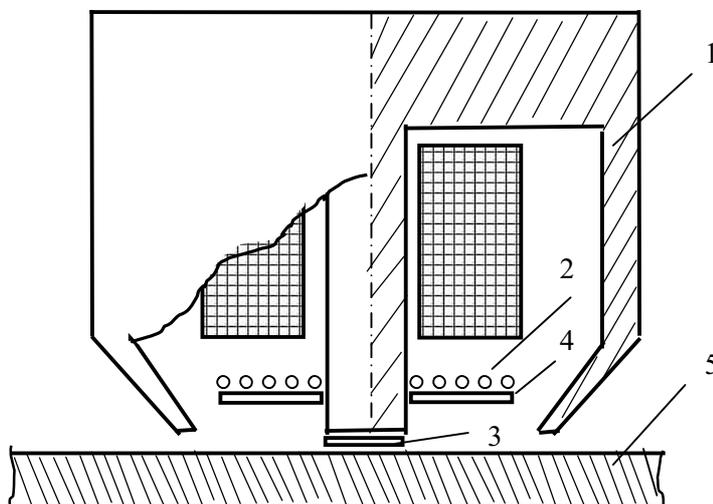


Рис. 5. ЭМА-преобразователь для сдвиговых волн:  
1 – осесимметричный магнит; 2 – высокочастотная катушка;  
3, 4 – разрезные кольца; 5 – контролируемое изделие

Поэтому предложенная конструкция преобразователя, в котором катушка удалена от поверхности изделия, позволяет устранить эти недостатки и значительно повысить ресурс работы предложенного устройства.

### **Заключение**

Проведенные лабораторные испытания показали работоспособность и эффективность рассмотренных ЭМА-преобразователей. Конструкции преобразователей дают возможность достичь высоких эксплуатационных характеристик, что позволяет рекомендовать их в практику неразрушающего контроля.

### **Литература**

1. Портативный бесконтактный ЭМА-толщиномер/ Г.Я. Безлюдько, Е.В. Долбня, В.Ф. Мужичкий, В.Б. Ремезов// Дефектоскопия. – 2003. – № 12. – С. 46–53.
2. Опыт опробования электромагнитно-акустических толщиномеров типа ЭМАТ-100 на предприятиях МПС и в нефтегазовой промышленности/ В.М. Бердников, Н.Г. Лещенко, В.Ф. Мужичкий и др.// Дефектоскопия. – 2003. – № 11. – С. 20–24.
3. А.с. 1357834, СССР, МКИ G01N29/04. Электромагнитно-акустический преобразователь/ М.С. Бойко, Х.Б. Толипов, С.Ю. Гуревич, А.Д. Каунов (СССР). – 4043761/28; Заявлено 06.01.1986; Опубл.08.08. 1987// Открытия. Изобретения. – 1987. – № 45.
4. А.с. 1744642, СССР, МКИ G01N29/04. Электромагнитно-акустический преобразователь/ С.Ю. Гуревич, Х.Б. Толипов, Ю.Г. Гальцев (СССР). – 4842671/28; Заявлено 18.06. 1990; Опубл. 30.06.1992// Открытия. Изобретения. – 1992. – № 24.

*Поступила в редакцию 28 февраля 2005 г.*

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА НА ДЕФОРМАЦИЮ ОБРАЗЦОВ ИЗ ЗОЛЫ УГЛЕЙ\*

Ж.З. Афлятунов, В.Е. Гладков, В.В. Викторов

**Представлены результаты по влиянию скорости нагрева в интервале 0,17–1,8 °С на деформацию золы энергетических углей. Установлено, что температурно-деформационные характеристики образцов золы, получаемые при скоростях нагрева  $\geq 1,3$  °/с, позволяют определить температуру начала шлакования с высокой точностью без данных о валовом химическом составе золы.**

Решение практических задач по обеспечению бесшлаковых режимов сжигания углей в пылевидном состоянии в основном базируется на температурных характеристиках золы, уносов, золошлаковых отложений. В качестве показателей (характеристик) золы принимают температуры, соответствующие резким изменениям различных физико-механических свойств образцов (усадка, деформация под нагрузкой, электросопротивление и т.д.). Последние, как правило, связывают с изменением фазового состава и агрегатного состояния. Анализ различных методов по определению температурных характеристик золо-шлаковых материалов, утвердившихся в отечественной практике [1], а также новых методов, разработанных в различных фирмах за рубежом [2–5], позволяет отметить следующее.

Температурные показатели, характеризующие физико-механические свойства и агрегатное состояние, получают при скоростях нагрева 0,1–0,17 °/с, следовательно, они не соответствуют реальным процессам взаимодействия и фазообразования в минеральной части углей в условиях пылевидного сжигания.

Задачу настоящей работы составляло исследование влияния скорости нагрева на температурные характеристики образцов золы различных углей.

При изготовлении лабораторной установки для решения поставленной задачи в основу был положен метод Бунте–Баума [1], широко распространенный за рубежом (особенно в Германии), но отличающийся по следующим признакам.

Использовали высокотемпературную вертикальную печь с рабочим объемом  $d \times h = 75 \times 120$  мм с карбидокремниевыми (SiC) нагревателями, обеспечивающими максимальную температуру 1300–1350 °С. Образец, спрессованный из золы в виде цилиндра размером  $d \times h = 10 \times 10$  мм, вводили и фиксировали в рабочем объеме печи при температуре 800 °С с помощью нижнего алундового штока. После нагрева образца до  $t \sim 800$  °С и кратковременной выдержки он нагружался верхним алундовым штоком, имеющим температуру  $t = 800$  °С и при необходимости дополнительным грузом (до 300 г), размещаемым на полке штока. Одновременно с нагружением образца включалась система автоматического регулирования теплового режима печи, обеспечивающая постоянную скорость подъема температуры в пределах 0,17–1,8 °/с, в интервале 800–1300 °С. Постоянство скорости нагрева контролировали по ходу зависимостей температура печи – время, фиксируемых с помощью двухкоординатного потенциометра. Перемещение верхнего штока, связанное с деформацией образца в интервале температуры 800–1300 °С, фиксировали с помощью тензометрического моста на диаграмме двухкоординатного потенциометра в виде зависимостей «относительная деформация в процентах – температура» (рис. 1–5). Сопоставление этих данных с изменением температуры печи во времени позволило, при анализе результатов с помощью дифференцирования, получить вид зависимостей скорости деформации от температуры.

\* Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области (Гр. Ур. Чел. № 04-03-96072).

Исследованию подвергали образцы, изготовленные из продуктов стандартного озоления ( $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) углей Кузнецкого, Экибастузского и Березовского месторождений. Образцы для исследования получали прессованием ( $\sim 10\text{ кг/см}^2$ ) в металлической матрице. В качестве связующего использовали добавку декстрина. После прессования образцы подвергали нагреву и выдержке в лабораторной печи при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов в воздушной атмосфере. Идентичность образцов одной партии после прессования и термической обработки оценивали по величине кажущейся плотности, рассчитываемой из данных о массе и геометрических размерах. В пределах партии максимальное отклонение плотности от среднего значения не превышало 4–6%.

Исследование фазового состава продуктов озоления показало, что для кузнецкого и экибастузского углей он качественно одинаков и представлен: кварцем  $\alpha\text{-SiO}_2$ , оксидами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , сульфатом кальция  $\text{CaSO}_3$ , монтмориллонитом. Дополнительно к указанным в продуктах озоления кузнецкого угля обнаруживается полевой шпат (твердый раствор  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ). Продукт озоления кузнецкого угля, по сравнению с таковым от экибастузского угля, характеризуется повышенным содержанием монтмориллонита и сульфата кальция. Продукт озоления березовского угля, в основном, представлен фазами на основе кальция:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  и незначительным количеством полевого шпата  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ . Валовой химический состав образцов представлен в таблице.

Валовой химический состав образцов

Уголь	Содержание в мол.% / мас.%										$t_{ин}$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\Sigma\text{K}$	$\Sigma\text{K}$	
Кузнецкий	70,32	12,39	0,75	2,86	4,01	4,22	2,19	2,05	84,05	13,09	990
	59,7	21,20	0,93	6,60	3,40	2,70	3,23	2,25	81,80	11,60	
Берёзовский	25,59	8,96	0,40	3,34	45,49	20,32	0,26	0,44	31,16	66,5	995
	21,60	13,46	0,55	6,33	43,30	13,90	0,41	0,46	35,61	35,61	
Экибастузский	69,96	21,05	1,33	2,96	2,03	1,32	0,51	0,84	92,34	4,70	1150
	59,01	29,42	1,48	6,45	1,59	0,62	0,67	0,71	89,91	3,59	

Целесообразно отметить, что параметр  $t_{ин}$  – температура начала шлакования, приведенная в таблице является основным экспериментальным показателем при обеспечении бесшлаковочного режима при пылевидном сжигании углей. В практике за температуру начала шлакования принимают температуру несущего аэродинамического потока, при которой на неохлаждаемом металлическом зонде начинают формироваться шлаковые отложения, валовой химический состав которых соответствует составу летучей золы [6]. Однако, при этом отмечается, что формирование шлаковых отложений начинается при температурах, которые ниже на  $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$  температур: а) интенсивного начала деформации и б) при которых имеет место инструментально фиксируемое спекание шлака при низких ( $\leq 0,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) скоростях нагрева.

Анализ экспериментальных результатов, представленных в настоящей работе, приводит к таким же выводам, но позволяет сделать однозначное заключение о роли скорости нагрева и исходного химического состава образцов на их температурно-деформационные характеристики. При минимальных ( $\leq 0,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) скоростях нагрева образцов из золы кузнецкого угля ход зависимостей «деформация – температура» без дополнительной нагрузки ( $\Delta P$ ) и при  $\Delta P = 250\text{ г}$  качественно одинаков (см. рис. 1а). На кривых изменения величины деформации можно выделить три температурных интервала  $770 \leq t \leq 920\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $920 \leq t \leq 1040\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1040 \leq t \leq 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При скоростях нагрева  $0,42\text{--}0,45\text{ }^{\circ}\text{C}$  без  $\Delta P$  величина деформации в поле разброса экспериментальных данных практически не отличается от таковой при скоростях ( $0,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Приложение  $\Delta P = 250\text{ г}$  сопровождается увеличением деформации в температурных интервалах  $920 \leq t \leq 1040\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1040 \leq t \leq 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , однако ход зависимостей «температура – деформация» качественно аналогичен таковым при скоростях нагрева  $0,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Вид температурно-деформационных зависимостей, получаемых при скоростях нагрева  $1,3\text{--}1,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , существенно отличается от рассмотренных выше. Величина деформации даже без дополнительной нагрузки ( $\Delta P$ ) оказывается существенно больше, чем при скоростях нагрева  $0,17\text{--}0,45\text{ }^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 1б). При этом температурно-деформационные зависимости, полученные при скоростях нагрева  $1,3\text{--}1,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  без  $\Delta P$ , имеют четко выраженный максимум при температурах

1025–1043 °С. По четырем образцам среднее значение температуры максимума деформации 1035 °С.

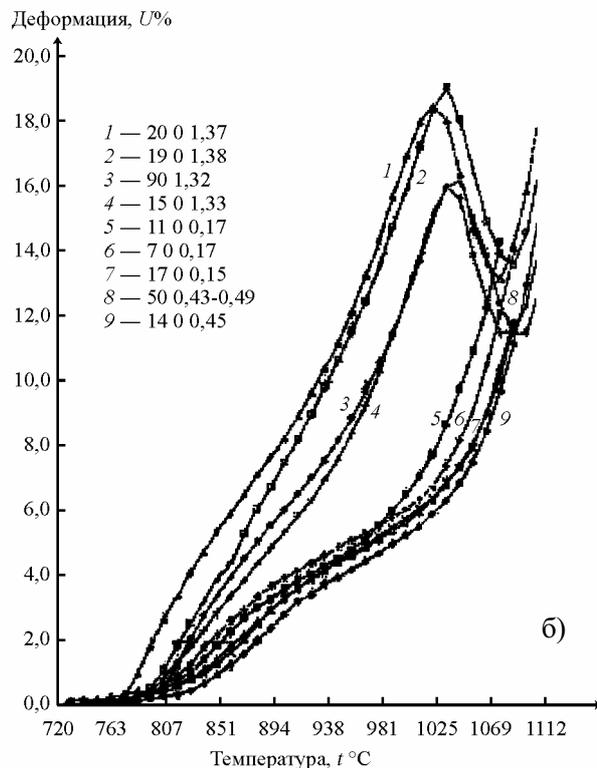
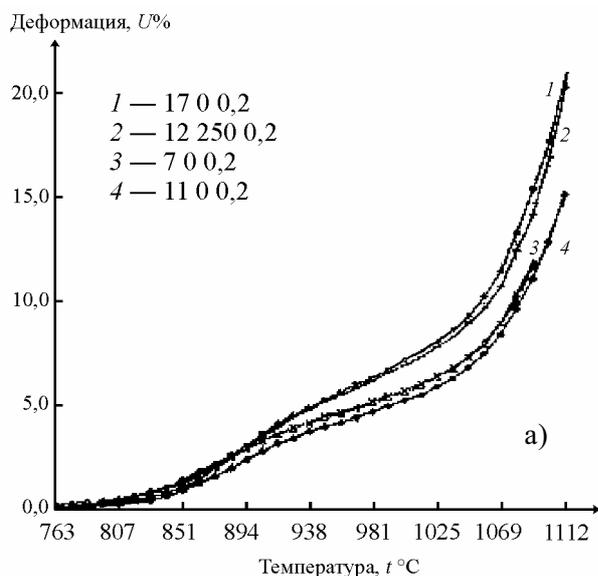


Рис. 1. Влияние нагрузки (а) и скорости нагрева при постоянной нагрузке (б) на деформацию образцов золы кузнецкого угля. Здесь и далее цифры у значков на поле графика соответствуют: номер образца, нагрузка в граммах, скорость нагрева, град/с

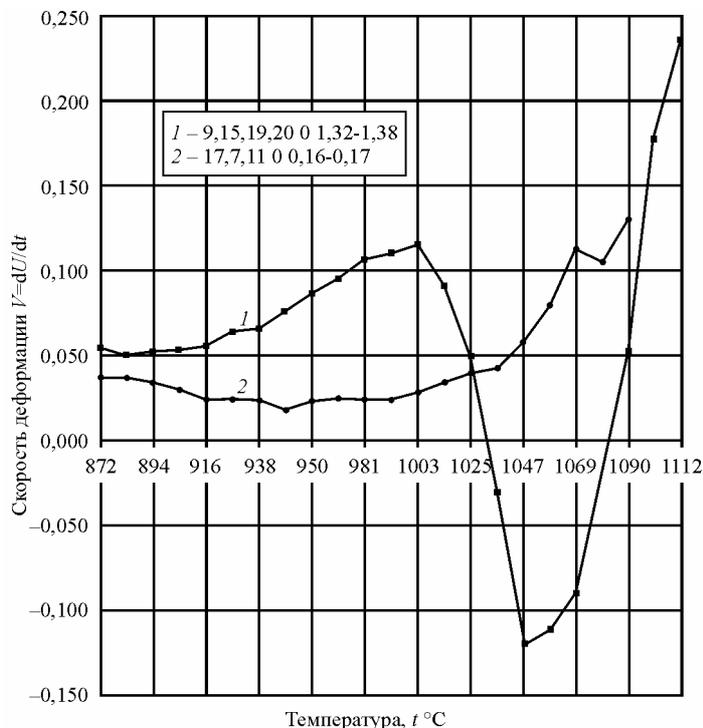


Рис. 2. Влияние скорости нагрева на среднюю скорость деформации образцов золы кузнецкого угля без дополнительной нагрузки

При средней температуре 1087 °С деформация проходит через минимум, а затем резко возрастает. Относительный «провал» деформации  $U_{\min}/U_{\max} \approx 0,71$ . Приложение дополнительной нагрузки  $\Delta P = 100$  г приводит к исчезновению максимума и вызывает монотонный рост деформации до предельных значений. Зависимость скорости деформации от температуры (при скоростях нагрева 1,32–1,38 °/с) характеризуется наличием максимума отвечающего среднему значению температуры ~990 °С (см. рис. 2), а при скоростях нагрева 0,16–0,17 °/с наблюдается монотонное возрастание скорости деформации.

Температурно-деформационные зависимости для образцов золы от экибастузского угля (см. рис. 3, 4) качественно аналогичны таковым для образцов золы кузнецкого угля. Отличия в количественном соотношении заключаются в следующем. Максимум на зависимостях «температура – деформация» (см. рис. 4а) наблюдается не только в экспериментах без  $\Delta P$ , но и при ее

величине в 100 г. С ростом  $\Delta P$  рельефность максимума уменьшается и при  $\Delta P = 250$  г появляется «плато» (см. рис. 3). Максимум деформации при высоких скоростях нагрева наблюдается при среднем значении температуры  $\sim 1200$  °С, а максимум скорости деформации (см. рис. 4б) несколько разный и в зависимости от нагрузки проявляется в интервале 1115–1221 °С, отвечающему среднему значению 1158 °С. Интенсивный рост деформации при экспериментах без  $\Delta P$  начинается, как у образцов из золы кузнецкого угля, при  $t \geq 1040$  °С.

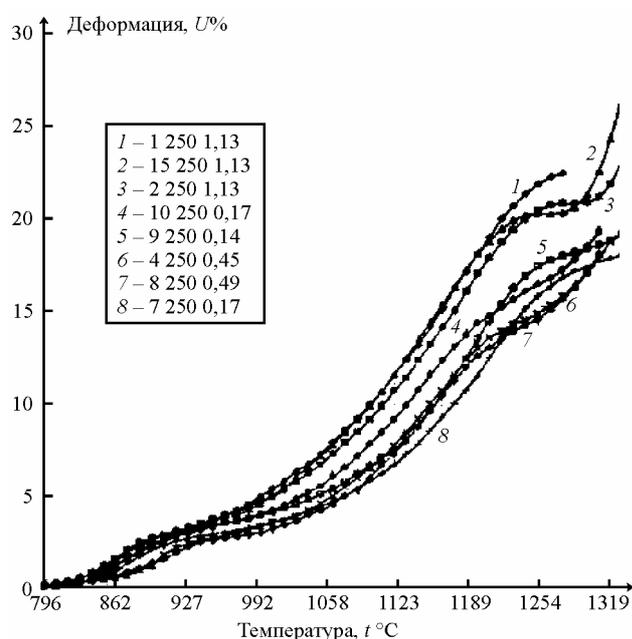


Рис. 3. Влияние скорости нагрева на деформацию золы экибастузского угля при дополнительной нагрузке 250 г

ва, прошедшие термическую обработку 800–1300 °С при скоростях нагрева 0,13–0,45 °/с имели серый цвет, достаточно высокую прочность, плотность и специфическую бочкообразную форму, получаемую при осевом сжатии цилиндра из пластического материала между подушками пресса. Объем образцов после эксперимента, меньше чем исходный. В ходе эксперимента образцы не прилипали к корундовым пластинкам и платиновой фольге, которые устанавливали на площадках нагрузочного и опорного штоков. Поверхность этих подложек оставалась чистой, что указы-

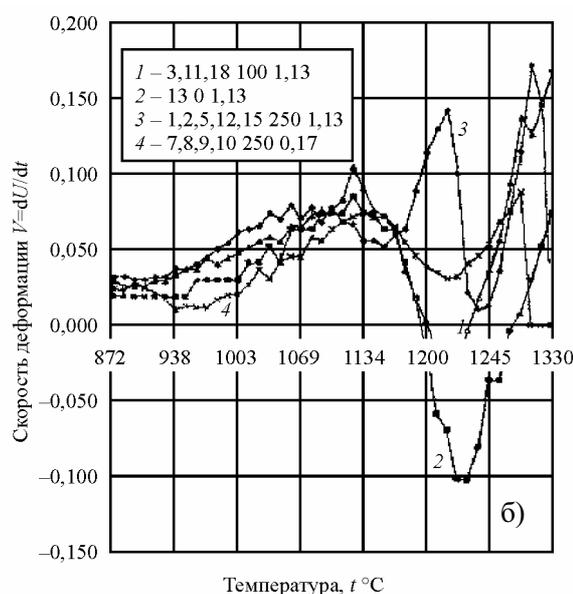
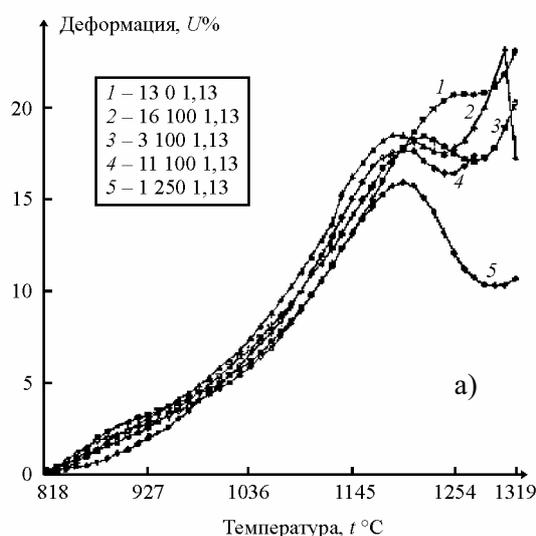


Рис. 4. Влияние нагрузки при скорости нагрева 1,13 °C/с (а) на деформацию образцов золы экибастузского угля и (б) влияние скорости нагрева и нагрузки на среднюю скорость деформации

Влияние нагрузки и скорости нагрева на температурно-деформационные характеристики образцов из золы березовского угля (см. рис. 5) качественно аналогичны рассмотренным ранее. Увеличение скорости нагрева и нагрузки сопровождается увеличением величины деформации с повышением температуры. Количественные различия связаны с большей величиной деформации и ее скорости (см. рис. 5), чем таковые для золы кузнецкого и экибастузского углей. Максимум на зависимостях «температура – деформация» не выявляется при испытаниях как без  $\Delta P$ , так и с ее приложением при скоростях нагрева до 1,8 °/с. Максимум скорости деформации (см. рис. 5б) для образцов березовского угля соответствует средней температуре  $t = 985$  °С при скоростях нагрева  $> 1,5$  °/с, и отсутствует при скоростях нагрева  $\leq 0,17$  °/с.

Анализ формы и размеров образцов после проведения экспериментов показал следующее. Все образцы, независимо от состава, прошедшие термическую обработку 800–1300 °С при скоростях нагрева 0,13–0,45 °/с имели серый цвет, достаточно высокую прочность, плотность и специфическую бочкообразную форму, получаемую при осевом сжатии цилиндра из пластического материала между подушками пресса. Объем образцов после эксперимента, меньше чем исходный. В ходе эксперимента образцы не прилипали к корундовым пластинкам и платиновой фольге, которые устанавливали на площадках нагрузочного и опорного штоков. Поверхность этих подложек оставалась чистой, что указы-

вает на отсутствие взаимодействия между образцом и подложкой в период эксперимента.

Образцы из золы кузнецкого и экибастузского углей, испытанные при скоростях нагрева 1,3–1,4 °/с, имели коричневый цвет, существенную объемную пористость и по макро- и микроструктуре соответствовали вспененным образцам силикатных шлаков. Особенностью поведения образцов при высоких ( $\geq 1,3$  °/с) скоростях нагрева является тот факт, что они очень сильно «приваривались» как к платиновой фольге, так и к корундовым подложкам. При механическом отделении на поверхности корундовой подложки остается темно-коричневое пятно. Удаление пятна требует снятия слоя определенной толщины абразивом. Из наблюдений и анализа возможных коэффициентов диффузного взаимодействия за время эксперимента ( $\leq 5$ –6 мин) можно отметить, что появление пятна связано с эвакуацией жидкой фазы из состава образца при температуре  $t > 920$ – $940$  °С. При этом экспериментально наблюдаемый факт сильного «приваривания» образцов к платиновой фольге и корундовым пластинкам, используемым в роли подложек, позволяет считать, что склеивающая жидкая фаза, выделяющаяся из образца перед его вспучиванием (при прохождении через максимум) характеризуется уникальными реологическими свойствами. При рентгенофазовом анализе поверхности корундовых подложек в области пятна новых фаз не обнаруживали. При рентгеноспектральном элементном анализе обнаружено сильное обогащение железом и серой, это позволяет считать, что выделяющаяся жидкая фаза отвечала составу сульфида FeS либо эвтектике FeS–FeO.

Образцы из золы березовского угля в процессе экспериментов не взаимодействовали с подложками. Пятен от жидкой фазы не наблюдали, а, следовательно, выделения сульфидного расплава из образцов данного состава не происходило при скоростях нагрева 0,17–1,8 °/с.

Исходя из данных о химическом составе образцов (см. таблицу), отмеченные различия в ходе зависимостей «деформация – температура» и их взаимодействие с подложкой могут быть обусловлены различным концентрационным соотношением кислых ( $\Sigma K$ ) и основных ( $\Sigma O$ ) оксидов и их противоположным влиянием на активность FeS–FeO в жидкой фазе (расплаве), образующейся в составе образцов при их нагревании.

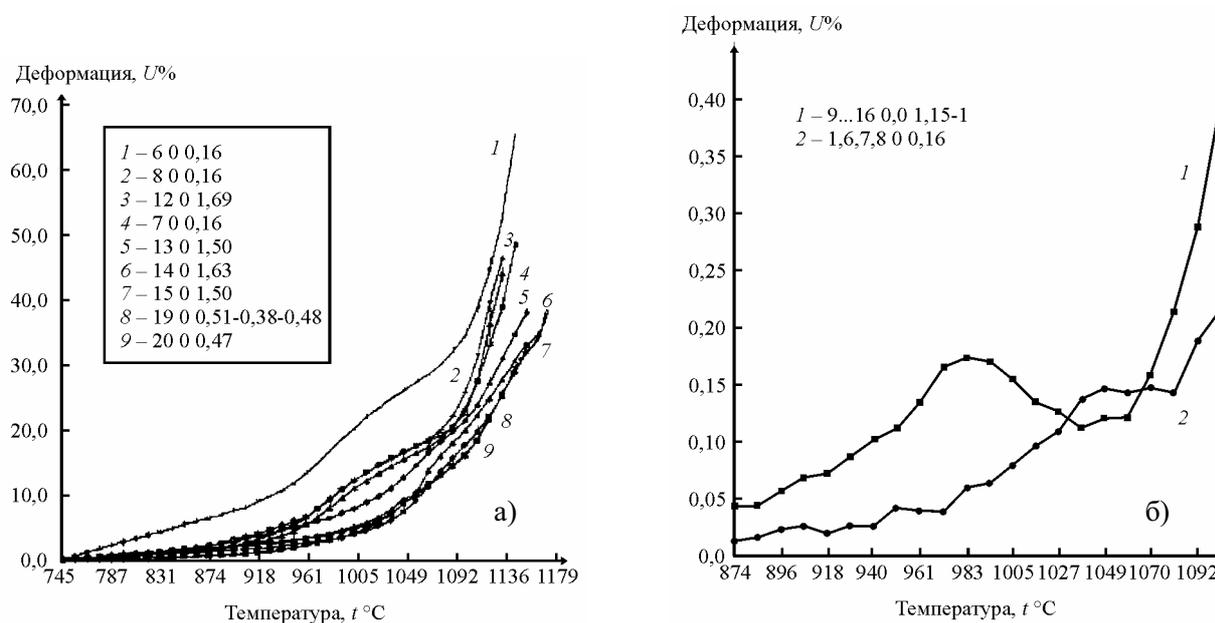


Рис. 5. Влияние скорости нагрева на деформацию образцов золы березовского угля без дополнительной нагрузки (а) и (б) влияние скорости нагрева на среднюю скорость деформации без нагрузки

На основании вышеизложенных особенностей о влиянии скорости нагрева на деформацию образцов золы кислого и основного состава и их взаимодействия с подложкой можно сделать следующие выводы по использованию получаемых температурных характеристик золы углей.

Температуры экстремальных точек, а также соответствующие резким изменениям в ходе зависимостей «деформация – температура» в интервале 800–1300 °С, получаемых при скоростях нагрева 0,27–1,8 °/с, не соответствуют температурам начала шлакования, установленным в про-

мышленных экспериментах. Наблюдаемые температуры при низких скоростях нагрева ( $<0,45$  °/с), могут быть связаны с последовательностью плавления эвтектик в многокомпонентной системе, а при высоких скоростях нагрева ( $\geq 1,1$  °/с) – с особенностями взаимодействия сульфидного и силикатного расплавов.

Температуры максимумов на зависимостях «температура – скорость деформации», получаемых при скоростях нагрева  $1,1$ – $1,8$  °/с в интервале  $800$ – $1300$  °С, хорошо согласуются с температурой начала шлакования (см. таблицу). Этот факт позволяет наметить новые подходы к прогнозированию температуры начала шлакования, выбора температуры газов на выходе из топки и физико-химического анализа условий шлакования.

### Литература

1. Залкинд И.Я., Троянkin Ю.В. Огнеупоры и шлаки в металлургии. – М. Металлургия, 1964. – 287 с.
2. Sanyal A., Mehta A.K. Development of electrical resistance based ash fusion test/ The impact of ash deposition on coal fired plants. – Proceedings of the Engineering Foundation Conference, Solihull. – England. – June 20–25. – 1993. – P. 445–460.
3. Coal Ash Fusion Temperatures: New Characterization Techniques and Association with Phase Equilibrium / T.F. Wall, R.A. Creelman, R.P. Cupra, C. Coin, A. Hoowe// Application of advanced Technology to Ash- Related Problems in Boilers. – Proceedings of the Engineering Foundation Conference, USA, Waterville Valley, July 16–22. 1995. – Plenum Press, New-York. – 1966. – P.541–556.
4. Barnhart D.H., Williams P.C. The sintering test, an index to ash fouling tendency // Trans. of ASME. – 1956. – V.78. – №5–6. – P.1229–1236.
5. Coin Ch.D.A., Kahraman H., Reifenstein. An improved Ash Fusion Test Applications of Advanced Technology to Ash- Related Problems in Boilers. – Proceeding of the Engineering Foundation Conference, USA, Waterville Valley, July 16–22. 1995. – Plenum Press, New-York. – 1966. – P.187–200.
6. Алехнович А.Н., Богомолов В.В. Температурные условия начала шлакования при сжигании углей с кислым составом золы // Теплоэнергетика. – 1988. – №1. – С. 34–38.

*Поступила в редакцию 15 сентября 2005 г.*

## ОСОБЕННОСТИ МИКРОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ\*

*Ж.З. Афлятунов, В.Е. Гладков, В.В. Викторов*

Представлены результаты исследования микрохимического состава широкого класса энергетических углей. Установлено, что сидерит  $\text{FeCO}_3$  и пирит  $\text{FeS}_2$  в микрохимическом составе углей входят в минеральные композиции, разделение которых на индивидуальные минералы в процессе пылеприготовления (дробление 90–200 мкм) маловероятно.

Летучая зола (зола уноса), образующаяся при пылевидном сжигании энергетических углей, – это продукт взаимодействия минералов и минеральных компонентов, составляющих неорганическую часть топлива. Под минеральной частью топлива подразумевается весь неорганический материал, встречающийся в составе углей и те минеральные компоненты, которые входят в состав органической массы. По данным валового химического анализа в состав летучей золы входит до 10–12 элементов [1].

Ввиду высокого пирометрического уровня современных топков реальные превращения минеральной части заканчиваются, как правило, плавлением. Однако химический состав сформировавшихся золых частиц не соответствует валовому химическому составу летучей золы и продуктам превращения отдельных минералов. Такое положение обусловлено двумя причинами: 1) особенностями распределения минеральной части в составе исходного угля (микрохимический состав) и ее поведением в процессах пылеприготовления и 2) с ничтожной вероятностью взаимодействия частиц друг с другом в составе аэродинамического потока.

В настоящее время при построении гипотетических схем, определяющих агрегатное состояние частиц летучей золы, а также условий образования различного типа шлаковых отложений, базируются, в основном [2, 3], на данных валового химического и фазового составов исходного угля, летучей золы и шлаковых отложений. Напротив, вопросам изучения микрохимического состава и характера распределения минералов и минеральных компонентов в составе энергетических углей уделялось мало внимания, хотя такие данные позволяют оценить агрегатное состояние формирующихся золых частиц.

Задачу настоящей работы составляло исследование микрохимического состава широкого класса энергетических углей. Распределение минералов и минеральных компонентов в составе угля оценивали по результатам электронно-зондового сканирования аншлифов на установке «Самбах». Количественный анализ проводили с учетом влияния эффекта матрицы и поглощения электропроводным слоем золота, напыленного на поверхность аншлифов, с помощью ЭВМ по специально разработанной программе. Уравнение для расчета концентраций, выраженной в мас.%, включало следующие параметры:

$$C_i = \frac{C_{i,ЭТ} I_{i,угл}}{I_{i,ЭТ}} \cdot 100 \cdot K, \quad (1)$$

где  $C_i$  – массовая концентрация  $i$ -го элемента в составе исследуемых образцов угля (где  $i$  – Al, Si, Ca, S, K и др).  $C_{i,ЭТ}$  – массовая концентрация  $i$ -го элемента в составе эталона.  $I_i$  и  $I_{i,ЭТ}$  – абсолютная величина интенсивности характеристического  $K_\alpha$ -излучения  $i$ -го элемента в составе угля и эталона, измеренная при одинаковых режимах съемки,  $K$  – коэффициент поглощения, связанный с матричным эффектом и наличием металлизированного покрытия, необходимого для электропроводности образцов. В качестве эталонов при анализе применяли  $\text{FeS}_2$  – пирит,  $\alpha\text{-SiO}_2$  кварц, а также минералы: альбит, анортит, ортоз. За основной показатель, характеризующий со-

\* Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области (Гр. Ур. Чел. № 04-03-96072).

став минеральных композиций в структуре угля, принимали плотность дифракционных максимумов, рассчитываемую согласно равенству

$$P_i = \frac{\sum B_i}{L}, \quad (2)$$

где  $B_i$  – полуширина рефлекса от  $i$ -го элемента (численно равная ширине рефлекса на половине его высоты),  $L$  – длина линии сканирования.

Объем полученных результатов по электронно-зондовому сканированию достаточно большой и в сопоставлении с другими методами исследования позволяет рассматривать их как систематические и статистически обоснованные. Особенности микрохимического состава отдельных углей сводится к следующему.

Уголь ангренского месторождения. По результатам фазового анализа основным железосодержащим минералом в составе данного угля является пирит  $\text{FeS}_2$ . Однако по результатам электронно-зондового сканирования присутствие дифракционных максимумов  $\text{FeK}_\alpha$  и  $\text{SK}_\alpha$ , отвечающих чистому пириту, как правило, наблюдается крайне редко. Практически во всех случаях отмечается их перекрытие максимумами от двух элементов Al, Si. При этом дифракционные максимумы  $\text{AlK}_\alpha$  и  $\text{SiK}_\alpha$  вдоль линии сканирования появляются синхронно, это указывает, что они входят в один и тот же минерал. В составе органической части образцов угля данного месторождения устанавливаются только два элемента:  $\leq 4$  мас.% Ca и 1,1–1,3 мас.% S. Из анализа распределения плотности интенсивностей излучения  $\text{CaK}_\alpha$  следует, что наряду с гармоническим колебанием вблизи  $\sim 4$  мас.% наблюдаются отдельные максимумы  $\text{CaK}_\alpha$ -излучения, отвечающие карбонатам кальция  $\text{CaCO}_3$  либо  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Данные максимумы, в ряде случаев, перекрываются триадой максимумов  $\text{FeK}_\alpha$ -,  $\text{AlK}_\alpha$ -,  $\text{SiK}_\alpha$ -излучений, но степень перекрывания не превышает 2–3 %.

Уголь черемховского месторождения. Микрохимический состав минеральных композиций данного угля характеризуется синхронным появлением вдоль линии сканирования дифракционных максимумов от четырех элементов Fe, Al, Si, Ca. В составе органической части топлива наблюдается  $\leq 2$  мас.% S, а также следы Ca и K. Статистическое распределение интенсивностей дифракционных максимумов от  $\text{FeK}_\alpha$ -,  $\text{CaK}_\alpha$ -,  $\text{AlK}_\alpha$ -,  $\text{SiK}_\alpha$ -излучений и их малая плотность предполагают легкое отделение минеральных композиций от угля в процессах пылеприготовления и обогащения.

Уголь экибастузского месторождения. По результатам рентгенофазового анализа минеральная часть угля данного месторождения представлена следующими минералами: кварцем  $\alpha\text{-SiO}_2$ , каолинитом  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ , сидеритом  $\text{FeCO}_3$  и полевым шпатом сложного состава  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_3\text{O}_8$ . Однако индивидуальных минералов в составе угля не обнаруживается. Основной особенностью микрохимического состава является синхронное появление дифракционных максимумов от трех элементов  $\text{AlK}_\alpha$ ,  $\text{SiK}_\alpha$ ,  $\text{KK}_\alpha$ . Однако соотношение интенсивностей данных дифракционных максимумов, определяющее химический состав, не соответствует таковому для ортоклаза  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . При этом триада дифракционных максимумов  $\text{AlK}_\alpha$ ,  $\text{SiK}_\alpha$ ,  $\text{KK}_\alpha$ , отвечающая основным минеральным композициям, оказывается перекрытой дифракционными максимумами  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения, соответствующими двум минералам 96–95 мас.%  $\text{FeCO}_3$  и 4–5 мас.%  $\text{FeS}_2$ . Характеристическое излучение  $\text{CaK}_\alpha$ , отвечающее минералам на основе кальция либо карбонатам  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , обнаруживаются очень редко, но в составе органической части наряду с серой наблюдается до  $\leq 0,2\text{--}0,3$  мас.% Ca.

В углях тургайского (приозерного), кызылкийского, челябинского, азейского месторождений микрохимический состав основных минеральных композиций качественно аналогичен таковым, установленным в составе экибастузского угля, т.е. представлен триадой дифракционных максимумов  $\text{AlK}_\alpha$ -,  $\text{SiK}_\alpha$ - и  $\text{KK}_\alpha$ -излучений. Различия в количественном отношении у данных углей сводятся к следующему.

В составе азейского угля содержание калия колеблется в пределах 0,2–2,5 мас.% однако синхронность в ходе триады  $\text{AlK}_\alpha$ ,  $\text{SiK}_\alpha$ ,  $\text{KK}_\alpha$  сохраняется. Данные дифракционные максимумы перекрываются максимумами  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения, соответствующими, в основном, пириту. Наряду с содержанием железа в составе пирита  $\text{FeK}_\alpha$  наблюдается повышенная интенсивность  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения по сравнению с фоновой интенсивностью, это позволяет считать, что некоторая доля железа находится в атомно-дисперсном состоянии. Содержание серы в составе органической части не превышает  $\leq 2$  мас.% а кальция 1 мас.%.

В угле тургайского месторождения триада  $AlK_{\alpha}$ ,  $SiK_{\alpha}$ ,  $KK_{\alpha}$  также перекрывается дифракционными максимумами от  $FeK_{\alpha}$ -излучения, но соответствующими двум минералам – пириту (50–60 мас.%  $FeS_2$ ) и сидериту (40–50 мас.%  $FeCO_3$ ). Плотность дифракционных максимумов  $CaK_{\alpha}$ -излучения, отвечающая карбонату кальция, незначительна, но в составе органической части содержится до  $\leq 4$  мас.% Ca в независимости от зольности угля. Содержание серы не превышает  $\leq 2$  мас.%.

В качественном соотношении микрохимический состав минеральных композиций в угле кызылкийского месторождения близок к таковому, характерному для азейского и приозерного углей. В количественном отношении отличается от азейского угля повышенной интенсивностью дифракционных максимумов K-,  $K_{\alpha}$ -излучений, входящих в состав синхронно изменяющейся триады. По содержанию калия в составе минеральных композиций кызылкийский уголь близок к тургайскому, но отличается от него природой железосодержащих минералов. Дифракционные максимумы  $FeK_{\alpha}$ -излучения отвечают только пириту  $FeS_{\alpha}$ , которые в значительной степени оказываются перекрытыми триадой характеристических излучений от элементов Al, Si, K, входящих в состав минеральных композиций. Присутствия в минеральных композициях соединений на основе Ca не обнаружено, но в составе органической части содержание кальция колеблется в пределах 0,8–1,1 мас.%, с содержанием серы  $\leq 2$  мас.%.

Структура угля ирша-бородинского месторождения характеризуется статистическим распределением дифракционных максимумов характеристического  $FeK_{\alpha}$ -излучения отвечающим двум минералам  $FeS_2$  и  $FeCO_3$ . Необходимо отметить, что пирит и сидерит как индивидуальные включения в составе угля встречаются довольно редко. Как правило, дифракционные максимумы  $FeK_{\alpha}$ , отвечающие железосодержащим минералам, оказываются перекрыты дифракционными максимумами  $AlK_{\alpha}$ - и  $SiK_{\alpha}$ -излучения. Наряду с этим интенсивность  $FeK_{\alpha}$ -излучения вдоль линии сканирования характеризуется повышенным значением ( $\leq 0,15$ – $0,2$  мас.%) над уровнем фона. Это указывает, что железо присутствует в атомно-дисперсном состоянии в составе органической части. В атомно-дисперсном состоянии определяется так же до 0,2–0,3 мас.% S,  $\leq 1,5$  мас.% Ca, 0,05–0,1 мас.% K,  $\leq 0,05$ – $0,07$  мас.% Al.

На основании вышеизложенных результатов можно сделать однозначный вывод о том, что железосодержащие минералы независимо от их природы в структуре углей, в основном, находятся в составе минеральных композиций (минеральных сростков).

Статистический анализ плотности распределения дифракционных максимумов, отвечающих минеральным композициям, позволяет считать, что в процессах приготовления пыли из рассматриваемых углей (дробление 90–200 мкм) получение чисто угольных частиц невозможно. В наиболее общем случае в продуктах дробления возможно присутствие частиц трех типов.

1. Частицы угольного вещества без минеральных композиций, но имеющие в своем составе неорганические компоненты Ca, S и др. связанные с органической частью.

2. Частицы, состоящие целиком из минеральных композиций и не содержащие угольного вещества.

3. Частицы, представляющие собой сростки угольной и минеральной фаз.

Считаем целесообразным отметить, что в составе промышленной угольной пыли наряду с частицами второго типа неизбежно будут присутствовать частицы индивидуальных минералов:  $\alpha$ -кварца, железосодержащих  $FeCO_3$ ,  $FeS_2$ , а также карбонатов  $CaCO_3$ ,  $CaMg(CO_3)_2$  и полевых шпатов. Однако их появление будет связано не с микрохимическим составом угля, а с наличием в составе товарного угля кусков сопутствующей породы.

При таком делении на классы с учетом изложенных особенностей микрохимического состава минеральных композиций появляется возможность оценки агрегатного состояния и фазового состава золых частиц, формирующихся в аэродинамическом потоке с температурой несущих дымовых газов  $\leq 1300$  °C по инвариантным точкам многокомпонентной системы, образованной из определяющихся элементов, т.е. Al–Si–Fe–Ca–K–Na–S–O. Основная особенность данной системы состоит в том, что она не является конденсированной, а наиболее сложные взаимодействия в ней имеют место при одновременном присутствии ионов железа в различной степени окисления  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Для полной характеристики температурных границ субсолидных равновесий этой системы еще нет достаточных данных. Однако ориентированные параметры можно получить с использованием известных тройных сечений и их тетраэдрации, тер-

модинамических расчетов, а также утвердившихся положений по взаимодействию сульфидных и силикатных расплавов.

### Литература

1. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут, горючий газ): Справочник/ В.С. Вдовченко, М.И. Мартынова, Н.В. Новицкий, Г.Д. Юшина. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 184 с.
2. Влияние минеральной части энергетических углей на работу котлоагрегатов/ М.И. Вдовченко, В.С. Бадакер, Н.Б. Киселев, Л.В. Москаленко. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 284 с.
3. Захаров В.Ю., Рундыгин Ю.А., Померанцев В.В. Исследование кинетики первичных превращений ряда составляющих минеральной части твердого топлива и влияние минеральной части энергетических топлив на условие работы парогенераторов: Сб. – Таллин, 1980. – С. 35–41.

*Поступила в редакцию 15 сентября 2005 г.*

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОЛОВЫХ ЧАСТИЦАХ, ФОРМИРУЮЩИХ ШЛАКОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПРИ СЖИГАНИИ СИДЕРИТ ( $\text{FeCO}_3$ ) СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕЙ\*

*Ж.З. Афлятунов, В.Е. Гладков, В.В. Викторов*

Представлены результаты исследования распределения элементов в структуре золовых частиц, формирующих шлаковые отложения, обогащенные железом. Показано, что условия формирования отложений связаны не с химическим составом и агрегатным состоянием всего объема частиц, а определяются химическим составом поверхностной оболочки, которая в момент налипания была жидкой.

В процессах пылеугольного сжигания на поверхностях нагрева образуются селективные шлаковые отложения, обогащенные оксидами железа (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 92–95 мас.% при сжигании пирит  $\text{FeS}_2$  содержащих углей и до 55–65 мас.% при сжигании сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ) содержащих углей).

Построение гипотетических схем, определяющих условия образования шлаковых отложений данного типа, в подавляющем числе работ базируется, в основном, на данных валового химического анализа и фазовых составов: золы, шлаковых отложений, исходного угля [1–4]. Напротив, вопросам изучения структурного состояния, фазового состава, характера распределения элементов в отдельных золовых частицах, формирующих шлаковые отложения, уделялось мало внимания, хотя современная техника и уровень структурного анализа позволяют получать более полную и прямую информацию, необходимую для уточнения и построения физико-химической схемы процессов, приводящих к образованию шлаковых отложений.

Задачей настоящей работы являлось исследование структурного состояния, фазового состава и характера распределения элементов в золовых частицах, формирующих шлаковые отложения при пылевидном сжигании экибастузского угля, с целью анализа условий их образования и прогнозирования.

Выбор данного типа образцов как модельных объектов исследования обусловлен тем, что основным железосодержащим минералом в составе экибастузского угля является сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ).

Валовой фазовый состав отложений определяли по данным рентгеновского дифракционного анализа. Для выяснения характера распределения ионов железа между различными фазовыми составляющими и степени их окисления использовали ЯГРС. Морфологические особенности структурного состояния шлаковых отложений и их поверхности изучали с помощью оптической и растровой электронной микроскопии. Распределение химических элементов в отдельных частицах золы, формирующих отложения, и по сечению отложений изучали на аншлифах, изготовленных по специальной разработанной методике с применением микроанализатора “Сamebax”.

При качественном анализе распределения элементов для получения изображения исследуемого участка образца прибор поочередно перестраивали на электронно-оптическое изображение в поглощенных и вторичных электронах, а затем с этого же участка фотографировали изображение в характеристическом излучении элементов  $\text{FeK}_\alpha$ ,  $\text{CaK}_\alpha$ ,  $\text{SK}_\alpha$ ,  $\text{SiK}_\alpha$  и др.

Таким образом, серия микрофотографий, представленных на рис. 1–4, это электронно-микроскопическое изображение структурного состояния исследуемой поверхности аншлифов в поглощенных  $e^+$  и вторичных  $e^-$  электронах, а снимки, обозначенные  $\text{FeK}_\alpha$ ,  $\text{SiK}_\alpha$  и др., характеризуют распределение этих элементов в составе золовых частиц и межчастичных прослойках (белый фон – присутствие элемента). Количественный анализ участков аншлифов проводили по

\* Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области (Гр. Ур. Чел. № 04-03-96072).

данным сканирования с учетом влияния «эффекта матрицы» и поглощения электропроводным слоем золота (напыленного на поверхность аншлифов) с помощью машинного счета на ЭВМ по специально разработанной программе.

В формировании обогащенных железом отложений преимущественно участвуют частицы тяжелой фракции летучей золы, а их агрегатное состояние, согласно [1–4], должно соответствовать либо жидкому, либо пластично-вязкому состоянию. Анализ морфологических особенностей структурного состояния шлаковых отложений показывает (см. рис. 1–3), что при формировании их каркаса участвуют различные типы золовых частиц, отличающиеся размером, структурным состоянием и химическим составом. Крупные золовые частицы сферической формы размером  $60 \leq d \leq 200$  мкм формируют каркас отложений. В объеме каркаса частицы контактируют друг с другом, как непосредственно, так и через прослойку, образованную из мелких ( $\leq 10$  мкм) золовых частиц. Распределение крупных золовых частиц по объему каркаса не подчиняется закономерностям плотной упаковки сфер и характеризуется значительной порозностью. Мелкие золовые частицы ( $\leq 10$  мкм), преимущественно на основе оксидов  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , распределены в объемах порозности. Величина соотношений между объемами заполненной и незаполненной порозности по толщине отложений колеблется в значительных пределах. Несмотря на длительное пребывание отложений при высокой температуре ( $t \geq 950$  °C), морфологических признаков, указывающих на существенное развитие твердофазного взаимодействия и спекания (наличия шеек, развитых реакционных зон и полигональных границ), в зонах контакта частиц не установлено. Отличительными морфологическими признаками структурного состояния отложений данного типа от таковых, образующихся при сжигании углей, в которых железосодержащим минералом является пирит [4], является следующее.

В структуре каркаса доля золовых частиц в виде деформированных при ударе сфер не превышает 2–3 об.%. Этот отличительный признак позволяет считать, что формирование данного типа отложений происходит не за счет закрепления жидких капель на поверхностях нагрева, а за счет частиц, находящихся в сложном агрегатном состоянии.

Вторым отличительным признаком в морфологических особенностях структурного состояния является наличие более грубого рельефа поверхности формирующихся отложений в связи с отсутствием деформации частиц в процессе их закрепления. Следствием этого является различная геометрическая форма и протяженность межчастичных прослоек и объемов заполненной и незаполненной порозности по сечению отложений.

Результаты электронно-зондового анализа распределения элементов в золовых частицах, формирующих каркас отложений, а также в зонах их контакта, позволяют выделить следующие типы частиц, отличающиеся химическим составом, структурным состоянием и геометрической формой.

1. Гомогенные по химическому составу частицы, представляющие собой хорошо проплавленное стекло. В процессе изготовления аншлифов материал таких частиц хорошо поддается полировке и на получаемой поверхности не наблюдается рельефа даже при изображении структуры во вторичных электронах. Количество таких частиц в структурном каркасе отложений составляет 10–12 об.%, из которых  $\leq 95$  об.% имеют форму правильных сфер, а остальные – форму частично деформированных сфер. При количественном микрорентгеноспектральном анализе химического состава установлены следующие особенности:

а) гомогенное распределение элементов по объему частиц (см. рис. 1), отвечающее следующему химическому составу стекол (1,8–2,5) FeO, (2,6–1,8)  $SiO_2$ , (0,15–0,1) CaO, (0,47–0,39)  $Al_2O_3$ , (0,23–0,46)  $SO_3$ .

б) наличие поверхностной оболочки различной толщины, содержащей до 95–97 мас.%  $Fe_2O_3$  и, как правило, с присутствием серы.

Между геометрической формой частиц и их химическим составом проявляется следующая закономерность. Частицы, имеющие в своем составе повышенное содержание серы и кальция, более гомогенны по распределению элементов и, как правило, имеют геометрическую форму сфер, деформируемых ударом.

2. Гетерогенные по химическому составу частицы. Материал этих частиц ввиду неравномерной микротвердости по сечению (за счет не расплавившихся кристаллических фаз) плохо поддается полировке и их поверхность характеризуется наличием фазового рельефа (см. рис. 2). Количество таких частиц в составе каркаса отложений составляет  $\leq 75$  об.%. По характеру структуры и распределению элементов данный тип частиц аналогичен материалам, получаемым спеканием

через жидкую фазу (стеклокристаллические материалы). С увеличением количества жидкой фазы, при формировании частиц в аэродинамическом потоке, их гетерогенность по распределению элементов в объеме уменьшается, и структурное состояние занимает промежуточное положение между гомогенными (хорошо проплавленными частицами) и частицами с ярко выраженной гетерогенностью. Средний химический состав стекловидной связки аналогичен составу частиц первого типа, но практически не содержит серы. Непроплавленные включения представлены тугоплавким оксидом  $\text{SiO}_2$ , либо твердыми растворами и химическими соединениями на его основе с размером частиц 1,5–5 мкм. Поверхность данных частиц также характеризуется наличием оболочки, обогащенной до 90–95 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с примесью серы.

3. Стекланные, хорошо проплавленные частицы, но с наличием в объеме дендритных кристаллов с развитыми осями второго и третьего порядка по химическому составу, отвечающему шпинели  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$  (см. рис. 3). В составе каркаса отложений количество таких частиц не превышает 3–5 об.%, а их геометрическая форма имеет вид как деформированных, так и недеформированных сфер. На поверхности данного типа частиц также наблюдается поверхностная оболочка, обогащенная до 90–95 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с примесью серы.

4. Частицы сложной структуры. Данный тип частиц представлен сферическим ядром из кристаллической фазы с содержанием железа в пересчете на 85–95 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с незначительным содержанием примесей на основе оксидов Al, Si, Ca, Mg (см. рис. 4). Примесей серы не установлено. Кристаллическое ядро покрыто стеклом по химическому составу, близкому к составу частиц первого типа. Внешняя поверхность стеклнной оболочки также покрыта поверхностной пленкой обогащенной до 90–95 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с примесью серы. Количество данных частиц в составе каркаса отложений не превышает 6–8 об.%.

5. Частицы с содержанием железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 85–95 мас.%, остальное – примесь в виде серы и оксидов на основе Si, Mg, Al. Геометрическая форма этих частиц позволяет считать, что их закрепление произошло в результате соударения жидкой капли с поверхностью формирующихся отложений.

По структурному состоянию, химическому составу и геометрической форме данный тип частиц аналогичен частицам, формирующим отложения при сжигании пиритсодержащих углей [4].

Сопоставление фазового состава исследуемого типа отложений с таковым, образующимися при сжигании пиритсодержащих углей [4], показало следующие особенности. Дифрактограммы от образцов отложений экибастузского угля характеризуются только одной кристаллической фазой, угловые положения и интенсивность дифракционных максимумов которой соответствует 38–42 мас.%  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ . Остальная часть железа входит в состав рентгено-аморфной фазы (стекла). Анализ распределения железа между кристаллической и аморфной фазами в составе отложений по данным ЯГРС дает следующие результаты (рис. 5). Ионы железа в количестве  $\geq 75$  мас.% от их общего содержания в составе отложений находятся в степени окисления  $\text{Fe}^{3+}$  и входят в состав шпинели  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ . Остальная часть ионов железа находится в степени окисления  $\text{Fe}^{2+}$  и входит в состав стекла. Мессбауэровские параметры: химический сдвиг  $\delta = 1,2(\text{Cr})$  мм/с и квадрупольное расщепление  $\Delta = 2,04$  мм/с позволяют считать, что стекло образовано на основе файллита.

На рис. 6 представлены результаты, полученные при сканировании зон контакта различного типа частиц. Эти данные отчетливо показывают, что при переходе границы контакта между частицами интенсивность характеристического излучения от различных элементов изменяется скачком, что подтверждает отмеченное ранее отсутствие диффузионных процессов, обеспечивающих усреднение химического состава в процессах спекания, и наличие на поверхности частиц оболочки, обогащенной железом и серой.

В заключение обсуждения экспериментальных результатов по морфологическим особенностям структуры отложений, их фазовому и химическому составу, а также характеру распределения элементов в отдельных золовых частицах различного типа можно сделать вывод, что условия формирования отложений связаны не с химическим составом и агрегатным состоянием всего объема частиц, а определяются только химическим составом поверхностной оболочки, которая в момент налипания была жидкой фазой.

Принимая во внимание, что отложения образованы при температуре дымовых газов  $\leq 1000$  °С, а существование жидкой фазы в системе Fe–O при данной температуре невозможно, то условия образования поверхностной пленки расплава могут быть связаны с особенностями взаимодействия сидерита с органической серой угля и другими минералами, приводящими к об-

разованию двух не смешивающихся жидких фаз – сульфидной FeO–FeS кристаллизующейся, при  $t \leq 920$  °С, и силикатной.

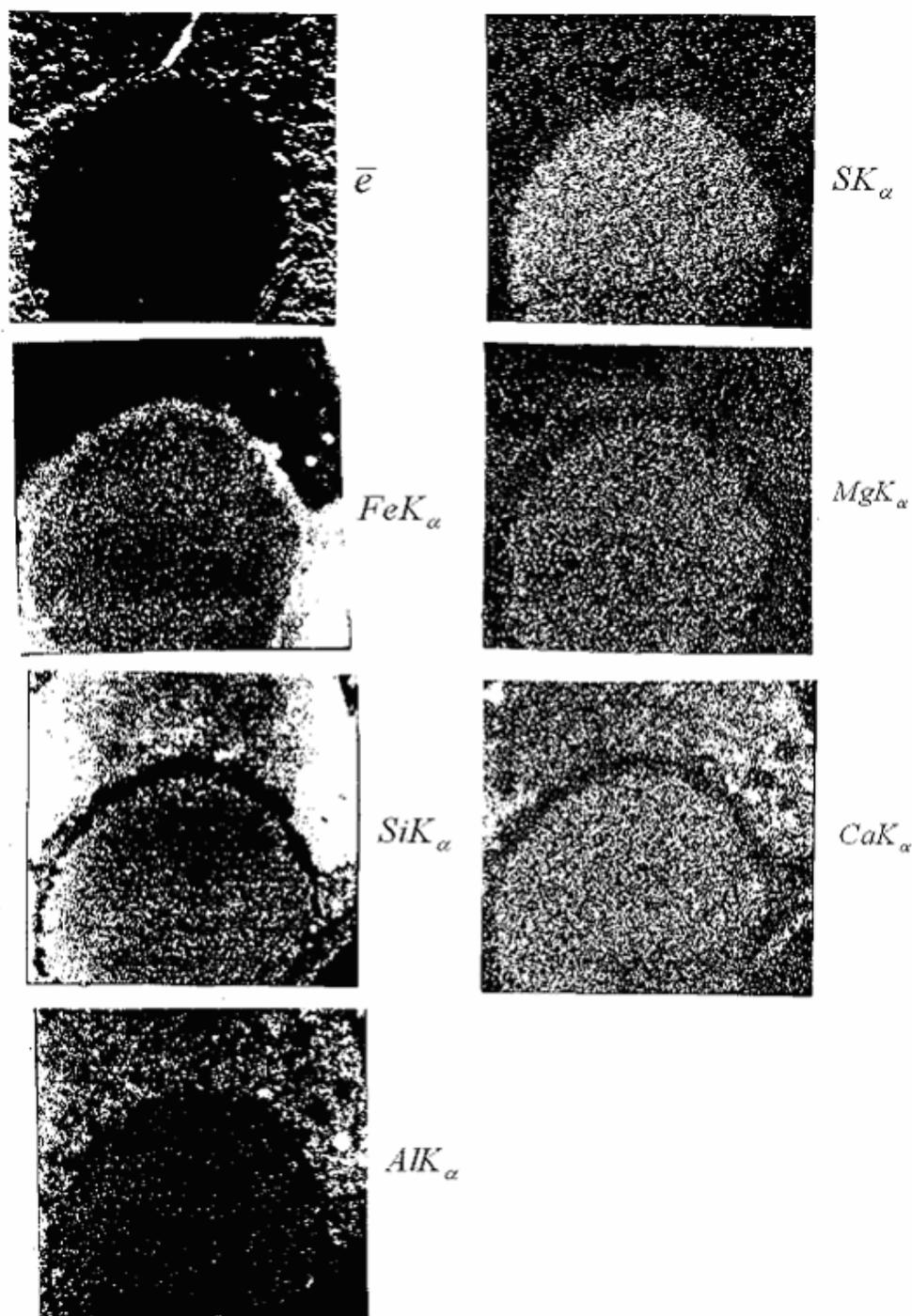


Рис. 1. Распределение элементов в структуре золовых частиц формирующих шлаковые отложения, обогащенные железом

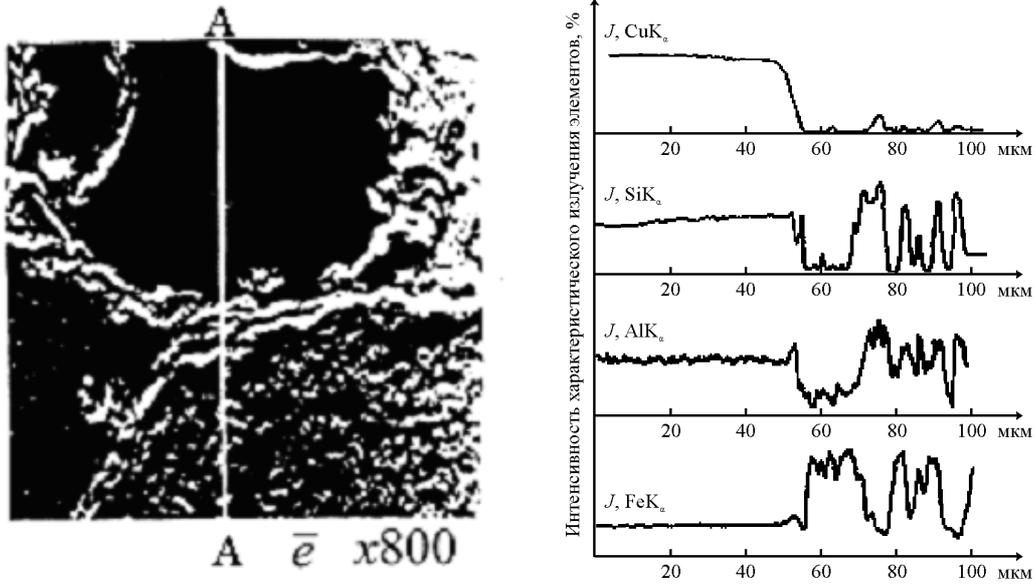


Рис. 2. Распределение элементов в структуре золовых частиц (вдоль линии сканирования А-А) формирующих шлаковые отложения, обогащенные железом

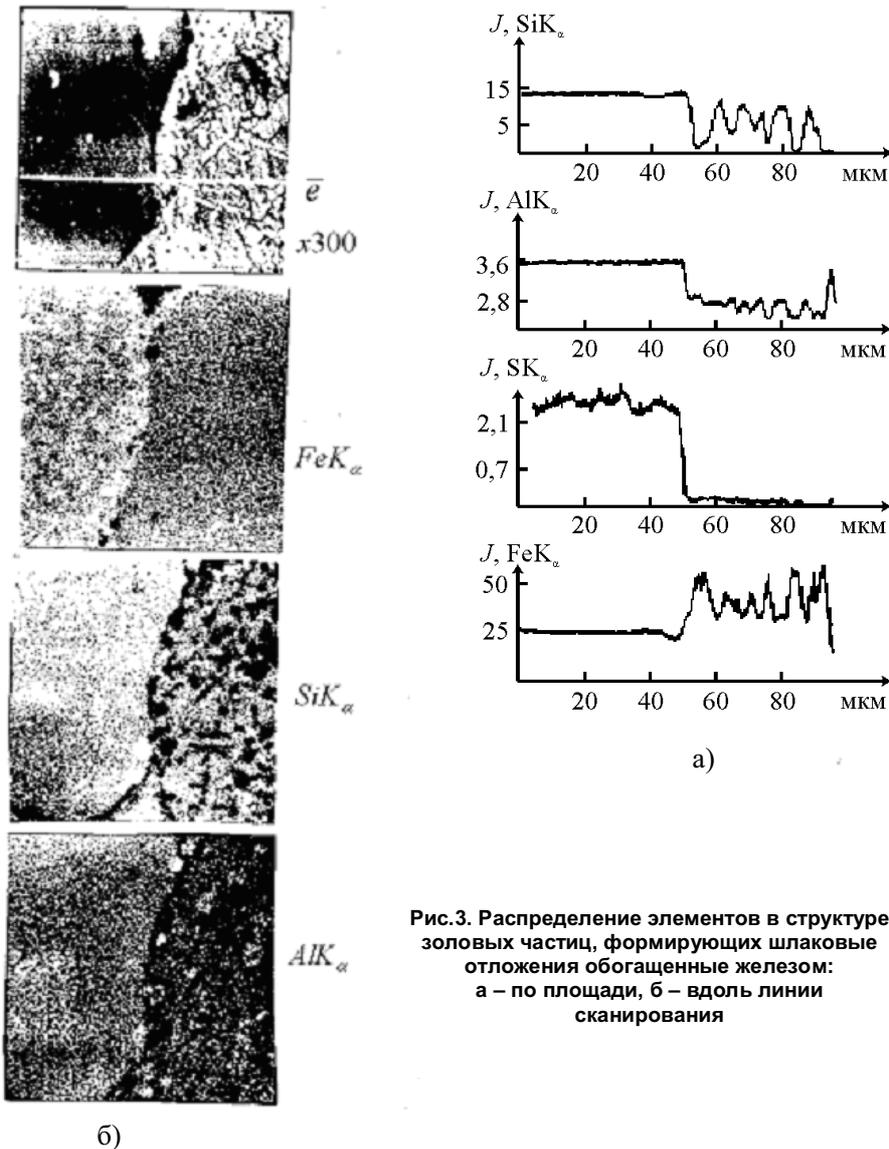


Рис. 3. Распределение элементов в структуре золовых частиц, формирующих шлаковые отложения обогащенные железом: а – по площади, б – вдоль линии сканирования

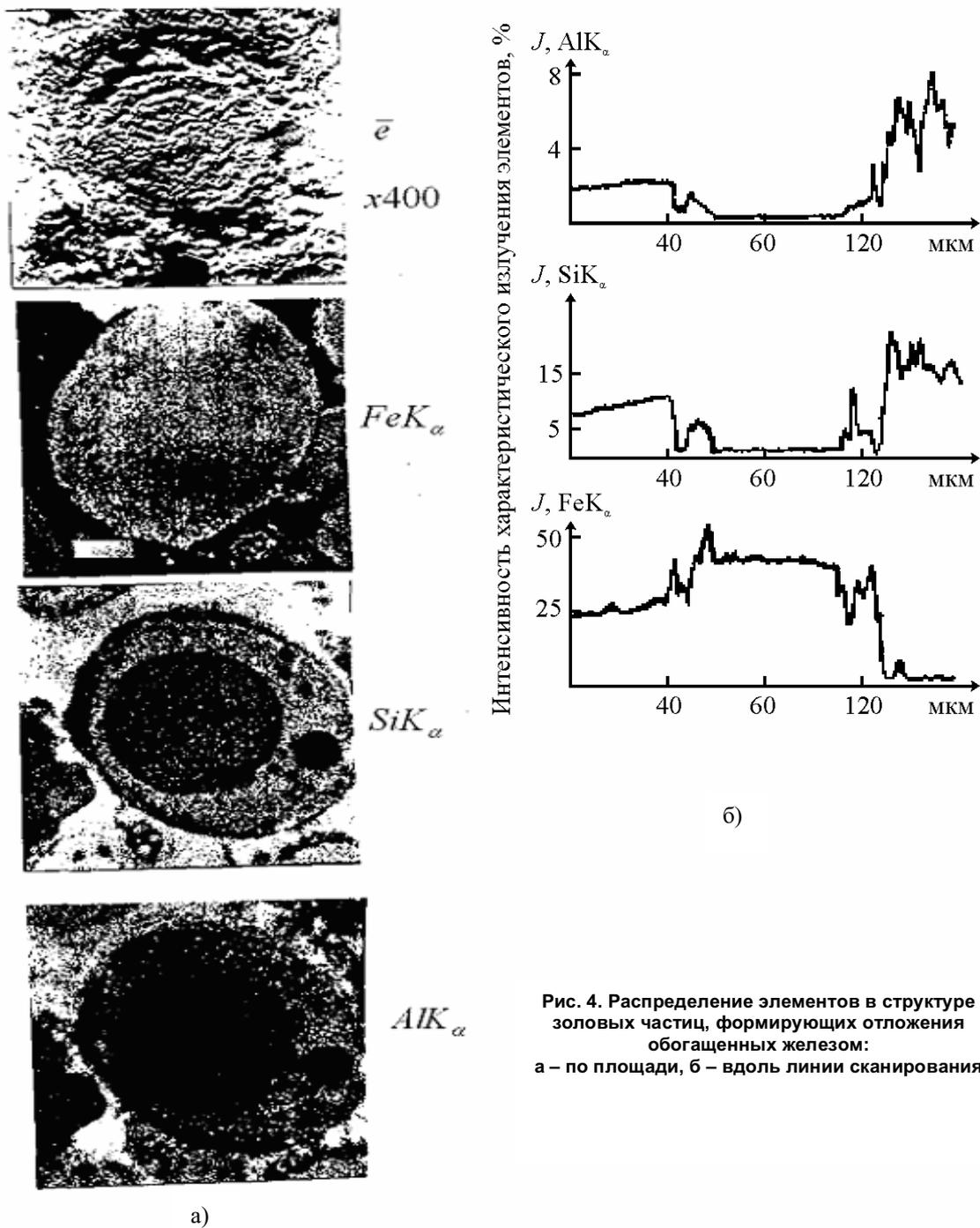


Рис. 4. Распределение элементов в структуре золовых частиц, формирующих отложения обогащенных железом:  
а – по площади, б – вдоль линии сканирования

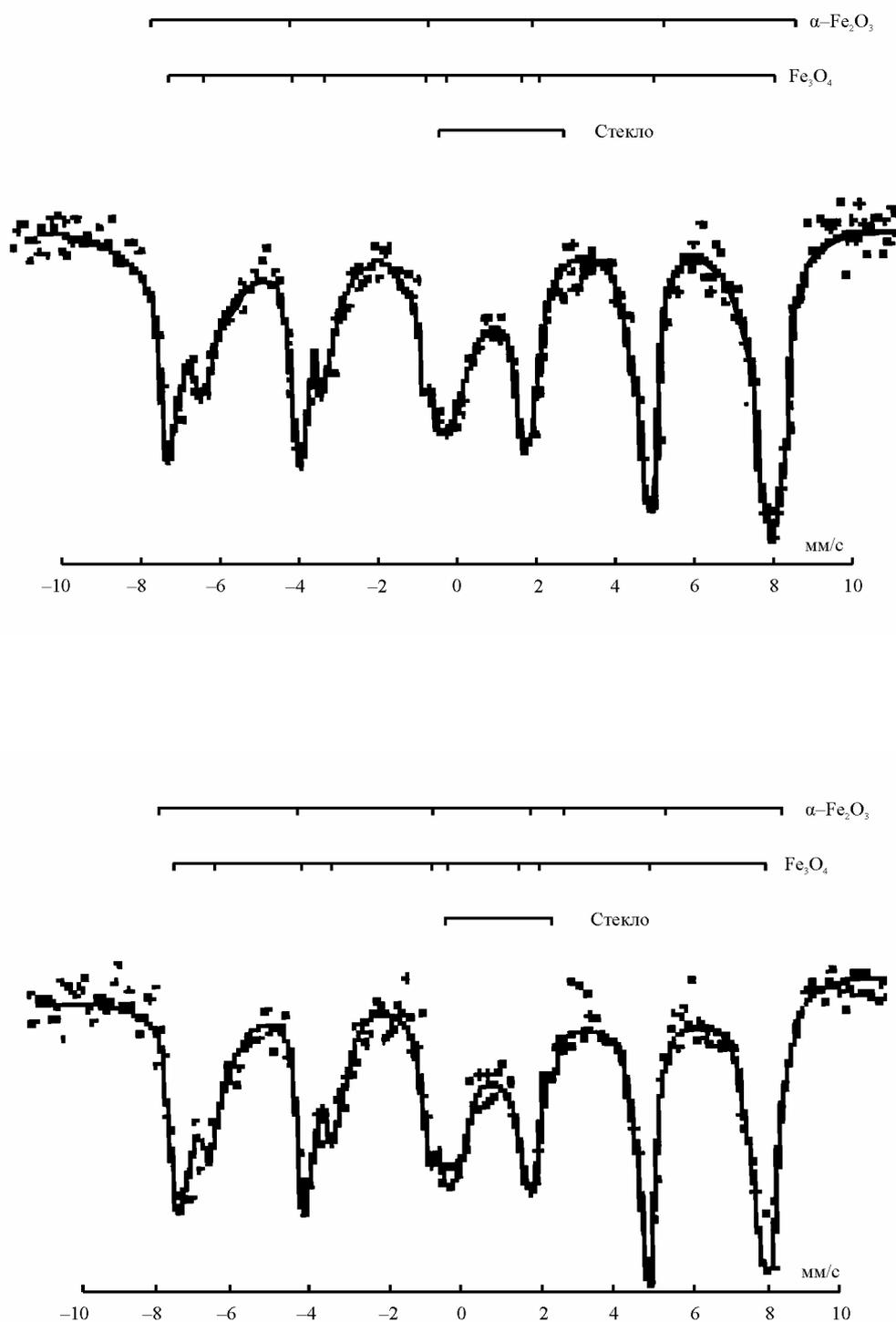


Рис. 5. Мессбауэровские спектры от шлаковых отложений экибастузского угля

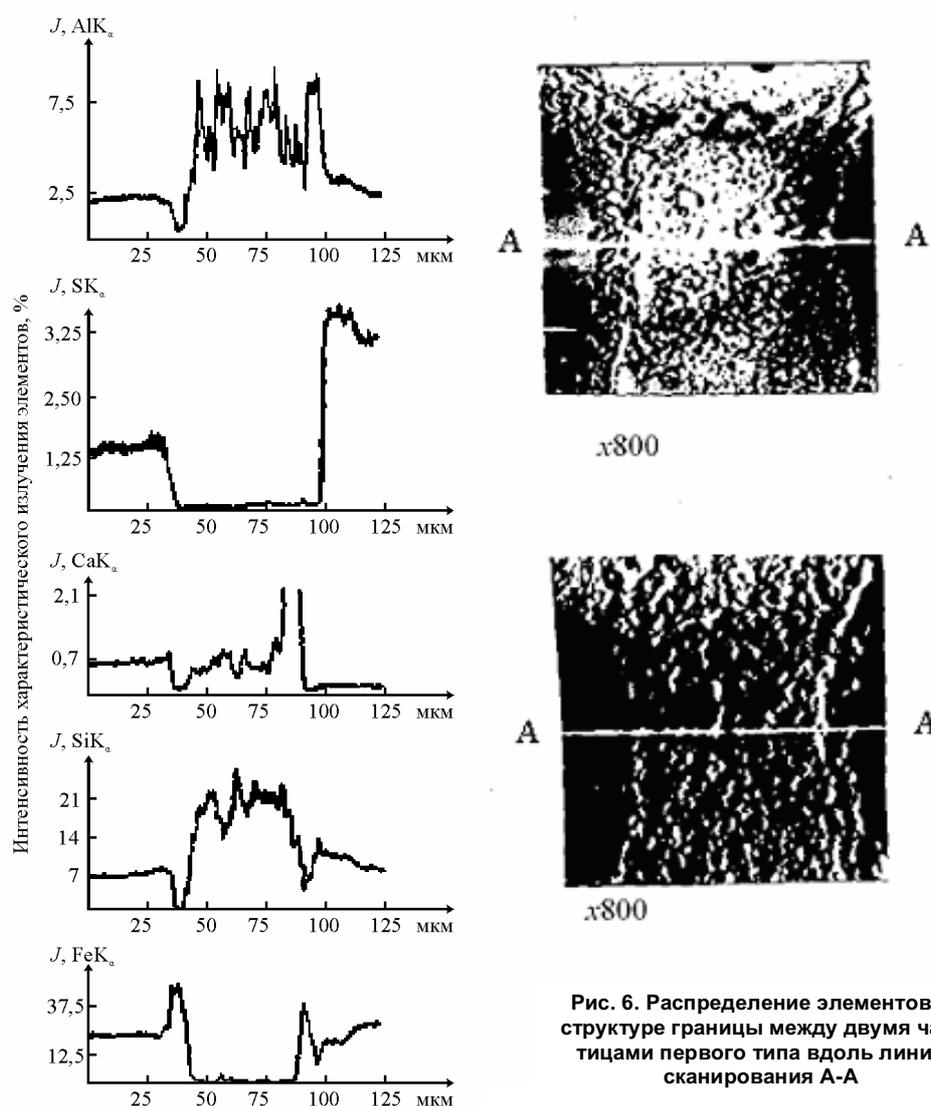


Рис. 6. Распределение элементов в структуре границы между двумя частицами первого типа вдоль линии сканирования А-А

#### Литература

1. Дик Э.П., Суворицкий В.Д., Соболева А.Н. Образование отложений с высокой концентрацией оксидов железа на поверхностях нагрева парогенератора// Теплоэнергетика. – 1977. – № 9. – С. 51–54.
2. Алехнович А.Н., Богомоллов В.В., Хромых Г.М. Состав и шлакующие свойства золы экибастузского угля// Теплоэнергетика. – 1983. – № 5. – С. 29–31.
3. Алехнович А.А., Немерский В.В., Богомоллов В.В. Образование обогащенных железом отложений при сжигании экибастузского угля// Теплоэнергетика. – 1987. – № 1. – С. 16–19.
4. Алехнович А.Н., Гладков В.Е. Образование железистых отложений при сжигании углей с отличающимися железосодержащими минералами// Теплоэнергетика. – 1989. – № 8. – С. 4–8.

Поступила в редакцию 15 сентября 2005 г.

## ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Fe–Ti–O В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 1173–1573 К

*А.В. Голлай, А.А. Лыкасов*

В работе методом ЭДС были изучены фазовые равновесия с участием шпинельного раствора и корундовой фазы в интервале температур 800–1000 °С. Рассчитаны равновесные парциальные давления кислорода над исследуемыми образцами. Определены границы области сосуществования шпинельного и ильменитового растворов на диаграмме состояния  $\lg p_{O_2}$  – состав–температура системы Fe–Ti–O в интервале температур 1073–1273 К. Построены изокислородные сечения диаграммы состояния в интервале температур 1173–1573 К.

В системе Fe–Ti–O в интервале температур 1100–1600 К кроме двойных соединений систем Fe–O, Ti–O и Fe–Ti существуют следующие тройные соединения:  $Fe_2TiO_4$  (ульвошпинель),  $FeTiO_3$  (ильменит) и  $Fe_2TiO_5$  (ферропсевдобрукит), представляющие исключительный интерес для производства титана, ферротитана и пигментов. Химические соединения этой системы образуют ряд твердых растворов. В интервале температур 1100–1600 К магнетит и ульвошпинель, гематит и ильменит неограниченно растворяются друг в друге. Раствор  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2TiO_4$  имеет структуру шпинели (шпинельный раствор, S), а раствор  $Fe_2O_3$  –  $FeTiO_3$ -структуру типа корунда (корундовая фаза, I). Ограниченные растворы образуются на основе вюститита ( $FeO_y$ ) (вюститная фаза, W) и ферропсевдобрукита (псевдобрукитная фаза, P). Термодинамические свойства этих веществ изучены недостаточно. Анализ литературных данных показал, что наиболее подробная информация о диаграмме состояния системы получена для температур 1223, 1473 и 1573 К. Построенные нами при этих температурах изотермические сечения диаграммы представлены в работе [1].

В настоящем исследовании методом ЭДС изучены фазовые равновесия с участием шпинельного раствора и ильменитовой фазы. Образцы для исследования готовили методом твердофазной реакции из порошков карбонильного железа, оксида железа  $Fe_2O_3$  классификации «о.с.ч.» и оксида титана  $TiO_2$  классификации «о.с.ч.». Спекание проводили при температуре 1000 °С в течении 40 часов в вакууме. Состав образцов уточнялся химическим и рентгенофазовым анализами.

Измерялась ЭДС элемента:



где Fe, FeO – электрод сравнения (равновесная смесь железа и вюститита, ее термодинамические свойства заимствованы из работы [2]),  $ZrO_2 + Y_2O_3$  – твердый электролит,  $Fe_{1-c}Ti_cO_y$  – исследованный образец,  $(1-c)$  – катионная доля железа;  $c$  – катионная доля титана;  $y$  – степень окисленности.

Использовалась гальваническая ячейка с разделённым газовым пространством. Конструкция полуэлемента с исследуемым образцом приведена на рис. 1. Основа полуэлемента – тигель 2 из диоксида циркония  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$ . Его наполовину заполняли порошком исследуемого образца 5, в который погружали платиновый токоотвод 1, касающийся слоя дисперсной платины 6, нанесенной на дно тигля. Свободное пространство над исследуемым образцом заполняли сначала таблеткой из твердого электролита 4 (для исключения взаимодействия цемента с исследуемым веществом), а затем несколькими слоями огнеупорного цемента 3. После нанесения каждого слоя производили сушку сначала на воздухе в течение суток, а затем в вакууме при постепенном нагревании до 400 °С. Платиновый токоотвод перегибали между слоями цемента. Цемент готовили из тонкодисперсного порошка (размер частицы 2–3 мкм) смеси диоксида циркония  $ZrO_2$ , стабилизированного 10 мас.%  $Y_2O_3$ , и жидкого стекла плотностью  $\rho = 1,36 \text{ г/см}^3$ .

Измерения ЭДС проводились в интервале 800–1000 °С как при повышении, так и при понижении температуры. Значение воспроизводилось с точностью  $\pm 5 \text{ мВ}$ .

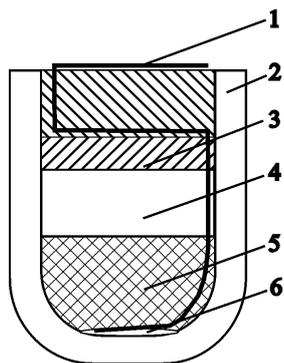


Рис. 1. Схема полуэлемента

На основании полученных экспериментальных данных по уравнению Нернста рассчитаны равновесные парциальные давления кислорода над исследуемыми образцами. Экстраполяция этих зависимостей до значения давления кислорода, соответствующего условию трехфазного равновесия  $S+I+Fe$  [3], определяет положение конод в этой двухфазной области. Данные по равновесию  $Fe_3O_4 + Fe_2O_3$  заимствованы из работы [4]. Зависимость  $\lg p_{O_2}$  от состава раствора представлена на рис. 2.

Зависимость  $\lg p_{O_2}$  от состава шпинельной фазы имеет сложный характер, до содержания титана, соответствующего  $c \sim 0,45 p_{O_2}$  изменяется в пределах двух порядков, а в дальнейшем резко уменьшается до значений  $p_{O_2}$ , соответствующего равновесию железо–шпинель–ильменит.  $\lg p_{O_2}$  вдоль границы шпинельной фазы носит, более монотонный характер.

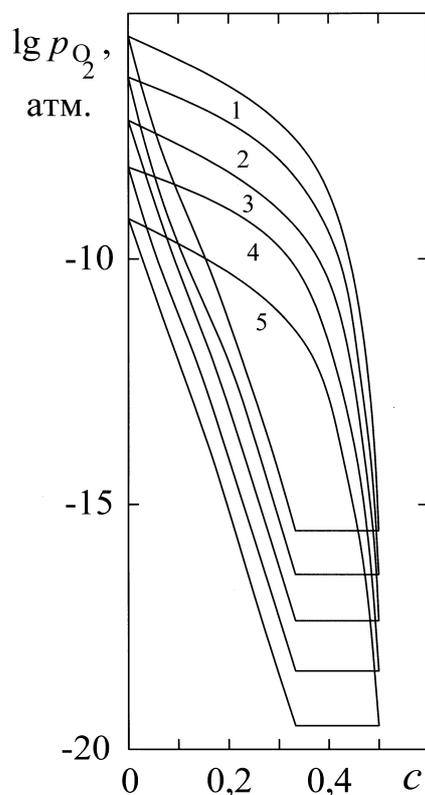


Рис. 2. Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинельного и ильменитового растворов. 1 – 1273, 2 – 1223, 3 – 1173, 4 – 1123, 5 – 1073 К

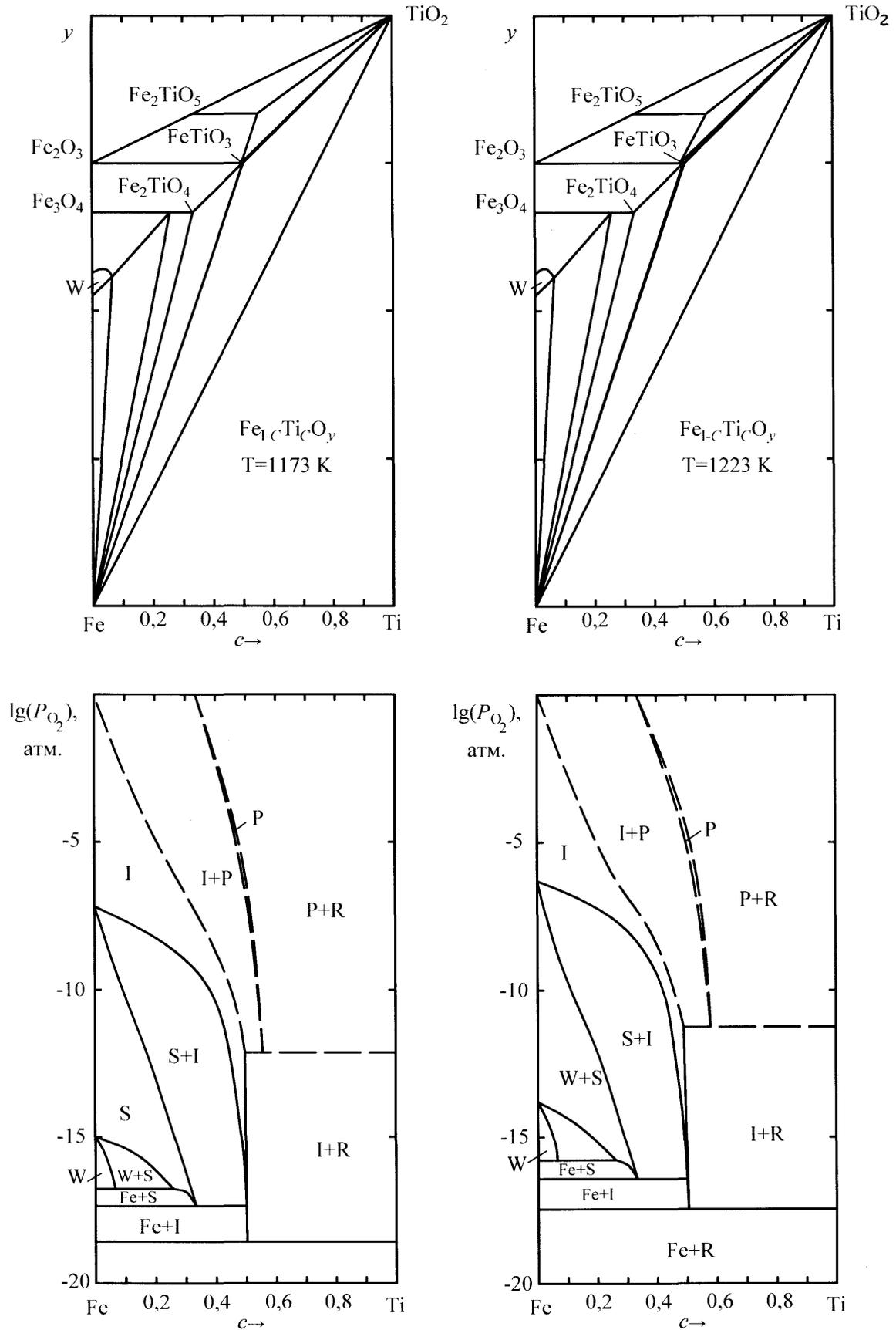


Рис. 3. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe-Ti-O при температуре 1173 и 1223 К  
 W – твердый раствор титана в вюстите, S – твердый раствор магнетита и ульвошпинели, I – твердый раствор гематита и ильменита, P – ферропсевдобрукит, R – рутил

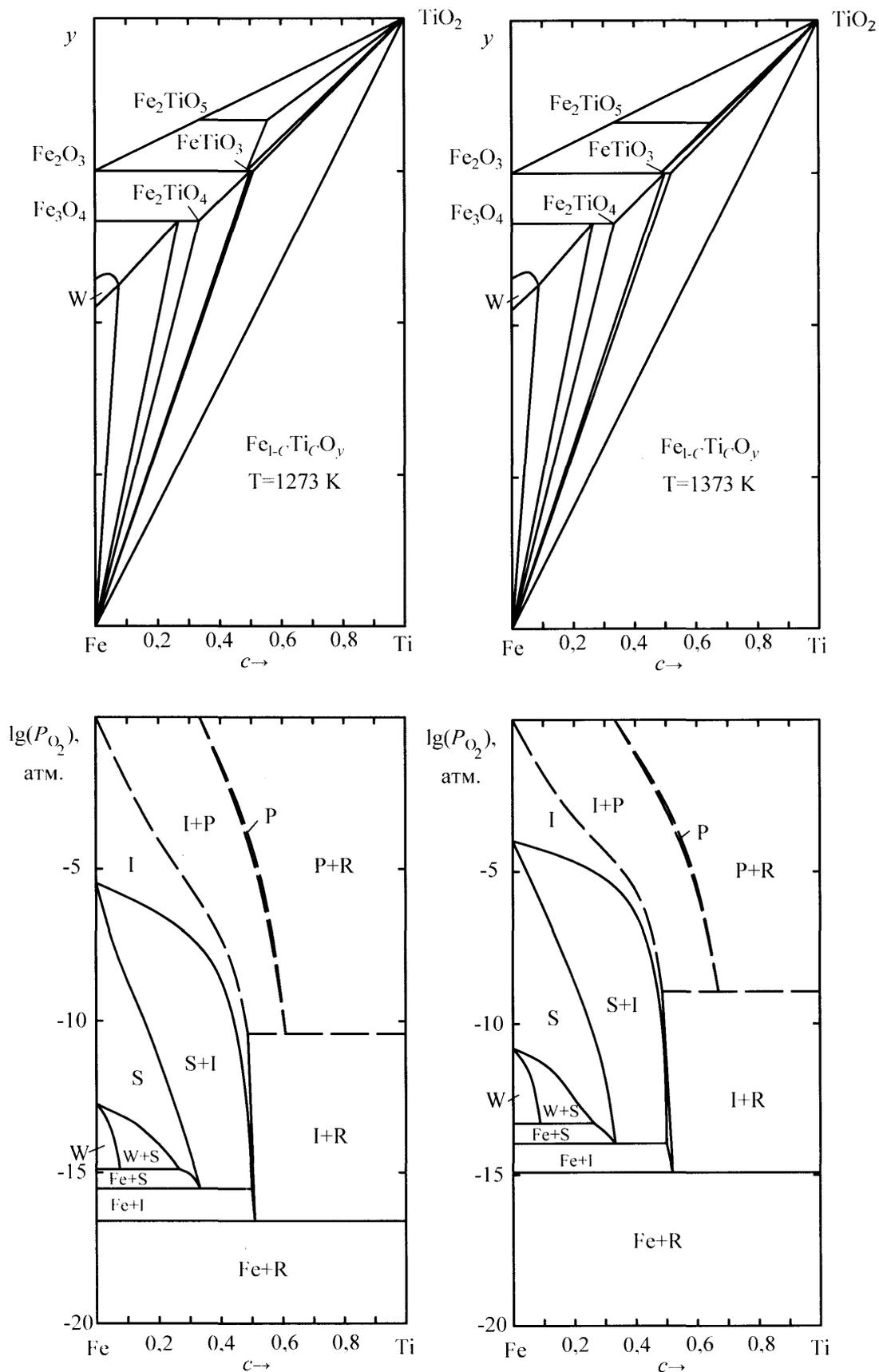


Рис. 4. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe-Ti-O при температуре 1273 и 1373 К  
 W – твердый раствор титана в вюстите, S – твердый раствор магнетита и ульвошпинели, I – твердый раствор гематита и ильменита, P – ферропсевдобрукит, R – рутил

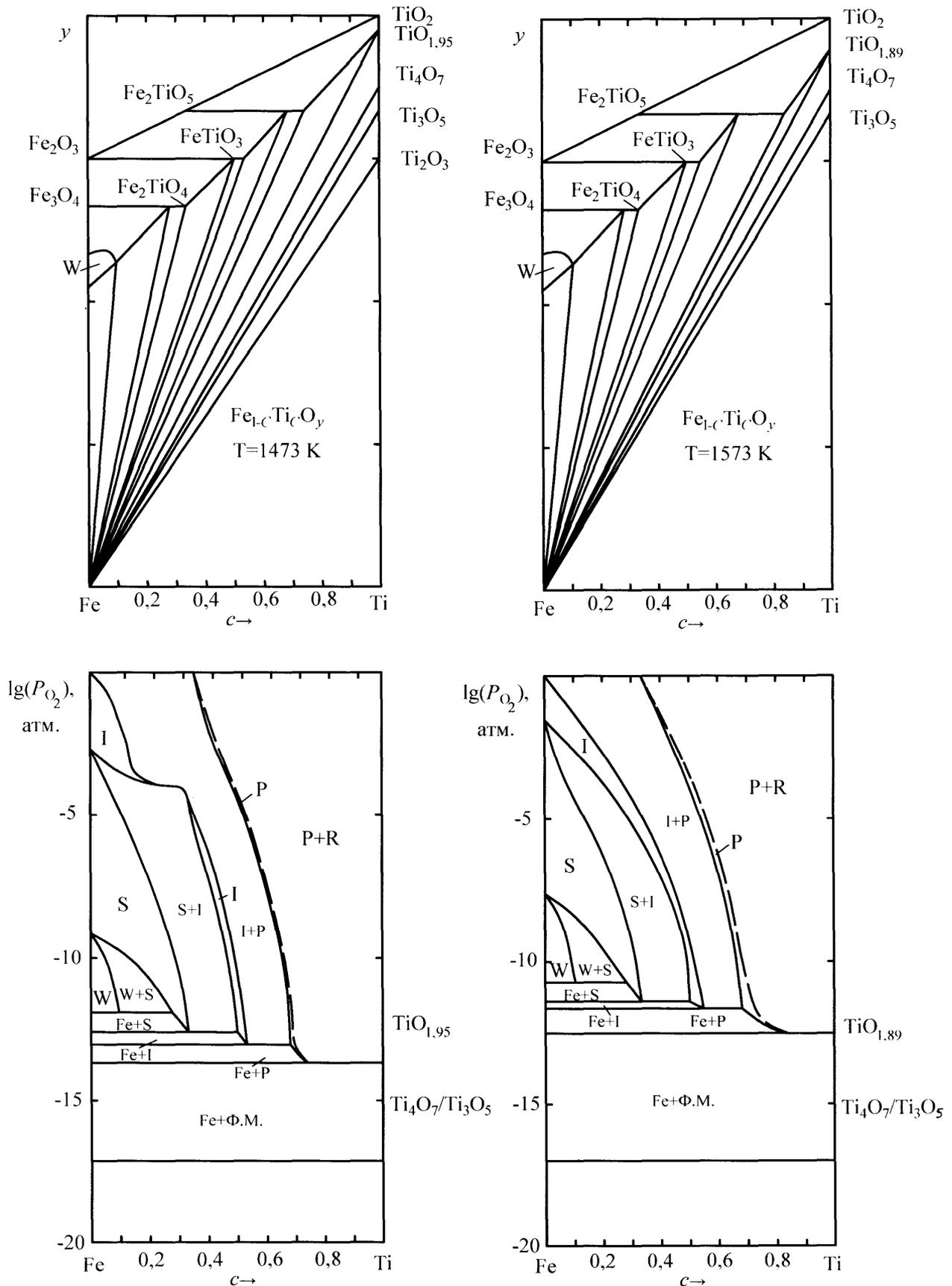


Рис. 5. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe-Ti-O при температуре 1473 и 1573 K  
 W – твердый раствор титана в вюстите, S – твердый раствор магнетита и ульвошпинели, I – твердый раствор гематита и ильменита, P – ферропсевдобрукит, R – рутил, Ф.М. – фазы Магнели

Используя полученные экспериментальные данные. Нами было уточнено, опубликованное в работе [1] изотермическое сечение диаграммы состояния системы при температурах 1223 К. А также дополнительно построены сечения при температурах 1173, 1273 и 1373 К. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O в интервале температур 1173 – 1573 К представлены на рис. 4–6.

### Литература

1. Диаграмм состояния системы Fe–Ti–O при температуре 1223, 1473 и 1573 К/ А.А. Лыкасов, А.В. Голлай, В.М. Лопатко, М.В. Судариков// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 3. – № 6 (22). – С. 141–143.
2. Физико-химические свойства вюстита и его растворов/ А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень и др. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.
3. Лыкасов А.А., Судариков М.В., Лопатко В.М. Условия равновесия фаз системы Fe – Ti – O в интервале температуры 1100...1600 К // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2002. – Вып. 2. – № 2(11). – С. 20–21.
4. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из Уральских руд/ В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 347 с.

*Поступила в редакцию 25 октября 2005 г.*

## АНИЗОТРОПНОСТЬ ТЕКСТУРЫ ГЕЛЕЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

*К.Р. Зиганшина, Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук*

Методами электронной и оптической микроскопии изучена надмолекулярная структура воздушно-сухих и свежеприготовленных гелей кремниевой кислоты. Проведена аналогия между структурой гелей и структурой аморфных сплавов. Подтверждено, что структурными единицами являются спиралеобразные образования (пейсмекеры). Формирование аморфной анизотропной структуры объяснено автоволновым механизмом процессов, происходящих при созревании и старении гелей.

### Введение

Предыдущими исследованиями при изучении диффузионных, оптических и сорбционных свойств гелей кремниевой кислоты обнаружено, что система геля кремниевой кислоты является изменяющейся (пульсирующей) во времени [1–3]. Ранее предположено, что обнаруженная нелинейность свойств объясняется автоволновым механизмом формирования надмолекулярных образований, проявившимся также при изменении вязкопластичных свойств свежеприготовленных осадков оксигидратов тяжелых металлов [4–6].

Целью данной работы является дальнейшее исследование автоволновых проявлений в гелевых системах методами электронной и оптической микроскопии текстуры гидрогелей и ксерогелей кремниевой кислоты, а также сопоставление наблюдаемых текстур гелей с текстурой аморфных сплавов.

### 1. Экспериментальная часть

Исходными реактивами для получения силикагеля были раствор метасиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и раствор азотной кислоты различных концентраций. Для приготовления гелеобразующих смесей предварительно отфильтрованный и разбавленный дистиллированной водой до необходимой плотности раствор метасиликата натрия прибавляли по каплям к раствору азотной кислоты при непрерывном перемешивании до необходимого значения pH среды. Контроль pH производили с помощью иономера И-120.2. Приготовление гидрогелей вели в реакторе объемом 50 мл, время синтеза составляло 20 мин. Концентрацию исходного раствора метасиликата натрия выдерживали постоянной – 0,3 моль/л, значения pH среды изменяли от 3,5 до 7,5 с шагом 0,5. Полученные смеси закрывали пробками и выдерживали в темноте до «квазизатвердевания» геля.

Приготовление ксерогелей осуществляли по следующей методике. Синтез проводили в реакторе объемом 5000 мл, время синтеза составляло 4 часа, концентрацию исходного раствора метасиликата натрия изменяли от 0,1 до 0,5 моль/л с шагом 0,1 моль/л при значениях pH от 5,0 до 6,0. Полученные смеси выдерживали в темноте до «квазизатвердевания» геля, предохраняя от испарения, после чего медленно сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 3...6 месяцев. Образцы подвергали процедуре декриптации, заключающейся в помещении ксерогеля в дистиллированную воду и последующем высушивании при комнатной температуре на воздухе. При этом происходит растрескивание геля и выявление рельефа гелевой текстуры.

Микроскопические исследования выполняли на универсальном микроскопе Axiorplan для работы в проходящем и отражённом свете (минимальное увеличение  $\times 50$ , максимальное увеличение  $\times 1000$ ) и растровом электронном микроскопе PHILIPS XL-30 (минимальное увеличение  $\times 20$ ). В экспериментах использованы принципы и механизмы работы с растровыми электронными и оптическими микроскопами при исследовании рельефной поверхности твердого тела, изложенные в [7, 8]. С помощью универсального микроскопа Axiorplan для работы в проходящем и отражённом свете рассматривали макроструктуру и пористость свежеприготовленных гелей кремниевой кислоты и аншлифов, которые получены из воздушно-сухих образцов, подвергнутых декриптации (минимальное увеличение –  $\times 50$ , максимальное –  $\times 200$ ). Методика изготовления аншлифов аналогична пробоподготовке образцов огнеупоров: воздушно-сухой силикагель (анало-

гично порошкам огнеупоров) заливали в формы с эпоксидной смолой, которая затвердевала на воздухе в течение 24 ч, затем шлифовали на шлифовально-полировальных станках с использованием порошка карбида кремния и алмазных кругов, окисью хрома и алмазных паст, после чего полученный аншлиф промывали водой.

Растровый электронный микроскоп PHILIPS XL-30 с микрозондовой спектрометрической энергодисперсионной приставкой EDAX (при увеличении от  $\times 20$  до  $\times 2000$ ) позволил провести микрозондовый анализ, линейное сканирование, элементное картирование воздушно-сухих гелей после предварительного напыления серебра на вакуумном универсальном посту.

### 2. Обсуждение результатов

С помощью растрового электронного микроскопа с микрозондовой спектрометрической энергодисперсионной приставкой определен элементный состав экспериментально полученного геля кремниевой кислоты. Результаты проведенного анализа представлены в табл. 1. Закономерно, что основными элементами исследуемого геля являются кислород и кремний в виде оксидов, а остальное – примесные ионы.

Таблица 1

Элементный состав			Элементный состав в виде оксидов		
Элемент	Массовая доля Wt, %	Атомная доля At, %	Оксид	Массовая доля Wt, %	Атомная доля At, %
Si	55,64	42,13	SiO <sub>2</sub>	98,87	98,85
O	42,95	56,91	Na <sub>2</sub> O	0,62	0,60
Примесные ионы (в пересчете на Ca)	0,89	0,47	Оксиды примесных ионов (в пересчете на CaO)	0,51	0,55
Na	0,52	0,48			

Сравнивая полученные фотографии текстуры силикагелей с ранее приведенными данными по изучению оксигидратных гелей [9], можно утверждать, что данные гели относятся к аморфным телам, то есть они не являются ни идеально упругими, ни идеально вязкими, а соединяют в себе и упругие (твердая часть) и вязкие (жидкая часть) свойства.

Здесь уместно сопоставить основные физические характеристики аморфных сплавов, кристаллических металлов, неметаллических (оксидных) стекол и опытных силикагелей. Качественные физические характеристики данных веществ приведены в табл. 2. Данные для аморфных сплавов, кристаллических металлов, неметаллических (оксидных) стекол заимствованы из [10] и дополнены данными для опытных силикагелей.

Таблица 2

Материал	Аморфные сплавы	Кристаллические металлы	Неметаллические (оксидные) стекла	Воздушно-сухие силикагели
Структура	Аморфная	Кристаллическая	Аморфная	Аморфная, анизотропная (мезофаза)
Характер связи	Металлический	Металлический	Ковалентный	Ковалентный
Прочность	Близка к теоретической	Высокая, но не ниже теоретической	Близка к теоретической	Близка к теоретической
Пластичность	Высокая	Высокая	Нулевая	Нулевая
Тепло- и электропроводность	Высокая	Высокая	Низкая	Низкая

Если рассматривать аморфизацию расплава, то она предусматривает его охлаждение с достаточно большой скоростью для того, чтобы предотвратить протекание процесса кристаллизации, в результате чего «замораживается» неупорядоченная конфигурация атомов [10]. В силикагелях же аморфизация из жидкого раствора происходит при воздушно-сухой сушке при комнатной температуре в статических условиях, что приводит к образованию аморфного и в тоже время анизотропного ксерогеля, то есть «произошло замораживание» некристаллической, но в то же время определенным образом упорядоченной структуры, о чем свидетельствуют сфотографированные спиральные образования и раковистые изломы (рис. 1, 2, 7).

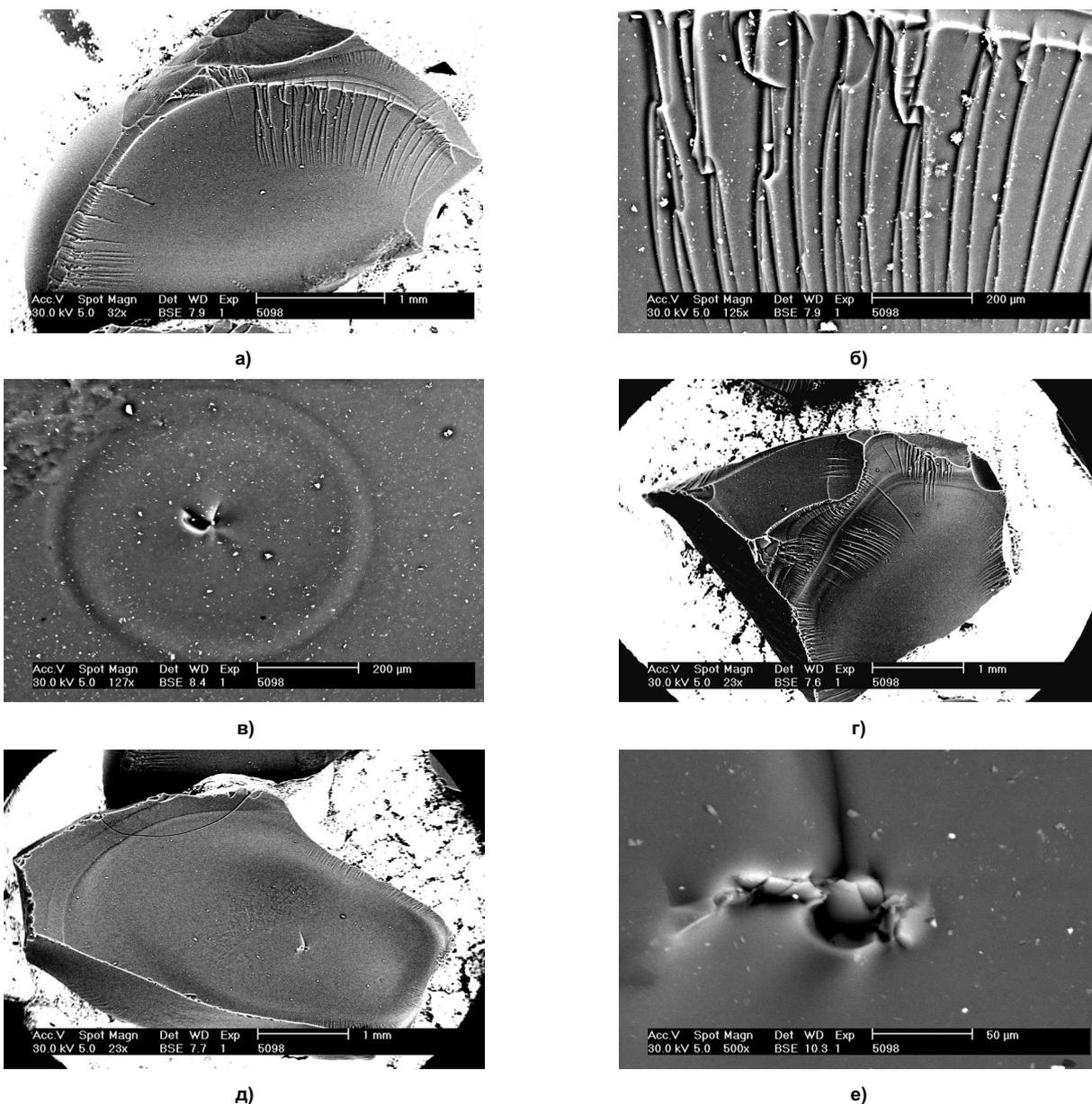


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия ксерогеля в режиме отраженных электронов: а) увеличение  $\times 32$ , б) увеличение участка (а)  $\times 125$ , в) увеличение  $\times 127$ , г) д) увеличение  $\times 23$ , е) увеличение участка (д)  $\times 500$ .  
Условия синтеза ксерогеля: концентрация исходного раствора 0,40М, рН 5,70, сушка на воздухе 3...6 месяцев, декриптация

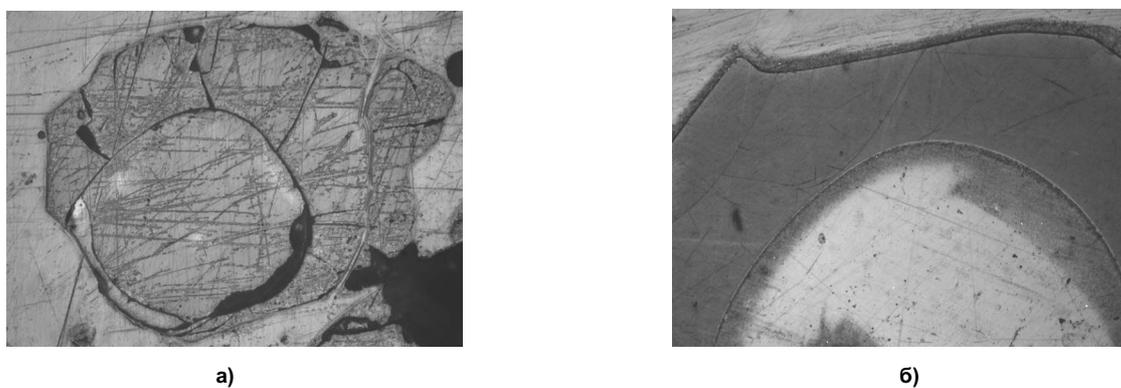


Рис. 2. Оптическая микроскопия шлифа ксерогеля в режиме отраженного света; увеличение  $\times 50$ .  
Условия синтеза: концентрация исходного раствора 0,40М, рН 5,70, сушка на воздухе 6 месяцев, декриптация

Рассмотрим общие закономерности разрушения аморфных сплавов и силикагелей. Как и в кристаллах, разрушение аморфных сплавов может носить характер хрупкого или вязкого. В первом случае разрушение реализуется сколом без каких-либо признаков макроскопического течения при напряжении ниже предела текучести:  $\sigma_P < \sigma_T$ . Вязкое разрушение в аморфных сплавах происходит либо после, либо одновременно с процессом пластического течения и материал при этом обнаруживает в той или иной степени признаки макроскопической пластичности. При этом: 1) разрушение осуществляется по плоскостям максимальных скалывающих напряжений; 2) разрушение неизменно связано с одним (иногда с двумя) переходом от одной плоскости максимальных скалывающих напряжений к другой; 3) на поверхности разрушения присутствуют две характерные зоны: почти гладкие участки скола и области, образующие систему переплетающихся «вен». На рис. 3 показаны типичные поверхности хрупкого и вязкого разрушения, полученные при одноосном растяжении аморфного сплава  $Fe_{82}B_{18}$ . Разрушение происходит тогда, когда один из следующих параметров достигает критического значения: размер пластической зоны, смещение в кончике трещины или коэффициент интенсивности напряжений. Скорость роста трещины определяет процесс сдвигообразования, проходящий вблизи вершины растущей трещины [10].

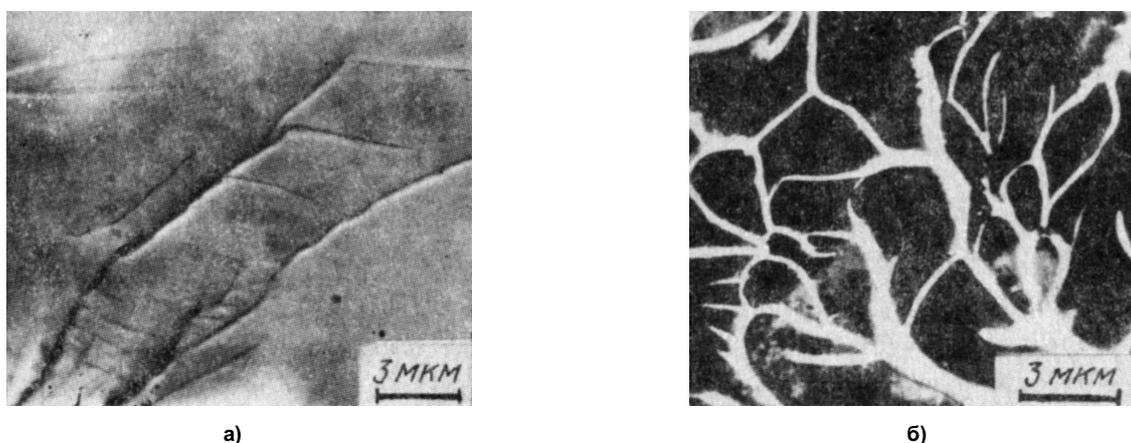


Рис. 3. Типичные картины хрупкого (а) и вязкого (б) разрушения в аморфном сплаве  $Fe_{82}B_{18}$  (растровая электронная микроскопия в режиме отраженных электронов)

На рис. 4а приведено фото образца ксерогеля кремниевой кислоты с концентрацией исходного раствора 0,4 моль/л, рН 5,7 при сушке на воздухе в течение шести месяцев после проведения декриптации с помощью воды без приложения механического напряжения. Система переплетающихся «вен» свидетельствует о хрупком состоянии вещества. На рис. 4б показано фото образца гидрогеля кремниевой кислоты с концентрацией исходного раствора 0,4 моль/л и рН 5,7 при сушке на воздухе в течение двух часов. Картина разрушения свидетельствует о вязком состоянии вещества. Таким образом, по мере старения силикагеля при высушивании происходит переход из вязкого аморфного состояния в хрупкое аморфное состояние с затвердеванием образующихся кристаллитов.

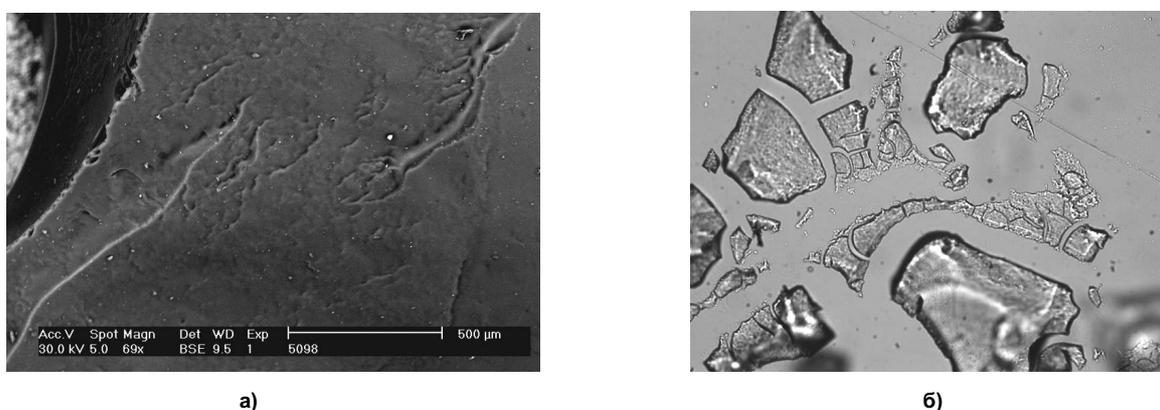


Рис. 4. Картины хрупкого (а) и вязкого (б) разрушения силикагеля:  
а) растровая электронная микроскопия ксерогеля в режиме отраженных электронов (увеличение  $\times 69$ );  
б) оптическая микроскопия гидрогеля в режиме отраженного света (увеличение  $\times 100$ )

«Вены» в сплавах не являются довольно гладкими бесструктурными образованиями, а могут иметь сложную внутреннюю структуру, в частности системы поперечных «микровен». Промежутки между «венами» образованы цепочками довольно крупных пор (500...700 нм). На самих «венах» также обнаружено большое число пор различного размера (200...350 нм), образующих на некоторых участках цепочки. При больших увеличениях на поверхности разрушения сплавов Fe–B–Sb и Fe–B–Se наблюдается четкая фрагментация, образование сплошной сетки мелких фasetок размером от 100 до 500 нм. Внутри более крупных фasetок обнаружен как бы второй уровень фasetирования – сплошное поле более мелких (10...30 нм) фasetок. В «бортах», ограничивающих фasetки, наблюдается большая плотность микропор различного размера, нередко образующих цепочки (рис. 5а) [10]. Сопоставление рис. 5а и 5б подтверждает существование микропор в ксерогелях.

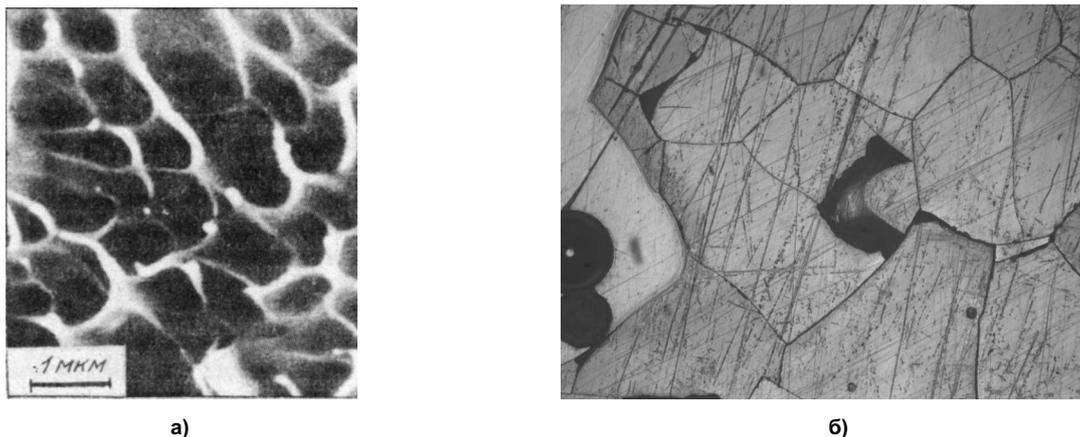


Рис. 5. Фрактография аморфного сплава Fe–B–Sb (а) и аншлифа аморфного силикагеля (б): а) растровая электронная микроскопия в режиме отраженных электронов; б) оптическая микроскопия в режиме отраженного света аншлифа ксерогеля, синтезированного при концентрации исходного раствора 0,40М, рН 5,70, после сушки на воздухе в течение 6 месяцев и декриптации (увеличение  $\times 50$ )

В [10] предложена поликластерная модель структуры аморфного состояния. На рис. 6 схематически представлены два сопряженных (т.е. имеющих общую границу) локально регулярных кластера (совокупность регулярных атомов вместе с атомами, принадлежащими их первой координационной сфере), границы которых изображены в виде утолщенных линий. Из рисунка видно, что кластеры могут обладать не только внешними, но и внутренними границами, разделяющими участки одного и того же кластера. В отличие от поликристаллических агрегатов атомные решетки в поликластерах в общем случае разупорядочены в пределах одного целого кластера, хотя и характеризуются локальным порядком. Кластеры, кроме того, в отличие от кристаллов могут обладать внутренними границами, но в то же время поликристаллический агрегат является частным случаем поликластерной аморфной структуры.

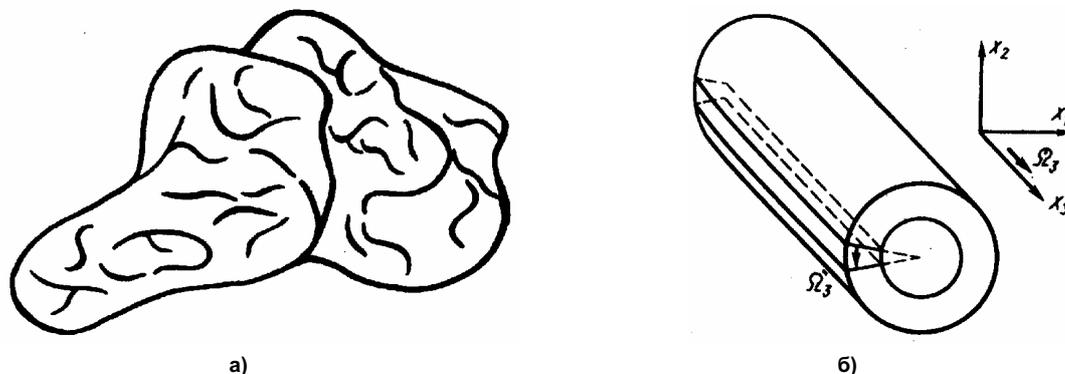


Рис. 6. Схематическое изображение двух сопряженных локально регулярных кластеров (а) и клиновидная дисклинация в континуальной теории дефектов (б):  $\Omega$  – вектор Франка

Фотографии силикагелей (см. рис. 1) свидетельствуют о том, что кластеры (кристаллиты) имеют спирально упорядоченную структуру, и позволяют предположить, что до декриптации

ксерогеля посредством воды они были соединены аналогичным образом, то есть складывались в спираль больших размеров. Поэтому, вероятно, на рис. 6а авторы [10] ранее изобразили не два, а значительно больше соединенных кластеров. О существовании самоподобной структуры [11] свидетельствуют ярко выраженные спиральные образования, изображенные на фотографиях макроструктуры ксерогеля до проведения декриптации [3], а наблюдаемые «вены» – это не что иное, как текстурное выражение данных спиральных образований.

Зарождение спиралей (см. рис. 7а) и их вырождение в прямолинейные лучи (см. рис. 7б), вращающиеся с частотой, равной частоте колебаний элементов среды, зафиксированы при микроскопировании гидрогелей кремниевой кислоты, полученных при постоянной концентрации исходных растворов и различных значениях pH и микроскопировании гелевых оксигидратных систем тяжелых металлов [9]. Стержнеобразные закрутки, формирующиеся в процессе высушивания, можно объяснить дисклинацией (дислокацией) (см. рис. 6), следующей из теории дефектов [10]. Данные формы макрообразований характерны для автоволновых или возбудимых сред.

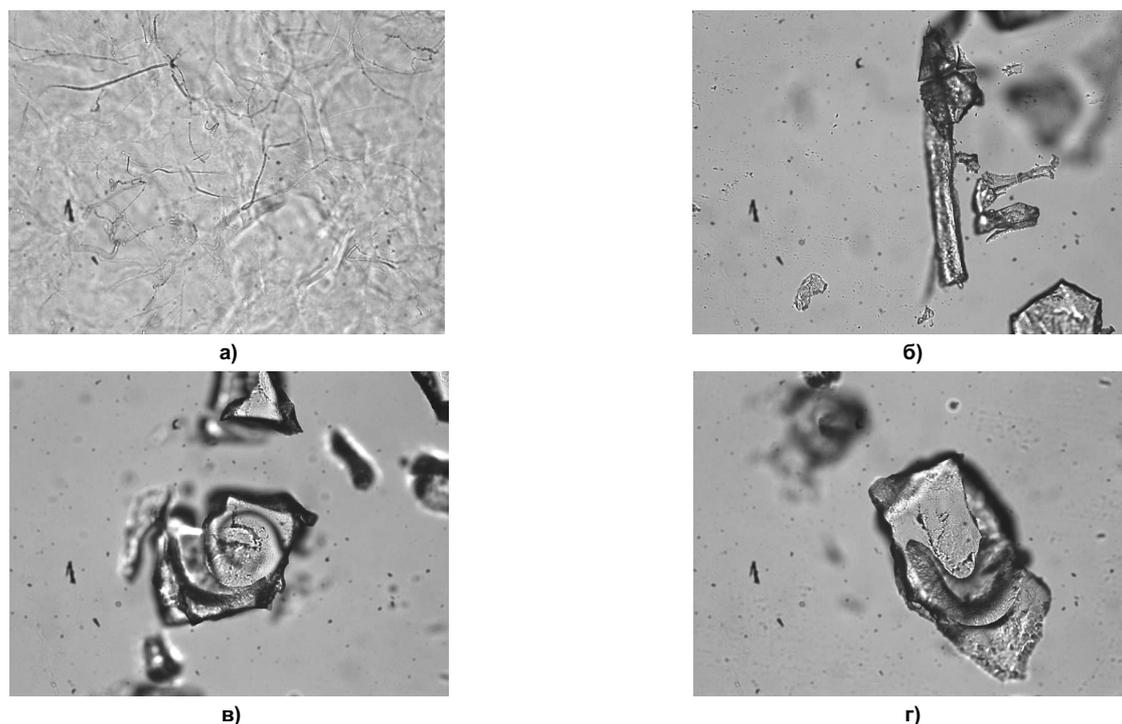


Рис. 7. Оптическая микроскопия в проходящем свете (увеличение  $\times 200$ ): а) гидрогеля кремниевой кислоты (концентрация исходного раствора 0,30М, pH 4,0); б), в), г) кристаллитов, образовавшихся через 2 часа воздушной сушки

В [9] показано, что гелевая среда есть среда автоколебательная. Под автоволновым процессом (АВП) принято понимать самоподдерживающийся в активной нелинейной среде волновой процесс (включая стационарные структуры), сохраняющий свои характеристики постоянными за счет распределенного в среде источника энергии. Опыт, накопленный теорией АВП, позволяет выделить типы наблюдаемых явлений. Это означает, что для неравновесной диссипативной распределенной системы можно указать базисный набор структур. С помощью этих структур или образов можно либо проводить описание сложных движений, либо высказать предположения об условиях возникновения того или иного режима. Особое место среди характерных АВ-структур в однородной среде занимают автономные источники волн. В неоднородном пространстве при отсутствии синхронизации могут возникать сложные режимы распространения автоволн. К числу таких режимов относится режим порождения бегущих волн «водителями ритма» (пейсмекерами) – локализованными областями автоколебательной среды, где частота колебаний выше, чем в окружающем пространстве. В однородном пространстве такие источники можно назвать само- или автопейсмекерами [12]. В процессе затвердевания геля должно происходить самопроизвольное волнообразное колебание среды, приводящее к образованию вращающихся спиральных волн и проявляющееся в трехмерном пространстве в виде простого вихря [9, 13]. В общем случае нить

этих вихрей сильно искажена и может формировать сложные вихревые кольца. При замыкании нити скрученного вихря в окружность возникает объект, который называется скрученным вихревым кольцом. Как показано в [9, 13], продолжая такие построения, можно получить структуры в виде зацепленных или завязанных узлов вихревых колец и так далее.

Пуанкаре [14] рассматривает теорию вихревых движений, основываясь на теореме Гельмгольца, и развивает свои выводы относительно движения жидкостей. Но гели до затвердевания являются вязкими жидкостями, а когда речь идет о вязкой жидкости, частицы которой при движении обладают трением друг относительно друга, соприкасаясь друг с другом, то силовой функции уже не существует, а сила трения зависит от скорости, при этом теорема Гельмгольца больше неприменима. Однако, опираясь на некоторые более или менее вероятные гипотезы, являющиеся общепринятыми, Пуанкаре приводит доказательства следующих положений для вязких жидкостей. Полная масса мнимой материи вихревых трубок (вихревых колец) является постоянной и при наличии в жидкости трения; во время перемещения трубок центр тяжести этих мнимых масс неподвижен даже при наличии трения; момент инерции мнимых масс относительно оси перпендикулярной оси вращения вихря при наличии трения перестает быть постоянным и становится пропорционален времени. Следовательно, при «квазизатвердевании» силикагеля шло формирование и взаимное переплетение вихревых колец, а при декриптации ксерогеля кремниевой кислоты без приложения механического напряжения произошло растрескивание геля вдоль вихревых линий на кристаллиты, в которых сохранилось неизменным положение центра масс этих трубок (рис. 7в и 7г).

Таким образом, структура гелей кремниевой кислоты, гелей оксигидратов тяжелых металлов и гелей оксигидратов некоторых редкоземельных элементов представляет собой «замороженные» (затвердевшие) вихревые кольца, образованные при автоколебаниях исходной среды в режиме порождения бегущих волн «водителями ритма» – пейсмекерами. Причем эти спиралеобразные проявления в гелевых средах нашли четкое формовыражение, вследствие диффузионного движения и последующего испарения воды по граничным областям роста спиралей в толще геля [9]. Данное положение подтверждают результаты микроскопирования гидрогелей и ксерогелей кремниевой кислоты.

### **Заключение**

В статье проанализирован генезис формообразования свежеприготовленных и воздушно-сухих гелей кремниевой кислоты. Проведена аналогия между макроструктурой гелей и аморфных сплавов. Доказано аморфное анизотропное состояние силикагелей. Обнаружено, что спиралеобразные структуры при определенных условиях вырождаются в гелевые прямолинейные вращающиеся лучи. Вращающаяся спиральная волна в трехмерном пространстве образует сложные вихревые кольца, являющиеся структурными единицами геля.

Выражаем благодарность сотрудникам и начальнику отдела физико-механических испытаний и исследований Центра технологических разработок и исследования огнеупоров ОАО «Комбинат «Магнезит» (г. Сатка) Марясеву И.Г. за возможность использования оптического и электронного микроскопов и за идеи по приготовлению проб для микроскопирования при исследовании силикагелей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (грант № 04-03-96060).*

### **Литература**

1. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Курчейко С.В. Эффект периодической диффузионной проводимости в геле кремниевой кислоты// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 1999. – № 2. – С. 70–76.
2. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Зиганшина К.Р. Особенности оптических свойств гелей кремниевой кислоты// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2004. – № 1. – С. 143–148.
3. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Зиганшина К.Р. Изменение сорбционных характеристик гелей кремниевой кислоты под воздействием импульсного магнитного поля// Вестник УГТУ-УПИ. – 2005. – В печати.

4. Markov B.A., Sukharev Yu.I. Hydrodynamic Model of Active Gel Surrounding Media// Известия Челябинского научного центра УрО РАН – 2001. – № 1. – С. 69–72.
5. Sukharev Yu. I., Markov B.A., Matveychuk Yu.V. The Analsis of the Structuring Processes in Polymer Oxyhydrate Gels// The Chemistry Preprint Server. – <http://preprint.chemweb.com/physchem/0010007>.
6. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов/ Ю.И. Сухарев, В.А. Потемкин, Э.З. Курмаев и др.// Журнал неорганической химии. – 1999. – Т. 44. – № 6. – С. 917–924.
7. Механизмы вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности твердого тела. – М.: Наука. Физматлит, 1998. – 128 с. – (Труды ИОФАН; Т. 55).
8. Штриховые меры для калибровки растровых электронных и оптических микроскопов/ Е.С. Баканова, В.В. Календин, Л.Н. Невзорова, Н.Н. Щитов// Известия АН СССР. Серия «Физика». – 1984.– Т. 48. – № 12. – С. 2339–2344.
9. Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Генезис формы гелевых солевых и оксигидратных систем в процессе их структурирования// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2003. – № 1. – С. 85–97.
10. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 208 с.
11. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Процессы самоорганизации в полимерных оксигидратах лантана// Химическая физика и мезоскопия. – 2000. – Т. 2. – № 1. – С. 74–83.
12. Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. Автоволновые процессы. – М.: Наука, 1987. – 503 с.
13. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. – М.: Наука, 1990. – 272 с.
14. Пуанкаре А. Теория вихрей. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. – 160 с.

*Поступила в редакцию 1 сентября 2005 г.*

## КОЛЬЦЕВОЙ МИКРОЭЛЕКТРОД ИЗ МЕДНОЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ФОЛЬГИ

*Е.И. Иванов, А.Г. Рябухин, Е.В. Шарлай*

Предложена кольцевая конструкция микроэлектрода для электрохимических исследований, позволяющая получать воспроизводимые результаты с четко фиксируемым током диффузии. Electroды могут использоваться в аналитической и физической химии.

### Введение

Возможности вольтамперометрии как метода физико-химических и аналитических исследований существенно увеличиваются при использовании электродов с малыми размерами (доли мкм – десятки мкм) – микроэлектродов (МЭ). Они привлекают равнодоступностью рабочей поверхности в диффузионном отношении даже в перемешиваемом растворе. Малая емкость двойного слоя и малое омическое падение напряжения позволяют работать с такими электродами при высоких скоростях развертки потенциала и в плохо проводящих средах. В то же время возрастают требования к используемой аппаратуре и оборудованию, так как возникает необходимость регистрации очень малых токов. Возможный выход – применение электродов, к микрообласти у которых относятся линейные размеры только в одном из направлений. Такие электроды сохраняют основные преимущества МЭ, но обеспечивают значительно большие величины аналитического сигнала и лучшее соотношение «сигнал – шум».

Ранее [1] в качестве варианта практической реализации МЭ была предложена конструкция из листа медной гальванической фольги, помещенного между пластинами из диэлектрика – стекла или пластика. Рабочей поверхностью такого МЭ является линейная торцевая часть листа фольги. Однако при малой толщине листа (10 мкм) для увеличения рабочей поверхности и, соответственно, величины аналитического сигнала, приходится существенно увеличивать продольный размер электрода, а это затрудняет работу с ним. В связи с этим разработана конструкция кольцевого МЭ, в которой лист фольги свернут в цилиндр и вмонтирован в матрицу из эпоксидной композиции. При этом рабочая поверхность может быть существенно увеличена без увеличения габаритов электрода.

### 1. Методика исследования

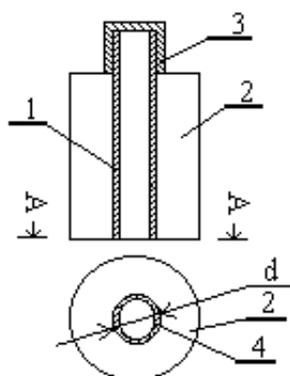
Общий вид модифицированного МЭ представлен на рис. 1. Проводящей металлической основой предлагаемых электродов являлись прямоугольные полоски (16 мм×75 мм) медной фольги толщиной 10 мкм. Фольгу протравливали в 20 %-ной серной кислоте 5–10 секунд, промывали дистиллированной водой и осушали ацетоном. Далее изготавливали цилиндры склеиванием фольги эпоксидным клеем с использованием стеклянной формы.

Основной трудностью при изготовлении рабочих электродов было достижение достаточной степени пропитки пор металлического цилиндра изолятором. В ходе многочисленных экспериментов была выяснена следующая оптимальная последовательность операций:

- 1) максимальная вытяжка воздуха из пор с помощью водоструйного насоса;
- 2) погружение цилиндра в эпоксидную смолу с отвердителем (15:1) (температура смеси 40 °С) и выдерживание в ней без нарушения разряжения в течении 2 ч;
- 3) погружение цилиндра в основной эпоксидный состав (10:1);
- 4) после отвердевания изолирующей матрицы торец электрода шлифовывали до кольца из медной фольги на шлифовальном станке, а токоподвод обрабатывали оловом.

Оценку пригодности изготовленных и исследуемых электродов на основе медной гальванической фольги проводили путем анализа вольтамперограмм, полученных в потенциодинамических условиях при линейной развертке потенциала. Поддержание потенциала рабочего электрода на заданном уровне и его развертку осуществляли с помощью потенциостата П-5827М. Для записи вольтамперограмм использовали двухкоординатный электронный самописец типа ПДП-4.

Электролитическая ячейка представляла собой стандартную трехэлектродную систему. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Вспомогательным электродом служил графитовый стержень ( $d = 5 \text{ мм}$ ,  $l = 50 \text{ мм}$ ).



1-гальваническая фольга  
2-эпоксидная композиция  
3-оловянный припой  
4-рабочая поверхность электрода

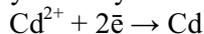
Рис. 1. Практическая конструкция кольцевого МЭ

Практические испытания разработанной кольцевой конструкции микроэлектрода проводились совместно с испытаниями дискового микроэлектрода из медной проволоки диаметром 2 мм, вмонтированной в аналогичную матрицу из эпоксидного клея. Рабочей поверхностью являлся диск из торца проволоки. При реализации такого сравнительного подхода наиболее ярко выявились различия в поведении предлагаемых МЭ и обычных твердых электродов.

## 2. Результаты и их обсуждение

### 2.1. Исследование поведения кольцевого микроэлектрода в электролите сернокислого кадмирования

Предварительные испытания разработанной конструкции осуществлялись в растворе  $0,1 \text{ М CdSO}_4 + 0,5 \text{ М HCl} + 0,5 \text{ М KCl}$  ( $\text{pH} = 1$ ). Толщина фольги микроэлектрода составляла 10 мкм. Все измерения велись при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Серии вольтамперограмм, снятые на кольцевом МЭ, показали соответствие последнему требованиям к обычным микроэлектродам (рис. 2) – кривые МЭ имеют характерную S-образную волну восстановления кадмия даже при высоких скоростях развертки потенциала без каких-либо бросковых токов, присущих твердым электродам с большой инерционностью двойного слоя. Предельная сила тока имеет диффузионную природу и хорошо воспроизводится при повторных съемках вольтамперограмм. Особое значение при этом имеет тщательная и единообразная регенерация поверхности электрода. Соответствующая статистическая обработка данных, полученных на медном МЭ представлена в табл. 1.



Вольтамперограммы, полученные в аналогичных условиях для медного микроэлектрода в виде торцевой поверхности цилиндрической медной проволоки приведены на рис. 3. Видно, что при всех скоростях линейной развертки потенциала наблюдается пологий максимум в области первой волны, причем его высота резко увеличивается с ростом скорости развертки потенциала, а положение смещается в отрицательную сторону.

Таким образом, рассмотренная конструкция МЭ позволяет получить для кислого электролита кадмирования простые по форме, характерные для диффузионных ограничений в условиях стационарной диффузии S-образные вольтамперные кривые в использованном диапазоне скоростей развертки потенциала с хорошо фиксированным предельным током диффузии.

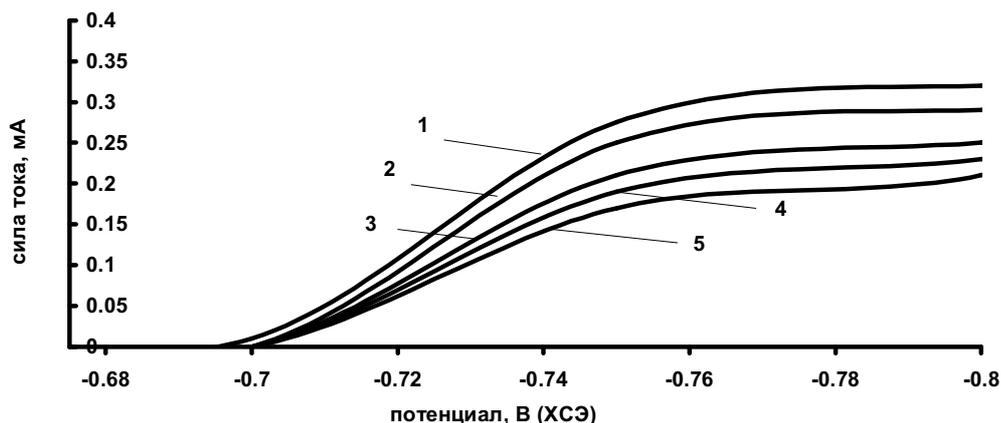


Рис. 2. Вольтамперограммы, снятые в электролите 0,1 М CdSO<sub>4</sub>+0,5 М HCl+0,5 М KCl на кольцевом медном МЭ (10 мкм×1,6 см) с обновлением рабочей поверхности при различных скоростях развертки ( $V_p$ ) (1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с, 4 – 10 мВ/с, 5 – 5 мВ/с)

Таблица 1

Статистическая обработка результатов измерений предельного тока восстановления Cd<sup>2+</sup> на медном микроэлектроде с рабочей поверхностью 1,6 см<sup>2</sup>×10 мкм при различных скоростях линейной развертки потенциала; n = 5 – число значений,  $\alpha = 0,95$  – доверительная вероятность,  $\Delta$  – полуширина доверительного интервала

Скорость линейной развертки потенциала, мВ/с	$I_{пред} \pm \Delta$ , мА
80	0,272 ± 0,006
40	0,259 ± 0,011
20	0,232 ± 0,009
10	0,215 ± 0,009
5	0,195 ± 0,004

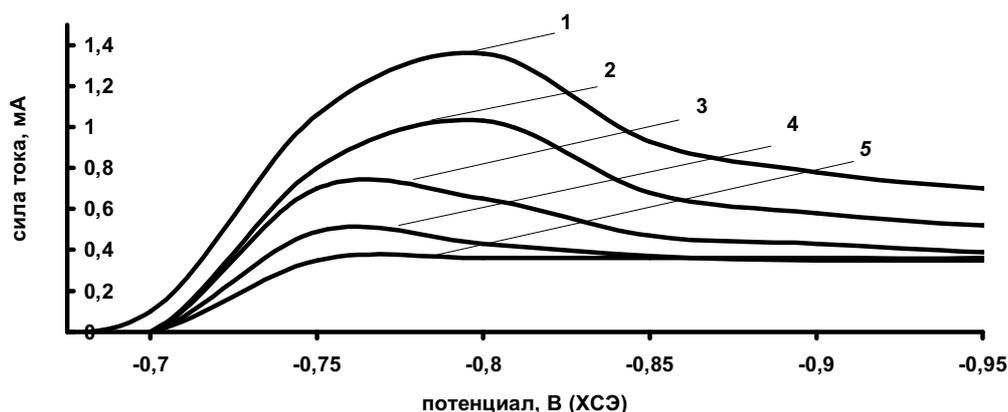


Рис. 3. Вольтамперограммы, снятые в электролите 0,1 М CdSO<sub>4</sub>+0,5 М HCl+0,5 М KCl на дисковом МЭ (d = 2 мм) с обновлением рабочей поверхности при различных  $V_p$  (1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с, 4 – 10 мВ/с, 5 – 5 мВ/с)

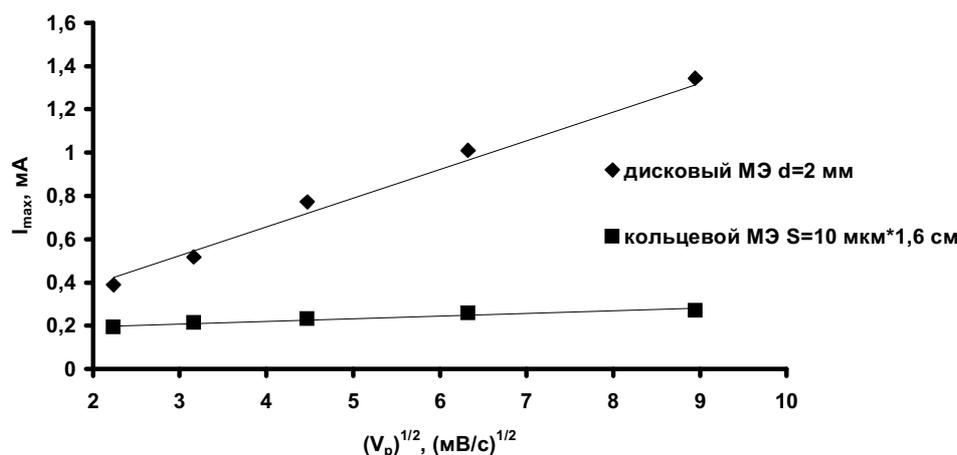


Рис. 4. Зависимость максимального или предельного тока восстановления кадмия от корня квадратного из скорости развертки

На рис. 4 видно, что в изученной части диапазона изменения величины  $\sqrt{V_p}$  предельный ток меняется прямолинейно как для кольцевого, так и дискового МЭ. Это свидетельствует о фазовой природе образующегося осадка [2] и хорошо согласуется с теоретическими представлениями о природе наблюдаемого предельного тока, который связан с диффузионными ограничениями процесса.

#### 2.2. Исследование поведения кольцевого микроэлектрода в электролите сернокислого меднения

Для изучения электрохимического меднения был выбран электролит состава: 0,1 М  $CuSO_4$  + 0,25 М  $H_2SO_4$  + 0,25 М  $K_2SO_4$  (pH=2,5).

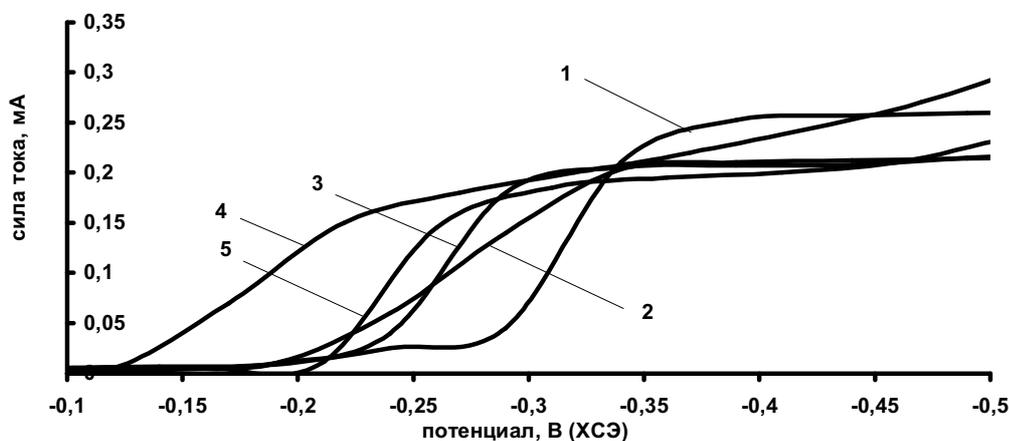


Рис. 5. Вольтамперограммы, снятые в электролите 0,1 М  $CuSO_4$ +0,25 М  $H_2SO_4$ +0,25 М  $K_2SO_4$  на кольцевом медном МЭ (10 мкм², 1,6 см) с обновлением рабочей поверхности при различных  $V_p$  (1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с, 4 – 10 мВ/с, 5 – 5 мВ/с)

Вольтамперограммы, снятые в данном электролите на МЭ (рис. 5), имеют S-образную форму с  $I_{пред}$ . При сравнении этих результатов с аналогичными кривыми на медном дисковом микроэлектроде (рис. 6) можно видеть, что вольтамперограммы последнего при любых скоростях развертки потенциала имеют максимумы, обусловленные замедленным формированием диффузионного слоя. На кривых МЭ при 80 мВ/с и кривых дискового микроэлектрода при всех  $V_p$  фиксируется предволна, потенциал полуволны которой равен для кольцевого МЭ  $-0,255$  В (ХСЭ), для

дискового МЭ  $-0,095$  В (ХСЭ,  $V_p = 80$  мВ/с). Основная волна находится при потенциале полу-волны  $-0,315$  В (ХСЭ,  $80$  мВ/с) для кольцевого МЭ,  $-0,235$  В (ХСЭ,  $80$  мВ/с) для дискового МЭ. Статистическая обработка данных по катодному восстановлению меди на кольцевом медном МЭ представлена в табл. 2.

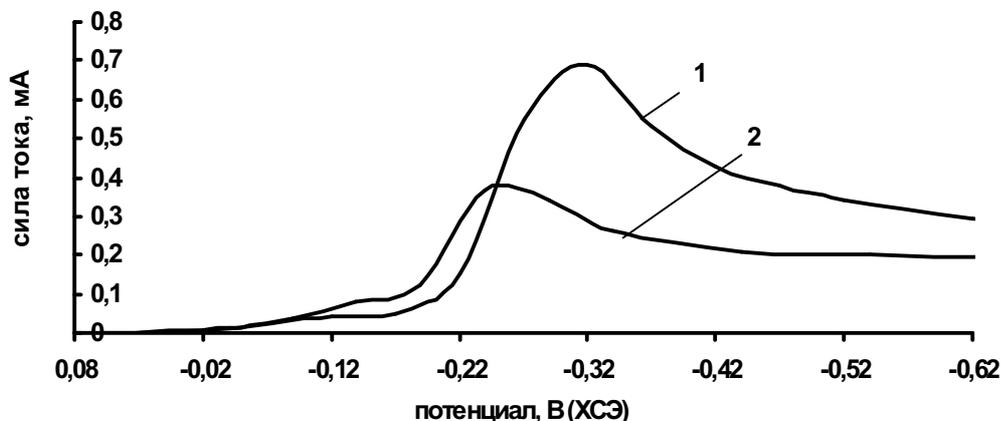


Рис. 6. Вольтамперограммы, снятые на медном дисковом микроэлектроде ( $d = 2$  мм) с обновлением рабочей поверхности в электролите  $0,1$  М  $\text{CuSO}_4 + 0,25$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,25$  М  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (1– $80$  мВ/с, 2– $20$  мВ/с)

Таблица 2  
Статистическая обработка результатов измерений предельного тока восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  на медном микроэлектроде (рабочая поверхность  $10$  мкм $\times$  $1,6$  см) при различных скоростях развертки потенциала;  $n = 5$ ,  $\alpha = 0,95$ ,  $\Delta$  – полуширина доверительного интервала

Скорость линейной развертки потенциала, мВ/с	$I_{\text{пред}} \pm \Delta$ , мА
80	$0,209 \pm 0,017$
40	$0,199 \pm 0,009$
20	$0,172 \pm 0,010$
10	$0,144 \pm 0,010$
5	$0,143 \pm 0,006$

Следует отметить, что предельная сила тока зависит от применяемой скорости развертки отличным образом от рассмотренного ранее процесса кадмирования – график зависимости предельного тока от корня квадратного из  $V_p$  (рис. 7) непрямолинеен, что свидетельствует об адсорбционной природе образующегося осадка [2].

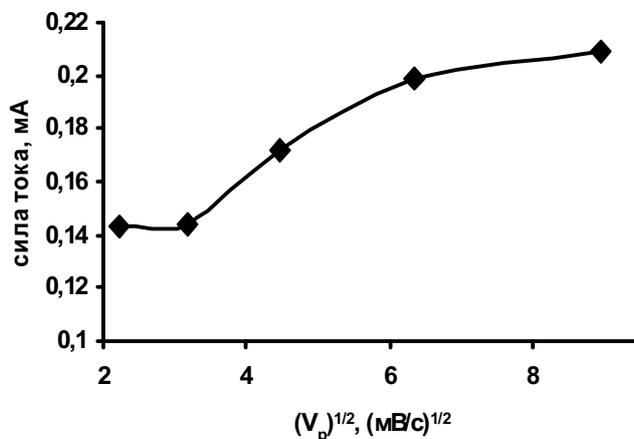


Рис. 7. Зависимость предельного тока восстановления меди на медном микроэлектроде от корня квадратного из скорости развертки

### **Заключение**

Результаты работы показали преимущества кольцевого варианта МЭ перед обычными электродами в электрохимических исследованиях различных объектов (равнодоступность рабочей поверхности в диффузионном отношении даже в перемешиваемом растворе, малое время установления стационарного диффузионного слоя, малое омическое падение напряжения в растворе, высокий уровень аналитического сигнала). Данные, получаемые на разработанной конструкции, имеют высокую воспроизводимость и достаточно легко интерпретируются.

Электроды могут использоваться в практике аналитической и физической химии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.*

### **Литература**

1. Браткевич А.В., Сагайдак А.В. Исследование электрода из медной гальванической фольги с обновляемой поверхностью // IV Зауральский фестиваль научно-исследовательского, технического и прикладного творчества молодежи: Тез. докл. обл. научно-практ. конф. – Курган, 2002. – Т.2. – С.118.
2. Новосельский И.М., Менглишева Н.Р. Метод вольтамперометрии многостадийного процесса пассивации металлов // Электрохимия. – 1981. – Т.17. – С. 1621.

*Поступила в редакцию 25 октября 2005 г.*

# САМООРГАНИЗАЦИЯ ГЕЛЕВЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМ ЦИРКОНИЯ, ПРЕДСТАВЛЕННАЯ В ОТОБРАЖЕНИЯХ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ВОЗВРАЩЕНИЯ

*А.М. Кострюкова, Ю.И. Сухарев*

Полимерные гели оксигидратов тяжелых металлов находятся в жидкокристаллическом состоянии. Жидкокристаллическая система проходит через одну или более мезофаз до перехода в изотропную жидкость в результате изменения температуры. Ранее было обнаружено явления самопроизвольного возникновения электротока в гелевых системах оксигидрата циркония. Представляет интерес исследовать процессы самоорганизации, протекающие в гелях оксигидрата циркония, при изменении температуры. По экспериментальным зависимостям тока самоорганизации от времени построены отображения выплеска тока первого и второго возвращения, анализ которых свидетельствует о переходе оксигидратной системы из хаотического состояния в более структурированное в области температур 283 К и 284 К, которая, вероятно, является точкой термотропного перехода.

## Введение

Полимерные гели оксигидратов тяжелых металлов находятся в жидкокристаллическом состоянии. Жидкокристаллическая система проходит через одну или более мезофаз до перехода в изотропную жидкость в результате изменения температуры.

Ранее было обнаружено и дано теоретическое объяснение явления самопроизвольного возникновения электрического тока в гелевых системах оксигидратов циркония [1, 2]. Представляет особый интерес исследовать процессы самоорганизации, протекающие в гелях оксигидрата циркония, при изменении температуры.

Оксигидратные системы можно рассматривать в первом приближении как системы динамические. Исследование свойств динамической системы удобно проводить, используя понятие фазового пространства, которое дает достаточно полное представление о виде траектории токовых выплесков.

## 1. Экспериментальная часть

В работе исследовали свежеприготовленные гели оксигидрата циркония. Гелеобразные оксигидраты синтезировали добавлением 10 %-ного раствора аммиака к раствору оксихлорида циркония при определенных температурах (283 К, 284 К и 286 К). В процессе синтеза контролировали значение рН раствора и доводили его до заданных значений. Измерения проводились при рН=7,0; рН=8,0; рН=9,0.

Далее гель помещали в трубчатую ячейку диаметром 0,8 см с платиновыми электродами, которую подключали к электронной системе регистрации тока [1]. Межэлектродное расстояние составляло 5,0 и 7,0 см. Выходной сопротивлением электронной системы приближалось к нулю, т.е. гелевая ячейка замыкалась накоротко, и замерялся пульсирующий поляризационный электроток, возникающий в ячейке. Эксперимент проводили в течение 6 часов. Ячейку с гелем термостатировали при температурах 283 К, 284 К и 286 К.

Экспериментальные данные (значения тока) были обработаны в MATLAB 6.1 с помощью специально написанной математической программы. Работа программы заключается в том, что вначале строятся отображения первого возвращения в координатах  $A_{i+1}=f(A_i)$ . Затем вычисляется разность  $A_{i+1}-A_i$  и строятся отображения второго возвращения в координатах  $A_{i+2}-A_{i+1}=f(A_{i+1}-A_i)$ .

## 2. Экспериментальные кривые тока самоорганизации гелевых оксигидратных систем циркония как отражение температуры

Кинетические кривые возникновения электротока самоорганизации в гелях оксигидрата циркония представлены на рис. 1–4.

В силу флуктуации зарядов и дрейфа частиц геля и заряженных частиц между электродами возникает разность потенциалов, т. е. ЭДС поддерживает постоянное напряжение. Образующееся поле воздействует на гель, приводя заряженные частицы в движение: положительно заряженные ионы двигаются к катоду (электродок), а отрицательно заряженные к аноду [3].

Причинами возникновения токовых пульсаций (выбросов) является самоорганизация геля во времени. Движение ионов сопровождается специфической адсорбцией в диффузном слое ДЭС гелевых фрагментов, что влечет за собой поляризацию двойного электрического слоя. Данная поляризация ДЭС разрушается в результате периодических конформационных перестроек, протекающих в оксигидратных гелях, с выбросом ионов в поле сил Ван-дер-Ваальса [1, 2].

Получены различные типы кинетических кривых возникновения электротока самоорганизации в гелях оксигидрата циркония:

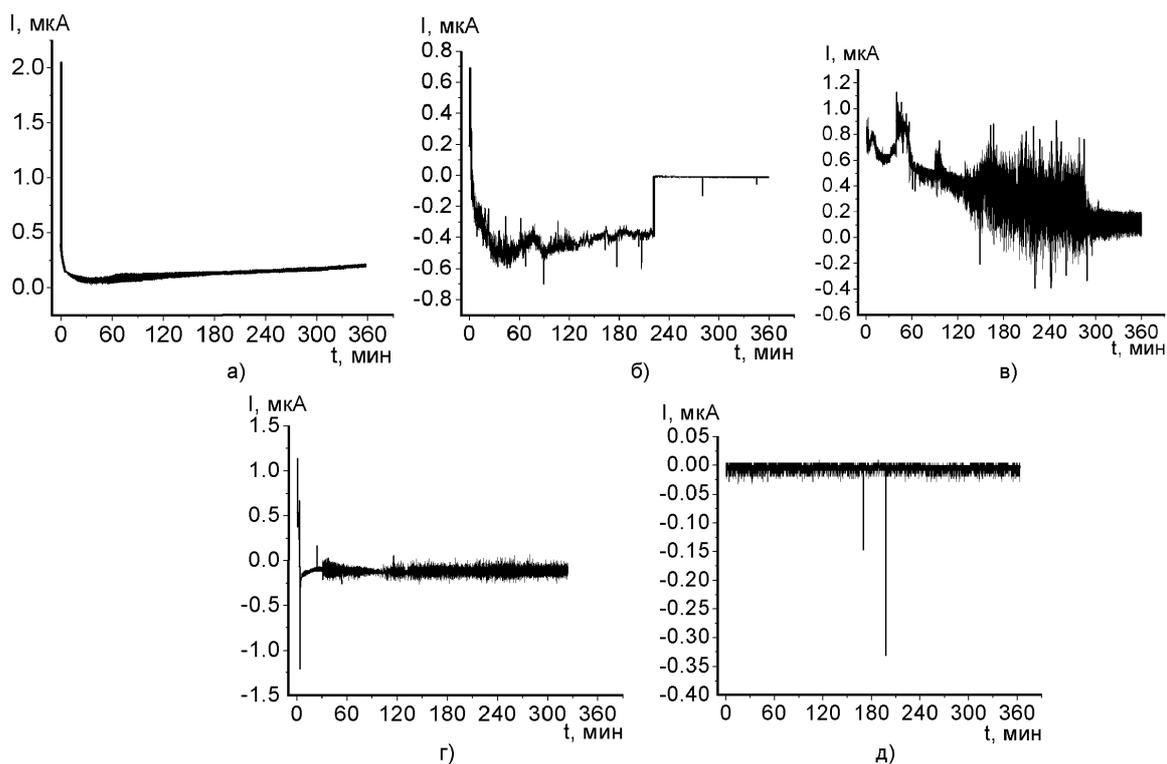


Рис. 1. Кинетические кривые I типа (а), II типа (б и в), III типа (г) и IV типа (д)

I тип – изменение электротока носит гиперболический характер. Подобные кривые формируются для гелей оксигидратов циркония не зависимо от значения температуры эксперимента (рис. 1а).

II тип – на кинетических кривых преобладают скачкообразные изменения электротока (на расширенных максимумах и минимумах наблюдаются узкие пикообразные выбросы) – выплеск ионов идет на фоне электролитического движения крупных гелевых фрагментов – явление пульсационного электрофореза. Данные кривые обнаруживаются для гелей оксигидратов циркония, синтезированных при температуре 284 К и при значениях pH 7,00 и 8,00. Вероятно в системе образуются небольшие подвижные гелевые фрагменты, которые в межэлектродном объеме подвергаются электрофоретическому перемещению. Характерная кривая II типа представлена на рис. 1б.

Кривые пульсационного электрофореза можно наблюдать и для гелей оксигидрата циркония при температуре синтеза 283 К, 286 К (рис. 1в).

III тип – для кинетических кривых (температуры 283 К, 284 К и 286 К) характерно в самом начале резкое уменьшение величины электротока, а затем такой же резкий рост (перезарядка ДЭС гелевой фазы) и установление его колебаний около некоторого постоянного значения. В

данном случае идет почти мгновенная полимеризация гелевых фрагментов (цепные реакции полимеризации), дальнейшая специфическая адсорбция определенных ионов и перезарядка потенциалоопределяющих участков фрагментов. Характерная кривая представлена на рисунке 1г.

IV тип – преобладают колебания тока около некоторого постоянного значения с одним или несколькими выбросами «вверх» или «вниз». Амплитуда выбросов намного превышает средний интервал колебаний тока (рис. 1д). Температура эксперимента – 283 К, 284 К. Амплитуды отдельных длинных выбросов тока, вероятно, связаны с формированием удлиненных связанных диполей гелевых фрагментов, имеющих большую поляризацию ДЭС, которая разрушается при конформационных перестройках фрагментов [3].

Процессы перезарядки ДЭС гелевых фрагментов (кривые III типа) выглядят следующим образом.

1. Вначале идут процессы полимеризации гелевой матрицы, образование слоев потенциалоопределяющих ионов (OH) и противоионов ((ZrO)<sub>n</sub><sup>n+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (рис. 2а).

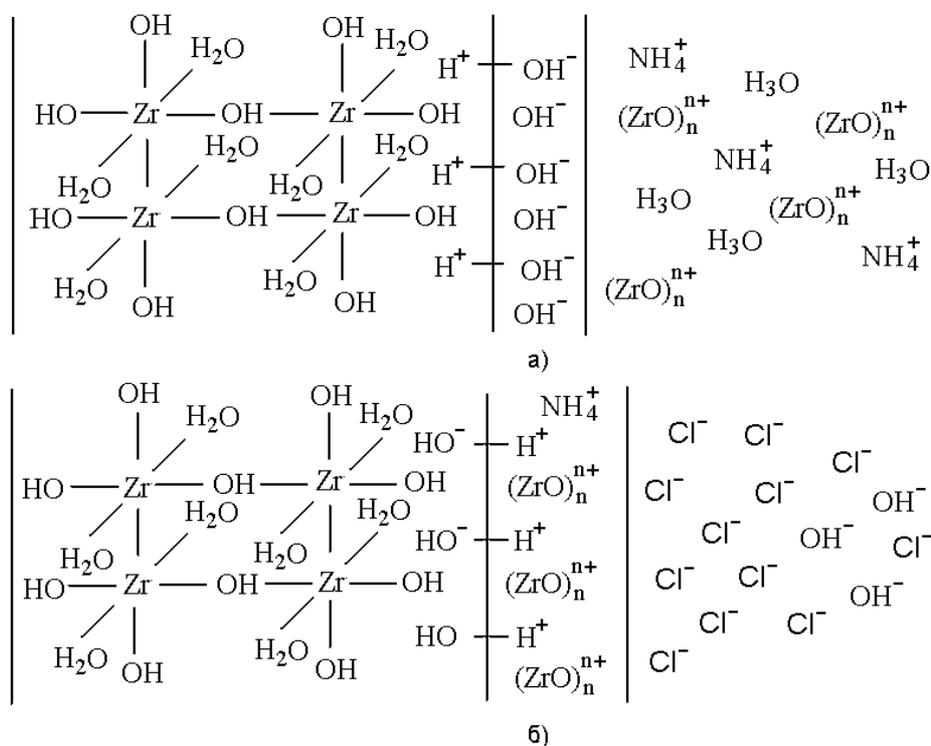


Рис. 2. Схема строения двойного электрического слоя гелевых фрагментов оксигидрата циркония до (а) и после перезарядки (б)

2. Далее потенциалоопределяющие ионы (OH<sup>-</sup>) начинают переходить в структуру гелевой матрицы вследствие развития процессов полимеризации, что влечет за собой смену потенциалоопределяющих ионов на (ZrO)<sub>n</sub><sup>n+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (рис. 2б) и перезарядку ДЭС. Конформационные перестройки приводят к периодическим переходам из одного состояния в другое.

Таким образом, для гелей оксигидрата циркония, полученных при температурах 283 К и 284 К, характерны все типы кинетических кривых тока самоорганизации, что говорит о большом разнообразии возможных процессов, протекающих в данных системах. Подобное разнообразие предполагает хаотичность оксигидратных систем.

В гелях оксигидрата циркония, синтезированных при температуре 286 К, преобладают процессы, относящиеся к кинетическим кривым I и III типа, что свидетельствует о большей структурированности данных гелей.

### 3. Отображения первого и второго возвращения тока самоорганизации как возможность обнаружения температуры термотропного перехода

Закон, который описывает изменение начального состояния динамической системы с течением времени, называется законом эволюции [4]. Гели оксигидратов тяжелых металлов относятся к динамическим диссипативным системам, один из видов закона эволюции которых определяется изменением пульсационного электротока самоорганизации, представленным в виде фазовой траекторией (кинетические кривые тока самоорганизации).

Движения диссипативных динамических систем разделяют на два класса: переходные, нестационарные движения, отвечающие процессу релаксации от начального к предельному множеству состояний, и класс установившихся, стационарных движений, фазовые траектории которых целиком принадлежат предельным множествам. Притягивающие предельные множества называют аттракторами. Результатом исследований последних лет явилось обнаружение принципиально новых типов движений в динамических системах [5]. Таким движениям в фазовом пространстве размерности  $N \geq 3$  соответствуют сложным образом устроенные притягивающие множества, траектории изображающих точек которых не принадлежат ни к одному из описанных ранее в литературе аттракторов. Именно с существованием таких траекторий связывают возможность хаотического поведения детерминированных динамических систем с размерностью фазового пространства  $N \geq 3$ .

Притягивающая область в фазовом пространстве динамической системы, характеризующаяся режимом установившихся непериодических колебаний, называется странным аттрактором [5].

Возможность хаотического поведения кажется на первый взгляд несовместимой с самим определением динамической системы, основанной на утверждении о возможности однозначного предсказания конечного состояния по исходному. Однако присутствие хаоса в динамических системах можно продемонстрировать на модельных системах, состояние которых характеризуется одной-единственной переменной  $x$ , т. е. фазовое пространство одномерно, а оператор эволюции задается рекуррентным отображением вида  $A_{N+1}=f(A_N)$ , где  $N$ —дискретное время [4]. Одной из таких систем является отображение «тент» [4].

Эволюция данных систем может быть описана системой  $n$  обыкновенных дифференциальных уравнений [6]. Найти аналитическое выражение для решений этих уравнений удастся лишь в отдельных случаях, когда они интегрируемы. В большинстве случаев приходится исследовать каждое решение, рассматривая соответствующую ему траекторию в фазовом пространстве. Однако и это сделать бывает очень трудно, поэтому используют метод, развитый Анри Пуанкаре [6].

Вместо прямого изучения решения системы уравнений рассматривают точки пересечения траектории с плоскостью. Схематически эта процедура изображена на рис. 3. Для иллюстрации выбрали плоскость  $S$ , заданную уравнением  $A_3=\text{const}$ , и отметили точки пересечения, соответствующие заданному направлению эволюции ( $A_3 < 0$ ). Исходя из начальной точки, получаем множество точек, образующих сечение Пуанкаре.

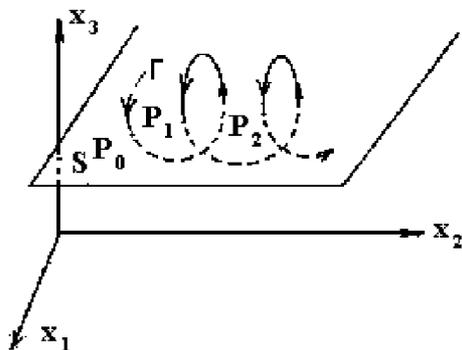


Рис. 3. Схематическое изображение сечения Пуанкаре. Фазовая траектория  $\Gamma$  последовательно пересекает плоскость  $S$  (с  $A_3 < 0$ ) в точках  $P_0, P_1, P_2$ . Эти точки принадлежат сечению Пуанкаре траектории  $\Gamma$  плоскостью  $S$

В диссипативных системах сечение Пуанкаре рассматривают как множество точек, распределенных вдоль некоторой кривой. В этом случае можно определить координату  $A$  каждой точки кривой и исследовать, как изменяется эта координата со временем. Отображение Пуанкаре в таком представлении называется отображением первого возвращения  $A_{N+1}=f(A_N)$ , выражающем зависимость между координатами текущей и предшествующей точек. Для процессов самоорганизации в гелевых оксигидратных системах полагаем, что фазовое пространство выплеска тока

одномерно и оператор эволюции задается рекуррентным отображением вида  $A_{N+1}=f(A_N)$ , где  $A_N$  и  $A_{N+1}$ —значения тока в момент времени, соответственно,  $N$  и  $N+1$ , а  $N$ —дискретное время.

По экспериментальным зависимостям тока самоорганизации от времени построены отображения выплеска тока первого и второго возвращения.

Большинство исследуемых аттракторов первого возвращения подразделяются на 4 типа.

1. Формируются некоторые угловые аттракторы Лози с перемешиванием. Они образуются близкими угловыми кусочно-линейными отображениями или отображениями типа тента (рис. 4, а и б). Детализация развития бассейнов коллоидно-химического аттракторов первого возвращения во времени показывает, что они имеют вид простых геометрических тентов (т. е. треугольников) с большим перемешиванием [8]. Подобные аттракторы характерны для гелей оксигидратов циркония, синтезированных при температурах 283 К и 284 К.

2. Формируются удлиненные шпуровые аттракторы. Для гелей оксигидрата циркония, полученного при температуре 286 К, шпуровые аттракторы образуются простыми геометрическими образами типа тента (рис. 5а). Причем после второго возвращения тентовая конфигурация усиливается (рис. 5б). Гели, синтезированные при температуре 286 К, формируют шпуровые аттракторы типа Лози, но орбиты первого возвращения сильно перемешиваются [8]. Подобные аттракторы образуются и для гелей, полученных при температуре 284 К. Характерные кривые представлены на рис. 6.

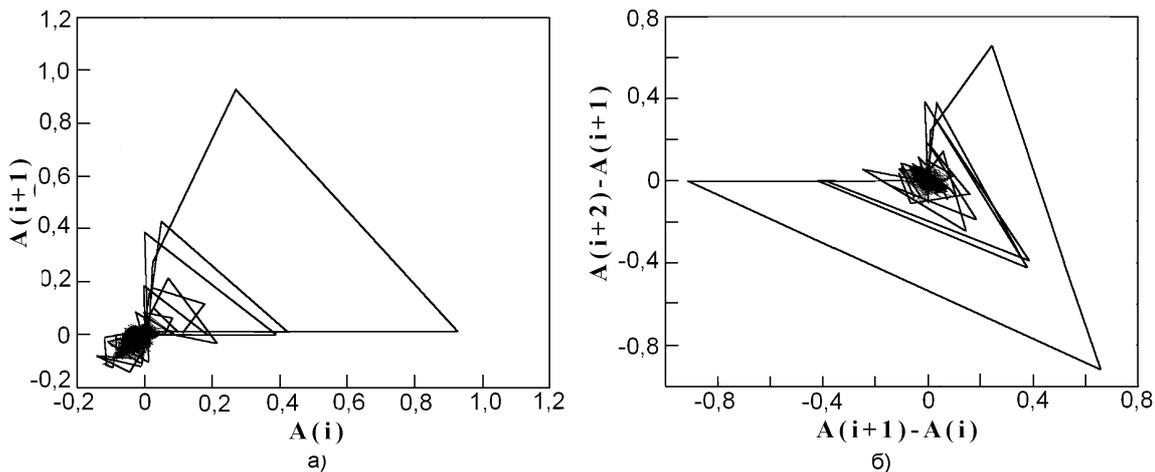


Рис. 4. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения геля оксигидрата циркония (I) типа

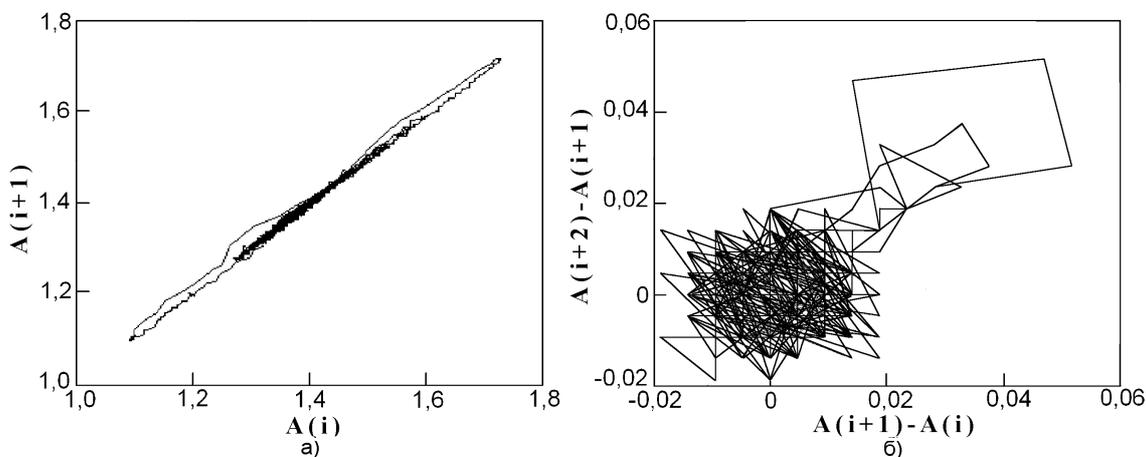


Рис. 5. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения геля оксигидрата циркония (II) типа

3. Формируются странные шпуровые аттракторы для гелей оксигидратов циркония, полученных при температурах 283 К и 284 К. Характерные кривые представлены на рис. 7.

4. Формируются аттракторы с высокой степенью хаоса, после второго возвращения выделяется тентовая конфигурация. Присущи оксигидратным гелям (рис. 8), синтезированным при температурах 283 К и 284 К.

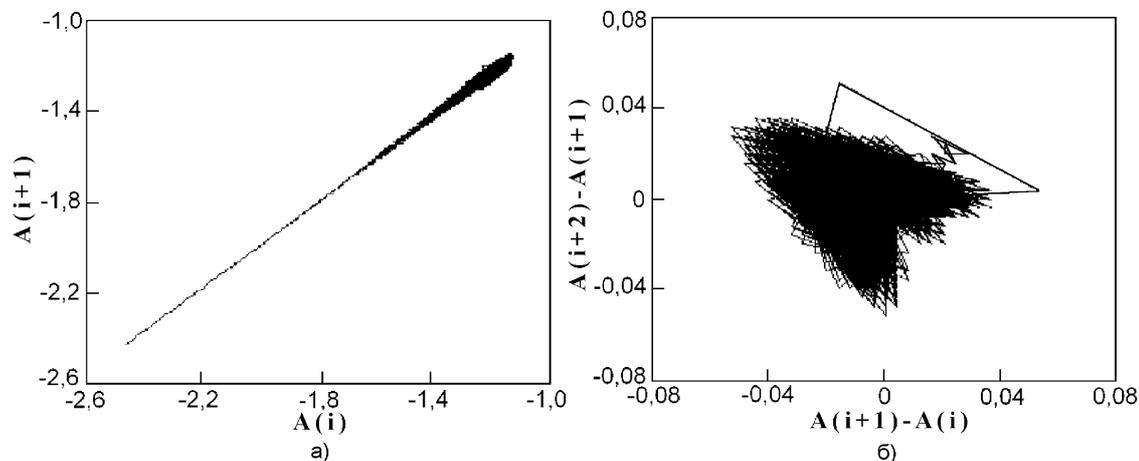


Рис. 6. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения геля оксигидрата циркония (II) типа

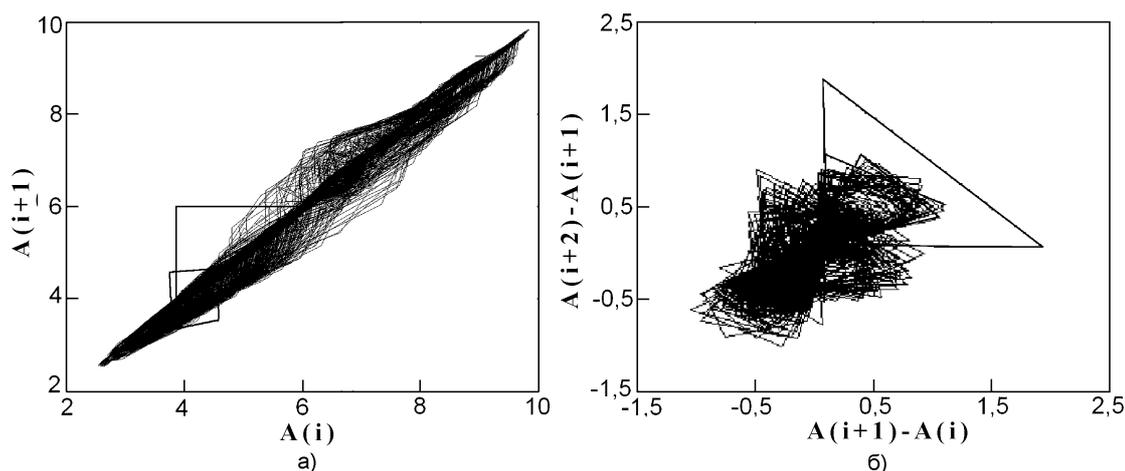


Рис. 7. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения геля оксигидрата циркония (III) типа

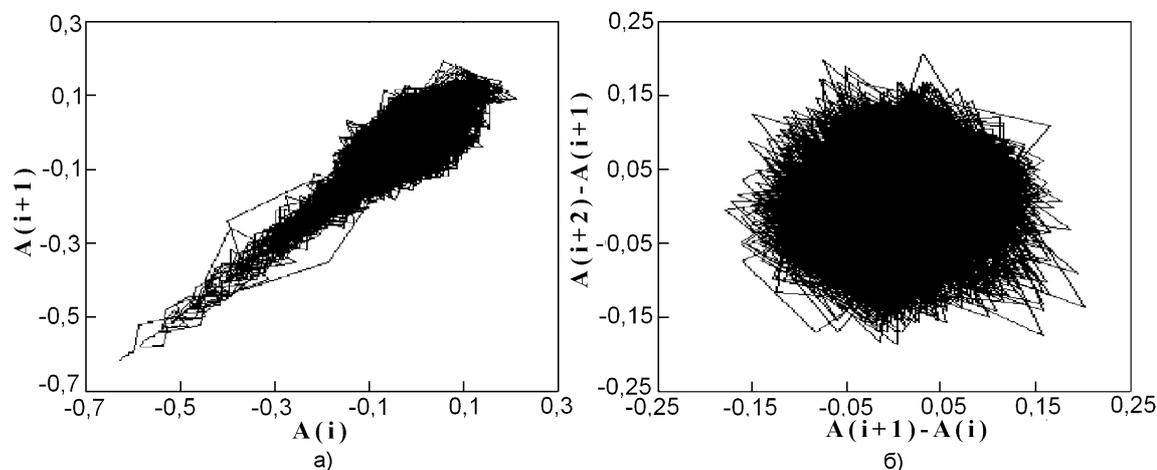


Рис. 8. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения геля оксигидрата циркония (IV) типа

Таким образом, аттракторы гелей оксигидрата циркония, синтезированных вблизи температуры термотропного перехода (283 К и 284 К) обладают большим разнообразием и формируют шпуровые аттракторы и аттракторы типа Лози с большим перемешиванием, то есть странные аттракторы с высокой степенью хаоса. Подобное разнообразие предполагает хаотичность процессов, протекающих в гелях, синтезированных при температурах 283 К и 284 К.

Аттракторы гелей оксигидрата циркония, синтезированных при температуре 286 К, формируют шпуровые аттракторы, образованные простыми фигурами типа тента, что и говорит о жидкокристалличности данных гелей.

### **Заключение**

Для гелей оксигидрата циркония, полученных при температурах 283 К и 284 К, характерно разнообразие возможных процессов, протекающих в данных гелевых системах. Подобное разнообразие предполагает хаотичность оксигидратных систем.

В гелях оксигидрата циркония, синтезированных при температуре 286 К, выявлена большая структурированность.

Для гелей оксигидрата циркония, полученных при температурах 283 К и 284 К, характерно наибольшее разнообразие различных типов аттракторов, что говорит о хаотичности оксигидратных систем, синтезированных при данных температурах.

Аттракторы гелей оксигидрата циркония, синтезированных при температуре 286 К, формируют шпуровые аттракторы, образованные простыми фигурами типа тента, что предполагает жидкокристалличность данных гелей.

Подобный переход одного состояния оксигидратной системы в другое свидетельствует о том, что в области температур 283 К и 284 К находится точка термотропного перехода.

### **Литература**

1. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М. Электропроводность самоорганизации оксигидратных гелей// Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. – 2004. – № 3. – С. 81–85. ([www.csc.ac.ru/news](http://www.csc.ac.ru/news)).
2. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. Самоорганизация геля в потенциале Леннарда–Джонса// Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. – 2004. – № 3. – С. 86–90. ([www.csc.ac.ru/news](http://www.csc.ac.ru/news)).
3. Самоорганизационное формирование гелевой мембраны оксигидрата циркония в условиях самопроизвольного пульсационного электротока// Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. – 2005. – № 3 (готовится к печати) ([www.csc.ac.ru/news](http://www.csc.ac.ru/news)).
4. Bezruchko V.P., Kuznetsov S.P., Seleznev Y. P. Experimental observation of dynamics near the torus-doubling terminal critical point // Physical review. – 2000. – V. 62. – № 6. – P. 7828–7829.
5. Анищенко В.С. Знакомство нелинейной динамикой: лекции соровского профессора: Учебн. пособие. – М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. – 232 с.
6. Берже П., Помо И., Видал К. Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности/ Пер. с франц. – М.: Мир, 1991. – 368 с.

*Поступила в редакцию 9 августа 2005 г.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДВУХКАЛЬЦИЕВЫМ СИЛИКАТОМ

*И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, И.А. Семенова, Л.И. Гагарина*

**Исследовалась сорбция тяжелых металлов из водных растворов двухкальциевым силикатом. Определены основные сорбционные характеристики двухкальциевого силиката: обменная емкость, коэффициент распределения, степень извлечения, оптимальная высота загрузки в сорбционную колонку. Сделаны выводы о возможности применения двухкальциевого силиката в качестве сорбента некоторых тяжелых металлов из водных растворах для решения экологических проблем.**

Увеличение количества антропогенных загрязнений, поступающих в водоемы, ужесточение санитарных требований, предъявляемых к качеству воды, приводят к необходимости осуществления комплекса мероприятий по предотвращению сброса неочищенных или недостаточно очищенных стоков в водные источники. В связи с этим, эффективная очистка сточных вод от радионуклидов и ионов тяжелых металлов приобретает особую актуальность для предприятий уральского региона. В решении этих проблем используются разнообразные методы очистки, сорбционный – один из них.

Как и любой другой, сорбционный метод имеет свои недостатки и преимущества. Поиск надежных, доступных и дешевых сорбционных материалов является актуальной задачей, поэтому, в настоящее время проводятся научно-исследовательские работы на теоретическом и практическом уровнях по использованию в качестве сорбентов как природных материалов (торф, глина), так и техногенных отходов (шлаки, зола).

Авторами представлены результаты исследований, связанных с определением возможности применения самораспадающегося феррохромового шлака, основной минеральной составляющей которого является двухкальциевый силикат, в качестве сорбента радиоактивных и тяжелых металлов из водных растворов.

Шлак феррохромовый самораспадающийся образуется при производстве низкоуглеродистого и среднеуглеродистого феррохрома. Согласно экспертизе, проведенной в Институте испытаний и сертификации минерального сырья при УГГГА г. Екатеринбург, шлак феррохромовый самораспадающийся металлургического производства ОАО «ЧЭМК» соответствует требованиям безопасности и может использоваться в строительстве без ограничений [1]. Химический состав феррохромового шлака представлен в таблице.

Химический состав феррохромового шлака, мас. %

SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>общ</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
25,68	8,25	1,51	4,89	45,89	13,93

Минералогический состав закристаллизовавшихся шлаков производства низкоуглеродистого феррохрома определяется его химическим составом и скоростью охлаждения. По данным рентгенофазового анализа основными минералами являются двухкальциевые силикаты  $\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> (шеннонит),  $\alpha$ '- и  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и составляют до 95% от общего количества минералов в шлаке [2, 3]. Кроме того, имеется вновь образованная хромистая шпинель – пикохромит (Mg, Fe)(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и периклаз MgO.

Для изучения сорбционных свойств феррохромового шлака использовали растворы, содержащие катионы церия, железа и меди. Растворы готовились из кристаллогидратов нитрата меди (II), хлорида железа (III), нитрата церия (III) (реактивов марки «Ч»). Концентрация приготовленных растворов была 5 г/л. Для трансурановых и группы редкоземельных элементов, в качестве элемента – имитатора использовался церий (Ce) [4].

Навеску шлака, исходя из принятого в методике соотношения твердой (в граммах) и жидкой (в мл) фаз, помещали в колбу и заливали водными растворами нитрата меди, нитрата церия или хлорида железа, устанавливали режим (динамический или статический) и время контакта.

При проведении эксперимента в динамическом режиме, то есть при постоянном перемешивании водного раствора с помощью магнитной мешалки, по истечении времени эксперимента, исследуемый раствор фильтровали через плотный бумажный фильтр (синяя лента) и определяли концентрацию соответствующих металлов в растворе.

При проведении эксперимента в статическом режиме через заданные промежутки времени исследуемый водный раствор отделяли от сорбента и фильтровали через плотный бумажный фильтр. Затем определяли концентрацию церия, меди или железа в растворе. Высокие концентрации меди, более 1 г/л, определяли титриметрически йодометрическим методом [5]. Малые концентрации меди в растворе определяли фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом [5]. Содержание железа в водном растворе определяли фотометрическим методом с сульфасалициловой кислотой в аммиачном растворе [5]. Высокие концентрации церия в растворе, более 50 мг/л, определяли титриметрическим методом окисления церия персульфатом аммония в кислой среде и последующим титрованием солью Мора в присутствии индикатора – ферроина [5]. Малые концентрации церия в растворе, менее 50 мг/л, определяли фотоколориметрическим методом с Арсеназо-III на фотометре фотоэлектрическом КФК-3 [6].

Для определения полной обменной емкости (ПЕ) феррохромового шлака навеску шлака 2 г заливали раствором нитрата меди (II) определенного объема, содержащего большой избыток сорбируемого иона. Исходная концентрация – 30 г/л, (соотношение твердой и жидкой фаз 1/25; 1/50; 1/100; 1/150). В течение часа сорбент контактировал с водным раствором соли при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. После этого раствор фильтровали и определяли концентрацию меди в растворе. Зная исходную массу меди, взятую для эксперимента, и массу меди, оставшейся в растворе, по разности определяли массу меди сорбированной шлаком. Аналогично исследования проводились для ионов железа: навески сорбента по 5 г заливали раствором хлорида железа (III) с концентрацией 20 г/л, (соотношение твердой и жидкой фаз 1/5; 1/10; 1/15; 1/40).

По результатам исследований можно сделать следующие обобщения и выводы.

1. Растворы, полученные после контакта феррохромового шлака с дистиллированной водой и нитратом меди (II), имеют щелочную реакцию. После контакта с дистиллированной водой в статических условиях значения pH растворов находятся в пределах 11,05–11,58, а в динамических изменяется от 11,65 до 8,3. С нитратом меди (II) в динамических условиях значения pH растворов изменяется от 4,81 до 10,87.

2. Динамика изменения концентраций церия, меди и железа в водных растворах представлена на рис. 1–3.

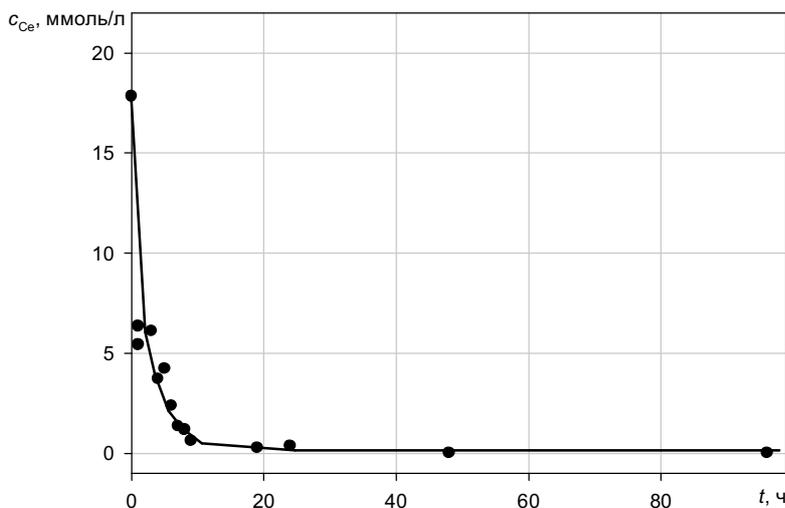


Рис. 1. Изменение концентрации церия в водном растворе нитрата церия (III) при контакте феррохромового шлака в статическом режиме

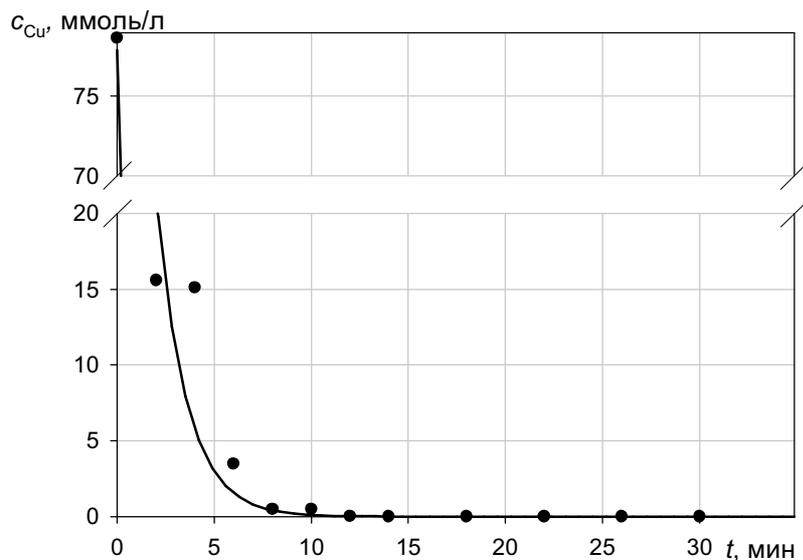


Рис. 2. Изменение концентрации меди в водном растворе нитрата меди (II) при контакте феррохромового шлака в динамическом режиме

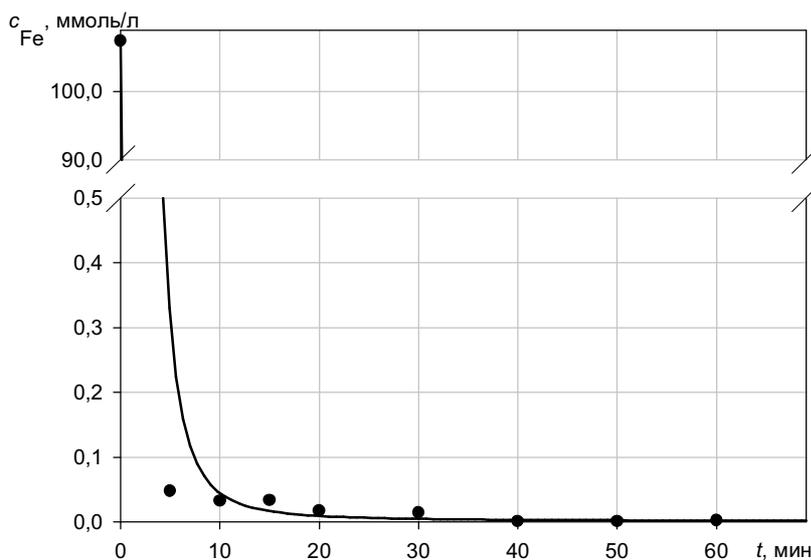


Рис. 3. Изменение концентрации железа в водном растворе хлорида железа (III) при контакте феррохромового шлака в динамическом режиме

3. Определены следующие характеристики сорбционной способности феррохромового шлака:

1) коэффициент распределения церия между сорбентом и раствором нитрата церия (III) находится в пределах  $416 \div 520$ ;

2) коэффициент распределения меди (II) между сорбентом и раствором нитрата меди (II) находится в пределах  $560 \div 570$ ;

3) коэффициент распределения железа (III) между сорбентом и раствором хлорида железа (III) находится в пределах  $655 \div 670$ ;

4) полная емкость шлака равна:

а)  $Ce^{3+}$ : ПЕ = 3,6 мг-экв/г шлака;

б)  $Cu^{2+}$ : ПЕ = 11,05 мг-экв/г шлака;

в)  $Fe^{3+}$ : ПЕ = 3,56 мг-экв/г шлака.

4. Эффективность удаления сорбентом церия (III), меди (II) и железа (III) из водных растворов нитрата церия (III), нитрата меди (II), хлорида железа (III) составляет соответственно 99,88%, 99,98% и 99,99%.

5. Установлена минимальная высота загрузки шлака в сорбционную колонку. Для  $\text{Ce}^{3+}$  высота загрузки составляет 1,3 см; для  $\text{Cu}^{2+}$  – 1,70 см и  $\text{Fe}^{3+}$  – 0,25 см, при которой степень очистки 100 мл растворов нитрата церия (III), нитрата меди (II), хлорида железа (III) составляет соответственно: 99,80%; 99,93 %; 99,97 %. Результаты представлены на рис. 4–6.

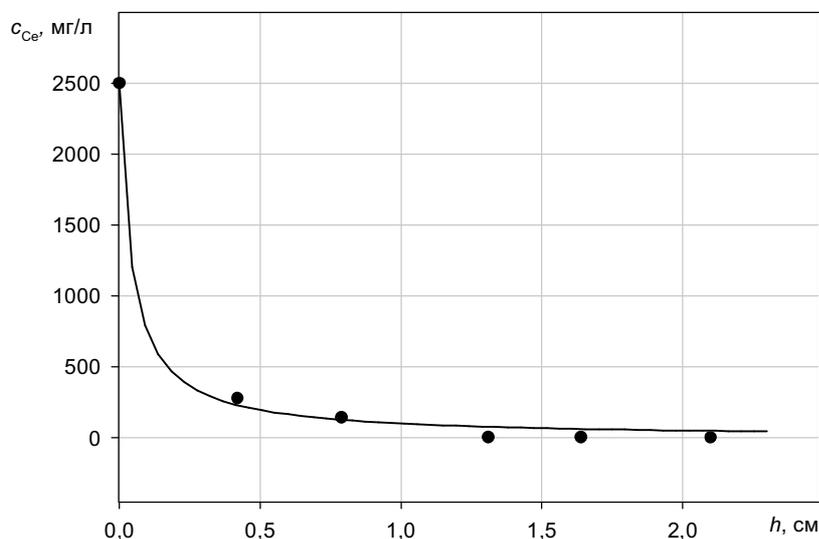


Рис. 4. Зависимость концентрации церия в фильтрате от высоты шлакового слоя

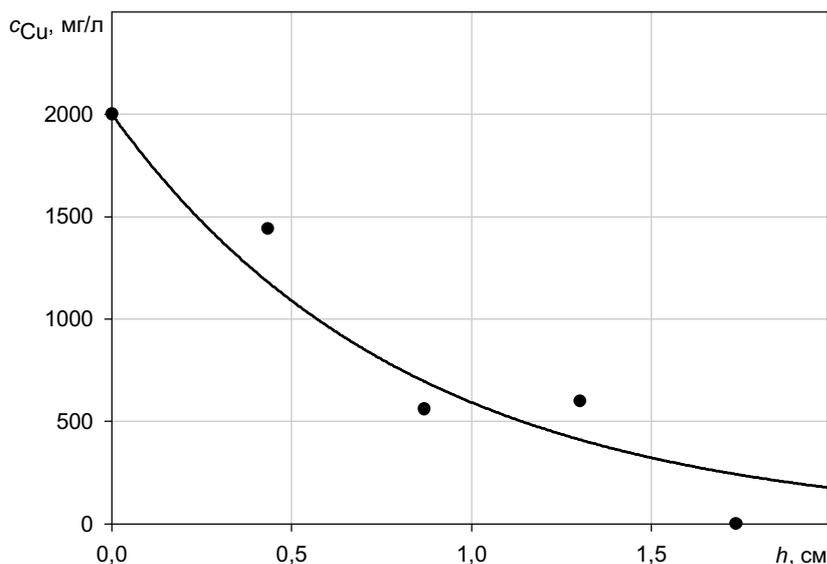


Рис. 5. Зависимость концентрации меди в фильтрате от высоты шлакового слоя

6. Степень выщелачивания церия (III) и меди (II) из отработанного феррохромового шлака в среднем, по результатам опытов, составила 0,007 мас.% и менее 0,001 мас.%, соответственно, т.е. десорбция в условиях эксперимента практически отсутствует. В этом случае правильнее ввести термин «сорбент с необратимыми свойствами» или «иммобилизатор».

7. Изучено влияние изменения соотношения твердой и жидкой фазы (по массе) на степень извлечения сорбентом церия, меди и железа из водных растворов нитрата церия (III), нитрата меди (II) и хлорида железа (III).

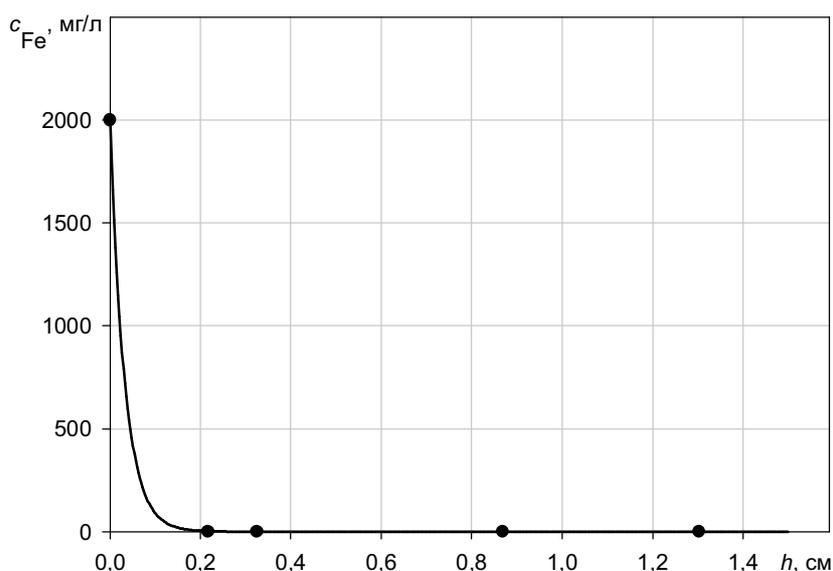


Рис. 6. Зависимость концентрации железа в фильтрате от высоты шлакового слоя

Феррохромовый шлак, основной минеральной составляющей которого является двухкальциевый силикат, можно использовать в качестве материала для фиксации донных отложений, загрязненных радионуклидами. Такой способ иммобилизации радиоактивных отходов позволит предотвратить миграцию радионуклидов с подземными водами. Феррохромовый шлак может быть применен для необратимой сорбции железа и меди из промышленных сточных вод с последующим использованием в металлургических агрегатах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и Правительства Челябинской области, грант №006.03.06-04.БМ.*

#### Литература

1. Заключение экспертизы № 12/1–2000 Института испытаний и сертификации минерального сырья при УГГГА. – Екатеринбург. – 2000.
2. Гасик М.И., Лякишев Ч.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
3. Ферросплавы, шлаки, огнеупоры: Атлас микроструктур, дифракционных характеристик/ И.Г. Вертий, Т.Л. Рождественская, Г.Г. Михайлов, В.И. Васильев. – Челябинск: Металл, 1994. – 112 с.
4. Иммобилизация радиоактивных отходов и проблемы развития ядерной энергетики/ И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин, Н.В. Герасимова, Е.Г. Ильин// Общество и радиация на рубеже веков: Сб. докл. пятых Южно-Уральских общественных слушаний. – Челябинск. – 2000. – С. 102–108.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. – Ч. 2. – 1206 с.
6. Степин В.В., Курбатова В.И. Определение малых концентраций компонентов в материалах черной металлургии. – М.: Металлургия, 1987. – 256 с.

*Поступила в редакцию 9 ноября 2005 г.*

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ЭНТРОПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

*А.Г. Рябухин*

Расчеты по уравнениям предложенной математической модели адекватны результатам, приводимым в справочной литературе для элементов подгруппы ванадия и их оксидов. Энтропия состоит из двух слагаемых:  $\Delta S_m$  (определяется массой частицы) и  $\Delta S_{in}$  (определяется взаимодействием частиц). Аддитивными являются обратные значения  $\Delta S_{in}$  с учетом объемных структурных постоянных.

Одной из важнейших термодинамических и теплотехнических характеристик веществ является энтропия. Ее изменение  $\Delta S$  связано с «не конвертируемой теплотой». Наибольший теоретический и практический интерес представляет расчет энтропии веществ в конденсированном состоянии, так как в газовой фазе этот вопрос решен методами статистической физики.

Вычисления энтропии сложных веществ (в частности, оксидов) суммированием энтропий элементов или их инкрементов не дают результатов, согласующихся с экспериментами.

Отсюда следует необходимость создания математической модели определения энтропии кристаллических веществ.

«Энтропия твердого тела зависит от атомных весов составляющих его атомов и сил, действующих между этими атомами» [1]. Это высказывание 1921 года. К сожалению, автор не стал развивать идею взаимодействий в кристаллах, а пошел на поиски инкрементов, хотя в 1951 г он опубликовал эмпирическое уравнение для расчета энтропии одноатомных ионов в водном растворе в зависимости от его атомной массы и кристаллического радиуса по Л. Полингу.

В 1976 г. я уточнил численные значения коэффициентов в эмпирическом уравнении Латимера [2], но уравнение осталось эмпирическим с необоснованными теоретически коэффициентами и произвольными радиусами ионов и добавок к ним (к тому же эта сумма в квадрате, что противоречит физическому смыслу). Проблема ионных радиусов решена [3, 4], вскрыт физический смысл добавок [4]. Созданы согласующиеся с экспериментами математические модели расчетов термических характеристик ионов ( $s^2p^6$ ) в водном и аммиачном растворах. Для ионов ( $s^2p^6$ ) вопрос решен [4, 5]. Сделан шаг к нахождению термических данных ионов  $d$  – элементов [6, 7] в водном растворе.

В отношении кристаллического состояния пока создана только математическая модель расчета энтальпии кристаллической решетки [4]. Экскурс в историю необходим для лучшего понимания диалектики познания этих сложных вопросов.

Вернемся к высказыванию Латимера.

Примем

$$S = \Delta S_m + \Delta S_{in}, \quad (1)$$

$\Delta S_m$  – от mass – масса;  $\Delta S_{in}$  – от interaction – взаимодействие.

Все дальнейшие расчеты отнесены к одному моллю металла, энтропия в Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Частицы имеют одну степень свободы поступательного движения (вдоль пути взаимодействия), то есть

$$\Delta S_m = \frac{1}{2} R \ln M, \quad (2)$$

$M$  – относительная молекулярная (атомная) масса;  $R = 8,31441$  – универсальная постоянная.

Математическая модель расчета  $\Delta S_{in}$  еще не создана, однако для проверки справедливости ур. (1) используем следующее:

$$\Delta S_{in} = S - \frac{1}{2} R \ln M. \quad (3)$$

Для расчета  $\Delta S_{in}$  оксида произвольного состава  $MeO_x$  используем оправдавший себя подход при расчете теплоемкости [8–10], то есть аддитивность обратных величин с учетом линейной и объемной структурных постоянных.

Электронная структура атомов и ионов определяет свойства химических связей и пространственное расположение частиц, то есть структуру вещества.

Используем методику [8–10] деления системы  $Me-O$  на области твердых растворов внедрения (ОТР), границами между которыми являются кристаллообразующие вещества (КО). Примем, что внутри каждой ОТР монотонно изменяются свойства оксидов с изменением состава. При этом происходит переход от одной структуры к другой, что отражается на величинах структурных постоянных  $K$  для каждой ОТР.

Таблица 1

Типы кристаллических структур оксидов подгруппы ванадия [13, 23, 24]

	Me	MeO	Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	MeO <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	2	3	4	5	6	7
V	ОЦК	ГЦК	Тетрагон.	Монокл.	Тетрагон.	Ромбич.
Nb	ОЦК	ГЦК	ГЦК	–	ГПУ	Монокл.
Ta	ОЦК	ГЦК	–	Тетрагон.	Тетрагон.	Ромбич.

Из данных табл. 1 следует:

1. У всех элементов  $Me$  кристаллизуются в структуре ОЦК,  $MeO$  – в ГЦК. В первой ОТР ( $Me - MeO$ ) величина  $K_1$  одинакова.

2. Структуры оксидов ванадия ( $x = 1 - 2$ ) отличаются от аналогичных для  $Nb$  и  $Ta$ , поэтому  $K_2$  для  $VO_x$  должна отличаться от структурных постоянных для  $NbO_x$  и  $TaO_x$ .

3. Структуры  $VO_x$  ( $x = 2-2,5$ ) одинаковы с  $TaO_x$  и  $K_3(VO_{2,5}) = K_3(TaO_{2,5})$ .

Переход от одного оксида к другому параллельный (встречный) процесс, поэтому для определения интегральной величины необходимо суммировать обратные значения свойства кристаллообразующего и суммы свойств компонентов с учетом кристаллических структур.

Предлагается основное уравнение модели в виде

$$\frac{1}{\Delta S_{in}(MeO_x)} = \frac{1}{\Delta S_{in}(KO)} - \frac{X - X(KO)}{K[\Delta S_{in}(O) + \Delta S_{in}(KO)]} \quad (4)$$

### Система ванадий – кислород

Для проверки ур. (4) используем энтропии оксидов ванадия. Кислород входит в состав всех оксидов. При адсорбции, которая предшествует химическому взаимодействию, двухатомные молекулы простых веществ диссоциируют [11]. При этом атомы не существуют в свободном состоянии, а при адсорбции вступают в связь с металлом или диффундируют через оксид и в расчетах используется  $\frac{1}{2}S^0(O_2, \text{г}, 298)$ .

$S^0(O_2, \text{г}, 298) = 205,035 \pm 0,008$ ;  $\frac{1}{2}S^0(O_2) = S(O) = 102,5175$ ;

$$\Delta S_m(O) = \frac{1}{2} R \ln 15,9994 = 11,5261; \Delta S_{in}(O) = 102,5175 - 11,5261 = 90,9914.$$

В табл. 2 приведены экспериментальные данные [12–22]. Энтропии в основном взяты из [21, 22], в которых приводятся доверительные интервалы.

Из рис. 1 следует, что  $\Delta S_{in}^{-1} - X$  образуют три ОТР.

В 1ОТР кристаллообразующим (КО) является металл. Ванадий кристаллизуется в структуре ОЦК ( $\alpha - Fe$ ), монооксид – в ГЦК ( $NaCl$ ). В этом случае  $K_1 = 0,5$ . Подстановка численных величин в ур. (4) дает ( $x = 0 \div 1$ ):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta S_{in}(VO_x)} &= \frac{1}{\Delta S(V)} - \frac{X}{0,5[\Delta S_{in}(O) + \Delta S_{in}(V)]} = \\ &= \frac{1}{12,239} - \frac{X}{0,5(90,9915 + 12,239)} = 0,08118 - 0,01936X. \end{aligned} \quad (5)$$

В табл. 2–4 приводятся наряду с экспериментальными данными результаты расчетов S оксидов, для которых имеются какие-либо данные. На рис. 1–3 они обозначены + (крест).

Энтропии оксидов ванадия (эксперимент и расчет)

Таблица 2

Вещество	S [12–22]	M	$\Delta S_m$ ур.(2)	$\Delta S_{in}$ ур.(3)	$\Delta S_{in}^{-1}$	$\Delta S_{in}^{-1}$ ур.(5–7)	S ур.(1)
V	28,670 $\pm 0,335$	50,9415	16,341	12,329	0,08111	0,08111	28,670
VO <sub>0,86</sub>	32,761 $\pm 0,418$	64,701	17,335	15,426	0,06483	0,06489	32,746
VO	33,540 $\pm 0,419$	66,941	17,476	16,064	0,06225	0,06225	33,540
VO <sub>1,24</sub>	38,828 $\pm 0,418$	70,781	17,708	21,120	0,04735	0,04731	38,845
VO <sub>1,30</sub>	40,710 $\pm 0,418$	71,741	17,764	22,446	0,04358	0,04357	40,716
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> VO <sub>1,5</sub>	98,788 49,894 $\pm 0,628$	74,941	17,945	31,944	0,03130	0,03130	49,898
V <sub>3</sub> O <sub>5</sub> VO <sub>1,667</sub>	154,808 51,603 $\pm 1,396$	77,607	18,091	33,512	0,02984	0,02964	51,825
V <sub>4</sub> O <sub>7</sub> VO <sub>1,75</sub>	211,433 52,858 $\pm 0,209$	78,940	18,162	34,696	0,02882	0,02882	52,864
V <sub>6</sub> O <sub>11</sub> VO <sub>1,833</sub>	323,842 53,974 $\pm 1,396$	80,274	18,231	35,743	0,02798	0,02799	53,957
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> VO <sub>2,5</sub>	131,047 65,524 $\pm 0,418$	90,940	18,750	46,774	0,02138	0,02138	65,523
VO <sub>0,5</sub>	–	58,9412	16,947	–	–	0,07150	31,609
VO <sub>1,15</sub>	–	69,341	17,623	–	–	0,05268	36,606
VO <sub>1,29</sub>	–	71,581	17,755	–	–	0,04414	40,408
VO <sub>1,333</sub>	–	72,274	17,795	–	–	0,04150	41,889
VO <sub>1,39</sub>	–	73,181	17,874	–	–	0,03805	44,129

Во 2 ОТР кристаллообразующим выступает VO, кристаллизующийся в структуре ГЦК (NaCl). Граница проходит по V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – структура тетрагональная ( $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Этому переходу соответствует

$$K_2 = \frac{1 K(\text{ГЦК})}{3 K(\text{тетр})} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} = 0,15309.$$

Ур. (4) можно представить так ( $X = 1 \div 1,5$ ):

$$\frac{1}{\Delta S_{in}(\text{VO}_x)} = \frac{1}{\Delta S_{in}(\text{VO})} - \frac{X-1}{K_2 [\Delta S_{in}(\text{O}) + \Delta S_{in}(\text{VO})]} = \frac{1}{16,409} - \frac{X-1}{0,15309(90,9914 + 16,409)} = 0,06182 - 0,06095(X-1) = 0,12277 - 0,06095X. \quad (6)$$

В 3 ОТР кристаллообразующим можно выбрать хорошо изученный и широко используемый (катализатор окислительно-восстановительных процессов с участием кислорода) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ромбическая V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Переходу структур V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> отвечает  $K_3 = \sqrt{3} - 1 = 0,73205$ . Для третьей ОТР ( $X = 1,5 \div 2,5$ ):

$$\frac{1}{\Delta S_{in}(VO_x)} = \frac{1}{\Delta S_{in}(VO_{2,5})} - \frac{X-2,5}{K_3 [\Delta S_{in}(O) + \Delta S_{in}(VO_{2,5})]} = 0,02138 - 0,009965(X-2,5) = 0,04629 - 0,009965X. \quad (7)$$

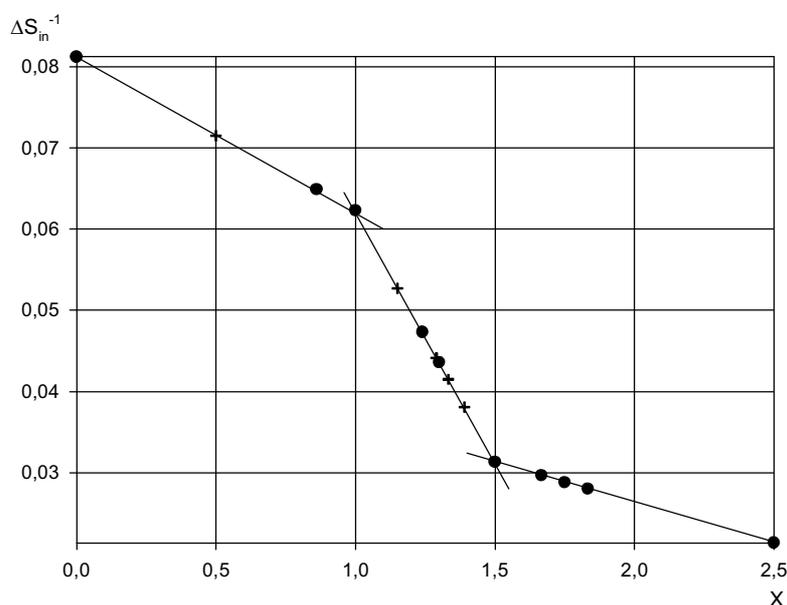


Рис. 1. Взаимосвязь обратной величины энтропии взаимодействия с составом оксидов ванадия: ● – эксперимент, + – расчет

Данные табл.2 (колонки 2 и 8) показывают хорошее согласие опытных и расчетных величин стехиометрических и нестехиометрических оксидов ванадия, для которых имеются справочные данные по энтропиям. В табл. 2–4 приведены также результаты расчетов энтропий оксидов, для которых известен состав (диаграммы состояния), но отсутствуют сведения о термических константах.

### Система ниобий – кислород

В табл. 3 и на рис. 2 приведены справочные и расчетные величины энтропий оксидов ниобия. Из рис. 2 следует, что в системе Nb – O также существует три ОТР: Nb–NbO, NbO – NbO<sub>2</sub> и NbO<sub>2</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Уравнение формы ур. (5) для первой ОТР Nb – NbO,  $K_1 = 0,5$ :

$$\Delta S_{in}^{-1}(NbO_x) = 0,05648 - 0,01867X \quad (8)$$

Таблица 3

Энтропии оксидов ниобия (эксперимент и расчет)

Оксид	M	S [12–22]	$\Delta S_m$ ур.(2)	$\Delta S_{in}$ ур.(3)	$\Delta S_{in}^{-1}$ ур.(9)–(11)	S ур.(1)
1	2	3	4	5	6	7
Nb	92,9064	36,568±0,209	18,839	17,729	0,056405	36,568
NbO	108,9058	46,000±0,209	19,499	26,501	0,037734	46,000
NbO <sub>2</sub>	124,9052	54,518±0,418	20,069	34,449	0,029028	54,518
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> NbO <sub>2,5</sub>	132,9049	68,604±0,042	20,327	48,277	0,020714	68,604
NbO <sub>1,333</sub>	114,239	–	19,698	28,883	0,034623	48,581
NbO <sub>1,5</sub>	116,9055	–	19,794	29,972	0,033364	49,766
NbO <sub>1,667</sub>	119,572	–	19,888	31,559	0,031687	51,447

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7
NbO <sub>2,417</sub>	131,577	–	20,285	45,339	0,022056	65,624
NbO <sub>2,455</sub>	132,185	–	20,305	46,672	0,021426	66,977
NbO <sub>2,468</sub>	132,393	–	20,311	47,146	0,021211	67,457
NbO <sub>2,480</sub>	132,585	–	20,317	47,593	0,210112	67,910

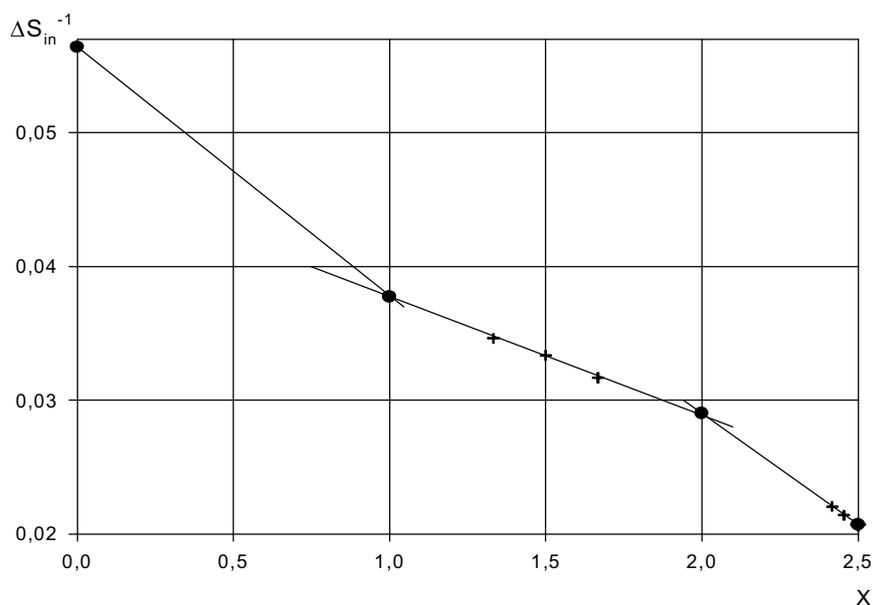


Рис. 2 Взаимосвязь обратной величины энтропии с составом оксидов ниобия:  
● – эксперимент, + – расчет

Во второй ОТР происходит переход от NbO к NbO<sub>2</sub> (тетрагональная). Этому соответствует  $K_2 = K(\text{ГЦК}) \frac{1}{\sqrt{3}-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}-1} = 0,96593$  (КО – NbO).

$$\Delta S_{in}^{-1}(\text{NbO}_x) = 0,04657 - 0,00881X. \quad (9)$$

При выборе в качестве репера NbO<sub>2</sub> в соответствии с ур. (4)  $K_2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}-1} = 0,90979$  и уравнение для второй ОТР имеет вид:

$$\Delta S_{in}^{-1}(\text{NbO}_x) = 0,04652 - 0,00876X. \quad (10)$$

Для третьей ОТР логично в качестве репера (КО) выбрать хорошо изученный пентаоксид диниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Переход от Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (моноклинная) к NbO<sub>2</sub> (тетрагональная) приводит к  $K_3 = \frac{\sqrt{3}}{4}$  и к ур. (11):

$$\Delta S_{in}^{-1}(\text{NbO}_x) = 0,06213 - 0,01658X. \quad (11)$$

Результаты расчетов по ур. (8)–(11) приведены в табл. 3 и на рис. 2. Расчетные и справочные величины хорошо согласуются в пределах доверительных интервалов экспериментальных данных.

Расчеты  $S^0(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  по ур. (9) и (10) дают соответственно 99,558 и 99,504, то есть среднее  $99,531 \pm 0,027$ . Это подтверждает справедливость предложенной математической модели и ее предсказательность. Аналогичные расчеты проведены для оксидов ванадия.

### Система тантал – кислород

Для этой системы приводятся энтропии Ta и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Оценку энтропий оксидов в трех ОТР можно произвести по уравнениям типа (3)–(11) с использованием их структурных постоянных и энтропий взаимодействия приведенных веществ.

Для 1 ОТР  $K_1=0,5$  и ур. (4) принимает вид:

$$\Delta S_{in}^{-1}(\text{TaO}_x) = 0,04992 - 0,01801X. \quad (12)$$

Расчеты по ур. (12) приведены в табл. 4 и на рис. 3

Таблица 4

Энтропии оксидов тантала (эксперимент и расчет)

Оксид	M	S [12–22]	$\Delta S_m$ ур.(2)	$\Delta S_{in}$	$\Delta S_{in}^{-1}$ ур.(12)–(14)	S ур.(1)
1	2	3	4	5	6	7
Ta	180,9479	41,631±0,167	26,599	20,032	0,04992	41,631
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> TaO <sub>2,5</sub>	220,9464	141,420±1,674 70,71±0,837	22,440	48,270	0,02072	70,710
TaO <sub>0,054</sub>	181,812	–	21,630	20,430	0,04895	42,060
TaO <sub>0,25</sub>	184,948	–	21,701	22,018	0,04542	43,719
TaO <sub>0,5</sub>	188,948	–	21,790	24,441	0,04092	46,231
TaO	196,947	–	21,962	31,338	0,03191	53,300
TaO <sub>1,333</sub>	202,280	–	22,073	33,542	0,02981	55,615
TaO <sub>1,5</sub>	204,947	–	22,128	34,764	0,02877	56,892
TaO <sub>1,667</sub>	207,614	–	22,182	36,079	0,02772	58,261
TaO <sub>2</sub>	212,947	–	22,287	39,032	0,02562	61,319

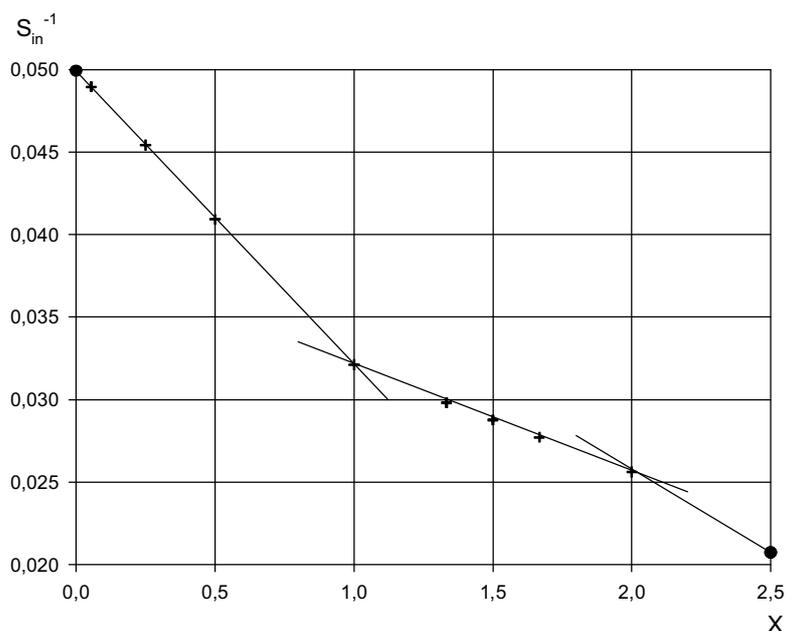


Рис. 3. Взаимосвязь обратной величины энтропии взаимодействия с составом оксидов тантала: ● – эксперимент, + – расчет

Полученная величина  $\Delta S_{in}(\text{TaO})$  использована для расчета  $\Delta S_{in}(\text{TaO}_2)$ . Переходу структуры ГЦК к тетрагональной соответствует  $K_2 = 2 \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} = 1,29904$ . Для второй ОТР ( $X = 1 \div 2$ )

$$\Delta S(\text{TaO}) = 0,03820 - 0,00629X. \quad (13)$$

Расчет по ур. (13) дает  $\Delta S_{in}(\text{TaO}_2) = 39,032$  и  $S(\text{TaO}_2) = 61,319$ .

В третьей ОТР [структуры  $\text{TaO}_x$  и  $\text{VO}_x$  ( $X = 2-2,5$ ) совпадают] при  $K_3 = \sqrt{3} - 1 = 0,732051$  дает

$$\Delta S_{in}^{-1}(\text{TaO}_x) = 0,04524 - 0,00981X. \quad (14)$$

Расчет по ур. (14) –  $\Delta S_{in}(\text{TaO}_2) = 39,032$  и  $S(\text{TaO}_2) = 61,319$ . Согласие расчетов по ур. (13) и (14) позволяет утверждать, что предложенная модель отвечает всем требованиям к математическим моделям физического процесса.

В табл. 4 и на рис. 3 приведены результаты расчетов по ур. (12)–(14) для оксидов тантала, для которых известны кристаллические структуры.

Взаимосвязь энтропии взаимодействия и электронной структуры, количества электронов и их ориентации, магнитной проницаемости и т.д. требует специального исследования.

### Заключение

1. Предложена математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов.
2. Энтропия складывается из двух величин:  $\Delta S_m$  (определяется массой частиц) и  $\Delta S_{in}$  (определяется взаимодействием).
3. Обратная величина  $\Delta S_{in}$  оксида равна сумме обратных значений  $\Delta S_{in}$  кристаллообразующего и компонентов с учетом структурной постоянной.
4. Адекватность модели экспериментальным данным показана на примерах оксидов (дальтонидах и бертоллидах) ванадия, ниобия и тантала.
5. Показана возможность расчета энтропии образования оксидов произвольного состава.
6. Предсказательность модели подтверждена на примерах оксидов ванадия, ниобия и тантала.

### Литература

1. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах/ Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 400 с.
2. Рябухин А.Г. Электрохимические и коррозионные свойства пористых электродов. – Челябинск: Южно-Ур. кн. изд., 1976. – 132 с.
3. Ryabukhin A.G. Effective ionic radii// Высокотемпературные расплавы. ЧНЦ УрО РАН. – 1996. – № 1. – С. 33–38.
4. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
5. Рябухин А.Г. Стандартная энтропия катионов ( $s^2p^6$ ) в водном растворе // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2000. – Вып. 2. – С. 32–35.
6. Рябухин А.Г. Координационные числа двухзарядных ионов 3d-элементов и их магнитная восприимчивость // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 3(20). – С. 23–25.
7. Рябухин А.Г. Энтальпия гидратации двухзарядных ионов 3d-элементов и их координационные числа // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 3(19). – С. 28–31.
8. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей  $C_p^0$  нестехиометрических соединений // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып.4(21). – С.38–42.
9. Рябухин А.Г. Расчет молярных теплоемкостей  $C_p^0$  нестехиометрических бинарных соединений (бертолидов) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – № 8(24). – Вып. 4. – С. 134–141.
10. Рябухин А.Г., Стенников М. А. Теплоемкость кристаллических оксидов. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2004. – 84 с.
11. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций/ Пер. с англ. – М.: ИИЛ, 1948. – 584 с.
12. Физический энциклопедический словарь/ Гл. редактор. Б.А. Введенский. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – Т.3. – 924 с.
13. Химическая энциклопедия/ Гл. редактор И.Л. Кнунянц. – М.: Большая Российская энцикл., 1988. – Т.3. – 623 с.
14. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Metallurgia, 1965. – 240 с.
15. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 500 с.
16. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1966. – Т. 2. – 836 с.

## Химия

---

17. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
18. Краткий справочник физико-химических величин/ Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 242 с.
19. Некрасов Б.В. Курс общей химии. – Л.: Госхимиздат, 1952. – 972 с.
20. Краткая химическая энциклопедия/ Под ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энцикл., 1961. – Т.1. – 1262 с.
21. Термические константы веществ/ Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1974. – Вып. 7. – 343 с.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Кн. 2. (Т. 1). – 326 с.; 1982. – Кн. 2 (Т. 4). – 360 с.
23. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Metallurgia, 1978. – 471 с.
24. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматиз, 1961. – 863 с.
25. Рябухин А.Г. Р-потенциал // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Челябинск, 1999. – Вып.3. – С. 23–25.
26. Рябухин А.Г. Способ согласования термических свойств веществ// Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Челябинск, 2000. – Вып.2. – С. 29–31.
27. Рябухин А.Г. Стандартная энтропия электрона в водном растворе // ЖФХ. – 1977. – Т. LI. – № 4. – С. 968–969.

*Поступила в редакцию 1 ноября 2005 г.*

# РАСЧЕТ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ В ПРИБЛИЖЕНИИ ТЕОРИИ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ<sup>1</sup>

*А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов*

С использованием методологии полного термодинамического моделирования и модели ассоциированного раствора рассчитано содержание веществ в жидком оксидном растворе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ , активности индивидуальных оксидов алюминия, кальция и кремния как компонентов раствора при 1873 К. Показано, что использованный подход позволяет описывать термодинамические характеристики оксидных расплавов, отличающихся сильным взаимодействием компонентов.

Методология полного термодинамического моделирования (ПТМ) и программный комплекс «АСТРА-4» [1] использованы для расчета активности компонентов оксидных расплавов в тройной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ , отличающейся сильным взаимодействием компонентов.

Состав жидкого раствора описывали в рамках модели ассоциированного раствора [1]. В качестве составляющих жидкого раствора принимали индивидуальные простые оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , а также группировки (кластеры)  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , состав которых тождественен реально существующим сложным оксидам диаграммы состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ . Термодинамические свойства группировок в жидком растворе описывали термодинамическими свойствами соответствующих соединений при температуре раствора. В используемой модели теплоты смешения между оксидами и соответствующими группировками принимаются равными нулю, энтропия смешения рассчитывается как для идеального раствора (ИР). Состав раствора определяется равновесным состоянием всей системы «оксидный расплав–газ» при достижении системой глобального экстремума термодинамического потенциала (максимум энтропии) в преобразованной изолированной системе.

Моделирование выполнено для системы  $\text{Al--Ca--Si--O--Ar}$ . В качестве исходных параметров для ПТМ задавали брутто-состав системы, соответствующий выбранной фигуративной точке на диаграмме состояния, общее давление 0,1 МПа (1 атм) и температуру равновесного состояния 1873 К. Первичная информация ПТМ использовалась для расчета термодинамических свойств расплавов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ .

Температуры плавления индивидуальных веществ, выбранных в качестве составляющих ассоциированного раствора, имеют следующие значения [2–4], К:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –2327,  $\text{CaO}$  – 2888,  $\text{SiO}_2$  – 1996,  $\text{CaSiO}_3$  – 1813,  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  – 2000,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – 1693,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  – 2343,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  – 1808,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  – 1728,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  – 1872,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  – 2048,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  – 2123,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  – 1816,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  – 1856. Температура плавления некоторых индивидуальных веществ превышает температуру, выбранную для моделирования, поэтому предварительно термодинамические характеристики данных веществ были преобразованы в соответствии с гипотетическим переходом твердых веществ в жидкое состояние при 1373 К. В основе преобразований лежит представление о независимости энтропии плавления вещества от температуры. Например, энтропия плавления оксида кальция:

$$\Delta_{\text{пл}}S^\circ = \Delta_{\text{пл}}H^\circ / T_{\text{пл}}^\circ = 17199/2888 = 5,96 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (1)$$

При температуре гипотетического плавления  $T_{\text{пл}}^* = 1373 \text{ К}$  значение энтальпии гипотетического плавления составит

$$\Delta_{\text{пл}}H^* = \Delta_{\text{пл}}S^\circ \cdot T_{\text{пл}}^* = 5,96 \cdot 1373 = 8183 \text{ кал}/\text{моль}. \quad (2)$$

В интервале от 1373 до 2888 К выполнена линейная аппроксимация температурной зависимости энтальпии таким образом, чтобы при увеличении температуры энтальпия гипотетического

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

## Химия

жидкого оксида кальция совпала с энтальпией реального жидкого оксида кальция при 2888 К. Для этого к энтальпии твердого оксида кальция при 1373 К добавлено значение энтальпии гипотетического плавления

$$H_{\text{ж}}^*(1373) = H_{\text{ТВ}}^{\circ}(1373) + \Delta_{\text{пл}} H^* = 15008 + 8183 = 23191 \text{ кал/моль}, \quad (3)$$

затем рассчитано значение теплоемкости гипотетического жидкого оксида кальция:

$$c_{p \text{ ж}}^* = (H_{\text{ж}}^{\circ}(2888) - H_{\text{ж}}^*(1373)) / (T_{\text{пл}}^{\circ} - T_{\text{пл}}^*) = (52512 - 23191) / (2888 - 1373) = 19,35 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}. \quad (4)$$

В базе данных комплекса «АСТРА-4» термодинамические характеристики  $j$ -го вещества представлены в виде полиномов, аппроксимирующих температурную зависимость приведенной энергии Гиббса [1]:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{п}j}^*(T) &= S_j^{\circ} - I_{\text{п}j}^* / T = \\ &= \varphi_1 + \varphi_2 \cdot \ln X + \varphi_3 \cdot X^{-2} + \varphi_4 \cdot X^{-1} + \varphi_5 \cdot X + \varphi_6 \cdot X^2 + \varphi_7 \cdot X^3, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\varphi$  – численные коэффициенты;  $X = T \cdot 10^{-4}$  К;  $S^{\circ}$  – стандартная энтропия;  $I_{\text{п}}^*$  – полная энтальпия. Полная энтальпия включает в себя стандартную энтальпию образования вещества при 298 К, температурные зависимости энтальпии вещества при температурах, ниже  $T$ , и соответствующие энтальпии фазовых переходов. В результате получен новый преобразованный комплект термодинамических характеристик для соединений системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ .

Первичная информация ПТМ использовалась для расчета термодинамической активности индивидуальных оксидов в расплавах системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$  вдоль линии АВ (рис. 1).

Активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  в жидком растворе вычисляли в соответствии законом Рауля:

$$a_i^R = x_i, \quad (6)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го простого оксида.

Для сравнения полученных результатов с имеющимися литературными данными активности, рассчитанные методом ПТМ, были приведены к стандартному состоянию насыщенного раствора по формуле:

$$a_i = \frac{a_i^R}{a_i^{\text{нас}}}, \quad (7)$$

где  $a_i^{\text{нас}}$  – активность простого оксида в насыщенном растворе.

Результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными приведены на рис. 2–4. По результатам работы можно сделать вывод, что метод полного термодинамического моделирования, реализованный в программном комплексе «АСТРА-4», база термодинамических данных веществ и модель ассоциированного раствора позволяют удовлетворительно описывать термодинамические активности компонентов расплавов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$  с сильным взаимодействием.

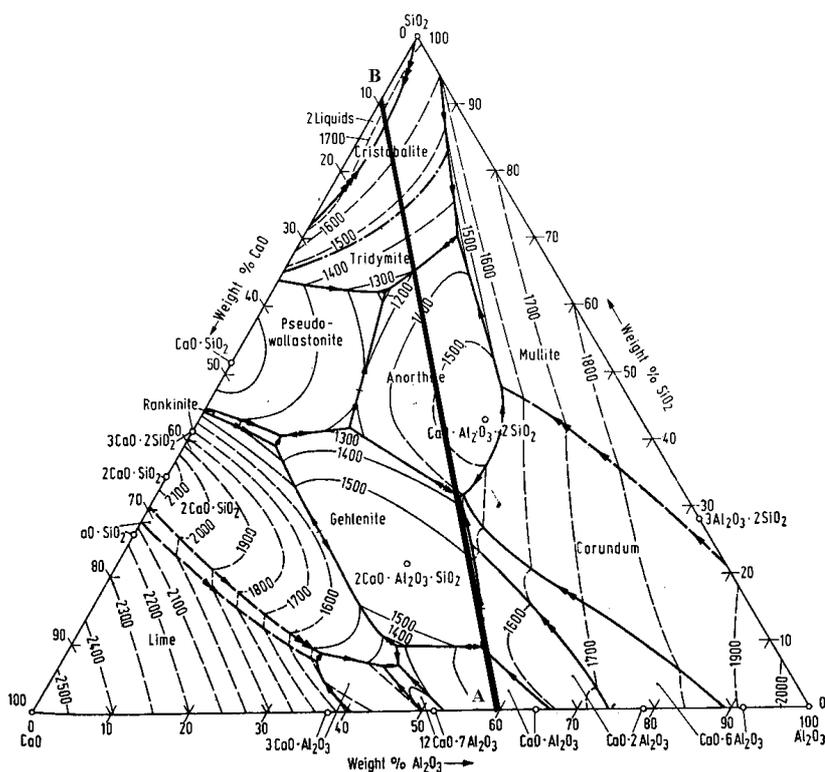


Рис. 1. Поверхность ликвидус системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$  [2]





## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА СВОЙСТВА ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЕЙ ЖЕЛЕЗА И ИТТРИЯ

Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, И.Ю. Апаликова, Е.П. Юдина

Изучено влияние магнитных полей на реологические и сорбционные свойства оксигидратных гелей железа и иттрия. Найдено, что под действием поля происходит увеличение динамической вязкости гелей, в случае оксигидрата иттрия исчезает дилатантная разорванность полной реологической кривой. Действие магнитного поля приводит к увеличению сорбционной активности оксигидратных гелей. Обнаружен эффект запаздывания при действии постоянного магнитного поля на воздушно сухие образцы гелей оксигидратов железа и иттрия.

### Введение

При электромагнитной обработке коллоидно-химических систем могут возникать весьма заметные эффекты [1]. Это является следствием своеобразного «умножающего» действия развитой поверхности раздела фаз. Происходящие изменения в данных условиях сохраняются длительное время, а в ряде случаев они необратимы.

В литературе имеются данные о влиянии магнитного поля напряженностью 16...64 кА/м на адсорбцию тетрахлорметана гидрогелями железа [1]. Упоминается [2] о влиянии магнитного поля равного 7 Тл на процессы старения, в частности морфологию аморфного гидроксида железа (III). Однако природа данного явления до сих пор остается неясной, работы носят описательный характер.

В данной работе изучено влияние магнитного поля на сорбционные свойства гранулированных оксигидратных гелей железа (ОГЖ), иттрия (ОГИ) и реологические характеристики свежеосажденных осадков.

### Экспериментальная часть

Для исследования реологических свойств использовали свежеприготовленные гели, синтезированные методом щелочного осаждения из растворов соответствующих солей, хлорида железа (III), нитрата иттрия (III). Осаждение велось 1 М раствором гидроксида натрия до заданного рН. После приготовления гели выдерживали в течение 30 мин, затем маточник декантировали. Конечный объем пробы составлял 10 мл. Соотношение Т/Ж в гелевой системе выдерживали постоянным и равным 2/1. Синтез гелей и изучение реологических свойств гелей ОГЖ и ОГИ проводились в изотермических условиях. Свежеприготовленные гели подвергали воздействию деформации сдвига в системе коаксиальных цилиндров ротационного вискозиметра «Rheotest-2».

Гранулированные образцы геля готовили осаждением аммиаком по методике описанной в работе [3, 4].

Магнитные поля создавали специально сконструированными в лаборатории приборами. Напряженность постоянного магнитного поля составляла 980 Э (77985,95 А/м). Импульсное магнитное поле, создавали электрическим током напряжением 80 В, частота импульсов составляла 3 Гц.

### 1. Результаты изучения влияния магнитного поля на реологические свойства гелей ОГЖ

При исследовании особенностей течения гелей ОГЖ обнаружена присущая им аномалия вязкости. Она заключается в том, что коэффициент динамической вязкости, определяемый отношением напряжения сдвига к скорости сдвига, не является постоянным, как для ньютоновских материалов, а убывает по мере возрастания скорости сдвига (рис. 1). Динамическая вязкость гелей ОГЖ с увеличением скорости деформационного течения катастро-

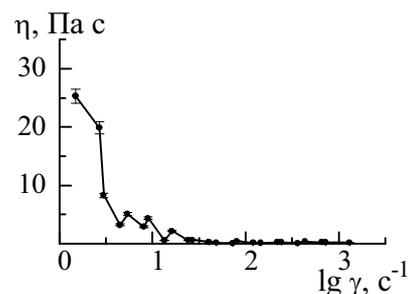


Рис. 1. Полная реологическая кривая геля ОГЖ. Время экспозиции 120 мин.  $C(\text{Fe})=0,005$  моль/л,  $T=298$  К

фически падает. Наблюдается эффект тиксотропного разжижения, локализованный в основном в области низких скоростей сдвига.

Поскольку полученные зависимости вязкости от скорости сдвига мало информативны, были построены ПРК в координатах напряжение сдвига – скорость сдвига. Они, подобно полученным

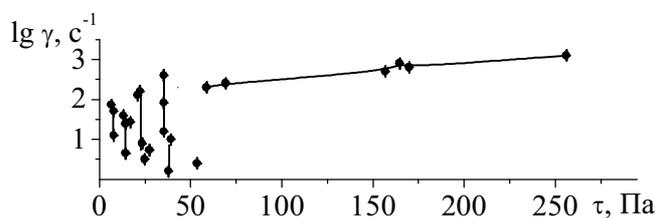


Рис. 2. Полная реологическая кривая геля ОГЖ в координатах напряжение сдвига – скорость сдвига. Время экспозиции 120 мин.  $C(Fe)=0,005$  моль/л,  $T=298$  К

для других оксигидратных гелей [5], состоят из области рефлексов (дилатантная разорванность) и плато-области. Количество рефлексов на ПРК гелей ОГЖ для различных серий опытов варьируется. При температуре 298 К оно равно 5...6 (рис. 2), с увеличением температуры до 308 К количество рефлексов увеличивается и становится равным 6...7. При воздействии магнитного поля наблюдается увеличение количества рефлексов до 8.

Для более тонкого изучения влияния полей были исследованы реологические свойства свежеприготовленных гелей ОГЖ. На рис. 3 представлены зависимости динамической вязкости гелей ОГЖ от времени экспозиции в головке вискозиметра для скорости сдвига  $3 \text{ c}^{-1}$ .

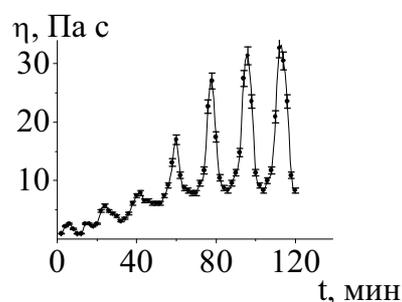
При данной скорости сдвига на зависимостях наблюдаются периодические, возрастающие по амплитуде, максимумы вязкости (рис. 3а). Это связано с явлением резонанса [5]. Гелевую среду описывает введенный ранее для подобных систем глобальный оператор Лизеганга [6]. Молекулы геля ОГЖ обладают некоторыми дипольными моментами, следовательно, гелевая среда поляризована. Если колебания плотности гелевой фазы, описываемые оператором Лизеганга, накладываются на центробежное вращение выбранной локальной области геля (работа вискозиметра), то один из векторов поляризации резко увеличивается. Так как максимумы Лизеганга формируются в геле повсеместно, то и структурные изменения произойдут в вискозиметре повсюду. Возникает максимум динамической вязкости.

Дальнейшее деформирование приводит к разрыву связей между полимерными фрагментами и снижению вязкости. Данные процессы периодически повторяются.

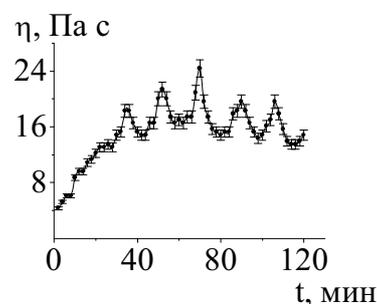
Под действием импульсного магнитного поля средняя вязкость геля увеличивается, но амплитуды максимумов динамической вязкости уменьшаются (рис. 3б). Этот эффект сопровождается флексомагнитными явлениями. Действительно, сдвиговые флексомагнитные проявления на фоне большей вязкости должны уменьшиться.

## 2. Результаты изучения влияния магнитного поля на реологические свойства гелей ОГИ

На ПРК гелей ОГИ в области низких скоростей сдвига наблюдается максимум вязкости (рис. 4 а–в), обусловленный дилатантным упрочнением гелевой фазы. Под действием магнитного поля абсолютные значения вязкости гелей возрастают на порядок. Это явление объясняется хаотизацией в расположении макромолекул геля под действием магнитного поля, что затрудняет послойное скольжение двух сред: гелевой фазы и дисперсионной среды. В процессе деформирования происходит переход межмицеллярной жидкости в оксигидратную гелевую матрицу, что приводит к большой стесненности в движении частиц. Эти предположения подтверждаются количеством связанной воды в составе ОГИ и распреде-



а)



б)

Рис. 3. Зависимость динамической вязкости геля ОГЖ от времени экспозиции. Скорость сдвига  $3,0 \text{ c}^{-1}$ , а – до воздействия магнитного поля, б – время воздействия импульсного поля 60 мин

лением ее по типам. Наблюдается четкая зависимость: для одних и тех же условий синтеза геля увеличение количества связанной воды соответствует увеличению вязкости гелей (рис. 4).

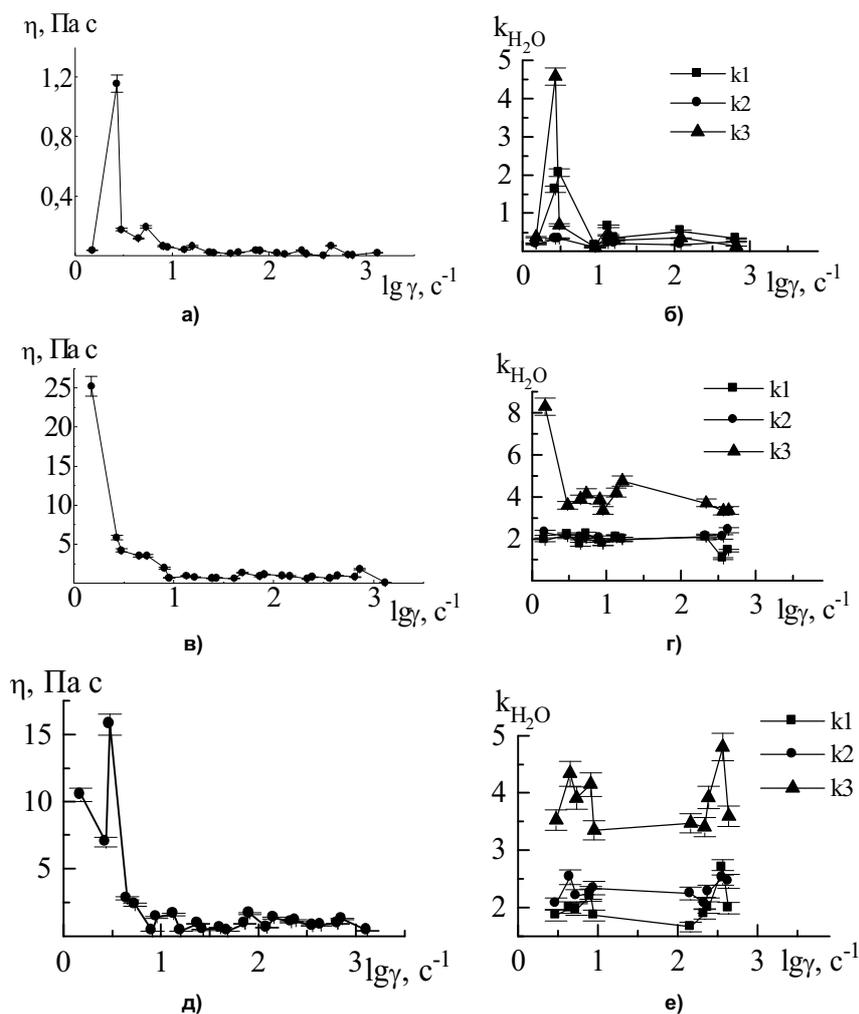


Рис. 4. Полные реологические кривые геля ОГИ (а, в, д).  
Зависимость количества воды в составе геля ОГИ от скорости сдвига (б, г, е).  
Время экспозиции 20 мин,  $T = 298$  К. а, б – гель, до воздействия поля,  
в, г – воздействие поля 20 мин, д, е – воздействие поля 40 мин.  
k1 – адсорбированная вода; k2, k3 – связанная вода  
аква- и гидроксо-группами (2); ол-группами (3)

После воздействия ИМП вязкость гелей ОГИ возрастает, затрудняется релаксация возникающих в системе напряжений, требуется больше усилий для деформирования системы, исчезает дилатантная разорванность полных реологических кривых (ПРК) (рис. 5).

### 3. Эффект запаздывания при воздействии магнитного поля на сорбционные свойства гелей ОГЖ и ОГИ

Было изучено влияние магнитного поля на сорбционные свойства гранулированных гелей ОГЖ. Для исследований использовали образцы, модифицированные с целью повышения химической устойчивости в кислой среде нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТФ). Время старения данных гелей составляло 10 лет. Обнаружено, что сорбционная активность этих состаренных полимерных материалов по отношению к ионам кальция не очень высока (рис. 6), максимальное значение сорбируемости составляло 0,24 ммоль/л. После воздействия в течение 4 часов импульсным магнитным полем наблюдалось увеличение значений сорбируемости до 0,42 ммоль/л. При воздействии постоянным магнитным полем сорбируемость возросла более чем в 2 раза и составила в точке максимума 0,8 ммоль/г.

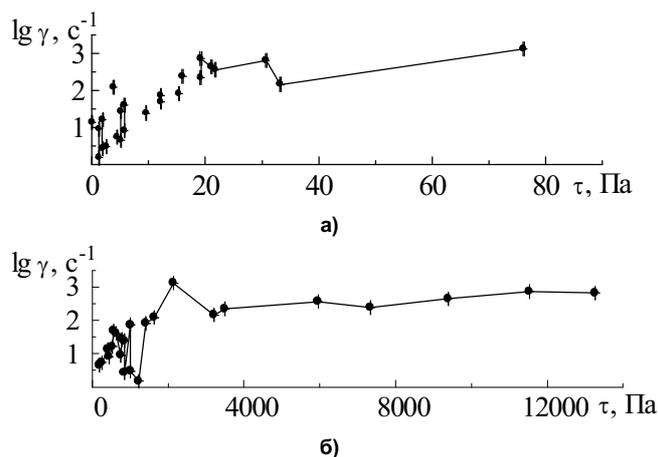


Рис. 5. Полные реологические кривые геля ОГИ в координатах напряжение сдвига – скорость сдвига. Время экспозиции 60 мин.  $C(Y)=0,003$  моль/л,  $T = 298$  К. а – до воздействия поля; б – после 20 минут воздействия магнитного поля

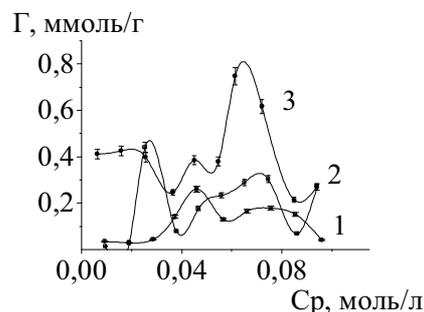


Рис. 6. Изотермы сорбции ионов  $Ca^{2+}$  гелем ОГИ, 1 – до воздействия магнитного поля; 2 – после воздействия импульсного магнитного поля; 3 – после воздействия постоянного магнитного поля

Для некоторых образцов оксигидратных гелей при воздействии магнитного поля был неожиданно обнаружен эффект запаздывания. В этих случаях влияние поля на сорбционные свойства образцов проявляется лишь через 7 суток после воздействия полем (рис. 7).

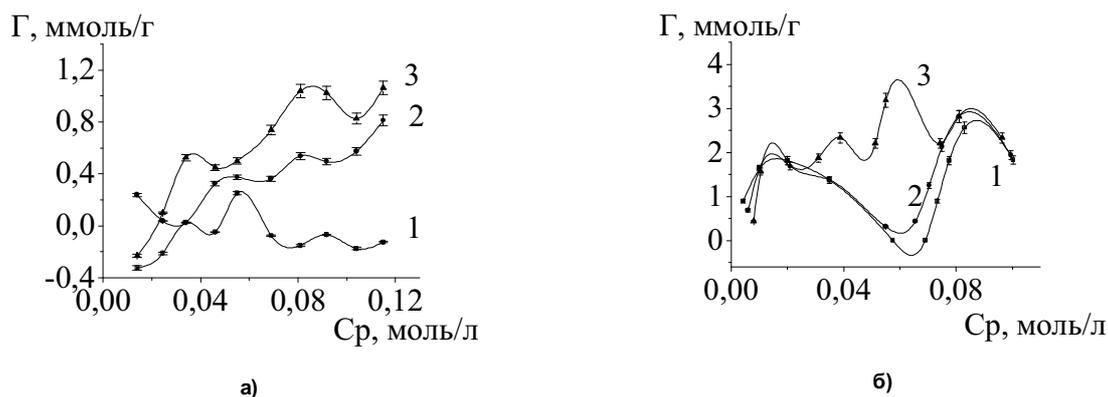


Рис. 7. Изотермы сорбции ионов  $Y^{3+}$  гелем ОГИ (а) и изотермы сорбции ионов  $Sr_2O_7^{2-}$  гелем ОГИ (б): 1 – до воздействия постоянным полем, 2 – сразу после воздействия магнитным полем, 3 – через 7 суток после воздействия магнитным полем

Аналогичный эффект запаздывания обнаруживается и при анализе термограмм образца геля ОГИ, представленных на рис. 8.

Сразу после воздействия поля изменения в образце минимальны. Затем начинается перераспределение структурной воды в геле оксигидрата иттрия. Это приводит к изменению температур дегидратации и количества отщепляющейся на каждой ступени воды. Появляются новые ступени дегидратации. Наиболее выраженные отличия дериватограмм до и после воздействия магнитного поля обнаруживаются после выдержки обработанного полем образца при комнатной температуре в течение 7 суток.

Эффект запаздывания объясняется следующим образом. Молекулы оксигидрата, имеющие энергетически близкие конформации, объединены в пейсмекеры. Образуется синхронизированная полимерная цепь. В соответствии с данным конформационным строением вокруг оксигидратных фрагментов в гелевой фазе образуется достаточно сложный двойной электрический слой (ДЭС). Формируется некоторая доменная структура, которая обладает минимальной поверхностной энергией.

Поскольку гелевая система является живой, в ней развиваются процессы самоорганизации. Самопроизвольное изменение конформационного строения гелевых фрагментов вызывает ответную реакцию – изменение конфигурации ДЭС. Пульсационное движение ионов в гелевой фазе, то есть

наблюдение электротока в гелевых проводниках второго рода, впервые зафиксировано нами экспериментально [7]. На движущиеся заряженные частицы (гидратированных ионов ДЭС) действует постоянное магнитное поле при помещении геля в установку.

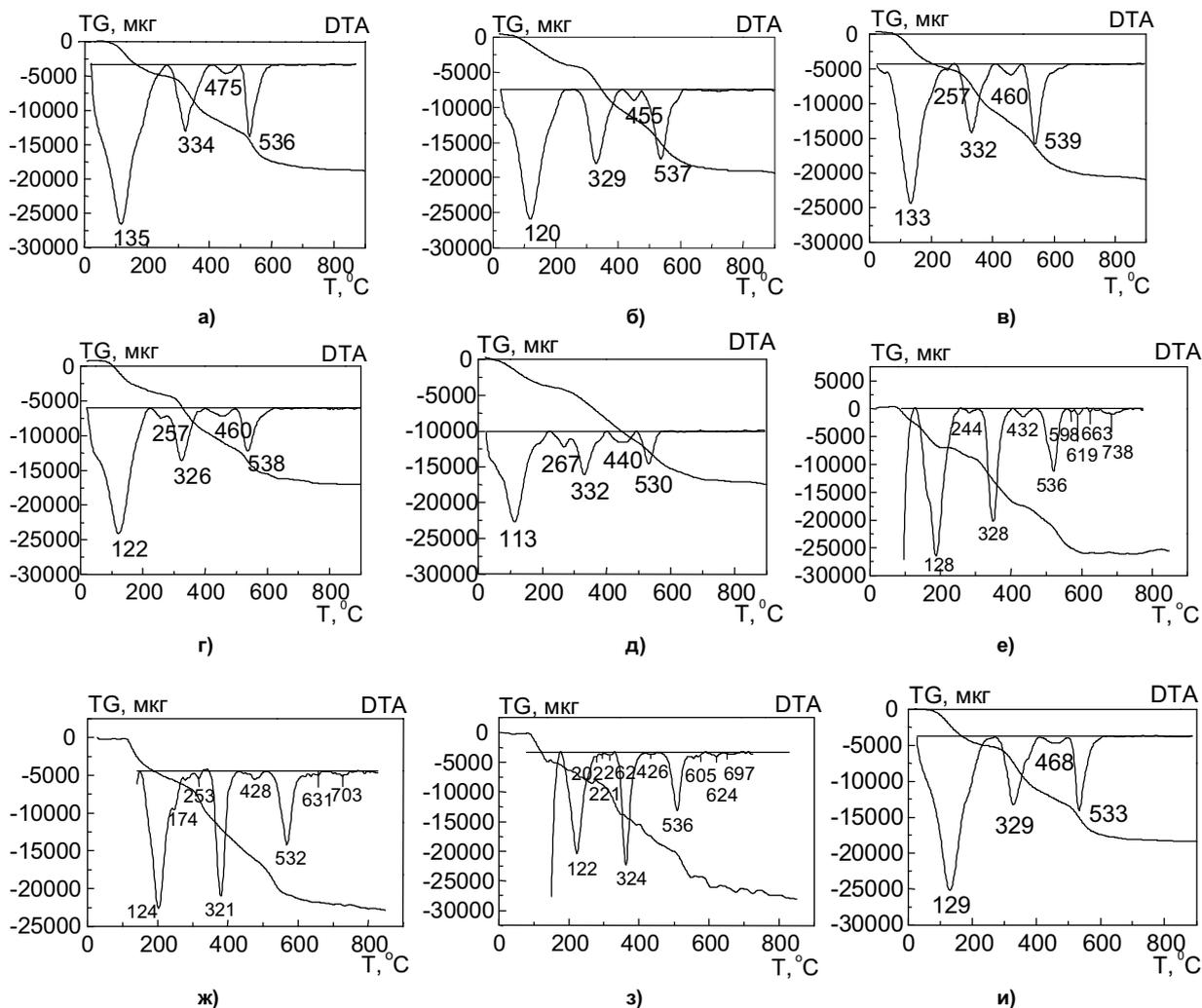


Рис. 8. Кривые дифференциального термического анализа образца геля ОГИ  
а – до воздействия поля, б – сразу после воздействия поля;  
в, г, д, е, ж, з, и – через 2, 4, 24, 168, 336 504, 720 часов после воздействия поля

Магнитное поля в первую очередь видоизменяет гидратную оболочку ДЭС, а затем меняет и структурную организацию ДЭС. Вслед за этим процессом замедленно меняется и конформация полимерных оксигидратных гелевых диполей, так как структура ДЭС есть производная структуры оксигидратной матрицы (это своеобразная рамка с движущимся током). При этом минимизируется поверхностная энергия. После снятия воздействия магнитного поля гидратная оболочка ДЭС приобретает квазистабильность. Полимерный оксигидратный фрагмент меняет свое конформационное строение очень медленно, так как перестройку тормозит действие упругих межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса между элементами конформеров. В результате структура геля становится иной (отличной от исходной) лишь через неделю или даже через большой отрезок времени. При этом наблюдается дифференциация структурной воды в соответствии с новой конфигурацией макромолекулы полимерного остова. Все это наблюдается на дериватограммах (см. рис. 8).

При этом макромолекула практически не разрушается, но меняет свою конфигурацию. Об этом свидетельствует баланс связанной воды в оксигидрате иттрия (табл. 1, 2). Силы упругого взаимодействия Ван-дер-Ваальса продолжают действовать практически по прежним направлениям, и через некоторое время макромолекулы полимера начинают перестраиваться, стремясь к первоначальному строению. При этом может происходить даже разрыв связей, что отражается на нарушении баланса

## Химия

связанной воды (через 2 недели после воздействия). И вновь, за изменением строения оксигидратной макромолекулы следует изменение ДЭС. Через месяц молекула оксигидрата иттрия приобретает конформационное строение близкое к первоначальному. Об этом свидетельствуют полученные дериватограммы геля оксигидрата иттрия через 2, 3, 4 недели после воздействия магнитным полем.

Таблица 1

Температуры ступенчатой дегидратации геля ОГИ

№	Т										
	I этап	II этап					III этап				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	135	–	–	–	334	475	536	–	–	–	–
2	120	–	–	–	329	455	537	–	–	–	–
3	133	–	–	257	332	460	539	–	–	–	–
4	122	–	–	257	326	460	538	–	–	–	–
5	113	–	–	267	332	440	530	–	–	–	–
6	129	–	–	245	328	432	536	598	619	663	739
7	125	209	–	252	322	429	533	589	608	631	–
8	120	202	220	262	324	425	535	–	604,6	624	692
9	129	–	–	–	329	468	533	–	–	–	–

Таблица 2

Количество воды, отщепленной при дегидратации геля ОГИ, моль

№	к												
	I этап	II этап						III этап					
	1	2	3	4	5	6	Сум.	7	8	9	10	11	Сум.
1	3,06	–	–	–	3,68	1,09	4,77	2,55	–	–	–	–	2,55
2	2,40	–	–	–	3,95	1,07	5,02	2,25	–	–	–	–	2,25
3	3,23	–	–	0,18	3,86	1,84	5,88	1,89	–	–	–	–	1,89
4	1,97	–	–	0,31	3,84	1,66	5,81	1,36	–	–	–	–	1,36
5	2,19	–	–	0,20	3,51	1,40	5,11	2,16	–	–	–	–	2,16
6	1,70	–	–	0,35	2,16	1,16	3,67	2,01	0,20	0,05	0,18	0,03	2,47
7	1,09	0,15	–	0,17	1,51	1,02	2,85	1,73	0,09	0,08	0,10	–	2,00
8	1,50	0,06	0,22	0,10	2,04	1,06	3,48	2,14	–	0,44	0,06	0,45	3,09
9	3,04	–	–	–	3,57	1,12	4,69	2,50	–	–	–	–	2,50

Примечание. 1 – до воздействия поля; 2 – сразу после воздействия поля; 3...9 – через 2, 4, 24, 168, 336, 504, 720 часов после воздействия поля.

Таким образом, в работе показано, что характер течения гелей ОГИ и ОГЖ во многом аналогичен и определяется скольжением двух сред, дисперсной фазы (непосредственно оксигидратной матрицы) и дисперсионной среды (межмицеллярной воды), относительно друг друга. Обнаружена присущая оксигидратным гелям аномалия вязкости. Для гелей ОГЖ и ОГИ наблюдается эффект тиксотропного разжижения, локализованный в основном в области низких скоростей сдвига. Кроме того, на полных реологических кривых гелей ОГИ, построенных в координатах динамическая вязкость – скорость сдвига, в области низких скоростей сдвига имеется максимум вязкости, обусловленный дилатантным упрочнением гелевой фазы.

Под действием импульсного магнитного поля на ПРК, построенных в координатах напряжение сдвига – скорость сдвига, для гелей ОГЖ увеличивается количество рефлексов, а для гелей ОГИ исчезает дилатантная разорванность кривой.

Обнаружен эффект запаздывания проявления новых свойств в ОГИ и ОГЖ под действием магнитного поля. Через 7 суток после воздействия постоянного магнитного поля наблюдается резкое возрастание сорбционной способности геля ОГЖ. При анализе кривых дифференциального термического анализа образцов гелей ОГИ выявлено, что в течение длительного времени после облучения происходит постепенное перераспределение структурной воды, что отражается в

нарушении баланса связанной воды через 2 недели после облучения. Через месяц структура оксигидрата иттрия приобретает конформационное строение близкое к первоначальному.

*Работа выполнена по гранту РФФИ-Урал (проект № 04-03-96050).*

#### Литература

1. Классен В.И. Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1982. – 296 с.
2. Федотов М.А., Тарабан Е.А., Зайковский В.И., Игнашин С.В, Буянов Р.А. Изучение влияния магнитного поля на процессы образования гидроксида железа (III)// Журнал неорганической химии. – 1998. – №3. – С. 451–457.
3. Апаликова И.Ю., Сухарев Ю.И., Рябухин А.Г. Ионнообменные свойства сорбирующих полимеров на основе оксигидратов железа, аплицированных бихромат-ионами// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2001. – № 2. – С. 68–72.
4. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Крупнова Т.Г. Кинетика структурирования в гелях оксигидрата иттрия// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – № 3. – С. 67–71.
5. Sukharev Yu.I. Effect of discontinuous and dilatant viscosity behavior in structured oxyhydrat gel systems // Colloids and Surfaces. – 2004. – A 249. – P. 135–139.
6. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Физико-химическое толкование оператора Лизеганга // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2001. – № 3. – С. 74–77.
7. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М. Электропроводность самоорганизации оксигидратных гелей// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – № 3. – С. 81–85.

*Поступила в редакцию 9 сентября 2005 г.*

## ОТОБРАЖЕНИЯ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ВОЗВРАЩЕНИЯ ТОКОВЫХ АТТРАКТОРОВ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ИТТРИЯ

*Ю.И. Сухарев, И.Ю. Лебедева, А.Г. Рябухин*

В работе по экспериментальным зависимостям тока самоорганизации от времени построены фазовые портреты отображения выплеска тока первого и второго возвращения. Показаны различные типы отображения токовых выплесков оксигидрата иттрия первого и второго возвращения в условиях без магнитного воздействия после шести часов эксперимента и после каждого часа, а также в условиях воздействия на гель магнитных полей с напряженностями 900 Э и 600 Э. Аттракторы (радиусы орбит) сильно увеличиваются в размерах под влиянием магнитного поля ( $H_A = 900$  Э) и претерпевают сильное перемешивание.

### Введение

Гели оксигидрата иттрия являются системами эволюционирующими или динамическими. Фазовый портрет системы позволяет составить достаточно полное представление о виде траекторий токовых выплесков и о типах движения системы. Для гелевых коллоидно-химических систем, обнаруживающих пульсационный выплеск ионов во времени (токовые выбросы), представляется необходимым исследовать периодическую динамику выплеска ионов вследствие разрушения поляризации ДЭС для понимания механизма коллоидно-химических процессов в оксигидратах путем построения фазовых портретов аттракторов, то есть отображений токовых выплесков первого и второго возвращения [1].

### Экспериментальная часть

Гели оксигидрата иттрия осаждали при  $pH = 9,00-9,70$ , количество  $Y(NO_3)_3$  при синтезе составляло  $n = 0.00135$  моль. Величина  $pH$  гелей после синтеза уменьшалась до значений 6,0–8,0.

Прибор для измерения тока состоял из полый трубки, на концах которой закрепляли круглые платиновые электроды ( $R = 0,4$  см). Контакты электродов подключали к регистрирующему электронному блоку. Свежеприготовленный гель помещали в полую трубку. Расстояние между электродами принимали равным 5,0 см. При этом ячейка с гелем замыкалась медной шиной накоротко, то есть выходное сопротивление приближалось к нулю. Электроток, самопроизвольно возникающий в системе, замерялся на специальном электронном оборудовании с частотой опроса 5 раз в секунду. Каждый эксперимент проводили в течение 6 часов.

Трубку с гелем оксигидрата иттрия помещали в постоянный магнит (или проводили эксперименты без магнитного поля) круглого сечения (напряженность поля магнита  $A$  равна  $H_A = 900$  Э, магнита  $B$   $H_B = 600$  Э), а затем закрепляли на механической качающейся мешалке для предотвращения расслоения. Все процессы термостатировали ( $T = 303$  К).

### Результаты и их обсуждение

По экспериментальным зависимостям тока самоорганизации от времени построены фазовые портреты отображения выплеска тока первого и второго возвращения.

Изучаемым системам вероятно свойственен режим детерминированного хаоса [2, 3]. Данный режим однозначно определяется начальным состоянием (в силу детерминированности). Однако процесс эволюции системы является сложным, непериодическим. Чисто внешне он ничем не отличается от случайного. При более детальном анализе вскрывается одно важное отличие этого процесса от случайного: он в принципе воспроизводим.

В работе проанализированы отображения первого возвращения гелей оксигидрата иттрия, подвергнутые воздействию относительно сильного и слабого магнитных полей, а также гелей естественной самоорганизации без воздействия полей. Полагаем, что фазовое пространство выплеска тока одномерно, а оператор эволюции задается рекуррентным отображением вида  $X_{n+1} = f(X_n)$ , где  $n$  – дискретное время.

Выявлено, что виды аттракторов не зависят от pH и длины трубочки.

Характерные отображения токовых выплесков оксигидрата иттрия первого и второго возвращения в условиях без магнитного воздействия после шести часов эксперимента представлены на рис. 1.

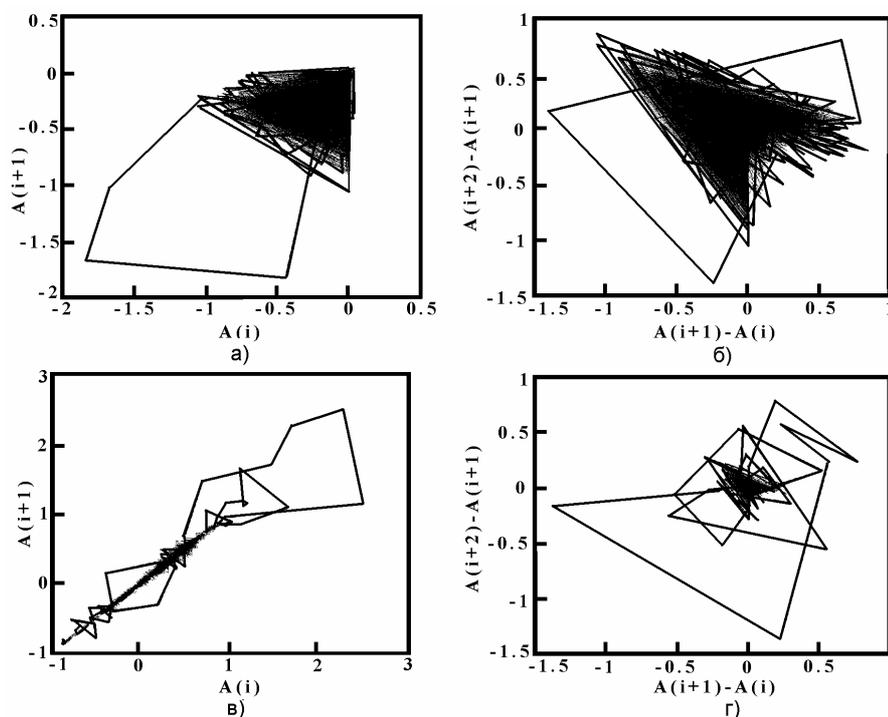


Рис. 1. Аттракторы первого (а, в) и второго (б, г) возвращения после шести часов эксперимента (без магнита); первая параллель (а, б); вторая параллель (в, г)

На рис. 2 приведены экспериментальные бассейны отображения самоорганизующихся гелей после каждого часа съемок. Для самоорганизующихся гелей без поля выявлено два типа аттракторов. Для первого типа, представленного на рис. 2, характерны отображения в виде соединения простых удлиненных угловых геометрических форм. Вероятно, приведенные аттракторы Лози [3] формируются угловыми кусочно-линейными отображениями, или отображениями типа тента. Для данного типа аттракторов перемешивание не характерно, то есть высока степень упорядоченности конформационных трансформаций гелевых фрагментов. Это тем более очевидно, так как на рис. 2 (первый тип аттрактора) отмечается мультистабильность бассейнов аттракторов в определенные моменты времени. Этот же характер отображений отмечается и на кривых второго возвращения.

Бассейны второго типа аттракторов гелей без полевого воздействия представлены на рис. 3. При формировании этих временных аттракторов, как следует из экспериментальных результатов, наблюдаются удлиненные (шпуровые) конфигурации. Бассейны аттракторов в этом случае также сформированы простыми геометрическими образованиями типа угловых кусочно-линейных конфигураций.

Причем для аттракторов второго возвращения тентовая конфигурация только усиливается. Для бассейнов аттракторов гелей данного типа характерно высокое перемешивание.

Типичные отображения токовых выплесков оксигидрата иттрия первого возвращения в условиях шести часового облучения магнитным полем Н-600 Э (магнит А) представлены на рис. 4.

На рис. 5 приведены выборочные экспериментальные бассейны отображения первого возвращения после каждого часа эксперимента для магнита с  $H=600$ . В случае относительно слабого магнитного воздействия на оксигидраты иттрия выявлено три типа бассейнов аттракторов.

Как и в случае беспольевой самоорганизации оксигидрата иттрия также наблюдается формирование удлиненных бассейнов аттракторов простыми геометрическими формами типа угловых кусочно-линейных конфигураций. Причем на орбитах токовых выплесков второго возвращения

тентовая конфигурация с перемешиванием хорошо выражена. Полученные аттракторы Лози с большим перемешиванием выделены в особый вид отображений (второй тип отображений). Этот тип более выражен, чем у бассейнов аттракторов гелей оксигидрата иттрия в бесполевых экспериментах.

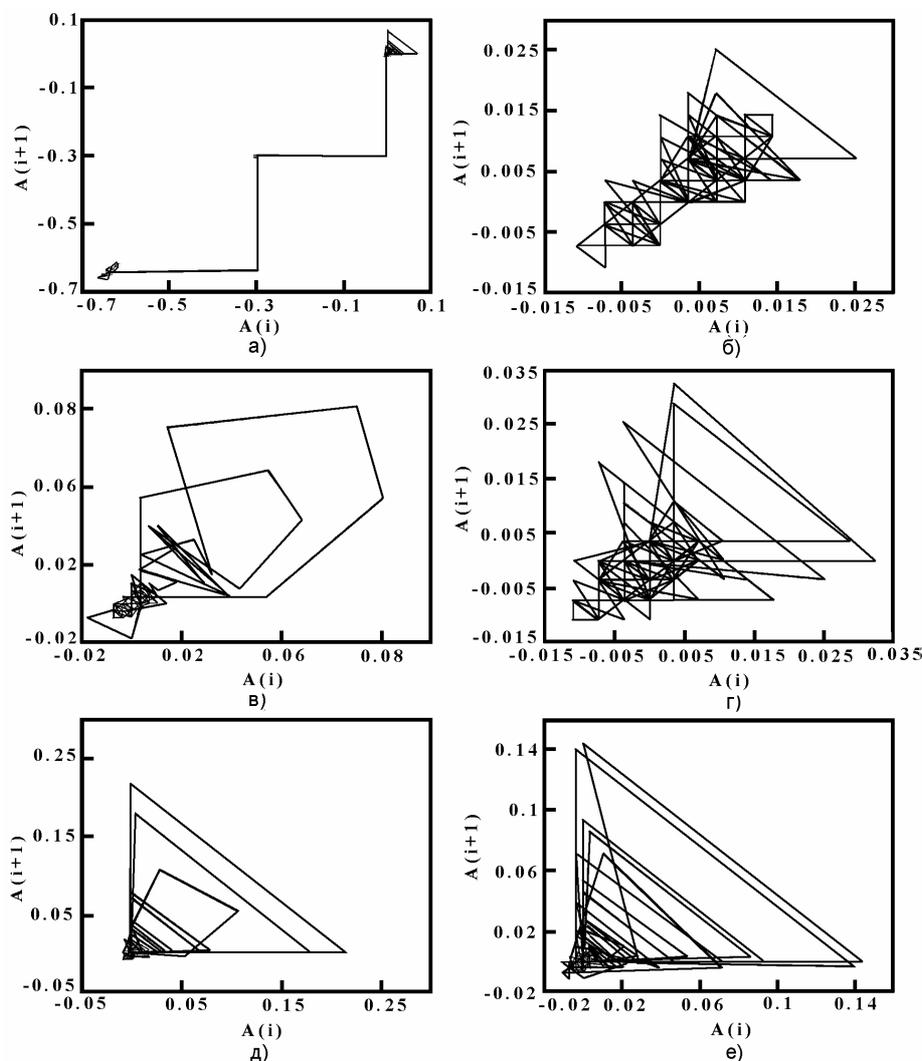


Рис. 2. Аттракторы первого возвращения после каждого часа съемок (без магнита); а – первый час опыта; б – второй час опыта; в – третий час опыта; г – четвертый час опыта; д – пятый час опыта; е – шестой час опыта

Для рассматриваемого типа бассейнов характерны либрационные колебания орбит токовых выплесков относительно некоторых заданных направлений. Очевидно, это свидетельствует о преимущественно выделенных колебаниях поляризованных ДЭС оксигидратных гелевых конформеров. То есть удалось экспериментально зафиксировать конформационные пульсационные переходы в гелевой оксигидратной среде.

На рис. 6 также выявлена мультистабильность бассейна аттрактора в условиях относительно слабого магнитного поля в определенные моменты времени. Этот характер отображений подчеркивается и орбитами токовых выплесков первого возвращения.

На рис. 7 и 8 показан один из трех типов бассейнов аттракторов токовых выплесков самоорганизации гелей оксигидрата иттрия, подвергнутых воздействию относительно сильного магнитного поля ( $H_A = 900$  Э).

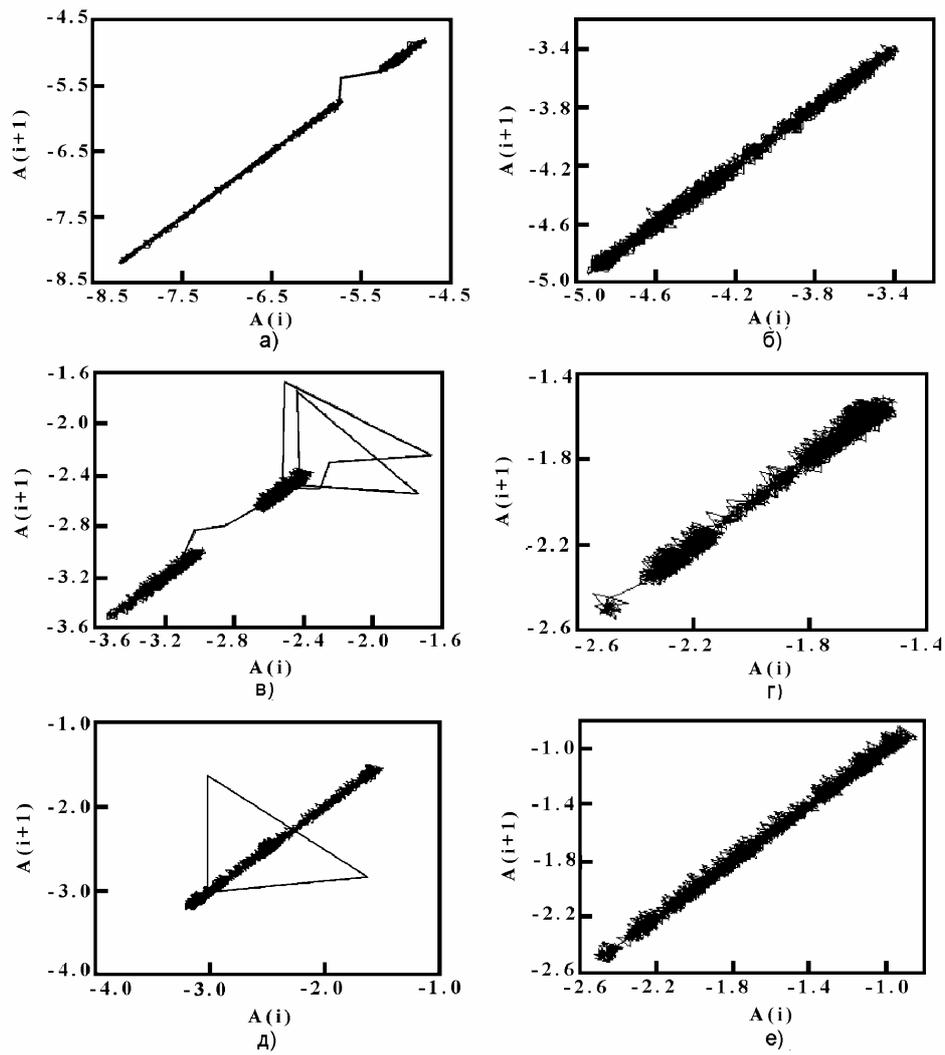


Рис. 3. Аттракторы первого возвращения после каждого часа съемок (без магнита);  
а – первый час опыта; б – второй час опыта; в – третий час опыта; г – четвертый час опыта;  
д – пятый час опыта; е – шестой час опыта

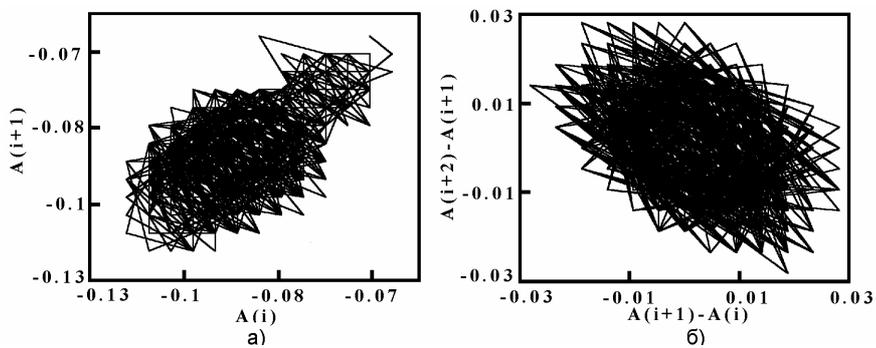


Рис. 4. Аттракторы первого (а) и второго (б) возвращения  
после шести часов эксперимента (магнит  $H=600$  Э)

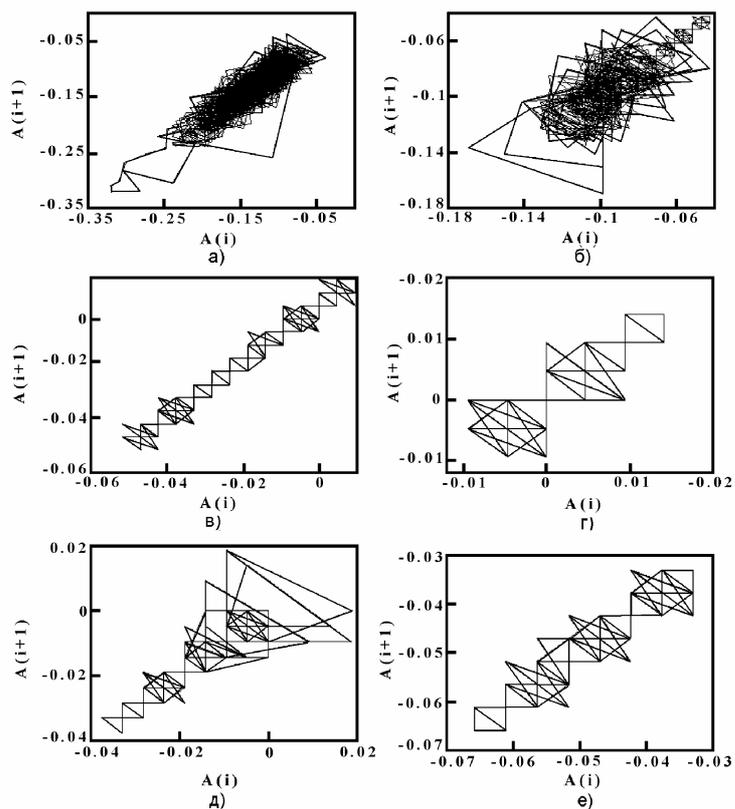


Рис. 5. Аттракторы первого возвращения после каждого часа съемок (магнит  $N=600$  Э); а) первый час опыта; б) второй час опыта; в) третий час опыта; г) четвертый час опыта; д) пятый час опыта; е) шестой час опыта

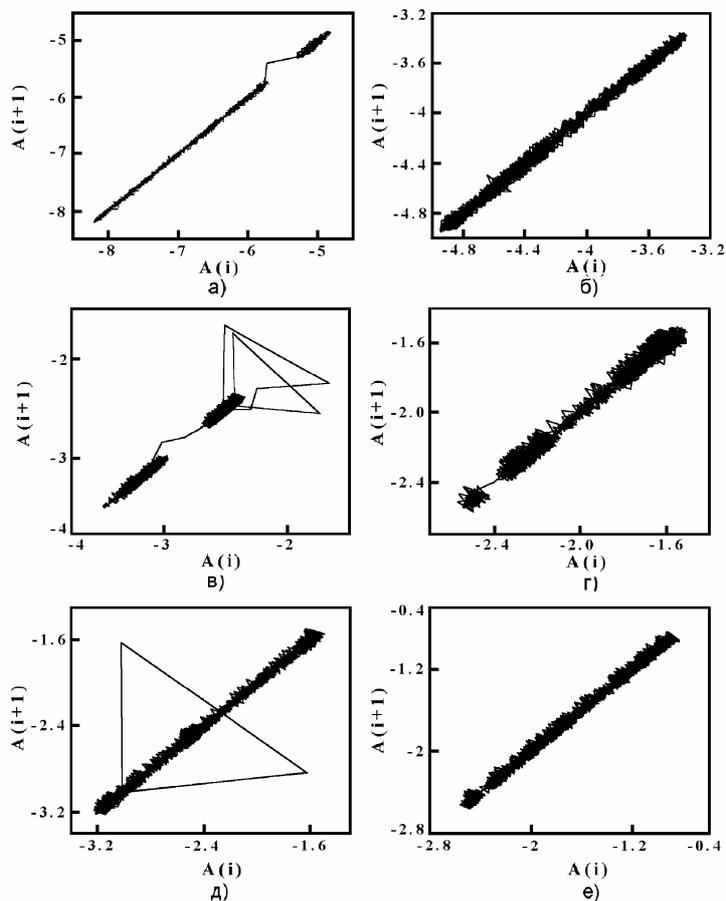


Рис. 6. Аттракторы первого возвращения после каждого часа съемок (магнит  $N=600$  Э); а) первый час опыта; б) второй час опыта; в) третий час опыта; г) четвертый час опыта; д) пятый час опыта; е) шестой час опыта

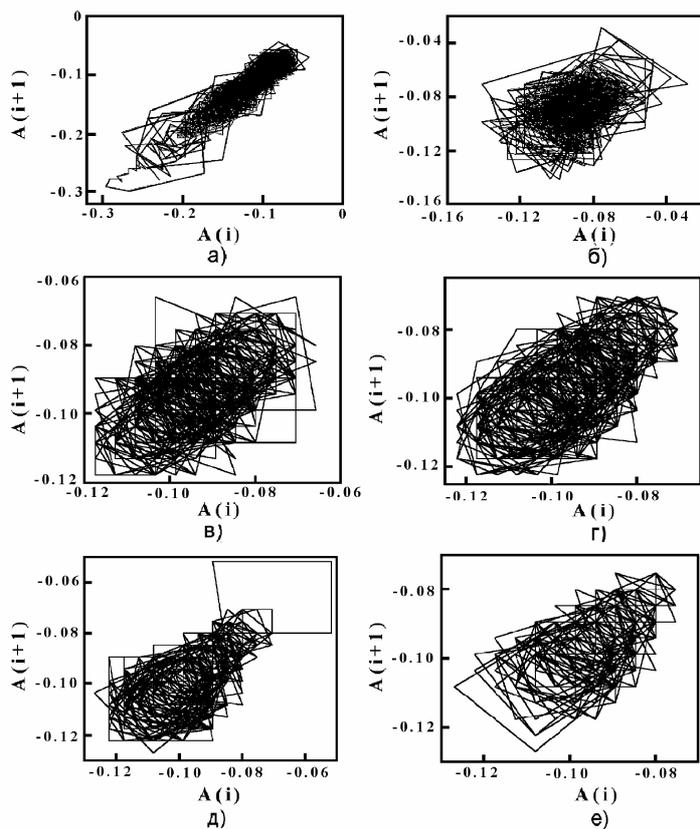


Рис. 7. Аттракторы первого возвращения после каждого часа съемок (магнит N=900 Э); а) первый час опыта; б) второй час опыта; в) третий час опыта; г) четвертый час опыта; д) пятый час опыта; е) шестой час опыта

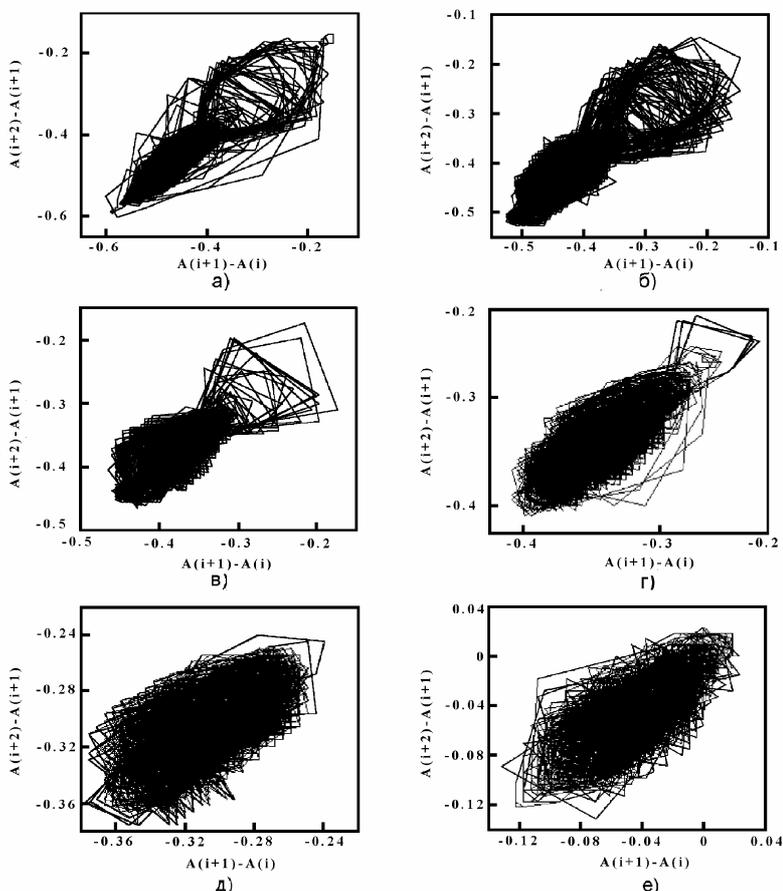


Рис. 8. Аттракторы второго возвращения после каждого часа съемок (магнит N=900 Э); а) первый час опыта; б) второй час опыта; в) третий час опыта; г) четвертый час опыта; д) пятый час опыта; е) шестой час опыта

Можно отметить, что в данном поле исчезают вытянутые аттракторы, отображения которых построены из простых геометрических фигур. Аттракторы (радиусы орбит) сильно увеличиваются в размерах под влиянием магнитного поля и претерпевают сильное перемешивание. Вытянутые бассейны аттракторов этого типа имеют сложную конфигурацию, а отражения второго возвращения выплеска токов пульсируют относительно некоторых определенных направлений, что отражает некую либрационную пульсацию ДЭС оксигидрата иттрия.

### **Заключение**

В работе по экспериментальным зависимостям тока самоорганизации от времени построены фазовые портреты отображения выплеска тока первого и второго возвращения. Показаны различные типы отображения токовых выплесков оксигидрата иттрия первого и второго возвращения в условиях без магнитного воздействия после шести часов эксперимента и после каждого часа, а также в условиях воздействия на гель магнитных полей с напряженностями 900 Э и 600 Э. Аттракторы (радиусы орбит) сильно увеличиваются в размерах под влиянием магнитного поля ( $H_A = 900 \text{ Э}$ ) и претерпевают сильное перемешивание.

### **Литература**

1. Берже П., Помо И., Видаль К. Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности: Пер. с франц. – М.: Мир, 1991. – 368 с.
2. Анищенко В.С. Знакомство с нелинейной динамикой: лекции соровского профессора. Учеб. пособие. – М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002.
3. Анищенко В.С. Сложные колебания в простых системах. – М.: Наука, 1990. – 312 с.

*Поступила в редакцию 16 августа 2005 г.*

# ПОВЕДЕНИЕ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ В УСЛОВИЯХ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПУЛЬСАЦИОННОГО ЭЛЕКТРОТОКА

Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, А.Ю. Прохорова, И.Ю. Лебедева

В настоящей работе рассматривается математическая модель формирования гелевой мембраны на основе электрофоретической модели геля. Приводятся данные эксперимента (измерения самопроизвольного тока, вызываемого поляризованным двойным электрическим слоем геля (ДЭС)), которые позволяют утверждать, что данная модель не противоречит эксперименту. На основе экспериментальных данных и вычислений модели делается вывод, что в поле постоянного магнитного поля изменяет характер взаимодействия фрагментов геля друг с другом, что сказывается на величине измеряемого в эксперименте тока.

## Введение

Ранее [1] показано появление пульсационного тока в вытянутой оксигидратной гелевой системе, например, гидратированного оксигидрата циркония (ГОЦ), как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения тока. В [2] показано, что причинами возникновения токовых пульсаций является самоорганизация геля во времени, точнее особенности поляризации ДЭС его фрагментов, разрушение поляризации, а также последующий выплеск ионов в поле сил Ван-дер-Ваальса [3].

Известно также [4] влияние магнитного поля на жидкие кристаллы (эффект ориентации молекул жидкого кристалла в силовом поле, а так же флексо-эффект для спиралеподобных молекул [5]).

Гели оксигидратов тяжелых металлов обладают мезофазоподобием, поэтому интересно рассмотреть влияние магнитного поля на изучаемые системы. Тем более интересно рассмотреть влияние данного параметра на характер тока поляризации (самоорганизации геля). Так как это с одной стороны позволит лучше понять природу данного явления, а с другой – проследить за изменением строения геля под влиянием постоянного магнитного поля на определенном временном промежутке. Последнее становится тем более интересным ввиду того, что гели оксигидрата циркония являются системами эволюционирующими, то есть изменяющимися с течением времени.

## 1. Экспериментальная часть

Гели оксигидрата циркония синтезировали из солей оксихлорида циркония путем добавления в систему раствора едкого натра или аммиака при определенных условиях:  $\text{pH}=9,25$ ; количество вводимого циркония  $n = 0,00094$  моль.

Прибор для измерения импульсного поляризационного тока состоял из полой ячейки, на концах которой закрепляли круглые платиновые электроды ( $R = 0,4$  см). Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку. Расстояние между электродами принимали равным 7,0 см. При этом ячейка, содержащая свежеприготовленный гель, замыкалась коротко, то есть выходное сопротивление приближалось к нулю. Электроток, возникающий в системе, замерялся на специальном электронном оборудовании с частотой опроса 5 раз в секунду. Эксперимент проводили в течение 6 часов.

Ячейку с оксигидратом помещали в систему круговых постоянных магнитов (напряженность поля магнитов системы А была равна  $H_A = 900$  Э, система магнитов В –  $H_B = 600$  Э), а затем закрепляли на механической качающейся мешалке для предотвращения расслоения гелевой системы. Процесс термостатировали ( $T=303$  К).

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

В ходе эксперимента получены кривые изменения тока выплеска гелевой системы ГОЦ во времени (рис. 1).

Для образцов, помещенных в магнит наибольшей напряженности, отмечается рост поляризационного тока. Образцы ГОЦ, помещенные в магнит меньшей напряженности, имеют тот же характер выплеска (роста) тока, однако ток поляризации после достижения некоторого максимального значения начинает экспоненциально уменьшаться. При этом идет смена знака тока, то есть

фактически наблюдается перезарядка электродов или ДЭС гелевой фазы (см. рис. 1 г, д, е). Эффект перезарядки ДЭС геля не подвергнутого магнитному воздействию выражен значительно сильнее (см. рис. 1 ж, з, и).

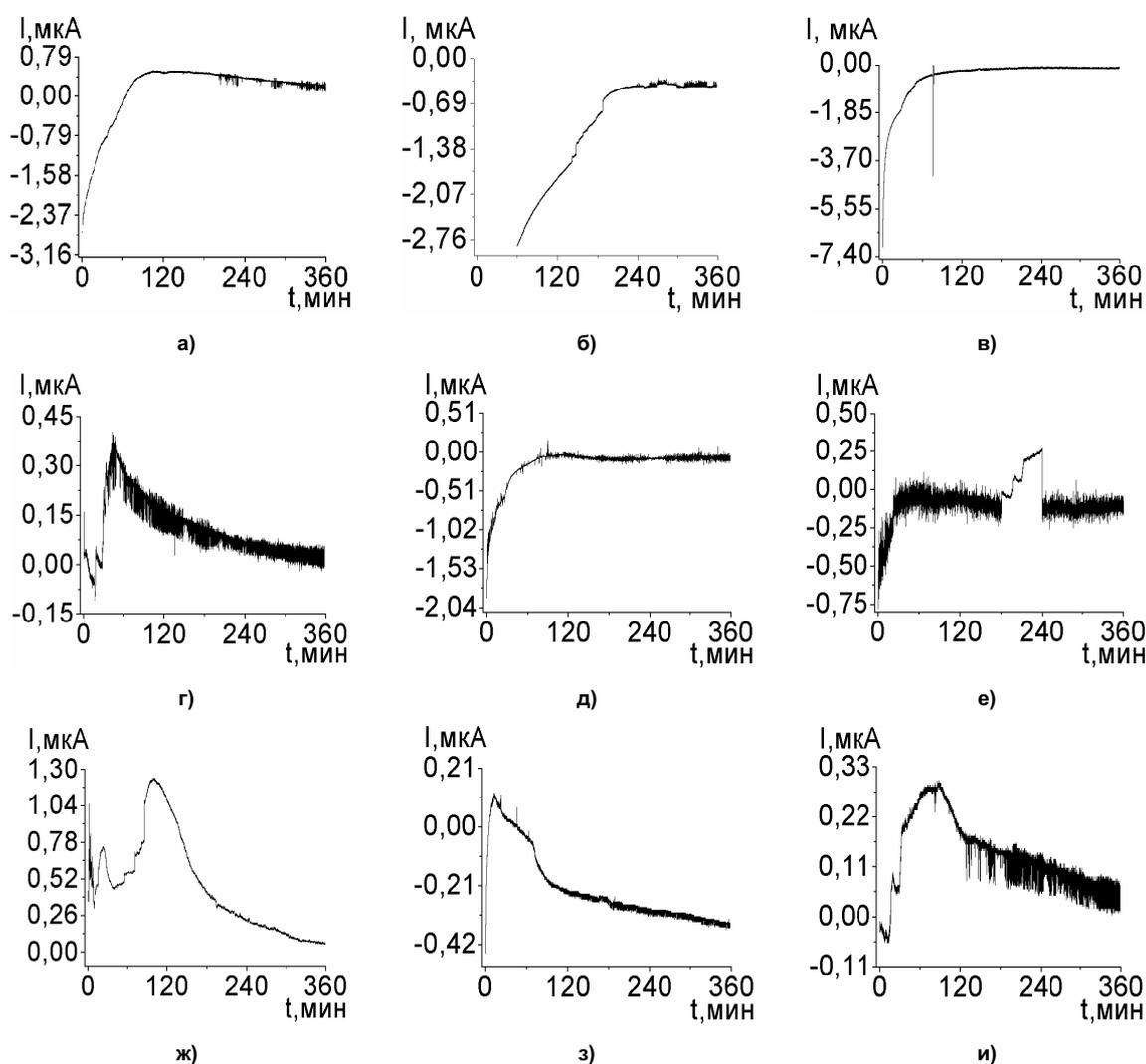


Рис. 1. Изменение тока поляризации гелей ГОЦ, синтезированных в трех параллелях, где гель исследовали в магнитном поле напряженностью 900 Э (а, б, в); в магнитном поле напряженностью 600 Э (г, д, е); при отсутствии магнитного поля (ж, з, и). Образцы синтезировали при pH = 9,25; межэлектродном расстоянии L=7 см; количество ГОЦ в ячейке n=0,00094 моль; T = 303 K

Для количественной характеристики роста тока ГОЦ в данных экспериментах рассчитали некоторую величину  $\Delta I$ , мкА по модулю между верхними и нижними значениями выплесков тока на приведенных графиках (см. таблицу).

Таблица

Напряженность магнитного поля H, Э	$\Delta I$ , мкА	
0	1,18	0,57
600	0,49	1,84
900	13,46	3,21

Из таблицы очевидно увеличение диапазона токовых значений  $\Delta I$  для гелей с ростом напряженности магнитного поля. Вероятно, это связано с ориентационным эффектом мезофазоподобных участков геля в условиях магнитного поля, в результате чего выброс заряженных частиц, связанных в ДЭС и определяющих появление тока, является однонаправленным. Или же при этом появляются удлинённые связанные диполи гелевых фрагментов, имеющих большую поля-

ризацию ДЭС. Во втором и третьем случае флексомагнитный упорядочивающий эффект проявляется значительно в меньшей степени.

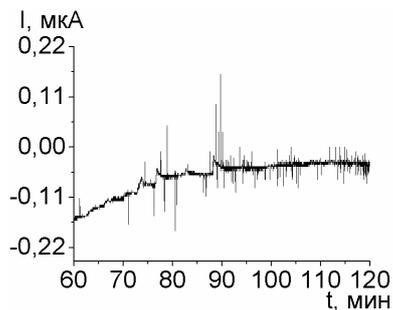


Рис. 2. Фрагмент экспериментальной кривой, отражающий наличие выбросов тока

Кроме того, на общем фоне экспериментальных кривых отмечается наличие выбросов тока как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Удлиненные токовые выбросы представлены на рис. 2.

Попытаемся аналитически описать явление фильтрации, которое позволяло бы нам построить модель задачи пока без магнитного поля.

### 3. Физические компоненты задачи

Рассмотрим следующую задачу: пусть есть некое коллоидное состояние, и пусть гель находится в ячейке, запаянной с обоих концов. К концам ячейки подключены электроды, соединённые накоротко. Тогда, в силу флуктуаций зарядов и дрейфа частиц геля между электродами возникнет разность потенциалов. Образующееся поле воздействует на гель, приводя заряженные частицы в движение: положительно заряженные ионы – к катоду, а отрицательно заряженные частицы – к аноду. Гель мы в этом случае рассматриваем как мембрану, а движение заряженных частиц – как движение в капилляре.

Согласно [6], потоки зарядов  $I_+$  и  $I_-$  в отсутствие градиентов температуры и химических потенциалов будут определяться соотношениями:

$$I_+ = L_{11} \text{grad}\varphi + L_{12} \text{grad}P,$$

$$I_- = \tilde{L}_{11} \text{grad}\varphi + \tilde{L}_{12} \text{grad}P,$$

где  $\varphi$  – электрический потенциал,  $P$  – давление,  $L_{11}$  – коэффициент электропроводности для потока заряженных частиц со знаком «+»,  $L_{12}$  имеет значение электроосмотического потока положительно заряженных частиц,  $\tilde{L}_{11}$  и  $\tilde{L}_{12}$  – соответствующие коэффициенты для отрицательно заряженных частиц.

Считаем, что  $-L_{11} \neq \tilde{L}_{11}$  и  $-L_{12} \neq \tilde{L}_{12}$ . Это связано с тем, что частицы со знаками «+» и «-» представлены разными гелевыми частицами, которые по-разному взаимодействуют с дисперсной средой геля. Следовательно, они испытывают разное притяжение силами Ван-де-Ваальса со стороны частиц гелевой дисперсной среды и обладают разной степенью подвижности относительно среды геля.

Следовательно,  $I_+$  не будет равен  $I_-$ , что приведет к накоплению заряда на мембранах. Ранее мы рассматривали именно такие эффекты [7]. Полагая, что  $\tilde{L}_{11} - \lambda = -L_{11}$  и  $\tilde{L}_{12} - \xi = -L_{12}$ . Таким образом, для потоков заряженных частиц:

$$\begin{aligned} I_+ &= L_{11} \text{grad}\varphi + L_{12} \text{grad}P \\ I_- &= -(L_{11} - \lambda) \text{grad}\varphi - (L_{12} - \xi) \text{grad}P \end{aligned} \quad (1)$$

Теперь запишем уравнения непрерывности для ионов знаков «+» и «-»:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_+ &= D \Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_- &= D \Delta n_-, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\vec{j}_+$  и  $\vec{j}_-$  – плотности токов ионов соответствующих знаков,  $D \Delta n$  – диффузия,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\Delta$  – оператор Лапласа. Заметим, что  $\vec{j}$  и  $I$  имеют разные размерности. Поэтому разделим  $I_+$  и  $I_-$  на площадь сечения, которую будем считать постоянной, и из (1) получим соотношения:

$$\begin{aligned} \vec{j}_+ &= +l_{11} \text{grad}\varphi + l_{12} \text{grad}P, \\ \vec{j}_- &= -l_{11} \text{grad}\varphi - l_{12} \text{grad}P + \lambda \text{grad}\varphi + \xi \text{grad}P, \end{aligned} \quad (3)$$

где все коэффициенты даются в отношении к площади поперечного сечения.

Подставим выражения для плотностей токов (3) в уравнения непрерывности (2):

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} + l_{11}\Delta\varphi + l_{12}\Delta P &= D\Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} &= -(l_{11} - \lambda)\Delta\varphi - (l_{12} - \xi)\Delta P = D\Delta n_-. \end{aligned} \quad (4)$$

Задача для электростатического потенциала имеет вид:

$$\begin{cases} \Delta\varphi = 4\pi(n_+ - n_-), \\ \varphi|_{\tilde{A}_1} = \varphi_0; \varphi|_{\tilde{A}_2} = \varphi_1, \end{cases} \quad (5)$$

где  $\Gamma_1$  – левая граница, соответствующая левому электроду, на котором ЭДС геля поддерживает постоянный электростатический потенциал  $\varphi_0$ ,  $\Gamma_2$  – правая граница (правый электрод), на котором ЭДС поддерживает потенциал  $\varphi_1$ . Форму границы обсудим ниже, при решении математической задачи.

Объединяя системы уравнений (4) и (5), получим

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + 4\pi l_{11}(n_+ - n_-) + l_{12}\Delta P = D\Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - 4\pi(l_{11} - \lambda)(n_+ - n_-) - (l_{12} - \xi)\Delta P = D\Delta n_-. \end{cases}$$

Полагая, что давление ионов в жидкости, как в идеальном газе, пропорционально их концентрации. В результате получаем:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + 4\pi l_{11}(n_+ - n_-) + l_{12}\Delta(\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D\Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - 4\pi(l_{11} - \lambda)(n_+ - n_-) - (l_{12} - \xi)\Delta(\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D\Delta n_-, \end{cases} \quad (6)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2$  – коэффициенты пропорциональности количества соответствующих (положительных и отрицательных) ионов создаваемому им давлению.

#### 4. Формальное решение уравнения (6)

Система (6) не завершена. В ней отсутствуют начальные и краевые условия. Не указана также область, в которой будет строиться решение задачи.

Решая задачу (6) в одномерной (координата  $x$ ) области, так как в силу малой длины капилляра (несколько микрометров) по сравнению с длиной пробирки мы можем считать область одномерной и неограниченной, потребуем, чтобы на бесконечности не было бы ионов, отличных от фона (ионный фон в (6) не учитывается), поэтому  $n_{\pm} \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \pm\infty$ . То же самое условие предлагается для производных по координате:  $\frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \pm\infty$ .

Отрезок времени для решения (6) мы выберем так: пусть отсчёт времени начинается в момент  $t = 0$ , и продолжается неограниченно,  $t \rightarrow +\infty$ . В начальный момент времени мы будем считать, что  $n_+|_{t=0} = N_0$ , а  $n_-|_{t=0} = N_1$ , где  $N_0$  и  $N_1$  могут не совпадать в силу различных свойств зарядов соответствующих знаков.

Окончательно задачу (6) можно переписать следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + 4\pi l_{11}(n_+ - n_-) + l_{12}\Delta(\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D\Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - 4\pi(l_{11} - \lambda)(n_+ - n_-) - (l_{12} - \xi)\Delta(\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D\Delta n_-, \\ n_+|_{t=0} = N_+, \quad n_-|_{t=0} = N_-, \quad n_+|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad n_-|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \\ \frac{\partial n_+}{\partial x}|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad \frac{\partial n_-}{\partial x}|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0 \quad x \in (-\infty; +\infty), \quad t \in (0; +\infty). \end{cases} \quad (7)$$

В дальнейшем, чтобы не загромождать вычисления, будем указывать только верхние два уравнения системы (7).

Для дальнейших вычислений удобно перенести выражения для разнознаковых концентраций в разные стороны уравнения:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + 4\pi l_{11} n_+ + (l_{12} \alpha_1 - D) \Delta n_+ = l_{12} \alpha_2 \Delta n_- + 4\pi l_{11} n_-, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - 4\pi (l_{11} - \lambda) n_- - (l_{12} - \xi) \alpha_2 \Delta n_- - D \Delta n_- = 4\pi (l_{11} - \lambda) n_+ + \alpha_1 (l_{12} - \xi) \Delta n_+. \end{cases} \quad (8)$$

Введём обозначения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} + 4\pi l_{11} n_+ + (l_{12} \alpha_1 - D) \Delta n_+ &\equiv L_1[n_+], \\ l_{12} \alpha_2 \Delta n_- + 4\pi l_{11} n_- &\equiv L_2[n_-], \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - 4\pi (l_{11} - \lambda) n_- - (l_{12} - \xi) \alpha_2 \Delta n_- - D \Delta n_- &\equiv L_3[n_-], \\ 4\pi (l_{11} - \lambda) n_+ + \alpha_1 (l_{12} - \xi) \Delta n_+ &\equiv L_4[n_+]. \end{aligned} \quad (9)$$

В результате получается следующая система уравнений:

$$\begin{cases} L_1[n_+] = L_2[n_-], \\ L_3[n_-] = L_4[n_+]. \end{cases}$$

Поддействуем оператором  $L_1$  на обе части нижнего уравнения, а оператором  $L_3$  – на обе части первого уравнения. Получим:

$$L_3 L_1[n_+] = L_3[L_2[n_-]] = L_2[L_3[n_-]] = L_2[L_4[n_+]].$$

Такие же вычисления можно провести и для плотности отрицательных зарядов.

Отметим, что полученное нами уравнение имеет второй порядок по времени и четвёртый – по координате.

Учитывая краевые условия в системе (7), можем провести Фурье-преобразование по координате. Тогда для Фурье-образа  $F[n_+] = n \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} n_+(x, t) \exp(ikx) dx$ , получим:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} + 4\pi l_{11} - k^2 (l_{12} \alpha_1 - D) \right\} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} + 4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_1 \right\} n = \\ = - \left\{ 4\pi (\lambda - l_{11}) - (\xi - l_{12}) \alpha_2 k^2 \right\} \left\{ 4\pi l_{11} + l_{12} \alpha_2 k^2 \right\} n. \end{aligned} \quad (10)$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$\begin{aligned} n(k, t) = C_1 \exp \left( t \left\{ \alpha_3 k^2 + \sqrt{\alpha_1^2 - \alpha_4 \alpha_6 + (\alpha_5 \alpha_6 - \alpha_4 \alpha_7) k^2 + \alpha_5 \alpha_7 k^4} \right\} \right) + \\ + C_2 \exp \left( t \left\{ \alpha_3 k^2 - \sqrt{\alpha_1^2 - \alpha_4 \alpha_6 + (\alpha_5 \alpha_6 - \alpha_4 \alpha_7) k^2 + \alpha_5 \alpha_7 k^4} \right\} \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где использованы обозначения:  $\alpha_1 = 4\pi l_{11}$ ,  $\alpha_2 = l_{12} \alpha_1 - D$ ,  $\alpha_3 = l_{12} \alpha_2$ ,  $\alpha_4 = 4\pi (\lambda - l_{11})$ ,  $\alpha_5 = (\xi - l_{12}) \alpha_2$ ,  $\alpha_6 = 4\pi l_{11}$ ,  $\alpha_7 = l_{12} \alpha_2$ . Коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  должны быть определены из начальных условий.

Отметим, что обращение преобразований Фурье аналитически невозможно, и необходимо проводить численные вычисления.

### 5. Точное решение

Пусть  $N_+$  – начальная концентрация плотности положительных зарядов, а  $N_-$  – начальная концентрация плотности отрицательных зарядов. Решение для  $n_+$ :

$$\begin{aligned} n_+ = C_1 \exp \left( t \left\{ \alpha_3 k^2 + \sqrt{\alpha_1^2 - \alpha_4 \alpha_6 + (\alpha_5 \alpha_6 - \alpha_4 \alpha_7) k^2 + \alpha_5 \alpha_7 k^4} \right\} \right) + \\ + C_2 \exp \left( t \left\{ \alpha_3 k^2 - \sqrt{\alpha_1^2 - \alpha_4 \alpha_6 + (\alpha_5 \alpha_6 - \alpha_4 \alpha_7) k^2 + \alpha_5 \alpha_7 k^4} \right\} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Для удобства дальнейших вычислений введём величины  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , так, что  $n_+ = C_1 \exp(\lambda_1 t) + C_2 \exp(\lambda_2 t)$ . Тогда для концентрации отрицательных ионов получаем соотно-

шение  $(4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2) n_- = (\lambda_1 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D)) C_1 + (\lambda_2 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D)) C_2$ . Тогда для постоянных  $C_1$  и  $C_2$  получаем соотношения:

$$C_1 = \frac{N_- (4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2) - N_+ (\lambda_2 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D))}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

$$C_2 = \frac{N_+ (\lambda_1 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D)) - N_- (4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2)}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

Соотношения для плотности положительного и отрицательного зарядов:

$$n_+ = C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t},$$

$$n_+ = \frac{(\lambda_1 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D))}{(4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2)} C_1 e^{\lambda_1 t} + \frac{(\lambda_2 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D))}{(4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2)} C_2 e^{\lambda_2 t}.$$

Разность зарядов  $\delta n = n_+ - n_-$  равна

$$\delta n = \frac{(\lambda_1 + k^2 D)}{(4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2)} C_1 e^{\lambda_1 t} + \frac{(\lambda_2 + k^2 D)}{(4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2)} C_2 e^{\lambda_2 t}.$$

Для наглядности считаем, что  $N_+ = 0$  и  $N_- = 1$ . Тогда

$$\delta n = \left( \frac{(\lambda_1 + k^2 D)}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_1 t} + \frac{(\lambda_2 + k^2 D)}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_2 t} \right). \quad (13)$$

Решение, получившееся в результате такого начального условия, приводится на рис. 3.

### 6. Распределённая мембрана

Теперь полагаем, что мембрана является распределённой, то есть адсорбция заряда будет происходить не в одной точке, а во многих. Это означает, что величины токов  $L_+$  и  $L_-$  даются только для тонкого слоя  $\delta x$ . Следовательно, эти величины надо рассматривать не как токи, а как малый перепад тока  $\delta I$  в направлении тока. Следовательно, с учётом уравнений непрерывности получим аналог системы (4-5):

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + l_{11} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + l_{12} \frac{\partial}{\partial x} (\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D \Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - (l_{11} - \lambda) \frac{\partial \varphi}{\partial x} - (l_{12} - \xi) \frac{\partial}{\partial x} (\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D \Delta n_-, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 4\pi (n_+ - n_-). \end{cases} \quad (14)$$

Систему (14) будем рассматривать в той же по пространству и времени области, что и (6). К системе (14) добавим краевые условия, аналогичные (6). Отметим, что эти краевые условия позволяют провести нам преобразование Фурье по координате в бесконечных пределах.

После преобразования Фурье по координате  $x$  получаем соотношения:

$$\begin{cases} \frac{\partial F[n_+]}{\partial t} + ik l_{11} F[\varphi] + ik l_{12} (\alpha_1 F[n_+] + \alpha_2 F[n_-]) = -k^2 D F[n_+], \\ \frac{\partial F[n_-]}{\partial t} - ik (l_{11} - \lambda) F[\varphi] + ik (l_{12} - \xi) (\alpha_1 F[n_+] + \alpha_2 F[n_-]) = -k^2 D F[n_-], \\ -k^2 F[\varphi] = 4\pi (F[n_+] - F[n_-]). \end{cases} \quad (15)$$

В настоящей работе рассмотрим для упрощения случай, когда  $\lambda=0$  и  $\xi=0$ . Пренебрежём краевыми условиями и добавим к приведенной выше системе уравнений его Фурье-преобразование, чтобы учесть внешнее поле:

$$\begin{cases} \frac{\partial F[n_+]}{\partial t} + ikl_{11}F[\varphi] + l_{11}F[E_0] + ikl_{12}(\alpha_1F[n_+] + \alpha_2F[n_-]) = -k^2DF[n_+], \\ \frac{\partial F[n_-]}{\partial t} - ikl_{11}F[\varphi] - l_{11}F[E_0] + ikl_{12}(\alpha_1F[n_+] + \alpha_2F[n_-]) = -k^2DF[n_-], \\ -k^2F[\varphi] = 4\pi(F[n_+] - F[n_-]). \end{cases} \quad (16)$$

Считаем, что в начальный момент времени концентрации положительных и отрицательных ионов равны нулю.

Для решения построенной системы уравнений сложим первые два уравнения системы. В результате получим соотношение

$$\frac{\partial(\tilde{n}_+ + \tilde{n}_-)}{\partial t} + ikl_{12}(\alpha_1\tilde{n}_+ + \alpha_2\tilde{n}_-) = -k^2D(\tilde{n}_+ + \tilde{n}_-).$$

В том случае, если можно считать, что коэффициенты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  мало отличаются друг от друга, то решение этого уравнения в указанных выше предположениях есть нуль, то есть  $n_- + n_+ = 0$ . Далее,

$$\begin{cases} \frac{\partial F[n_+]}{\partial t} + ikl_{11}F[\varphi] + l_{11}F[E_0] = -k^2DF[n_+], \\ -k^2F[\varphi] = 8\pi F[n_+], \\ \frac{\partial F[n_+]}{\partial t} - \frac{il_{11}}{k}F[n_+] + l_{11}F[E_0] = -k^2DF[n_+]. \end{cases}$$

Обращая преобразование Фурье, получим:

$$\frac{\partial n_+(x, t)}{\partial t} + A \int n_+(x, t) dx + E_0(x, t) = D \frac{\partial^2 n_+(x, t)}{\partial x^2}.$$

Разрешим это уравнение относительно производной по времени, получим интегральное уравнение, которое имеет вид:

$$n_+ = -E_0t - A \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{4\pi D(t-\tau)}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x-s)^2}{4d(t-\tau)}\right) ds \int n_+(s, \tau) ds.$$

Построим несколько приближений решения этого уравнения. Нулевое решение имеет вид:  $n_+^{(0)} = -E_0t$ ; первое решение имеет вид:  $n_+^{(1)} = -E_0t + AE_0tx$  и т.д.

В силу соотношения  $n_- + n_+ = 0$ , получим, что заряд в капилляре будет линейно возрастать со временем, соответственно, увеличивая потенциал капилляра. Поле этого потенциала будет ориентировано против внешнего поля. Это сделает текущее положение капилляра неустойчивым, и он будет стремиться повернуться против поля. В силу этого, считая, что поворот капилляра происходит мгновенно, мы можем считать, что поле будет скачкообразно зависеть от времени:  $E_0(x, t) = E_0 \text{sign}(\sin(\omega t))$ , где величина  $\omega$  будет определяться состоянием неустойчивости капилляра. Соответственно, изменятся и плотности: в нулевом приближении плотность будет иметь вид:  $E_0 = E_0 \arcsin(\sin(\omega t)) / \omega$ , в первом  $-n_+^{(1)} = (-E_0 + AE_0x) \arcsin(\sin(\omega t)) / \omega$ .

Чем будет определяться частота колебаний? Грубо говоря, она будет определяться из соотношения:  $I\varphi = -2E_0^2Tl \sin \varphi$  (рис. 4), где  $I$  – момент инерции капилляра,  $E_0$  – электрическое поле,

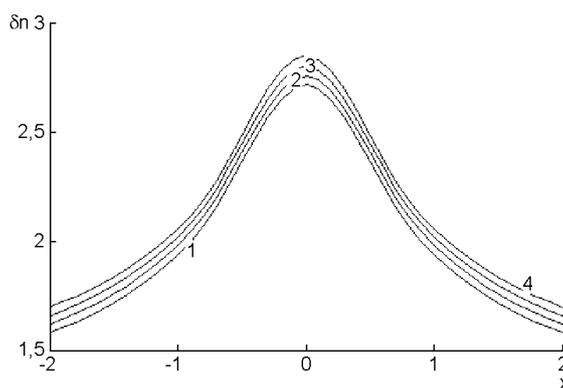


Рис. 3. Решение уравнения (13), где  $x$  – пространственная координата;  $\delta n$  – координата, рассчитанная по уравнению (13), (координаты безразмерны); 1, 2, 3, 4 – момент времени в безразмерных единицах

созданное в капилляре,  $T$  – период переворота,  $l$  – часть асимметричного капилляра, представляющая собой плечо силы (проекция капилляра на направление, перпендикулярное внешнему полю). Следовательно, частота будет определяться так:  $\Omega^2 = \frac{2E_0^2 T l}{I}$ , или, учитывая связь перио-

да с частотой,  $\Omega^3 = \frac{4\pi E_0^2 l}{I}$ . Для более точного определения этих величин следует построить нелинейное дифференциальное уравнение.

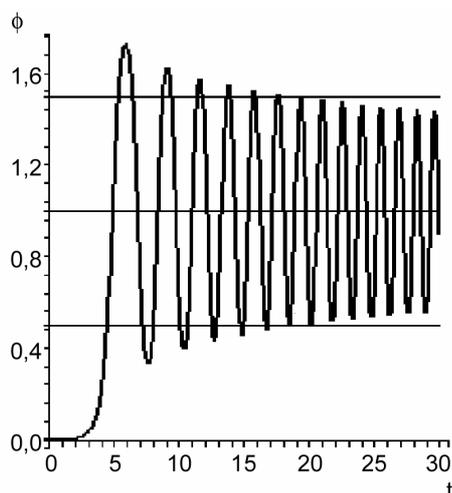


Рис. 4. Изменение угла поворота диполя от времени, где  $\phi$  – угол (рассчитан в единицах пи радиан),  $t$  – безразмерное время; решение построено в предположении, что в начальный момент отклонение от нормального положения составляет 0,01 радиана, а скорость равна нулю

меризационной синхронизацией мезофазоподобных фрагментов матрицы.

Разработана математическая модель, описывающая линейное движение гелевых фрагментов в электрохимической ячейке, а также их вращение.

### Литература

1. Электрофоретические исследования периодических сорбционных характеристик оксигидрата иттрия и циркония/ Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова, А.Г. Рябухин// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – № 4(21). – С. 121–125.
2. Теоретическое рассмотрение электрофоретических периодических характеристик гелей оксигидрата иттрия и циркония/ Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова, Б.А. Марков// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – № 4(21). – С. 125–130.
3. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. Самоорганизация гелей в потенциале Леннарда–Джонса// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – № 3(24). – С. 86–91.
4. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Сухарева И.Ю. Влияние электрического и магнитного полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2002. – № 4. – С. 127–132.
5. Эффект дилатансии в оксигидратных гелевых системах/ Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, В.В. Авдин, И.Ю. Сухарева// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – № 2. – С. 58–69.
6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – М.: Наука, 1974. – С. 378.
7. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Сухарева И.Ю. Периодическая пульсация ионов в гелевой оксигидратной системе// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – № 3. – С. 77–82.

Поступила в редакцию 19 августа 2005 г.

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$** *А.Н. Чванова, В.В. Викторов, М.А. Яшин*

**Представлены результаты исследования процессов фазообразования в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$  в зависимости от способа смешения и условий охлаждения исходных реакционных смесей. Особое внимание уделено описанию свойств гидроксидов и оксидов алюминия, полученных нетрадиционным для производства керамики и абразивов криохимическим способом их синтеза.**

В настоящее время поликристаллические материалы получают керамическим методом, т.е. спеканием смеси порошков из оксидов в субсолидусной области температур. К достоинствам этого метода относятся универсальность и относительная простота технологических схем. Однако при использовании порошков с размерами частиц более 10 мкм трудно избежать флуктуаций химического состава, а значит и микронеоднородностей в продуктах спекания. При механической активации твердых частиц компонентов возникает проблема намола технологических примесей в количествах, способных заметно влиять на свойства конечного продукта [1]. Химические методы смешения компонентов – совместная кристаллизация и охлаждение позволяют избежать указанных недостатков керамического синтеза.

В технологии твердофазных материалов используются методы осаждения компонентов в форме труднорастворимых осадков – гидроксидов, карбонатов, сульфатов и оксалатов. Физико-химические процессы образования осадков сложны и по этой причине недостаточно изучены. Традиционный способ осаждения состоит в том, что определенный объем раствора осаждаемого реагента приливают к раствору осадителя, взятого, как правило, в избытке. Этот простейший по исполнению метод характеризуется непрерывным изменением физико-химических условий протекания процесса во времени, что обуславливает нестабильность свойств осадков, фазовый состав которых, как правило, определяется соотношением объемов осадителя и осаждаемого компонентов исходной смеси. При этом выпадение в осадок однофазного продукта наблюдается при соотношениях, близких к стехиометрическим, а при их нарушении состав твердой фазы редко изменяется [2, 3].

Понижение температуры проведения процессов соосаждения уменьшает значения произведений растворимости, а образующиеся при низких температурах осадки отличаются повышенной дисперсностью и химической однородностью, что создает предпосылки для последующего взаимодействия компонентов с образованием сложного оксидного соединения. Кривоосаждение выгодно отличается еще и тем, что позволяет получать практически чистые оксиды из широкого круга исходных солей: сульфатов, хлоридов, нитратов или оксалатов [2–5]. Сопоставление результатов многих исследований [5–10] позволяет сделать вывод, что использование различных типов исходных солей и разных вариантов метода совместного осаждения позволяет получать разнообразные твердофазные порошковые композиции и осуществлять синтез соединений и материалов сложного состава.

Показано [11, 12], что полученные методом криохимического синтеза порошки гидроксидов являются ультрадисперсными, а оксиды, изготовленные из них, отличаются повышенной химической однородностью и более гомогенным распределением микрокристаллов по размерам в сравнении с материалами, получаемыми из совместно осажденных компонентов при комнатной температуре. Улучшение свойств получаемых материалов связано с локализацией взаимодействия компонентов с раствором осадителя в приграничных областях отдельных криогранул и спецификой механизма кривоосаждения, которая связана с наличием двух протекающих одновременно процессов: криоэкстрагированием льда из гранул и взаимодействием их солевого каркаса с растворами щелочи.

Исходные гидроксиды получали осаждением из растворов нитратов, хлоритов, оксалатов и сульфатов различной концентрации трехкратным избытком 13% или 26%-ного раствора аммиака при комнатной температуре и при 243 К до pH 8. Гидроксид обезвоживали при комнатной температуре на воздухе и методом сублимационной сушки криогранул, полученных распылением в жидкий азот из водных суспензий.

## Химия

Удельную поверхность исходных образцов и продуктов их термолиты определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона. Средний размер кристаллитов определяли на электронном микроскопе ПЭМ-100. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Паулик, Паулик и Эрдей по стандартной методике при скорости нагрева 10 К/мин.

Данные по фазовому, дисперсному составу и удельной поверхности гидроксидов алюминия представлены в табл. 1 и 2. Гидроксиды, осажденные по традиционным методикам при комнатной температуре с теми же параметрами синтеза, были рентгеноаморфны. Фазовый и дисперсный состав образцов, осажденных по криохимической технологии, зависит от концентрации алюминия в исходном растворе и природы аниона соли.

Таблица 1

**Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов рентгенограмм гидратированных соединений алюминия, полученных криохимическим методом из растворов хлорида алюминия различной концентрации в сравнении с табличными данными**

№ п/п	Концентрации раствора хлорида алюминия в пересчете на $Al_2O_3$ , межплоскостные расстояния и относительные интенсивности гидроксидов алюминия.								
	1,0 моль/л		0,5 моль/л		0,25 моль/л		Данные по ASTM		
	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	hkl
1	6,15	100	6,16	40			6,11(x)	100	020
2			4,79	40	4,79	70	4,79 (x)	100	002
3	4,74	15	4,72	100	4,73	100	4,73 (y)	100	001
4	4,38	5	4,36	70	4,36	60	4,37 (y)	80	100
5			4,21	10	4,21	15	4,22 (z)	25	110
6			3,90	5	3,90	10	3,896 (z)	15	112
7			3,19	25	3,20	30	3,21 (y)	60	101
8	3,16	100	3,17	20			3,164 (x)	65	021
9			2,50	10	2,50	12	2,484 (z)	15	312
10			2,45	9	2,45	7	2,454 (z)	10	310
11			2,39	12	2,39	15	2,39 (z)	35	004,310
12			2,36	10	2,36	15	2,36 (y)	20	002
13	2,34	75					2,346 (x)	53	0,41,130
14			2,26	10	2,26	10	2,265 (z)	35	022
15	2,22	10	2,22	70	2,22	70	2,22 (y)	100	111
16			2,02	10		15	2,015 (z)	30	314

Обозначения: x – бемит, y – байерит, z – нордстандит.

Таблица 2

**Влияние параметров синтеза на фазовый состав и средний размер кристаллов гидроксидов алюминия, полученных криохимическим способом**

№	Показатель	Растворы солей алюминия и ее концентрации в пересчете на $Al_2O_3$ , моль/л											
		Хлорид			Нитрат			Сульфат			Оксихлорид		
		1,0	0,5	0,25	1,0	0,5	0,25	1,0	0,5	0,25	1,0	0,5	0,25
1	Относительный фазовый состав продуктов	x>>y	y>z>>x	y>z	x	y>z>>x	y=z	x	y>z>x	y>z	x> а.ф.	y> а.ф.	y> а.ф.
2	Средний размер кристаллов бемита, Å	35	40	–	40	40	–	25	30	–	20	–	–
3	Средний размер кристаллов байерита, Å	250	300	330	–	350	350	–	270	300	–	200	200
4	Средний размер кристаллов нордстандита, Å	–	280	300	–	300	300	–	250	280	–	–	–
5	Отношение интенсивностей рефлекса (100) бемита и фона	0,6	–	–	0,8	–	–	0,4	–	–	0,1	–	–
6	Отношение интенсивностей рефлекса (100) байерита и фона	–	6	5	–	5	5	–	3	4	–	1	1
7	Удельная поверхность продуктов, м <sup>2</sup> /г	200	100	55	160	80	45	340	100	65	20	10	10

Обозначения: x – бемит, y – байерит, z – нордстандит.

На рентгенограммах образцов, полученных из раствора хлорида алюминия с концентрацией 1 моль/л, присутствуют две группы дифракционных максимумов, резко отличающиеся по

своей ширине и интегральной интенсивности. Сопоставление с табличными данными (см. табл. 1) показывает, что первую группу широких рефлексов ( $\Delta\theta = 3,5^\circ$ ) следует отнести к оксигидроксида алюминия  $\alpha$ - $AlO(OH)$  (бемит). Другие группы узких малоинтенсивных рефлексов ( $\Delta\theta = 0,5^\circ$ ) – к гидроксиду алюминия  $\beta$ - $Al(OH)_3$  (байерит).

При понижении концентрации раствора соли до 0,5 моль/л фазовый состав осадков претерпевает существенные изменения. Уменьшаются и, напротив, увеличиваются интегральные интенсивности бемита и байерита. На рентгенограммах появляются дополнительные рефлексы, которые из сопоставления с табличными данными следует отнести к гидроксиду алюминия модификации нордстандит (триклинная форма  $\gamma$ - $Al(OH)_3$ ). Образец, полученный из раствора хлорида алюминия с концентрацией 0,25 моль/л, представлен смесью фаз байерита и нордстандита. Средний размер кристаллитов полученных фаз, рассчитанный по ширине рентгеновских дифракционных максимумов, приведен в табл. 2. Аналогичная закономерность влияния концентрации раствора соли алюминия на фазовый состав осадка наблюдается и для случая сульфатных и нитратных растворов алюминия (см. табл. 2). При этом средний размер ( $r$ ) кристаллитов окси- и гидроксидов алюминия в зависимости от аниона соли (из раствора которой прошло осаждение) монотонно возрастает в последовательности  $r(SO_4^{2-}) < r(Cl^{-1}) \leq r(NO_3^{-})$ , что согласуется с данными по изменению удельной поверхности  $S_{уд}$  образцов, величина которой возрастает в обратной последовательности:  $S_{уд}(NO_3^{-}) < S_{уд}(Cl^{-}) < S_{уд}(SO_4^{2-})$ . Следует обратить внимание, что криохимические гидроксиды, осажденные из растворов хлоридов, нитратов или сульфатов имели удельную поверхность в 50–80 раз большую, чем гидроксиды полученные при тех же параметрах по обычным методикам. Удельная поверхность криогидроксидов возрастает с увеличением концентрации исходных солевых растворов и уменьшается с увеличением температуры осаждения криогранул.

В образцах, полученных из оксихлоридных растворов алюминия, наряду с кристаллическими фазами бемита и байерита обнаружены аморфные гидроксиды алюминия, о чем свидетельствует резкое возрастание фона на рентгенограммах и появление диффузионного гало с максимумом в интервале межплоскостных расстояний от 5 до 4,5 Å. Формирование аморфных гидроксидов алюминия в данном случае, по-видимому, объясняется наличием в исходном солевом растворе полядерных гидрооксокомплексов алюминия, которые по сравнению с моноядерными, обладают более низкой диффузионной подвижностью и вследствие этого не принимают участия в росте кристаллов.

Отличительной особенностью криохимических методов синтеза по сравнению с традиционными способами осаждения гидроксидов алюминия является формирование кристаллических осадков, что на первый взгляд не соответствует общепринятым представлениям о влиянии температуры на процесс роста кристаллов [13]. Противоречие снимается, если учесть, что в данном случае пересыщение раствора регулируется не скоростью добавления щелочи к раствору исходной соли, а процессами плавления криогранул. Это позволяет путем подбора соответствующей температуры синтеза поддерживать пересыщение в определенных пределах, обеспечивающих получение кристаллических фаз. Вместе с тем, найденные зависимости фазового и дисперсного состава гидратированных соединений алюминия от концентрации соли свидетельствует, что формирующиеся фазы являются метастабильными, и их образование во многом зависит от степени пересыщения раствора относительно гидрооксокомплексов алюминия, величина которого в данном случае прямо пропорциональна концентрации соли в криогрануле.

Термограммы гидроксидов алюминия с криохимической предысторией имеют два эндотермических пика (рис. 1). Эндотермический эффект в области 390 К соответствует выделению адсорбционной воды и не сопровождается изменением фазового состава образцов; второй эндотермический эффект – термическому разложению гидроксидов и образованию из них оксидов алюминия. Механизм образования оксидов алюминия при термолитизе бемита и байерита существенно различен. При термолитизе образцов, полученных из растворов средних солей с концентрацией 1 моль/л (ведущая фаза – бемит), основная потеря массы происходит за счет адсорбционной воды ~20% (при общей потере в 34%). Потери массы за счет адсорбированной воды у образцов, полученных из разбавленных растворов с концентрацией 0,5 и 0,25 моль/л (ведущая фаза – байерит) составляет всего 4–6 %, а основная потеря массы 30–32 % происходит при разложении байерита. Фазового перехода байерита в бемит обнаружено не было, что согласуется с результатами

работы [14]. Как показали высокотемпературные рентгеновские исследования, начало разложения байерита начинается уже при температуре 530 К и, по-видимому, за счет большой потери массы, заканчивается при 570 К полной его аморфизацией. Кристаллизация оксида в этом случае происходит из аморфной фазы.

Бемит при нагревании сохраняется до 570 К и с потерей воды в результате топохимической реакции переходит в слабокристаллизованную фазу  $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ . Связи О–ОН у бемитной модификации гидроксида алюминия более короткие 2,47 Å, чем у байерита 2,71 Å [15], что, по всей видимости, и обеспечивает большую термическую устойчивость  $\alpha\text{-AlOOH}$  по сравнению с  $\beta\text{-Al(OH)}_3$ .

Термограммы образцов, полученных осаждением из оксихлоридов алюминия, соответствуют термограммам механических смесей аморфных гидроксидов алюминия и бемита или байерита соответственно.

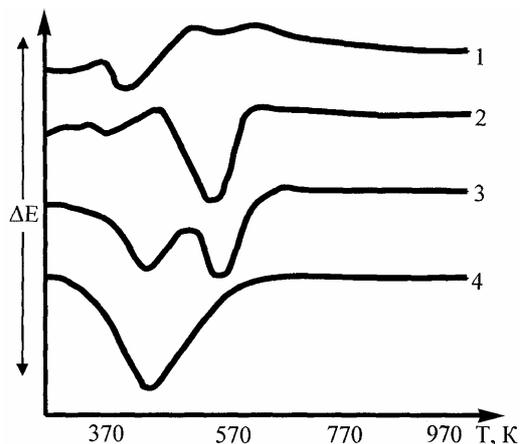


Рис. 1. Кривые ДТА гидроксидов алюминия: 1 – бемит, осажденный из хлоридных растворов алюминия (III) с концентрацией по  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 моль/л; 2 – байерит (0,5 моль/л); 3 – образец, осажденный из оксихлоридных растворов (0,6 моль/л); 4 – аморфный гидроксид, полученный по традиционным методам осаждения (1 моль/л)

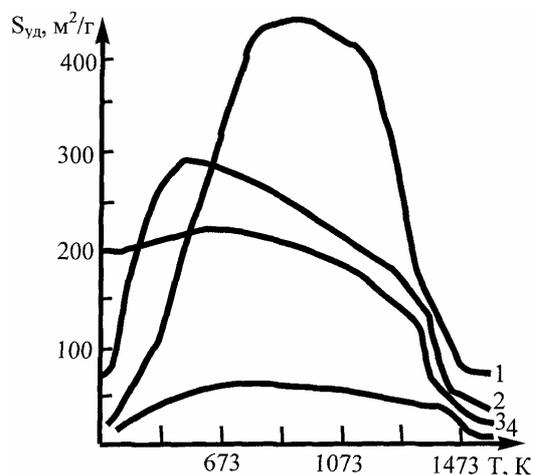


Рис. 2. Удельная поверхность  $S_{уд}$  продуктов прокалывания гидроксидов алюминия: 1 – байерит с оксихлоридной предысторией; 2 – байерит с хлоридной предысторией; 3 – бемит с хлоридной предысторией; 4 – бемит с оксихлоридной предысторией

мически равновесной фазы  $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$  в этом случае происходит при 1270 К, что на 100 К ниже, чем для других криохимических гидроксидов и на 200–300 К ниже, чем для гидроксидов, полученных по обычным методикам. Образцы  $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные при 1270 К из криогидроксидов с оксихлоридной предысторией, имели удельную поверхность  $\sim 90 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда как термолиз

Фазовый состав продуктов прокалывания гидроксидов представлен в табл. 3, а изменение их удельной поверхности в процессе термолиза показаны на рис. 2. Для образцов, осажденных из концентрированных растворов, термические превращения совпадали с последовательностью образования фаз при термолизе бемита:

*бемит*  $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Термические превращения гидроксидов, осажденных из растворов с концентрацией  $< 0,5$  моль/л, представляли последовательность образования фаз при термолизе байерита:

*байерит*  $\rightarrow$  аморфная фаза  $\rightarrow$

$\rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

При этом образование  $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$  из  $\alpha\text{-AlOOH}$  происходит без изменения удельной поверхности до 1070 К. При дальнейшем увеличении температуры прокалывания до 1370 К величина удельной поверхности уменьшается. Формирование  $\delta$ - и  $\theta$ -модификаций, по данным [16, 17], сопровождается перераспределением катионов алюминия между тетраэдрическими междоузлиями, а фазы  $\delta = \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\theta = \text{Al}_2\text{O}_3$  являются переходными формами между  $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ . В связи с тем, что этот переход растянут в довольно широком интервале 1070–1370 К экзотермического эффекта образования  $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$  на термограммах образцов не наблюдали.

Образование  $\eta = \text{Al}_2\text{O}_3$  происходит при 670 К после аморфизации байерита и сопровождается резким изменением величины удельной поверхности образцов, что, по-видимому, связано с уменьшением размеров кристаллитов при прокалывании. Особенно сильное увеличение удельной поверхности наблюдали при термолизе образцов, осажденных из оксихлоридов алюминия с концентрацией 0,5 моль/л. Отметим, что для последних образцов характерно сохранение аморфных фаз (а.ф.) до достаточно высоких температур. Образование термодина-

гидроксидов, осажденных по обычной методике, ведет к образованию при 1470 К корунда с величиной удельной поверхности  $\sim 4 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Таблица 3  
Фазовый состав продуктов термоллиза при различных температурах гидроксидов алюминия ( $T_{\text{осаждения}}=243 \text{ К}$ )

Исходные соли и гидроксиды	Концентрации растворов, моль/л	Температура разложения (термоллиза) гидроксидов алюминия ( $T, \text{ К}$ )									
		570	670	770	870	970	1070	1170	1270	1370	1470
Фазовый состав продуктов термоллиза											
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	1,0	Бемит	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\theta + \alpha$	$\alpha$	$\alpha$
	0,5	а.ф.	$\eta$	$\eta$	$\eta$	$\eta$	$\eta + \theta$	$\eta + \theta$	$\theta + \alpha$	$\alpha$	$\alpha$
$AlCl_3 \cdot 5H_2O$	1,0	Бемит	а.ф.	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\theta + \alpha$	$\alpha$	$\alpha$
	0,5	а.ф.	$\eta$	$\eta$	$\eta$	$\eta$	$\eta$	$\eta$	$\theta + \alpha$	$\alpha$	$\alpha$
$Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1,0	Бемит	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma + \delta$	$\delta + \gamma$	$\delta + \theta$	$\alpha$	$\alpha$
	0,5	а.ф.	$\eta$	$\eta$	$\eta$	$\eta$	$\eta + \theta$	$\eta + \theta$	$\theta + \alpha$	$\alpha$	$\alpha$
$Al_2(OH)_xCl_y$ ( $OH^- = 68,2\%$ )	1,2	Бемит	а.ф.	а.ф.	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma + \theta$	$\theta$	$\alpha + \theta$	$\alpha$	$\alpha$
	0,5	а.ф.	а.ф.	а.ф.	а.ф.	$\eta$	$\theta$	$\alpha + \theta$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$

Обозначения: а.ф. – аморфная фаза;  $\eta, \gamma, \delta, \theta, \alpha$  – полиморфные модификации  $Al_2O_3$ .

Наряду с типом кристаллической структуры большое влияние на ход термических превращений гидроксидов алюминия оказывают и морфологические особенности строения кристалликов бемита и байерита. Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы байеритной модификации гидроксида алюминия состоят из круглых плотноупакованных кристаллитов, образовавшихся через ориентированное срастание первичных кристалликов. При исследовании удельной поверхности, объем такой плотноупакованной частицы недоступен для молекул аргона, поэтому поверхность образцов байерита определяется только внешней поверхностью вторичных частиц и зависит от их размеров и упаковки. Отсюда становится понятной причина низкого значения удельной поверхности байерита и ее резкое увеличение с повышением температуры прокаливания выше 470 К.

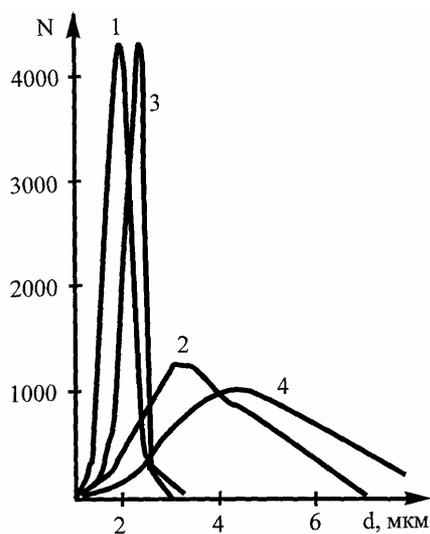


Рис. 3. Распределение по размерам частиц гидроксидов и оксидов алюминия: 1 и 3 – бемит и корунд с криохимической предысторией; 2 и 4 – те же, полученные по обычным методикам

Частицы бемита имеют форму иголок, толщина которых определяется величиной первичных кристалликов бемита, упакованных ориентированно по слоям, а также количеством этих слоев. Электронно-микроскопические снимки низкотемпературных модификаций оксида алюминия показали, что при термическом разложении вторичные частицы оксидов алюминия сохраняют форму частиц исходного гидроксида, то есть образуют псевдоморфозу. Таким образом, величина и форма вторичных частиц оксида алюминия, создающих его структуру, обусловлены размерами и формой частиц исходного гидроксида.

Отметим также гомогенное распределение по размерам кристалликов как самих криогидроксидов, так и частиц оксидов алюминия, после их термообработки (рис. 3). Монодисперсный состав оксидов алюминия, полученный из гидроксидов с криохимической предысторией, делает перспективным их использование в абразивной промышленности в полировальных операциях для достижения высокой чистоты поверхностей стекол, металлов и других материалов [18].

### Выводы

Исследован фазовый и дисперсный состав гидроксидов (оксидов) алюминия (III), полученными криохимическими методами синтеза. Установлено, что наиболее высокодисперсные гидроксиды с гомогенным распределением кристалликов по размерам осаждаются из концентрированных растворов. Разбавление раствора, как и повышение температуры осаждения уменьшает удельную поверхность гидроксидов и увеличивает их средний размер кристалликов. Удельная

поверхность гидроксидов осажденных из растворов солей с концентрацией 1 моль/л составляла величину 160–340 м<sup>2</sup>/г в зависимости от аниона соли. При уменьшении концентрации солей в растворах до 0,25 моль/л удельная поверхность образцов уменьшается до 45–55 м<sup>2</sup>/г. Фазовый состав гидроксидов алюминия с разбавлением растворов от 1 до 0,25 моль/л изменялся в последовательности: бемит ( $\alpha$ -AlOOH)–байерит ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>)–нордстандит ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>). Выявлена роль катиона исходных осаждаемых солей на дисперсный состав осадков. Удельная поверхность гидроксидов алюминия (III), определяется анионом соли и возрастает в ряду  $S(\text{NO}_3^-) < S(\text{Cl}^-) < S(\text{SO}_4^{2-})$ . Размеры кристалликов (г) уменьшаются в той же последовательности  $r(\text{NO}_3^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{SO}_4^{2-})$ . Максимальную удельную поверхность ~300–340 м<sup>2</sup>/г имеют образцы, осажденные криохимическим способом из растворов основных солей (оксихлориды, оксисульфаты).

Показано, что температуры фазовых и химических превращений гидроксидов (оксидов) алюминия (III) зависят от исходной дисперсности образцов, которая определяется предысторией их получения. Образование термодинамически равновесной  $\alpha$ -модификации оксида алюминия при прокаливании гидроксидов, полученных из концентрированных растворов солей с повышенной величиной удельной поверхности, наблюдали при 1270–1370 К, что на 100–200 К ниже, чем при прокаливании гидроксидов, осажденных стандартными методами при комнатной температуре. Удельная поверхность  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при прокаливании криохимических гидроксидов ~90 м<sup>2</sup>/г, тогда как при прокаливании обычных гидроксидов ~10 м<sup>2</sup>/г.

*Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области (Грант Ур. Чел. № 04-03-96072).*

### Литература

1. Теоретические основы механической активации при синтезе ВТСП керамики на основе купратов/ В.А. Фотиев, О.М. Розенталь, В.М. Гольдман и др. // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 4. – С. 569–573.
2. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяв А.П. Основы криохимической технологии. – М.: Высшая школа, 1987. – 143 с.
3. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. // Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка. – 1974. – С. 346–351.
4. Патент США №3084123. Process of producing ferrites. Printed 02.04.63. – 252–62.5.
5. Третьяков Ю.Д. Синтез редкоземельных ферритов заданного состава// Вестник МГУ. Сер.2. Химия. – 1963. – Т. 3. – № 4. – С. 59–60.
6. Аксельрод Г.А., Молчанов Д.Н. Растворение твердых веществ. – М.: Химия, 1977. – 268 с.
7. Здановский А.Б. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1970. – 527 с.
8. Весарман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 280 с.
9. Анастасюк Н.В. Исследование эффективных методов получения ферритов. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. – МГУ. – 1972. – 140 с.
10. Корменко В.П., Смага Н.М., Юдин В.А. Способ изготовления шихты для металлокерамических контактов // А.с. № 150953 СССР. Опубл. в БИ. – 1962. – № 20.
11. Ciazza A.E., Messier D.P. Cryo-cooprecipitation method for productin of Ultrafme mixed metallic oxide particles // Patent USA № 3681001. Printed 10.01.71.
12. Старцева И.В., Левин М.Е., Третьякова Ю.Д., Фокин В.А. Способ получения поликристаллических оксидных материалов// А.с. СССР № 635071. МКИ С 01 F7/02. Опубл.ВИ.1978. № 44.
13. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. – Л.: Наука, 1967. – 150 с.
14. Ervin G., Structural Interpretation of the Diaspore-Corundum and Boehmite-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Transitions// Acta. Crust. – 1952. – V. 5. – № 1. – P. 103–107.
15. Комаров В.С. Структура и пористость адсорбентов. – Минск: Наука и техника, 1988. – 288 с.
16. Ушаков В.А., Мороз Э.М. Рентгеновское исследование оксидов алюминия // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26. – № 4. – С. 963–973.
17. Калинина А.М. О полиморфизме в ходе термических превращений окиси алюминия // Журнал неорганической химии. – 1959. – Т. 4. – Вып. 6. – С. 1260–1269.
18. Евдокимов И.В., Викторов В.В., Фотиев А.А. Способ получения глинозема // А.с. СССР № 1279964. – 1989.

*Поступила в редакцию 14 октября 2005 г.*

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК $P_2O_5$ НА СТРУКТУРУ РАСПЛАВОВ $(SiO_2)_k(CaO)_l$

*И.А. Бабина, О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов*

Представлены результаты модельного эксперимента по исследованию влияния добавок  $P_2O_5$  (1÷12 моль%) на распределение структурных фрагментов по размерам и составу для основных, нейтральных и кислых расплавов системы  $SiO_2 - CaO$ . Проведено сопоставление с ранее полученными результатами для расплавов  $SiO_2 - MgO$ . Модельный эксперимент основан на результатах расчетов квантовохимическим методом МПДП и молекулярно-статистическим методом Монте-Карло.

Оксидные расплавы, используемые в металлургическом производстве, обладают широким диапазоном физико-химических свойств, таких как, вязкость, плотность, электропроводность и т.д., которые обусловлены их структурой. Основной способ получения расплава, удовлетворяющего определенным требованиям с точки зрения физико-химических и связанных с ними технологических, экономических, экологических аспектов их получения является подбор компонентов и определение их оптимального соотношения. Существенно сократить поиск нужного состава можно проведением предварительного компьютерного эксперимента по изучению взаимосвязи структуры и состава расплавов.

Подобная задача может быть решена с использованием комплексного метода, объединяющего квантовохимический анализ и молекулярно-статистические расчеты методом Монте-Карло [1]. С использованием метода Монте-Карло ранее были изучены многие бинарные системы, образованные из основных компонентов металлургических шлаков [2]. Здесь можно выделить системы, содержащие оксид-сеткообразователь (Si, B, Al, P) и оксид-модификатор (Ca, Me, Na, Li) [3], и системы, содержащие два оксида-сеткообразователя [4]. Отдельные расчеты проведены для систем, содержащих три и более оксида [5, 6].

В работе [7] было показано, что введение небольшого количества  $P_2O_5$  существенно изменяет структуру расплавов системы  $SiO_2 - MgO$ .

Для проверки общности данного факта в настоящей работе изучено влияние добавок  $P_2O_5$  (до  $x = 12$  моль%) на структуру трех групп расплавов системы  $SiO_2 - CaO$  с соотношением содержаний  $CaO$  к  $SiO_2$  равным: 1,5 (основные), 1,0 (нейтральные), 0,75 (кислые) оксиды. Использована процедура моделирования та же, что и в работе [7], отдельные этапы которой подробно изложены в работах [2, 5, 6].

Распределение атомов кислорода по их роли в процессе структурообразования расплавов, соответствующих основности 1,5 представлено на рис. 1.

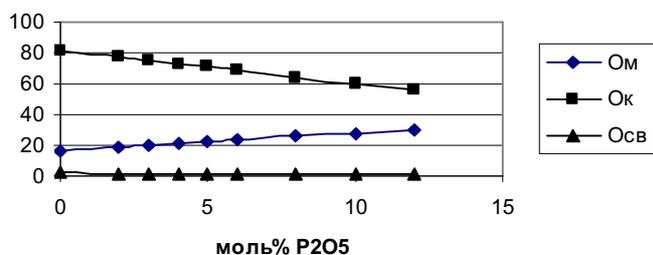


Рис. 1. Зависимость относительного числа атомов кислорода различного типа от количества  $P_2O_5$ , добавленного в расплав с отношением  $l/k$  равным 1,5 – (основные шлаки):  $O_{и}$  – мостиковые атомы;  $O_{к}$  – концевые атомы;  $O_{св}$  – свободные атомы кислорода

Из рис. 1 следует, что в основных шлаках в исследованной области составов  $P_2O_5$  вместе с  $SiO_2$  является сеткообразователем. Общая связность структуры практически линейно возрастает с увеличением содержания  $P_2O_5$ . Интересно, что с увеличением содержания  $P_2O_5$  до 10 моль%

возрастает не только общее количество мостиковых атомов кислорода (рис. 2), но и их число в связях  $\text{Si}-\text{O}_M-\text{Si}$ . Лишь при  $x > 10$  начинается убыль числа этих связей. Важен также факт отсутствия связей  $\text{P}-\text{O}_M-\text{P}$  во всем изученном интервале составов.

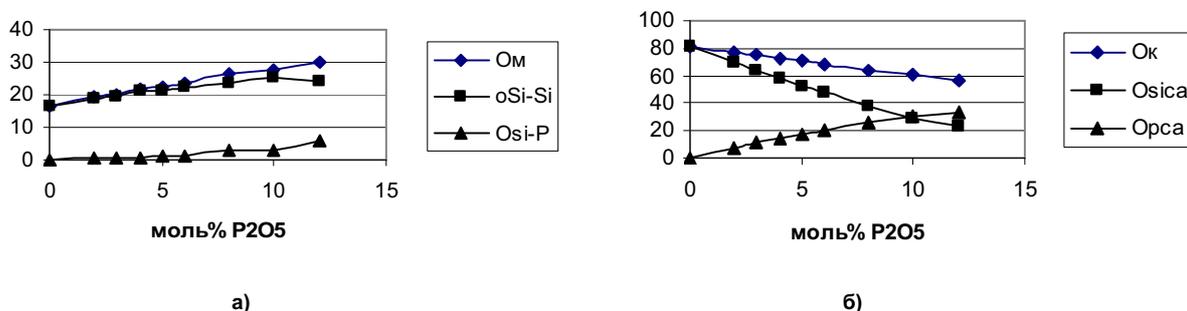


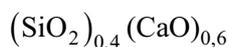
Рис. 2. Распределение: а) мостиковых атомов кислорода по связям  $\text{Si}-\text{O}_M-\text{Si}$  и  $\text{Si}-\text{O}_M-\text{P}$  и б) распределение концевых атомов кислорода по связям  $\text{Si}-\text{O}_K-\text{Ca}$  и  $\text{P}-\text{O}_K-\text{Ca}$  в зависимости от количества  $\text{P}_2\text{O}_5$ , добавленного в расплавы с отношением  $l/k = 1,5$

При общем уменьшении количества концевых атомов кислорода их число в связях  $\text{P}-\text{O}_K-\text{Ca}$  очень быстро возрастает (рис. 2б) и уже при  $x = 10$  моль% число двух типов концевых  $\text{P}-\text{O}_K-\text{Ca}$  и  $\text{Si}-\text{O}_K-\text{Ca}$  связей становится равным, хотя число атомов фосфора в расплаве много меньше, чем атомов кремния.

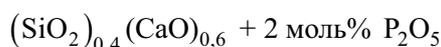
Добавки  $\text{P}_2\text{O}_5$  влияют и на детальное распределение атомов расплава по комплексам.

В бинарном расплаве с соотношением содержаний  $\text{CaO}$  к  $\text{SiO}_2$ , равным 1,5 имеются разнообразные комплексы, содержащие не более 19 атомов кремния. По содержащемуся в них числу атомов кислорода (а также кремния) распределение представлено в табл. 1.

Таблица 1  
Распределение по размерам структурных фрагментов: по их числу, относительному количеству атомов кислорода и атомов сеткообразователя в их составе



№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10-19	20-49	>50
1	,536	,244	,112	,042	,031	,013	,010	,005	,003	,004	,000	,000
2	,315	,252	,153	,076	,068	,036	,030	,017	,010	,022	,000	,000
3	,275	,251	,172	,086	,079	,042	,036	,020	,012	,027	,000	,000



Силикано-фосфатные комплексы

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10-19	20-49	>50
1	,505	,244	,084	,067	,042	,021	,011	,010	,005	,011	,000	,000
2	,273	,231	,107	,109	,087	,051	,030	,031	,019	,053	,002	,000
3	,231	,223	,115	,122	,096	,059	,034	,036	,022	,062	,002	,000

Силикатные комплексы

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10-19	20-49	>50
1	,412	,285	,100	,081	,051	,025	,012	,012	,006	,014	,000	,000
2	,183	,221	,105	,109	,086	,050	,028	,031	,018	,052	,002	,000
3	,170	,235	,124	,134	,105	,063	,035	,040	,023	,067	,002	,000

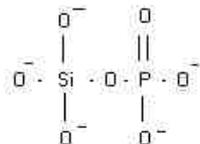
1-я строка: доля SiP группировок длиной  $N$ ;

2-я строка: доля кислорода в этих группировках;

3-я строка: доля катионов  $\text{Si}+\text{P}$  в группировках длиной  $N$ .

Видно, что наиболее представительными являются элементарные ионы  $SiO_4^{4-}$  (они содержат 31,5% атомов кислорода) достаточно много ионов  $Si_2O_7^{6-}$  и  $Si_3O_8^{9-}$  (25,2% и 15,3% соответственно). Ионов  $Si_nO_m^{k-}$  с  $n > 3$  в сумме  $\approx 26\%$ , причем их относительное число убывает с ростом  $n$ .

Добавление 2 моль%  $P_2O_5$  существенно изменяет распределение по размерам ионов (таблица 2). Число элементарных ионов  $SiO_4^{4-}$  резко убывает (до 18,3%), появляется 11% элементарных ионов  $PO_4^{3-}$ . Общее число элементарных ионов при этом уменьшилось. Несколько уменьшается число ионов с двумя атомами сеткообразователя, причем  $\approx 1\%$  из них один атом Si заменяется на атом P, т.е. появляются новые фрагменты структуры



Общее число ионов с  $n = 3 \div 19$  немного увеличилось ( $\approx$  на 2%), и появились кремнеземные группировки, содержащие более 20 атомов Si.

Последующее увеличение содержания в интервале 3  $\div$  12 моль%  $P_2O_5$  сопровождается достаточно сложными изменениями распределения по размерам и составу комплексов. Общие тенденции, которые при этом прослеживаются, состоят в следующем.

Количество элементарных

ионов  $SiO_4^{4-}$  уменьшается во всем исследованном интервале ( $x = 0 \div 12$  моль%). Число ионов  $PO_4^{3-}$  увеличивается вплоть до  $x = 10$  моль% таким образом, что суммарное число элементарных ионов медленно возрастает в интервале  $x = 0 \div 12$  моль% (рис. 3). Последующее увеличение содержания  $P_2O_5$  до 12 моль% приводит к уменьшению, как числа ионов  $PO_4^{3-}$ , так и суммарного числа элементарных ионов.

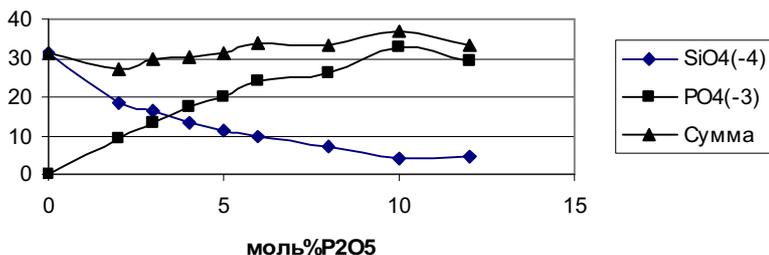


Рис. 3. Зависимость числа элементарных ионов  $SiO_4^{4-}$  и  $PO_4^{3-}$  и их общего количества от содержания добавки  $P_2O_5$  в расплавах с отношением  $l/k = 1,5$

В интервале  $x = 2 \div 12$  уменьшается как число каждого типа небольших ионов с  $n = 2 \div 5$ , так и их общее количество (рис. 4). В этом интервале можно выделить область  $x = 5 \div 6$ , в которой на всех зависимостях наблюдаются качественные изменения.

Количество комплексов с  $n = 6, 7, 8$  достаточно сложно меняется с ростом содержания  $P_2O_5$ . Можно лишь отметить, что их общее число в интервале  $x = 2 \div 8$  остается примерно постоянным. В области 8  $\div$  10 моль%  $P_2O_5$  имеются минимумы на всех этих зависимостях.

Для структурных фрагментов, содержащих 10  $\div$  19 атомов сеткообразователя при общем росте числа во всем интервале имеется максимум, соответствующий  $x = 6$  (рис. 5). Для фрагментов с  $n$  в интервале 20  $\div$  49 можно отметить локальный максимум при  $x = 4$  и быстрый рост в интервале  $x = 5 \div 8$ .

Образование крупных микрогруппировок ( $n > 50$ ) маловероятно и носит, по-видимому, флуктуативный характер. Можно отметить также, что отмеченные для этих группировок изменения в интервале  $x = 0 \div 8$  связаны в основном с кремнеземными группировками (сходство зависимостей на рис. 5а и 5б). Различие же при  $x > 8$  можно объяснить тем, что появляются достаточно большие комплексы за счет объединения кремнекислородных фрагментов через связи  $Si-O_i-P$ .

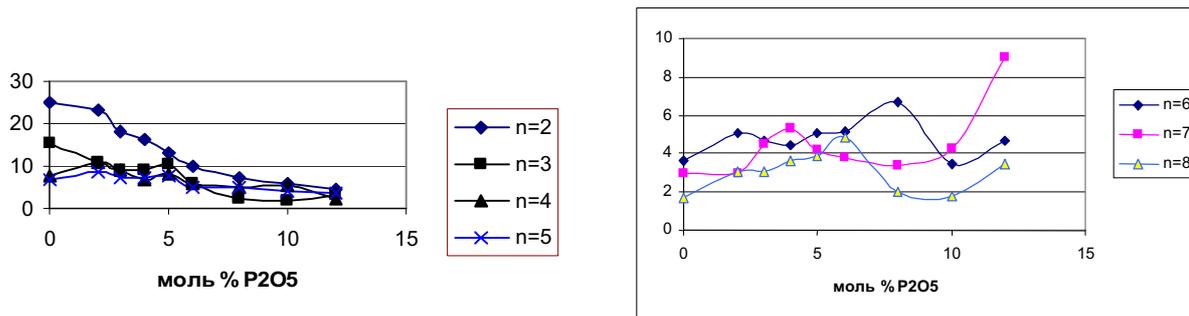


Рис. 4. Зависимость относительного числа группировок, содержащих: а) от 3 до 5; б) от 6 до 8 атомов сеткообразователя (P, Si, Ca)

Структура бинарного расплава с соотношением содержаний CaO к SiO<sub>2</sub>, равным 1 существенно отличается от расплава использованного в качестве основы щелочных шлаков. Число наиболее простых ионов SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> и Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup> здесь намного меньше. Распределение кислорода по ионам, содержащим 3 ÷ 9 атомов кремния равномерно и составляет 4 ÷ 5%. Но в этом расплаве значительно больше комплексов с  $n > 10$ . В общей сложности они включают 50% атомов кислорода, причем ≈ 2% кислорода входит в состав группировок с  $n > 50$ . В соответствие с этим доля мостикового кислорода здесь 33,4%.

Введение добавки P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в количестве 2 моль% здесь не приводит к качественному изменению по размерам комплексов. Количественные изменения также небольшие, сводятся они в основном к росту наиболее крупных кремнеземных группировок с  $n \geq 20$ .

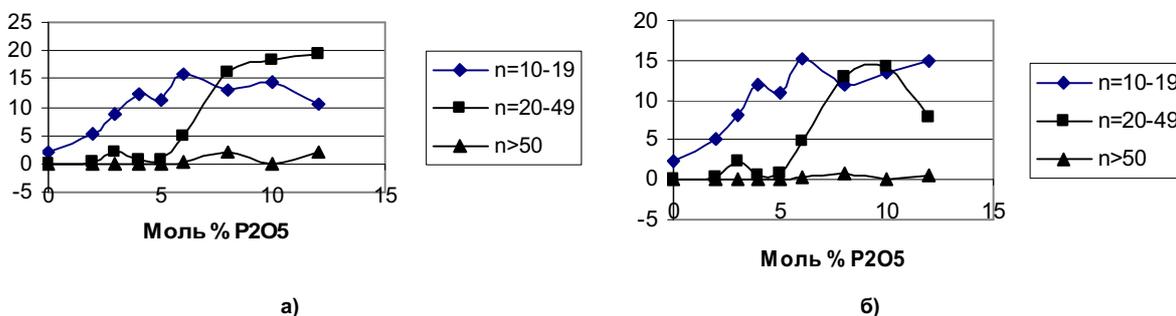


Рис. 5. Распределение кислорода по комплексам  $n > 10$  для составов с отношением  $l/k = 1,5$ . а) силикатно-фосфатные; б) силикатные комплексы

Данные по изменению распределений по комплексам в зависимости от состава основных шлаков представлены в табл. 2 и 3, а распределение кислорода по различным связям на рис. 6.

Общие тенденции изменения структуры с увеличением P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> заключаются в следующем. Быстро растет число элементарных ионов PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Число же элементарных ионов SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> при этом соответственно убывает. Более медленно, но также убывает число всех видов комплексов с  $n = 2 \div 9$  и их общее число. Небольшие особенности на кривых для этих значений  $n$  имеются в области  $x = 7 \div 9$ . Также убывает и число комплексов с  $n = 10 \div 19$ . Число группировок с  $n = 20 \div 49$  возрастает до  $x = 4$ , далее оно меняется достаточно сложным образом при общей тенденции к убыли. Для числа комплексов с  $n > 50$  во всем интервале рост при аномалии в области  $x = 6 \div 8$  моль% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Приведенные данные свидетельствуют об общей тенденции к полимеризации расплава с ростом содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Из зависимостей, приведенных на рис. 6 видно, что до  $x = 4$  она идет за счет увеличения числа мостиковых связей Si–O<sub>M</sub>–Si (укрупняются силикатные комплексы). Затем рост общего числа мостиковых атомов кислорода происходит за счет Si–O<sub>M</sub>–P-связей,

т.е. появляются большие по размеру области расплавов, организованные совместной сеткой  $Si-O_M-Si$  и  $Si-O_M-P$ -связей.

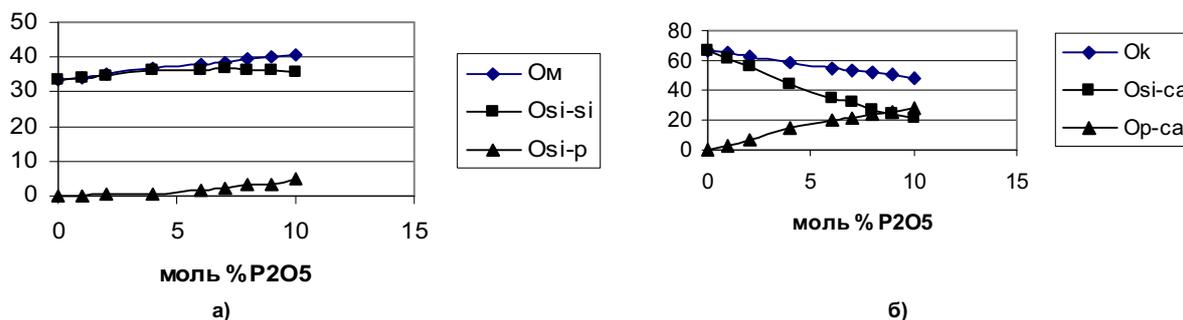


Рис. 6. Распределение а) мостиковых атомов кислорода по связям  $Si-O_M-Si$  и  $Si-O_M-P$ , б) концевых атомов кислорода по связям  $Si-O_K-Ca$  и  $Si-O_K-P$  ( $l/k=1$ )

Таблица 2

Распределение кислорода по комплексам с  $n = 1-9$  в нейтральных расплавах

$P_2O_5$ моль%	$1/PO_4^{3-}$	2	3	4	5	6	7	8	9	$\sum_{n=2}^9$
0	8,9/0	6,5	4,6	4,9	5,0	4,5	4,5	4,2	3,8	38,0
1	10,8/3,6	6,2	4,8	5,0	5,0	4,0	3,7	3,7	3,5	35,9
2	12,4/7,8	5,0	3,3	3,9	4,1	3,6	2,7	2,7	2,8	28,1
4	20,3/17,4	4,8	3,0	2,5	2,6	2,8	2,1	2,3	2,1	22,2
6	22,4/20,2	3,3	1,9	1,3	2,4	3,0	3,1	1,4	1,5	17,9
7	25,0/22,7	3,5	0,6	2,0	4,1	2,5	2,5	1,9	0,8	17,9
8	24,6/22,1	3,6	1,3	1,8	2,6	1,2	1,5	2,2	0,9	16,1
9	26,1/23,1	3,1	1,3	2,5	1,7	1,2	1,0	1,3	0,7	12,8
10	25,3/23,4	2,5	0,9	1,5	1,7	2,2	2,4	1,6	0,7	13,5

Таблица 3

Распределение кислорода по комплексам с  $n > 10$

$x$	Силикофосфатные			Силикатные		
	$n = 10 \div 19$	$n = 20 \div 49$	$n > 50$	$n = 10 \div 19$	$n = 20 \div 49$	$n > 50$
0	29,0	22,0	1,9	29,0	22,0	1,9
1	24,5	25,7	3,1	24,4	25,5	3,1
2	22,8	30,9	5,7	23,1	30,4	5,3
4	15,0	26,8	15,7	15,2	26,0	15,4
6	10,0	14,9	34,7	10,6	14,9	30,5
7	9,5	25,5	22,0	9,3	25,7	18,1
8	9,0	18,6	32,7	7,9	16,7	27,3
9	8,7	8,1	44,3	6,0	8,4	37,5
10	7,1	13,3	40,9	4,7	20,6	21,7

Общая информация о структуре, определяемая распределением атомов кислорода по типам:  $O_M$ ,  $O_K$ ,  $O_{св}$  и по связям  $Si-O_M-Si$ ,  $Si-O_M-P$ ,  $Si-O_K-Ca$ ,  $P-O_K-Ca$  для кислых шлаков обобщена в табл. 4.

Видно, что добавление до 6 моль%  $P_2O_5$  приводит к увеличению числа мостиковых  $Si-O_M-Si$ -связей  $\approx$  на 1%. Общее количество мостиковых связей при этом увеличивается на

## Химия

3,5% за счет появления дополнительных связей  $\text{Si}-\text{O}_M-\text{P}$ . Число концевых связей уменьшается в этом интервале от 52% до 42%. При этом число связей  $\text{Si}-\text{O}_K-\text{Ca}$  уменьшается, а число связей  $\text{P}-\text{O}_K-\text{Ca}$  возрастает таким образом, что их число становится примерно одинаковым при  $x = 8$ . При содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$  8 моль% ход зависимостей изменяется. Число связей  $\text{Si}-\text{O}_M-\text{Si}$  начинает уменьшаться. Также минимально при этом составе общее число мостиковых атомов кислорода. Связей  $\text{P}-\text{O}_M-\text{P}$  в интервале до 10 моль%  $\text{P}_2\text{O}_5$  не образуется. Свободный кислород практически отсутствует.

Таблица 4

Кислые шлаки.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,7$

$\text{P}_2\text{O}_5$ , моль%	$\text{O}_M \Sigma$	$\text{O}_M$ Si-O-Si	$\text{O}_M$ Si-O-P	$\text{O}_K \Sigma$	$\text{O}_K$ Si-O-Ca	$\text{O}_K$ P-O-Ca
0	0,4804	0,4804		0,52	0,52	0,0
2	0,4899	0,4854	0,0041	0,4854	0,4163	0,0691
3	0,493	0,488	0,0054	0,47	0,367	0,103
4	0,4937	0,4801	0,0136	0,4576	0,3277	0,1299
5	0,4978	0,4827	0,0151	0,445	0,290	0,155
6	0,5153	0,4916	0,0237	0,4169	0,2378	0,1791
8	0,5041	0,4649	0,0392	0,4105	0,1937	0,2169
10	0,5142	0,4486	0,0657	0,3826	0,1425	0,2401

В расплаве  $\text{SiO}_2-\text{CaO}$  с соотношением  $\frac{V_{\text{CaO}}}{V_{\text{SiO}_2}} = 0,7$  присутствуют все виды комплексов, от элементарных; небольших, содержащих от одного до девяти атомов кремния; средних по размеру с  $n_{\text{SiO}_2} = 10 \div 20$  и более сложных с  $n > 20$ .

В интервале с  $n = 1$  до 9 распределение по числу комплексов равномерное в пределах 1–2% (по количеству, содержащихся в них атомов кислорода). Общее число атомов кислорода в них  $\approx 14\%$ . В комплексах с  $n = 10 \div 20$  включено 15,4% атомов кислорода от их общего числа. Примерно одинаковая часть  $\approx$  по 35% содержится в комплексах с  $n = 20 \div 49$  и с  $n > 50$ . Начиная с  $n = 4$  комплексы в основном пространственные.

Добавление 2 моль%  $\text{P}_2\text{O}_5$  приводит к существенному изменению распределения по комплексам (рис. 7).

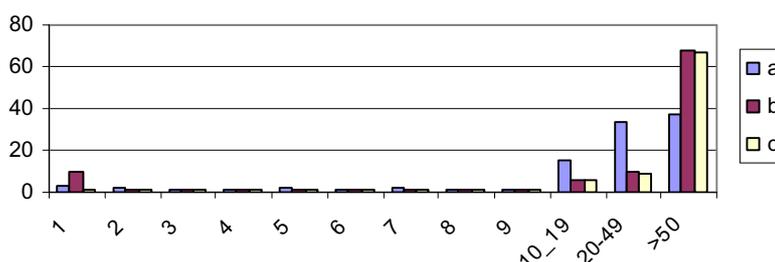


Рис. 7. Распределение кислорода по комплексам, содержащим  $n$  (по оси  $x$ ) атомов сеткообразователя: а) в бинарной системе  $\text{SO}_2-\text{CaO}$ ; б) силикатно-фосфатные комплексы; в) силикатные комплексы в этом же расплаве после добавления 2 моль %  $\text{P}_2\text{O}_5$

Уменьшается (по содержащемуся в них кислороду) число небольших комплексов с  $n = 2 \div 9$ . Общее число атомов кислорода в них снижается с 11,3% до 7,9%. Все эти комплексы, в основном, кремнекислородные. Существенно возрастает число элементарных комплексов, но при этом число  $\text{SiO}_4^{4-}$  ионов уменьшается с 2,6 до 1,2% в то время как основная часть (8,1%) это ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ . Число комплексов с  $n = 10 \div 19$  уменьшилось примерно в два раза; с  $n = 20 \div 49$  примерно

в 4 раза; при этом примерно в два раза увеличилось число наиболее крупных комплексов с  $n > 50$ .

Таким образом, главные изменения вызваны тем, что атомы Ca ранее разрушавшие кремнеземную сетку, связываются элементарными ионами  $PO_4^{3-}$ , что в итоге приводит к увеличению числа мостиковых атомов кислорода  $Si-O_M-Si$ ; дополнительное увеличение области ковалентных связей обусловлено небольшим числом связей  $Si-O_i-P$ . При этом естественно убывает и число связей  $Si-O_E-Ca$ .

Последующее увеличение добавки  $P_2O_5$  вплоть до 10 моль% не приводит к качественному изменению распределения (табл. 5 и 6). Практически линейно возрастает число элементарных ионов  $PO_4^{3-}$ ; количество ионов  $SiO_4^{4-}$  при этом остается примерно постоянным. Также мало меняется число ионов с  $n = 2 \div 9$ . Практически неизменным остается число микрообластей ( $n > 50$ ), но их состав постепенно обогащается атомами фосфора; формируется совместная сетка  $Si-O_M-Si$  и  $Si-O_M-P$  связей. Следует отметить, что внутри этих областей распределение атомов Si и P неравномерно, т.е. они сами имеют микронеоднородное строение и имеют тенденцию к распаду на более однородные части.

Таблица 5

Кислые шлаки. Распределение по комплексам с  $n < 9$

$x$	$n=1$ $SiO_4^{4-}$	$n=1$ $PO_4^{3-}$	$n=1$ $\Sigma$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$
0	2,6	–	2,6	1,9	1,2	1,2	1,7	1,3	1,6	1,1	1,3
2	1,2	8,1	9,3	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1	1,0	0,8	0,7
3	0,9	12,4	13,3	1,0	1,2	0,9	1,0	1,1	0,4	0,8	0,7
4	1,0	13,6	14,6	1,1	0,5	0,8	1,2	1,7	1,1	0,9	0,9
5	0,8	16,7	17,5	1,0	0,8	0,6	1,0	1,4	1,0	0,6	0,7
6	0,8	17,8	18,6	0,9	0,3	1,4	0,3	0,5	0,5	0,5	0,8
8	0,4	20,4	20,8	0,6	0,6	0,7	0,3	1,2	1,1	0,4	0,3
10	1,5	17,5	19,0	1,9	0,4	0	0,7	1,3	0,6	0,6	0,4

Таблица 6

Кислые шлаки. Распределение по комплексам с  $n > 10$

$x$	Силикатно-фосфатные			Силикатные			$\Sigma n = 2 \div 9$
	$n = 10 \div 19$	$n = 20 \div 49$	$n > 50$	$n = 10 \div 19$	$n = 20 \div 49$	$n > 50$	
0	15,4	33,4	37,4	15,4	33,4	37,4	11,3
2	6,1	9,2	67,5	6,1	9,0	66,6	7,9
3	6,0	6,8	66,8	5,8	6,6	65,8	7,1
4	6,0	8,7	62,6	6,3	8,8	58,7	8,0
5	4,6	2,6	68,2	4,0	3,5	63,8	7,1
6	5,2	6,0	64,9	4,6	6,7	58,4	5,7
7	2,3	6,4	65,4	2,1	8,9	53,2	5,2
10	7,4	2,6	64,8	6,6	4,7	47,6	5,9

Обобщая приведенную информацию о влиянии добавок  $P_2O_5$  на структуру расплавов  $SiO_2-CaO$  можно отметить следующие общие закономерности.

Во всех расплавах число мостиковых атомов кислорода увеличивается, причем рост тем быстрее, чем меньше число  $O_M$  в исходном расплаве.

В начале, до некоторой концентрации  $P_2O_5$  равной  $x_1$ , число мостиковых атомов увеличивается за счет связей  $Si-O_M-Si$ , а затем за счет связей  $Si-O_M-P$ . Значения  $x_1$  приведены в таблице.

## Химия

Число концевых атомов кислорода соответственно уменьшается. При этом число связей  $P-O_K-Ca$  увеличивается таким образом, что при некотором значении  $x_2$  (табл. 7) число связей  $Si-O_K-Ca$  и  $P-O_K-Ca$  становится равным.

Во всех расплавах с ростом  $x$  быстро увеличивается число элементарных ионов  $PO_4^{3-}$ . Данные по этим группировкам для  $x = 10$  также обобщены в табл. 7.

Таким образом, в трех исследованных группах расплавов  $P_2O_5$  способствует увеличению степени полимеризации. Одновременное увеличение числа элементарных группировок  $PO_4^{3-}$  свидетельствует об увеличении степени неоднородности или даже некотором расслоении расплава. При малых содержаниях  $P_2O_5$  происходит рост кремнеземных областей. Анализ изменения распределения по структурным фрагментам показывает также, что вновь образующиеся мостиковые связи объединяют преимущественно цепочки или области примерно равного размера. Этим можно объяснить немонотонность зависимостей на рис. 4, 5. При достаточно больших размерах этих областей начинается их объединение за счет связей  $Si-O_M-P$  или проникновение атомов  $P$  в  $Si-O_M-Si$  сетку и начало формирования совместной сетки связей.

Образование структурных фрагментов за счет связей  $P-O_M-P$  в исследованной области составов не происходит. Свободный кислород в изученных расплавах также не регистрируется, т.е. весь  $CaO$  задействован в концевых связях.

Таблица 7

Характеристики, отражающие влияние добавок  $P_2O_5$  на структуру расплавов  $SiO_2-CaO$  и  $SiO_2-MgO$

	Щелочные $l/k=1,5$	Нейтральные $l/k=1$	Кислые $l/k=0,7$
Начальное число мостиковых атомов кислорода в связях $Si-O_M-Si$ ( $SiO_2-CaO/SiO_2-MgO$ )	16,59/25	33,41/36	48,04/49,5
Увеличение числа $O_M$ в интервале $x = 1 \div 10$ (моль% $P_2O_5$ ) ( $SiO_2-CaO/SiO_2-MgO$ )	11,3/9	7,29/9	3,38/3
Начало образования связей $Si-O_M-P$ , $x_1$ ( $SiO_2-CaO$ )	6	4	3
Содержание $P_2O_5$ , при котором число связей $Si-O_K-Ca$ и $P-O_K-Ca$ становится равным $x_2$	10	8	7
% атомов кислорода в составе элементарных ионов $PO_4^{3-}$ при $x = 10$ ( $SiO_2-CaO/SiO_2-MgO$ )	32/14,9	23/14,37	17,5/23,4

По данным табл. 7 наиболее быстро число мостиковых атомов кислорода и число ионов  $PO_4^{3-}$  возрастает в щелочных расплавах. Наоборот, образование совместной сетки связей начинается быстрее в кислых шлаках, в них же при меньшем содержании  $P_2O_5$  сравнивается количество связей  $Si-O_K-Ca$  и  $P-O_K-Ca$ .

Из результатов проведенного ранее эксперимента [7] и полученных в данной работе следует, что для оксидов систем  $SiO_2-MgO$  и  $SiO_2-CaO$  добавки  $P_2O_5$  приводят к увеличению степени полимеризации вне зависимости от основности; полимеризующее влияние фосфора возрастает с увеличением степени основности. При этом в качестве критерия степени полимеризации выбрана величина, которая определяется отношением чисел мостиковых и концевых атомов кислорода. Однако изменения структуры с точки зрения распределения по размерам и составу комплексов в системах  $SiO_2-MgO$  и  $SiO_2-CaO$  качественно различны. В системе  $SiO_2-MgO$  при добавлении  $P_2O_5$  процесс «полимеризации» преимущественно идет за счет образования связей  $Si-O-P$ , тогда как в системе  $SiO_2-CaO$  преобладающим является образование связей

Si–O–Si. Естественно, что при этом число элементарных ионов  $PO_4^{3-}$  больше в системе  $SiO_2$ –CaO, а число ионов  $SiO_4^{4-}$  больше в системе  $SiO_2$ –MgO.

В качестве отличия, можно отметить, также присутствие, хоть и в небольших количествах, свободного кислорода в системе  $SiO_2$ –MgO. Тогда как во всем исследованном интервале составов свободный кислород в системе  $SiO_2$ –CaO практически отсутствует.

### Литература

1. Модельное исследование расплавов  $CaF_2$ – $Al_2O_3$  и  $CaF_2$ – $SiO_2$  /Б.С. Воронцов, С.Г. Комогорова, С.А.Истомин, О.И. Бухтояров // Расплавы. – 2002. – № 2. – С. 88–94.
2. Бухтояров О.И. Исследование оксидных расплавов методом Монте-Карло // Известия АН СССР. – Металлы. – 1991. – №4. – С. 124–129.
3. Бухтояров О.И., Курлов С.П., Лепинских Б.М. Прогнозирование структуры и термодинамических свойств расплавов системы CaO– $SiO_2$  методом Монте-Карло // Известия вузов. Черная металлургия. – 1985. – № 11. – С. 1–4.
4. Бухтояров О.И., Лепинских Б.М., Вяткин Г.П. Прогнозирование структуры расплавов системы  $SiO_2$ – $B_2O_3$  методом машинного моделирования // Известия вузов. Черная металлургия. – 1987. – № 12. – С. 1–4.
5. Расчет теплоты смешения и структурных группировок в расплавах системы CaO– $Al_2O_3$ – $SiO_2$  методом Монте-Карло / О.И. Бухтояров, Школьник Я.Ш., Смирнов Л.А., Курлов С.П. // Расплавы. – 1987. – Т. 1. – Вып. 6. – С. 45–49.
6. Бухтояров О.И., Воронцов Б.С., Комогорова С.Г. Исследование структуры расплавов системы  $SiO_2$ – $B_2O_3$ –CaO–MgO в модельном эксперименте // В кн. «Труды Всероссийской научно-практической конференции «Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии». – Новокузнецк, 2001. – С. 143–151.
7. Бухтояров О.И., Воронцов Б.С., Комогорова С.Г. Исследование структурных особенностей системы MgO– $SiO_2$ – $P_2O_5$  методом Монте-Карло // Тезисы докладов XI конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. – Екатеринбург. – 1998. – Т. 1. – С. 12.

**ВЕСТНИК  
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**№ 6 (46) 2005**

**Серия  
«МАТЕМАТИКА, ФИЗИКА, ХИМИЯ»  
Выпуск 6**

---

**Издательство Южно-Уральского государственного университета**

---

Подписано в печать 20.12.2005. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.  
Усл. печ. л. 26,5. Уч.-изд. л. 27,0. Тираж 200 экз. Заказ 253/40.

---

Группа МЭНП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.