

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

**Редакционная коллегия серии:**

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

*(отв. редактор),*

к.ф.-м.н., доцент **Голубев Е.В.**

*(отв. секретарь),*

д.т.н., профессор **Гуревич С.Ю.,**

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

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

д.т.н., профессор **Садаков О.С.,**

д.т.н., профессор **Сапожников С.Б.,**

д.т.н., профессор **Чернявский А.О.**

Серия основана в 2009 году.

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

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

Подписной индекс 29211 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 2 номера в год.

---

## СОДЕРЖАНИЕ

### Математика

КАРАЧИК В.В. Полиномиальные решения дифференциальных уравнений в частных производных с постоянными коэффициентами $I$ .....	4
КАРГАПОЛОВ А.В. Группа центральных единиц целочисленного группового кольца знакопеременной группы степени 14.....	18
КУДРЯВЦЕВ К.Н. Побочные платежи в одной кооперативной игре с учетом рисков.....	25
ПАТРУШЕВ А.А. Задача Маркушевича в классе автоморфных функций в случае произвольной окружности.....	29
ЭВНИН А.Ю. Пример всюду разрывного биективного отображения $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ , обратное к которому непрерывно в счётном множестве точек.....	38
ЮЛДАШЕВ Т.К. О смешанной задаче для нелинейного уравнения в частных производных четвертого порядка с отражающим отклонением. ....	40

### Механика

МАШКОВ Р.С. Метод расчёта динамических характеристик гладких круговых цилиндрических многослойных оболочек при действии на них быстроизменяющегося внутреннего давления.....	49
--	----

### Физика

БЕЛОВА М.Е. Влияние структурных дефектов на электропроводность углеродных материалов.....	52
БУЛДАШЕВ И.В., МИРЗОЕВ А.А. Определение коэффициента самодиффузии воды в пакете Gromacs.....	56
ВОРОНЦОВ А.Г., ГЕЛЬЧИНСКИЙ Б.Р., КОРЕНЧЕНКО А.Е. Статистический анализ столкновений металлических наночастиц при высоких степенях пересыщения.....	61
ГЛАДКОВ В.Е., БЕРЕЗИН В.М., ЖЕХАНОВА Н.Б. Условия формирования плотной макроструктуры электрокорундовых пластин в валках-кристаллизаторах.....	67
КОРЕНЧЕНКО А.Е., ИЛИМБАЕВА А.Ж., БЕСКАЧКО В.П. Численное исследование свободных колебаний лежащей капли.....	72
МИРЗОЕВ А.А., МИРЗАЕВ Д.А., РАКИТИН М.С. Влияние примесей на растворение водорода в ОЦК-железе.....	77
МИРЗОЕВ А.А., ЯЛАЛОВ М.М., МИРЗАЕВ Д.А. Первопринципные расчеты энергии смешения и магнитных моментов компонентов сплавов Fe–Mn, Fe–Cr и Fe–Ni с ОЦК и ГЦК решетками.....	84
МОРИЛОВА В.М., ЕВСЮКОВ С.Е., КОРЯКОВА О.В., АНДРЕЙЧУК В.П., ПЕСИН Л.А. Влияние одноосного механического растяжения пленок поливинилиденфторида на их фазовый состав и степень карбонизации.....	95
ПОПОВ П.А., ВИННИК Д.А., АРЧУГОВ С.А., МИХАЙЛОВ Г.Г., МАШКОВЦЕВА Л.С., СОЛОМЕННИК В.Д. Теплопроводность монокристаллов $Al_2O_3$ , легированных Cr, V и Ti, в интервале температур 50–300 К.....	102
СТАРУХИН В.А., МИРЗОЕВ А.А., ВОРОНЦОВ А.Г. Применение метода Шоммерса для расчета парного потенциала в NPT ансамбле.....	106
УРСАЕВА А.В., РАКИТИН М.С., РУЗАНОВА Г.Е., МИРЗОЕВ А.А. <i>Ab initio</i> моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе.....	114

---

## CONTENTS

### Mathematics

KARACHIK V.V. Polynomial solutions to partial differential equations with constant coefficients I	4
KARGAPOLOV A.V. Central unit group of integral group ring of alternating group of degree 14 ...	18
KUDRYAVTSEV K.N. Side payments in the cooperative game with risk .....	25
PATRUSHEV A.A. The Markushevich problem in the class of automorphic functions for arbitrary circle .....	29
EVNIN A.Yu. The example of the bijective mapping $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ such that $f$ is everywhere discontinuous, but an inverse of the $f$ is continuous at a countable set of points.....	38
YULDASHEV T.K. About mixed problem for nonlinear equation in partial quartic differentials with reflecting deviation .....	40

### Mechanics

MASHKOV R.S. Calculation method of dynamic characteristics of smooth circular cylindrical multilayer casings in under influence of the rapidly changing internal pressure .....	49
---	----

### Physics

BELOVA M.E. Influence of structural defects on electrical conduction of carbon materials.....	52
BULDASHEV I.V., MIRZOEV A.A. Water self-diffusion coefficient calculation by Gromacs software .....	56
VORONTSOV A.G., GELCHINSKI B.R., KORENCHENKO A.E. Statistical analysis of metal nanoparticle collisions at high supersaturation rates .....	61
GLADKOV V.E., BEREZIN V.M., ZHEKHANOVA N.B. Conditions of formation of dense macrostructure of electrocorundum plates in rollers of crystallizers .....	67
KORENCHENKO A.E., ILIMBAEVA A.J., BESKACHKO V.P. Numerical study of free vibrations of a sessile drop.....	72
MIRZOEV A.A., MIRZAEV J.A., RAKITIN M.S. Influence of impurities on hydrogen dissolution in BCC iron .....	77
MIRZOEV A.A., YALALOV M.M., MIRZAEV J.A. First principles of calculation of the energy of mixing and magnetic moments of components of alloys Fe–Mn, Fe–Cr and Fe–Ni with BCC and FCC lattices .....	84
MORILOVA V.M., EVSYUKOV S.E., KORYAKOVA O.V., ANDREYCHUK V.P., PESIN L.A. Effect of the uniaxial mechanical extension of polyvinylidene fluoride films on their phase composition and carbonization degree.....	95
POPOV P.A., VINNIK D.A., ARCHUGOV S.A., MIKHAILOV G.G., MASHKOVTSOVA L.S., SOLOMENNİK V.D. Thermal conductivity of monocrystals $\text{Al}_2\text{O}_3$ doped with Cr, V and Ti in the temperature range 50–300 K.....	102
STARUHIN V.A., MIRZOEV A.A., VORONTSOV A.G. The application of Schommers scheme for the calculation of effective pair potential in NPT ensemble.....	106
URSAEVA A.V., RAKITIN M.S., RUZANOVA G.E., MIRZOEV A.A. <i>Ab initio</i> modeling of vacancy-point defects interaction in BCC iron .....	114

## ПОЛИНОМИАЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ПОСТОЯННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ I

**В.В. Карачик**

**Исследуется существование полиномиальных решений систем линейных дифференциальных уравнений в частных производных с постоянными коэффициентами общего вида.**

*Ключевые слова:* полиномиальные решения, гармонические полиномы, линейные уравнения в частных производных.

### 1. Введение

Предлагаемая вашему вниманию статья посвящена построению и исследованию полиномиальных решений систем линейных дифференциальных уравнений в частных производных с постоянными коэффициентами общего вида. Изучению полиномиальных решений конкретных уравнений в частных производных посвящено много работ. В основном это исследования полигармонических [1, 2], поливолновых [3], тепловых [4] и других полиномов [5]. В [6] исследуются базисные системы полиномиальных решений множества различных уравнений, однако при построении решений существенно используется структура дифференциального оператора уравнения. Следует отметить, что работа [7] посвящена такой же проблеме, но только для системы специального вида (несколько уравнений и только одна неизвестная функция). В работе [8] строятся полиномиальные решения полигармонического уравнения с помощью формулы Альманси, в [9] исследуется зависимость полиномиальных решений от коэффициента при старшей производной, а в [10] сделаны первые попытки общего подхода нахождения полиномиальных решений. Существование полиномиальных решений краевых задач для уравнений эллиптического типа исследовал С.М. Никольский [11]. В [15] построены полиномиальные решения неоднородного полигармонического уравнения и уравнения Гельмгольца. В настоящей работе не имеет значения ни структура оператора уравнения, ни тип дифференциального уравнения. В разделе 2 исследуется размерность пространства полиномиальных решений систем дифференциальных уравнений и в теореме 4 предложен метод, сводящий отыскание решений системы уравнений к решению только одного уравнения, но более высокого порядка. В качестве примера применения полученных результатов доказана разрешимость в гармонических полиномах общего уравнения вида  $B(D)u(x) = u_0(x)$ , где  $u_0(x)$  – гармонический полином.

### 2. Пространство полиномиальных решений

Рассмотрим линейный дифференциальный оператор порядка  $q$  с постоянными коэффициентами вида

$$L(D) = \sum_{j=k}^q L_j(D), \quad L_j(D) = \sum_{|\alpha|=j} A_\alpha D^\alpha, \quad (1)$$

где  $L_k(D) \neq 0$ ,  $\alpha \in \mathbb{N}_0^n$  (здесь  $\mathbb{N}_0 \equiv \mathbb{N} \cup \{0\}$ ),  $D^\alpha = D_{x_1}^{\alpha_1} \cdots D_{x_n}^{\alpha_n}$  и матрицы  $A_\alpha$  принадлежат  $L(\mathbb{C}^s, \mathbb{C}^t)$  – пространству линейных отображений  $\mathbb{C}^s$  в  $\mathbb{C}^t$  ( $s, t \in \mathbb{N}$ ). Определим множества:

$$P_k^s = \{P_k^s(x) = \sum_{|\alpha|=k} P_\alpha x^\alpha : P_\alpha \in \mathbb{C}^s\}, \quad U_k^s = \{P^s(x) = \sum_{j=0}^k P_j^s(x) : P_j^s(x) \in P_j^s\}$$

и обозначим  $P^s = \lim_{k \rightarrow \infty} U_k^s$ . Очевидно, что все эти множества могут быть наделены естественной структурой линейного пространства над  $\mathbb{C}$ .

Рассмотрим систему линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами вида

$$L(D)u(x) = f(x), \tag{2}$$

где будем считать, что  $f \in P^t$ ,  $u \in P^s$  и  $x \in \mathbb{R}^n$ . Множество функций – классических решений системы (2) ( $u \in C^q(\mathbb{R}^n)$ ) при  $f = 0$  обозначим  $\ker L(D)$ . Основным средством исследования этого параграфа является следующая полуторалинейная форма на линейном пространстве  $P^s$ :

$$\langle P^s(x), Q^s(x) \rangle = \left( P^s(D), Q^s(x) \right)_{x=0},$$

где  $(\dots)$  – скалярное произведение в  $\mathbb{C}^s$ . Аналогичная форма была рассмотрена в [12], но на пространстве  $P_k$ .

Покажем, что форма  $\langle \dots \rangle$  является скалярным произведением в  $P^s$ . Нетрудно проверить справедливость формулы

$$D^\alpha x^{\beta,!} = \begin{cases} x^{\beta-\alpha,!}, & \alpha \leq \beta \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}, \tag{3}$$

где обозначено  $x^\alpha = x_1^{\alpha_1} \dots x_n^{\alpha_n}$  ( $t^{n,!} \equiv t^n/n!$ ), а порядок на  $\mathbb{N}_0^n$  определяется так:  $\alpha \leq \beta \Leftrightarrow \forall i \in I_n, \alpha_i \leq \beta_i$ , где  $I_n = \{1, 2, \dots, n\}$ . Далее, в соответствии с (3) будем иметь

$$\langle P^s(x), Q^s(x) \rangle = \sum_{\alpha} \alpha! (P_{\alpha}, Q_{\alpha}).$$

Полученное равенство позволяет нам утверждать, что форма  $\langle \dots \rangle$  удовлетворяет всем аксиомам скалярного произведения в  $P^s$ . Форма  $\langle \dots \rangle$  полуторалинейная

$$\begin{aligned} \langle \lambda P^s(x) + \mu R^s(x), Q^s(x) \rangle &= \sum_{\alpha} \alpha! (\lambda P_{\alpha} + \mu R_{\alpha}, Q_{\alpha}) = \\ &= \lambda \sum_{\alpha} \alpha! (P_{\alpha}, Q_{\alpha}) + \mu \sum_{\alpha} \alpha! (R_{\alpha}, Q_{\alpha}) = \lambda \langle P^s(x), Q^s(x) \rangle + \mu \langle R^s(x), Q^s(x) \rangle, \\ \langle P^s(x), Q^s(x) \rangle &= \sum_{\alpha} \alpha! (P_{\alpha}, Q_{\alpha}) = \sum_{\alpha} \alpha! \overline{(Q_{\alpha}, P_{\alpha})} = \overline{\langle P^s(x), Q^s(x) \rangle} \end{aligned}$$

и положительная

$$\langle P^s(x), P^s(x) \rangle = \sum_{\alpha} \alpha! (P_{\alpha}, P_{\alpha}) = \sum_{\alpha} \alpha! \|P_{\alpha}\|^2 > 0,$$

если  $P^s(x) \neq 0$ .

Введем оператор  $T_m(L) : U_{m-k}^t \mapsto U_m^s$ , который определяется по оператору  $L(D)$  и при  $m \geq k$  имеет вид

$$T_m(L) = \sum_{i=k}^{\min(m,q)} \bar{L}_i(x) T_{(i-k)},$$

где  $T_{(l)} : U_r^t \mapsto U_{r-l}^t$  – проектор

$$T_{(l)} \sum_{i=0}^r Q_i^t(x) = \sum_{i=0}^{r-l} Q_i^t(x),$$

причем  $Q_i^t(x) \in P_i^t$ ,  $\bar{L}_i(x) = \sum_{\alpha} A_{\alpha}^* x^{\alpha}$  и как обычно  $A^* = (\bar{a}_{ji})$ .

**Лемма 1.** Для любого оператора вида (1) имеет место равенство

$$L(D)U_m^s = U_{m-k}^t \oplus \ker T_m(L).$$

*Доказательство.* Нетрудно убедиться, что для  $P^s(x) \in U_m^s$  справедливы равенства

$$L(D)P^s(x) = \sum_{i=k}^q \sum_{j=i}^m L_i(D)P_j^s(x) = \sum_{i=k}^{\min(m,q)} \sum_{j=0}^{m-i} L_i(D)P_{i+j}^s(x), \tag{4}$$

## Математика

а следовательно,  $L(D)U_m^s \subset U_{m-k}^t$ . Теперь покажем, что для  $P^s(x) \in U_m^s$  и  $Q^t(x) \in U_{m-k}^t$  имеет место равенство

$$\langle L(D)P^s(x), Q^t(x) \rangle = \langle P^s(x), T_m(L)Q^t(x) \rangle. \quad (5)$$

Действительно, из равенства (4), заменяя  $i \rightarrow m-i$ , а затем, меняя порядок суммирования и обозначая при этом  $a = \max(m-q, 0)$ ,  $b = m-k$ , получаем

$$\begin{aligned} L(D)P^s(x) &= \sum_{i=k}^{\min(m,q)} \sum_{j=0}^{m-i} L_i(D)P_{i+j}^s(x) = \sum_{i=a}^b \sum_{j=0}^i L_{m-i}(D)P_{m+j-i}^s(x) = \\ &= \sum_{j=0}^b \sum_{i=\max(j,a)}^b L_{m-i}(D)P_{m+j-i}^s(x) \equiv \sum_{j=0}^b S_j^t(x) \equiv S^t(x). \end{aligned} \quad (6)$$

Используя очевидное утверждение

$$P^s(x) \in U_p^s, Q^s(x) \in U_q^s \Rightarrow \langle P^s(x), Q^s(x) \rangle = \sum_{i=0}^{\min(p,q)} \langle P_i^s(x), Q_i^s(x) \rangle, \quad (7)$$

находим

$$\langle L(D)P^s(x), Q^t(x) \rangle = \sum_{i=0}^b \langle S_i^t(x), Q_i^t(x) \rangle = \sum_{i=0}^b \sum_{j=\max(i,a)}^b \langle L_{m-j}(D)P_{m+i-j}^s(x), Q_i^t(x) \rangle.$$

Теперь покажем, что имеет место равенство

$$\langle L_k(D)P_{k+l}^s(x), Q_l^t(x) \rangle = \langle P_{k+l}^s(x), \bar{L}_k(x)Q_l^t(x) \rangle. \quad (8)$$

В самом деле, так как  $L_k(D)P_{k+l}^s(x) \subset P_l^t$ , то

$$\begin{aligned} \langle L_k(D)P_{k+l}^s(x), Q_l^t(x) \rangle &= \overline{\langle Q_l^t(x), L_k(D)P_{k+l}^s(x) \rangle} = \\ &= \overline{\langle \bar{L}_k(x)Q_l^t(x), P_{k+l}^s(x) \rangle} = \langle P_{k+l}^s(x), \bar{L}_k(x)Q_l^t(x) \rangle. \end{aligned}$$

Используя полученное равенство, находим

$$\langle L(D)P^s(x), Q^t(x) \rangle = \sum_{i=0}^b \sum_{j=\max(i,a)}^b \langle P_{m+i-j}^s(x), \bar{L}_{m-j}(x)Q_i^t(x) \rangle$$

и значит, возвращаясь по цепочке (6) назад, получаем

$$\begin{aligned} \langle L(D)P^s(x), Q^t(x) \rangle &= \sum_{j=k}^{\min(m,q)} \sum_{i=0}^{m-j} \langle P_{i+j}^s(x), \bar{L}_j(x)Q_i^t(x) \rangle = \\ &= \sum_{j=k}^{\min(m,q)} \sum_{i=j}^m \langle P_i^s(x), \bar{L}_j(x)Q_{i-j}^t(x) \rangle = \sum_{j=k}^{\min(m,q)} \sum_{i=j}^{m+k} \langle P_i^s(x), \bar{L}_j(x)Q_{i-j}^t(x) \rangle. \end{aligned}$$

Теперь следует заметить, что в соответствии с определением оператора  $T_m(L)$

$$\begin{aligned} T_m(L)Q^t(x) &= \sum_{j=k}^{\min(m,q)} \bar{L}_j(x)T_{(j-k)}Q^t(x) = \\ &= \sum_{j=k}^{\min(m,q)} \sum_{i=0}^{m-j+k} \bar{L}_j(x)Q_i^t(x) = \sum_{j=k}^{\min(m,q)} \sum_{i=j}^{m+k} \bar{L}_j(x)Q_{i-j}^t(x). \end{aligned}$$

Поэтому, если воспользуемся (7), то будем иметь

$$\langle P^s(x), T_m(L)Q^t(x) \rangle = \sum_{j=k}^{\min(m,q)} \sum_{i=j}^{m+k} \langle P_i^s(x), \bar{L}_j(x)Q_{i-j}^t(x) \rangle = \langle L(D)P^s(x), Q^t(x) \rangle,$$

что совпадает с (5).

Если теперь предположить, что  $\exists P^t(x) \in U_{m-k}^t$  и  $P^t(x) \perp L(D)U_m^s$ , а затем обозначить  $H^s(x) = T_m(L)P^t(x)$ , то согласно (5) получим

$$\langle H^s(x), H^s(x) \rangle = \langle L(D)H^s(x), P^t(x) \rangle = 0,$$

откуда сразу следует, что  $T_m(L)P^t(x) = 0$ , а, значит, верно включение

$$U_{m-k}^t \ominus L(D)U_m^s \subset \ker T_m(L).$$

Если в (5) выбрать  $Q^t(x) \in \ker T_m(L)$ , то  $\forall P^s(x), \langle L(D)P^s(x), Q^t(x) \rangle = 0$  и мы получаем обратное включение  $\ker T_m(L) \subset U_{m-k}^t \ominus L(D)U_m^s$ . Лемма доказана.

**Следствие 1.** Из леммы 1, при  $f(x) \in U_{m-k}^t$ , следует простое необходимое условие существования решения уравнения (2), принадлежащего  $U_m^s$ . Оно имеет вид

$$\bar{L}(x)f(x) = \sum_i R_i(x) \Rightarrow \exists i \leq m, R_i(x) \neq 0.$$

*Доказательство.* В самом деле, пусть условие следствия не выполнено, т.е. пусть  $\bar{L}(x)f(x) = \sum_i R_i(x)$  и  $\forall i \leq m, R_i(x) = 0$ . Поскольку имеет место равенство

$$T_m(L)f(x) = \sum_{i=k}^{\min(m,q)} \bar{L}_i(x) \sum_{j=0}^{m-i} f_j(x) = \sum_{i=k}^{\min(m,q)} \sum_{i+j \leq m} \bar{L}_i(x) f_j(x), \tag{9}$$

то значение  $T_m(L)f(x)$  отличается от  $\bar{L}(x)f(x)$  тем, что в произведении  $\bar{L}(x)f(x)$  обрезаны все однородные составляющие, степень которых больше чем  $m$ . Но по предположению в начале доказательства в произведении  $\bar{L}(x)f(x)$  нет ненулевых однородных составляющих  $R_i(x)$  при  $i \leq m$ . Поэтому  $T_m(L)f(x) = 0$ , а значит, согласно лемме 1  $f \notin L(D)U_m^s$ , т.е. решений уравнения (2) из  $U_m^s$  нет.

Будем говорить, что квадратная матрица  $M(x)$ , элементы которой  $m_{ij}(x)$  принадлежат  $\mathbb{P} \equiv \mathbb{P}^1$ , невырожденная, если полином  $\det M(x)$ , как элемент  $\mathbb{P}$  отличен от нуля, т.е.  $\det M(x) \neq 0$  в  $\mathbb{P}$ .

**Теорема 1.** Если матрица  $L(x)$  – квадратная, а матрица  $L_k(x)$  – невырожденная, то для оператора  $L(D)$  вида (1) верно равенство  $L(D)U_m^s = U_{m-k}^t$  ( $s = t$ ).

*Доказательство.* Покажем, что в условиях теоремы  $\ker T_m(L) = \{0\}$ , а значит, в силу леммы 1  $U_{m-k}^t \ominus L(D)U_m^s = \{0\}$  и теорема будет верна. Пусть  $P^t(x) \in \ker T_m(L)$ . Напомним, что  $U_{m-k}^t$  – область определения оператора  $T_m(L)$ . Сначала докажем справедливость утверждения

$$P^t(x) = \sum_{i=j}^{m-k} P_i^t(x) \Rightarrow P_j^t(x) = 0.$$

Действительно, из равенства (9) для оператора  $T_m(L)$  следует, что однородный полином наименьшей степени, входящий в  $T_m(L)P_t^t(x)$ , будет иметь вид  $\bar{L}_k(x)P_j^t(x)$ . Следовательно, из верности утверждений

$$\begin{aligned} \det L_k(x) = 0 &\Leftrightarrow \det \bar{L}_k(x) = 0, \\ \det \bar{L}_k(x) \neq 0 &\Rightarrow (\bar{L}_k(x)P^t(x) = 0 \Rightarrow P^t(x) = 0), \end{aligned} \tag{10}$$

которые становятся очевидными, если их рассмотреть над полем частных  $O = \{P(x)/Q(x) : P(x), Q(x) \in \mathbb{P}\}$  кольца  $\mathbb{P}$ , сразу найдем  $P_j^t(x) = 0$ .

Применяя доказанное утверждение  $m - k$  раз к произвольному полиному из  $\ker T_m(L)$ , приходим к выводу, что он должен быть нулем. Теорема доказана.

**Лемма 2.** Имеет место следующее разложение пространства  $U_m^s$ :

$$U_m^s = (\ker L(D) \cap U_m^s) \oplus T_m(L)U_{m-k}^t.$$

*Доказательство.* Рассмотрим подпространство  $\tilde{U}_m^s = T_m(L)U_{m-k}^t$  пространства  $U_m^s$  и найдем элементы из  $U_m^s$ , которые ортогональны ему. Имеем

$$\langle R^s(x), \tilde{U}_m^s(x) \rangle = 0 \Rightarrow \langle R^s(x), T_m(L)(U_{m-k}^t \ominus \ker T_m(L)) \rangle = 0,$$

и следовательно, в силу леммы 1 и (5) запишем  $\langle L(D)R^s(x), L(D)U_m^s \rangle = 0$ . Полученное равенство справедливо лишь при  $R^s(x) \in \ker L(D) \cap U_m^s$ . Поскольку приведенная выше цепочка утверждений обратима, т.е.

$$R^s(x) \in \ker L(D) \cap U_m^s \Rightarrow \langle R^s(x), \tilde{U}_m^s(x) \rangle = 0,$$

то лемма доказана.

Следует отметить, что в силу (5) оператор  $T_m(L)$  является сопряженным к оператору  $L(D)$ , действующему из  $U_m^s$  в  $U_{m-k}^t$ , а именно  $L^*(D) = T_m(L)$ .

**Определение 1.** Систему полиномов  $P_1(x), \dots, P_k(x)$  с коэффициентами из некоторого линейного пространства над  $\mathbb{C}$ , удовлетворяющую условию  $\forall i = \overline{1, k}, \deg P_i(x) = m$ , назовем линейно независимой по старшему члену, если для любых  $\alpha_1, \dots, \alpha_k$  из  $\mathbb{C}$  выполнено равенство

$$\deg(\alpha_1 P_1(x) + \dots + \alpha_k P_k(x)) = m.$$

Из данного определения следует, что если полиномы  $P_1(x), \dots, P_k(x)$  однородные степени  $m$ , то линейная независимость по старшему члену совпадает с линейной независимостью.

**Теорема 2.** Максимальное число линейно независимых по старшему члену полиномиальных степени  $m$  решений однородного уравнения (2) –  $N_m(n, k)$  находится по формуле

$$N_m(n, k) = s \binom{m+n-1}{n-1} - t \binom{m-k+n-1}{n-1} + \dim V_m^t - \dim V_{m-1}^t, \quad (11)$$

в которой обозначено

$$V_m^t = \left\{ P^t(x) \in U_{m-k}^t : \bar{L}(x)P^t(x) \in \bigcup_{i>m} P_i^s \right\}.$$

*Доказательство.* Установим, что

$$\dim(\ker L(D) \cap U_m^s) = \sum_{i=0}^m N_i(n, k). \quad (12)$$

Для этого докажем следующее утверждение. Если  $\{P_\alpha^s(x) : \alpha \in A\}$  – базис в пространстве  $\ker L(D) \cap U_{m-1}^s$ , а  $\{P_\beta^s(x) : \beta \in B, \deg P_\beta^s(x) = m\}$  – максимальная система линейно независимых по старшему члену полиномиальных степени  $m$  решений однородного уравнения (2) (к этой системе нельзя добавить полинома степени  $m$  из  $\ker L(D) \cap U_m^s$ , чтобы она осталась линейно независимой), то система полиномов  $\{P_\alpha^s(x), P_\beta^s(x) : \alpha \in A, \beta \in B\}$  является базисом в пространстве  $\ker L(D) \cap U_m^s$ . Действительно, если некоторый полином  $Q^s(x) \in \ker L(D) \cap U_m^s$  нельзя представить как линейную комбинацию полиномов этой системы, то система  $\{Q^s(x), P_\beta^s(x) : \beta \in B\}$  линейно независима по старшему члену, поскольку в противном случае  $\exists c \in \mathbb{C}, \exists c_\beta \in \mathbb{C}$ ,

$$cQ^s(x) + \sum_{\beta \in B} c_\beta P_\beta^s(x) \in \ker L(D) \cap U_{m-1}^s,$$

а это означает, что  $\exists c_\alpha \in \mathbb{C}$ ,

$$cQ^s(x) + \sum_{\beta \in B} c_\beta P_\beta^s(x) = \sum_{\alpha \in A} c_\alpha P_\alpha^s(x),$$

что противоречит допущению о неприведимости полинома  $Q^s(x)$ . Однако линейно независимость по старшему члену системы  $\{Q^s(x), P_\beta^s(x) : \beta \in B\}$  тоже невозможна в силу максимальной

системы  $\{P_\beta^s(x) : \beta \in B\}$ . Итак, система полиномов  $\{P_\alpha^s(x), P_\beta^s(x) : \alpha \in A, \beta \in B\}$  – базис в пространстве  $\ker L(D) \cap U_m^s$ . Поэтому

$$\dim(\ker L(D) \cap U_m^s) = N_m(n, k) + \dim(\ker L(D) \cap U_{m-1}^s).$$

Отсюда по индукции устанавливается справедливость (12).

Из общих свойств линейного оператора  $T_m(L)$  находим

$$\dim(T_m(L)U_{m-k}^t) = \dim U_{m-k}^t - \dim \ker T_m(L),$$

а поэтому из леммы 2 с учетом (12) следует, что

$$\sum_{i=0}^m N_i(n, k) = \dim U_m^s - \dim U_{m-k}^t + \dim \ker T_m(L).$$

Выписывая аналогичное равенство при  $m = m - 1$ , а затем, вычитая получившееся равенство из имеющегося, будем иметь

$$N_m(n, k) = \dim U_m^s - \dim U_{m-1}^s - \dim U_{m-k}^t + \dim U_{m-k-1}^t + \dim \ker T_m(L) - \dim \ker T_{m-1}(L).$$

Нетрудно заметить, что

$$\dim U_m^s - \dim U_{m-1}^s = \dim P_m^s = s \dim P_m^1 = s \binom{m+n-1}{n-1},$$

а значит найдем

$$N_m(n, k) = s \binom{m+n-1}{n-1} - t \binom{m-k+n-1}{n-1} + \dim \ker T_m(L) - \dim \ker T_{m-1}(L). \tag{13}$$

Как отмечалось в следствии 1, если в выражении  $\bar{L}(x)P^t(x)$  отбросить все члены, порядок которых выше  $m$ , то получим  $T_m(L)P^t(x)$ . Поэтому, если обозначить  $W^s = \bigcup_{i>m} P_i^s$ , то для  $P^t(x) \in U_{m-k}^t$  будем иметь

$$\bar{L}(x)P^t(x) - T_m(L)P^t(x) \in W^s.$$

Если  $P^t(x) \in \ker T_m(L)$ , то  $\bar{L}(x)P^t(x) \in W^s$  и значит  $P^t(x) \in V_m^t$ . Верно и обратное. Если  $P^t(x) \in V_m^t$ , то  $\bar{L}(x)P^t(x) \in W^s$  и значит  $T_m(L)P^t(x) \in W^s$ , а это означает, что  $T_m(L)P^t(x) = 0$ , т.е.  $P^t(x) \in \ker T_m(L)$ . Значит,  $\ker T_m(L) = V_m^t$  и из равенства (13) следует утверждение теоремы. Доказательство завершено.

**Пример 1.** Пусть  $S_k(x, y)$  и  $R_k(x, y)$  – некоторые полиномы, не имеющие общих делителей в кольце  $C[x, y]$  полиномов над  $C$ . Рассмотрим два дифференциальных уравнения:

$$S_k(D_x, D_y)u(x, y) = 0, \quad R_k(D_x, D_y)u(x, y) = 0.$$

Существуют ли полиномиальные решения этих уравнений, общие для обоих из них и как много таких решений [7]?

**Определение 2.** Полиномиальное решение дифференциального уравнения с однородным степени  $k$  оператором  $L_k(D_x, D_y)$  будем называть простым решением, если степени каждого монома, входящего в это решение, либо по  $x$ , либо по  $y$  меньше  $k$ .

Запишем рассматриваемые уравнения в виде системы

$$L(D_x, D_y)u(x, y) = \begin{pmatrix} S_k(D_x, D_y) \\ R_k(D_x, D_y) \end{pmatrix} u(x, y) = 0. \tag{14}$$

Найдем  $N_m$  – число линейно независимых однородных полиномов степени  $m$ , которые являются решениями обоих рассматриваемых уравнений. Для этого воспользуемся теоремой 2 для системы (14) полагая  $s = 1, \quad t = n = 2, \quad q = k$  и значит в этом случае  $\bar{L}(x, y) = L^*(x, y) = (\bar{S}_k(x, y), \bar{R}_k(x, y))$ .

Найдем число  $\lambda_m = \dim V_m^2 = \left\{ P^2(x) \in U_{m-k}^2 : \bar{L}(x)P^2(x) \in \bigcup_{i>m} P_i^1 \right\}$ . Используя равенства

$$(\bar{S}_k(x, y) + \bar{R}_k(x, y)) \begin{pmatrix} P_{m-k}(x, y) \\ Q_{m-k}(x, y) \end{pmatrix} = \bar{S}_k(x, y)P_{m-k}(x, y) + \bar{R}_k(x, y)Q_{m-k}(x, y) = 0$$

и учитывая, что полиномы  $\bar{S}_k(x, y)$  и  $\bar{Q}_k(x, y)$  не имеют общих делителей, можем утверждать, что полином  $P_{m-k}(x, y)$  должен делиться на полином  $\bar{R}_k(x, y)$  и выполнено равенство  $Q_{m-k}(x, y) = -\bar{S}_k(x, y)P_{m-k}(x, y)/\bar{R}_k(x, y)$ . Поэтому  $m-k \geq k$  и поскольку полином  $P_{m-k}(x, y)/\bar{R}_k(x, y)$  имеет степень  $m-2k$  и может быть выбран произвольно, то таких однородных полиномов от двух переменных будет  $\binom{m-2k+1}{1}$ , а значит

$$\lambda_m - \lambda_{m-1} = \binom{m-2k+1}{1}.$$

Следовательно, из равенства (11) получаем

$$N_m = \binom{m+1}{1} - 2 \binom{m-k+1}{1} + \binom{m-2k+1}{1},$$

откуда  $N_m = 0$  для  $m \geq 2k$ ,  $N_m = 2k - m - 1$  для  $2k > m \geq k$  и  $N_m = m + 1$  для  $k > m \geq 0$ . Таким образом, все полиномиальные решения, общие для рассматриваемых уравнений – простые.

**Предложение 1.** Если матрица  $L(x)$  символа оператора системы (2) квадратная, а матрица  $L_k(x)$  символа оператора младших производных этой системы невырожденная, то решение системы (2) существует при любой правой части  $f(x) \in U_{m-k}^t$  и максимальное число линейно независимых по старшему члену полиномиальных степени  $m$  решений однородной системы (2) имеет вид

$$N_m(n, k) = s \binom{m+n-1}{n-1} - s \binom{m-k+n-1}{n-1}.$$

Существование решения системы (2) сразу следует из теоремы 1. Значение  $N_m(n, k)$  получается из теоремы 2, если учесть, что в данном случае  $L_k(x) \neq 0 \Rightarrow \bar{L}_k(x) \neq 0$  и значит полином низшей степени, входящий в  $\bar{L}(x)P^t(x)$ , будет иметь вид  $\bar{L}_k(x)P_l^t(x)$ , где  $P_l^t(x)$  – однородный полином низшей степени, входящий в  $P^t(x)$  и  $l \leq m-k$ . Поэтому включение  $\bar{L}(x)P^t(x) \in \bigcup_{i>m} P_i^s$  ( $s = t$ ) возможно лишь при  $P^t(x) = 0$ , а значит  $V_m^t = \{0\}$ .

**Замечание 1.** Если квадратная матрица  $L_k(x)$  невырожденная, то используя предложение 1 и известное комбинаторное тождество  $\binom{n}{n} + \binom{n+1}{n} + \dots + \binom{n+m}{n} = \binom{n+m+1}{n+1}$  находим

$$\sum_{l=0}^m N_l(n-1, k) = s \sum_{l=0}^m \left( \binom{l+n-2}{n-2} - \binom{l-k+n-2}{n-2} \right) = s \left( \binom{m+n-1}{n-1} - s \binom{m-k+n-1}{n-1} \right) = N_m(n, k).$$

Например, максимальное число линейно независимых однородных степени  $m$  гармонических полиномов от  $n$  переменных равно максимальному числу линейно независимых гармонических полиномов до степени  $m$  включительно от  $n-1$  переменной.

**Пример 2.** Подсчитаем число линейно независимых по старшему члену полиномиальных степени  $m$  решений системы уравнений вида:

$$u_{xx} - u_{xy} - v_y = 0, \quad u_{xx} - u_{yy} - v_x = 0,$$

возникающей при исследовании некоторых задач термоупругости. Перепишем систему в виде

$$\left( \begin{pmatrix} D_{xx}^2 - D_{xy}^2 & 0 \\ D_{xx}^2 - D_{yy}^2 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -D_y \\ 0 & -D_x \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0.$$

Для этой системы имеем  $t=s=2$ ,  $n=2$ ,  $k=1$ ,  $q=2$  и кроме этого  $\det L_1(x,y) = \det L_2(x,y) = 0$ , но  $\det L(x,y) \neq 0$ . По аналогии с примером 1 обозначим  $\lambda_m = \dim V_m^2$ . Нетрудно видеть, что

$$(P,Q) \in V_m^2 \Rightarrow \begin{pmatrix} x^2 - xy & x^2 - y^2 \\ -y & -x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} \in \bigcup_{i>m} P_i^2 \Rightarrow \\ P_i = Q_i = 0 \text{ для } 0 \leq i \leq m-2; \exists R_{m-2}(x,y), P_{m-1} = xR_{m-2}, Q_{m-1} = -yR_{m-2}.$$

В силу произвольности  $R_{m-2}(x,y)$  будем иметь  $\lambda_m = \binom{m-1}{1}$ . Поэтому

$$N_m = 2 \left[ \binom{m+1}{1} - \binom{m}{1} \right] + \binom{m-1}{1} - \binom{m-2}{1},$$

и значит  $N_m = 3$  для  $m \geq 2$  и  $N_m = 2$  для  $m = 0, 1$ .

**Теорема 3.** Для любого оператора  $L(D)$  вида (1) верно равенство

$$L(D)P^s = P^t \ominus \ker \bar{L}(x).$$

*Доказательство.* Положим  $P^s(x) \in P^s$ ,  $Q^t(x) \in P^t$ . Если обозначить  $k+l=m$ , то из равенства (8) нетрудно получить

$$\langle L_k(D)P_m^s(x), Q_l^t(x) \rangle = \langle P_m^s(x), \bar{L}_k(x)Q_l^t(x) \rangle.$$

Здесь уже можно считать, что числа  $k, l$  и  $m$  независимы, поскольку при  $m \neq k+l$  мы имеем очевидное тождество  $0=0$ . Поскольку  $P^s(x) = \sum_m P_m^s(x)$  и  $Q^t(x) = \sum_l Q_l^t(x)$ , то, суммируя это равенство по  $l$  и  $m$  и полагая  $k=l$ , получаем

$$\langle L_l(D)P^s(x), Q^t(x) \rangle = \langle P^s(x), \bar{L}_l(x)Q^t(x) \rangle.$$

Если полученное равенство просуммировать по  $l$  от  $k$  до  $q$ , то найдем

$$\langle L(D)P^s(x), Q^t(x) \rangle = \langle P^s(x), \bar{L}(x)Q^t(x) \rangle.$$

Отсюда сразу следует, что для оператора  $L(D): P^s \mapsto P^t$  справедливо равенство  $L^*(D) = \bar{L}(x): P^t \mapsto P^s$ . Проводя рассуждения, аналогичные сделанным в конце доказательства леммы 1, приходим к равенству  $L(D)P^s = P^t \ominus \ker \bar{L}(x)$ , завершающему доказательство теоремы.

Имеет место утверждение аналогичное предложению 1.

**Предложение 2.** Пусть матрица  $L(x)$  символа оператора системы (2) квадратная. Тогда если  $\det L(x) \neq 0$ , то полиномиальные решения  $u(x) \in P^s$  системы (2) существуют для любой правой части  $f(x) \in P^t$  ( $s=t$ ).

Это утверждение следует из того очевидного факта, что если  $\det \bar{L}(x) \neq 0$ , то однородная система  $\bar{L}(x)P^t(x) = 0$  имеет только нулевое решение  $P^t(x) = 0$ , т.е.  $\ker \bar{L}(x) = \{0\}$ . Тогда из теоремы 3 следует, что  $L(D)P^s = P^t$ .

**Пример 3.** Рассмотрим известную систему уравнений Ляме

$$\Delta u_i + \mu \frac{\partial \Theta_u}{\partial x_i} = f(x), \quad i = \overline{1, n},$$

где  $\Theta_u$  – объемное расширение, имеющее вид  $\Theta_u = \operatorname{div} u$ . Запишем эту систему в виде [13]

$$E_\mu u \equiv \Delta u + \mu Du = f(x), \tag{15}$$

где  $D = \operatorname{diag}(D_{x_1}, \dots, D_{x_n}) \wedge \operatorname{diag}(D_{x_1}, \dots, D_{x_n})$ , а матрица  $\Lambda$  состоит из одних единиц, т.е.  $\Lambda = (1)_{i,j=\overline{1,n}}$ . Обозначим через  $E$  единичную матрицу. Убедимся, что для любого  $\mu \in \mathbb{C}$ , но  $\mu \neq -1$  верно равенство  $E_\mu P^n = P^n$ . Для этого воспользуемся предложением 2 и покажем, что

$\det E_\mu(x) \neq 0$ . Подсчитаем  $\det E_\mu(x)$ . Продифференцируем  $\det E_\mu(x)$  по параметру  $\mu$ . Это возможно в силу полиномиальной зависимости  $\det E_\mu(x)$  от  $\mu$ . Воспользуемся правилом дифференцирования определителей. При дифференцировании первого столбца определителя  $\det E_\mu(x)$  будем иметь

$$A_\mu(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1^2 \det \begin{vmatrix} 1 & \mu x_2 & \dots & \mu x_n \\ x_2 & \mu x_2^2 + |x|^2 & \dots & \mu x_2 x_n \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ x_n & \mu x_2 x_n & \dots & \mu x_n^2 + |x|^2 \end{vmatrix}.$$

Если продифференцировать  $k$ -й столбец определителя  $\det E_\mu(x)$ , а затем переставить в нем 1-ю и  $k$ -ю строки, а затем 1-й и  $k$ -й столбцы, то получим  $A_\mu(x_k, x_2, \dots, x_{k-1}, x_1, x_{k+1}, \dots, x_n)$ . Таким образом, можно записать

$$\left(\det E_\mu(x)\right)_\mu = A_\mu(x_1, x_2, \dots, x_n) + A_\mu(x_2, x_1, \dots, x_n) + \dots + A_\mu(x_n, x_2, \dots, x_1). \quad (16)$$

Исследуем зависимость полинома  $A_\mu(x)$  от  $\mu$ . Если продифференцировать этот полином по  $\mu$ , то нетрудно заметить, что его производная будет равна нулю: при дифференцировании первого столбца мы получим нулевой столбец, а при дифференцировании  $i$ -го столбца ( $2 \leq i \leq n$ ) мы получим первый столбец, умноженный на  $x_i$ . Значит полином  $A_\mu(x)$  не зависит от  $\mu$ . Поэтому

$$A_\mu(x) = x_1^2 \det \begin{vmatrix} 1 & \mu x_2 & \dots & \mu x_n \\ x_2 & \mu x_2^2 + |x|^2 & \dots & \mu x_2 x_n \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ x_n & \mu x_2 x_n & \dots & \mu x_n^2 + |x|^2 \end{vmatrix} = A_0(x) = x_1^2 (|x|^2)^{n-1}.$$

Подставив найденное значение  $A_\mu(x)$  в (16), находим

$$\left(\det E_\mu(x)\right)_\mu = |x|^{2n-2} (x_1^2 + x_n^2) = |x|^{2n}.$$

Это означает, что

$$\det E_\mu(x) = \mu |x|^{2n} + B(x), \quad (17)$$

где  $B(x)$  – некоторый полином. Для того, чтобы его найти достаточно положить  $\mu = 0$  в (17). Будем иметь  $|x|^{2n} = \det E_0(x) = B(x)$ . Таким образом,  $\det E_\mu(x) = (1 + \mu) |x|^{2n}$ , а значит  $\det E_\mu(x) \neq 0$  при  $\mu \neq -1$ . Хорошая операторная матрица  $\Delta \cdot E$  возмущается хотя и не малой, но очень плохой матрицей  $\mu D$ , для которой  $\text{rank } D(x) = 1$  и поэтому она мало влияет на действие оператора  $\Delta \cdot E$ : число однородных степени  $m$  полиномиальных решений однородной системы (15) при всех  $\mu \neq -1$  одинаково и совпадает с числом однородных гармонических полиномов степени  $m$  умноженным на число переменных  $n$ .

Где искать решения однородной системы (2) устанавливает следующее утверждение.

**Предложение 2.** Имеет место равенство  $P^s = (\ker L(D) \cap P^s) \oplus \bar{L}(x)P^t$ .

Доказательство проводится аналогично доказательству леммы 2 с той лишь разницей, что вместо леммы 1 надо использовать теорему 3.

**Определение 3.** Будем говорить, что вектора  $L_{(i)}^t(x)$  из  $P^t$  ( $i \in I_m$ ) полиномиально независимы, если

$$\sum_{i=0}^m P_i(x) L_{(i)}^t(x) = 0 \Rightarrow \forall i \in I_m, P_i(x) = 0,$$

где  $P_i(x) \in P$ . Рангом матрицы  $L(x)$  назовем максимальное число ее полиномиально независимых столбцов.

Предположим, что матрица  $L(x)$  обладает следующим свойством: если ранг матрицы  $L(x)$  равен  $r$ , то  $r$  ее первых строк и столбцов полиномиально независимы. В противном случае мы можем переставить уравнения системы (2) и перенумеровать ее неизвестные так, чтобы это свойство было выполнено.

**Лемма 3.** Существует замена переменных  $u = \Lambda(D)\vartheta$  с невырожденной матрицей  $\Lambda(x)$ , приводящая систему (2) к виду

$$L^{(0)}(D)\vartheta(x) \equiv \begin{pmatrix} \text{diag}(R^{(1)}(D), \dots, R^{(r)}(D)) & 0 \\ & T(D) & 0 \end{pmatrix} \vartheta(x) = f(x).$$

*Доказательство.* Рассмотрим матрицу  $L(x)$  как оператор, действующий из  $O^s$  в  $O^t$ , где  $O^s = \left\{ \sum_{\alpha} C_{\alpha} S_{\alpha}(x) : C_{\alpha} \in \mathbb{C}^s, S_{\alpha}(x) \in O \right\}$  и  $O$  – поле частных кольца  $P \equiv P^1$  из теоремы 1. Тогда понятие полиномиальной независимости из определения 3 становится эквивалентным обычной линейной независимости в  $O^s$ .

Пусть ранг матрицы  $L(x)$  равен  $r$ . Выберем в пространстве  $L(x)O^s$  следующий базис:

$$e_i(x) = \left( 0, \dots, 0, R^{(i)}(x), 0, \dots, 0, T_{r+1,i}(x), \dots, T_{t,i}(x) \right)^T,$$

где  $i \in I_r$ ,  $R^{(i)}(x)$  и  $T_{j,i}(x)$  ( $j = r+1, \dots, t$ ) – полиномы по  $x$ , выбранные таким образом, чтобы существовало полиномиальное решение  $u(x) = \Lambda_i^s(x)$  системы уравнений  $L(x)u(x) = e_i(x)$ . Такие  $e_i(x)$  и решения  $\Lambda_i^s(x)$  существуют, поскольку можно решить первые  $r$  уравнений системы  $L(x)u(x) = e_i(x)$  с  $R^{(i)}(x) = 1$  в  $O^s$ , затем выписать полный вектор  $L(x)\Lambda_i^s(x)$  и положить значение  $T_{j,i}(x)$  при  $j = r+1, \dots, t$  в векторе  $e_i(x)$  равным  $j$ -й координате вектора  $L(x)\Lambda_i^s(x)$ . Тогда  $\Lambda_i^s(x)$  будет решением системы  $L(x)u(x) = e_i(x)$  с построенным  $e_i(x)$ . Если теперь домножить эти  $e_i(x)$  и  $\Lambda_i^s(x)$  на общий знаменатель всех дробей, входящих в них, то получим  $e_i(x) \in P^t$ ,  $\Lambda_i^s(x) \in P^s$ .

Определим  $\Lambda_i^s(x)$  для значений  $i = r+1, \dots, s$ , требуя, чтобы они были линейно независимыми полиномиальными решениями в  $O^s$  системы  $L(x)u(x) = 0$ . Это тоже можно сделать, поскольку ранг матрицы  $L(x)$  равен  $r$ . Теперь составим матрицу  $\Lambda(x) = \left( \Lambda_1^s(x), \dots, \Lambda_s^s(x) \right)$ . Она неособенная, поскольку все вектора  $\Lambda_i^s(x)$  по построению линейно независимы в  $O^s$ . Матрица  $\Lambda(x)$  обладает свойством

$$\begin{aligned} L(x)\Lambda(x) &= (L(x)\Lambda_1^s(x), \dots, L(x)\Lambda_r^s(x), L(x)\Lambda_{r+1}^s(x), \dots, L(x)\Lambda_t^s(x)) = \\ &= (e_1(x), \dots, e_r(x), 0, \dots, 0) = \begin{pmatrix} R^{(1)}(x) & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \\ 0 & \dots & R^{(r)}(x) & 0 & \dots & 0 \\ T_{r+1,1}(x) & \dots & T_{r+1,r}(x) & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \\ T_{t,1}(x) & \dots & T_{t,r}(x) & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} = L^{(0)}(x), \end{aligned}$$

где  $T(x) = (T_{j,i}(x))_{\substack{i=1,r \\ j=r+1,t}}$ . Поэтому, если  $u = \Lambda(D)\vartheta$ , то  $L(D)u = L(D)\Lambda(D)\vartheta = L^{(0)}(D)\vartheta = f(x)$ . Утверждение леммы доказано.

Обозначим через  $\delta_{i,j}$  символ Кронеккера.

**Теорема 4.** Пусть матрица  $L(x)$  – квадратная, невырожденная, тогда всякое полиномиальное решение системы (2) может быть записано в виде

$$u(x) = \sum_{i=1}^s \mathcal{G}^{(i)}(D)P^{(i)}(x), \tag{18}$$

где  $\mathcal{G}^{(i)}(x)$  – полиномы из  $\mathbb{P}^s$ , удовлетворяющие уравнению

$$L(x)\mathcal{G}^{(i)}(x) = R^{(i)}(x)e_i,$$

в котором  $e_i = (\delta_{1,i}, \dots, \delta_{s,i})^T$ ,  $R^{(i)}(D)P^{(i)}(x) = f_i(x)$  и  $R^{(i)}(x)$ ,  $P^{(i)}(x) \in \mathbb{P}$ .

*Доказательство.* Нетрудно непосредственно проверить, что полином  $u(x)$ , определяемый по формуле (18), действительно удовлетворяет системе (2)

$$L(D)u(x) = \sum_{i=1}^s L(D)\mathcal{G}^{(i)}(D)P^{(i)}(x) = \sum_{i=1}^s e_i R^{(i)}(D)P^{(i)}(x) = \sum_{i=1}^s e_i f_i(x) = f(x).$$

Покажем, что любое полиномиальное решение системы (2) может быть записано в виде (18). Пусть  $u(x) \in \mathbb{P}^s$  – решение системы (2). По условию теоремы ранг матрицы  $L(x)$  равен  $s$ . Воспользовавшись леммой 3, с помощью замены переменных  $u = \Lambda(D)w$  систему (2) в случае  $s = t$  запишем в виде

$$\text{diag}\left(R^{(1)}(D), \dots, R^{(s)}(D)\right)w(x) = f(x).$$

Так как  $\det \Lambda(x) \neq 0$ , то на основании предложения 2 по полиному  $u(x)$  всегда можно найти полином  $w(x) \in \mathbb{P}^s$  такой, что  $u(x) = \Lambda(D)w(x)$ . Вводя обозначения

$$P^{(i)}(x) = w_i(x), \quad \mathcal{G}^{(i)}(x) = (\Lambda_{1,i}(x), \dots, \Lambda_{s,i}(x))^T,$$

где  $w_i(x)$  и  $\Lambda_{i,j}(x)$  – компоненты вектора  $w(x)$  и матрицы  $\Lambda(x)$  соответственно, равенство  $u(x) = \Lambda(D)w(x)$  можно преобразовать к необходимому виду

$$u(x) = \Lambda(D)w(x) = \mathcal{G}^{(1)}(D)w_1(x) + \mathcal{G}^{(s)}(D)w_s(x) = \sum_{i=1}^s \mathcal{G}^{(i)}(D)P^{(i)}(x).$$

Теорема доказана.

Рассмотрим другой пример использования полученных результатов.

**Пример 4.** Пусть дифференциальный оператор с постоянными коэффициентами

$$B(D) = \sum_{k \leq |\alpha| \leq q} b_\alpha D^\alpha,$$

где  $b_\alpha \in \mathbb{R}$  такой, что полином  $B(x)$  не кратен  $\|x\|^2 = x_1^2 + \dots + x_n^2$ . Обозначим через  $V$  множество всех гармонических полиномов от  $n$  переменных, т.е.  $V = \ker \Delta \cap \mathbb{P}$ .

**Задача 1.** Найти полиномы  $u_0(x) \in V$  такие, что существует решение уравнения

$$B(D)u(x) = u_0(x),$$

принадлежащее множеству  $V$ .

Для решения задачи 1 воспользуемся предложением 2. Верно следующее утверждение.

**Теорема 5.** Задача 1 имеет решение при любом полиноме  $u_0(x) \in V$ .

*Доказательство.* В соответствии с леммой 2 и формулой Альманси (см. например [16]), полином  $B(x)$  можно единственным образом представить в виде  $B(x) = H(x) + \|x\|^2 S(x)$ , где  $H(x)$  – некоторый гармонический полином, причем в силу условия задачи  $H(x) \neq 0$  и  $H(x) = \bar{H}(x)$ . Разделим множество  $V$  на два множества  $V^{(0)}$  и  $V^{(1)}$  – четных и нечетных гармонических полиномов по некоторой переменной  $x_j$ . Обозначим через  $H^{(0)}(x)$  и  $H^{(1)}(x)$  четную и нечетную по  $x_j$  компоненты полинома  $H(x) = H^{(0)}(x) + H^{(1)}(x)$ . Используя результаты [10] нетрудно доказать, что для каждого  $H(x) \in V$  имеют место равенства

$$H^{(i)}(x) = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s x_j^{2s+i} H_s^{(i)}(\tilde{x}), \quad i = 0, 1,$$

где  $\tilde{x} = (x_1, \dots, x_{j-1}, x_{j+1}, \dots, x_n)$  и  $\{H_s^{(i)}(\tilde{x}) : s \in \mathbb{N}_0\}$  – некоторая система полиномов, обладающая свойством нормируемости [17],

$$\Delta_{(j)} H_s^{(i)}(\tilde{x}) = H_{s+1}^{(i)}(\tilde{x}), \quad (19)$$

где обозначено  $\Delta_{(j)} = \Delta - D_j^2$ . Ясно, что  $H_s^{(i)}(\tilde{x}) = \Delta_{(j)}^s H_0^{(i)}(\tilde{x})$  и  $H_0^{(0)}(\tilde{x}) = H(x)|_{x_j=0}$ ,  $H_0^{(1)}(\tilde{x}) = H'_{x_j}(x)|_{x_j=0}$ . Поэтому полином  $H^{(0)}(x)$  определяется однозначно с помощью  $H(x)|_{x_j=0}$ , а  $H^{(1)}(x)$  с помощью  $H'_{x_j}(x)|_{x_j=0}$ . Значит

$$V^{(i)} = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s x_j^{2s+i!} \Delta_{(j)}^s \tilde{P}^{(i)}, \quad i = 0, 1,$$

где  $\tilde{P}^{(i)}$  при  $i = 0, 1$  два экземпляра пространства полиномов от переменной  $\tilde{x}$ . Вычислим множества  $H^{(0)}(D)V^{(i)}$ . Имеют место равенства

$$\begin{aligned} H^{(0)}(D)V^{(i)} &= \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l D_{x_j}^{2l!} H_l^{(0)}(\tilde{D}) \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s x_j^{2s+i!} \Delta_{(j)}^s \tilde{P}^{(i)} = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{s=l}^{\infty} (-1)^{s-l} \frac{x_j^{2s-2l+i!}}{(2l)!} H_l^{(0)}(\tilde{D}) \Delta_{(j)}^s \tilde{P}^{(i)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s x_j^{2s+i!} \Delta_{(j)}^s \times \\ &\times \frac{\Delta_{(j)}^l}{(2l)!} H_l^{(0)}(\tilde{D}) \tilde{P}^{(i)} = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s x_j^{2s+i!} \Delta_{(j)}^s \left( \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Delta_{(j)}^l}{(2l)!} H_l^{(0)}(\tilde{D}) \tilde{P}^{(i)} \right) \subset V^{(i)}. \end{aligned}$$

Проводя аналогичные вычисления для  $H^{(1)}(D)V^{(0)}$  будем иметь

$$\begin{aligned} H^{(1)}(D)V^{(0)} &= \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l D_{x_j}^{2l+1!} H_l^{(1)}(\tilde{D}) \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s x_j^{2s!} \Delta_{(j)}^s \tilde{P}^{(0)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{s=l+1}^{\infty} \times \\ &\times (-1)^{s-l} \frac{x_j^{2s-2l-1!}}{(2l+1)!} H_l^{(1)}(\tilde{D}) \Delta_{(j)}^s \tilde{P}^{(0)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^{s+1} x_j^{2s+1!} \Delta_{(j)}^s \frac{\Delta_{(j)}^{l+1}}{(2l+1)!} \times \\ &\times H_l^{(1)}(\tilde{D}) \tilde{P}^{(0)} = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s x_j^{2s+1!} \Delta_{(j)}^s \left( -\Delta_{(j)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Delta_{(j)}^l}{(2l+1)!} H_l^{(1)}(\tilde{D}) \tilde{P}^{(0)} \right) \subset V^{(1)}, \end{aligned}$$

или в общем виде

$$H^{(1)}(D)V^{(i)} = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^{s+1-i} x_j^{2s+1-i!} \Delta_{(j)}^s \left( \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Delta_{(j)}^{l+1-i}}{(2l+1)!} H_l^{(1)}(\tilde{D}) \tilde{P}^{(i)} \right) \subset V^{(1-i)}.$$

Сходимость рядов, входящих в полученные соотношения, очевидна, поскольку эти ряды представляют собой конечные суммы. Используя эти равенства, нетрудно найти

$$\begin{aligned} H(D)V &= (H^{(0)}(D) + H^{(1)}(D))(V^{(0)} + V^{(1)}) = (H^{(0)}(D)V^{(0)} + H^{(1)}(D)V^{(1)}) + \\ &+ (H^{(1)}(D)V^{(0)} + H^{(0)}(D)V^{(1)}) = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s x_j^{2s!} \Delta_{(j)}^s \left( \sum_{i=0}^1 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Delta_{(j)}^l}{(2l+i)!} H_l^{(i)}(\tilde{D}) \tilde{P}^{(i)} \right) + \\ &+ \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s x_j^{2s+1!} \Delta_{(j)}^s \left( \sum_{i=0}^1 \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^{1-i} \frac{\Delta_{(j)}^{l+1-i}}{(2l+1-i)!} H_l^{(1-i)}(\tilde{D}) \tilde{P}^{(i)} \right). \end{aligned}$$

Ясно, что  $H(D)V \subset V$  поскольку  $\Delta H(D)V = H(D)\Delta V = \{0\}$ . Поэтому оператор  $H(D)$  действует из  $V$  в себя  $H(D):V \rightarrow V$ . Из (19) следует, что  $V$  изоморфно  $\tilde{P}^2$ . Поэтому оператор  $H(D)$  порождает следующий матричный оператор:

$$A(\tilde{D}) : \begin{pmatrix} \tilde{P}^{(0)} \\ \tilde{P}^{(1)} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \tilde{P}^{(0)} \\ \tilde{P}^{(1)} \end{pmatrix}, \quad A(\tilde{D}) = \begin{pmatrix} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Delta_{(j)}^l}{(2l)!} H_l^{(0)}(\tilde{D}) & \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Delta_{(j)}^l}{(2l+1)!} H_l^{(1)}(\tilde{D}) \\ -\sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Delta_{(j)}^{l+1}}{(2l+1)!} H_l^{(1)}(\tilde{D}) & \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Delta_{(j)}^l}{(2l)!} H_l^{(0)}(\tilde{D}) \end{pmatrix}.$$

Найдем образ оператора  $A(\tilde{D})$ . Для этого, в соответствии с предложением 2, необходимо выписать полином  $\det A(\tilde{x})$ . Имеем

$$\det A(\tilde{x}) = \left( \sum_{l=0}^{\infty} \|\tilde{x}\|^{2l,1} H_l^{(0)}(\tilde{x}) \right)^2 + \left( \sum_{l=0}^{\infty} \|\tilde{x}\|^{2l+1,1} H_l^{(1)}(\tilde{x}) \right)^2. \quad (20)$$

Предположим, что  $\det A(\tilde{x}) = 0$  в  $\mathbb{P}$ . Поэтому коэффициенты полинома  $\det A(\tilde{x})$  равны нулю, а значит, равны нулю и коэффициенты полинома  $\det A(\tilde{x})$  при  $\tilde{x} \in \mathbb{C}^{n-1}$ . Будем считать, что  $x \in \mathbb{C}^n$ . Вспоминая определение полиномов,  $H^{(i)}(x)$  записываем

$$H^{(i)}(x) = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l x_j^{2l+i,1} H_l^{(i)}(\tilde{x}), \quad i = 0, 1$$

и поэтому из (20) легко найдем

$$\det A(\tilde{x}) = \left[ \left( H^{(0)}(x) \right)^2 - \left( H^{(1)}(x) \right)^2 \right]_{\|x_j=i\|\tilde{x}\|},$$

где  $i^2 = -1$  и значит

$$\det A(\tilde{x}) = \left[ H^{(0)}(x) + H^{(1)}(x) \right] \left[ H^{(0)}(x) - H^{(1)}(x) \right]_{\|x_j=i\|\tilde{x}\|}.$$

Таким образом, вспоминая, что  $H(x) = H^{(0)}(x) + H^{(1)}(x)$ , будем иметь

$$\det A(\tilde{x}) = H(x_1, \dots, i\|\tilde{x}\|, \dots, x_n) H(x_1, \dots, -i\|\tilde{x}\|, \dots, x_n).$$

Нетрудно видеть, что аргументы у полиномов  $H(x)$  справа удовлетворяют условию  $\|x\|^2 = x_1^2 + \dots + x_n^2 = 0$ ,  $x \in \mathbb{C}^n$ . Рассмотрим полином  $T(x) = H(x)\tilde{H}(x)$ , где  $\tilde{H}(x) = H(x_1, \dots, -x_j, \dots, x_n)$ . В силу сделанного предположения  $\det A(\tilde{x}) = 0$  будем иметь  $\|x\|^2 = 0 \Rightarrow x_j = \pm i\|\tilde{x}\| \Rightarrow T(x) = 0$ . Теперь, применяя теорему Гильберта о нулях полиномов [14], получаем

$$\left( \|x\|^2 = 0 \Rightarrow T(x) = 0 \right) \Rightarrow \exists p \in \mathbb{N}, \exists Q(x), T^p(x) = Q(x)\|x\|^2.$$

Из факториальности кольца многочленов над  $\mathbb{C}$  и неприводимости над  $\mathbb{R}$  многочлена  $\|x\|^2$  ( $n \geq 2$ ) будем иметь

$$\left( \exists Q_1(x), H(x) = \|x\|^2 Q_1(x) \right) \cup \left( \exists Q_2(x), \tilde{H}(x) = \|x\|^2 Q_2(x) \right),$$

что противоречит согласно предложению 3 при  $L(D) = \Delta$  включению  $H(x), \tilde{H}(x) \in V$ . Это означает, что наше предположение  $\det A(\tilde{x}) = 0$  неверно. Воспользовавшись предложением 2, найдем  $A(\tilde{D})\tilde{P}^2 = \tilde{P}^2$ . Отсюда, вспоминая определение оператора  $A(\tilde{D})$ , сразу получаем  $H(D)V = V$  и значит  $B(D)V = V$ . Теорема доказана.

### Литература

1. Zweiling, K. Grundlagen einer Theorie der biharmonischen Polynome / K. Zweiling. – Verlag Technik, Berlin, 1952. – 128 p.
2. Бицадзе, А.В. К теории гармонических функций / А.В. Бицадзе // Труды Тбилисского университета. – 1962. – Вып. 84. – С. 35–37.

3. Miles, E.P. Basic sets of polynomials for the iterated Laplace and wave equations / E.P. Miles, E. Williams // *Duke Math. Journ.* – 1959. – V. 26, № 1. – P. 35–40.
4. Watzlawek, W. Wärmepolynome-Modell für besondere Lösungssysteme bei linearen partiellen Differentialgleichungen / W. Watzlawek // *Berichte Math.-Statist. Sekt. Forschungszentrum Graz.* – 1983. – Vol. 211. – P. 1–34.
5. Hile, G.N. Polynomial solutions to Cauchy problems for complex Bessel operators / G.N. Hile, A. Stanoyevitch // *Complex Variables.* – 2005. – V. 50, 7–11. – P. 547–574.
6. Bondarenko, В.А. Базисные системы полиномиальных и квазиполиномиальных решений уравнений в частных производных / В.А. Bondarenko. – ФАН, Ташкент, 1987. – 127 с.
7. Pedersen, P. A basis for polynomial solutions to the systems of linear constant coefficient PDE's / P. Pedersen // *Advances Math.* – 1996. – Article № 0005. – V. 117. – p. 157–163.
8. Карачик, В.В. О решении неоднородного полигармонического уравнения и неоднородного уравнения Гельмгольца / В.В. Карачик, Н.А. Антропова // *Дифференциальные уравнения.* – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 384–395.
9. Karachik, V.V. Continuity of polynomial solutions with respect to the coefficient of the higher derivative / V.V. Karachik // *Indian Journal of Pure and Applied Mathematics.* – 1997. – V. 28, № 9. – P. 1229–1234.
10. Карачик, В.В. Построение полиномиальных решений дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами / В.В. Карачик // *Дифференциальные уравнения.* – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 534–535.
11. Никольский, С.М. Граничная задача для полиномов / С.М. Никольский // *Труды математического института РАН.* – 1999. – Т. 227. – С. 223–236.
12. Стейн, И. Введение в гармонический анализ на евклидовых пространствах / И. Стейн, Г. Вейс. – М.: Мир, 1974. – 331 с.
13. Карачик, В.В. О полиномиальных решениях уравнений Ляме / В.В. Карачик // *Математические труды.* – 2002. – Т. 5, № 2. – С. 155–169.
14. Ленг, С. Алгебра / С. Ленг. – М.: Мир, 1968. – 564 с.
15. Карачик, В.В. О решении неоднородного полигармонического уравнения и неоднородного уравнения Гельмгольца / В.В. Карачик, Н.А. Антропова // *Дифференциальные уравнения.* – 2010. – Т.46, № 3. – С. 384–395.
16. Карачик, В.В. Об одном представлении аналитических функций гармоническими / В.В. Карачик // *Математические труды.* – 2007. – Т. 10, № 2. – С. 142–162.
17. Karachik, V.V. Normalized system of functions with respect to the Laplace operator and its applications / V.V. Karachik // *Journal of Mathematical Analysis and Applications.* – 2003. – V. 287, № 2. – P. 577–592.

*Поступила в редакцию 2 декабря 2010 г.*

## POLYNOMIAL SOLUTIONS TO PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATIONS WITH CONSTANT COEFFICIENTS I

Existence of polynomial solutions to systems of linear partial differential equations with constant coefficients of general form are investigated.

*Keywords: polynomial solutions, harmonic polynomials, linear partial differential equations.*

**Karachik Valeriy Valentinovich** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Mathematical Analysis Department, South Ural State University.

**Карачик Валерий Валентинович** – профессор, доктор физико-математических наук, кафедры математического анализа, механико-математический факультет, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: karachik@susu.ru

## ГРУППА ЦЕНТРАЛЬНЫХ ЕДИНИЦ ЦЕЛОЧИСЛЕННОГО ГРУППОВОГО КОЛЬЦА ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ГРУППЫ СТЕПЕНИ 14

**А.В. Каргаполов**

Описывается группа центральных единиц целочисленного группового кольца знакопеременной группы степени 14. Впервые получено описание группы центральных единиц знакопеременной группы, ранг которой больше единицы.

*Ключевые слова:* групповое кольцо, знакопеременная группа, центральная единица, локальная единица, неприводимые характеры.

### Введение

Ранее группы центральных единиц целочисленных групповых колец знакопеременных групп  $A_n$  для  $n < 7$  были описаны в работе [1]. Дальнейшее продвижение уже было затруднительно получить без использования компьютера. Также в работе [2] Ферраз нашел, что ранг  $r_n$  группы центральных единиц целочисленных групповых колец знакопеременных групп равен 0 тогда и только тогда, когда  $n \in \{1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 12\}$ . В работе [3] доказано, что ранг  $r_n$  равен 1 тогда и только тогда, когда  $n \in \{5, 6, 10, 11, 13, 16, 17, 21, 25\}$ . В работе [4] полностью описываются группы центральных единиц целочисленных групповых колец знакопеременных групп в случаях, когда  $n \in \{10, 11, 13, 16, 17, 21, 25\}$ . В совокупности с [1] получено полное описание групп центральных единиц целочисленных групповых колец знакопеременных групп, имеющих ранг 1. В работе идет исследование самого первого случая, когда ранг  $> 1$ , а именно  $n = 14$ , в этом случае ранг группы центральных единиц целочисленного группового кольца группы  $A_{14}$  равен 3.

### Основные определения

**Обозначение 1.** Если  $K$  – ассоциативное кольцо с 1, то  $U_n(K) = \{x \in K \mid \exists x' \in K \text{ } xx' = x'x = 1\}$  группа его единиц (= обратимых элементов) – мультипликативная группа кольца  $K$ .

**Определение 1.** Пусть  $K$  – кольцо. *Центральной единицей группового кольца  $KG$*  называется единица центра  $Z(KG)$  этого кольца, то есть  $u \in KG$  – центральная единица, если  $u \in Z(KG)$  и существует такой элемент  $u' \in Z(KG)$ , что  $uu' = 1$ .

Следующие результаты хорошо известны.

**Лемма 1.** *Группа центральных единиц совпадает с центром группы всех единиц группового кольца. Более точно, пусть  $K$  – кольцо, тогда*

$$U_n(Z(KG)) = Z(KG) \cap U_n(KG) = Z(U_n(KG)).$$

**Лемма 2.** *Имеем*

$$U_n(Z(ZG)) = \langle -1 \rangle \times V(Z(ZG)),$$

где  $V(Z(ZG)) = \{v \in U_n(Z(ZG)) \mid \beta_v(1_G) = 1\}$  – множество центральных единиц, у которых сумма коэффициентов при разложении по всем элементам группы равна 1.

### Изучение локального случая

Пусть  $\chi$  – нецелый неприводимый характер группы  $A_n$ , нецелые значения  $\chi$  это  $(1 + b\sqrt{d})/2$  и  $(1 - b\sqrt{d})/2$ , где  $b$  – натуральное число,  $d$  – целое число свободное от квадратов.

Положим  $\omega_d = (1 + \sqrt{d})/2$ ,  $\sigma = (1 + b\sqrt{d})/2 = \frac{1-b}{2} + b\omega_d$  и  $^*\sigma = (1 - b\sqrt{d})/2 = \frac{1-b}{2} + b\omega_d^*$ .

Следующая лемма очевидна.

**Лемма 3.**

$$\omega_d^2 = \frac{d-1}{4} + \omega_d, \omega_d^* = 1 - \omega_d, \text{tr } \omega_d = \text{tr } \omega_d^* = 1, \text{tr } \omega_d^2 = \frac{d-1}{2} + 1, \omega_d \omega_d^* = \frac{1-d}{4}.$$

**Лемма 4.** Пусть  $\lambda$  – единица кольца  $Z[b\omega_d]$ ,  $u(\lambda) = \sum \gamma_i y_i$  – локальная единица  $U(Z(ZA_n))$ . Тогда согласно [5]

$$\gamma_i = \frac{\text{tr}(\chi(x_i)(\lambda - 1))}{z}, \tag{1}$$

где  $z = |A_n|/\text{deg } \chi$ ,  $y_i$  – классовые суммы для классов с представителями  $x_i$ ,  $\gamma_i$  – целые числа.

**Лемма 5.** Пусть  $\lambda = \alpha + \beta\omega_d$ , тогда

$$\text{tr}(\lambda - 1) = 2(\alpha - 1) + \beta, \tag{2}$$

$$\text{tr}(\sigma(\lambda - 1)) = (\alpha - 1) + \frac{1+bd}{2}\beta, \tag{3}$$

$$\text{tr}(*\sigma(\lambda - 1)) = (\alpha - 1) + \frac{1-bd}{2}\beta. \tag{4}$$

*Доказательство.* В самом деле

$$\text{tr}(\lambda - 1) = \text{tr}((\alpha - 1) + \beta\omega_d) = 2(\alpha - 1) + \beta,$$

$$\begin{aligned} \text{tr}(\sigma(\lambda - 1)) &= \text{tr}\left(\left(\frac{1-b}{2} + \beta\omega_d\right)(\alpha - 1 + \beta\omega_d)\right) = \text{tr}\left(b\beta\omega_d^2 + \left(b(\alpha - 1) + \frac{1-b}{2}\beta\right)\omega_d + \frac{1-b}{2}(\alpha - 1)\right) = \\ &= b\beta\frac{d+1}{2} + b(\alpha - 1) + \frac{1-b}{2}\beta + 2(1-b)(\alpha - 1) = (\alpha - 1) + \frac{bd+b+1-b}{2}\beta = (\alpha - 1) + \frac{1+bd}{2}\beta, \\ \text{tr}(*\sigma(\lambda - 1)) &= \text{tr}\left(\left(\frac{1-b}{2} + b - b\omega_d\right)(\alpha - 1 + \beta\omega_d)\right) = \text{tr}\left(\left(\frac{1+b}{2} - b\omega_d\right)(\alpha - 1 + \beta\omega_d)\right) = \\ &= (\alpha - 1) + \frac{1-bd}{2}\beta. \end{aligned}$$

**Лемма 6.** Локальная единица  $u(\lambda) \in U_n(Z(ZA_n))$  тогда и только тогда, когда для некоторого целого  $t$

$$\begin{cases} a = 1 + \frac{z}{2} \frac{bd+1}{bd} t, \\ \beta = -\frac{z}{bd} t. \end{cases}$$

По-другому  $u(\lambda) \in U_n(Z(ZA_n))$  тогда и только тогда, когда  $\lambda \in 1 + zZ[b\omega_d]$ .

*Доказательство.* По условию леммы 6 нужно, чтобы  $\gamma_i$  для всех  $i$  были целыми. Из вида таблицы характеров следует, что будут интересны

$$\begin{cases} \frac{\text{tr}(\lambda - 1)}{z} = \frac{2(\alpha - 1) + \beta}{z}, \\ \frac{\text{tr}(\sigma(\lambda - 1))}{z} = \frac{(\alpha - 1) + \beta(1+bd)/2}{z}, \\ \frac{\text{tr}(*\sigma(\lambda - 1))}{z} = \frac{(\alpha - 1) + \beta(1-bd)/2}{z}. \end{cases} \tag{5}$$

Таким образом, нужно чтобы выполнялись условия системы

$$\begin{aligned} &\begin{cases} z | 2(\alpha - 1) + \beta \\ z | (\alpha - 1) + \beta(1+bd)/2 \\ z | (\alpha - 1) + \beta(1-bd)/2 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} z | 2(\alpha - 1) + \beta \\ z | (\alpha - 1) + \beta(1+bd)/2 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 2(\alpha - 1) + \beta + zv_1 = 0 \\ (\alpha - 1) + \beta(1+bd)/2 + zv_2 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \begin{cases} (\alpha - 1) = -\beta/2 - zv_1/2 \\ -\beta/2 - zv_1/2 + \beta(1+bd)/2 + zv_2 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} (\alpha - 1) = -\beta/2 - zv_1/2 \\ \beta = zv_1/bd - 2zv_2/bd \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} (\alpha - 1) = z(2v_2 - v_1)/2bd - zv_1/2 \\ \beta = -2(2v_2 - v_1)/bd \end{cases}. \end{aligned}$$

Так как интересуется делимость на  $z$ , то можно упростить решение:

$$\left\{ \begin{array}{l} (\alpha - 1) = z(2v_2 - v_1)/2bd - zv_1/2 + zv_2 \\ \beta = -2(2v_2 - v_1)/bd \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \alpha = 1 + zt/2bd + zt/2 \\ \beta = -zt/bd \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} a = 1 + \frac{z}{2} \frac{bd+1}{bd} t \\ \beta = -\frac{z}{bd} t \end{array} \right.$$

Лемма доказана.

Будем изучать  $u(\lambda)$  для характеров  $\chi = \chi_{20}$  степени 4752,  $\chi = \chi_{57}$  степени 29 952,  $\chi = \chi_{59}$  степени 34 320.

**Лемма 7.** Значения характеров  $\chi_{20}$ ,  $\chi_{57}$ ,  $\chi_{59}$  лежат в кольцах  $Z[\omega_{13}]$ ,  $Z[\omega_{33}]$ ,  $Z[3\omega_5]$ , при этом группы единиц данных колец:

$$\begin{aligned} U(Z[\omega_{13}]) &= \langle -1 \rangle \times \langle 1 + \omega_{13} \rangle, \\ U(Z[\omega_{33}]) &= \langle -1 \rangle \times \langle 19 + 8\omega_{33} \rangle, \\ U(Z[3\omega_5]) &= \langle -1 \rangle \times \langle 2 + 3\omega_5 \rangle. \end{aligned}$$

Поэтому

$$\lambda_{20} = \varepsilon_{20} (1 + \omega_{13})^k, \lambda_{57} = \varepsilon_{57} (19 + 8\omega_{33})^m, \lambda_{59} = \varepsilon_{59} (2 + 3\omega_5)^n, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_{20}, \varepsilon_{57}, \varepsilon_{59} \in \{-1, 1\}$  и  $k, m, n \in \mathbb{Z}$ .

**Обозначение 2.**  $z_{20} = z(\chi_{20}) = \frac{|A_{14}|}{\deg \chi_{20}} = \frac{2^{10} \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13}{4752} = \frac{2^{10} \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13}{2^4 \cdot 3^3 \cdot 11} =$   
 $= 2^6 \cdot 3^2 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 13 = 9\,172\,800,$

$$z_{57} = z(\chi_{57}) = \frac{|A_{14}|}{\deg \chi_{57}} = \frac{2^{10} \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13}{29\,952} = \frac{2^{10} \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13}{2^8 \cdot 3^2 \cdot 13} = 2^2 \cdot 3^3 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11 = 1\,455\,300$$

$$z_{59} = z(\chi_{59}) = \frac{|A_{14}|}{\deg \chi_{59}} = \frac{2^{10} \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13}{34\,320} = \frac{2^{10} \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13}{2^4 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 11 \cdot 13} = 2^6 \cdot 3^4 \cdot 5 \cdot 7^2 = 1\,270\,080.$$

**Лемма 8.** Пусть  $l = \exp(U(Z[\omega]/zZ[\omega]))$  – показатель группы единиц  $U(Z[\omega]/zZ[\omega])$ , фактор кольца  $Z[\omega]/zZ[\omega]$ . Тогда

$$l_{20} = 43\,680, \text{ для } z_{20} = 2^6 \cdot 3^2 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 13 = 9\,172\,800, \quad (7)$$

$$l_{57} = 55\,440, \text{ для } z_{57} = 2^2 \cdot 3^3 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11 = 1\,455\,300, \quad (8)$$

$$l_{59} = 30\,240, \text{ для } z_{59} = 2^6 \cdot 3^4 \cdot 5 \cdot 7^2 = 1\,270\,080. \quad (9)$$

*Доказательство.* Так как  $z_{20} = 2^6 \cdot 3^2 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 13 = 9\,172\,800$ , то по лемме 3 из [1]  $l_{20}$  – наименьшее общее кратное чисел  $\exp(U(Z[\omega]/P^{6e_2}))$ ,  $\exp(U(Z[\omega]/T^{2e_3}))$ ,  $\exp(U(Z[\omega]/F^{2e_5}))$ ,  $\exp(U(Z[\omega]/S^{2e_7}))$ ,  $\exp(U(Z[\omega]/E^{e_{13}}))$ , где  $P$  – простой идеал из  $Z[\omega]$ , содержащий 2, и  $e_2$  – его индекс ветвления над  $2Z$ ,  $T$  – простой идеал из  $Z[\omega]$ , содержащий 3, и  $e_3$  – его индекс ветвления над  $3Z$ ,  $F$  – простой идеал из  $Z[\omega]$ , содержащий 5, и  $e_5$  – его индекс ветвления над  $5Z$ ,  $S$  – простой идеал из  $Z[\omega]$ , содержащий 7, и  $e_7$  – его индекс ветвления над  $7Z$ ,  $E$  – простой идеал из  $Z[\omega]$ , содержащий 13, и  $e_{13}$  – его индекс ветвления над  $13Z$ .

Теперь по предложению 5 из [6] имеем

$$\begin{aligned} \exp(U(Z[\omega]/P^{6e_2})) &= 3 \cdot 2^5 = 96, & \exp(U(Z[\omega]/T^{2e_3})) &= 2 \cdot 3 = 6, \\ \exp(U(Z[\omega]/F^{2e_5})) &= 4 \cdot 5 = 20, & \exp(U(Z[\omega]/S^{2e_7})) &= 6 \cdot 7 = 42, \end{aligned}$$

$$\exp\left(U\left(Z[\omega]/E^{e_{13}}\right)\right) = 12 \cdot 13 = 156.$$

Отсюда  $l_{20} = \text{НОК}(96, 6, 20, 42, 156) = 2^5 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 13 = 43\,680$ .

Доказательство утверждения для  $l_{57}$  и  $l_{59}$  опустим, так как оно аналогичное.

**Теорема 1.** Допустим, что  $u_{20}(\lambda) \in U(Z(ZA_{14}))$ . Тогда  $\lambda = (1 + \omega_{13})^{3360k}$  для подходящего целого  $k$ .

*Доказательство.* По лемме 7

$$\lambda = \varepsilon(1 + \omega_{13})^k = \alpha_k + \beta_k \omega_{13},$$

где  $\varepsilon \in \{-1, 1\}$ ,  $k, \alpha, \beta \in Z$ .

Поймём, что достаточно рассматривать случай, когда  $k \geq 0$ . Заметим, что

$$\lambda^* = \alpha_k + \beta_k \omega_{13}^* = \varepsilon(1 + \omega_{13}^*)^k = \varepsilon(1 + \omega_{13})^{-k}.$$

Тогда

$$u(\lambda)u(\lambda^*) = 1.$$

Из алгебраической сопряжённости характеров  $\chi_{20}$  и  $\chi_{21}$  получаем, что одновременно  $u(\lambda)$  и  $u(\lambda^*)$  принадлежат  $U(Z(ZA_{14}))$ . Отсюда и получаем, что достаточно рассматривать случай, когда  $k \geq 0$ .

Итак,  $k \geq 0$ . Пусть для любого неотрицательного целого  $k$

$$(1 + \omega_{13})^k = \alpha_k + \beta_k \omega_{13}.$$

По лемме 6 получим

$$\alpha_k \equiv 1 + 4\,939\,200 \cdot t \pmod{9\,172\,800} \text{ и } \beta_k \equiv 8\,467\,200 \cdot t \pmod{9\,172\,800}. \quad (10)$$

По китайской теореме об остатках получим, что эти условия равносильны системе условий:

$$\begin{cases} \alpha_k \equiv 1 \pmod{64} \\ \beta_k \equiv 0 \pmod{64} \end{cases}, \quad \begin{cases} \alpha_k \equiv 1 \pmod{9} \\ \beta_k \equiv 0 \pmod{9} \end{cases}, \quad \begin{cases} \alpha_k \equiv 1 \pmod{25} \\ \beta_k \equiv 0 \pmod{25} \end{cases}, \\ \begin{cases} \alpha_k \equiv 1 \pmod{49} \\ \beta_k \equiv 0 \pmod{49} \end{cases}, \quad \begin{cases} \alpha_k \equiv 1 + 6 \cdot t \pmod{13} \\ \beta_k \equiv t \pmod{13} \end{cases}. \quad (11)$$

Согласно лемме 7 [4] имеем следующие рекуррентные соотношения:

$$\begin{aligned} \alpha_{k+2} &= 3\alpha_{k+1} + \alpha_k, \alpha_0 = 1, \alpha_1 = 1, \\ \beta_{k+2} &= 3\beta_{k+1} + \beta_k, \beta_0 = 0, \beta_1 = 1, \end{aligned}$$

поскольку  $\text{tr}(1 + \omega_{13}) = 3$  и  $\text{Norm}(1 + \omega_{13}) = -1$  по лемме 5. Посчитаем последовательности  $\{\alpha_k\}_{k=0}^\infty$  и  $\{\beta_k\}_{k=0}^\infty$  по модулям 64, 9, 25, 49, 13.

По модулю 64 имеем:

$$\begin{aligned} \{\alpha_k\}_{k=0}^\infty &= \{1, 1, 4, 13, 43, 14, 21, 13, 60, 1, 63, 62, 57, 41, 52, 5, 3, 14, 45, 21, 44, 25, 55, 62, 49, 17, 36, \\ &61, 27, 14, 5, 29, 28, 49, 47, 62, 41, 57, 20, 53, 51, 14, 29, 37, 12, 9, 39, 62, 33, 33, 4, 45, \\ &11, 14, 53, 45, 60, 33, 31, 62, 25, 9, 52, 37, 35, 14, 13, 53, 44, 57, 23, 62, 17, 49, 36, 29, 59, \\ &14, 37, 61, 28, 17, 15, 62, 9, 25, 20, 21, 19, 14, 61, 5, 12, 41, 7, 62, 1, 1, \dots\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \{\beta_k\}_{k=0}^\infty &= \{0, 1, 3, 10, 33, 45, 40, 37, 23, 42, 21, 41, 16, 25, 27, 42, 25, 53, 56, 29, 15, 10, 45, 17, 32, 49, \\ &51, 10, 17, 61, 8, 21, 7, 42, 5, 57, 48, 9, 11, 42, 9, 5, 24, 13, 63, 10, 29, 33, 0, 33, 35, 10, 1, \\ &13, 40, 5, 55, 42, 53, 9, 16, 57, 59, 42, 57, 21, 56, 61, 47, 10, 13, 49, 32, 17, 19, 10, 49, 29, 8, \\ &53, 39, 42, 37, 25, 48, 41, 43, 42, 41, 37, 24, 45, 31, 10, 61, 1, 0, 1, \dots\}. \end{aligned}$$

Получаем, что эти последовательности периодичны с периодом 96, по соотношениям (11) подходят

$$\begin{cases} \alpha_{96p_1} \equiv 1 \pmod{64}, \\ \beta_{96p_1} \equiv 0 \pmod{64} \end{cases}$$

для любого целого  $p_1 \geq 0$ . По модулю 9 подходят  $\alpha_{6p_2}$  и  $\beta_{6p_2}$  для любого целого  $p_2 \geq 0$ . По модулю 25 подходят  $\alpha_{60p_3}$  и  $\beta_{60p_3}$  для любого целого  $p_3 \geq 0$ . По модулю 49 подходят  $\alpha_{112p_4}$  и  $\beta_{112p_4}$  для любого целого  $p_4 \geq 0$ . По модулю 13 подходят  $\alpha_{4p_5}$  и  $\beta_{4p_5}$  для любого целого  $p_5 \geq 0$ . Таким образом, получаем  $k = 96p_1 = 6p_2 = 60p_3 = 112p_4 = 4p_5$ .

Наименьшее общее кратное чисел 96, 6, 60, 112, 4 равно

$$2^5 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 = 3360.$$

Применение леммы 10 завершает доказательство.

**Теорема 2.** Допустим, что  $u_{57}(\lambda) \in U(Z(ZA_{14}))$ . Тогда  $\lambda = (19 + 8\omega_{33})^{840m}$  для подходящего целого  $m$ .

**Теорема 3.** Допустим, что  $u_{59}(\lambda) \in U(Z(ZA_{14}))$ . Тогда  $\lambda = (2 + 3\omega_5)^{504n}$  для подходящего целого  $n$ .

### Изучение глобального случая

**Лемма 9.** Пусть  $u = u_{20}(\lambda_{20})u_{57}(\lambda_{57})u_{59}(\lambda_{59}) \in U(Z(ZA_{14}))$ , тогда

$$\begin{aligned} \lambda_{20} &= (1 + \omega_{13})^k = \alpha_k + \beta_k \omega_{13} \text{ и } \alpha_k + 7\beta_k \equiv 1 \pmod{9172800}, \\ \lambda_{57} &= (19 + 8\omega_{33})^m = \alpha'_m + \beta'_m \omega_{33} \text{ и } \alpha'_m + 17\beta'_m \equiv 1 \pmod{1455300}, \\ \lambda_{59} &= (2 + 3\omega_5)^n = \alpha''_n + \beta''_n \omega_5 \text{ и } \alpha''_n + 8\beta''_n \equiv 1 \pmod{1270080}. \end{aligned}$$

*Доказательство.* Докажем истинность леммы для характера  $\chi_{20}$  (для  $\chi_{57}$  и  $\chi_{59}$  доказательство аналогичное).

Рассмотрим коэффициент  $\gamma_v(x)$  соответствующий 48-му столбцу в таблице характеров группы  $A_{14}$ . Из леммы 1.45 [5]:

$$\gamma_v(x) = \frac{1}{|G|} \sum_{\chi \in Irr(G)} (\deg \chi) \overline{\chi(x)} \beta_v(x). \quad (12)$$

В сумме (12)  $\beta_v(x) = 1$  для всех характеров, за исключением  $\chi_{20}$ ,  $\chi_{57}$  и  $\chi_{59}$ , следовательно нужно вычислить эту независящую от  $\lambda$  часть и уже на основе данного значения искать нужную степень единицы кольца  $Z[\omega_{13}]$ . Заметим также, что в столбце 48 таблицы характеров в строках, соответствующих характерам  $\chi_{57}$  и  $\chi_{59}$ , стоят нули, таким образом получаем следующее выражение для  $\gamma$ :

$$\begin{aligned} \gamma &= -\frac{1}{9172800} + \deg \chi_{20} \left( \frac{\omega_{13}(1 + \omega_{13})^k}{|A_{14}|} + \frac{\omega_{13}^*(1 + \omega_{13}^*)^k}{|A_{14}|} \right) = \\ &= -\frac{1}{9172800} + \frac{1}{9172800} \left( \omega_{13}(1 + \omega_{13})^k + \omega_{13}^*(1 + \omega_{13}^*)^k \right) = \\ &= \frac{1}{9172800} \left( \alpha_k (\omega_{13} + \omega_{13}^*) + \beta_k (\omega_{13}^2 + \omega_{13}^{*2}) \right) = \frac{1}{9172800} (\alpha_k + 7\beta_k - 1). \end{aligned} \quad (13)$$

Из (13) следует, что для целочисленности  $\gamma$  необходимо выполнение условия  $\alpha_k + 7\beta_k \equiv 1 \pmod{9172800}$ . Лемма доказана.

Найдем степени фундаментальных единиц квадратичных полей, которые необходимы для получения глобальных центральных единиц группы  $U(Z(ZA_{14}))$ .

**Лемма 10.** Пусть  $u = u_{20}(\lambda_{20})u_{57}(\lambda_{57})u_{59}(\lambda_{59}) \in U(Z(ZA_{14}))$ , тогда

$$\begin{aligned} \lambda_{20} &= (1 + \omega_{13})^{3360k} \text{ и } u_{20} \in U(Z(ZA_{14})), \\ \lambda_{57} &= (19 + 8\omega_{33})^{840m} \text{ и } u_{57} \in U(Z(ZA_{14})), \\ \lambda_{59} &= (2 + 3\omega_5)^{504n} \text{ и } u_{59} \in U(Z(ZA_{14})) \end{aligned}$$

для подходящих  $k, n, m \in \mathbb{Z}$ .

*Доказательство.* Докажем истинность леммы для характера  $\chi_{20}$  (для  $\chi_{57}$  и  $\chi_{59}$  доказательство аналогичное).

Согласно лемме 9 и китайской теореме об остатках получаем систему:

$$\begin{cases} \alpha_k + 7\beta_k \equiv 1 \pmod{64} \\ \alpha_k + 7\beta_k \equiv 1 \pmod{9} \\ \alpha_k + 7\beta_k \equiv 1 \pmod{25} \\ \alpha_k + 7\beta_k \equiv 1 \pmod{49} \\ \alpha_k + 7\beta_k \equiv 1 \pmod{13} \end{cases} \quad (14)$$

На основании уже вычисленных при доказательстве теоремы 1 последовательностей  $\{\alpha_k\}_{k=0}^\infty$  и  $\{\beta_k\}_{k=0}^\infty$  по модулям 64, 9, 25, 49, 13 проанализируем выражение  $\alpha_k + 7\beta_k$ .

По модулю 64 имеем:

$$\begin{aligned} \{\alpha_k + 7\beta_k\}_{k=0}^\infty &= \{1, 8, 25, 19, 18, 9, 45, 16, 29, 39, 18, 29, 41, 24, 49, 43, 50, 1, 53, 32, 21, 31, 50, 53, \\ &17, 40, 9, 3, 18, 57, 61, 48, 13, 23, 18, 13, 57, 56, 33, 27, 50, 49, 5, 0, 5, 15, 50, \\ &37, 33, 8, 57, 51, 18, 41, 13, 16, 61, 7, 18, 61, 9, 24, 17, 11, 50, 33, 21, 32, 53, \\ &63, 50, 21, 49, 40, 41, 35, 18, 25, 29, 48, 45, 55, 18, 45, 25, 56, 1, 59, 50, 17, \\ &37, 0, 37, 47, 50, 5, 1, 8, \dots\}. \end{aligned}$$

Получаем, что эти последовательности периодичны с периодом 96, по соотношениям (14) подходят индексы 0, 17 и 86. На основании леммы 10 показатель группы единиц  $l_{20} = 43680$ , а так как 17, 86 не делят  $l_{20}$ , то подходят только  $\alpha_{96p_1}$  и  $\beta_{96p_1}$  для любого целого  $p_1 \geq 0$ .

По модулю 9 подходят  $\alpha_{6p_2}$  и  $\beta_{6p_2}$  для любого целого  $p_2 \geq 0$ .

По модулю 25 подходят  $\alpha_{60p_3}$  и  $\beta_{60p_3}$  для любого целого  $p_3 \geq 0$ .

По модулю 49 подходят  $\alpha_{112p_4}$  и  $\beta_{112p_4}$  для любого целого  $p_4 \geq 0$ .

По модулю 13 подходят  $\alpha_{4p_5}$  и  $\beta_{4p_5}$  для любого целого  $p_5 \geq 0$ .

Таким образом, получаем

$$k = 96p_1 = 6p_2 = 60p_3 = 112p_4 = 4p_5.$$

Наименьшее общее кратное чисел 96, 6, 60, 112, 4 равно

$$2^5 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 = 3360.$$

*Лемма доказана.*

Следствием является теорема о строении группы центральных единиц  $U(Z(ZA_{14}))$ .

**Теорема 4.**

$$U(Z(ZA_{14})) = \langle -1 \rangle \times \langle u_{20}(1 + \omega_{13})^{3360} \rangle \times \langle u_{57}(19 + 8\omega_{33})^{840} \rangle \times \langle u_{59}(2 + 3\omega_5)^{504} \rangle.$$

*Доказательство.* На основании теорем 1, 2 и 3 известны локальные единицы группы  $U(Z(ZA_{14}))$ . Если учитывать композиции единиц квадратичных полей, порожденных различными характерами  $A_{14}$ , то могут появиться новые единицы группы  $U(Z(ZA_{14}))$ , которые отсутствуют в локальном случае.

В лемме 10 находится нижняя граница для степеней единиц квадратичных полей, она совпадает с локальным случаем. Следовательно, глобальный случай исчерпывается локальными единицами. *Теорема доказана.*

### Литература

1. Алеев Р.Ж. Единицы полей характеров и центральные единицы целочисленных групповых колец конечных групп. / Р.Ж. Алеев // Матем. труды. – 2000. – Т. 3, № 1. – С. 3–37.
2. Ferraz R.A. Simple components and central units in group rings. / R.A. Ferraz // Intern. J. of Algebra. – 2004. – V. 279, № 1. – P. 191–203.
3. Алеев Р.Ж. Ранги групп центральных единиц целочисленных групповых колец знакопеременных групп / Р.Ж. Алеев, А.В. Каргаполов, В.В. Соколов // Фундамент. и прикл. матем. – 2008. – Т. 14, № 7. – С. 15–21.
4. Алеев Р.Ж. О группах центральных единиц целочисленных групповых колец знакопеременных групп / Р.Ж. Алеев, В.В. Соколов // Труды института математики. – 2009. – Т. 15, № 2. – С. 3–11.
5. Алеев Р.Ж. Центральные единицы целочисленных групповых колец конечных групп: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Р.Ж. Алеев. – Челябинск, 2000. – 355 с.
6. Алеев Р.Ж. Числа Хигмана конечных групп / Р.Ж. Алеев // Матем. труды. – 2000. – Т. 3, № 2. – С. 3–28.

*Поступила в редакцию 3 февраля 2011 г.*

### CENTRAL UNIT GROUP OF INTEGRAL GROUP RING OF ALTERNATING GROUP OF DEGREE 14

Central unit group of integral group ring of alternating group of degree 14 is considered. For the first time full definition of central unit group of integral group ring of alternating group, whose rank is greater than one, was received.

*Keywords: group ring, alternating group, central unit, local unit, irreducible characters.*

**Kargapolov Andrey Valerievich** is Graduated Student, Algebra Department, South Ural State University.

**Каргаполов Андрей Валерьевич** – аспирант, кафедра алгебры, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: akargapolov@gmail.com

# ПОБОЧНЫЕ ПЛАТЕЖИ В ОДНОЙ КООПЕРАТИВНОЙ ИГРЕ С УЧЕТОМ РИСКОВ

*К.Н. Кудрявцев*

Предлагается один из возможных способов распределения побочных платежей для гарантированного по выигрышам и рискам решения в кооперативной игре двух лиц с побочными платежами и при неопределенности.

*Ключевые слова:* кооперативные игры, неопределенность, риск, побочные платежи, гарантированные решения.

## 1. Введение

Рассматривается кооперативная игра двух лиц с побочными платежами и при неопределенности, которая отождествляется с кортежем

$$\Gamma = \left\langle \{1, 2\}, \{X_i\}_{i=1,2}, Y, \{f_i(x, y)\}_{i=1,2} \right\rangle, \quad (1)$$

где 1 и 2 – порядковые номера игроков,  $X_i \subseteq \mathbb{R}^{n_i}$  ( $i = 1, 2$ ) множество стратегий  $x_i$   $i$ -го игрока. О неопределенностях  $y \in Y \subseteq \mathbb{R}^m$  игроки не имеют каких-либо статистических данных, известна только область их изменения.

Игра (1) происходит следующим образом. Игроки совместно и согласованно выбирают свои стратегии  $x_i$  ( $i = 1, 2$ ), в результате чего складывается ситуация

$$x = (x_1, x_2) \in X = X_1 \times X_2 \subseteq \mathbb{R}^n \quad (n = n_1 + n_2).$$

Независимо от действий игроков реализуется некоторая неопределенность  $y \in Y$ . На образовавшихся парах  $(x, y) \in X \times Y$  определена скалярная функция выигрыша  $i$ -го игрока  $f_i(x, y): X \times Y \rightarrow \mathbb{R}$  ( $i = 1, 2$ ), значение которой на выбранной игроками ситуации  $x$  и появившейся независимо от ситуации неопределенности  $y$  называется *предварительным выигрышем*  $i$ -го игрока. *Предварительным риском* [1]  $i$ -го игрока будет вычисленное на этой же паре значение функции риска [2]

$$\Phi_i(x, y) = f_i(x^P(y), y) - f_i(x, y) \quad (i = 1, 2), \quad (2)$$

где  $x^P(y)$  – максимальная по Парето альтернатива [3] в двухкритериальной задаче

$$\Gamma(y) = \left\langle X, \{f_i(x, y)\}_{i=1,2} \right\rangle, \quad (3)$$

полученной из игры (1) при каждой фиксированной неопределенности  $y \in Y$ . Функция  $\Phi_i(x, y)$  численно оценивает риск  $i$ -го игрока, связанный с тем, что он выбрал свою стратегию из ситуации  $x$ , а не из  $x^P(y)$ , хотя последняя и доставляет максимум по Парето в задаче (3).

Полученные таким образом суммарный предварительный выигрыш  $f_1(x, y) + f_2(x, y)$  и суммарный предварительный риск  $\Phi_1(x, y) + \Phi_2(x, y)$  игроки, в дальнейшем, путем переговоров перераспределяют между собой. При этом выигрыши суммируются только с выигрышами, а риски – с рисками. Целью  $i$ -го игрока на «содержательном уровне» является такой выбор своей стратегии и такое последующее перераспределение предварительных выигрышей и предварительных рисков, что получившийся в результате его окончательный выигрыш был по возможности больше, а перераспределенный риск по возможности меньше. Одновременно с этим, игроки должны ориентироваться на возможность реализации любой неопределенности  $y \in Y$ .

Ниже используются максимины и минимаксы:

$$f_i^0[y] = \max_{x_i \in X_i} \min_{x_j \in X_j} f_i(x_1, x_2, y), \quad \Phi_i^0[y] = \min_{x_i \in X_i} \max_{x_j \in X_j} \Phi_i(x_1, x_2, y) \quad (i, j = 1, 2, \quad i \neq j) \quad \forall y \in Y,$$

применяются вектора  $f = (f_1, f_2)$ ,  $\Phi = (\Phi_1, \Phi_2)$  и предполагается, что все максимумы и минимумы в следующем определении достигаются, а функции  $f_i(x, y)$  и  $\Phi_i(x, y)$  ( $i=1,2$ ) непрерывны на произведении непустых компактов  $X \times Y$ ;  $[\varphi(a)] = Idem[a \rightarrow b]$  означает выражение в скобках [...] в левой части равенства, где  $a$  заменено на  $b$ .

**Определение 1.** Гарантированным по выигрышам и рискам решением (ГВР) кооперативной игры двух лиц с побочными платежами и при неопределенности (1) называется [2] тройка  $(x^*, f^*, \Phi^*)$ , для которой существует неопределенность  $y_p \in Y$  такая, что выполняются следующие три условия:

**1<sup>0</sup>** условие коллективной рациональности

$$\max_{x \in X} \sum_{i=1}^2 f_i(x, y_p) = Idem[x \rightarrow x^*]; \quad (4)$$

**2<sup>0</sup>** условие «неухудшаемости» суммарного выигрыша и риска

$$\min_{y \in Y} \sum_{i=1}^2 [f_i(x^*, y) - \Phi_i(x^*, y)] = Idem[y \rightarrow y_p]; \quad (5)$$

**3<sup>0</sup>** условие индивидуальной рациональности:  
справедлива система из четырех неравенств

$$f_i^* \geq f_i^0[y_p], \quad \Phi_i^* \leq \Phi_i^0[y_p] \quad (i=1,2), \quad (6)$$

где

$$\sum_{i=1}^2 f_i(x^*, y_p) = \sum_{i=1}^2 f_i^* \quad \wedge \quad \sum_{i=1}^2 \Phi_i(x^*, y_p) = \sum_{i=1}^2 \Phi_i^*;$$

при этом пару  $f^* = (f_1^*, f_2^*)$  назовем *гарантированным векторным дележом*, пару  $\Phi^* = (\Phi_1^*, \Phi_2^*)$  – *гарантированным векторным риском* игры (1), а  $x^*$  – ситуацией, гарантирующей эти дележи и риски.

**Замечание 1.** Приведенное выше определение ГВР имеет место и при количестве игроков  $N > 2$ .

## 2. Побочные платежи

Рассмотрим один из возможных способов распределения гарантированного суммарного выигрыша  $F(x^*, y_p) = \sum_{i=1}^2 f_i(x^*, y_p)$  и гарантированного суммарного риска  $\Phi(x^*, y_p) = \sum_{i=1}^2 \Phi_i(x^*, y_p)$  в игре (1). Такое распределение можно осуществить, если указать числа  $0 \leq \alpha \leq 1$  и  $\beta \in \mathbb{R}$  такие, что первый игрок получит часть  $f_1^* = \alpha F(x^*, y_p)$  гарантированного суммарного выигрыша и часть  $\Phi_1^* = \beta \Phi(x^*, y_p)$  гарантированного суммарного риска, а второй игрок  $f_2^* = (1 - \alpha)F(x^*, y_p)$  и  $\Phi_2^* = (1 - \beta)\Phi(x^*, y_p)$  соответственно.

Будем считать

$$f_i(x, y) > 0 \quad \forall (x, y) \in X \times Y \quad (i=1,2). \quad (7)$$

Если в (1) функции  $f_i(x, y)$  ( $i=1,2$ ) непрерывны, а множества  $X_1$ ,  $X_2$  и  $Y$  – суть компакты, то условие (7) всегда можно осуществить, используя замену

$$\bar{f}_i = f_i + M + 1 \quad (i=1,2),$$

где  $M = \max_{i=1,2} \max_{(x,y) \in X \times Y} |f_i(x, y)|$ . При таком преобразовании игры (1) к

$$\left\langle \{1,2\}, \{X_i\}_{i=1,2}, Y, \{\bar{f}_i(x, y) = f_i(x, y) + M + 1\}_{i=1,2} \right\rangle$$

ситуации  $x^*$ , реализующие гарантированный суммарный выигрыш и гарантированный суммарный риск, не изменятся, гарантированные дележи в преобразованной игре будут  $\bar{f}_i^* = f_i^* + M + 1$  ( $i=1,2$ ), гарантированные риски  $\Phi_i^*$  ( $i=1,2$ ) останутся теми же, что и в игре (1).

**Утверждение 1.** Предположим, что для игры (1) выполнено условие (7) и существует пара  $(x^*, y_p) \in X \times Y$ , для которой  $\Phi(x^*, y_p) > 0$  и

$$\max_{x \in X} F(x, y_p) = F(x^*, y_p); \tag{8}$$

$$\min_{y \in Y} [F(x^*, y) - \Phi(x^*, y)] = F(x^*, y_p) - \Phi(x^*, y_p); \tag{9}$$

$$\max_{u_i \in X_i} \min_{u_j \in X_j} f_i(u_1, u_2, y_p) = f_i^0[y_p], \quad (i, j = 1, 2; i \neq j); \tag{10}$$

$$\min_{u_i \in X_i} \max_{u_j \in X_j} \Phi_i(u_1, u_2, y_p) = \Phi_i^0[y_p] \quad (i, j = 1, 2; i \neq j). \tag{11}$$

Тогда гарантированные дележ  $f^* = (f_1^*, f_2^*)$  и риск  $\Phi^* = (\Phi_1^*, \Phi_2^*)$  игры (1) имеют вид

$$f_1^* = \alpha F(x^*, y_p), \quad f_2^* = (1 - \alpha)F(x^*, y_p), \tag{12}$$

$$\Phi_1^* = \beta \Phi(x^*, y_p), \quad \Phi_2^* = (1 - \beta)\Phi(x^*, y_p), \tag{13}$$

а ГВРР будет  $(x^*, f^*, \Phi^*)$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  – любые постоянные числа, удовлетворяющие включениям:

$$\alpha \in \left[ \frac{f_1^0[y_p]}{F(x^*, y_p)}, 1 - \frac{f_2^0[y_p]}{F(x^*, y_p)} \right], \tag{14}$$

$$\beta \in \left[ 1 - \frac{\Phi_2^0[y_p]}{\Phi(x^*, y_p)}, \frac{\Phi_1^0[y_p]}{\Phi(x^*, y_p)} \right]. \tag{15}$$

Для доказательства достаточно проверить, что для векторов  $f^* = (f_1^*, f_2^*)$  из (12), (14) и  $\Phi^* = (\Phi_1^*, \Phi_2^*)$  из (13), (15) выполнены требования 1° и 3° из определения 1. При рассмотрении же указанных требований следует иметь в виду, что постоянная  $\alpha$  должна дополнительно удовлетворять условиям  $\alpha \in [0, 1]$ .

С учетом обозначений из (10), (11) и [2]

$$\begin{aligned} F(x^*, y_p) &= \max_{u \in X} [f_1(u, y_p) + f_2(u, y_p)] \geq \\ &\geq \max_{u_1 \in X_1} \min_{u_2 \in X_2} f_1(u_1, u_2, y_p) + \max_{u_2 \in X_2} \min_{u_1 \in X_1} f_2(u_1, u_2, y_p) = f_1^0[y_p] + f_2^0[y_p], \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned} \Phi(x^*, y_p) &= \min_{u \in X} [\Phi_1(u, y_p) + \Phi_2(u, y_p)] \leq \\ &\leq \min_{u_1 \in X_1} \max_{u_2 \in X_2} \Phi_1(u_1, u_2, y_p) + \min_{u_2 \in X_2} \max_{u_1 \in X_1} \Phi_2(u_1, u_2, y_p) = \Phi_1^0[y_p] + \Phi_2^0[y_p]. \end{aligned} \tag{17}$$

Кроме того, согласно (12) и (13),

$$F(x^*, y_p) = \sum_{i=1}^2 f_i(x^*, y_p) = \alpha F(x^*, y_p) + (1 - \alpha)F(x^*, y_p) = f_1^* + f_2^*, \tag{18}$$

$$\Phi(x^*, y_p) = \sum_{i=1}^2 \Phi_i(x^*, y_p) = \beta \Phi(x^*, y_p) + (1 - \beta)\Phi(x^*, y_p) = \Phi_1^* + \Phi_2^* \tag{19}$$

при любых  $\alpha = \text{const} \in [0, 1]$ ,  $\beta = \text{const} \in \mathbb{R}$ , поэтому для всех таких  $\alpha$  и  $\beta$  выполнено требование 1° определения 1.

Наконец, с учетом (12)–(15)

$$f_1^* = \alpha F(x^*, y_p) \geq \frac{f_1^0[y_p]}{F(x^*, y_p)} F(x^*, y_p) = f_1^0[y_p],$$

$$f_2^* = (1 - \alpha)F(x^*, y_p) \geq \left[ 1 - \left( 1 - \frac{f_2^0[y_p]}{F(x^*, y_p)} \right) \right] F(x^*, y_p) = f_2^0[y_p],$$

$$\Phi_1^* = \beta \Phi(x^*, y_p) \leq \frac{\Phi_1^0[y_p]}{\Phi(x^*, y_p)} \Phi(x^*, y_p) = \Phi_1^0[y_p],$$

$$\Phi_2^* = (1 - \beta)\Phi(x^*, y_p) \leq \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\Phi_2^0[y_p]}{\Phi(x^*, y_p)} \right) \right] \Phi(x^*, y_p) = \Phi_2^0[y_p],$$

т.е. имеет место требование  $3^0$  определения 1, если только

$$0 \leq \frac{f_1^0[y_p]}{F(x^*, y_p)} \leq 1 - \frac{f_2^0[y_p]}{F(x^*, y_p)} \leq 1 \quad (20)$$

и

$$1 - \frac{\Phi_2^0[y_p]}{\Phi(x^*, y_p)} \leq \frac{\Phi_1^0[y_p]}{\Phi(x^*, y_p)}. \quad (21)$$

Установим справедливость цепочки неравенств (20). В самом деле, вследствие (7), будет  $f_1^0[y_p] > 0$  и  $F(x^*, y_p) = f_1(x^*, y_p) + f_2(x^*, y_p) > 0$  и поэтому

$$f_1^0[y_p][F(x^*, y_p)]^{-1} > 0.$$

Среднее неравенство в (20)

$$\frac{f_1^0[y_p]}{F(x^*, y_p)} \leq \frac{F(x^*, y_p) - f_2^0[y_p]}{F(x^*, y_p)}$$

также имеет место, ибо  $F(x^*, y_p) > 0$  и, согласно (7) и (16)  $F(x^*, y_p) - f_2^0[y_p] \geq f_1^0[y_p]$ .

Последнее неравенство в (20) выполняется, так как  $F(x^*, y_p) > 0$  и  $f_2^0[y_p] > 0$ . Далее, неравенство (21) справедливо в силу  $\Phi(x^*, y_p) > 0$  и (17).

**Замечание 2.** Схема доказательства утверждения 1 позволяет ослабить требование (7), заменив его лишь на условие

$$F(x^*, y_p) > 0, \quad f_i^0[y_p] > 0 \quad (i = 1, 2),$$

так как выполнение именно этих неравенств и использовалось в доказательстве утверждения 1.

### Литература

1. Жуковский, В.И. Риск в многокритериальных и конфликтных системах при неопределенности / В.И. Жуковский, Л.В. Жуковская. – М.: Едиториал УРСС, 2004. – 272 с.
2. Жуковский, В.И. Одна кооперативная игра с побочными платежами и учетом рисков / В.И. Жуковский, К.Н. Кудрявцев // Spectral and evolution problems: Proceedings of the Sixteenth Crimean Autumn Mathematical School-Symposium. – Simferopol, 2006. – V. 16. – P. 142–148.
3. Подиновский, В.В. Парето-оптимальные решения многокритериальных задач / В.В. Подиновский, В.Д. Ногин. – М.: Наука, 1982. – 254 с.

*Поступила в редакцию 24 марта 2011 г.*

## SIDE PAYMENTS IN THE COOPERATIVE GAME WITH RISK

We consider cooperative games with side payments under uncertainty. We offer one way distribution Side Payments and Risk.

*Keywords: cooperative games, uncertainty, risk, side payments.*

**Kudryavtsev Konstantin Nicolaevich** is Senior Teacher of the Mathematical Analysis Department, South Ural State University.

**Кудрявцев Константин Николаевич** – старший преподаватель, кафедра математического анализа, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: kudrk@mail333.com

# ЗАДАЧА МАРКУШЕВИЧА В КЛАССЕ АВТОМОРФНЫХ ФУНКЦИЙ В СЛУЧАЕ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ОКРУЖНОСТИ

**А.А. Патрушев**

Предложен метод явного решения краевой задачи Маркушевича в классе автоморфных функций относительно фуксовой группы второго рода. Краевое условие задачи задано на главной окружности, из которой удалены все предельные точки группы. Получено решение задачи в замкнутой форме при дополнительном ограничении, наложенном на коэффициенты задачи: функция  $a(t)/(b(t)+1)$  аналитически продолжима в область  $D_-$  и автоморфна относительно  $\Gamma$  в этой области.

*Ключевые слова:* краевые задачи для аналитических функций, задача Маркушевича, автоморфные функции.

## 1. Постановка задачи

Пусть  $\Gamma: \sigma_0(z) \equiv z, \sigma_k(z), k=1, 2, \dots$  – конечнопорожденная фуксова группа второго рода,  $\infty$  – обыкновенная точка группы. Очевидно  $\Gamma^* = T \circ \Gamma \circ T$ , где  $T: z^* = z_0 + r_0^2 / (\bar{z} - \bar{z}_0)$  – преобразование симметрии относительно главной окружности  $L_*$ . Известно, что такая группа является группой дробно-линейных преобразований первого класса [4]. Пусть  $R_0$  – фундаментальная область Форда,  $\rho$  – род фундаментальной области,  $S$  – область инвариантности группы,  $D_{\pm}$  – соответственно внутренность и внешность главной окружности,  $R_{\pm} = R_0 \cap D_{\pm}$ ,  $L_*$  – множество дуг главной окружности, получаемой из  $L$  удалением всех предельных точек группы.

Задача Маркушевича в классе автоморфных функций ставится следующим образом: требуется определить кусочно-аналитическую, автоморфную относительно группы дробно-линейных преобразований  $\Gamma$  функцию  $\psi(z)$ , если на контуре  $L_0 = L \cap R_0$  ее краевые значения связаны соотношением

$$\psi_+(t) = a(t)\psi_-(t) + \overline{b(t)\psi_+(t)} + f(t), \quad (1)$$

где  $a(t)$ ,  $b(t)$  и  $f(t)$  удовлетворяют условию Гельдера,  $a(t) \neq 0$ ,  $b(t) \neq 0$ ,  $b(t)+1 \neq 0$ , функция  $a(t)/(b(t)+1)$  аналитически продолжима в область  $D_-$  и автоморфна относительно  $\Gamma$  в области  $D_-$ . Если  $f(t) = 0$ , то имеем однородную задачу Маркушевича. Решение ищется в классе функций, исчезающих на бесконечности.

## 2. Решение задачи Маркушевича

Перепишем (1) в виде

$$\psi_+(t) = \frac{a(t)}{b(t)+1}\psi_-(t) + \frac{2b(t)}{b(t)+1}\operatorname{Re}\psi_+(t) + \frac{f(t)}{b(t)+1} \quad (2)$$

и, считая  $\operatorname{Re}\psi_+(t)$  известной, рассмотрим соотношение (2) как краевое условие задачи Римана в классе автоморфных функций относительно группы  $\Gamma$ . Тогда ее решение относительно функции

$$\Omega(z) = \begin{cases} \psi_+(z), & \text{если } z \in D_+, \\ \frac{a(z)}{b(z)+1}\psi_-(z), & \text{если } z \in D_- \end{cases}$$

определится формулой [5]

$$\Omega(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \left( \frac{2b(\tau)}{b(\tau)+1} \operatorname{Re}\psi_+(\tau) + \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1} \right) A(z, \tau) d\tau + \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \zeta_k(z, \infty) + c_0, \quad (3)$$

$$\kappa = \text{Ind}_{L_0} a(t), \quad \kappa_1 = \text{Ind}_{L_0} (b(t)+1), \quad \kappa_0 = \text{Ind}_{L_0} \frac{2b(t)}{b(t)+1} = \begin{cases} \kappa, & \text{если } |b(t)| < 1, t \in L_0, \\ \kappa - \kappa_1, & \text{если } |b(t)| > 1, t \in L_0. \end{cases}$$

Автоморфный аналог ядра Коши  $A(z, \tau)$  имеет вид [3]

$$A(z, \tau) = K(z, \tau) - \omega_1(\tau)K(z, a_1) - \dots - \omega_\rho(\tau)K(z, a_\rho),$$

$\rho$  – род фундаментальной области  $R_0$ ,

$$K(z, \tau) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\sigma_j'(\tau)}{\sigma_j(\tau) - z} = \sum_{j=0}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tau - \sigma_j(z)} - \frac{1}{\tau - \sigma_j(\infty)} \right],$$

где предполагается, что бесконечность не является неподвижной точкой преобразования группы  $\Gamma$ . Функции

$$\xi_k(z, \infty) = z^k + \sum_{j=1}^{\infty} (\sigma_j^k(z) - \sigma_j^k(\infty)) - \sum_{j=1}^{\rho} \frac{\omega_j^{k-1}(\infty)}{(k-1)!} K(z, a_j), \quad k = 1, \dots, \kappa_0 - 1$$

являются коэффициентами разложения ядра  $A(z, \tau)$  в окрестности  $\tau = \infty$ . В точках  $a_j \in R_0 \setminus L_0$ ,  $a_j \neq z_0$ ,  $j = 1, \dots, \rho$  и в точках, конгруэнтным им, функция  $\xi_k(z, \infty)$  имеет простые полюсы. Подберем числа  $c_k$  таким образом, чтобы вычеты функции  $\Omega(z)$  в точках  $a_j$ ,  $j = 1, \dots, \rho$ , были равны нулю, что обеспечит аналитичность функции в этих точках. То есть должны выполняться равенства:

$$\sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k d_{j,k} = -\frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \left[ \frac{2b(\tau)}{b(\tau)+1} \text{Re}\psi_+(\tau) + \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1} \right] \omega_j(\tau) d\tau, \quad j = 1, \dots, \rho, \quad \kappa_0 > 0, \quad (4)$$

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \left[ \frac{2b(\tau)}{b(\tau)+1} \text{Re}\psi_+(\tau) + \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1} \right] \omega_j(\tau) d\tau = 0, \quad j = 1, \dots, \rho, \quad \kappa_0 \leq 0. \quad (5)$$

Если  $r$  ( $0 < r < \min\{\rho, \kappa_0 - 1\}$ ) – ранг матрицы коэффициентов системы (4), то при выполнении этих условий разрешимости решение зависит от  $\kappa_0 - r$  произвольных постоянных над полем  $\mathbb{C}$ .

На основании формул Сохоцкого из равенства (3) имеем на контуре  $L_0$

$$\begin{aligned} \psi_+(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \left[ \frac{2b(\tau)}{b(\tau)+1} \text{Re}\psi_+(\tau) + \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1} \right] A(z, \tau) d\tau + \\ &+ \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(t, \infty) + \frac{b(t)}{b(t)+1} \text{Re}\psi_+(t) + \frac{f(t)}{2(b(t)+1)} + c_0. \end{aligned} \quad (6)$$

С другой стороны, заметим, что функция  $\psi_+(z)$  определяется в области  $R_+$  с точностью до мнимого постоянного через значение своей действительной части на контуре  $L_0$  [2]:

$$\psi_+(z) = \frac{1}{\pi i} \int_{L_0} \text{Re}\psi_+(\tau) A(z, \tau) d\tau + 2 \sum_{j=1}^{2\rho} \gamma_j K(z, a_j) - \beta + ic, \quad (7)$$

$$\beta = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \text{Re}\psi_+(\tau) A(z_0, \tau) d\tau, \quad \gamma_j = \frac{1}{\pi i} \int_{L_0} \text{Re}\psi_+(\tau) \omega_j(\tau) d\tau, \quad j = 1, \dots, 2\rho,$$

если выполняются  $\rho$  условий разрешимости

$$\int_{L_0} \text{Re}\psi_+(\tau) \left[ \omega_j(\tau) + \frac{(a_j - z_0)^2}{(\tau - z_0)^2} \omega_{\rho+j}(\tau) \right] d\tau = 0, \quad j = 1, \dots, \rho. \quad (8)$$

Точки  $a_j$ ,  $j = 1, \dots, \rho$  выбираем таким образом, чтобы выполнялись равенства

$$a_{\rho+j} = a_j^*, \quad a_j^* = z_0 + \frac{r_0^2}{a_j - z_0}, \quad j = 1, 2, \dots, \rho.$$

Тогда из соотношения (7) имеем на контуре  $L_0$

$$\psi_+(t) = \operatorname{Re}\psi_+(t) + \frac{1}{\pi i} \int_{L_0} \operatorname{Re}\psi_+(\tau) A(z, \tau) d\tau + 2 \sum_{j=1}^{2\rho} \gamma_j K(t, a_j) - \beta + ic. \tag{9}$$

Следовательно, на основании формул (6), (9) приходим к сингулярному интегральному уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\operatorname{Re}\psi_+(t)}{b(t)+1} + \frac{1}{\pi i} \int_{L_0} \frac{\operatorname{Re}\psi_+(\tau)}{b(\tau)+1} A(t, \tau) d\tau &= \frac{f(t)}{2(b(t)+1)} + \\ + \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1} A(t, \tau) d\tau + \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(t, \infty) + \alpha(t) + d, \\ d = \beta - ic + c_0, \quad \alpha(t) &= -2 \sum_{j=1}^{2\rho} \gamma_j K(t, a_j). \end{aligned}$$

Здесь  $\operatorname{Re}\psi_+(t)$  должна удовлетворять  $\rho$  комплексным условиям разрешимости (8). Для однозначной кусочно-голоморфной функции

$$\Psi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \frac{2\operatorname{Re}\psi_+(\tau) - f(\tau)}{b(\tau)+1} A(z, \tau) d\tau$$

приходим к односторонней краевой задаче для автоморфных функций, решение которой записывается в виде [1]

$$\Psi(z) = \begin{cases} \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(z, \infty) + \alpha(z) + d, & z \in D_+, \\ \varphi^-(z), & z \in D_-, \end{cases} \tag{10}$$

где  $\varphi^-(z)$  – произвольная аналитическая, автоморфная относительно группы дробно-линейных преобразований  $\Gamma$  функция в области  $D_-$ , исчезающая на бесконечности. На основании (10) имеем

$$\frac{\operatorname{Re}\psi_+(t)}{b(t)+1} = \frac{1}{2} \left[ \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(z, \infty) + \alpha(t) + d + \frac{f(t)}{b(t)+1} - \varphi^-(t) \right], \quad t \in L_0. \tag{11}$$

Учитывая, что в левой части выражения (11) имеется функция  $\operatorname{Re}\psi_+(t)$ , приходим для функции  $\varphi^-(z)$  к краевой задаче Гильберта в классе автоморфных относительно группы  $\Gamma$  функций:

$$\operatorname{Re}\{-i[b(t)+1]\varphi^-(t)\} = \operatorname{Im} \left[ (b(t)+1) \left\{ d + \alpha(t) + \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(t, \infty) + \frac{f(t)}{b(t)+1} \right\} \right]. \tag{12}$$

Каноническая функция данной задачи, удовлетворяющая краевому условию,

$$\frac{\chi^+(t)}{\chi^-(t)} = \frac{b(t)+1}{b(t)+1}, \quad t \in L_0$$

определится формулами [2]:

$$\begin{aligned} \chi(z) &= \overline{\chi_0(z)\chi_0(z^*)}, \\ \chi_0(z) &= e^{\Gamma(z)} E^{-\kappa_1}(z, \infty, \theta_0) \prod_{j=1}^{\rho} E(z, \theta_j, \theta_0) \prod_{j=1}^n E^{m_j}(z, \sigma_j(\theta_0), \theta_0), \\ \kappa_1 &= \operatorname{Ind}_{L_0} [b(t)+1], \quad \Gamma(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} K(z, \tau) \ln(b(\tau)+1) d\tau, \end{aligned}$$

$\sigma_1(z), \dots, \sigma_n(z)$  – порождающие преобразования группы  $\Gamma$ ;  $\theta_j \in R_0 \setminus L_0$ ,  $\theta_j \neq \theta_0$ ,  $j=1, \dots, \rho$ , где  $\theta_0$  – фиксированная точка области  $R_0$ ;  $m_j, j=1, \dots, n$  – целые числа. Функция

$$E(z, \theta, \theta_0) = \exp \left( \int_{\theta_0}^{\theta} K(z, \tau) d\tau \right), \theta_0 \in R_0 \setminus L_0$$

берется вдоль пути, целиком расположенного в  $S$ . Она однозначна в этой области и в случае неконгруэнтных между собой точек  $\theta_0$  и  $\theta$  имеет в этих точках простой полюс и нуль кратности 1 соответственно. Если точки  $\theta_0$  и  $\theta$  между собою конгруэнтны, то  $E(z, \theta, \theta_0)$  на множестве  $S$  ограничена и нигде не обращается в нуль.

Так как  $\chi_0(\sigma_k(z)) = \chi_0(z)e^{H_k}, \forall z \in S \setminus L$ , где

$$H_k = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \eta_k(\tau) \ln(b(\tau)+1) d\tau - \kappa_1 \int_{\theta_0}^{\theta_j} \eta_k(\tau) d\tau + \sum_{j=1}^{\rho} \int_{\theta_0}^{\theta_j} \eta_k(\tau) d\tau + \sum_{j=1}^n m_j \int_{\theta_0}^{\sigma_j(\theta_0)} \eta_k(\tau) d\tau, k=1, 2, \dots,$$

то для автоморфности канонической функции  $\chi(z)$  необходимо потребовать, чтобы все  $H_k \equiv 0 \pmod{2\pi i}$ . То есть целые числа  $m_j, j=1, \dots, n$  и точки  $\theta_j \in R_0 \setminus L_0, \theta_j \neq \theta_0, j=1, \dots, \rho$  определяются из проблемы Якоби обращения интегралов  $\varphi_k(z) = \int_{\theta_0}^z \eta_k(\tau) d\tau, k=1, \dots, \rho$ :

$$\sum_{j=1}^{\rho} \varphi_k(\theta_j) + \sum_{j=1}^n m_j \eta_{k,j} + n_k 2\pi i = -\frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \eta_k(\tau) \ln(b(\tau)+1) d\tau + \kappa_1 \varphi_k(\infty),$$

где  $n_k, k=1, \dots, \rho$  – некоторые целые числа,

$$\eta_{k,j} = \varphi_k(\sigma_j(z)) - \varphi_k(z) = \int_{\theta_0}^{\sigma_j(\theta_0)} \eta_k(\tau) d\tau, j=1, \dots, n.$$

Функция  $\chi_0(z)$  автоморфна относительно группы дробно-линейных преобразований  $\Gamma$ , имеет в точках  $\theta_1, \dots, \theta_m$ , образующих частное решение проблемы обращения Якоби, нули кратности  $\lambda_1, \dots, \lambda_m$  соответственно, а в точке  $\theta_0$  имеет порядок  $\kappa_1 - \rho$ .

Решение этой задачи запишется в виде [2]

$$-i\varphi(z) = \chi(z)[F_0(z) + \overline{F_0(z^*)} + \Psi_0(z) + \overline{\Psi_0(z^*)} + \Psi_1(z) + \overline{\Psi_1(z^*)}], \quad (13)$$

где

$$F_0(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \frac{c(\tau)}{[b(\tau)+1]\chi^+(\tau)} A(z, \tau) d\tau = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \frac{c(\tau)}{[b(\tau)+1]\chi^+(\tau)} K(z, \tau) d\tau - \sum_{j=1}^{\rho} d_j K(z, a_j), \quad d_j = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \frac{c(\tau)}{[b(\tau)+1]\chi^+(\tau)} \omega_j(\tau) d\tau, \quad j=1, \dots, \rho,$$

$$\Psi_0(z) = C + \sum_{q=1}^m \sum_{v=1}^{\lambda_q} c_{q,v} \zeta_v(z, \theta_q), \quad \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_m = \rho,$$

$$\zeta_v(z, \theta_q) = \sum_{j=0}^{\infty} \left[ \frac{1}{(\sigma_j(z) - \theta_q)^v} - \frac{1}{(\sigma_j(\infty) - \theta_q)^v} \right] - \sum_{j=1}^{\rho} d_{j,v}^{(q)} K(z, a_j),$$

$$d_{j,v}^{(q)} = -\frac{\omega_j^{(v-1)}(\theta_q)}{(v-1)!}, \quad q=0, \dots, m, \quad v=1, 2, \dots, \quad \Psi_1(z) = \begin{cases} \sum_{v=1}^{\kappa_1 - \rho} c_v \zeta_v(z, \theta_0), & \kappa_1 \geq \rho, \\ 0, & \kappa_1 < \rho, \end{cases}$$

$$c(t) = \frac{1}{2} \operatorname{Im} \left\{ [b(t)+1] \left[ \sum_{k=1}^{\kappa_0 - 1} c_k \xi_k(t, \infty) + \alpha(t) + d + \frac{f(t)}{b(t)+1} \right] \right\}.$$

Для того, чтобы краевая задача (12) имела решения в классе функций, исчезающих на бесконеч-

ности, необходимо выполнение следующего условия:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \frac{c(\tau)}{[b(\tau)+1]\chi^+(\tau)} A(z_0, \tau) d\tau + C + \overline{\Psi_0(z_0)} + \overline{\Psi_1(z_0)} = 0. \tag{14}$$

Постоянные  $c_{q,v}$ ,  $c_v$  при  $\kappa_1 \geq \rho$  должны удовлетворять неоднородной системе линейных уравнений

$$\begin{aligned} \sum_{q=1}^m \sum_{v=1}^{\lambda_q} (c_{q,v} d_{j,v}^{(q)} - \frac{(a_j - z_0)^2}{r_0^2} c_{q,v} d_{\rho+j,v}^{(q)}) + \sum_{v=1}^{\kappa_1 - \rho} (c_v d_{j,v}^{(0)} - \frac{(a_j - z_0)^2}{r_0^2} c_v d_{j,v}^{(0)}) = \\ = -d_j + \frac{(a_j - z_0)^2}{r_0^2} d_{\rho+j}, \quad j = 1, \dots, \rho, \end{aligned} \tag{15}$$

в которой

$$d_j = \frac{1}{4\pi i} \int_{L_0} \frac{\text{Im} \left\{ [b(t)+1] \left[ \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(t, \infty) + \alpha(t) + d + \frac{f(t)}{b(t)+1} \right] \right\}}{\chi^+(\tau) b(\tau) + 1} \omega_j(\tau) d\tau.$$

Если  $\kappa_1 < \rho$ , то кроме системы (15), где все  $c_v = 0$ , должны выполняться еще  $\rho - \kappa_1$  комплексных условий:

$$\frac{d^{j-1}}{dz^{j-1}} [\Psi_0(z) + \overline{\Psi_0(z^*)}] |_{z=\theta_0} = b_j, \quad b_j = -\frac{d^{j-1}}{dz^{j-1}} [F_0(z) + \overline{F_0(z^*)}] |_{z=\theta_0}, \quad j = 1, \dots, \rho - \kappa_1. \tag{16}$$

Известно [2], если  $\kappa_1 \geq \rho$ ,  $\kappa_0 > 0$ , функция  $\varphi(z)$  с учетом условия разрешимости (14) содержит  $2\kappa_1 - 2\rho + 2\kappa_0 + 1$  произвольных вещественных постоянных; если  $\kappa_1 < \rho$ ,  $\kappa_0 > 0$ , то число этих постоянных равно  $2\rho + 2\kappa_0 + 1$ . При этом, если  $\kappa_1 < \rho$ ,  $\kappa_0 > 0$ , то эти постоянные должны удовлетворять системе  $2\rho - 2\kappa_1$  вещественных линейных уравнений (16). Система (16) неоднородна. Как известно, ее разрешимость эквивалентна выполнению следующих  $2\rho - 2\kappa_1 - r_1$  вещественных условий ( $r_1$  – ранг матрицы системы (16)):

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{\rho - \kappa_1} (\mu_{j,k} \text{Re} b_j' + \mu_{j+\rho - \kappa_1, k} \text{Im} b_j') = 0, \quad k = 1, \dots, 2\rho - 2\kappa_1 - r_1, \tag{17} \\ b_j' = -\frac{d^{j-1}}{dz^{j-1}} [F_{01}(z) + \overline{F_{01}(z^*)}] |_{z=\theta_0}, \quad j = 1, \dots, \rho - \kappa_1, \\ F_{01}(z) = \frac{1}{4\pi i} \int_{L_0} \frac{\text{Im} \left\{ [b(\tau)+1] \left[ \sum_{k=\kappa_0 - r_1 + 1}^{\kappa_0 - 1} c_k \xi_k(\tau, \infty) + \gamma(\tau) \right] \right\}}{[b(\tau)+1]\chi^+(\tau)} A(z, \tau) d(\tau), \\ \gamma(\tau) = \alpha(\tau) + d + \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1}, \end{aligned}$$

где  $\mu_{1,k}, \dots, \mu_{2\rho - 2\kappa_1, k}$ ,  $k = 1, \dots, 2\rho - 2\kappa_1 - r_1$ , – полная система линейно независимых решений соответствующей однородной транспонированной вещественной системы.

При выполнении этих условий, также учитывая условие разрешимости (14), задача Гильберта имеет решение, которое содержит  $2\rho + 2\kappa_0 + 1 - r_1$  произвольных вещественных постоянных. Если  $r_1 = 2\rho + 2\kappa_0 + 1$ , решение будет единственным.

Пусть теперь  $\kappa_0 \leq 0$ . Тогда имеем: при  $\kappa_1 \geq \rho$  функция  $\varphi(z)$  содержит  $2\kappa_1 - 2\rho + 1$  произвольных вещественных постоянных, а при  $\kappa_1 < \rho$  число этих постоянных равно  $2\rho + 1$ , если выполняются  $\rho$  комплексных условий (8). При этом, если  $\kappa_1 < \rho$ , то эти постоянные должны удов-

летворять неоднородной системе  $2\rho - 2\kappa_1$  вещественных линейных уравнений (16). Разрешимость системы (16) эквивалентна выполнению следующих  $2\rho - 2\kappa_1 - r_1$  вещественных условий

$$\sum_{j=1}^{\rho-\kappa_1} (\mu_{j,k} \operatorname{Re} b_j + \mu_{j+\rho-\kappa_1,k} \operatorname{Im} b_j) = 0, \quad k=1, \dots, 2\rho - 2\kappa_1 - r_1, \quad (18)$$

где  $\mu_{1,k}, \dots, \mu_{2\rho-2\kappa_1,k}, k=1, \dots, 2\rho - 2\kappa_1 - r_1$  – полная система линейно независимых решений соответствующей однородной транспонированной вещественной системы.

При выполнении этих условий, учитывая условие разрешимости (14), задача Гильберта имеет решение, которое содержит  $2\rho_0 + 1 - r_1$  произвольных вещественных постоянных. Если  $r_1 = 2\rho + 1$ , решение будет единственным.

На основании формул (11), (13) на контуре  $L_0$  имеем задачу Римана

$$\begin{aligned} \psi_+(t) = & \frac{a(t)}{b(t)+1} \psi_-(t) + b(t) \left[ \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(t, \infty) + \alpha(t) + d \right] + f(t)b(t) - \\ & -ib(t)\chi^-(t)[F_0^-(t) + \overline{F_0^+(t)} + \Psi_0(t) + \overline{\Psi_0(t)} + \Psi_1(t) + \overline{\Psi_1(t)}] + \frac{f(t)}{b(t)+1}. \end{aligned} \quad (19)$$

Решение задачи (19) запишется в виде

$$\begin{aligned} \Omega(z) = & \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} [b(\tau) \left( \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(\tau, \infty) + \alpha(\tau) + d \right) + f(\tau)b(\tau) - \\ & -ib(\tau)\chi^-(\tau)[F_0^-(\tau) + \overline{F_0^+(\tau)} + \Psi_0(\tau) + \overline{\Psi_0(\tau)} + \Psi_1(\tau) + \overline{\Psi_1(\tau)}] + \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1}] A(z, \tau) d\tau + \\ & + c_0 + \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(z, \infty). \end{aligned}$$

Тогда общее решение неоднородной задачи Маркушевича определится формулой

$$\psi(z) = \begin{cases} \Omega(z), & z \in D_+, \\ \frac{b(z)+1}{a(z)} \Omega(z), & z \in D_-. \end{cases} \quad (20)$$

Условия разрешимости (4), (5), (8) в этом случае будут выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k d_{j,k} = & -\frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} [b(t) \left( \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(\tau, \infty) + \alpha(\tau) + d + f(\tau) - i\chi^-(\tau)[F_0^-(\tau) + \right. \\ & \left. + \overline{F_0^+(\tau)} + \Psi_0(\tau) + \overline{\Psi_0(\tau)} + \Psi_1(\tau) + \overline{\Psi_1(\tau)}] + \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1}] \omega_j(\tau) d\tau, \quad j=1, \dots, \rho, \quad \kappa_0 > 0, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} [b(t) \left( \alpha(\tau) + d + f(\tau) - i\chi^-(\tau)[F_0^-(\tau) + \overline{F_0^+(\tau)} + \right. \\ \left. + \Psi_0(\tau) + \overline{\Psi_0(\tau)} + \Psi_1(\tau) + \overline{\Psi_1(\tau)}] + \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1}] \omega_j(\tau) d\tau = 0, \quad j=1, \dots, \rho, \quad \kappa_0 \leq 0, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \int_{L_0} \frac{[b(\tau)+1]}{2} \left( \sum_{k=1}^{\kappa_0-1} c_k \xi_k(\tau, \infty) + \alpha(\tau) + d + \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1} - \right. \\ \left. -i\chi^-(\tau)[F_0^-(\tau) + \overline{F_0^+(\tau)} + \Psi_0(\tau) + \overline{\Psi_0(\tau)} + \Psi_1(\tau) + \overline{\Psi_1(\tau)}] \right) [\omega_j(\tau) + \\ + \frac{(a_j - z_0)^2}{(\tau - z_0)^2} \overline{\omega_{\rho+j}(\tau)}] d\tau = 0, \quad j=1, \dots, \rho. \end{aligned} \quad (23)$$

Таким образом, в случае  $|b(t)| < 1$  (так как тогда  $\kappa_1 = 0, \kappa_0 = \kappa$ ), если  $\kappa > 0$ , то неоднородная

задача Маркушевича имеет решение, которое содержит  $2\rho + 2\kappa + 1 - r_1 - 2r$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $2\rho - r_1$  вещественных условий разрешимости (16),  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (21) и  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23) ( $r_1$  – ранг матрицы коэффициентов вещественной системы (16),  $r$  – ранг матрицы коэффициентов системы (21)). Если  $\kappa \leq 0$ , в случае  $|b(t)| < 1$ , то задача имеет решение, которое зависит от  $2\rho - r_1 + 1$  произвольных вещественных постоянных, если это решение, в свою очередь, удовлетворяет  $\rho$  комплексным условиям разрешимости (22) (при этом  $\Psi_1(z) = 0$ ) и  $-\kappa + 1$  условиям разрешимости

$$f^{(j)}(\infty) = 0, \quad j = 0, \dots, -\kappa + 1, \quad (24)$$

где  $f^{(j)}(\infty)$  – коэффициенты разложения функции

$$\int_{L_0} [b(\tau)(d + \alpha(\tau) + f(\tau) - i\chi^-(\tau)[F_0^-(\tau) + \overline{F_0^+(\tau)} + \Psi_0(\tau) + \overline{\Psi_0(\tau)}]) + \frac{f(\tau)}{b(\tau) + 1}] A(z, \tau) d\tau$$

в ряд Лорана в окрестности бесконечно удаленной точки. То есть мы приходим к неоднородной системе линейных уравнений относительно  $2\rho - r_1 + 1$  неизвестных, число же уравнений над полем  $\mathbb{R}$  будет  $2\rho - 2\kappa + 2$ . Полученная система будет разрешима лишь при выполнении  $2\rho - 2\kappa + 2 - r_2$  необходимых и достаточных условий

$$\sum_{k=1}^{2\rho - 2\kappa + 2} \beta_{k,l} y_k = 0, \quad l = 1, \dots, 2\rho - 2\kappa + 2 - r_2, \quad (25)$$

где  $\beta_{1,l}, \dots, \beta_{2\rho - 2\kappa + 2,l}$ ,  $l = 1, \dots, 2\rho - 2\kappa + 2 - r_2$  – полная система линейно независимых решений соответствующей однородной транспонированной системы,  $r_2$  – ранг матрицы коэффициентов системы, полученной объединением систем (21), (22)

$$y_k = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} [b(t)(\alpha(\tau) + d + f(\tau) - i\chi^-(\tau)[F_0^-(\tau) + \overline{F_0^+(\tau)} + \Psi_0(\tau) + \overline{\Psi_0(\tau)}]) + \frac{f(\tau)}{b(\tau) + 1}] \omega_k(\tau) d\tau, \quad k = 1, \dots, \rho,$$

$$y_{2\rho + j + 1} = f^{(j)}(\infty), \quad j = 0, \dots, -\kappa + 1.$$

В случае  $|b(t)| > 1$ ,  $\kappa_0 > 0$ ,  $\kappa_1 \geq \rho$ , неоднородная задача содержит  $2\kappa - 2\rho - 2r + 1$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (21) и  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23). Если же  $|b(t)| > 1$ ,  $\kappa_0 > 0$ ,  $\kappa_1 < \rho$ , то задача имеет решение, которое содержит  $2\rho + 2\kappa_0 - 2r + 1 - r_1$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $2\rho - 2\kappa_1 - r_1$  вещественных условий (17),  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (21) и  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23).

Рассмотрим теперь случай  $|b(t)| > 1$ ,  $\kappa_0 \leq 0$ ,  $\kappa_1 \geq \rho$ . Неоднородная задача имеет решение, которое линейно зависит от  $2\kappa_1 - 2\rho + 1$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23),  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (22) и  $-\kappa_0 + 1$  условий

$$f^{(j)}(\infty) = 0, \quad j = 0, \dots, -\kappa_0 + 1, \quad (26)$$

где  $f^{(j)}(\infty)$  – коэффициенты разложения функции

$$\int_{L_0} [b(\tau)(d + \alpha(\tau) + f(\tau) - i\chi^-(\tau)[F_0^-(\tau) + \overline{F_0^+(\tau)} + \Psi_0(\tau) + \overline{\Psi_0(\tau)} + \Psi_1(\tau) + \overline{\Psi_1(\tau)}]) + \frac{f(\tau)}{b(\tau) + 1}] A(z, \tau) d\tau$$

в ряд Лорана в окрестности бесконечно удаленной точки. Следовательно, мы приходим к неод-

нородной системе уравнений относительно  $2\kappa_1 - 2\rho + 1$  вещественных неизвестных, число же уравнений равно  $4\rho - 2\kappa_0 + 2$ . Полученная система будет разрешима лишь при выполнении  $2\rho - 2\kappa_0 + 2 - r_3$  необходимых и достаточных условий

$$\sum_{k=1}^{2\rho-2\kappa_0+2} \beta_{k,l} y_k = 0, \quad l=1, \dots, 2\rho - 2\kappa_0 + 2 - r_3, \quad (27)$$

где  $\beta_{1,l}, \dots, \beta_{2\rho-2\kappa_0+2,l}, l=1, \dots, 2\rho - 2\kappa_0 + 2 - r_3$  – полная система линейно независимых решений соответствующей однородной транспонированной системы,  $r_3$  – ранг матрицы коэффициентов вещественной системы (22), (26),

$$y_k = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} [b(t)(\alpha(\tau) + d + f(\tau) - i\chi^-(\tau)[F_0^-(\tau) + \overline{F_0^+(\tau)} + \Psi_0(\tau) + \overline{\Psi_0(\tau)} + \Psi_1(\tau) + \overline{\Psi_1(\tau)}]) + \frac{f(\tau)}{b(\tau)+1}] \omega_k(\tau) d\tau, \quad k=1, \dots, \rho,$$

$$y_{\rho+j+1} = f^{(j)}(\infty), \quad j=0, \dots, -\kappa_0 + 1.$$

И, следовательно, неоднородная задача в случае  $|b(t)| > 1, \kappa_0 \leq 0, \kappa_1 \geq \rho$  имеет решение, которое линейно зависит от  $2\kappa_1 - 2\rho + 1 - r_3$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $4\rho - 2\kappa_0 + 2 - r_3$  вещественных условий разрешимости (27) и  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23).

В случае  $|b(t)| > 1, \kappa_0 \leq 0, \kappa_1 < \rho$  задача при выполнении  $2\rho - 2\kappa_1 - r_1$  условий разрешимости (17) имеет решение, которое линейно зависит от  $2\rho - r_1 + 1$  произвольных вещественных постоянных, если это решение, в свою очередь, удовлетворяет  $4\rho - 2(\kappa - \kappa_1) + 2$  вещественным условиям разрешимости объединенной системы (22), (24), где  $\Psi_1(z) = 0$  и  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23). Произведя аналогичные выкладки, как и в случае  $|b(t)| < 1, \kappa \leq 0$ , имеем, что неоднородная задача в случае  $|b(t)| > 1, \kappa_0 \leq 0, \kappa_1 < \rho$  имеет решение, которое линейно зависит от  $2\rho - r_1 - r_2 + 1$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $4\rho - 2\kappa_1 - r_1$  вещественных условий разрешимости (17),  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23) и  $4\rho - 2(\kappa - \kappa_1) - r_2 + 2$  вещественных условий (25), где  $r_2$  – ранг матрицы коэффициентов вещественной объединенной системы (21), (24).

В итоге справедлива

**Теорема.** Пусть коэффициенты  $a(t), b(t), f(t) \in H(L_0), a(t) \neq 0, b(t) \neq 0, b(t)+1 \neq 0, t \in L_0$  неоднородной задачи Маркушевича такие, что функция  $a(t)/(b(t)+1)$  аналитически продолжима с контура  $L_0$ , лежащего в фундаментальной области  $R_0$  группы преобразований  $\Gamma$ , в область  $D_-$  и автоморфна относительно  $\Gamma$  в  $D_-$ . Тогда неоднородная задача в классе автоморфных функций относительно группы  $\Gamma$ :

1) при  $\kappa > 0, |b(t)| < 1$  имеет решение, которое содержит  $2\rho + 2\kappa - 2r - r_1$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $2\rho - r_1$  вещественных условий разрешимости (16),  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (21) и  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23) ( $\rho$  – род фундаментальной области,  $r_1$  – ранг матрицы коэффициентов вещественной системы (16),  $r$  – ранг матрицы коэффициентов вещественной системы (25));

2) при  $\kappa \leq 0, |b(t)| < 1$  задача имеет решение, которое линейно зависит от  $2\rho - r_1 - r_2$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23),  $2\rho - r_1$  вещественных условий разрешимости (16),  $4\rho - 2\kappa + 2 - r_2$  вещественных условий разрешимости (25) ( $r_2$  – ранг матрицы коэффициентов вещественной объединенной системы (22), (24));

3) при  $\kappa_0 > 0, \kappa_1 \geq \rho, |b(t)| > 1$  имеет решение, которое линейно зависит от  $2\kappa - 2\rho - 2r$

произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (21) и  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23);

4) при  $\kappa_0 > 0$ ,  $\kappa_1 < \rho$ ,  $|b(t)| > 1$  имеет решение, которое линейно зависит от  $2\kappa_0 + 2\rho - 2r - r_1$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $4\rho - 2\kappa_1 - r_1$  вещественных условий (16),  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (21) и  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23);

5) при  $\kappa_0 \leq 0$ ,  $\kappa_1 \geq \rho$ ,  $|b(t)| > 1$  имеет решение, которое линейно зависит от  $2\kappa_1 - 2\rho - r_3$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $4\rho - 2\kappa_0 + 2 - r_3$  вещественных условий разрешимости (27) ( $r_3$  – ранг матрицы коэффициентов вещественной объединенной системы (22), (26)) и  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23);

6) при  $\kappa_0 \leq 0$ ,  $\kappa_1 < \rho$ ,  $|b(t)| > 1$  имеет решение, которое линейно зависит от  $2\rho - r_1 - r_2$  произвольных вещественных постоянных, если выполняются  $4\rho - 2\kappa_1 - r_1$  вещественных условий разрешимости (17),  $2\rho$  вещественных условий разрешимости (23) и  $4\rho - 2(\kappa - \kappa_1) - r_2 + 2$  вещественных условий (25) ( $r_2$  – ранг матрицы коэффициентов вещественной объединенной системы (22), (24)).

### Литература

1. Гахов, Ф.Д. Вырожденные случаи особых интегральных уравнений с ядром Коши / Ф.Д. Гахов // Дифференциальные уравнения. – 1966. – Т. 2, № 2. – С. 533–544.

2. Сильвестров, В.В. Краевая задача Гильберта для одной бесконечной области в классе автоморфных функций / В.В. Сильвестров // Тр. семинара по краевым задачам. – Изд-во Казанского ун-та. – 1980. – С. 180–194.

3. Сильвестров, В.В. К вопросу об эффективности решения краевой задачи Римана для автоморфных функций / В.В. Сильвестров, Л.И. Чибрикова // Изв. вузов. Математика. – 1978. – № 12. – С. 117–121.

4. Форд, Р. Автоморфные функции / Р. Форд. – М.; Л.: ОНТИ, 1936. – 340 с.

5. Чибрикова, Л.И. Краевая задача Римана для автоморфных функций в случае группы с двумя инвариантами / Л.И. Чибрикова // Изв. вузов. Математика. – 1961. – № 6. – С. 121–131.

*Поступила в редакцию 11 февраля 2011 г.*

## THE MARKUSHEVICH PROBLEM IN THE CLASS OF AUTOMORPHIC FUNCTIONS FOR ARBITRARY CIRCLE

In the article an explicit method for solution the Markushevich boundary value problem in the class of automorphic functions with respect of Fuchsian group  $\Gamma$  of the second kind is suggested. The boundary condition of the problem is given on the main circle from which all limit points of the group are deleted. The the problem is found in closed form under additional restriction on the coefficients of the problem: the function  $a(t)/(b(t)+1)$  is analytic in the domain  $D_-$  and is automorphic with respect  $\Gamma$  in this the domain.

*Keywords: boundary problems for analytic functions, the Markushevich boundary problem, the automorphic functions.*

**Patrushev Alexey Alexeevich** is Associate Professor, Department of General Mathematics, South Ural State University.

**Патрушев Алексей Алексеевич** – доцент, кафедра общей математики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: patraleksej@yandex.ru

## ПРИМЕР ВСЮДУ РАЗРЫВНОГО БИЕКТИВНОГО ОТОБРАЖЕНИЯ $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ , ОБРАТНОЕ К КОТОРОМУ НЕПРЕРЫВНО В СЧЁТНОМ МНОЖЕСТВЕ ТОЧЕК

**А.Ю. Эвнин**

Приводится пример всюду разрывного биективного отображения  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ , обратное к которому непрерывно в счётном множестве точек.

*Ключевые слова:* всюду разрывная функция, обратная функция.

В известном сборнике задач [1] имеется задача 673, которая может быть сформулирована следующим образом: верно ли, что если обратимая функция  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  всюду разрывна, то обратная к ней функция также всюду разрывна?

В качестве контрпримера там же приводится функция

$$f(x) = \begin{cases} \operatorname{arctg} x, & \text{если } x \in \mathbb{Q}, \\ \pi - \operatorname{arctg} x, & \text{если } x \notin \mathbb{Q}. \end{cases}$$

Функция эта всюду определена на  $\mathbb{R}$  и разрывна во всех точках. Обратная к ней функция такова:

$$g(x) = \begin{cases} \operatorname{tg} x, & \text{если } |x| < \frac{\pi}{2}, \operatorname{tg} x \in \mathbb{Q}, \\ -\operatorname{tg} x, & \text{если } \frac{\pi}{2} < x < \frac{3\pi}{2}, \operatorname{tg} x \notin \mathbb{Q}. \end{cases}$$

Заметим, что ни одна точка не входит в область определения функции  $g$  вместе с некоторой своей окрестностью. Поэтому говорить о непрерывности этой функции можно только в смысле непрерывности по множеству [2].

Автору заметки удалось построить пример (подтверждающий отрицательный ответ к задаче 673), в котором областью определения обратной функции является вся числовая прямая.

Рассмотрим следующую функцию:

$$f(x) = \begin{cases} -x, & \text{если } x \notin \mathbb{Q}, \\ x, & \text{если } x \in \mathbb{Q} \setminus \left( \mathbb{Z} \cup \left\{ \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{3}, \dots \right\} \right), \\ 0, & \text{если } x = 0, \\ 2n, & \text{если } x = \frac{1}{2n}, \text{ где } n \in \mathbb{Z}, n \neq 0, \\ 2n+1, & \text{если } x = n, \text{ где } n \in \mathbb{Z}, n \neq 0, \\ \frac{1}{n}, & \text{если } x = \frac{1}{2n+1}, \text{ где } n \in \mathbb{Z}, n \neq 0. \end{cases}$$

Несложно видеть, что функция  $f$  является биекцией  $\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  и всюду разрывна (в т.ч. в точке  $x=0$  – за счёт того, что  $f\left(\frac{1}{2n}\right) = 2n$ ). Кроме того, эта функция обладает таким свойством:  $|f(x)| \geq |x|$  для любого  $x$ . Поэтому если  $|f(x)| < \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  – произвольное положительное число, то выполняется неравенство  $x < \varepsilon$ . Это говорит о непрерывности в нуле функции, обратной к  $f$ .

Приведём теперь пример всюду разрывной функции, обратная к которой непрерывна **во всех целых точках**.

Ниже  $[x]$  и  $\{x\}$  обозначают соответственно целую и дробную часть числа  $x$ :

$$f(x) = \begin{cases} 2\left[x + \frac{1}{2}\right] - x, & \text{если } x \notin \mathbb{Q}, \\ x, & \text{если } x \in \mathbb{Q}, \{x\} \neq \frac{1}{n}, \{x\} \neq \frac{1}{2} + \frac{1}{n}, \text{ где } n = 4, 5, 6, \dots, \\ \frac{1}{n+1} + [x], & \text{если } \{x\} = \frac{1}{2n-1}, \text{ где } n = 3, 4, 5, \dots, \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2n} + [x], & \text{если } \{x\} = \frac{1}{2n}, \text{ где } n = 2, 3, 4, \dots, \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2n-3} + [x], & \text{если } \{x\} = \frac{1}{2} + \frac{1}{n}, \text{ где } n = 4, 5, 6, \dots \end{cases}$$

Несложно проверить, что  $f$  является биекцией  $\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ .

Пусть  $I$  – множество иррациональных чисел,  $B$  – множество рациональных чисел с дробной частью  $\frac{1}{n}$  или  $\frac{1}{2} + \frac{1}{n}$ , где  $n \in \mathbb{Z}, n \geq 4$ ,  $A$  – множество остальных рациональных чисел. Заметим, что частичный предел функции  $f(x)$  при  $x \rightarrow x_0$  и  $x \in I$  равен  $x_0$  тогда и только тогда, когда  $x_0 \in \mathbb{Z}$ . Поскольку частичный предел  $f(x)$  при  $x \rightarrow x_0$  и  $x \in A$  равен  $x_0$ , получаем, что в нецелых точках функция  $f(x)$  разрывна. Разрывность  $f(x)$  в целых точках следует из того, что её частичный предел при  $x \rightarrow x_0$  равен  $x_0 + \frac{1}{2}$ , если дробная часть  $x$  имеет вид  $\{x\} = \frac{1}{2n}$  при  $n = 2, 3, \dots$ .

Итак, функция  $f(x)$  всюду разрывна. В то же время, как нетрудно видеть, обратная к ней функция в целых точках непрерывна.

#### Литература

1. Демидович, Б.П. Сборник задач и упражнений по математическому анализу / Б.П. Демидович. – М.: АСТ, 2009. – 624 с.
2. Кудрявцев, Л.Д. Курс математического анализа / Л.Д. Кудрявцев. – М.: Высш. школа, 1981. – Т. 1. – 687 с.

Поступила в редакцию 30 января 2011 г.

### THE EXAMPLE OF THE BIJECTIVE MAPPING $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ SUCH THAT $f$ IS EVERYWHERE DISCONTINUOUS, BUT AN INVERSE OF THE $f$ IS CONTINUOUS AT A COUNTABLE SET OF POINTS

In this paper we consider the example of the bijective mapping  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  such that  $f$  is everywhere discontinuous, but an inverse of the  $f$  is continuous at a countable set of points.

*Keywords:* everywhere discontinuous function, an inverse function.

**Evnin Alexander Yurievich** is Cand. Sc. (Pedagogical), Associate Professor, Applied Mathematics Department, South Ural State University.

**Эвнин Александр Юрьевич** – кандидат педагогических наук, доцент, кафедра прикладной математики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: evnin@prima.susu.ac.ru

# О СМЕШАННОЙ ЗАДАЧЕ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНОГО УРАВНЕНИЯ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКА С ОТРАЖАЮЩИМ ОТКЛОНЕНИЕМ

Т.К. Юлдашев

Рассматриваются вопросы однозначной разрешимости смешанной задачи для нелинейного дифференциального уравнения, содержащего суперпозицию параболического и эллиптического операторов в левой части уравнения и отражающего отклонение в правой нелинейной части данного уравнения. С помощью метода разделения переменных задача сводится к изучению счетной системы нелинейных интегральных уравнений, однозначная разрешимость которой доказывается методом последовательных приближений.

*Ключевые слова:* суперпозиция параболического и эллиптического операторов, отклонение с отражающим аргументом, обобщенные производные, счетная система нелинейных интегральных уравнений, метод последовательных приближений, сходимость ряда Фурье.

## 1. Постановка задачи

В области  $D$  рассматривается уравнение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)u(t, x) = f\left(t, x, u(t, x), u(\delta(t, x, u(-t, x))), x\right) \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями:

$$\begin{cases} u(t, x)|_{t \in (-\infty; -T]} = 0, u(t, x)|_{t=0} = \varphi_1(x), u(t, x)|_{t \in [T, \infty)} = 0, \\ u_t(t, x)|_{t=0} = \varphi_2(x), u_{tt}(t, x)|_{t=0} = \varphi_3(x), \end{cases} \quad (2)$$

$$u(t, x)|_{x=0} = u(t, x)|_{x=l} = u_{xx}(t, x)|_{x=0} = u_{xx}(t, x)|_{x=l} = 0, \quad (3)$$

где  $f(t, x, u, \vartheta) \in C(D \times R^2)$ ,  $\delta(t, x, u) \in C(D \times R)$ ,  $\varphi_i(x) \in C^5(D_l)$ ,  $\varphi_i(x)|_{x=0} = \varphi_i(x)|_{x=l} = \varphi_i''(x)|_{x=0} = \varphi_i''(x)|_{x=l} = 0$ ,  $i = \overline{1, 3}$ ,  $D \equiv D_T \times D_l$ ,  $D_T \equiv [-T, T]$ ,  $D_l \equiv [0, l]$ ,  $0 < l < \infty$ ,  $0 < T < \infty$ .

Отметим, что в работах [1, 2] изучены краевые задачи для однородных и линейных дифференциальных уравнений в частных производных третьего и четвертого порядков. В работе [3] обосновано применение метода разделения переменных к смешанным задачам для линейных дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка.

В данной работе используется другая методика применения метода разделения переменных: ищем решение смешанной задачи (1)–(3) в виде ряда Фурье. Обычная методика разделения переменных в случае уравнения (1) не применима, т.е. переменные в этом уравнении не разделяются. А применение ряда Фурье позволяет нам в отличие от других работ (напр.см. [3, 4]) отказываться от непрерывной дифференцируемости правой части уравнения (1). Кроме того, такой подход позволяет нам с помощью интегрального тождества свести смешанную задачу к счетной системе нелинейных интегральных уравнений, однозначная разрешимость которой легко доказывается методом последовательных приближений.

## 2. Сведение решения смешанной задачи к счетной системе нелинейных интегральных уравнений

Решение данной задачи (1)–(3) ищем в виде ряда Фурье [5]:

$$u(t, x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) \cdot b_n(x), \quad (t, x) \in D, \quad (4)$$

где  $b_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \lambda_n x$ ,  $\lambda_n = \frac{n\pi}{l}$ ,  $n = 1, 2, \dots$ .

В множестве  $\{\bar{a}(t) = (a_n(t)) \mid a_n(t) \in C[-T; T], n = 1, 2, \dots\}$  определим операции сложения двух элементов и умножение элемента на скаляр покомпонентно. Тогда данное множество становится линейным векторным пространством. Берем те элементы векторного пространства, которые удовлетворяют условию  $\sum_{n=1}^{\infty} |a_n(t)|^p < \infty$ . Это множество обозначим через  $B_p(T)$  и положим

$$\|\bar{a}(t)\|_{B_p(T)} = \left[ \sum_{n=1}^{\infty} |a_n(t)|^p \right]^{\frac{1}{p}}, \quad p > 1.$$

Для каждого элемента  $\bar{a}(t) \in B_p(T)$  определим оператор  $Q$  следующим образом:

$$Q\bar{a}(t) = u(t, x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) \cdot b_n(x).$$

Обозначим через  $E_p(D)$  множество значений оператора  $Q$ , а через  $W_{k,p}(D)$  – множество функций  $\Phi(t, x)$  таких, что  $\Phi(t, x)$  и  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi(t, x)$  имеют обобщенные производные порядка  $k$  по  $t$ , принадлежащие  $L_p(D_t)$ , и обращаются в нуль при  $t \leq \varepsilon - T$  и  $t \geq T - \varepsilon$  ( $0 < \varepsilon$  – зависит от  $\Phi(t, x)$ ). Для функций из  $W_{k,p}(D)$  справедливы соотношения:

$$\lim_{t \rightarrow \pm T} \int_0^l \Phi(t, x) dx = \lim_{t \rightarrow \pm T} \int_0^l \frac{\partial \Phi(t, x)}{\partial t} dx = \lim_{t \rightarrow \pm T} \int_0^l \frac{\partial^2 \Phi(t, x)}{\partial t^2} dx = 0 \quad \text{при } k = 3.$$

**Определение.** Если функция  $u(t, x) \in E_p(D)$  удовлетворяет следующему интегральному тождеству:

$$\begin{aligned} & \int_0^l \int_0^l u(s, x) \left[ \frac{\partial^3}{\partial s^3} \Phi + \frac{\partial^2}{\partial s^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \right) + \frac{\partial}{\partial s} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \right) + \frac{\partial^4}{\partial x^4} \Phi \right] + f \Phi dx ds = \\ & = \int_0^l \varphi_1 \left[ \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Phi + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \right]_{t=0} dx - \int_0^l \varphi_2 \left[ \frac{\partial}{\partial t} \Phi + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \right]_{t=0} dx + \int_0^l \varphi_3 [\Phi]_{t=0} dx \end{aligned}$$

для любого  $\Phi(t, x) \in W_{k,p}(D)$ , то функция  $u(t, x)$  называется решением смешанной задачи (1)–(3).

Согласно определению решение задачи (1)–(3) разлагается в ряд Фурье по собственным функциям дифференциального оператора  $-\frac{\partial^2}{\partial x^2}$  почти для всех  $t \in D_T$ , причем единственным образом. Если  $u(t, x)$  является решением смешанной задачи (1)–(3), то имеет место разложение (4) почти при всех  $t \in D_T$  и

$$a_n(t) = \int_0^l u(t, x) b_n(x) dx, \quad b_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \lambda_n x, \quad \lambda_n = \frac{n\pi}{l}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Покажем, что коэффициенты Фурье  $a_n(t)$  решения смешанной задачи (1)–(3) по собственным функциям  $b_n(x)$  удовлетворяют следующей счетной системе нелинейных интегральных уравнений:

$$\begin{aligned} a_n(t) = \omega_n(t) + \frac{1}{\lambda_n} \int_0^t \int_0^l f(s, x, Q\bar{a}(s), Q\bar{a}(\delta(s, x, Q\bar{a}(-s)))) \times \\ \times b_n(x) G_n(t, s) dx ds, \quad t \in D_T, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\omega_n(t) = \frac{\lambda_n^2 \varphi_{1n} - \varphi_{3n}}{\lambda_n^2 (1 - \lambda_n^2)} e^{-\lambda_n^2 t} + \frac{\lambda_n^3 \varphi_{1n} + \lambda_n (1 + \lambda_n) \varphi_{2n} + \varphi_{3n}}{2 \lambda_n^2 (1 + \lambda_n)} e^{\lambda_n t} +$$

$$+ \frac{-\lambda_n^3 \varphi_{1n} - \lambda_n (1 - \lambda_n) \varphi_{2n} + \varphi_{3n}}{2 \lambda_n^2 (1 - \lambda_n)} e^{-\lambda_n t},$$

$$G_n(t, s) = \frac{1}{\mu_n} \left[ -e^{-\lambda_n^2 (t-s)} + 2 \left( \operatorname{ch} \lambda_n (t-s) - \lambda_n \operatorname{sh} \lambda_n (t-s) \right) \right], \quad (51)$$

$$\mu_n = 2 \lambda_n (1 - \lambda_n^2). \quad (52)$$

Действительно, согласно определению решения смешанной задачи (1)–(3) имеем

$$\int_0^t \int_0^l \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} a_n(s) \cdot b_n(x) \left[ -\frac{\partial^3}{\partial s^3} \Phi - \frac{\partial^2}{\partial s^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \right) - \frac{\partial}{\partial s} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \right) - \frac{\partial^4}{\partial x^4} \Phi \right] - f \Phi \right\} dx ds =$$

$$= - \int_0^l \varphi_1 \left[ \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Phi + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \right]_{t=0} dx + \int_0^l \varphi_2 \left[ \frac{\partial}{\partial t} \Phi + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \right]_{t=0} dx - \int_0^l \varphi_3 [\Phi]_{t=0} dx. \quad (6)$$

Пусть в (6)  $\Phi = \Phi_m(t, x) = g(t) b_m(x) \in W_{k,p}(D)$ , где  $0 \neq g(t) \in C^3(D_T)$ ,  $m = 1, 2, 3, \dots$ , тогда имеем

$$\int_0^t \int_0^l \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} a_n(s) \cdot b_n(x) \left[ -g'''(s) b_m(x) + \lambda_n^2 g''(s) b_m(x) + \lambda_n^2 g'(s) b_m(x) - \lambda_n^4 g(s) b_m(x) \right] - \right.$$

$$\left. - f(s, x, Q\bar{a}(s), Q\bar{a}(\delta(s, x, Q\bar{a}(-s)))) g(s) b_m(x) \right\} dx ds = 0.$$

Учитывая, что система функций  $\{b_n(x)\}_{n=1}^{\infty}$  ортонормированна в  $L_p(D_l)$ , из последнего равенства получаем

$$\int_0^t \left[ a_n(s) \cdot \left( -g'''(s) + \lambda_n^2 g''(s) + \lambda_n^2 g'(s) - \lambda_n^4 g(s) \right) - \right.$$

$$\left. - \int_0^l f(s, x, Q\bar{a}(s), Q\bar{a}(\delta(s, x, Q\bar{a}(-s)))) g(s) b_n(x) dx \right] ds = 0.$$

Отсюда, интегрируя по частям, имеем

$$\int_0^t g(s) \left[ a_n'''(s) + \lambda_n^2 a_n''(s) - \lambda_n^2 a_n'(s) - \lambda_n^4 a_n(s) - \right.$$

$$\left. - \int_0^l f(s, x, Q\bar{a}(s), Q\bar{a}(\delta(s, x, Q\bar{a}(-s)))) b_n(x) dx \right] ds = 0. \quad (7)$$

Так как  $g(t)$  – любая функция, удовлетворяющая вышеуказанным условиям, то  $a_n(t)$  имеют обобщенные производные третьего порядка по  $t$  в смысле Соболева на интервале  $D_T$  и из (7) получим

$$a_n'''(t) + \lambda_n^2 a_n''(t) - \lambda_n^2 a_n'(t) - \lambda_n^4 a_n(t) = \int_0^l f(t, x, Q\bar{a}(t), Q\bar{a}(\delta(t, x, Q\bar{a}(-s)))) b_n(x) dx. \quad (8)$$

Решая систему (8) методом вариации произвольных постоянных, получаем [6, с. 60–62]

$$a_n(t) = C_{1n} e^{-\lambda_n^2 t} + C_{2n} e^{\lambda_n t} + C_{3n} e^{-\lambda_n t} +$$

$$+ \frac{1}{\lambda_n} \int_0^t \int_0^l f(s, x, Q\bar{a}(s), Q\bar{a}(\delta(s, x, Q\bar{a}(-s)))) b_n(x) G_n(t, s) dx ds, \quad t \in D_t, \quad (9)$$

где  $G_n(t, s)$  и  $\mu_n$  определяются из (5<sub>1</sub>) и (5<sub>2</sub>) соответственно.

Разложив функции  $\varphi_i(x)$ ,  $i = \overline{1, 3}$  в ряд Фурье по собственным функциям  $b_n(x)$ , из начальных условий (2) получим

$$\left\| \bar{U}^2(t) - \bar{U}^1(t) \right\|_{B_p(T)} \leq \text{где} \leq \left( M_1 M_2 l^{\frac{1}{q}} \right)^2 M_3 \Delta \left| \int_0^t \left\| \bar{h}(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} ds \right|, \quad (t, x) \in D,$$

Используя эти условия, из (9) получаем счетную систему нелинейных интегральных уравнений (5).

### 3. Однозначная разрешимость счетной системы нелинейных интегральных уравнений

**Лемма.** Пусть выполняются следующие условия:

1.  $\left| \int_0^t \left\| f(s, x, Q\bar{\omega}(s), Q\bar{\omega}(s)) \right\|_{L_p(D_l)} ds \right| \leq \Delta < \infty$ , где  $Q\bar{\omega}(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n(s) b_n(x)$ ;
2.  $f(t, x, u, \vartheta) \in Lip \left\{ h_1(t, x) \Big|_{u, \vartheta} \right\}$ , где  $\int_0^t \left\| h_1(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} ds < \infty$ ;
3.  $\delta(t, x, u) \in Lip \left\{ h_2(t, x) \Big|_u \right\}$ , где  $\int_0^t \left\| h_2(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} ds < \infty$ ;
4.  $\left\| \bar{\omega}(t) \right\|_{B_p(T)} < \infty$ .

Тогда счетная система нелинейных интегральных уравнений (5) имеет единственное решение в пространстве  $B_p(T)$ .

**Доказательство.** Используем метод последовательных приближений. При этом итерационный процесс Пикара определим следующим образом:

$$\begin{cases} a_n^0(t) = \omega_n(t), \quad t \in D_T, \\ a_n^{k+1}(t) = \omega_n(t) + \\ + \frac{1}{\lambda_n} \int_0^t \int_0^l f(s, x, Q\bar{a}^k(s), Q\bar{a}^k(\delta(s, x, Q\bar{a}^k(-s)))) \times \\ \times b_n(x) \cdot G_n(t, s) dx ds, \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad t \in D_T. \end{cases} \quad (10)$$

В силу условий теоремы для первой разности  $a_n^1(t) - a_n^0(t)$  из (10) получим

$$\begin{aligned} & \left\| \bar{U}^{k+1}(t) - \bar{U}^k(t) \right\|_{B_p(T)} \leq \\ & \leq \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \left| \int_0^t \int_0^l f_0 \cdot |b_n(x)| \cdot |G_n(t, s)| dx ds \right| \leq M_1 M_2 M_3 l^{\frac{1}{q}} \Delta, \end{aligned} \quad (11')$$

где

$$f_k \equiv f(s, x, Q\bar{a}^k(s), Q\bar{a}^k(\delta(s, x, Q\bar{a}^k(-s))))), \quad k = 0, 1, 2, \dots,$$

$$M_1 = \max_{(t,s)} \left| \bar{G}(t, s) \right|, \quad M_2 = \left\| \frac{1}{\lambda} \right\|_{\ell_p}, \quad M_3 = \max_x \left\| \bar{b}(x) \right\|_{B_q(l)}, \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1.$$

Аналогично

$$\left\| \bar{a}^1(-t) - \bar{a}^0(-t) \right\|_{B_p(T)} \leq M_1 M_2 M_3 l^{\frac{1}{q}} \Delta. \quad (11'')$$

В силу второго условия теоремы для второй разности  $a_n^2(t) - a_n^1(t)$  имеем

$$\|\bar{a}^2(t) - \bar{a}^1(t)\|_{B_p(T)} \leq M_1 M_2 M_3 \int_0^t \int_0^l |f_1 - f_0| dx ds.$$

Так как

$$\begin{aligned} & \left| f\left(s, x, Q\bar{a}^1(s), Q\bar{a}^1(\delta(s, x, Q\bar{a}^1(-s)))\right) - f\left(s, x, Q\bar{a}^0(s), Q\bar{a}^0(\delta(s, x, Q\bar{a}^0(-s)))\right) \right| \leq \\ & \leq h_1(s, x) \cdot \left[ \sum_{v=1}^{\infty} |a_v^1(s) - a_v^0(s)| \cdot |b_v(x)| + \right. \\ & \quad \left. + \sum_{v=1}^{\infty} \left| a_v^1 \left( \delta \left( s, x, \sum_{i=1}^{\infty} a_i^1(-s) \cdot b_i(x) \right) \right) - \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - a_v^0 \left( \delta \left( s, x, \sum_{i=1}^{\infty} a_i^0(-s) \cdot b_i(x) \right) \right) \right| \cdot |b_v(x)| \right] \end{aligned}$$

и в силу третьего условия теоремы

$$\begin{aligned} & \left| a_v^1 \left( \delta \left( s, x, \sum_{i=1}^{\infty} a_i^1(-s) \cdot b_i(x) \right) \right) - a_v^0 \left( \delta \left( s, x, \sum_{i=1}^{\infty} a_i^0(-s) \cdot b_i(x) \right) \right) \right| \leq \\ & \leq \left| a_v^1 \left( \delta \left( s, x, \sum_{i=1}^{\infty} a_i^1(-s) \cdot b_i(x) \right) \right) - a_v^0 \left( \delta \left( s, x, \sum_{i=1}^{\infty} a_i^1(-s) \cdot b_i(x) \right) \right) \right| + \\ & + \left| a_v^0 \left( \delta \left( s, x, \sum_{i=1}^{\infty} a_i^1(-s) \cdot b_i(x) \right) \right) - a_v^0 \left( \delta \left( s, x, \sum_{i=1}^{\infty} a_i^0(-s) \cdot b_i(x) \right) \right) \right| \leq \\ & \leq \max_{s \in D_T} |a_v^1(s) - a_v^0(s)| + \\ & + \Delta \cdot \left| \delta \left( s, x, \sum_{i=1}^{\infty} a_i^1(-s) \cdot b_i(x) \right) - \delta \left( s, x, \sum_{i=1}^{\infty} a_i^0(-s) \cdot b_i(x) \right) \right| \leq \\ & \leq \max_{s \in D_T} |a_v^1(s) - a_v^0(s)| + \Delta \cdot h_2(s, x) \cdot \left| \sum_{i=1}^{\infty} a_i^1(-s) \cdot b_i(x) - \sum_{i=1}^{\infty} a_i^0(-s) \cdot b_i(x) \right|, \end{aligned}$$

то из последнего неравенства с учетом (11<sup>1</sup>) и (11<sup>2</sup>) получим следующую оценку:

$$\begin{aligned} & \|\bar{a}^2(t) - \bar{a}^1(t)\|_{B_p(T)} \leq M_1 M_2 M_3 \int_0^t \int_0^l h_1(s, x) \cdot \sum_{v=1}^{\infty} \left[ 2 |a_v^1(s) - a_v^0(s)| + \right. \\ & \quad \left. + \Delta \cdot h_2(s, x) \cdot \left| \sum_{i=1}^{\infty} a_i^1(-s) \cdot b_i(x) - \sum_{i=1}^{\infty} a_i^0(-s) \cdot b_i(x) \right| \right] \cdot |b_v(x)| dx ds \leq \\ & \leq M_1 M_2 M_3^2 \int_0^t \int_0^l h_1(s, x) \left( 2 \|\bar{a}^1(s) - \bar{a}^0(s)\|_{B_p(t)} + \right. \\ & \quad \left. + \Delta \cdot h_2(s, x) \cdot \|\bar{a}^1(-s) - \bar{a}^0(-s)\|_{B_p(t)} \right) dx ds \leq \\ & \leq \left( M_1 M_2 l^{\frac{1}{q}} \right)^2 M_3^3 \Delta \int_0^t \|h(s, x)\|_{L_p(D_t)} ds, \quad (t, x) \in D, \end{aligned} \tag{12^1}$$

где  $h(s, x) \equiv h_1(s, x) \left( 2 + \Delta \cdot h_2(s, x) \right)$ . Меняя в (12<sup>1</sup>)  $t$  на  $-t$ ,  $s$  на  $-s$ , получаем

$$\begin{aligned} \left\| \bar{a}^2(-t) - \bar{a}^1(-t) \right\|_{B_p(T)} &\leq M_1 M_2 M_3^2 \left| \int_0^t \int_0^l h_1(-s, x) \left( 2 \left\| \bar{a}^1(-s) - \bar{a}^0(-s) \right\|_{B_p(t)} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \Delta \cdot h_2(-s, x) \cdot \left\| \bar{a}^1(s) - \bar{a}^0(s) \right\|_{B_p(t)} \right) dx ds \right| \leq \\ &\leq \left( M_1 M_2 l^{\frac{1}{q}} \right)^2 M_3^3 \Delta \left| \int_0^t \int_0^l \bar{h}(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} ds \right|, \quad (t, x) \in D, \end{aligned} \quad (12^2)$$

где  $\bar{h}(s, x) \equiv h_1(-s, x) (2 + \Delta \cdot h_2(-s, x))$ .

Пусть  $\bar{\bar{h}}(s, x) \equiv \frac{1}{2} [h(s, x) + \bar{h}(s, x)]$ . Тогда из (12<sup>1</sup>) и (12<sup>2</sup>) получим

$$\begin{aligned} \left\| \bar{U}^2(t) - \bar{U}^1(t) \right\|_{B_p(T)} &\leq \\ &\leq \left( M_1 M_2 l^{\frac{1}{q}} \right)^2 M_3^3 \Delta \left| \int_0^t \int_0^l \bar{\bar{h}}(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} ds \right|, \quad (t, x) \in D, \end{aligned} \quad (12^3)$$

где  $\left\| \bar{U}^k(t) - \bar{U}^{k-1}(t) \right\|_{B_p(T)} \equiv \max \left\{ \left\| \bar{a}^k(t) - \bar{a}^{k-1}(t) \right\|_{B_p(T)} ; \left\| \bar{a}^k(-t) - \bar{a}^{k-1}(-t) \right\|_{B_p(T)} \right\}$ .

Для последующей разности  $a_n^3(t) - a_n^2(t)$  из (10) получим следующую оценку:

$$\begin{aligned} \left\| \bar{a}^3(t) - \bar{a}^2(t) \right\|_{B_p(T)} &\leq M_1 M_2 M_3^2 \left| \int_0^t \int_0^l h_1(s, x) \left( 2 \left\| \bar{a}^2(s) - \bar{a}^1(s) \right\|_{B_p(t)} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \Delta \cdot h_2(s, x) \cdot \left\| \bar{a}^2(-s) - \bar{a}^1(-s) \right\|_{B_p(t)} \right) dx ds \right|. \end{aligned} \quad (13^1)$$

В неравенстве (13<sup>1</sup>)  $t$  меняем на  $-t$  и  $s$  на  $-s$ . Тогда имеем

$$\begin{aligned} \left\| \bar{a}^3(-t) - \bar{a}^2(-t) \right\|_{B_p(T)} &\leq \\ &\leq M_1 M_2 M_3^2 \left| \int_0^t \int_0^l h_1(-s, x) \left( 2 \left\| \bar{a}^2(-s) - \bar{a}^1(-s) \right\|_{B_p(t)} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \Delta \cdot h_2(-s, x) \cdot \left\| \bar{a}^2(s) - \bar{a}^1(s) \right\|_{B_p(t)} \right) dx ds \right|. \end{aligned} \quad (13^2)$$

С учетом (12<sup>3</sup>) из (13<sup>1</sup>) и (13<sup>2</sup>) получим следующую оценку:

$$\begin{aligned} \left\| \bar{U}^3(t) - \bar{U}^2(t) \right\|_{B_p(T)} &\leq \\ &\leq M_1 M_2 M_3^2 \left| \int_0^t \int_0^l \bar{\bar{h}}(s, x) \left\| \bar{U}^2(s) - \bar{U}^1(s) \right\|_{B_p(t)} dx ds \right| \leq \\ &\leq M_1 M_2 M_3^2 l^{\frac{1}{q}} \left| \int_0^t \left\{ \int_0^l \bar{\bar{h}}^p(s, x) dx \right\}^{\frac{1}{p}} \left\| \bar{U}^2(s) - \bar{U}^1(s) \right\|_{B_p(t)} ds \right| \leq \\ &\leq \left( M_1 M_2 l^{\frac{1}{q}} \right)^3 M_3^5 \Delta \frac{\left[ \int_0^t \left\| \bar{\bar{h}}(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} ds \right]^2}{2!}. \end{aligned}$$

Продолжая этот процесс для произвольного натурального числа  $k$ , аналогичным образом получаем

$$\begin{aligned} & \left\| \bar{U}^{k+1}(t) - \bar{U}^k(t) \right\|_{B_p(T)} \leq \\ & \leq \left( M_1 M_2 l^{\frac{1}{q}} \right)^{k+1} M_3^{2k+1} \Delta \frac{\left[ \int_0^t \left\| \bar{h}(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} ds \right]^k}{k!}. \end{aligned} \quad (14)$$

Далее, в силу (14) получим

$$\begin{aligned} & \left\| \bar{U}(t) - \bar{U}^{k+1}(t) \right\|_{B_p(T)} \leq \\ & \leq M_1 M_2 M_3^2 \left| \int_0^t \int_0^l \bar{h}(s, x) \left\| \bar{U}(s) - \bar{U}^{k+1}(s) \right\|_{B_p(t)} dx ds \right| + \\ & + M_1 M_2 M_3^2 \left| \int_0^t \int_0^l \bar{h}(s, x) \left\| \bar{U}^{k+1}(s) - \bar{U}^k(s) \right\|_{B_p(t)} dx ds \right| \leq \\ & \leq \left( M_1 M_2 l^{\frac{1}{q}} \right)^{k+1} M_3^{2k+1} \Delta \frac{\left[ \int_0^t \left\| \bar{h}(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} ds \right]^k}{k!} + \\ & + M_1 M_2 M_3^2 l^{\frac{1}{q}} \left| \int_0^t \left\| \bar{h}(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} \left\| \bar{U}(s) - \bar{U}^{k+1}(s) \right\|_{B_p(t)} ds \right|. \end{aligned} \quad (15)$$

Применяя к (15) неравенство типа Гронуолла–Беллмана [7], получаем

$$\begin{aligned} & \left\| \bar{U}(t) - \bar{U}^{k+1}(t) \right\|_{B_p(T)} \leq \\ & \leq \left( M_1 M_2 l^{\frac{1}{q}} \right)^{k+1} M_3^{2k+1} \Delta \frac{\left[ \int_0^t \left\| \bar{h}(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} ds \right]^k}{k!} \times \\ & \times \exp \left\{ M_1 M_2 M_3^2 l^{\frac{1}{q}} \left| \int_0^t \left\| \bar{h}(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} ds \right| \right\}. \end{aligned}$$

Так как

$$\left\| \bar{a}^{k+1}(t) - \bar{a}^k(t) \right\|_{B_p(T)} \leq \left\| \bar{U}^{k+1}(t) - \bar{U}^k(t) \right\|_{B_p(T)},$$

то из оценки (14) следует, что при  $k \rightarrow \infty$  последовательность функций  $\left\{ \bar{a}^k(t) \right\}_{k=1}^{\infty}$  сходится равномерно по  $t$  к функции  $\bar{a}(t) \in B_p(T)$ . Отсюда следует существование решения системы (5). Покажем единственность этого решения в пространстве  $B_p(T)$ . Пусть счетная система нелинейных интегральных уравнений (5) имеет два решения:  $\bar{a}(t) \in B_p(T)$  и  $\bar{g}(t) \in B_p(T)$ . Тогда для их разности получим

$$\left\| \bar{U}(t) - \bar{V}(t) \right\|_{B_p(T)} \leq$$

$$\leq M_1 M_2 M_3^2 l^q \left| \int_0^t \left\| \bar{h}(s, x) \right\|_{L_p(D_l)} \left\| \bar{U}(s) - \bar{V}(s) \right\|_{B_p(T)} ds \right|, \quad (16)$$

$$\text{где } \left\| \bar{U}(t) - \bar{V}(t) \right\|_{B_p(T)} \equiv \max \left\{ \left\| \bar{a}(t) - \bar{g}(t) \right\|_{B_p(T)}; \left\| \bar{a}(-t) - \bar{g}(-t) \right\|_{B_p(T)} \right\}.$$

Применяя к (16) неравенство типа Гронуолла–Беллмана, получим, что  $\left\| \bar{a}(t) - \bar{g}(t) \right\|_{B_p(T)} = 0$  для всех  $t \in [0; T]$ . Отсюда следует единственность решения счетной системы (5) в пространстве  $B_p(T)$ .

#### 4. Однозначная разрешимость смешанной задачи (1)–(3)

Подставив (5) в ряд (4), получим формальное решение смешанной задачи (1)–(3):

$$u(t, x) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \omega_n(t) + \frac{1}{\lambda_n} \int_0^t \int_0^l f(s, x, Q\bar{a}(s), Q\bar{a}(\delta(s, x, Q\bar{a}(-s)))) \cdot b_n(x) G_n(t, s) dx ds \right] \cdot b_n(x). \quad (17)$$

**Теорема.** Пусть выполняются условия леммы. Если  $\bar{a}(t) \in B_p(T)$  является решением счетной системы (5), то ряд (17) будет решением смешанной задачи (1)–(3).

**Доказательство.** Так как  $\bar{a}(t) \in B_p(T)$ , то из равенства

$$\lim_{k \rightarrow \infty} u^k(t, x) = \lim_{k \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^k a_n(t) \cdot b_n(x) = u(t, x)$$

следует, что

$$\lim_{k \rightarrow \infty} f\left(t, x, u^k(t, x), u^k(\delta(t, x, u^k(-t, x)), x)\right) = f\left(t, x, u(t, x), u(\delta(t, x, u(-t, x)), x)\right) \quad (18)$$

в смысле метрики  $L_p(D)$ .

Строим последовательность функций:

$$P_k(t) = \int_0^t \int_0^l \left\{ u^k(s, x) \left[ -\Phi_{sss} - \Phi_{ssxx} - \Phi_{sxx} - \Phi_{xxxx} \right] - f\left(s, x, u^k(s, x), u^k(\delta(s, x, u^k(-s, x)), x)\right) \cdot \Phi(s, x) \right\} dx ds + \int_0^l \varphi_1^k \left[ \Phi_{tt} + \Phi_{txx} + \Phi_{xx} \right] dx - \int_0^l \varphi_2^k \left[ \Phi_t + \Phi_{xx} \right] dx + \int_0^l \varphi_3^k \left[ \Phi \right] dx. \quad (19)$$

Покажем, что при  $k \rightarrow \infty$  (19) есть интегральное тождество (6), т.е.  $\lim_{k \rightarrow \infty} P_k = 0$  в смысле метрики  $L_p(D)$ .

Интегрируя по частям отдельные слагаемые в (19) и учитывая условия теоремы и начальные условия

$$a_n(0) = \varphi_{1n}, \quad a_n'(0) = \varphi_{2n}, \quad a_n''(0) = \varphi_{3n},$$

имеем

$$P_k = \int_0^l \left( \varphi_1(x) - \sum_{n=1}^k \varphi_{1n} b_n(x) \right) \left[ \Phi_{tt} + \Phi_{txx} + \Phi_{xx} \right] dx - \int_0^l \left( \varphi_2(x) - \sum_{n=1}^k \varphi_{2n} b_n(x) \right) \left[ \Phi_t + \Phi_{xx} \right] dx + \int_0^l \left( \varphi_3(x) - \sum_{n=1}^k \varphi_{3n} b_n(x) \right) \left[ \Phi \right] dx +$$

$$\begin{aligned}
 & + \int_0^t \int_0^l \Phi(s, x) \sum_{n=1}^k \left\{ \int_0^l f(s, y, Q\bar{a}(s), Q\bar{a}(\delta(s, y, Q\bar{a}(-s)))) \cdot b_n(y) dy - \right. \\
 & \left. - f(s, x, Q\bar{a}(s), Q\bar{a}(\delta(s, x, Q\bar{a}(-s)))) \right\} \cdot b_n(x) dx ds. \quad (20)
 \end{aligned}$$

Очевидно, что первые три интеграла в (20) стремятся к нулю при  $k \rightarrow \infty$ , так как  $\varphi_i(x) \in L_p(D_T)$ . Сходимость разности двух последних интегралов в (20) при  $k \rightarrow \infty$  следует из (18). Отсюда следует, что  $\lim_{k \rightarrow \infty} P_k = 0$ . Это и доказывает теорему.

### Литература

1. Джураев, Т.Д. Вычисления собственных значений и собственных функций некоторых дифференциальных операторов третьего и четвертого порядков / Т.Д. Джураев, Б.В. Логинов, И.А. Малюгина // Дифференц. уравнения мат. физики и их приложения: сб. науч. тр. – Ташкент: Фан, 1989. – С. 24–36.
2. Бекиев, А.Б. Краевая задача для уравнения четвертого порядка / А.Б. Бекиев // Современные проблемы вычислительной математики и математической физики: тезисы докладов. – М.: ФВМиК МГУ им. Ломоносова, 2009. – С. 140–141.
3. Чернятин, В.А. Обоснование метода Фурье в смешанной задаче для уравнений в частных производных / В.А. Чернятин. – М.: МГУ, 1991. – 112 с.
4. Вагабов, А.И. Аналитический метод решения смешанной задачи для квазилинейной параболической системы / А.И. Вагабов, З.А. Абдурахманов // Изв. вузов. Математика. – 2006. – № 7. – С. 3–12.
5. Юлдашев Т.К. Метод разделения переменных: учебное пособие / Т.К. Юлдашев. – Ош: ОшГЮИ, 2010. – 166 с.
6. Юлдашев, Т.К. Уравнения в частных производных четвертого порядка / Т.К. Юлдашев. – Ош: ОшГЮИ, 2010. – 136 с.
7. Филатов, А.Н. Интегральные неравенства и теория нелинейных колебаний / А.Н. Филатов, Л.В. Шарова. – М.: Наука, 1976. – 152 с.

Поступила в редакцию 18 февраля 2011 г.

## ON A MIXED VALUE PROBLEM FOR NONLINEAR PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATION OF THE FOURTH ORDER WITH REFLECTING DEVIATION

In this paper we consider the questions of one value solvability of mixed problem for a nonlinear partial differential equation, consisting superposition of parabolic and elliptic operators in the left-hand side and reflecting deviation on the right-hand side of this equation. We accept the integral identity and by the Fourier method of separation variables we obtain the countable system of nonlinear integral equation with deviation. The one value solvability of this countable system of nonlinear integral equation we study by the method of successive approximations. The convergence of the Fourier series we prove on the base of the accepting in this work integral identity.

*Keywords: superposition of parabolic and elliptic operators, reflecting deviation, general derivatives, countable system of nonlinear integral equations, method of successive approximations, convergence of Fourier series.*

**Yuldashev Tursun Kamaldinovich** is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Doctoral Candidate, Department of Higher Mathematics, Siberian state aerospace university, Krasnoyarsk.

**Юлдашев Турсун Камалдинович** – кандидат физико-математических наук, доцент, докторант, кафедра высшей математики, Сибирский государственный аэрокосмический университет, г. Красноярск.

e-mail: tursunbay@rambler.ru

## МЕТОД РАСЧЁТА ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЛАДКИХ КРУГОВЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ ОБОЛОЧЕК ПРИ ДЕЙСТВИИ НА НИХ БЫСТРОИЗМЕНЯЮЩЕГОСЯ ВНУТРЕННЕГО ДАВЛЕНИЯ

*Р.С. Машков*

Обосновывается необходимость учёта динамического эффекта, который возникает в анизотропной цилиндрической оболочке при воздействии постоянного по величине внутреннего избыточного давления, распространяющегося вдоль её образующей с постоянным ускорением, способного создать в оболочках напряжения, многократно превышающие статические составляющие, что может привести к разрушению конструкции.

*Ключевые слова:* анизотропная цилиндрическая оболочка, собственная частота, внутреннее избыточное давление, коэффициент динамичности.

Рассмотрим динамическое поведение тонкой трёхслойной круговой анизотропной цилиндрической оболочки, при воздействии на неё постоянного по величине внутреннего избыточного давления, распространяющегося вдоль её образующей с постоянным ускорением.

Предварительно сделаем некоторые допущения, которые упрощают расчёты, но незначительно влияют на конечные результаты. Первое допущение будет касаться сил внутреннего сопротивления, которыми будем пренебрегать, так как считаем, что частотный спектр внешнего воздействия далёк от резонансных частот цилиндрической оболочки.

Второе допущение касается инерционных сил в продольном направлении, которыми также можно пренебречь.

Третье допущение касается внешней нагрузки. Считаем, что она имеет осесимметричный характер, когда не учитываются круговые перемещения оболочки и их производные.

Согласно принятым допущениям расчётную схему можно представить так, как показано на рис. 1.

Тогда с учётом сделанных допущений дифференциальные уравнения движения цилиндрической оболочки будут выглядеть таким образом [1]:

$$C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + C_{12} \frac{\partial w}{\partial \xi} = 0; \quad C_{12} \frac{\partial u}{\partial \xi} + C_{22} w + \frac{1}{r^2} D_{11} \frac{\partial^4 w}{\partial \xi^4} + W_\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = \pi r^3 P_\Sigma a t^2, \quad (1)$$

где  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{22}$ ,  $D_{11}$  – коэффициенты жёсткости цилиндрической оболочки;

$W_\rho = r^2 C_\rho - D_\rho \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}$ ;  $r$  – срединный радиус цилиндрической оболочки;  $P_\Sigma$  – давление во внутреннем пространстве;  $a$  – ускорение, с которым передний фронт внутреннего избыточного давления распространяется вдоль образующей цилиндрической оболочки;  $u, w$  – соответственно продольные и радиальные перемещения срединной поверхности цилиндрической поверхности оболочки;  $\xi$  – продольная координата цилиндрической оболочки;  $C_\rho = \rho_1 h_1 + \rho_2 h_2 + \rho_3 h_3$ ;  $\rho$  – плотность материала;  $h_i$  – толщина  $i$ -го слоя оболочки;

$$D_\rho = \frac{1}{3} \left( \rho_1 h_1^3 + \rho_2 ((h_1 + h_2)^3 - h_1^3) + \rho_3 (h^3 - (h_1 + h_2)^3) - 1,5 h (h_1 + h_2 + h_3) - 0,75 h^2 (h_1 + h_2 + h_3) \right).$$

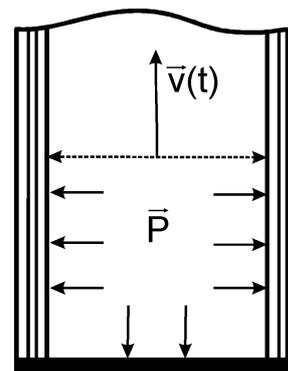


Рис. 1. Расчётная схема трёхслойной анизотропной круговой цилиндрической оболочки при постоянном давлении, распространяющимся с постоянным ускорением вдоль образующей оболочки

Тогда из первого уравнения (1) получим  $\frac{\partial u}{\partial \xi} = -\frac{C_{12}}{C_{11}}w$ . Подставляя полученное значение для

$\frac{\partial u}{\partial \xi}$  во второе уравнение (1), приходим к уравнению от одной неизвестной функции  $w(\xi, t)$ :

$$W_{\rho} \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + \left( \left( C_{22} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) + \frac{1}{r^2} D_{11} \frac{\partial^4}{\partial \xi^4} \right) w = \pi r^3 P_{\Sigma} a t^2. \quad (2)$$

Для определения собственных частот оболочки рассмотрим это уравнение при отсутствии нагрузки. С учётом допущений, касающихся граничных условий закрепления краёв оболочки, собственные частоты определяются следующей формулой:

$$\omega_m = \sqrt{\frac{\left( C_{22} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) + \frac{1}{r^2} D_{11} \left( \frac{m\pi r}{L} \right)^4}{W_{\rho}}}. \quad (3)$$

Так как нас интересуют низшие формы движения оболочки, и учитывая, что оболочка достаточно длинная, т.е.  $\frac{L}{r} > 2\sqrt{\frac{h}{r}}$ , то вторым членом в числителе выражения (3) можно пренебречь.

Тогда можно считать, что  $\omega \approx \sqrt{\frac{1}{W_{\rho}} \left( C_{22} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right)}$ , и уравнение (3) примет следующий вид:

$$\ddot{w} + \omega^2 w = Fat^2, \quad (4)$$

где  $F = \pi r^3 P_{\Sigma} / W_{\rho}$ .

Уравнение (4) позволяет в первом приближении не учитывать условия закрепления краёв оболочки [1].

При равноускоренном движении решение уравнения (4) можно записать в таком виде [2]:

$$w(t) = \frac{\pi r^3 P_{\Sigma} a}{W_{\rho} \omega} \left( \sin \omega t \int_0^t \tau^2 \cos \omega \tau d\tau - \cos \omega t \int_0^t \tau^2 \sin \omega \tau d\tau \right) = w_{cm} \left( t^2 + \frac{2}{\omega^2} (1 + \cos \omega t) \right),$$

где  $w_{cm} = \frac{\pi r^3 P_{\Sigma} a}{W_{\rho} \omega^2}$  – прогиб оболочки при полном давлении, т.е. при давлении, заполнившим всё внутреннее пространство оболочки. Отсюда

$$k_{\partial} = \frac{w(t)}{w_{cm}} = t^2 + \frac{2}{\omega^2} (1 + \cos \omega t).$$

Анализ коэффициента динамичности показывает, что его величина не зависит от изменения скорости движения внутри оболочки, а определяется временем заполнения внутренним давлени-

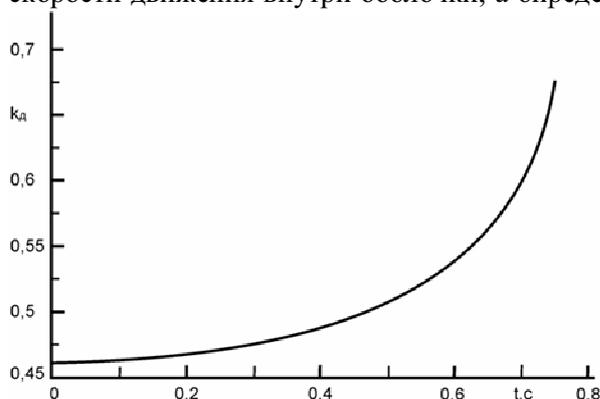


Рис. 2. Изменение коэффициента динамичности при максимально допустимом давлении и при минимальном времени заполнения внутреннего пространства цилиндрической оболочки

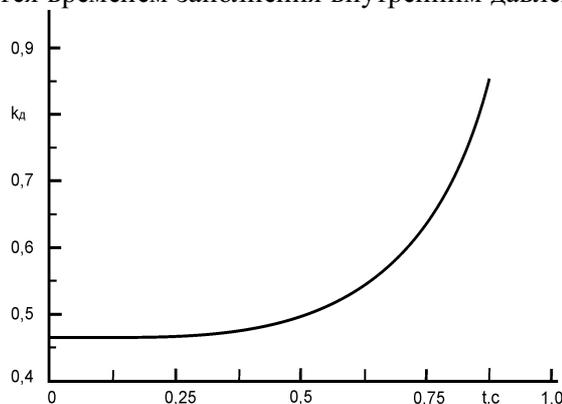


Рис. 3. Изменение коэффициента динамичности при минимально допустимом давлении и при максимальном времени заполнения внутреннего пространства цилиндрической оболочки

ем пространства оболочки и её собственной частотой. На рис. 2 и 3 показан характер изменения коэффициента динамичности в зависимости от времени для относительно коротких оболочек. Данные получены в программной среде MathCad для заданных эксплуатационных критических значений времени воздействия давления и его величины.

Анализ изменения коэффициента динамичности показывает, что максимальное его значение меньше единицы, поэтому динамическим усилением при дальнейших расчётах можно пренебречь. Это происходит потому, что корпус оболочки в силу своей инерционности и малого времени действия давления не успевает среагировать на эту нагрузку.

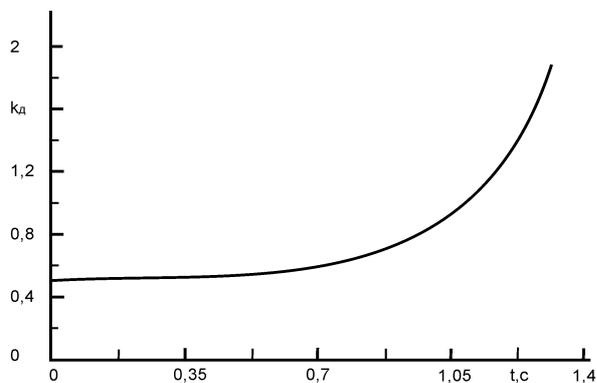


Рис. 4. Изменение коэффициента динамичности при максимально допустимом давлении и при минимальном времени заполнения внутреннего пространства цилиндрической оболочки

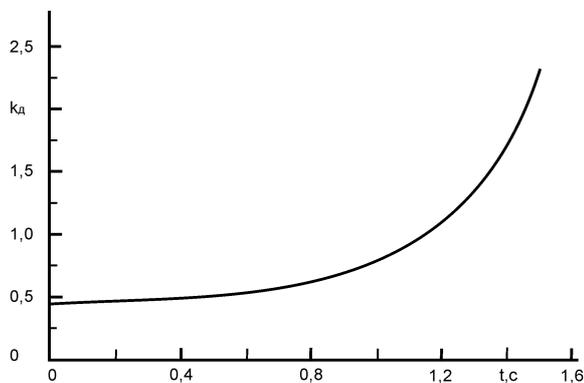


Рис. 5. Изменение коэффициента динамичности при минимально допустимом давлении и при максимальном времени заполнения внутреннего пространства цилиндрической оболочки

На рис. 4 и 5 показан характер изменения коэффициента динамичности в зависимости от времени, в два раза превышающего предыдущие расчёты, т.е. для более длинных оболочек.

Анализ изменения коэффициента динамичности показывает, что при более длительном временном промежутке распространения избыточного давления внутри цилиндрической оболочки коэффициент динамичности существенно возрастает и особенности динамического поведения оболочки необходимо учитывать при расчётах.

#### Литература

1. Биргер, И.А. Пластинки и оболочки вращения / И.А. Биргер. – М.: Оборонгиз, 1961. – 468 с.
2. Моисеев, К.А. О резонансных колебаниях нелинейных систем / К.А. Моисеев // Вестник МАИ. – 2009. – Т. 16, № 4. – С. 56–62.

Поступила в редакцию 16 октября 2010 г.

### CALCULATION METHOD OF DYNAMIC CHARACTERISTICS OF SMOOTH CIRCULAR CYLINDRICAL MULTILAYER CASINGS IN UNDER INFLUENCE OF THE RAPIDLY CHANGING INTERNAL PRESSURE

The article makes the case for taking into account dynamic effects in anisotropic cylindrical shell under the influence of permanent largest internal overpressure, spreading along her forming a constant acceleration, capable of establishing the envelopes voltages, many times larger than the static components, which may lead to fracture.

*Keywords:* anisotropic cylindrical shell, its own frequency, internal excess pressure coefficient of dynamic.

**Mashkov Rodion Sergeevich** is a postgraduate in a military academy, Department of Material Engineering and Maintenance Arming of Serpukhov Military Institute of Rocket Forces.

**Машков Родион Сергеевич** – адъюнкт, кафедра материаловедения и ремонта вооружения, Серпуховский военный институт ракетных войск.

e-mail: dbdb@inbox.ru

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*М.Е. Белова*

**Учет вклада рассеяния носителей заряда на ионах примесей в расчете температурной зависимости удельного электросопротивления позволяет более адекватно моделировать процессы электрической проводимости в графитоподобных углеродных материалах.**

*Ключевые слова: графитоподобные, электропроводность, структурные дефекты, ионизированные примеси.*

Интерес к исследованиям углеродных материалов – как известных достаточно давно, так и новых каркасных наноструктур – обусловлен значительным потенциалом прикладного использования [1]. С фундаментальной точки зрения они интересны благодаря уникальности своей электронной структуры.

Термическая обработка коксопечковых композиций, необходимая для получения искусственного графита, приводит не только к формированию более совершенной атомной структуры, но и к изменению электронной подсистемы, что отражается на электрических свойствах углеродного вещества. Поэтому величину удельного электрического сопротивления (УЭС) и ее температурную зависимость в целом ряде случаев исследователи используют для суждения о превращениях, происходящих в веществе при термических и иных воздействиях на него [2–5].

Авторы [6], анализируя электропроводность неравновесных графитов в рамках полупроводниковой модели [7], приходят к выводу, что величина и характер температурной зависимости УЭС этих материалов в области температур 80–400 К определяется рассеянием на границах кристаллитов. При более высоких температурах происходит существенное увеличение вклада фонного рассеяния.

Для расчета электропроводности углеграфитовых материалов достаточно успешно применяется модель энергетических зон Херинга–Уоллеса [8]. В [9] на ее основе был произведен расчет макроскопической проводимости поликристаллических квазидвумерных графитов при рассеянии носителей на границах графитовых слоев и на фононах. Авторы [10] также использовали эту модель для расчета УЭС углеродных материалов при рассеянии носителей заряда на границах кристаллитов и на акустических колебаниях решетки. Однако в обоих случаях наблюдалось расхождение расчетов с экспериментом в области низких температур. В [9] эту проблему было предложено решить путем введения эффективной температуры  $T_e = T + \delta$ , использование которой должно формально учесть влияние эффектов рассеяния электронов на их распределение по энергетическим состояниям зон [11].

В работе [10] получена формула для расчета УЭС макроизотропных поликристаллических углеродных материалов с графитоподобным типом атомного упорядочения:

$$\rho = 0,714 \cdot \frac{c_0 h^2}{4e^2 \pi} \left( \frac{v}{\chi L_a k T [F_0(\xi) + F_0(-\xi)]} + \frac{4\pi^2 k D^2 \Omega_0 B T}{h M S^2} \right), \quad (1)$$

где  $\Omega_0 = a_0^2 c_0 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$  – объем гексагональной элементарной ячейки ( $a_0 = 246$ ,  $c_0 = 671$  пм),  $D = 24$  эВ – постоянная деформационного потенциала,  $M$  – масса атома углерода,  $S = 20\,000$  м/с – скорость звука в графите,  $B = 53,4 \cdot 10^{20}$  эВ<sup>2</sup>см<sup>-3</sup>,  $F_0(\xi)$  – интеграл Ферми–Дирака нулевого индекса,  $\xi$  – химический потенциал в единицах  $kT$ ,  $v = 9,04 \cdot 10^5$  м/с – скорость носителя заряда на уровне Ферми,  $k$  – постоянная Больцмана,  $h$  – постоянная Планка,  $T$  – абсолютная температура,

$L_a$  – средний диаметр слоев,  $\chi$  – коэффициент пропорциональности между средней длиной свободного пробега носителя заряда и средним диаметром слоев.

Числовой коэффициент 0,714 в формуле (1) учитывает тот факт, что графитоподобные кристаллиты макроизотропного материала хаотически ориентированы относительно вектора напряженности прикладываемого электрического поля.

Уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные данные по температурной зависимости УЭС коксопечковых композиций, термообработанных в интервале 1900–2500 °С, лишь при температурах измерения, превышающих  $\mu_0/k$ , где  $\mu_0$  – энергия Ферми при 0 К. В [10] высказано предположение, что несоответствие расчета с экспериментом при более низких температурах происходит вследствие пренебрежения вкладом рассеяния на ионизированных примесных атомах. Действительно, с понижением температуры интенсивность тепловых колебаний падает, одновременно с этим уменьшается и средняя тепловая скорость электронов. Следовательно, эффективность рассеяния на ионах примеси должна возрастать, и при низких температурах это рассеяние может играть преобладающую роль [12]. В [10] предлагается учесть сопротивление, вносимое примесями, слагаемым

$$\rho_{np} = CT^{-3} [F_2(\xi) + F_2(-\xi)]^{-1}, \quad (2)$$

где  $C$  – коэффициент пропорциональности,  $F_2(\xi)$  – интеграл Ферми–Дирака второго индекса,  $T$  – абсолютная температура.

В данной работе сделана попытка дополнить расчет УЭС при рассеянии носителей на границах кристаллитов и на акустических колебаниях решетки с учетом вклада, обусловленного рассеянием на ионах примеси.

На рисунке пунктирными линиями представлена температурная зависимость УЭС, рассчитанная согласно (1). Для сравнения на график нанесены экспериментальные точки для образцов, термообработанных при температурах 1500–2500 °С [13]. Сплошными линиями на рисунке показана температурная зависимость УЭС, рассчитанная с учетом (2). Интегралы Ферми второго индекса вычислялись с использованием табличных значений  $F_2(\xi)$  и  $F_2(-\xi)$ , приведенных в [12]. Температурная зависимость химического потенциала рассчитывалась согласно [11]. Значения энергии Ферми  $\mu_0$ , определяющие величину и температурное поведение  $\xi$ , эффективной длины свободного пробега носителей заряда, ограниченной рассеянием на границах кристаллитов  $\chi L_a = l$ , скорость звука  $S$  и  $C$  подбирались в качестве параметров аппроксимации и приведены в таблице.

Анализ данных (см. таблицу) показывает, что они качественно согласуются с установленными ранее закономерностями [2]: с увеличением температуры обработки размеры зерна увеличиваются, энергия Ферми уменьшается.

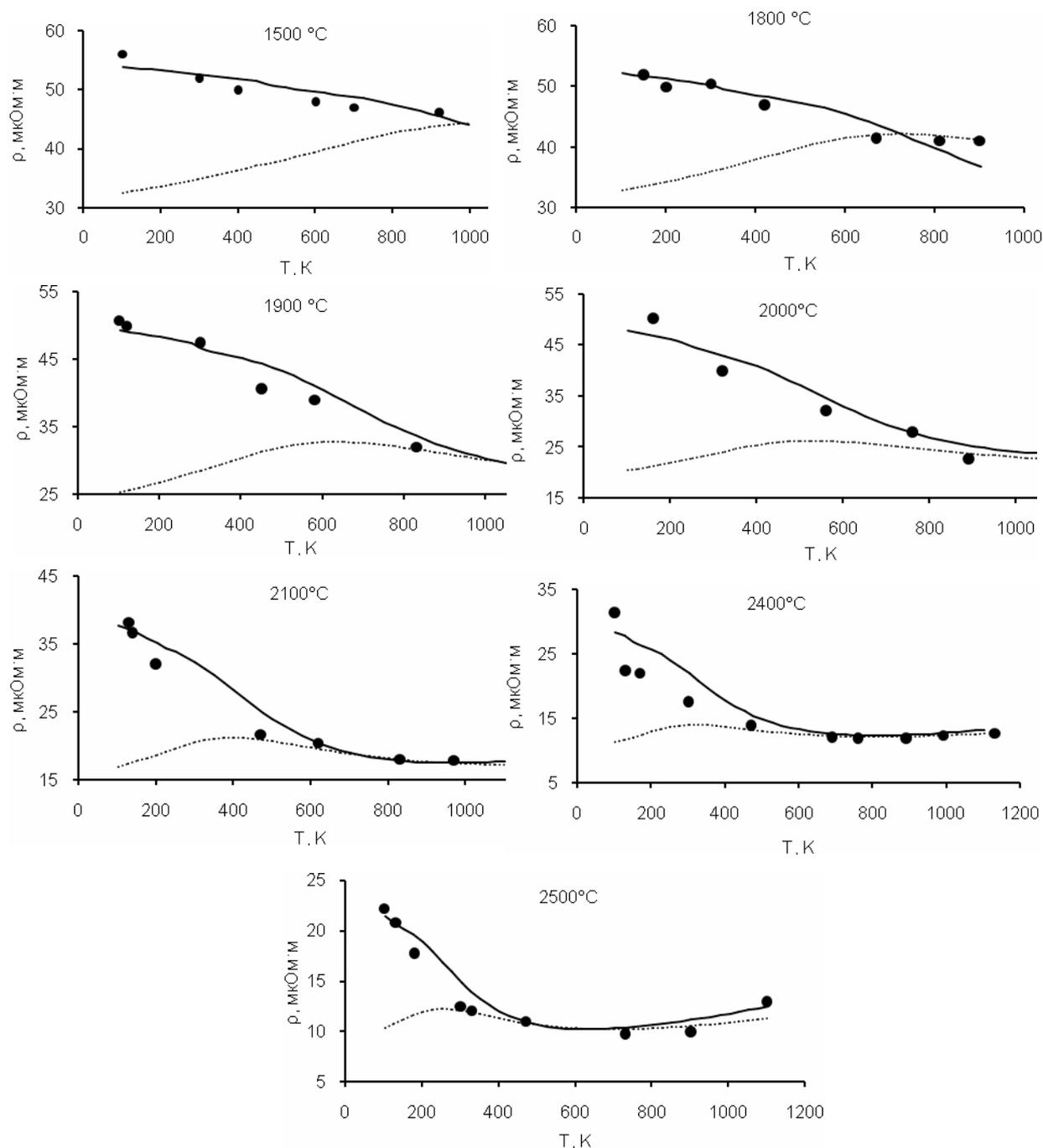
Параметры расчета УЭС

$T_{обр}, ^\circ\text{C}$	$\mu_0, \text{эВ}$	$l, \text{нм}$	$C, \text{МОм}\cdot\text{м}\cdot\text{К}^3$	$S, \text{км/с}$
1500	0,200	11	0,150	25,0
1800	0,140	16	0,050	21,0
1900	0,120	26	0,033	16,0
2000	0,100	40	0,020	16,0
2200	0,076	65	0,007	16,5
2400	0,060	100	0,003	18,0
2500	0,048	150	0,001	17,5

В [10] скорость звука  $S$  в образцах считалась постоянной и равной 20 км/с – скорости звука в графите. Однако данные [14] демонстрируют возможность вариаций этого параметра в достаточно широких пределах при увеличении температуры обработки, что, возможно, объясняется модификацией структуры исходного материала при термическом воздействии. Величина параметра  $C$ , определяющего вклад рассеяния на ионах примеси, заметно уменьшается при увеличении температуры обработки. При графитации под действием тепловых колебаний происходит разрыв связей между атомами углерода и примесными атомами. При дальнейшем повышении темпера-

туры обработки ионы водорода и других примесей улетучиваются из материала [2], и вклад рассеяния на ионах примеси в электропроводность уменьшается.

Таким образом, проведенные нами расчеты и их сравнение с экспериментальными данными показывают необходимость учета вклада рассеяния на ионах примеси для более адекватного моделирования процессов электрической проводимости графитоподобных углеродных материалов.



Расчетные температурные зависимости УЭС (пунктирные и сплошные линии – соответственно без учета и с учетом рассеяния носителей на ионах примеси). Экспериментальные точки соответствуют образцам с температурой термической обработки, обозначенной на графиках в градусах Цельсия

Тем не менее согласие расчетных и экспериментальных данных для материалов с температурами термической обработки в интервале 1500–2500 °С следует признать приблизительным, что требует дальнейшего уточнения и развития применяемых моделей.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность своему научному руководителю профессору Песину Л.А. за многолетнее внимание к работе, обсуждения и советы.

## Литература

1. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // УФН. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945–972.
2. Шулепов, С.В. Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов. – Челябинск: Металлургия, 1990. – 335 с.
3. Неоднородные электронные состояния в углеродных наноструктурах различной размерности и кривизны образующих их графеновых слоев / А.И. Романенко, А.В. Окотруб, В.Л. Кузнецов и др. // УФН. – 2005. – Т. 175, № 9. – С. 1000–1004.
4. Pesin, L.A. Structure and properties of glass-like carbon / L.A. Pesin // Jour. Of Materials Science. – 2002. – № 37. – P. 1–28.
5. Novoselov, K.S. Electronic Properties of Few-Layer Thin Films of Graphite / K.S. Novoselov, S.V. Morozov, A.K. Geim *et al.* // 13th International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology». Ioffe Institute. – 2005. – P. 177–178.
6. Семенцов, Ю.И. Влияние зернограничного рассеяния на температурную зависимость электросопротивления неравновесных графитов / Ю.И. Семенцов, Е.И. Харьков, Л.Ю. Вавилина // Украинский физический журнал. – 1978. – Т. 23, № 4. – С. 616–623.
7. Mrosovski, S. Semiconductivity and diamagnetism of polycrystalline graphite and condensed ring systems / S. Mrosovski // Phys. Rev. – 1952. – V. 85, № 4. – P. 609–617.
8. Hearing, R.R. The electric and magnetic properties of graphite / R.R. Hearing, P.R. Wallace // J. Phys. Chem. Solids. – 1957. – V. 3 (3–4). – P. 253–274.
9. Котосонов, А.С. Электропроводность углеродных материалов со структурой квазидвумерного графита / А.С. Котосонов // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 8. – С. 146.
10. Песин, Л.А. К вопросу о температурной зависимости удельного электросопротивления углеродных материалов / Л.А. Песин, П.В. Пекин, В.Ю. Карасов // Вопросы физики твердого тела: сб. научн. тр. – Челябинск: ЧГПИ, 1977. – Вып. 7. – С. 39–45.
11. Котосонов, А.С.  $g$ -фактор токовых носителей в квазидвумерных графитах / А.С. Котосонов // ЖЭТФ. – 1987. – Т. 93, № 5. – С. 1870–1878.
12. Стильбанс, Л.С. Физика полупроводников / Л.С. Стильбанс. – М.: Советское радио, 1967. – 452 с.
13. Карасов, В.Ю. Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоЭДС легированных углеродных материалов / В.Ю. Карасов, С.В. Шулепов, П.В. Пекин // Вопросы физики твердого тела: сб. научн. трудов. – Челябинск: ЧГПИ, 1973. – С. 35–41.
14. Кугеев, Ф.Ф. Исследование упругих свойств некоторых углеродных материалов ультразвуковым методом / Ф.Ф. Кугеев, С.В. Шулепов, П.В. Пекин // В кн.: Вопросы физики твердого тела. – Челябинск: Изд-во ЧГПИ, 1974. – С. 16–34.

Поступила в редакцию 1 июня 2010 г.

## INFLUENCE OF STRUCTURAL DEFECTS ON ELECTRICAL CONDUCTION OF CARBON MATERIALS

The consideration of contribution of carrier scattering on the impurity ions during calculation the temperature of dependence of the electrical resistivity allows to simulate the processes of electrical conduction in graphite-like carbon materials more adequate.

*Keywords:* graphite-like, electrical conduction, structural defects, ionized impurities.

**Belova Marina Evgenievna** is Senior Teacher, Department of Physics, a branch of the South Ural State University in Zlatoust.

**Белова Марина Евгеньевна** – старший преподаватель, кафедра физики, филиал Южно-Уральского государственного университета в г. Златоусте.

e-mail: carbon1973@ya.ru

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ ВОДЫ В ПАКЕТЕ GROMACS

И.В. Булдашев, А.А. Мирзоев

Проведены молекулярно-динамическое моделирование температурных зависимостей коэффициента самодиффузии воды вблизи критической области при помощи пакета Gromacs с использованием трехточечного межчастичного SPC-потенциала и сравнение результатов моделирования с опытными данными. Показано, что выбранная методика позволяет обеспечить хорошее согласие результатов моделирования с данными других авторов и эксперимента. Показано, что температурная зависимость коэффициента самодиффузии в критической области одинаково хорошо аппроксимируется как кривыми типа Аррениуса, так и уравнением Коэна–Турнбулла.

*Ключевые слова:* диффузия, вода, Gromacs, потенциал SPC, молекулярно-динамическое моделирование.

Вода имеет ключевое значение во многих физических процессах, поэтому изучение ее свойств является важной научной задачей на протяжении многих лет. И хотя к настоящему времени по данной тематике проведено множество исследований [1, 2], некоторые вопросы все еще остаются без ответа [3]. В частности, до сих пор не закончено изучение структурных свойств воды в критической области, поэтому эта область не затрагивается во многих обзорах [4]. Целью настоящей работы является определение границ применимости потенциала SPC при моделировании поведения воды в широком температурном диапазоне критических состояний в пакете Gromacs (рис. 1). Исследуемая область выбрана с учетом возможного применения в технике, например, паросиловых установках и ВВЭР (Водородной энергетический реактор). Gromacs – многофункциональный пакет, использующий метод молекулярной динамики для систем, состоящих из большого числа частиц, в состав которого входит большая база полуэмпирических парных межчастичных потенциалов для наиболее часто используемых веществ.

В работе проведено моделирование системы, состоящей из 216 молекул воды с использованием трехточечного потенциала, называемого в текущей литературе SPC [5], с периодическими граничными условиями. Модельный SPC-потенциал представляет молекулу воды в виде трех точечных зарядов: двух с зарядом  $q_1 = 0,41e$  (атомы водорода) и одного с  $q_2 = -0,81e$  (атом кислорода), для которого кроме электростатического потенциала добавлен потенциал типа Леннарда–Джонса ( $\sigma = 3,016 \text{ \AA}$ , энергия  $\epsilon = 15,319 \text{ кДж/моль}$ ). Приближенный характер SPC-потенциала несколько искажает равновесные параметры одиночной молекулы. В молекуле воды угол между O–H связями и их длина составляют соответственно  $\theta = 104,52^\circ$  и  $l_1 = 0,9584 \text{ \AA}$  против  $\theta = 109,47^\circ$  и  $l = 1 \text{ \AA}$  в модели SPC.

Стартовая конфигурация для моделирования задавалась следующим образом: координаты атомов были равномерно распре-

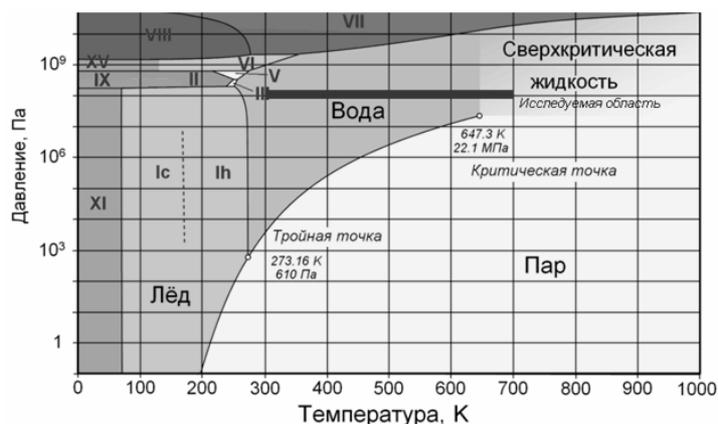


Рис. 1. Фазовая диаграмма воды, жирной линией отмечена исследуемая область

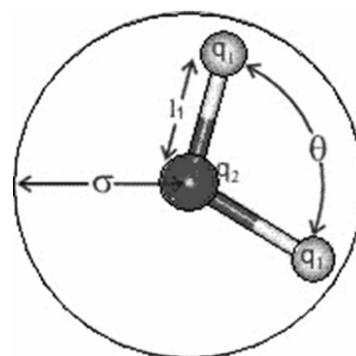


Рис. 2. Схема модели воды потенциала SPC

делены по кубической ячейке, а их начальные скорости инициализировались с помощью встроенного в пакет генератора случайных чисел, и удовлетворяли распределению Максвелла. Временной шаг моделирования был выбран равным 0,002 пс [6], а так как число шагов 20 000, то полное время моделирования составило 40 пс [7]. Тестовые прогоны показали, что для установления равновесия требуется не более 2 пс. Для моделирования системы в NPT-ансамбле использовались термостат и баростат Берендсена [8], обеспечивающие сходимость температуры и давления системы к установленным значениям  $T_0$  и  $P_0$  в соответствии с динамическими уравнениями:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau}, \quad \frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p},$$

где  $\tau_p$ ,  $\tau$  – константы времени, являющиеся входными параметрами программы моделирования.

Моделирование проводилось при постоянном давлении и температуре (в т. н. NPT-ансамбле), в диапазоне изменений давления  $P$  от 500 бар до 3000 бар и температуры  $T$  от 300 К до 700 К. Число молекул  $N$  сохранялось постоянным и равным 216, что как показано в работе [9] является достаточным для получения результатов с погрешностью не хуже 5%. Дополнительные моделирования с 820 молекулами подтвердили, что погрешность действительно лежит в этих пределах. По усредненным данным определялись величины объема, давления и температуры, а также парная корреляционная функция  $g(r)$ . Отклонение средних величин давления и температуры от заданных баростатом и термостатом лежит в пределах 6%. Коэффициент самодиффузии вычислялся по формуле

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6\tau},$$

где  $\langle \Delta r^2 \rangle$  – средний квадрат

полного смещения молекулы воды за время  $\tau$ . Использовался метод наименьших квадратов при его определении. Полученные при моделировании результаты сопоставлялись с экспериментальными данными работ [7, 10].

Сравнение результатов моделирования температурной зависимости коэффициента самодиффузии  $D$  воды с данными эксперимента (рис. 3) показало, что в области

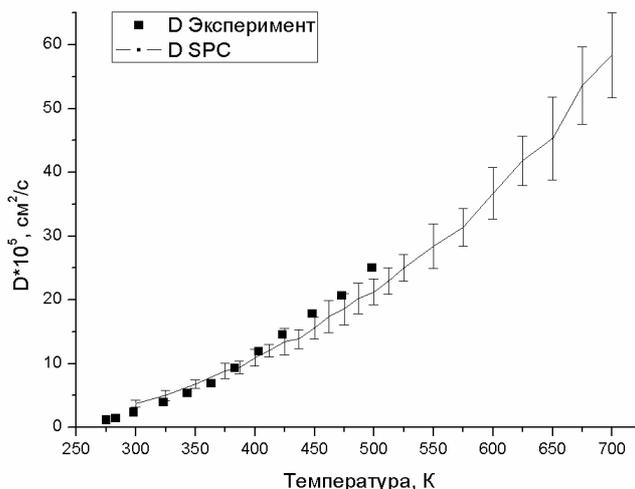


Рис. 3. Сравнение результатов моделирования температурной зависимости коэффициента самодиффузии воды с данными эксперимента [10] при  $P = 1000$  бар

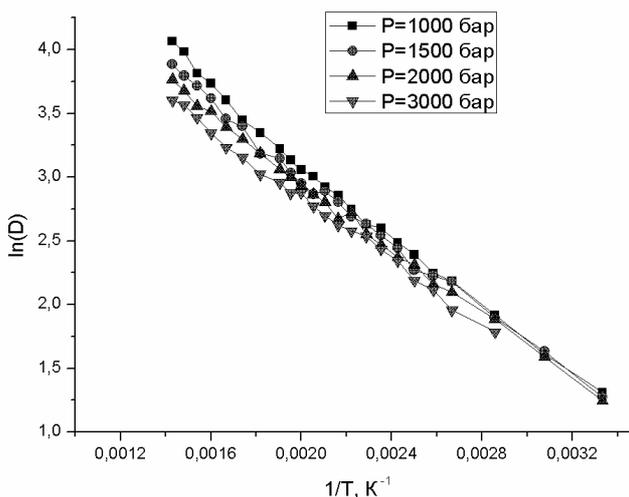


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента диффузии воды в координатах

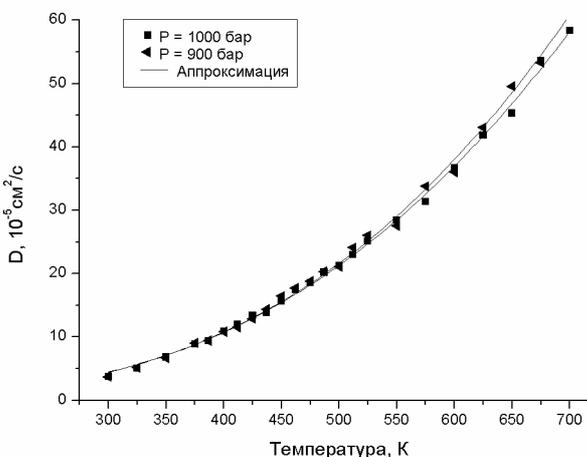


Рис. 5. Аппроксимация температурной зависимости коэффициента диффузии

температур 300–450 К расхождение находится в пределах расчетной погрешности, однако в области более высоких температур моделирование несколько занижает величину  $D$ .

Существует альтернативный безактивационный подход к рассмотрению процессов диффузии в жидкости. Для многих из них зависимость коэффициента самодиффузии  $D$  в широком диапазоне температур описывается уравнением Аррениуса, которое при учете приложенного давления, имеет вид

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D + PV_D}{RT}\right) \quad [11], \text{ где } D_0 -$$

постоянная слабо зависящая от температуры,  $E_D$  – молярная энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $V_D$  – так называемый активационный объем. Зависимость  $\ln(D)$  при высоком давлении, как видно из рис. 4, ведет себя прямо пропорционально  $1/T$  в диапазоне от 300 К до 700 К. Это позволяет нам выделить активационные параметры:

$$E_{DP} = -\left[\frac{\partial \ln(D)}{\partial \ln(1/T)}\right]_P R \text{ и } V_D = -RT \left[\frac{\partial \ln(D)}{\partial P}\right]_T.$$

Результаты расчета указанных величин приведены в табл. 1. Для сравнения там же приведены определенные экспериментально значения энергии активации при постоянном объеме  $E_{DV}$ , которые определяются аналогично и согласно [10] слабо отличаются от величин  $E_{DP}$ . Результаты сравнения показывают, что найденные при моделировании энергии активации находятся в неплохом согласии с данными эксперимента. При увеличении температуры, при постоянной плотности, энергия активации убывает, а при увеличении плотности, при постоянной температуре, – увеличивается. Расхождение значений энергии активации при моделировании и эксперименте, не выходит за границы допустимой погрешности, и возникает в первую очередь из-за отличий в определении  $E_{DP}$  и  $E_{DV}$ . Активационный объем  $V_D$  меняется следующим образом: при  $T = 700$  К – от 9,6 см<sup>3</sup>/моль при 2,5 кбар до 33,7 см<sup>3</sup>/моль при 0,95 кбар, при  $T = 600$  К – от 6,2 см<sup>3</sup>/моль при 2,5 кбар до 14,8 см<sup>3</sup>/моль при 0,95 кбар, что согласуется с экспериментальными данными [10].

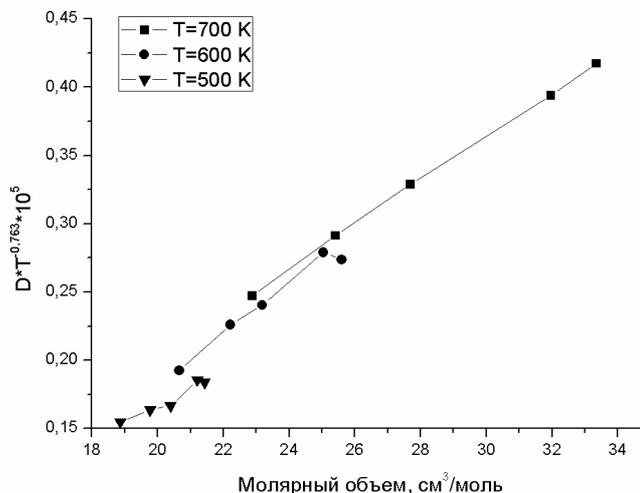


Рис. 6. Зависимость  $DT^{-0,763}$  от молярного объема, построенная по данным МД-моделирования

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных значений энергии активации					
Моделирование			Эксперимент		
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T$ , К	$E_{DP}$ , кДж/моль	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T$ , К	$E_{DV}$ , кДж/моль
928	425	11,5	940	423	12,2
964	387	10,7	9,6	383	14,3
955	425	11,9	940	423	12,2
987	387	11,7	980	383	13,6
1016	350	11,4	1020	343	14,1
977	425	10,6	980	423	7,9
1007	387	10,1	1000	383	11,8

Существует еще одна точка зрения на природу диффузии, согласно которой основную роль играют не активационные процессы, а случайное перераспределение свободного пространства внутри жидкости [13]. При такой трактовке зависимость коэффициента диффузии от температуры и давления имеет вид [10, 13]

$$D = A(P)T^{1/2} \exp\left(-\frac{B(P)}{T - T_0(P)}\right).$$

Как видно из рис. 5, указанная зависимость также прекрасно описывает температурное поведение коэффициента диффузии воды в исследуемом диапазоне состояний, как и уравнение Аррениуса. Получаемые при такой подгонке значения коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $T_0$  приведены в табл. 2 для ряда значений давления.

Отметим также, что в работе [13] была теоретически выведена и подтверждена экспериментально зависимость  $D \propto T^n V_m$ , где  $V_m$  – молярный объем вдоль изотерм в сверхкритической области. Полученные нами результаты моделирования подтверждают указанную зависимость при значении  $n = 0,763$  в диапазоне температур 500–700 К (рис. 6).

Таблица 2

Зависимость коэффициентов  $A, B, T_0$  от давления

Давление, кбар	0,8	0,9	1,0	1,5	3
$A$	2273,3	147,9	94,0	27,0	9,8
$B$	11196,7	4833,0	4125,3	2487,8	1618,7
$T_0$	–947,0	–460,7	–398,5	–227,6	–130,4

Таким образом, проведенное нами моделирование самодиффузии в широком температурном диапазоне вдоль нескольких изобар в сверхкритической области состояний, позволяет сделать следующие выводы:

а) потенциал SPC позволяет получать количественно точные значения коэффициента диффузии воды в диапазоне 300–500 К, однако в области более высоких температур приводит к заниженным оценкам указанной величины;

б) температурная зависимость коэффициента самодиффузии воды при различных значениях давления одинаково хорошо аппроксимируется как кривыми типа Аррениуса, так и уравнением Козна–Турнбулла [13];

в) показано, что предложенная в работе [10] эмпирическая зависимость коэффициента самодиффузии  $D \propto T^n V_m$ , где  $V_m$  – молярный объем, при значении  $n = 0,763$  вдоль изотерм в сверхкритической области, выполняется и в исследованном нами диапазоне температур 500–700 К.

### Литература

1. Malenkov, G.G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties / G.G. Malenkov // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – P. 283101(35 pp.).
2. Toukan, K. Molecular-dynamics study of atomic motions in water / K. Toukan, A. Rahman // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 31. – P. 2643–2648.
3. Harrington, S. Liquid-Liquid Phase Transition: Evidence from Simulations / S. Harrington, R. Zhang, P.H. Poole *et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 78. – P. 2409–2412.
4. Саркисов, Г.Н. Структурные модели воды / Г.Н. Саркисов // *УФН.* – 2006. – Т. 176. – Вып. 8. – С. 833–845.
5. Berendsen, H.J.C. Interaction models for water in relation to protein hydration / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren *et al.* // *Intermolecular forces.* – Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1981. – P. 331–342.
6. Киселев, М.Г. Влияние отталкивательного взаимодействия на структурные и динамические особенности жидкой воды. Роль молекулярной поляризуемости / М.Г. Киселев, Ю.П. Пуховский, Д.В. Ивлев и др. // *Журнал структурной химии.* – 1999. – Т. 40. – Вып. 2. – С. 296–303.
7. Star, F.W. Dynamics of simulated water under pressure / F.W. Star, F. Sciortino, H.E. Stanley // *Phys. Rev. E* – 1999. – V. 60. – P. 6757–6768.
8. Berendsen, H.J.C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, A. DiNola *et al.* // *J. of Chem. Phys.* – 1984. – V. 81. – P. 3886–3892.
9. Spoel, D. A systematic study of water models for molecular simulation: Derivation of water models optimized for use with a reaction field / D. Spoel, P.J. van Maaren, H.J.C. Berendsen // *J. of Chem. Phys.* – 1998. – V. 108. – P. 10220–10229.
10. Krynicki, K. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water / K. Krynicki, C.D. Green, D.W. Sawyer // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1978. – V. 66. – P. 199–208.
11. Жирифалько, Л.А. Статистическая физика твердого тела / Л.А. Жирифалько; пер. с англ. А.В. Ведяева, Ю.Г. Рудого. – М.: Мир, 1975. – 382 с.

12. Cohen, M.H. Molecular Transport in Liquids and Glasses / M.H. Cohen, D. Turnbull // J. of Chem. Phys. – 1959. – V. 31. – P. 1164–1169.

13. Lamb, W.J. Self-diffusion in compressed supercritical water / W.J. Lamb, G.A. Hoffman, J. Jonas // J. of Chem. Phys. – 1981. – V. 74. – P. 6875–6880.

*Поступила в редакцию 28 декабря 2010 г.*

### WATER SELF-DIFFUSION COEFFICIENT CALCULATED BY GROMACS SOFTWARE

We performed the molecular dynamics simulation of the temperature dependence of self-diffusion coefficient of water in the supercritical area by means of Gromacs software using three-point interparticle SPC-potential. Simulation results were compared with experimental data. It is shown that the chosen method ensures good agreement of simulation results with those of other authors and experimental data. It is shown that the temperature dependence of the self-diffusion coefficient in the supercritical area is equally well approximated with Arrhenius type curves and the Cohen–Turnbull equation.

*Keywords: diffusion, water, Gromacs, SPC potential, molecular dynamic simulation.*

**Buldashev Ivan Vladimirovich** is student, Optics and Spectral Analysis Department, South Ural State University.

**Булдашев Иван Владимирович** – студент, кафедра оптики и спектроскопии, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: buldashev.ivan@mail.ru

**Mirzoev Aleksandr Aminulaevich** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

**Мирзоев Александр Аминулаевич** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

# СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТОЛКНОВЕНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ВЫСОКИХ СТЕПЕНЯХ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

*А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко*

Методами молекулярной динамики проведено моделирование поведения смеси «металлические кластеры–инертный газ» в условиях, типичных для промышленного газофазного получения металлических наночастиц. Проведен статистический анализ исходов столкновений (объединение, распад, или отсутствие изменений состава) между частицами различных размеров. Выявлены зависимости вероятностей каждого исхода от размера сталкивающихся частиц. Найдены энергетические параметры кластеров в процессе роста. Результаты предполагается использовать при мультимасштабном компьютерном моделировании формирования наночастиц.

*Ключевые слова:* металлические наночастицы, конденсация, численное моделирование.

## Введение

Ультрадисперсные нанопорошки металлов являются перспективным материалом для улучшения потребительских свойств лакокрасочной продукции, смазок, защитных покрытий и т.д., а также широко используются в качестве катализаторов в химической промышленности [1–3]. Несмотря на это, возможность оптимизации процесса производства для достижения требуемых эксплуатационных характеристик порошков (форма, размер порошинок) изучена сравнительно слабо. Основной причиной этого является отсутствие систематического экспериментального и теоретического материала о процессе формирования и роста металлических наночастиц в камере промышленной установки.

Проблема изучения механизмов формирования новой фазы стоит в науке очень остро. Возможность управления ростом новой фазы открывает огромные перспективы по улучшению качества большинства конструкционных материалов и наноматериалов, а также формированию новых технологий их получения. Существующая теория нуклеации, основанная на равновесной термодинамике, не способна корректно описать рост новой фазы, главным образом, потому, что в ней не учитывается кинетика протекания процесса. В это же время экспериментальные данные о кинетике формирования новой фазы не могут охватить все факторы, оказывающие влияние на течение процесса, в силу чрезвычайной сложности получения информации, обусловленной малыми временами, малыми размерами, высокой скоростью протекания процессов. Альтернативой экспериментальному изучению процессов, протекающих на ранних этапах формирования новой фазы, является компьютерное моделирование. Качество информации, получаемой при компьютерном моделировании, позволяет использовать ее для проверки теоретических гипотез, а объемность и всесторонность изучения проблемы позволяют быстро определять ключевые места для улучшения теории.

Целью данной работы является выявление ключевых кинетических параметров, оказывающих наибольшее воздействие на начальную стадию процесса формирования металлических наночастиц из пересыщенного пара.

## Метод

Для изучения формирования наночастиц из пересыщенных паров металла использовался метод молекулярной динамики, основная идея которого заключается в непосредственном решении уравнений Ньютона для движения атомов. Нами использовался пакет для многопроцессорных вычислений LAMMPS [4], в котором реализован метод молекулярной динамики с возможностью поддержания различных внешних термодинамических условий (заданная температура или давление). Мы изучали систему, состоящую из атомов буферного газа (инертная атмосфера Ar) и атомов металла (Cu). Взаимодействие атомов меди описывалось EAM потенциалом [5], учитывающим парные и непарные взаимодействия в металле. Взаимодействия Ar–Ar и Cu–Ar описывались потенциалом типа Леннарда-Джонса. Начальные условия в системе отвечали высоким пе-

ресыщениям металлического пара, что давало возможность наблюдать конденсацию атомов металла в нанокластеры.

Размеры ячейки подбирались для задания начальной плотности металлического пара  $0,4\text{--}0,1 \text{ кг/м}^3$  в расчете на  $10\,000$  атомов металла. Первоначально система перемешивалась при высокой температуре, а затем температура уменьшалась. Дальнейшее регулирование температурного режима осуществлялось только через столкновения с атомами буферного газа ( $10\,000$  атомов Ar), которые постоянно поддерживались при определенной температуре. Такой процесс охлаждения отвечает условиям получения кластеров, когда скрытая теплота отводится только от поверхности кластера посредством столкновения с холодными атомами буферного газа. Нами были изучены модели, буферный газ в которых поддерживался при температурах  $300, 500, 750, 1000$  и  $1500 \text{ К}$ , так как эти температуры полностью покрывают диапазон температур в рабочей камере производственной установки.

Наиболее трудоемкая часть работы заключалась в исследовании траекторий отдельных частиц и групп частиц, составляющих кластеры металла. Считалось, что атомы металла принадлежат одному кластеру, когда расстояние между ними менее  $2,7 \text{ \AA}$ , что на  $10\%$  больше, чем равновесное расстояние в кристаллической меди и на  $20\%$  больше, чем в молекуле  $\text{Cu}_2$ . Было проверено, что при таком выборе движущиеся вместе атомы считаются кластером в  $99,6\%$  случаев. Для выявления кластеров был использован алгоритм Хошена–Копельмана [6]. Принадлежность атомов кластеру проверялась каждые  $5$  шагов ( $0,02 \text{ пс}$ ) и записывалась в файл для последующего анализа. При заданных параметрах обработки траекторий движения упругие удары молекул происходят за время  $10\text{--}20$  временных шагов, а неупругие соударения приводят к формированию комплексов, время жизни которых свыше  $500$  временных шагов. Это позволило наблюдать за процессом формирования кластеров при соударениях.

### Статистический анализ соударений

Наиболее общий подход к описанию процесса роста кластеров основан на уравнениях:

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} \alpha_{n-k,k} C_{n-k} C_k - \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{n,k} C_n C_k + \sum_{k=n+1}^{\infty} \alpha_{k-n,k} C_{k-n} C_n - \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{n-k,k} C_{n-k} C_k, \quad (1)$$

где  $C_i$  – концентрации кластеров соответствующего размера, а  $\alpha_{i,j}$  и  $\beta_{i,j}$  – вероятности роста и распада кластеров при соударении. Если для кластеров большого размера определение этих коэффициентов возможно через выражение для свободной энергии [7] или поправки к нему, учитывающие малое количество фазы [8], то для образований из нескольких атомов или десятков атомов это принципиально невозможно. Динамика роста малых кластеров определяется, прежде всего, их столкновениями и носит существенно стохастический характер. Поэтому нами непосредственно изучалась вероятность различных исходов соударения кластера с мономером (квазиупругое соударение, присоединение или отделение мономера) при моделировании методом молекулярной динамики (МД). Под квазиупругим соударением мы подразумеваем соударение атома и кластера, после которого кластер сохраняет свои размеры, при этом между кластером и атомом может передаваться энергия или из кластера может вылетать совершенно другой атом. На рис. 1, а–в показана зависимость этих вероятностей от температуры, плотности системы и размера кластера, который испытывает соударение. По данным представленным на рис. 1, а, можно заключить, что вероятности различных исходов от соударения кластеров не зависят от плотности системы, это означает, что хорошо работает приближение разряженного газа и все соударения можно считать парными. Было проверено, что количество соударений при этом удовлетворительно описывается формулой для идеального газа, т.е. пропорционально произведению концентраций сталкивающихся частиц и относительной скорости их движения. Слабая зависимость вероятностей от температуры (рис. 1, б), по-видимому, может объясняться доминирующим значением потенциальной энергии, высвобождающейся при столкновениях. Т.е. притяжение между мономерами (или между мономером и кластером) разгоняет его перед столкновением до скоростей много больших скорости теплового движения.

Зависимость вероятности различных исходов при столкновениях от размера кластера приведена на рис. 1, в. Можно отметить, что мономеры и димеры занимают особое место, так как они, в основном, испытывают квазиупругие соударения. В димере при этом, возможно, заменяется

один из атомов, что нашей методикой подсчета зафиксировать нельзя. С увеличением размера кластера наблюдается увеличение вероятности объединения при столкновении и она должна пре-  
взойти вероятность распада при достижении кластером размера устойчивого зародыша, который составляет в наших системах величину 20–50 атомов [9]. Отметим, что результаты, представленные на рис. 1, в для кластеров с размером, большим 4, могут считаться лишь качественными из-за статистических ошибок, для достоверного их определения следует проанализировать более длительные молекулярно-динамические реализации. Следует также отметить, что утверждение об отсутствии зависимости вероятностей исходов при столкновениях от температуры и плотности мономеров можно отнести только к рассмотренным системам с большим пересыщением  $S$  ( $\ln S > 5$ ). Полученные значения вероятностей могут быть использованы при макроскопическом рассмотрении синтеза наночастиц методом «самосборки», так как в реакторах для газофазной конденсации паров металлов реализуются высокие степени пересыщения [10].

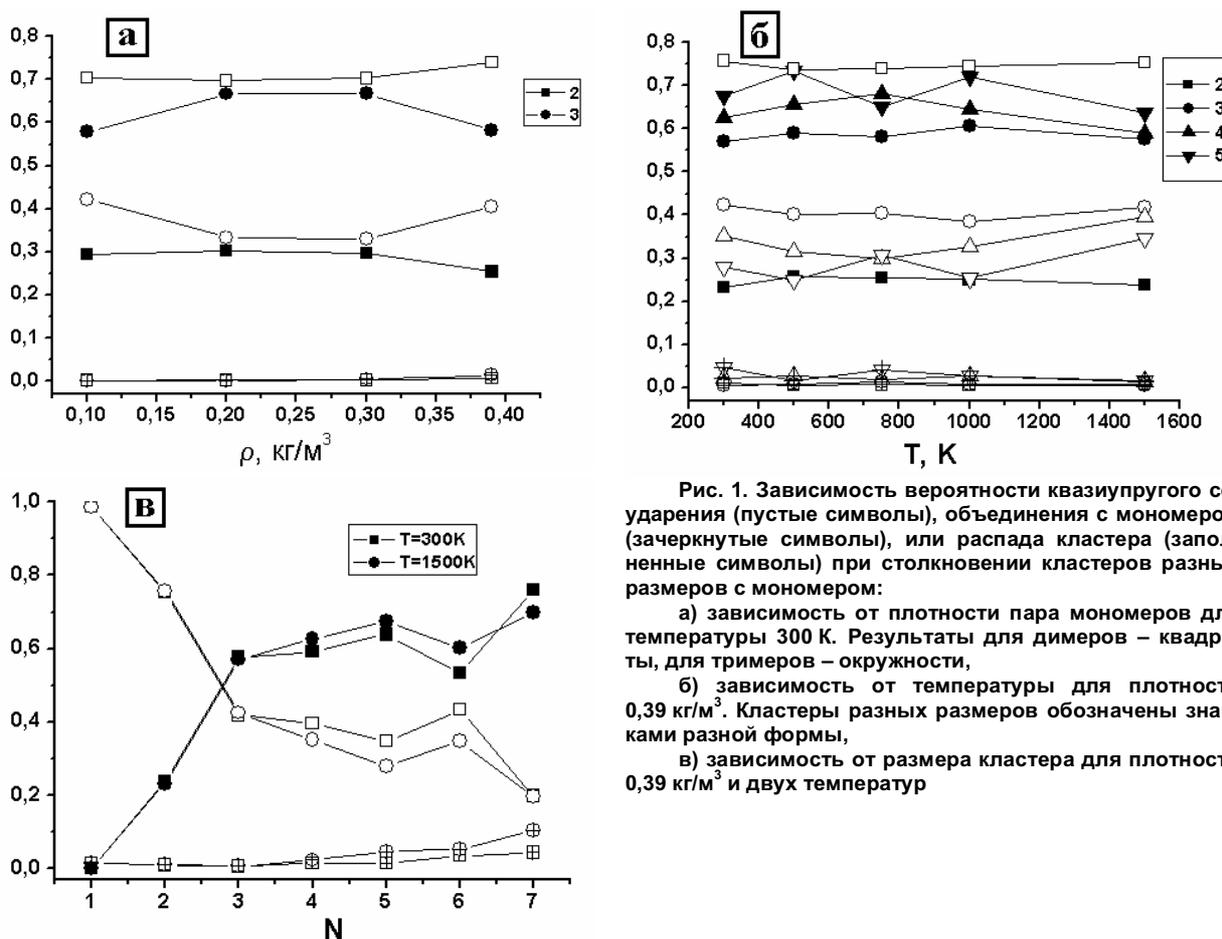


Рис. 1. Зависимость вероятности квазиупругого соударения (пустые символы), объединения с мономером (зачеркнутые символы), или распада кластера (заполненные символы) при столкновении кластеров разных размеров с мономером:

а) зависимость от плотности пара мономеров для температуры 300 К. Результаты для димеров – квадраты, для тримеров – окружности,

б) зависимость от температуры для плотности 0,39 кг/м³. Кластеры разных размеров обозначены значками разной формы,

в) зависимость от размера кластера для плотности 0,39 кг/м³ и двух температур

### Анализ энергии кластеров

Для анализа энергетических характеристики кластеров использовалось разложение полной кинетической энергии атомов составляющих кластер на поступательную, вращательную и внутреннюю энергию. Поступательная энергия кластера находится как

$$E_{\text{пост}} = \frac{Nm_i V^2}{2}, \quad (2)$$

где  $\bar{V} = \frac{\sum \bar{v}_i}{N}$  – скорость центра масс кластера,  $N$  – количество атомов в кластере,  $\bar{v}_i$  – скорость атома,  $m_i$  – масса атома. Вращательная часть энергии

$$E_{\text{вращ}} = \frac{L^2}{2J} \quad (3)$$

## Физика

получается, если перейти в систему координат, связанную с центром масс кластера и найти мгновенный момент импульса:  $\bar{L} = \sum_i m_i [\bar{r}'_i \times \bar{v}_i]$  и момент инерции относительно оси, совпадающей с моментом импульса:  $J = \sum_i m_i (r_i^2 - r_{npL}^2)$ . Внутреннюю энергию в расчете на один атом находим как

$$E_{\text{внутр}} = \frac{1}{N} \left( \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} - E_{\text{пост}} - E_{\text{вращ}} \right). \quad (4)$$

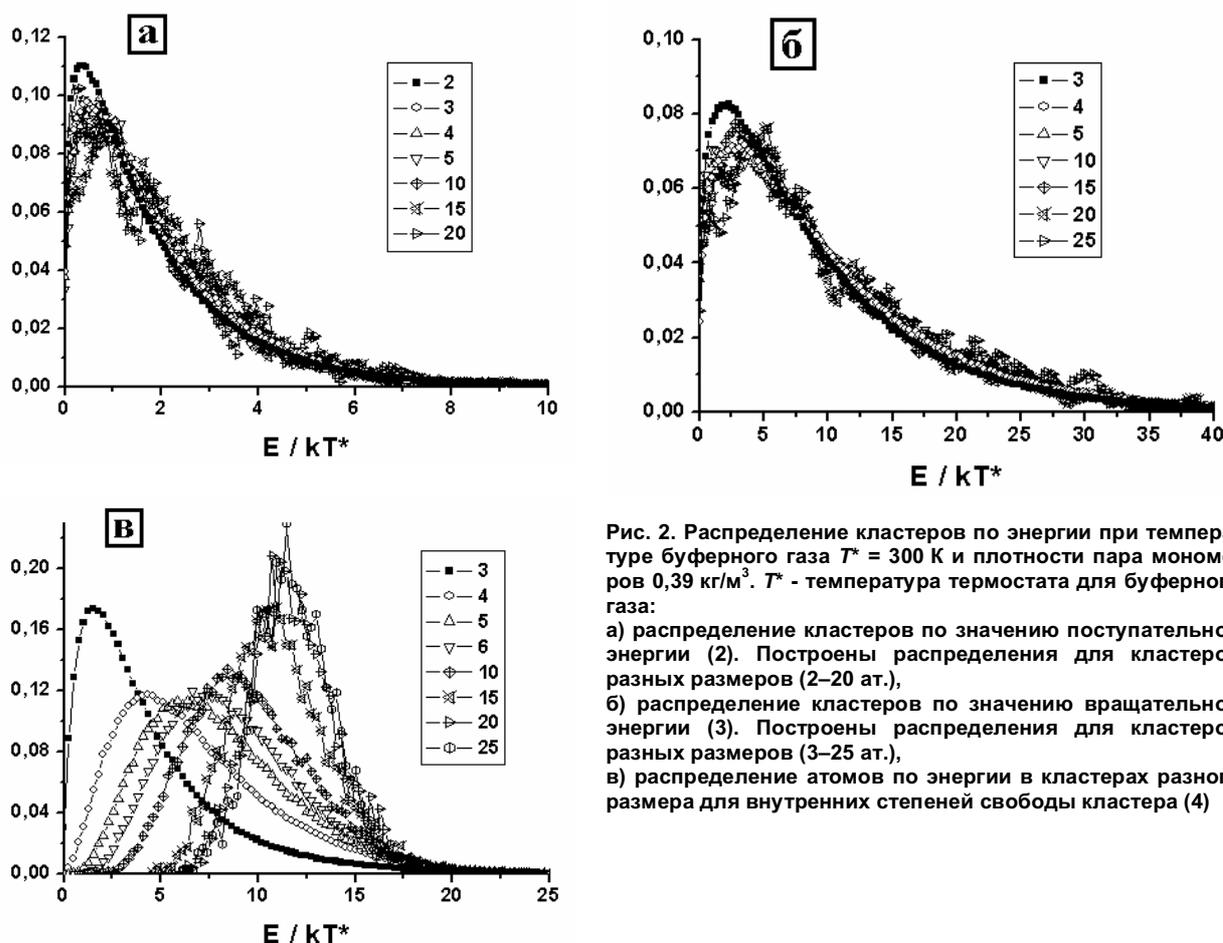


Рис. 2. Распределение кластеров по энергии при температуре буферного газа  $T^* = 300$  К и плотности пара мономеров  $0,39$  кг/м<sup>3</sup>.  $T^*$  - температура термостата для буферного газа:

а) распределение кластеров по значению поступательной энергии (2). Построены распределения для кластеров разных размеров (2–20 ат.),  
 б) распределение кластеров по значению вращательной энергии (3). Построены распределения для кластеров разных размеров (3–25 ат.),  
 в) распределение атомов по энергии в кластерах разного размера для внутренних степеней свободы кластера (4)

Если кластер является твердым, то поступательная и вращательная часть энергии должны иметь максвелловское распределение со средним значением  $3/2 kT$ , внутренняя энергия при этом должна быть малой, таким образом, соотношение внутренней и поступательной или вращательной энергии может служить критерием стабильности кластера.

Поступательная и вращательная энергия кластеров (рис. 2, а, б) очень хорошо воспроизводит распределение Максвелла для всех кластеров с небольшим размером, что может считаться признаком термодинамического равновесия в системе. Отметим, что энергия вращательного движения в методе молекулярной динамики не контролировалась, поэтому ее значение (рис. 2, а) немного больше, чем энергия термостатируемого (принудительно поддерживаемого при определенной температуре) буферного газа. Энергия, заключенная во внутренних степенях свободы, показана на рис. 2, в. Можно заметить, что распределение атомов по энергии внутри кластера качественно изменяется. Для кластеров малого размера (до 5 ат.) это распределение напоминает распределение Максвелла, а для кластеров размером больше 5 ат. распределение близко к нормальному распределению с максимумом примерно в 7 раз большим, чем тепловая энергия движения пара мономеров. Распределение атомов по энергии также показывает существование предельной энергии, приходящейся на атом для кластеров всех размеров. Она составляет порядка  $20 kT^*$  и находится между энергией плавления (около  $0,2$  эВ/ат) и энергией испарения для объ-

емного материала (около 3 эВ/ат). При определенных параметрах моделирования положение максимума распределения, по-видимому, определяет характерный энергетический параметр кластера, отвечающий за вероятности его увеличения при одиночном столкновении с мономером, т.к. кластеры, имеющие большую внутреннюю энергию, не могут перераспределить выделяющееся при присоединении мономера скрытое тепло.

Большая внутренняя энергия или разогрев кластера могут являться следствием недостаточно интенсивного охлаждения кластера. Одной из возможных причин этого является единственный механизм отвода тепла от кластера в используемом нами методе: через соударение с «холодными» атомами буферного газа. По-видимому, для корректного описания процесса формирования кластеров необходимо включить дополнительный способ потери тепла, например, тепловое излучение, которое должно приводить к более быстрому охлаждению кластеров.

### Заключение

В работе изучена кинетика формирования наночастиц металла из пересыщенного пара в атмосфере инертного газа. Показано, что кластеры в процессе роста находятся преимущественно в возбужденном состоянии (имеют большую внутреннюю энергию).

Получены значения вероятностей изменения размера кластера при столкновении с мономером, которые для рассмотренных условий с большой степенью пересыщения оказались слабо зависящими от температуры в системе и плотности мономеров. Результаты могут быть использованы в макроскопических моделях формирования металлических нанокластеров методом испарения-конденсации.

Работа поддержана РФФИ, проект № 09-03-00069-а, 10-07-96001-р\_урал\_а.

### Литература

1. Формирование нанокристаллической структуры на поверхностях трения в присутствии нанопорошков меди в смазочном материале / Л.В. Золотухина, О.К. Батурина, Т.П. Пургина и др. // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2007. – № 3. – С. 7–12.
2. Пат. 02169165 Российская Федерация. Антикоррозионная лакокрасочная композиция / Л.П. Юркина, И.В. Фришберг, Н.В. Кишкопаров. – № 99127188/04; заявл. 29.12.99; опубл. 20.06.01.
3. Нанотехнологии и специальные материалы / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин, С.А. Воложанина, А.П. Петкова. – М.: Химиздат, 2009. – 336 с.
4. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S.J. Plimpton // J. Comp. Phys. – 1995. – V. 117. – P. 1–19. (<http://lammmps.sandia.gov/index.html>)
5. Foiles, S.M. Embedded-atom-method functions for the FCC metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 33. – P. 7983–7991.
6. Hoshen, J. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm / J. Hoshen, R. Kopelman // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 14. – P. 3438–3445.
7. Петров, Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
8. Thompson, S.M. A molecular dynamics study of liquid drops / S.M. Thompson, K.E. Gubbins, J. Walton *et al.* // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – P. 530–542.
9. Воронцов, А.Г. Моделирование зарождения и роста металлических наночастиц в процессе конденсации из пересыщенного пара / А.Г. Воронцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2009. – Вып. 1. – № 22(155). – С. 39–44.
10. Многомасштабное компьютерное моделирование процессов формирования металлических наночастиц / Б.Р. Гельчинский, А.Г. Воронцов, А.Е. Коренченко, Л.И. Леонтьев // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 436, № 4. – С. 486–489.

Поступила в редакцию 27 марта 2011 г.

## STATISTICAL ANALYSIS OF METAL NANOPARTICLE COLLISIONS AT HIGH SUPERSATURATION RATES

Vapour mixture of metal nanoclusters and rare gas in the typical conditions used for their production in industry was simulated by molecular dynamics method. We studied statistical information about particle collisions (quasielastic collision, decay or fusion) in the system with different temperatures and densities. Corresponding probabilities were found for cluster-monomer collisions with regard to their sizes. Some energy parameters of clusters were discussed. The result will be used for multiscale simulation of metal nanoparticle formation process.

*Keywords: metal nanoparticles, condensation, computer simulation.*

**Vorontsov Alexander Gennadevich** is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

**Воронцов Александр Геннадьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: sas@physics.susu.ac.ru

**Gelchinski Boris Rafailovich** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), head of laboratory, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

**Гельчинский Борис Рафаилович** – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, Институт металлургии Уральского отделения РАН.

**Korenchenko Anna Evgenievna** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), senior researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

**Коренченко Анна Евгеньевна** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИМЕТ УрО РАН.

e-mail: korenchenko@physics.susu.ac.ru

## УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛОТНОЙ МАКРОСТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОКОРУНДОВЫХ ПЛАСТИН В ВАЛКАХ-КРИСТАЛЛИЗАТОРАХ

*В.Е. Гладков, В.М. Березин, Н.Б. Жеханова*

Представлены результаты исследования структуры электрокорундовых пластин, закристаллизованных в валках-кристаллизаторах. Показано, что условия формирования макро- и микроструктуры электрокорундовых пластин «ввиду ограниченной пластичности корунда» отличаются от таковых при формировании пластин из металлического расплава. Установлена аналитическая связь между кинетическими условиями формирования плотной макроструктуры пластин и конструктивными параметрами валков-кристаллизаторов.

*Ключевые слова:* электрокорунд, абразив, кристаллизация, микроструктура.

### Введение

Способ охлаждения расплава при синтезе циркониевого электрокорунда {сплавов  $Al_2O_3 - 10-40$  мас.%  $ZrO_2$ } при производстве абразивного зерна для силового шлифования выступает как «своеобразный инструмент», с помощью которого получают слиток с размерами и формой, удобными для его переработки на шлифовальное зерно с минимальными энергетическими затратами и материальными потерями [1–4]. Основное требование к способу охлаждения состоит в том, чтобы в макроструктуре сформированных слитков зона столбчатых кристаллов [3, 4] была сведена до размеров шлифовального зерна, а при их дроблении получалось зерно с максимальным коэффициентом изометричности (определяемым как величина соотношения между радиусами описанной и вписанной сфер для частиц в продукте дробления). Среди известных многочисленных способов охлаждения расплава данному условию удовлетворяют [1–4]: 1) кристаллизация в объёмах между металлическими шарами, загружаемыми в изложницу при сливе расплава, либо в щелевых изложницах с размером щелей, сопоставимых с максимальным размером необходимой фракции абразивного зерна; 2) кристаллизация расплава в валках-кристаллизаторах. Эти способы предпочтительны для периодического процесса, поскольку их реализация требует большой металлоемкости (соотношение масс расплава и охлаждающей среды находится в пределах от 1:1 до 1:3) и значительных встречных грузопотоков. При этом исключено оперативное влияние на процесс кристаллизации. Кристаллизация расплава в валках-кристаллизаторах процесс управляемый и с точки зрения организации непрерывной разливки расплава наиболее предпочтителен.

В практике использования валков-кристаллизаторов условия формирования плотной макро- и микроструктуры пластин из металлического расплава рассматривают как последовательность следующих процессов: литья, кристаллизации и сварки под давлением при пластической деформации (прокатке).

В отличие от обычной прокатки, валки-кристаллизаторы до заливки расплава сомкнуты. Поступающий в пространство между валками расплав (клин расплава, рис. 1) кристаллизуется на их поверхностях, образуя две твердые корочки. Эти корочки толщиной  $\varepsilon \geq d/2$  (рис. 1) перед выходом из валков-кристаллизаторов сжимаются с прослойкой «полужидкой фазы» не успевшей закристаллизоваться. При этом валок  $l$  отодвигается на величину толщины ленты  $d$ , свариваемой из двух корочек  $\varepsilon \geq d/2$ , под давлением упругих элементов, прижимающих его к валку с неподвижной осью вращения. В этом случае при сваривании корочек за счет пластической деформации происходит устранение усадочной пористости.

Анализ макро- и микроструктуры пластин различных электрокорундовых материалов, полученных при многолетнем опыте использования валков-кристаллизаторов (Челябинский абразивный завод) показал, что они характеризуются значительной пористостью. При этом пористость как физическая неоднородность материала (рис. 2) является в основном следствием усадочных

процессов и в принципе сопровождается химической неоднородностью. Это один из основных дефектов получаемого материала.

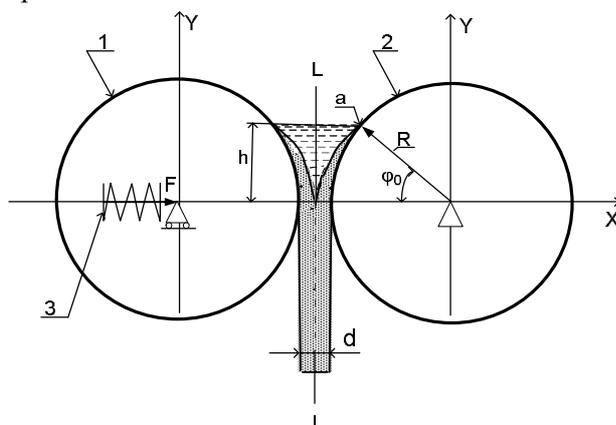


Рис. 1. Схема формирования пластины в валках-кристаллизаторах:  
1 – валок с подвижной осью вращения; 2 – валок с неподвижной осью вращения; 3 – упругий элемент

Наиболее развитая пористость наблюдается в центральной части поперечного сечения пластин. Осевая пористость (вдоль пластин) проявляется в виде рассеянной пористости, представляющей собой отдельные усадочные пустоты (рис. 2, а, б, в), которые при слиянии приводят к расслоению пластины на две половинки. При систематическом исследовании установлено, что оба вида пористости обнаруживаются в макроструктуре пластин одной плавки [4, 6].

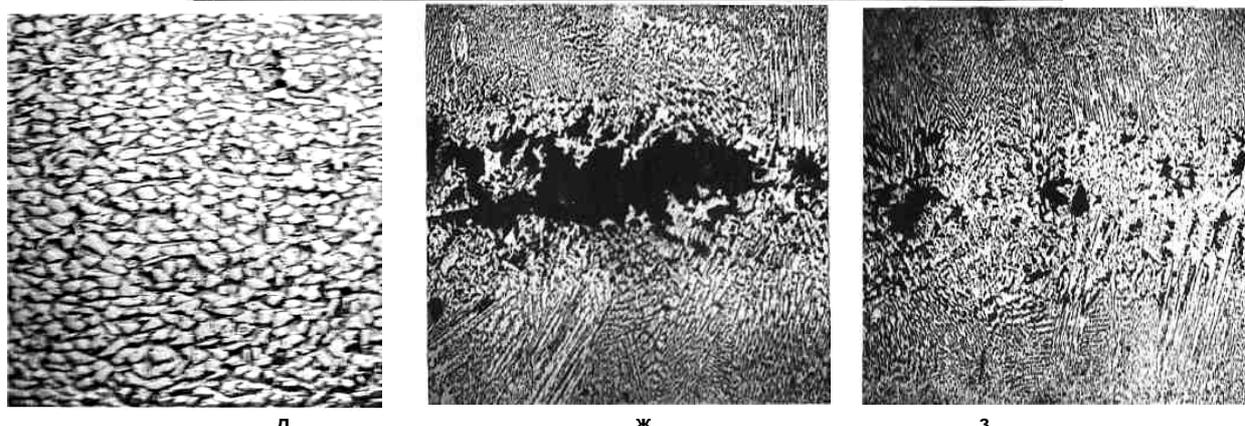


Рис. 2. Типичная макроструктура электрокорундовых пластин, закристаллизованных в валках-кристаллизаторах (а, б, в, г). Микроструктура пластин по сечению: белый электрокорунд (д), циркониевый электрокорунд (ж, з),  $\times 70$

### Условия формирования плотной макроструктуры пластин

Для анализа перемещения фронта кристаллизации (в соответствии с изложенной выше последовательностью формирования плотной пластины) приняты следующие параметры и условия:  $R$  – радиус валков;  $\omega$  – угловая скорость валков;  $h$  – высота клина расплава. Клин расплава при вращении валков охлаждается симметрично, а изотермы симметричны относительно вертикальной плоскости L–L. При непрерывной работе валков гетерогенная кристаллизация начинается в точке (а), когда расплав соприкасается с поверхностью валков, и заканчивается при повороте на угол  $\varphi_0$ . Координаты фронта кристаллизации в любой момент времени относительно неподвижной системы отсчета с началом координат в центре валков определяются системой уравнений:

$$X = R(t) \cos(\varphi_0 - \omega t), Y = R(t) \sin(\varphi_0 - \omega t),$$

где  $R(t)$  – радиус-вектор, описывающий положение фронта кристаллизации на поверхности валков при их повороте на угол  $\varphi_0 \geq \varphi \geq 0$ . При  $\varphi = \varphi_0$   $R(t) = R$ ; при  $\varphi = 0$   $R(t) = R + d/2$ .

Непрерывное формирование плотной ленты толщиной  $d$  на выходе из валков-кристаллизаторов должно обеспечиваться при сваривании под давлением корочек толщиной  $\varepsilon \geq d/2$ . Необходимое время для формирования корочки толщиной  $\varepsilon \geq d/2$  можно оценить из модифицированного закона квадратного корня [5] в соответствии с равенством

$$t = \frac{d^2}{4m_0^2} \left[ 1 + \frac{C}{2L} (T_p - T_k) \right]^2, \quad (1)$$

а скорость выхода пластины (сваренной под давлением из двух корочек) – из валков кристаллизаторов по уравнению

$$V = \frac{\varphi_0 D}{2t}, \quad (2)$$

где  $m_0$  – коэффициент затвердевания неперегретого расплава [6];  $C$  – удельная теплоемкость расплава;  $L$  – удельная теплота кристаллизации расплава;  $D$  – диаметр валков;  $T_p$  – температура сливаемого расплава;  $T_k$  – температура начала кристаллизации.

Угол поворота валков  $\varphi_0$  за время  $t$ , необходимое для формирования корочки толщиной  $\varepsilon \approx d/2$ , определяется из очевидного соотношения (рис. 1):

$$\varphi_0 = \arcsin \frac{h}{R}. \quad (3)$$

После подстановки (1) и (3) в равенство (2) и соответствующих преобразований получим уравнение

$$V = \frac{2m_0^2 D \arcsin \frac{2h}{D}}{d^2 \left[ 1 + \frac{C}{2L} (T_p - T_k) \right]^2}, \quad (4)$$

определяющее взаимосвязь между конструктивными параметрами валков-кристаллизаторов, высотой клина сливаемого расплава и его теплофизическими характеристиками.

Графическое представление уравнения (4) в виде номограммы (рис. 3) [7], позволяет компактно представить зависимость скорости выхода пластины из валков-кристаллизаторов от переменных, изменяющихся в ходе технологического процесса.

Например, необходимо определить скорость выхода ленты при следующих заданных технологических параметрах: температура сливаемого расплава ( $T_p = 2000$  °С), температура кристаллизации ( $T_k = 1900$  °С); толщина ленты 2,0 мм, радиус валков 500 мм при обеспечении высоты клина расплава  $h/R \leq 0,4$ . Ключ для пользования номограммой при данных параметрах указан на рис. 3 последовательностью отрезков, ограниченных стрелками. На шкале  $T_p$  из точки, соответствующей температуре 2000 °С, проводим прямую, параллельную нижнему обрезу номограммы, до пересечения с линией, отвечающей толщине ленты  $d = 2,0$  мм. Из точки пересечения опускаем перпендикуляр на нижний обрез диаграммы до пересечения с линией, отвечающей радиусу валков  $R = 500$  мм. Из найденной точки пересечения проводим линию, параллельную нижнему

обрезу диаграммы, до пересечения с линией, отвечающей заданному значению  $h/R = 0,4$ , и из данной точки опускаем перпендикуляр на шкалу скорости выхода ленты из валков.

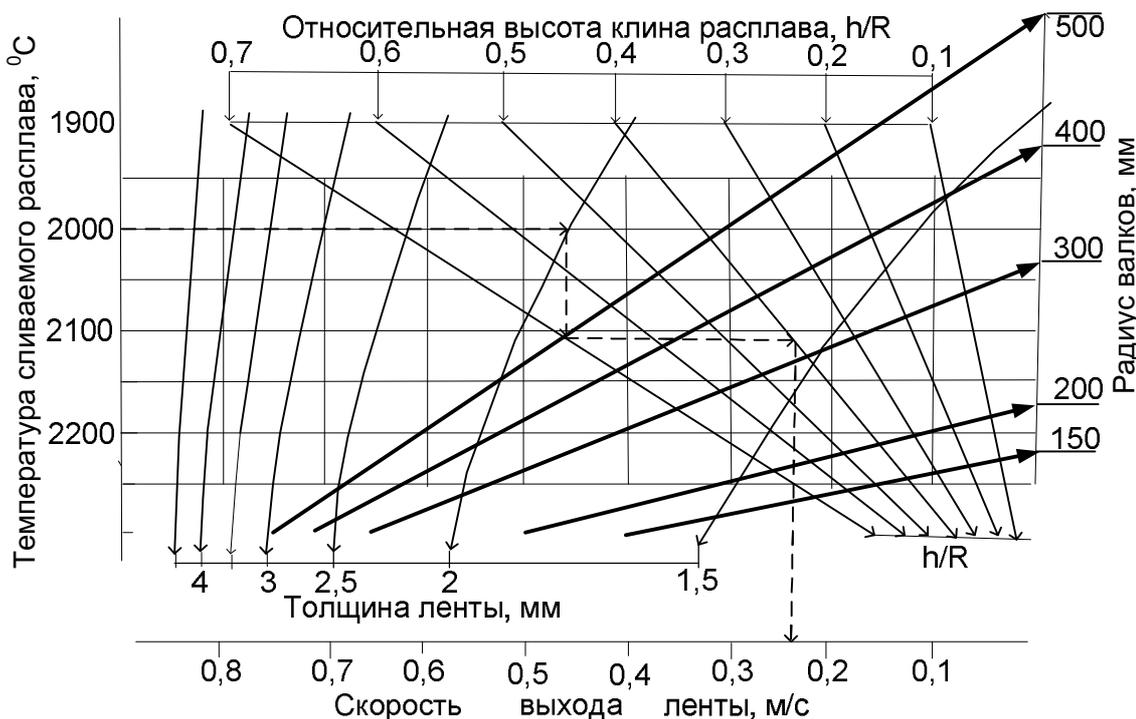


Рис. 3. Номограмма, иллюстрирующая взаимосвязь между температурой сливаемого расплава, конструктивными параметрами валков-кристаллизаторов и их производительностью

**Выводы**

Уравнение (4) и соответствующая ему номограмма (рис. 3) описывают условия формирования плотной ленты в определенном сечении валков-кристаллизаторов. При этом скорость выхода ленты  $V$  толщиной  $d$  из валков-кристаллизаторов с определенными габаритами зависит от двух технологических параметров – высоты клина расплава и его температуры.

Из уравнения (4) и номограммы (рис. 3) следует, что если скорость выхода пластин, высота клина расплава по длине валков и его температура не согласованы, то образование усадочной пористости и рыхлости неизбежно. Такое положение объясняется тем, что основной эффект кристаллизации расплава в валках-кристаллизаторах, а именно, «сваривание» корочек, сформированных на поверхностях толщиной  $\epsilon \approx d/2$ , и их последующее обжатие не происходит. Спрямление фронта закристаллизованного материала расплава за счет прижима упругими элементами (обеспечивающими  $\epsilon = \text{const}$  по длине растекания (рис. 1) невозможно, поскольку пластическая деформация корунда ограничена [8]. В этом случае расплав, проникая в образующиеся щели, кристаллизуется с усадкой на  $\leq 30\%$  в «пластине-изложнице» с тонкими стенками из корунда ( $\epsilon \leq d/2$ , рис. 2 в) после её выхода из валков-кристаллизаторов.

**Литература**

1. Гасик, М.И. Абразивные материалы / М.И. Гасик, А.М. Парада // Неорганические материалы СССР. – Киев: Наук. думка, 1983. – 720 с.
2. Парада, А.М. Электротермия неорганических материалов / А.М. Парада, М.И. Гасик. – М. Металлургия, 1990. – 203 с.
3. Гладков, В.Е. Влияние условий охлаждения расплава на формирование структуры и фазового состава в слитках сплавов  $Al_2O_3-ZrO_2$  / В.Е. Гладков, В.М. Березин, Н.Б. Жеханова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2010. – Вып. 2. – № 9(185). – С. 27–31.
4. Жеханова Н.Б. Влияние условий охлаждения расплава на структуру и фазовый состав доэвтектических сплавов  $Al_2O_3-ZrO_2$ : автореферат дис. ... канд. хим. наук / Н.Б. Жеханова. – Свердловск: Изд-во УПИ, 1986. – 19 с.

5. Хворинов, Н.И. Кристаллизация и неоднородность стали: пер. с чешск. / Н.И. Хворинов. – М.: Машгиз, 1958. – 392 с.
6. Зубов, А.С. Исследование и разработка процесса получения абразивного материала для силового шлифования на основе корунда: автореферат дис. ... канд. техн. наук / А.С. Зубов. – Л.; Челябинск, 1982. – 35 с.
7. Хованский, Г.С. Основы номографии / Г.С. Хованский. – М.: Наука, 1976. – 351 с.
8. Классен-Неклюдова, М.В. Рубин и сапфир / М.В. Классен-Неклюдова, Х.С. Багдасаров. – М.: Наука, 1974. – 263 с.

*Поступила в редакцию 10 сентября 2010 г.*

## **CONDITIONS OF FORMATION OF DENSE MACROSTRUCTURE OF ELECTROCORUNDUM PLATES IN ROLLERS OF CRYSTALLIZERS**

The results of research of the structure of the crystallized elektrocorundum plates in rollers – the crystalliser. It was shown that the conditions for the formation of macro and microstructure of the elektrocorundum plates «because of the limited plasticity of corundum» are different from those for the formation of plates of crystallizer's liquid-alloy. An analytical connection between the kinetic terms of the dense microstructure formation of plates and structural parameters of rolls- crystallizers was found.

*Keywords: fused alumina, abrasive, crystallization, microstructure.*

**Gladkov Vladimir Evgenievich** is Cand. Sc. (Chemistry), associate professor, Instrument Production Technique department, South Ural State University.

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

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

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

**Zhekhanova Natalia Borisovna** – pensioner.

**Жеханова Наталья Борисовна** – в настоящее время на пенсии.

## ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНЫХ КОЛЕБАНИЙ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ

*А.Е. Коренченко, А.Ж. Илимбаева, В.П. Бескачко*

Проведено математическое моделирование течений в капле вязкой жидкости, лежащей на твердой поверхности и выведенной из состояния механического равновесия. Определены собственные частоты и коэффициенты затухания свободных колебаний капель различных жидкостей. Проведено сравнение результатов численного эксперимента и аналитической теории, известной для сферической капли.

*Ключевые слова:* поверхностное натяжение, лежащая капля, численное моделирование.

### Введение

Исследования колеблющейся левитирующей капли в последнее время часто используются для определения физико-химических свойств жидкостей [1]. Обработка результатов почти всех таких экспериментов проводится на основании аналитической теории, предложенной в [2, 3] и пригодной для малых колебаний сферической капли идеальной жидкости в отсутствие объемных сил. Согласно [2] колебания формы капли описываются как

$$r(\theta, \varphi, t) = R + \varepsilon(t)Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где  $R$  – радиус равновеликой жидкой сферы, находящейся в равновесии,  $Y_{lm}$  – сферическая гармоника,  $\varepsilon(t)$  – гармоническая функция времени,  $\varepsilon(t) = A \sin(\omega_n t + \varphi)$ . Частоты колебаний капли согласно [2] описываются формулой

$$\omega_n^2 = n(n-1)(n+2) \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma}{M}, \quad (1)$$

где  $n \geq 2$  – натуральное число,  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $M$  – масса капли. Основная частота колебаний получается при  $n = 2$ , при этом капля имеет вид эллипсоида вращения, отношение полуосей которого гармонически изменяется во времени.

Коэффициент затухания  $p$  для основной моды свободных колебаний капли, определенный как величина, обратная времени, в течение которого амплитуда колебаний уменьшается в  $e$  раз, определяется формулой [3]

$$p = \frac{20\pi}{3} \frac{R}{M} \eta, \quad (2)$$

где  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости жидкости.

Существуют исследования, в которых формулы (1), (2) применяются для анализа колебаний лежащей [4] или подвешенной [5, 6] капли с целью определения поверхностного натяжения и вязкости жидкости. Для такого обобщения, однако, нет достаточных оснований. Во-первых, формулы (1), (2) получены при условии отсутствия массовых сил, а все эксперименты [4–6] проводятся в поле сил тяжести, во-вторых, присутствие твердой подложки неизбежно внесет асимметрию в течение жидкости внутри капли при колебаниях, и в-третьих, в [7] показано, что всякое отличие равновесной формы капли от сферической приводит к изменению и расщеплению частот колебаний. Следовательно, параметры свободных колебаний капли в поле силы тяжести, лежащей на твердой подложке, должны отличаться от таковых для свободных колебаний сферической капли, причем тем сильнее, чем капля крупнее. В [8] проведен анализ колебаний капли, зажатой между двумя плоскими поверхностями, и показана возможность определения вязкости и поверхностного натяжения в таком эксперименте. Анализ колебаний лежащей капли и сравнение их параметров (частоты и коэффициента затухания) с таковыми для свободной капли (1), (2) ранее не проводились и составляют цель настоящей работы.

### Математическая модель и принятые приближения

Пусть капля находится на твердой горизонтальной подложке (рис. 1) в условиях, когда справедливы следующие приближения: 1) отсутствует испарение с поверхности жидкости, 2) имеет место осевая симметрия формы капли, распределений давления и течений в ней, 3) влиянием газовой среды на движение капли можно пренебречь, 4) тепловыделение, обусловленное трением в жидкости, незначительно и им можно пренебречь, 5) жидкость несжимаема, 6) на твердой границе выполнено условие прилипания, 7) отсутствует гистерезис смачивания. Тогда уравнения движения жидкости в капле можно записать в виде:

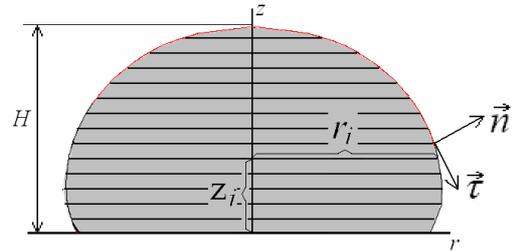


Рис. 1. Схема эксперимента

$$\frac{\partial V_r}{\partial t} = -(\vec{V} \cdot \nabla) V_r - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} + \nu \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial V_r}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} - \frac{V_r}{r^2} \right), \quad (3)$$

$$\frac{\partial V_z}{\partial t} = -(\vec{V} \cdot \nabla) V_z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \nu \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial V_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right), \quad (4)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \rho \left( - \left( \frac{\partial V_r}{\partial r} \right)^2 - \left( \frac{V_r}{r} \right)^2 - 2 \frac{\partial V_z}{\partial r} \frac{\partial V_r}{\partial z} - \left( \frac{\partial V_z}{\partial z} \right)^2 \right). \quad (5)$$

Уравнения (3) и (4) представляют собой уравнения Навье–Стокса, а (5) – уравнение Пуассона для давления. В (3)–(5) использованы следующие обозначения:  $\vec{V} = \{V_r, V_z\}$  – вектор скорости,  $P$  – давление сверх гидростатического,  $\rho$ ,  $\nu$  – плотность и кинематическая вязкость жидкости,  $g$  – ускорение свободного падения.

В модели приняты следующие граничные условия:

1) на твердой подложке равны нулю обе составляющие скорости:

$$V_r|_{z=0} = 0, \quad V_z|_{z=0} = 0, \quad (6)$$

2) касательное напряжение равно нулю в каждой точке границы раздела «жидкость–газ»:

$$\left( 2n_z n_r \left( \frac{\partial V_r}{\partial r} - \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) + (n_z^2 - n_r^2) \left( \frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{\partial V_r}{\partial z} \right) \right) \Big|_{\Gamma} = 0, \quad (7)$$

где  $\vec{n} = \{n_r, n_z\}$  – вектор нормали к поверхности жидкости,  $\Gamma$  – граница «жидкость–газ»,

3) разность нормальных давлений определяется формулой Лапласа

$$\left( -P + 2n_z^2 \rho \nu \frac{\partial V_r}{\partial r} - 2n_z n_r \rho \nu \left( \frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{\partial V_r}{\partial z} \right) + 2n_r^2 \rho \nu \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) \Big|_{\Gamma} = \sigma K, \quad (8)$$

здесь  $K$  – кривизна поверхности капли.

Для замыкания системы (3)–(8) в граничных ячейках записывается уравнение непрерывности

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0. \quad (9)$$

Уравнения (3)–(9) приводятся к безразмерной форме так, что все расстояния относятся к  $R$ , скорости – к  $\nu/R$ , давление – к  $\rho \nu^2/R^2$ , время – к  $R^2/\nu$ .

### Численный метод решения

Для решения системы уравнений (3)–(9) использовалась разностная схема, построенная на основе равномерной пространственной сетки. Пространственные производные внутри капли аппроксимировались центральными разностями, на границе – односторонними. Временная производная вычислялась вперед по времени. Сетка перестраивалась на каждом временном шаге в соответствии с изменениями в форме капли. Системы линеаризованных разностных уравнений решались методом исключения Гаусса. При проведении тестовых расчетов шаг по времени и пространству уменьшался до тех пор, пока результаты не переставали зависеть от параметров разностной схемы.

В численном решении задачи можно выделить три этапа. На первом проводится решение уравнения (5) с граничным условием (8) для определения поля давления при фиксированных распределении скорости и форме капли. На втором этапе проводится решение уравнений (3), (4) при граничных условиях (6), (7), (9) и находится поле скоростей при фиксированных давлении и форме поверхности капли. На третьем этапе из уравнений

$$r_i^{t+\Delta t} = r_i^t + V_r|_r \cdot \Delta t, \quad z_i^{t+\Delta t}|_r = z_i^t|_r + V_z|_r \cdot \Delta t \quad (10)$$

определяется новая форма капли. В (10)  $r_i$  есть поперечный радиус капли на высоте  $z_i$  (рис. 1). Радиус пятна смачивания определяется из условия отсутствия гистерезиса смачивания, т.е. в предположении, что краевой угол всегда один и тот же и определяется свойствами границы жидкость–газ–твердое тело. При построении новой формы капли участки между точками свободной границы  $(r_i^{t+\Delta t}, z_i^{t+\Delta t})|_r$  аппроксимируются отрезками прямых. Затем производится построение новой разностной сетки с учетом изменений формы. Таким образом, использованный численный метод является одним из методов расщепления по физическим процессам [9].

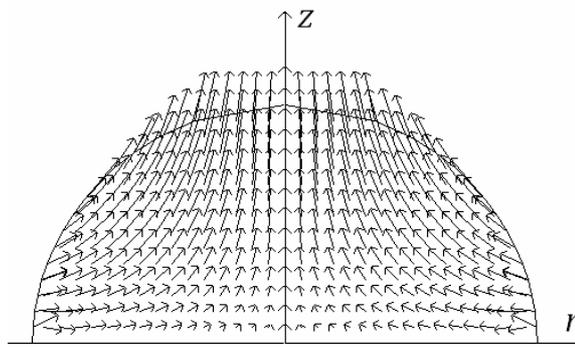


Рис. 2. Основная мода колебаний. Мгновенное распределение скорости течений в капле

### Обсуждение результатов

В разностной формулировке форма капли определяется радиусами своих поперечных сечений, поэтому для моделирования ее начального неравновесного состояния достаточно задать произвольные радиусы  $\{r_i\}$ , совместимые с безразмерным объемом капли, равным  $V = 4\pi/3$ . В расчетах в качестве неравновесных начальных  $\{r_i\}$  использовались равновесные значения, найденные в предварительном расчете для капли жидкости с поверхностным натяжением, немного отличающимся от исходного. Наибольшее отклонение радиуса  $r_i$  от равновесного значения составляло менее 1 мкм.

На рис. 2 изображено поле скоростей в поперечном сечении капли воды с радиусом равновеликой капли, равным  $R = 1,0$  мм. Изучение мгновенных картин распределения скоростей показывает, что в основной моде колебаний капля остается выпуклой, испытывая периодические сжатия-расширения в осевом и радиальном направлениях – подобно тому, как колеблется свободная капля в своей основной моде. На рис. 3 изображена временная зависимость отклонения высоты капли от ее равновесного значения для тех же условий, что и на рис. 2. Анализ этой зависимости показывает, что на этапе, когда колебания уже установились, но еще не слишком малы, она хорошо аппроксимируется затухающей синусоидой

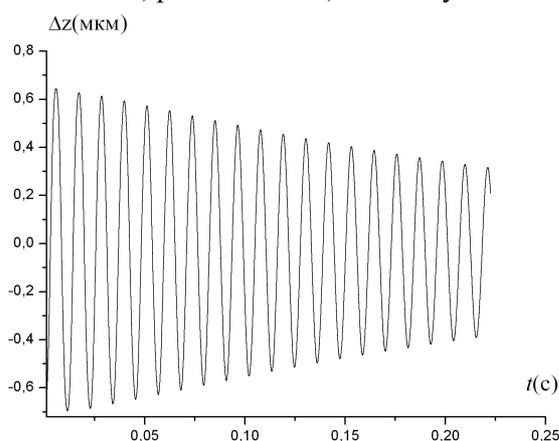


Рис. 3. Временная зависимость отклонения высоты колеблющейся капли от равновесной

$z = Ae^{-pt} \sin(\omega t + \varphi)$ . Это позволяет определить коэффициент затухания  $p$  и частоту  $\omega$  колебаний подгонкой этих параметров под данные численного эксперимента. Последняя проводилась методом наименьших квадратов, а минимизация целевой функции – методом Розенброка [10].

На рис. 4 и 5 изображены зависимости частоты колебаний от поверхностного натяжения и коэффициента затухания от вязкости жидкости. Результаты расчетов показаны точками. Пунктирные кривые на рисунках представляют собой результаты аппроксимации численных данных степенной функцией вида  $y = a(x - b)^c$ . Для зависимости частоты от поверхностного натяжения,  $\omega(\sigma)$ , параметр  $c$  степенной функции оказался равен 0,497, а для зависимости  $p(\nu)$   $c = 0,989$ . Это позволяет заключить, что характер этих зависимостей качественно одинаков для лежащей и свободной капли:  $\omega \sim \sqrt{\sigma}$  и  $p \sim \nu$ .

Однако абсолютные значения частот и коэффициентов затухания колебаний лежащей и свободной каплей одной и той же жидкости, имеющих одинаковый размер, существенно отличаются. Сплошными линиями на рис. 4 и 5 изображены аналитические зависимости (1), (2) для колебаний свободной капли. Видно, что частоты основной моды колебаний свободной и лежащей ка-

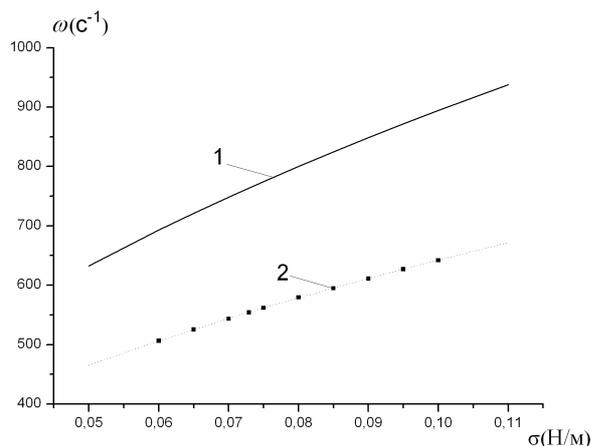


Рис. 4. Зависимость частоты свободных колебаний лежащей капли от поверхностного натяжения на границе «жидкость–газ»: 1 – аналитическая теория [2, 3], 2 – численный расчет

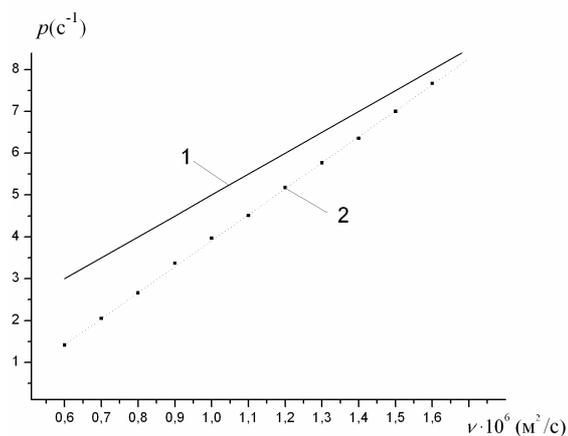


Рис. 5. Зависимость коэффициента затухания колебаний от вязкости жидкости: 1 – аналитическая теория [2, 3], 2 – численный расчет

пли отличаются в рассмотренном диапазоне изменения  $\sigma$  более чем на 30 %, причем разница возрастает с увеличением коэффициента поверхностного натяжения. Различие в значениях коэффициента затухания колебаний имеет такую же относительную величину и увеличивается с уменьшением коэффициента вязкости.

## Заключение

Проведен численный анализ эволюции формы лежащей капли, выведенной в начальный момент из состояния механического равновесия. Показано, что обратный переход в положение равновесия происходит в виде затухающих колебаний, параметры которых (частота и коэффициент затухания) зависят от свойств жидкости. Величины этих параметров существенно отличаются для свободной и лежащей каплей, что необходимо учитывать при интерпретации опытных данных [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 10-03-00719-а.

## Литература

1. Egry, I. Surface tension of liquid metals and alloys / I. Egry, E. Ricci, R. Novakovic, S. Ozawa // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – V. 159. – P. 198–212.
2. Rayleigh, Lord. Capillary phenomena of jets / Lord Rayleigh // *Proc. Roy. Soc. London A*. – 1879. – V. 29. – P. 71–79.
3. Chandrasekhar, S. The oscillations of viscous liquid globe / S. Chandrasekhar // *Proc. Lond. Math. Soc.* – 1959. – V. 9. – P. 141–149.
4. Емец, Е.П. Определения вязко-упругих характеристик материалов при высоких температурах/ Е.П. Емец, Г.Ю. Коломейцев, В.В. Широков // *Материалы научной сессии МИФИ*. – 2006. – С. 34–35.
5. Moon, J.H. The lowest oscillation mode of a pendant drop / J.H. Moon, B.H. Kang // *Phys. Fluids*. – 2006. – V. 18. – P. 021702.

6. A theoretical and experimental study on the oscillation of a hanging drop / T. Tsukada, M. Sato, N. Imaishi *et al.* // J. Chem. Eng. Jpn. – 1987. – V. 20. – P. 88–93.
7. Egry, I The oscillating drop technique revisited / I. Egry, H. Giffard, S. Schneider // Meas. Sci. Technol. – 2005. – V. 16. – P. 426–431.
8. Коренченко, А.Е. Колебания капли вязкой жидкости, ограниченной двумя плоскостями / А.Е. Коренченко, В.П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7(62). – С. 104–108.
9. Белоцерковский О.М. Численное моделирование в механике сплошных сред / О.М. Белоцерковский. – М.: Наука, 1984. – 519 с.
10. Химмельблау, Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау. – М.: Мир, 1975. – 602 с.

*Поступила в редакцию 28 марта 2011 г.*

### NUMERICAL STUDY OF FREE VIBRATIONS OF A SESSILE DROP

The mathematical modeling of the flows that appear in a viscous liquid sessile drop after its equilibrium state is disturbed has been carried out. The free oscillation's frequency and the decay coefficient are obtained for different liquids. The comparison of the numerical results with the analytical theory describing the vibrations of a semispherical free-force drop has been developed.

*Keywords: surface tension, sessile droplet, computer simulation.*

**Korenchenko Anna Evgenievna** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), senior researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

**Коренченко Анна Евгеньевна** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИМЕТ УрО РАН.

e-mail: korenchenko@physics.susu.ac.ru

**Pimbaeva Aigul Jerspaeвна** is Student, Physics Department, South Ural State University.

**Илимбаева Айгуль Жеспбаевна** – студентка, физический факультет, Южно-Уральский государственный университет.

**Beskachko Valeriy Petrovich** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

**Бескачко Валерий Петрович** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА РАСТВОРЕНИЕ ВОДОРОДА В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

*А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев, М.С. Ракитин*

С помощью расчетов из первых принципов на основе теории функционала плотности рассмотрено влияние малых примесей замещения (Pd, Ti, Cr, Mn, V) на энергию растворения водорода в ОЦК-решетке железа. Исследованы объемные эффекты при введении примесей в металл. Выяснено, что наибольшее влияние на энергию растворения водорода оказывают примесные атомы Pd, Ti и Cr, что объясняет захват водорода этими примесями.

*Ключевые слова:* адсорбция водорода, водородные ловушки, сплавы железа, теория функционала плотности, квантово-химическое моделирование, WIEN2k.

### Введение

Проблемы, возникающие при взаимодействии водорода с железом и его сплавами, известны металлургам еще с XIX века. В 1875 г. Джонсон [1] отметил, что водород в железе и сталях вызывает уменьшение пластичности. Исследования показали, что адсорбированный водород может значительно изменять механические свойства металла, тем самым вызывая его разрушение. Существенные усилия исследователей в этой области были направлены на изучение процессов растворения водорода в железе и его сплавах как в твердом, так и в жидком агрегатных состояниях для выяснения природы поведения водорода (например, [2, 3]). В 1980 г. вышел обзор Хирша [4], в котором были собраны и обсуждены результаты всех вышедших к этому моменту работ по растворению водорода в железе и его сплавах.

Существенное влияние на процессы захвата и удержания водорода в железе могут оказывать примеси, что открывает путь к управлению его растворимостью и предотвращению негативных воздействий на механическую прочность водородных трещин (флокенов). До недавнего времени в литературе почти отсутствовали сведения о влиянии легирующих элементов на растворимость водорода за исключением относительно старых монографий Гельда [5, 6]. Благодаря работам Архарова [7, 8] стало известно о сильном воздействии примесей палладия. Было показано, что малые добавки палладия (< 0,5 ат. %) в значительной мере, если не полностью, подавляют флокенообразование благодаря тому, что атомы палладия сильно притягивают к себе атомы водорода, не давая им диффундировать и скапливаться. Некоторые попытки исследования сплавов железа с палладием были сделаны в работе [9]. Эксперименты проводились на многослойных пленках Pd/Fe. Было выяснено, что диффузия водорода через изучаемые слои существенно уменьшается, что говорит о том, что палладий в железе захватывает водород, не давая ему диффундировать. Изучению электронных свойств Fe–Pd с внедренным водородом посвящена работа [10], где рассматриваются ГЦК и ГЦТ решетки с высокими концентрациями палладия. В обеих структурах происходит процесс адсорбции водорода. Расстояния Pd–H в ГЦК и ГЦТ структурах составляют 3,19 а.е. и 3,53 а.е. соответственно, что меньше стехиометрического расстояния в гидриде Pd–H (3,87 а.е.). Анализ электронной структуры показал, что природа взаимодействия Fe–H и Pd–H имеет локальный характер. Пики в плотностях состояний, связанные с внедрением водорода, возникают при энергиях 15–16 эВ (1,1–1,2 Рб), т.е. 1s уровень водорода расположен ниже дна *d*-зоны. Похожие результаты наблюдаются и при растворении водорода в ГЦК-железе с вакансиями, водород растворяется в позициях, близких к тетраэдрическим порам [11]. Стоит отметить, что подобных исследований растворения водорода в ОЦК-железе с палладием ранее не проводилось.

Наряду с описанными выше работами последние публикации [12–15] показывают, что наиболее интересными элементами с точки зрения захвата водорода являются палладий, титан, хром, ванадий и некоторые другие переходные металлы. В работе Кульковой и др. [12] показано, что поверхность Pd/TiFe (110) обладает хорошими адсорбционными свойствами, при этом палладий значительно увеличивает адсорбцию по сравнению с чистой поверхностью TiFe (001). Исследование [13] показало, что поверхности FeTi (001), (110) и (111) охотно адсорбируют водород в мо-

лекулярном и атомарном состояниях. В [14] выяснено, что наибольшей поглощающей водород способностью обладает сплав  $Ti_{0,85}VFe_{0,15}$ , однако с ростом концентрации железа адсорбция существенно уменьшается. Там же было показано, что при замещении ванадия атомами хрома ( $Ti_{0,8}V_{0,4}Fe_{0,2}Cr_{0,6}$ ) процесс адсорбции не требует термического воздействия в процессе активации. В недавнем исследовании [15] изучались свойства сплавов  $V_{30}-Ti-Cr-Fe$ , было показано, что адсорбция водорода зависит от отношения  $Ti/(Fe+Cr)$ , при этом наиболее эффективное поглощение водорода наблюдалось при отношении, равном 1. Наиболее адсорбирующим оказался сплав  $V_{0,30}Ti_{0,35}Cr_{0,25}Fe_{0,10}$ .

Наиболее полное исследование взаимодействия водорода с точечными дефектами в железе проведено методами первопринципного моделирования в недавней работе [16], где получены значения энергии связи водорода с атомами Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Nb, Mo и Cd. Оказалось, что энергия связи водорода с Si, Cr, Mn, Co, и Mo близка к нулю, а остальные примеси замещения захватывают водород с положительной энергией связи до 0,25 эВ. Данные результаты представляют несомненный интерес, однако следует отметить, что полученные значения энергии взаимодействия находятся на пределе вычислительной точности первопринципного моделирования, в силу чего нуждаются в дополнительном подтверждении. Кроме того, в литературе (включая и работу [16]) отсутствуют данные о влиянии малых примесей палладия на растворение водорода в ОЦК-железе. Поэтому, продолжая исследование, начатое в работах [17] и [18], мы поставили перед собой задачу исследования влияния малых примесей палладия, титана, хрома, марганца и ванадия на растворимость водорода в ОЦК-железе, а также в определении энергии взаимодействия водорода с указанными примесями.

### Методика моделирования

Моделирование проводилось с помощью программного пакета WIEN2k [19], реализующего метод линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ), который является полноэлектронным методом теории функционала плотности. Использовалось приближение обобщенного градиента плотности с обменно-корреляционным потенциалом GGA-PBE96 [20], широко используемым в последнее время в работах по исследованию растворения водорода в  $\alpha$ -железе [например, 2]. Суперячейка во всех расчетах состояла из 54 узлов ОЦК-решетки, заполненных 53 атомами железа и 1 атомом примеси замещения, а также внедренного атома водорода. На первых этапах моделирования без учета структурной релаксации использовался параметр кристаллической решетки, равный экспериментальному значению для  $\alpha$ -железа без примесей (5,4169 а.е.) [21], а когда проводилась релаксация кристаллической решетки, этот параметр варьировался. Исследования в работе [18] с использованием пакета WIEN2k показали, что достаточно использовать следующие значения основных параметров моделирования:  $K_{\max} = 5,0$  а.е.<sup>-1</sup> (что соответствует энергии обрезания плоских волн, равной 340 эВ) и количество  $k$ -точек, большее 20 для элементарной ячейки из 54 атомов железа и 1 атома водорода. Количество  $k$ -точек выбиралось равным 24, радиус МТ-сфер атомов железа был равен 2,0 а.е., а примесных атомов Pd, Ti, Cr, Mn, V – 2,2 а.е. Нами было проверено, что изменение радиусов МТ-сфер качественно не влияет на результат. В этой же работе [18] были подтверждены данные из [2] и [16], что атом водорода предпочтительно оккупирует тетраэдрическую позицию в  $\alpha$ -железе, поэтому основные вычислительные усилия в настоящей работе были направлены на случай растворения водорода в этой позиции в присутствии малых примесей, хотя было проведено несколько серий расчетов для случая занятия водородом октаэдрической поры с целью доказательства меньшей стабильности этой позиции даже в присутствии малых металлических примесей замещения. Были исследованы первые 5 окружений водорода, когда атомы примесей постепенно удалялись от атома водорода, последовательно замещая один из атомов железа. Критериями сходимости во всех расчетах были полная энергия и заряд с точностью более  $10^{-4}$  Рб и  $10^{-3} e^-$  соответственно, а в случае релаксации кристаллической решетки дополнительно использовался критерий сходимости по силам с точностью не хуже 2 мРб/а.е. Структурная релаксация состояла из объемной оптимизации с минимизацией внутренних координат. Объемная оптимизация осуществлялась для равных параметров решетки ( $a = b = c$ ), т.е. проводилось равномерное расширение и сжатие, было рассмотрено по 7 конфигураций для каждого состава с изменением параметра решетки от -1 % до +1 % с шагом 0,33 % от экспериментального параметра решетки ОЦК-железа. На каждом шаге изменения объема ячейки (параметра решетки) проводилась минимизация внутренних координат, т.е. проводился поиск

стабильной конфигурации с минимальной полной энергией и действующими на атомы силами, близкими к нулю. На каждом шаге минимизации проводился самосогласованный расчет электронной структуры. Моделирование производилось на высокопроизводительном вычислительном кластере СКИФ Урал [22] в параллельном режиме.

### Моделирование растворения водорода в ОЦК-железе с малыми примесями переходных металлов (Pd, Ti, Cr, Mn и V) без учета структурной релаксации

Важной характеристикой в оценке захвата и удержания водорода является энергия растворения. Она рассчитывается следующим образом:

$$\Delta E(H) = E(Fe_{n-1}MeH) - E(Fe_{n-1}Me) - \frac{1}{2}E[H_{2(g)}], \quad (1)$$

где  $\Delta E(H)$  – энергия растворения атома водорода в кристалле ОЦК-железа с примесями Me;  $E(Fe_{n-1}MeH)$  и  $E(Fe_{n-1}Me)$  – полные энергии  $Fe_{n-1}MeH$  и  $Fe_{n-1}Me$  соответственно;  $n$  – размер суперячейки, в нашем случае – 54;  $E[H_{2(g)}]$  – полная энергия молекулы водорода. Во всех исследованиях энергия  $E[H_{2(g)}]$  принималась равной – 2,346 Рб, что соответствует общепринятому экспериментальному значению [2, 23].

Для вычисления энергии растворения с использованием выражения (1) и для выявления примесей, оказывающих наиболее существенное влияние на растворение водорода, было проведено несколько серий расчетов полной энергии систем  $Fe_{53}MeH$  (Me = Pd, Ti, Cr, Mn, V) с описанными выше параметрами моделирования, однако без учета структурной релаксации. Эти расчеты были выполнены для выявления примесей, наиболее сильно влияющих на энергию растворения водорода. Здесь параметр решетки был равен экспериментальному значению для чистого ОЦК-железа.

На рис. 1 представлены результаты расчетов энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции ОЦК-решетки железа в зависимости от примеси замещения (Pd, Ti, Cr, Mn, V) и от расстояния атома водорода от этой примеси. Из графика видно, что наиболее существенное влияние на энергию растворения водорода оказывают примесные атомы палладия, титана и хрома. Атомы марганца и ванадия практически не изменяют энергию растворения водорода при удалении от него, т.е. нет наиболее предпочтительного окружения для захвата водорода этими примесями. Для всех составов кроме  $Fe_{53}MnH$  и  $Fe_{53}VH$  наименьшая энергия растворения

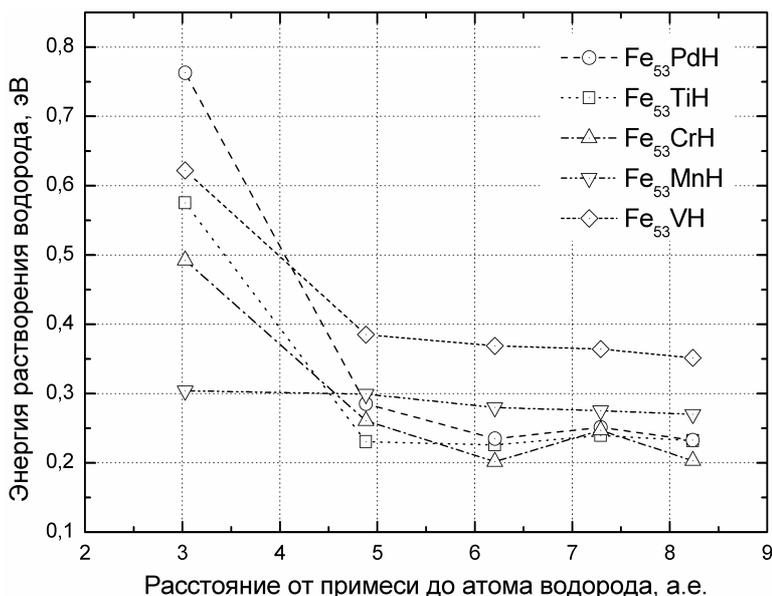


Рис. 1. Зависимость энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции ОЦК-железа от примеси и от расстояния атома водорода от примеси без структурной релаксации

водорода получается при расположении атома водорода в третьем окружении примесного атома. Это можно трактовать, как захват атома водорода примесью в ее третье окружение. При увеличении размера решетки до 96 атомов, т.е. при уменьшении концентрации примесей и водорода примерно в 2 раза полученная закономерность сохраняется.

Таким образом, наибольший интерес с точки зрения захвата водорода представляют примесные атомы палладия, титана и хрома.

На рис. 2 отражена зависимость энергии растворения водорода в октаэдрической позиции ОЦК-железа в зависимости от используемой примеси и от расстояния от этой примеси. Можно заметить, что в сравнении с предыдущим случаем качественно картина не изменилась. В данном случае наиболее существенное влияние на энергию растворения оказывают атом титана, находящийся во втором окружении водорода, и атомы палладия и хрома, находящиеся в третьем окружении водорода. Марганец и ванадий, как и в случае растворения водорода в тетраэдрической

поре, менее всего влияют на энергию растворения водорода. Следует отметить, что энергия растворения водорода в октаэдрической позиции в присутствии рассматриваемых примесей оказывается выше энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции, как и в случае ОЦК-железа без примесей. Следовательно, рассматриваемые примеси не влияют на энергетическую стабильность позиции растворения водорода в ОЦК-железе.

Описанные исследования были проведены без учета структурной релаксации, которая предъявляет существенные требования к вычислительным ресурсам. Они были нужны для исключения примесей, не влияющих на положение водорода в металле. Поскольку энергетически наиболее выгодной позицией растворения водорода в присутствии примесей является тетраэдрическая пора, и наибольшее влияние на энергию растворения водорода оказывают примеси палладия, титана и хрома, последующие исследования с учетом структурной релаксации были проведены именно для случая растворения водорода в тетраэдрической поре ОЦК-железа с примесными атомами палладия, титана и хрома.

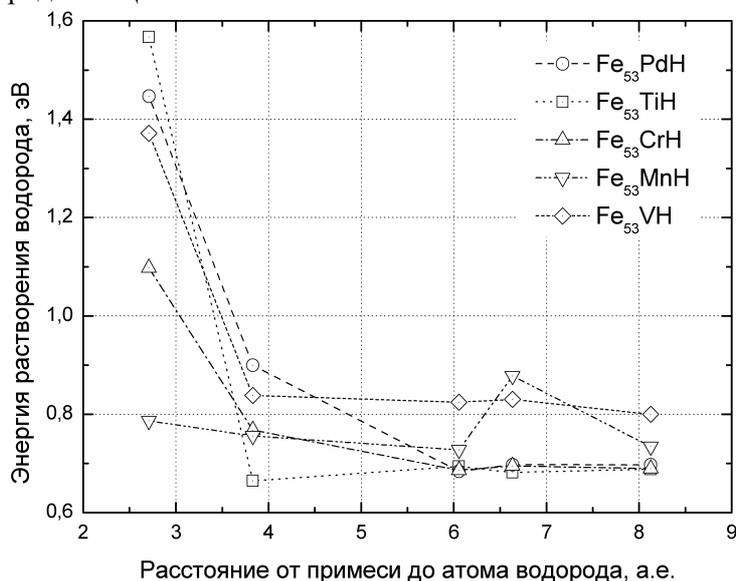


Рис. 2. Зависимость энергии растворения водорода в октаэдрической позиции ОЦК-железа от примеси и от расстояния атома водорода от примеси без структурной релаксации

### Моделирование растворения водорода в ОЦК-железе с малыми примесями переходных металлов (Pd, Ti, Cr) с учетом структурной релаксации

Энергия связи дает информацию о том, насколько сильно примесный атом замещения притягивает атом водорода. Рассчитывается она по следующей формуле (2):

$$E_{св}(H-Me) = E(Fe_nH) - E(Fe_{n-1}MeH), \quad (2)$$

где  $E_{св}(H-Me)$  – энергия связи атома водорода с атомом Me в ОЦК-железе;  $E(Fe_{n-1}MeH)$  и  $E(Fe_nH)$  – полные энергии  $Fe_{n-1}MeH$  и  $Fe_nH$  соответственно;  $n = 54$ .

С использованием выражения (2) нами была рассчитана энергия связи атома водорода с исследуемыми примесями замещения (Pd, Ti, Cr) по аналогии с работой [16]. Результаты сравнения приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Энергия связи водорода с примесями в позиции с минимальной энергией растворения**

Система	Энергия связи, эВ (наши данные)	Энергия связи, эВ (данные из [16])	Энергия связи, эВ (эксперимент)
H-Pd	0,087	–	–
H-Ti	0,091	0,08	0,19 [24]
H-Cr	0,032	0,00	0,10 [25]

Из табл. 1 видно, что полученная нами энергия растворения достаточно хорошо согласуется с результатами работы [16] и с экспериментальными данными из [24, 25]. В отличие от нулевого значения из [16] нами получено, что хром имеет ненулевую энергию связи, а значит, способен связываться с водородом. Энергия связи водорода с палладием оказалась равной 0,087 эВ, что подтверждает, что атом палладия охотно захватывает водород.

Рис. 3 отражает результаты моделирования растворения водорода в ОЦК-железе с малыми примесями переходных металлов (Pd, Ti и Cr) с учетом структурной релаксации. Из графика можно заметить, что позиции с минимальной энергией растворения водорода соответствует второе окружение атомов палладия и титана, а также третье окружение атома хрома. Сплошной горизонтальной линией отмечен уровень энергии растворения водорода в ОЦК-железе без приме-

сей. Величина этой энергии составляет 0,267 эВ, которая с хорошей точностью соответствует экспериментальному значению из работы [4], которое равно 0,296 эВ.

Видно, что все примеси понижают энергию растворения водорода, т.е. увеличивают его растворимость. Следует отметить, что при расположении примесного атома палладия в первом окружении атома водорода (первая точка слева), последний в процессе релаксации смещался в соседнюю тетраэдрическую позицию, отдаляясь от атома палладия и оказываясь в положении, близком к его второму окружению. Такой ситуации в случае с примесью титана и хрома не наблюдалось.

Структурная релаксация показала, что атом водорода увеличивает параметр решетки на 0,24 % от параметра решетки чистого ОЦК-железа. Малые примеси палладия, титана и хрома изменяют параметр решетки ОЦК-железа с водородом в большую сторону на 0,45, 0,16 и 0,10 % соответственно. Подробные данные приведены в табл. 2.

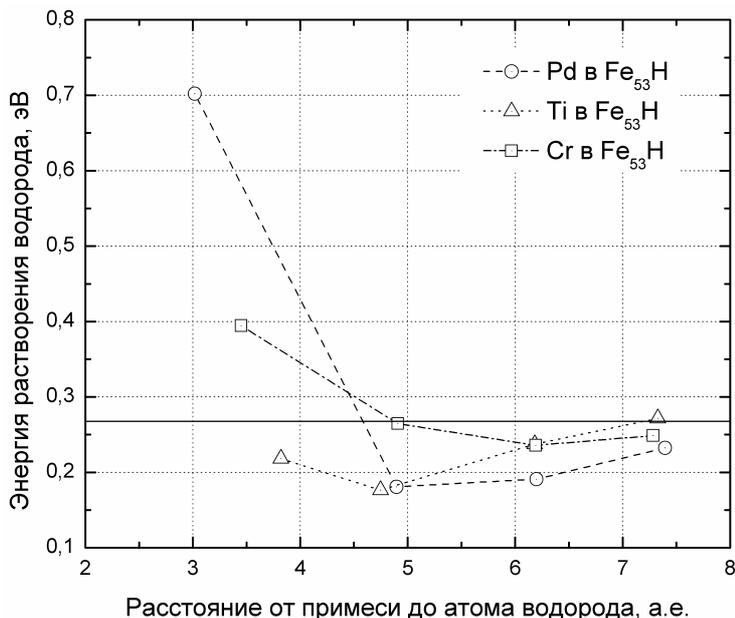


Рис. 3. Зависимость энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции ОЦК-железа от примеси и от расстояния атома водорода от примеси с учетом структурной релаксации

Таблица 2

Параметры решетки чистого ОЦК-железа и ОЦК-железа с примесями

Сплав	Параметр решетки $a$ , а.е.	Параметр решетки $a$ с водородом, а.е.
Fe <sub>54</sub>	5,362	5,375
Fe <sub>53</sub> Pd	5,388	5,399
Fe <sub>53</sub> Ti	5,373	5,384
Fe <sub>53</sub> Cr	5,368	5,381

Больше всего изменяют решетку ОЦК-железа атомы палладия как в случае без водорода, так и с водородом. Наблюдаются изменения решетки и атомами титана и хрома, хотя они не столь значительны.

Таким образом, с учетом структурной релаксации кристаллической решетки примесные атомы палладия и титана захватывают водород во второе окружение, а примесные атомы хрома – в третье. Внедряя малые примеси палладия, титана или хрома в сплавы на основе железа при их производстве можно добиться захвата и удержания водорода этими примесями, что позволит снизить адсорбцию и диффузию водорода, и, в конечном итоге, водородное охрупчивание.

## Выводы

Проведенное исследование позволило определить энергии растворения водорода в тетраэдрической и октаэдрической позициях ОЦК-железа в зависимости от расстояния до примесей палладия, титана, хрома, марганца и ванадия. При введении примесей в ОЦК-железо энергетически наиболее предпочтительной позицией для растворения водорода остается тетраэдрическая пора. Показано, что атомы марганца и ванадия слабо влияют на энергию растворения водорода в ОЦК-железе, что находится в хорошем согласии с данными работы [16], однако результаты для примеси хрома оказались различающимися. Выяснено, что наиболее существенное влияние на энергию растворения оказывают атомы палладия, титана и хрома. Атомы палладия и титана захватывают водород во второе окружение, атом хрома – в третье. В исследовании получено, что примеси внедрения и замещения значительно изменяют объем кристаллической решетки ОЦК-железа, поэтому очень важно учитывать этот факт в подобных расчетах. Введение малых концентраций

примесей палладия, титана и хрома может повлиять растворимость водорода при охлаждении сплава, что позволит уменьшить негативное влияние водорода на свойства сталей.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (ГК № 02.740.11.0539).

### Литература

1. Johnson, W.H. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids. / W.H. Johnson // In: Beachem CD, editor. Proceedings of the Royal Society of London. – 1875. – V. 23 (reproduced in «Hydrogen damage»). American Society for Metals, Ohio, 1977.
2. Jiang, D.E. Diffusion of interstitial hydrogen into and through BCC Fe from first principles / D.E. Jiang, E.A. Carter // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P. 064102–064111.
3. Structure of liquid iron hydrogen alloy under high pressure / Y. Katayama, H. Saitoh, Y. Yomogida, K. Aoki // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 215. – P. 012080\_1–012080\_4.
4. Hirth, J.P. Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel / J.P. Hirth // Metall. Trans. A. – 1980. – V. 11A. – P. 861–890.
5. Гельд, П.В. Водород и несовершенства структуры металла / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. – М.: Metallurgy, 1979. – 221 с.
6. Гельд, П.В. Водород в металлах и сплавах / П.В. Гельд, Р.А. Рябов. – М.: Metallurgy, 1974. – 272 с.
7. Архаров, В.И. О влиянии примеси палладия к железу на его проницаемость для водорода / В.И. Архаров, А.А. Кралина // ФММ. – 1959. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 45–52.
8. О возможности снижения склонности стали к флокенообразованию посредством малых добавок палладия / В.И. Архаров, А.А. Кралина, Л.И. Кватер, П.В. Склюев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1967. – № 1. – С. 105–111.
9. Hydrogen permeation through Pd/Fe and Pd/Ni multilayer systems / K. Yamakawa, M. Ege, M. Hirscher *et al.* // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 393. – P. 5–10.
10. Gonzalez, E.A. The effect of interstitial hydrogen on the electronic structure of Fe–Pd alloys / E.A. Gonzalez, P.V. Jasen, N.J. Castellani, A. Juan // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – V. 65. – P. 1799–1807.
11. Ardenghi, S. The hydrogen interaction in an FCC FePd alloy with a vacancy / S. Ardenghi, E. Gonzalez, P. Jasen, A. Juan // Phys. Scr. – 2009. – V. 79. – P. 1–5.
12. Kulkova, S.E. Hydrogen adsorption on Pd/TiFe (110) surface / S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, V.E. Egorushkin, J.S. Kim, S.Y. Oh // Solid State Communications. – 2003. – V. 126. – P. 405–408.
13. Izanlou, A. An *ab initio* study of dissociative adsorption of H<sub>2</sub> on FeTi surfaces / A. Izanlou, M.K. Aydinol // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – P. 1681–1692.
14. Basak, S. Hydrogen absorption properties of Ti–V–Fe alloys: Effect of Cr substitution / S. Basak, K. Shashikala, P. Sengupta, S.K. Kulshreshtha // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32. – P. 4973–4977.
15. Hydrogen storage properties of V30–Ti–Cr–Fe alloys / Y. Yan, Y. Chen, H. Liang, C. Wu, M. Tao // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 427. – P. 110–114.
16. Counts, W.A. First-principles energetics of hydrogen traps in  $\alpha$ -Fe: Point defects / W.A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – P. 4730–4741.
17. Мирзоев, А.А. Компьютерное моделирование влияния структурной релаксации и примесей на энергию растворения H в Fe / А.А. Мирзоев, М.С. Ракитин // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды IX Российского семинара. – Курган: Изд-во КГУ, 2008. – С. 91–93.
18. Ракитин, М.С. Изменение электронной структуры  $\alpha$ -железа, содержащего внедренные атомы водорода / М.С. Ракитин, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып. 14. – № 13. – С. 67–71.
19. Schwarz, K. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science / K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen // Computer Physics Communications. – 2002. – V. 147. – P. 71–76.
20. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.

21. Cottenier, S. Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction / S. Cottenier // Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium – 2002. – ISBN 90-807215-1-4 (to be found at [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)).

22. Высокопроизводительный вычислительный кластер СКИФ-Урал ([http://supercomputer.susu.ru/computers/skif\\_ural/](http://supercomputer.susu.ru/computers/skif_ural/)).

23. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – М: Мир, 1993. – 255 с.

24. Myers, S.M. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids / S.M. Myers, M.I. Baskes, H.K. Birnbaum, J.W. Corbett, G.G. DeLeo, S.K. Estreicher, E.E. Haller, P. Jena, N.M. Johnson, R. Kirchheim, S.J. Pearton, M.J. Stavola // Rev. Mod. Phys. – 1992. – V. 64. – P. 559–617.

25. Thomas, R. Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahigh-strength AERMET 100 steel / R. Thomas, D. Li, R. Gangloff, J. Scully // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2002. – V. 33. – P. 1991–2004.

Поступила в редакцию 18 марта 2011 г.

## INFLUENCE OF IMPURITIES ON HYDROGEN DISSOLUTION IN BCC IRON

Influence of small concentrations of impurities (Pd, Ti, Cr, Mn, V) on hydrogen dissolution energy in bcc iron has been investigated by *ab initio* calculations based on density functional theory. Volume effects during the impurities insertion have been studied. Pd, Ti, and Cr solutes were found to have the most effect on hydrogen dissolution energy, what explains hydrogen trapping on them.

*Keywords:* hydrogen adsorption, hydrogen traps, iron alloys, density functional theory, *ab initio* calculations, WIEN2k.

**Mirzoev Alexandr Aminulaevich** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics department, South Ural State University.

**Мирзоев Александр Аминулаевич** – профессор, доктор физико-математических наук, кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

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

**Мирзаев Джалал Аминулович** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедры физического металловедения и физики твердого тела, Южно-Уральский государственный университет.

**Rakitin Maxim Sergeevich** is a post-graduate student, General and Theoretical Physics department, South Ural State University.

**Ракитин Максим Сергеевич** – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: rms85@physics.susu.ac.ru

# ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ И МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВОВ Fe–Mn, Fe–Cr И Fe–Ni–C ОЦК И ГЦК РЕШЕТКАМИ

А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев

Методами первопринципного компьютерного моделирования рассчитаны концентрационные зависимости магнитных моментов на атомах компонентов и энергии смешения ГЦК и ОЦК твердых растворов замещения марганца, хрома и никеля в железе. Установлено, что энергии смешения в  $\alpha$ - и  $\gamma$ - растворах имеют не только разную величину, но и знак. Показано, что для  $\alpha$ -твердых растворов вблизи 10 %Cr и 1,5 % Mn имеется термодинамическая аномалия – изменение концентрационной зависимости энергии смешения.

*Ключевые слова:* энергия смешения, сплавы Fe–Cr, Fe–Mn, Fe–Ni, первопринципные расчеты.

## Введение

Важной и актуальной задачей физики твердого тела является расчет энергии взаимодействия атомов в твердом растворе. В последние годы появились пакеты компьютерных программ, позволяющие с большой точностью рассчитывать полную энергию вещества на основе метода функционала электронной плотности. В настоящее время наличие быстродействующих компьютеров дает возможность расчета свойств твердого раствора замещения методом суперячейки [1]. В этом методе самосогласованный зонный расчет электронной структуры проводится для модельного кристалла, образованного периодически повторяющейся в пространстве элементарной ячейкой, в качестве которой берется определенная часть исследуемого неупорядоченного материала.

Отметим, что сходную величину измеряют или рассчитывают косвенными методами в термодинамике [2]. Речь идет об энергии (теплоте) смешения компонентов в растворе  $E_{см}$ , которая для бинарного раствора при  $T = \text{const}$  представляет разность между энергией (энтальпией) раствора и энергиями чистых компонентов  $B$  и  $C$ , взятых в соответствующих пропорциях. В простейшем квазихимическом приближении

$$E_{см} = Ax_Bx_C, \quad (1)$$

где  $A = \frac{1}{2}zN(2\varepsilon_{BC} - \varepsilon_{CC} - \varepsilon_{BB})$  представляет энергию взаимодействия атомов сорта  $B$  и  $C$ . Таким образом, теплота смешения прямо выражается через энергии взаимодействия  $\varepsilon_{ij}$  атомов сорта  $i$  и  $j$ . Если принять, что изменение энтропии при растворении сводится к конфигурационной энтропии для неупорядоченного распределения атомов, то получается так называемая модель регулярных растворов [3]. В этом случае параметр  $A$  не должен зависеть от концентрации, но может изменяться при варьировании температуры. В следующем приближении используется модель субрегулярных растворов, согласно которой  $A = A_1x_A + A_2x_B$ .

Экспериментальные измерения теплот смешения или параметров  $A$  проводят методами давления насыщенных паров, электрохимическим и калориметрическим методами [2], но для ограниченных растворов и тем более неравновесных фаз параметр  $A$  может быть грубо оценен только на основе граничных концентраций фаз, находящихся в стабильном или метастабильном равновесии. Но даже в том случае, когда проводятся измерения, они относятся к высоким температурам, а экстраполяция экспериментальных результатов в область низких температур всегда сопряжена с риском ошибки.

## 2. Сплавы Fe–Mn

В таблице приведены данные о термодинамических параметрах  $A^\alpha$  и  $A^\gamma$  для  $\gamma$ - и  $\alpha$ -твердых растворов марганца в железе по различным литературным источникам. Здесь

$$A = \frac{\Delta G_{изб}}{x_A x_B} = \frac{E_{см}}{x_A x_B} - T \frac{\Delta S_{изб}}{x_A x_B}, \quad (2)$$

где  $\Delta G_{изб}$  есть избыточная величина свободной энергии смешения по отношению к идеальному раствору. В этом уравнении не зависящий от температуры член соответствует энергии смешения, а коэффициент при  $T$  выражается через избыточную энтропию смешения, которая часто оказывается независимой от температуры.

Термодинамические функции сплавов Fe–Mn

№ п.п.	$A^\gamma$ , Дж/моль	$A^\alpha$ , Дж/моль	$\Delta^0 G_{Mn}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ , Дж/моль	Лит. источник
1	+4960	+480		[3]
2	$-21800 + 19,08 T$	$-3370 - 16,43 T - 1500 S_m$	$-1800 + 1,276 T$	[4]
3	$730 - 10 T$	$19450 - 12,81 T - 1500 S_m$	$-1800 + 1,276 T$	[5]
4	$-18870 + 16,987 T$	$4100 x_{Fe} + 5188 x_{Mn} + (4,486 x_{Fe} + 1,506 x_{Mn}) T$	$-1477 + 0,514 T + 2,742 \times 10^{-2} T^2 - 1,6534 \times 10^{-6} T^3$	[6]
5	$-15000 + 7,3 T$			[7]
6	$(-13390 x_{Fe} + 24270 x_{Mn}) \times (1 - T/1100)$			[8]
7	$A^\gamma = A^\alpha$	$A^\gamma = A^\alpha$	$-30805 + 23,103 T$	[9]

Данные различных авторов для  $E_{см}^\alpha$  и  $E_{см}^\gamma$  и, соответственно, для  $A^\alpha$  и  $A^\gamma$  существенно различаются не только по величине, но и по знаку. Для ГЦК сплавов можно отдать предпочтение данным [5], полученным на основе экспериментов с гальванической ячейкой. Однако измерения в этом исследовании проводились при 1073–1273 К, поэтому поведение  $A^\gamma$  ниже 1073 К остается неопределенным. По существу, у нас нет критерия, позволяющего выделить данные какой-либо работы как более надежные.

В ситуации, когда проведение точного эксперимента при пониженных температурах, по-видимому, затруднительно, вполне естественно обратиться к компьютерному моделированию интересующей нас величины. Цель данной работы заключается в расчете энергии смешения ОЦК и ГЦК сплавов Fe–Mn, Fe–Cr, Fe–Ni при 0 К, а также локальных магнитных моментов на атомах растворенного элемента и железа, анализ величин которых помогает понять природу концентрационной зависимости энергии смешения.

## 2.1. Детали расчета

Расчет был произведен при помощи пакета TB-LMTO-ASA версии 4.7. Для моделирования различных концентраций использовалась суперячейка из 54 атомов железа для ОЦК решетки и 32 атомов для ГЦК решетки; некоторые из них случайным образом заменялись на атомы марганца. Таким образом, проводилось моделирование сплавов с содержанием марганца от 0 до 50 ат. %. В приближении локальной спиновой плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала Барта–Хедина [13] проводились расчеты полной энергии, плотности электронных состояний и величины магнитного момента отдельных атомов для ферро- и ан-

тиферромагнитного состояний системы. Ошибка, связанная с использованием приближения атомных сфер, корректировалась введением так называемой комбинированной поправки [12, 14]. Во всех случаях использовался ЛМТО-базис, включающий  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -функции для каждого атома в суперячейке. При интегрировании по зоне Бриллюэна была применена сетка в  $\vec{k}$ -пространстве из  $8 \times 8 \times 8$  узлов, что обеспечивало по данным проверочных тестов точность вычисления полной энергии не хуже 0,5 миллиридбергов.

Энергию смешения определяли по выражению:

$$E_{см} = E_{tot} - xE_{Fe} - (1-x)E_Y, \quad (3)$$

где  $E_{tot}$  – полная энергия сплава  $Fe_{1-x}Y_x$ ;  $E_{Fe}$  и  $E_Y$  – полные энергии соответствующих элементов (все в расчете на один атом). В расчетах использовались экспериментальные значения для постоянных решеток неупорядоченных сплавов, взятые из работы [15].

## 2.2 Результаты расчетов и их обсуждение

Результаты расчета энергии смешения при 0 К представлены на рис. 1. Отметим, прежде всего, что значения  $E_{см}$  имеют отрицательный знак. Это означает, что данные сплавы склонны к упорядочению. Модуль энергии смешения возрастает при увеличении концентрации марганца до 50 %. Концентрационную зависимость  $E_{см}$  можно описать уравнением

$$E_{см}^{\gamma}(0) = -15\,500 x_{Fe} x_{Mn}, \text{ Дж/моль}, \quad (4)$$

характерным для регулярных растворов. Таким образом,  $A^{\gamma}(0) = -15\,500$  Дж/моль. Сравним это значение с данными табл. 1. Примерно такое же значение, но для области температур 800–1000 °С получили методом измерения ЭДС авторы [7]. Отметим также результаты измерения для 1450 К:  $\Delta H^{\gamma} \approx -(18\,000 \pm 5000) x_{Mn} x_{Fe}$  Дж/моль [2]. Можно предположить, что энергия взаимодействия в интервале 0–1450 К практически не зависит от температуры и принимает значение  $-15\,500 \pm 700$  Дж/моль.

Растворы марганца в  $\alpha$ -железе имеют иной знак энергии смешения: она положительна. На рис. 2 представлены результаты расчета в координатах  $E_{см}/(1-x_{Mn})$  и  $x_{Mn}$ .

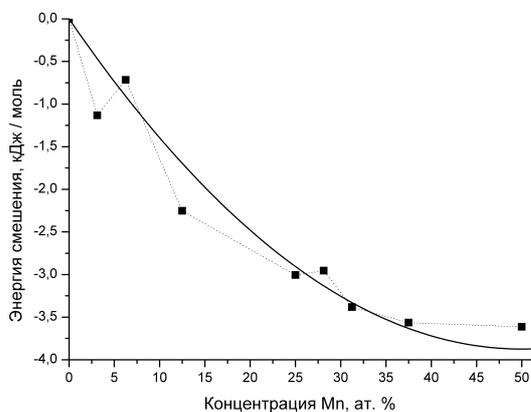


Рис. 1. Концентрационная зависимость энергии смешения  $\gamma$ -растворов системы Fe–Mn: черные квадраты – результаты расчета, сплошная линия – аппроксиманта, описываемая уравнением (4)

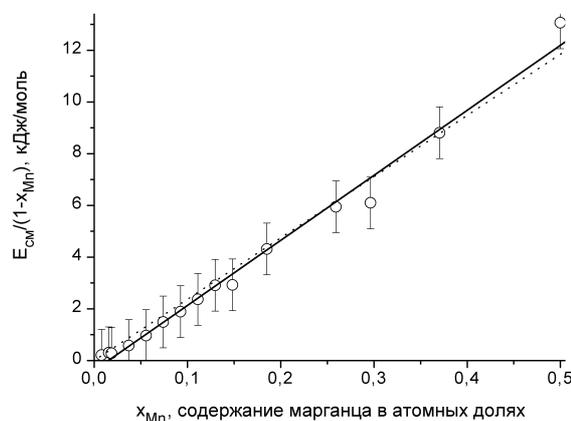


Рис. 2. Энергия смешения ОЦК твердых растворов системы Fe–Mn: кружки – результаты расчета, прямая линия – аппроксиманта в области концентраций выше 1,5 ат. %, пунктир – линейная аппроксиманта, проходящая через начало координат

Видно, что уравнение прямой

$$\frac{E_{см}^{\alpha}}{(1-x_{Mn})} = 25\,200 (x_{Mn} - 0,015), \text{ Дж/моль} \quad (5)$$

достаточно точно аппроксимирует полученную зависимость при  $x_{Mn} > 0,015$ . Все точки соответствуют случаю, когда магнитные моменты атомов железа и марганца совпадают по направлению («ферромагнитная ориентация»). При концентрации марганца 0,015 прямая должна пересечь ось

абсцисс, т.е. энергия смещения – сменить свой знак, как это раньше наблюдалось для сплавов Fe–Cr [10]. Однако при  $x_{Mn} \leq 0,015$  оказывается более устойчивой конфигурация, когда магнитные моменты атомов примеси устанавливаются антипараллельно моментам матрицы.

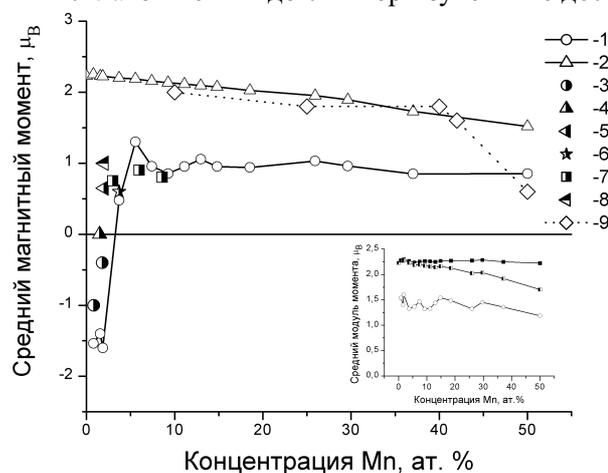
Результаты наших расчетов не подтвердили подавляющее большинство данных для энергии смещения ОЦК сплавов, приведенных в литературе (см. табл. 1). В некоторых случаях отличие проявляется не только по величине, но и по знаку. Единственным исследованием, результаты которого близки к нашим, является работа Хиллерта [5], по которой  $A^\alpha = 19\,000$  Дж/моль. Дело в том, что экспериментального изучения теплоты смещения ОЦК сплавов системы Fe–Mn не проводилось, потому что область  $\alpha$ -растворов в данной системе очень ограничена и по концентрациям, и по температуре. Отметим результаты нашего расчета разности энергий ОЦК и ГЦК структур марганца:

$$(^{\circ}G^{\gamma} - ^{\circ}G^{\alpha})_{Mn} = E_{Mn}^{\gamma} - E_{Mn}^{\alpha} = -1,3 \text{ мРб/атом} = -1700 \text{ Дж/моль.} \quad (6)$$

Близкое к этому значение получено термодинамическим методом в работах [3] и [5]:

$$A^{\gamma}(T) = -15\,000 + 7,3 T, \text{ Дж/моль; } \Delta^{\circ}G_{Mn}^{\alpha-\gamma} = -1800 + 1,276 T, \text{ Дж/моль.} \quad (7)$$

Поскольку магнитная структура ферромагнитных сплавов Fe–Mn до сих пор изучены не достаточно полно, то значительное внимание было уделено расчетам величины и ориентации магнитных моментов атомов сплава (рис. 3). При малых содержаниях Mn (менее 1,5 ат. %), реализуется строго антипараллельное упорядочение магнитных моментов марганца и железа, поскольку величина среднего момента атомов Mn совпадает с значением модуля момента. Такое поведение согласуется с более общими результатами работ Изюмова и Медведева (цит. по [26]), в которых показана принципиальная возможность переориентации примесного спина под влиянием других атомов марганца. Поскольку магнитное взаимодействие между атомами марганца, растворенными в железе, носит антиферромагнитный характер, то при строго антипараллельном упорядочении относительно ферромагнитной матрицы железа магнитные моменты любой пары атомов марганца будут параллельны, поэтому их магнитная энергия будет повышаться. Чтобы избежать роста магнитной энергии некоторые, вероятно, ближайшие друг к другу атомы марганца начинают менять ориентацию момента по отношению к железу с антипараллельной конфигурации на параллельную. Число таких атомов монотонно возрастает по мере роста концентрации Mn. По нашим расчетам при концентрации 2 ат. % число атомов, находящихся в параллельной и антипараллельной конфигурации, примерно сравниваются, так что наблюдается нулевое значение среднего момента у атомов марганца. При дальнейшем росте содержания Mn примерно до 6–8 ат. % проявляется все возрастающее преобладание параллельной ориентации. Однако, начиная с 8 ат. % Mn, средний момент атомов марганца стабилизируется при значении порядка  $1\mu_B$ , что существенно ниже наблюдаемой величины среднего модуля момента, равной примерно  $1,4\mu_B$  (см. вставку на рис. 3). То же самое справедливо и в отношении моментов атомов железа.



### 3. Сплавы Fe–Cr

#### 3.1 Сплавы с ОЦК решеткой

Система Fe–Cr играет исключительную роль при конструировании специальных сталей. Сплавы имеют объемно-центрированную кубическую решетку и обладают ферромагнетизмом

ниже температуры Кюри (для составов с  $x_{Cr} < 0,8$ ) или антиферромагнетизмом ниже точки Нееля (для  $x_{Cr} > 0,8$ ).

Для моделирования различных концентраций была выбрана суперячейка из 16 атомов железа в правильной ОЦК решетке; некоторые из них случайным образом заменялись на атомы хрома. Таким образом, проводилось моделирование сплавов с содержанием хрома от 0 до 100 ат. % с шагом 6,25 ат. % (всего 17 точек). Малые значения концентрации хрома, недостижимые в ячейке из 16 атомов (1,85 ат. % и 3,7 ат. %) были рассчитаны в ячейке из 54 атомов. Была исследована концентрационная зависимость полной энергии и энергии смешения системы. Первое исследование авторов по этой проблеме [10] позволило установить, что в области концентраций хрома  $0,06 < x_{Cr} < 1$  энергия смешения положительна, как это давно установлено термохимиками [2, 4]. Но в области небольших содержаний хрома (2–6 ат. %) энергия смешения оказалась отрицательной с минимумом вблизи 4 ат. % хрома (рис. 4). Этот результат был подтвержден исследованиями Абрикосова и Олссона [11], проведенными практически одновременно с нашей работой. Концентрация, при которой  $E_{см}$  меняет знак, в этой работе оказалась равной 6 ат. %. Обнаруженный эффект является новым и имеет важные следствия для физического металловедения, поскольку означает, что твердые растворы системы Fe–Cr в области малых содержаний хрома не будут расслаиваться при охлаждении. Он нуждается в дополнительной проверке, поскольку реальная точность расчета энергии в методе ЛМТО порядка 5 мРб. В настоящей статье проводится новый и более полный анализ указанной проблемы на основе использования более точного первопринципного метода линейных присоединенных плоских волн.

На рис. 5 приведено сравнение результатов расчета энергии смешения для экспериментальных значений параметра решетки и для равновесных значений, при которых достигался минимум расчетной величины полной энергии. Как видно из рисунка, равновесные значения оказались весьма близки к экспериментально наблюдаемым, что свидетельствует об адекватности используемого нами приближения для обменно-корреляционной энергии.

Наиболее важным результатом проведенных расчетов является подтверждение смены знака энергии смешения на отрицательный в системе Fe–Cr при небольших концентрациях (до 15 %) хрома. Данный факт может быть использован для объяснения экспериментальных результатов работ [23], где наблюдалось возникновение локального ближнего порядка в сплавах железо–хром с низким содержанием хрома. При этом область концентрации при которых наблюдалось подобное упорядочение (до 15 % Cr) хорошо согласуется с областью, где в наших расчетах получено значение  $E_{mix} < 0$ .

Результаты расчета концентрационной зависимости магнитных моментов атомов железа и хрома, а также среднего момента на атом сплава приведены на рис. 6 в сравнении с известными литературными данными [24, 25].

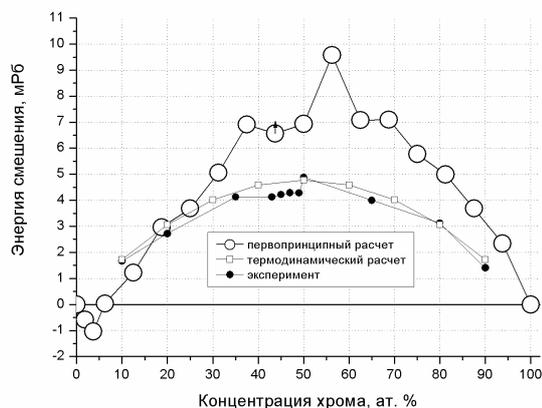


Рис. 4. Зависимость энергии смешения сплава от концентрации хрома

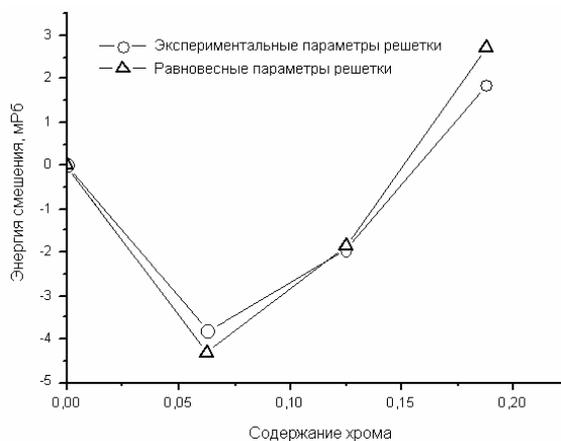


Рис. 5. Зависимость энергии смешения от содержания Cr, полученная для двух типов значений параметров решетки: кружки – экспериментальные данные, треугольники – равновесные значения параметра решетки, полученные в данном расчете методом FP LAPW

Отметим, что при почти линейном убывании величины среднего момента на атом сплава, изменение локальных моментов на атомах хрома и железа обладает рядом интересных особенностей. Во-первых, в области небольших концентраций хрома (примерно до 15 ат. %) наблюдается некоторое возрастание среднего магнитного момента атомов железа, которое затем сменяется монотонным убыванием – этот факт очень хорошо согласуется с экспериментом. Во-вторых, в указанной области резко возрастает магнитный момент на самих атомах хрома.

Средний магнитный момент атомов хрома на малых концентрациях (1,85 ат. %) повторяет экспериментальную тенденцию к возрастанию, обнаруженную Кайзаром и Паретте [25]. Появление довольно значительного по величине магнитного момента на атоме хрома не является удивительным. Как уже отмечалось выше, проведенные нами и имеющиеся в литературе расчеты обнаружили, что одиночная примесь хрома ориентирует свой магнитный момент антипараллельно моментам атомов железа, причем появление атома хрома вызывает возмущение магнитной структуры в обширной области решетки железа, окружающей атом. Вероятно, поэтому энергия магнитного (антиферромагнитного) взаимодействия железа и одиночного атома хрома оказывается высокой, и это приводит, в частности, к повышению точки Кюри. Однако появление второго атома хрома сначала в далеком, а затем все более близком окружении атома хрома приводит к нарушению антиферромагнитного упорядочения атомов Fe и Cr. Это приводит к росту энергии, поэтому атомы хрома начинают эффективно отталкиваться, что приводит к положительному знаку энергии смешения. Отметим, что вновь, как и в системе Fe-Mn, аномальное изменение энергии смешения в системе «железо-хром» обусловлено сильным возмущением магнитной структуры  $\alpha$ -железа при очень малой концентрации примеси.

Если для ОЦК растворов существуют обширные термодинамические данные [10], которые, в общем, согласуются с результатами первопринципных расчетов для 0 К, то для ГЦК сплавов экспериментальные результаты практически отсутствуют, а все оценки получены косвенным методом на основе анализа  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  равновесия в этой системе. Например, согласно расчетам Кирхнера [26]:

$$A_{\text{Fe-Cr}}^{\gamma} = 13100 - 31,82 \cdot T + 2,748 \cdot T \ln T, \text{ Дж/моль}, \quad (8)$$

откуда для 0 К получаем положительное значение  $A_{\text{Fe-Cr}}^{\gamma} = 13,1$  кДж/моль, что означает склонность данных растворов к расслоению.

Полученные данные для энергии смешения  $\gamma$ -сплавов приведены на рис. 7. Энергия смешения оказалась отрицательной, и этот результат резко расходится даже по знаку с термодинамическими данными [26, 28]. Результаты расчета аппроксимированы на рис. 7 уравнением

$$E_{\text{см}}^{\gamma} = -27500 \cdot x(1-x), \text{ Дж/моль}, \quad (9)$$

из которого следует, что ГЦК растворы системы Fe-Cr близки к регулярным, причем обладают большой по модулю и отрицательной по знаку энергией взаимного обмена  $A_{\text{Fe-Cr}}^{\gamma} = -27,5$  кДж/моль. В растворах такого типа действительно должны проявляться тенденции к упорядочению.

Второе очень значительное расхождение между принятыми для ГЦК растворов термодинамическими функциями [28, 29, 26] и результатами расчетов проявилось в оценке величины энер-

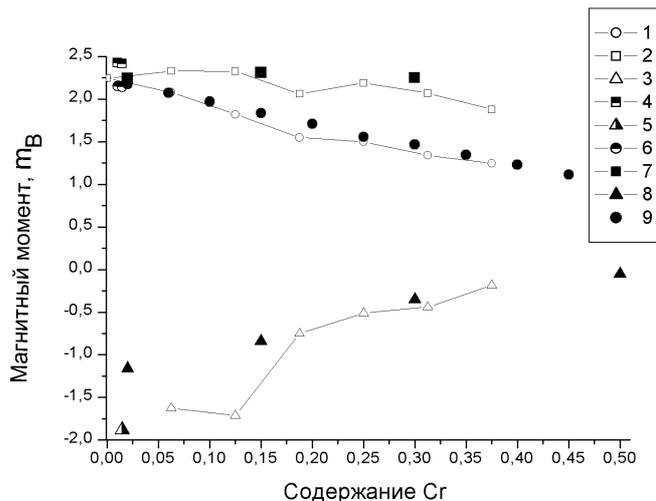


Рис. 6. Рассчитанные методом FP-LAPW (линии с незаполненными символами) и экспериментально измеренные (линии с закрашенными символами) магнитные моменты в системе Fe-Cr как функция содержания хрома: 1, 6, 9 – средний магнитный момент сплава; 2, 4, 7 – средний момент на атомах Fe; 3, 5, 8 – средний магнитный момент на атомах Cr. (7, 8, 9 – данные работы [24]; 4, 5, 6 – данные работы [25])

гии ГЦК-хрома  ${}^{\circ}E_{Cr}^{\gamma}$  и соответственно разности  ${}^{\circ}E_{Cr}^{\gamma} - {}^{\circ}E_{Cr}^{\alpha} = \Delta^{\circ}E_{Cr}^{\gamma-\alpha}$ . По данным [29, 30, 26],  $\Delta^{\circ}E_{Cr}^{\gamma-\alpha} = 670; 1920$  и  $10\,460$  Дж/моль соответственно.

Наши расчеты показали, что при 0 К

$${}^{\circ}E_{Cr}^{\gamma} - {}^{\circ}E_{Cr}^{\alpha} = 27,3 \text{ мРб/атом} = 35\,800 \text{ Дж/моль},$$

и этот результат подтвержден аналогичными первопринципными расчетами в работах [11] и [31], где были получены соответственно значения 28,4 и 32 мРб/атом. Среднее значение по результатам трех расчетов составляет

$$\Delta^{\circ}E_{Cr}^{\gamma-\alpha} = 29,23 \text{ мРб/атом} = 38\,530 \text{ Дж/моль}. \quad (10)$$

Знаки разности энергий, полученные в нашем расчете, а также в расчетах Кауфмана и Кирхнера, конечно совпадают, ибо хром имеет ОЦК решетку вплоть до точки плавления, однако по величине полученное нами значение отличается более чем в три раза. Интересно сопоставить энергии смешения ГЦК- и ОЦК растворов рассматриваемой системы. Энергии взаимного обмена у этих фаз, при приблизительно одинаковой по модулю величине, имеют противоположные знаки. ОЦК растворы имеют положительную энергию смешения и поэтому у них приблизительно ниже 800 К наступает расщепление однородного  $\alpha$ -твердого раствора на две фазы, обогащенную и обедненную хромом. Напротив, в хромистом аустените должны проявиться эффекты упорядочения. Наша оценка точки Курнакова для  $\gamma$ -сплава с 50 ат. % хрома дает  $T_K = A^{\gamma}/4R \approx 600$  К. Отсюда следует, что в температурно-концентрационной области существования  $\gamma$ -фазы дальний порядок реально возникнуть не может, но эффекты ближнего порядка наблюдаться должны. Возможно, что именно этот эффект возникновения ближнего порядка типа упорядочения в аустените Fe–Cr был обнаружено в мессбауеровском эксперименте [27].

Итак, результаты первопринципных расчетов дают основание заключить, что термодинамическое описание системы Fe–Cr с ГЦК решеткой, принятое в настоящее время, по-видимому, является недостоверным и нуждается в пересмотре.

### Система Fe–Ni

Сплавы Fe–Ni уже много лет используются для изучения закономерностей мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения [32], а также аномалий теплового расширения [33]. В работе [32], ставшей классической, Кауфман и Коэн обобщили все имевшиеся в то время термодинамические данные о системе Fe–Ni (теплоёмкости, теплоты превращения, температуры  $T_0$ ) и на этой основе получили уравнения температурной зависимости термодинамических параметров для этой системы:

$$\begin{aligned} \Delta^0 G_{Fe}^{\alpha-\gamma} &= 5029 - 11,0 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,44 \cdot 10^{-6} T^3; \\ \Delta^0 G_{Ni}^{\alpha-\gamma} &= -15\,481 + 2,966 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,363 \cdot 10^{-6} T^3; \\ A^{\gamma} - A^{\alpha} &= 15\,062 + 2,427 T(1 - \ln T), \text{ Дж/моль}. \end{aligned} \quad (11)$$

Наши расчёты, относящиеся к 0 К, дали существенно иные значения:  $\Delta G_{Fe}^{\alpha-\gamma}(0) = 5,30$  мРб/атом = 6985 Дж/моль и  $\Delta G_{Ni}^{\alpha-\gamma}(0) = -7,50$  мРб/атом = -9820 Дж/моль, которые, однако, не столь сильно отличаются от значений (11) при 0 К, как для сплавов Fe–Cr.

Зависимость энергии смешения компонентов для ГЦК твёрдых растворов от концентрации никеля представлена на рис. 8. Энергия смешения изменяет свой знак вблизи  $x_{Ni} = 0,5$ . Такое поведение  $E_{см}^{\gamma}$  в значительной мере обусловлено изменением характера магнитного взаимодейст-

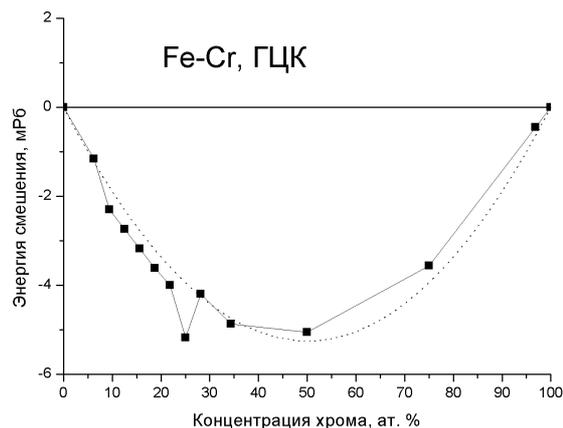


Рис. 7. Зависимость энергии смешения ГЦК-сплавов системы Fe–Cr от содержания хрома: сплошная линия – результаты расчета, пунктир – аппроксимация зависимостью

$$E_{см}^{\gamma} = -21 \cdot x(1-x) \text{ мРб/атом}$$

вия от ферромагнитного ( $x_{Ni} > 0,25$ ) до антиферромагнитного ( $x_{Ni} < 0,25$ ), что отражает концентрационная зависимость среднего магнитного момента на атом (рис. 10).

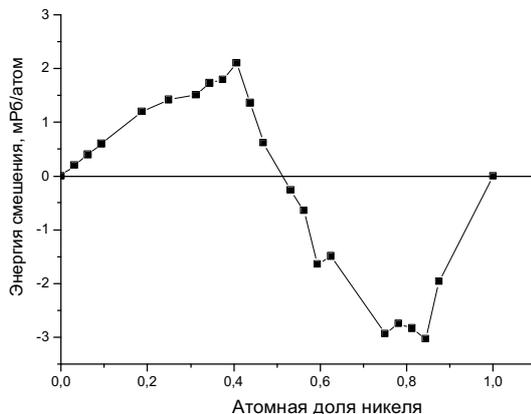


Рис. 8. Концентрационная зависимость энергии смешения ГЦК-растворов Fe–Ni

Энергии смешения для ОЦК растворов рассчитаны нами до концентрации  $x = 0,32$  (рис. 9). Как и в случае ГЦК растворов,  $E_{см}^{\alpha}$  имеют положительный знак, а по величине ненамного превышают  $E_{см}^{\gamma}$ . Следовательно, как  $\gamma$ -, так и  $\alpha$ -сплавы Fe–Ni склонны к расслоению. Косвенным подтверждением знака  $E_{см}^{\alpha}$  служит значительное положительное отклонение концентрационного хода параметра решётки  $\alpha$ -сплавов от закона Вегарда [34].

Рассчитанные значения индивидуальных магнитных моментов атомов компонентов  $\mu$  и средних величин  $\bar{\mu}$  в ОЦК растворе даны на рис. 10. Магнитный момент атомов железа ненамного возрастает, а атомов никеля убывает с увеличением содержания никеля. Для нестабильной ОЦК решётки никеля наши расчеты дают параметр решётки 2,805 Å и магнитный момент 0,54  $\mu_B$ , причём ферромагнитная ориентация более устойчива, чем антиферромагнитная.

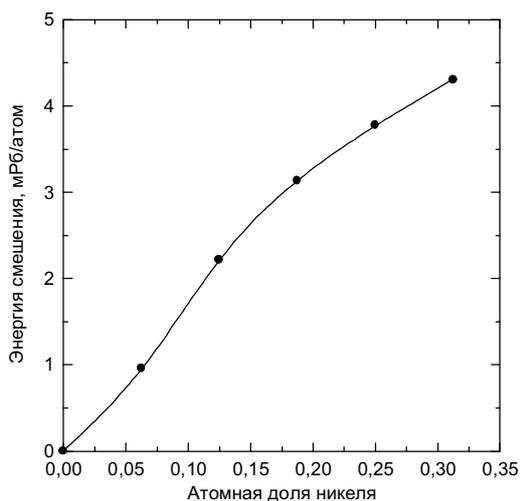


Рис. 9. Концентрационная зависимость энергии смешения ОЦК-растворов

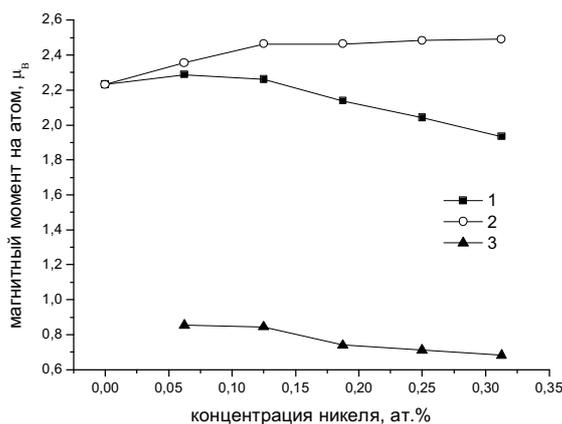


Рис. 10. Результаты расчёта атомных магнитных моментов в ОЦК сплавах системы Fe–Ni: 1 – средний момент на атом сплава; 2 – момент на атомах Fe; 3 – момент на атомах Ni

Поэтому возможно, что при концентрациях  $x > 0,32$  снижение магнитного момента атомов никеля будет продолжаться. Средний магнитный момент на атом, пропорциональный намагниченности, обнаруживает слабый максимум вблизи  $x = 0,15$ . Экспериментальные данные по намагниченности подтверждают этот результат. Имеются данные о том, что добавки никеля снижают

точку Кюри  $\alpha$ -железа, поэтому положительный знак энергии смешения у ОЦК сплавов обусловлен уменьшением энергии магнитного взаимодействия при возрастании концентрации никеля.

### Выводы

1. Проведено первопринципное моделирование энергии смешения ОЦК и ГЦК неупорядоченных бинарных сплавов системы Fe–Mn, Fe–Cr, Fe–Ni методами ЛМТО и полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн. Показано, что расчетный метод позволяет получить достаточно точные результаты для энергии смешения (погрешность порядка  $\pm 0,5$  мРб/атом), которые не в состоянии обеспечить ни один термохимический метод.

2. Исследована магнитная и электронная структура указанных сплавов. Построены концентрационные зависимости магнитных моментов на атомах примесного элемента и железа, а также среднего момента сплава.

3. Показано, что при 0 К твердые растворы марганца в ГЦК- и ОЦК-железе близки по поведению к регулярным растворам, но имеют разные по величине и знаку энергии взаимообмена и, соответственно, энергии смешения:  $A_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma} = -15,5$  кДж/моль,  $A_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha} = +23,7$  кДж/моль. Можно утверждать, что ГЦК растворы склонны к упорядочению, тогда как ОЦК растворы – к расслоению.

4. Для  $\alpha$ -твердых растворов Fe–Mn вблизи 1,5 % Mn имеется термодинамическая аномалия – изменение концентрационной зависимости энергии смешения, обусловленная переориентацией магнитных моментов атомов марганца.

5. Показано, что энергия смешения ОЦК сплавов Fe–Cr меняет знак с отрицательного на положительный при увеличении концентрации хрома выше 10 ат. %. Эффект смены знака энергии смешения связан со спецификой обменного взаимодействия атомов железа и хрома: при малом содержании атомов хрома, последние ориентируют свой спин антиферромагнитно спином атомов железа. Именно этой ситуации соответствует отрицательный знак энергии смешения.

6. Установлено, что ГЦК сплавы Fe–Cr характеризуются при 0 К отрицательной энергией взаимообмена атомов Fe и Cr:  $A_{\text{Fe-Cr}}^{\gamma} = -27,5$  кДж/моль, а энергия смешения имеет концентрационную зависимость  $E_{\text{см}} = -27,5x(1-x)$  кДж/моль, характерную для регулярных растворов. Разность энергий ГЦК- и ОЦК-хрома при 0 К составляет согласно нашим расчетам 35,8 кДж/моль, что близко к результатам уже опубликованных исследований: 37,2 кДж/моль и 42,0 кДж/моль.

7. Энергия смешения Fe и Ni в ГЦК растворах при 0 К сложным образом изменяется в зависимости от концентрации никеля  $x$ . При возрастании  $x$  энергия смешения  $E_{\text{см}}^{\gamma}$  проходит через максимум, пересекает нулевое значение и проходит через минимум в области отрицательных значений.

8. Энергия смешения ОЦК сплавов Fe–Ni, рассчитанная в интервале  $x = 0 \dots 0,32$ , положительна, что означает склонность таких сплавов к расслоению.

### Литература

1. Hafner, J. Interplay between atomic and electronic structure in metallic glasses: a first principles investigation / J. Hafner, S.S. Jaswal // J. Phys. F: Met. Phys. – 1988. – V. 18, № 1. – L1–L8.
2. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. – М.: Металлургия, 1982. – 391 с.
3. Лесник, А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов / А.Г. Лесник. – М.: Физматгиз, 1962. – 100 с.
4. Kirchner, G. The Distribution of Chromium between Ferrite and Austenite and Thermodynamics of  $\alpha/\gamma$  Equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn Systems / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // Met. Trans. – 1973. – V. 4, № 1. – P. 167–174.
5. Hillert, M. Gibbs Energy of Solid Solutions of C, Cr, Mn, Mo and Ni in Fe / M. Hillert, M. Waldenström // Scand. J. Metallurgy. – 1977. – V. 6. – P. 211–218.
6. Dew-Hughes, D. Ternary Phase Diagrams of the Manganese–Titanium–Iron and the Aluminium–Iron Systems: a comparison of Computer Calculations with Experiment / Dew-Hughes, D., L. Kaufman // CALPHAD. – 1979. – V. 3, № 3. – P. 171.

7. Benz, R. Thermodynamics of the Fe–Mn–C System from Solid State EMF Measurements / R. Benz // *Met. Trans.* – 1974. – V. 5, № 10. – P. 2217–2219.
8. Kralik, F. Thermodynamicka analyza tuheho roztoku Fe–Mn / F. Kralik // *Kovove Materialy, Rocnik IIV.* – № 3. – P. 201–203.
9. Srivastava, K.K. The Alpha-Gamma Phase Boundaries and the  $T_0$  Line for Fe–Mn Alloys / K.K. Srivastava, J.S. Kirkaldy // *Metall. Trans.* – 1982. – V. 13a. – P. 2113–2119.
10. Мирзоев, А.А. Расчет энергии смещения сплавов Fe–Cr первопринципными методами компьютерного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // *Физика металлов и металловедение*, 2004. – Т. 97, № 4. – С. 11–16.
11. Olsson, P. *Ab initio* formation energies of Fe–Cr alloys / P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius // *Journal of Nuclear Materials.* – 2003. – V. 321. – P. 84–90.
12. Andersen, O.K. Linear methods in band theory / O.K. Andersen // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V. 12. – P. 3060–3083.
13. Almladh, C.-O. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues / C.-O. Almladh, U. von Barth // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 31. – P. 3231–3244.
14. Bratkovsky, A.M. On the calculation of combined corrections in the LMTO method / A.M. Bratkovsky, S.Y. Savrasov // *J. Comp. Phys.* – 1990. – V. 88. – P. 243–249.
15. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов / Л.И. Миркин. – М.: Машиностроение, 1979. – С. 95–99.
16. Collins, M.F. The magnetic moment distribution around transition element impurities in iron and nickel / M.F. Collins, G.G. Low // *Proc. Roy. Soc.* – 1965. – V. 86. – P. 535–548.
17. Child, H.R. Temperature dependence of the magnetic-moment distribution around impurities in iron / H.R. Child, J.W. Cable // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13. – P. 227–235.
18. Radhakrishna, P. Environmental effects in iron-manganese alloys / P. Radhakrishna, F. Livet // *Solid State Commun.* – 1978. – V. 25. – P. 597.
19. Kajzar, F. Magnetic-moment distribution and environmental effects in dilute iron-based alloy with V, Cr, and Mn impurities / F. Kajzar, G. Parette // *Phys. Rev. B.* – 1980. – V. 22. – P. 5471–5481.
20. Kulikov, N.I. Spin polarization of disordered Fe–Cr and Fe–Mn alloys / N.I. Kulikov, C. Demangeat // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 3533–3542.
21. Mezei, F. / F. Mezei; edited by R.M. Moon (National Technical Information Service, Springfield // in *Proceedings of the Conference on Neutron Scattering, Gatlinburg, Tennessee, June 6–10.* – 1976. – V. II. – P. 670.
22. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 656 с.
23. Mossbauer spectroscopy of thermal and radiation accelerated segregation in binary Fe–Cr alloys / V.A. Shabashov, A.L. Nikolaev, A.G. Mukoseev *et al.* // *Proceedings of Russian Academy of Science phys. ser.* – 2001. – V. 65, № 7. – P. 1010–1015 (in Russian); Filippova, N.P. Mössbauer Study Of Irradiation-Accelerated Short-Range Ordering In Binary Fe–Cr Alloys / N.P. Filippova, V.A. Shabashov, A.L. Nikolaev // *Phys. Met. Metallogr.* – 2000. – V. 90(2). – P. 145–152.
24. Aldred, A.T. Ferromagnetism in Iron-Chromium Alloys. I. Bulk magnetization measurements / A.T. Aldred // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 14. – P. 219–227.
25. Kajzar, F. Magnetic-moment distribution and enviromental effects in dilute iron-based alloy with V, Cr, and Mn impurities / F. Kajzar, G. Parette // *Phys. Rev. B.* – 1980. – V. 22. – P. 5471–5481.
26. Kirchner, G. The Distribution of Chromium between Ferrite and Austenite and Thermodynamics of  $\alpha/\gamma$  Equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn Systems / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // *Met. Trans.* – 1973. – V. 4, № 1. – P. 167–174.
27. Кораблев, В.А. Распределение атомов хрома в твердом растворе на основе железа после мартенситного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения / В.А. Кораблев, А.И. Кабес, Т.Д. Накорнеева // *Термическая обработка и физика металлов: сб. науч. тр.* – Свердловск: УПИ, 1987. – Вып. 12. – С. 36–40.
28. Kaufman, L. Calculation of the binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt / Kaufman, L., H. Nesor // *Zeitschrift fur Metallkunde.* – 1973. – V. 64. – P. 249.
29. Лесник, А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов / А.Г. Лесник. – М.: Физматгиз, 1962. – 100 с.
30. Bredis, I.F. Formation of HCP and BCC Phases in Austenitic Iron Alloys / I.F. Bredis, L. Kaufman // *Met. Trans.* – 1971. – Т. 2, № 9. – P. 2359–2362.

31. *Ab initio* calculation of elastic and magnetic properties of Fe, Co, Ni and Cr crystals under isotropic deformation / M. Cerny, J. Pokluda, M. Sob *et al.* // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 035116.

32. Кауфман, Л. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений / Л. Кауфман, М. Коэн // Успехи физики металлов. – М.: Металлургиздат, 1961. – Вып. IV. – С. 192–289. (Kaufman, L. Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations / L. Kaufman, M. Cohen // Progress in Metal Physics VII. – Pergamon Press, 1958).

33. Белов, К.П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках / К.П. Белов. – М.: Гостехиздат, 1957. – 279 с.

34. Zwell, L. Lattice Parameter of Ferritic and Martensitic Fe–Ni Alloys / L. Zwell, D.E. Carnahan, G.R. Speich // Met. Trans. – 1970. – V. 1, № 4. – P. 1007–1009.

*Поступила в редакцию 16 ноября 2010 г.*

### FIRST PRINCIPLES OF CALCULATION OF THE ENERGY OF MIXING AND MAGNETIC MOMENTS OF COMPONENTS OF ALLOYS Fe–Mn, Fe–Cr AND Fe–Ni WITH BCC AND FCC LATTICES

The concentration dependence of mixing energy and magnetic moments on the atoms of components in fcc and bcc solid substitution solutions of manganese, chromium and nickel in iron. It was established that mixing energy in the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -solutions not only have different values, but also the sign. It is shown that for  $\alpha$ -solid solution near 10 % Cr and 1,5 % Mn there is thermodynamic anomaly - changing the concentration dependence of the mixing energy.

*Keywords* : Mixing energy, Fe–Cr, Fe–Mn, Fe–Ni alloys, *ab initio* calculations.

**Mirzoev Alexander Aminulaevich** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

**Мирзоев Александр Аминулаевич** – профессор, доктор физико-математических наук, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

**Yalalov Marsel Mindiyarovich** is Cand. Sc (Physics and Mathematics), Web Programmer of «Expert Rembyttekhnik» Company, Chelyabinsk.

**Ялалов Марсель Миндиярович** – кандидат физико-математических наук, веб-программист компании «Эксперт-Рембыттехника», г. Челябинск.

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

**Мирзаев Джалал Аминулович** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра физического металловедения и физики твёрдого тела, Южно-Уральский государственный университет.

# ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО РАСТЯЖЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА НА ИХ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТЕПЕНЬ КАРБОНИЗАЦИИ

*В.М. Морилова, С.Е. Евсюков, О.В. Корякова, В.П. Андрейчук, Л.А. Песин*

Методом ИК-спектроскопии проведен количественный анализ фазового состава пленок частично кристаллического ПВДФ. Показано, что одноосное механическое удлинение пленок увеличивает содержание аморфной фазы в полимерном веществе. В процессе последующей химической карбонизации доля аморфной составляющей в растянутых пленках уменьшается. Измерения, проведенные спустя месяц после карбонизации, также демонстрируют убыль содержания аморфной фазы при хранении пленок. В области поглощения двойных углерод-углеродных связей форма ИК-спектров при хранении изменяется, а площадь остается практически постоянной.

*Ключевые слова:* поливинилиденфторид (ПВДФ), одноосное механическое удлинение пленок, дегидрофторирование (ДФ), аморфная и кристаллическая фазы полимера, двойные углерод-углеродные связи.

## Введение

Ни один химический элемент не обладает тем разнообразием свойств, иногда прямо противоположных, которое присуще углероду. Это и эталон прозрачности, и абсолютно черное тело, диа- и парамагнетик, диэлектрик и металл, полупроводник и полуметалл, сверхтвердый и сверхмягкий материал, теплоизолятор и один из лучших проводников тепла. Столь уникальные свойства – причина того, что и чистый углерод, и содержащие его материалы служат объектами фундаментальных исследований и применяются в разнообразных технологических процессах [1].

За последние полтора десятка лет возникло и бурно развивается новое направление – физика наноразмерных частиц и материалов. С ним связываются надежды на новый технологический скачок в микроэлектронике, материаловедении и биомеханике. При этом особое место занимают именно углеродные структуры, благодаря их уникальным свойствам и широкой распространенности углерода. Но если для таких структур, как нанотрубки и фуллерены, определены оптимальные условия синтеза, то для линейной формы углерода (карбина) вопросы синтеза и идентификации в полной мере не решены до сих пор [2].

Одним из наиболее доступных методов синтеза карбиноидов в настоящее время представляется химическое дегидрофторирование (ДФ) ПВДФ.

Дегидрофторизирующая смесь проникает внутрь пленки постепенно. Поэтому степень карбонизации ПВДФ максимальна на поверхности пленки и уменьшается с глубиной проникновения в результате уменьшения фактического времени взаимодействия более глубоких слоев образца со смесью и ослабления эффективности последней вследствие уменьшения содержания в ней активных веществ. Глубина реакции обычно зависит от ее продолжительности и степени кристалличности исходного полимерного материала [3].

Возникающие при растяжении пленки механические напряжения могут изменить степень кристалличности и фазовый состав исходного образца, что, в свою очередь, может оказывать влияние на эффективность карбонизации ПВДФ [4].

Целью настоящей работы является изучение влияния одноосного растяжения и химической карбонизации на соотношение аморфной и кристаллической составляющих пленки ПВДФ.

## 1. Подготовка образцов, проведение эксперимента

Образцы для исследования были приготовлены из пленки частично кристаллического ПВДФ марки Купар, толщиной 50 мкм.

В результате одноосного механического растяжения [3] получали три пленки с коэффициентами удлинения (отношениями конечной длины образца к первоначальной) 1,5; 2 и 4. Каждый из трех растянутых образцов, а также образец исходной пленки разрезались на три части для химической карбонизации в течение 1, 6 и 12 часов. ДФ смесь состояла из насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном соотношении 1:9. Карбонизованные образцы последова-

тельно промывались в ацетоне, спирте и дистиллированной воде. Между измерениями ИК-спектров они хранились в темноте в атмосфере воздуха.

Регистрация спектров ИК-поглощения осуществлялась с помощью прибора «Spektrum One В» фирмы Perkin Elmer Instrument в интервале волновых чисел  $370\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  в режиме пропускания и проводилась для каждого образца трижды: до карбонизации, сразу после и спустя месяц после карбонизации. Идентификация пиков осуществлялась на основании литературных данных [5]. В результате маркировка спектров получилась достаточно сложной. Это обусловлено тем, что три кусочка каждой растянутой пленки оказались неидентичны еще до химической обработки вследствие того, что однородность растяжения каждого образца обеспечить невозможно. Эта неидентичность проявляется в форме и интенсивности линий и полос поглощения, а неоднородность в пределах даже одного кусочка – в ослаблении интерференционной картины при съемке на просвет.

Первый числовой символ означает коэффициент удлинения пленки, а второй – продолжительность планируемой (маркировка без буквенных символов) и осуществленной (символ «К») карбонизации. Наконец, символ «М» указывает, что спектр получен спустя месяц после карбонизации пленочного образца. Например, 1-6К соответствует спектру нерастянутой пленки, карбонизованной в течение 6 часов, полученному сразу после химической карбонизации; 1-6KM – спектру той же пленки спустя 1 месяц ее хранения после карбонизации; 4-12, 4-12К и 4-12KM – спектрам одного из трех участков пленки, растянутой в 4 раза, измеренным до, непосредственно после карбонизации в течение 12 часов и спустя 1 месяц после карбонизации соответственно.

Полученные при спектроскопии величины пропускания были предварительно преобразованы к оптической плотности [6]. Дальнейшая обработка результатов проводилась в программе Peak Fit v.4.12. В каждом спектре выделялась область  $580\text{--}630\text{ см}^{-1}$ , и проводилось линейное вычитание фоновой составляющей. В указанном спектральном интервале наблюдается полоса поглощения, обусловленная колебаниями  $\delta\text{CF}_2\text{--}\delta'\text{CCC}$ , причем частоты  $605$  и  $615\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям молекул аморфной и кристаллической составляющих ПВДФ [5].

Далее эта часть спектра описывалась двумя кривыми Гаусса. Измерялись площади под каждой из них, и анализировалось соотношение площадей в зависимости от удлинения образца и продолжительности его карбонизации.

Полоса поглощения в области волновых чисел  $1480\text{--}1680\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям двойных углерод-углеродных ( $\text{C}=\text{C}$ ) связей. Колебания карбонильных ( $\text{C}=\text{O}$ ) групп, образующихся в результате окисления ненасыщенных углерод-углеродных связей кислородом воздуха, обычно проявляются в спектрах в виде полосы поглощения или плеча в области  $1710\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ . Для выделения вклада всех этих колебаний производилось вычитание из спектра карбонизованного образца его спектра до карбонизации. Перед вычитанием проводили нормировку по спектральной особенности при  $1452\text{ см}^{-1}$ , положение и интенсивность которой не изменялось при карбонизации образцов. В разностном спектре проводилось линейное вычитание фоновой составляющей. Площадь под полученной таким образом кривой, пропорциональная вкладу в поглощение  $\text{C}=\text{C}$  связей, нормировалась на площадь полосы в интервале  $580\text{--}630\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой пропорциональна остаточному содержанию  $\alpha$ -фазы в карбонизованной пленке.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

### 2.1. Соотношение аморфной и кристаллической фаз (область $580\text{--}630\text{ см}^{-1}$ )

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов 1, 4-12 и 4-12К и результаты их компонентного анализа. Из рис. видно, что у максимально растянутого образца (спектр 4-12) доля аморфной составляющей больше, чем у исходного. Сравнение спектров 4-12 и 4-12К наглядно демонстрирует, что аморфная составляющая полимера карбонизируется в большей степени, чем кристаллическая, что подтверждает сделанные ранее наблюдения [4].

Измерение доли площадей, ограниченных кривыми Гаусса, в общей площади полосы позволило для всех спектров провести анализ изменения содержания аморфной и кристаллической составляющих в зависимости от коэффициента удлинения пленки и времени ее карбонизации.

При увеличении коэффициента растяжения доля площади полосы поглощения с центром около  $605\text{ см}^{-1}$  возрастает, что согласуется с данными работы [7]. При карбонизации доля аморф-

ной составляющей, как правило, уменьшается (рис. 2). Исключением является исходная (нерастянутая) пленка: при ее карбонизации обсуждаемый параметр слабо возрастает.

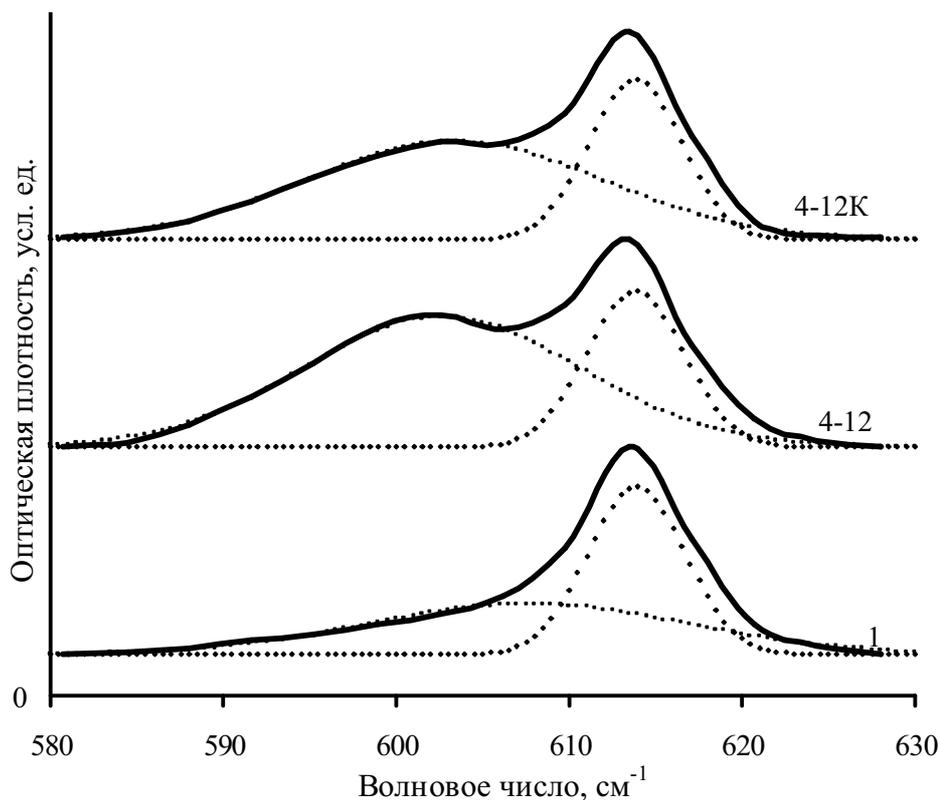


Рис. 1. ИК-спектры исходной пленки 1 и образцов 4-12, 4-12К в геометрии на пропускание в интервале 580–630 см<sup>-1</sup> после вычитания фоновой составляющей. Нормировка оптических плотностей для каждого спектра произведена на максимальное значение. Точками показаны кривые Гаусса, описывающие поглощение аморфной и кристаллической фазами полимера

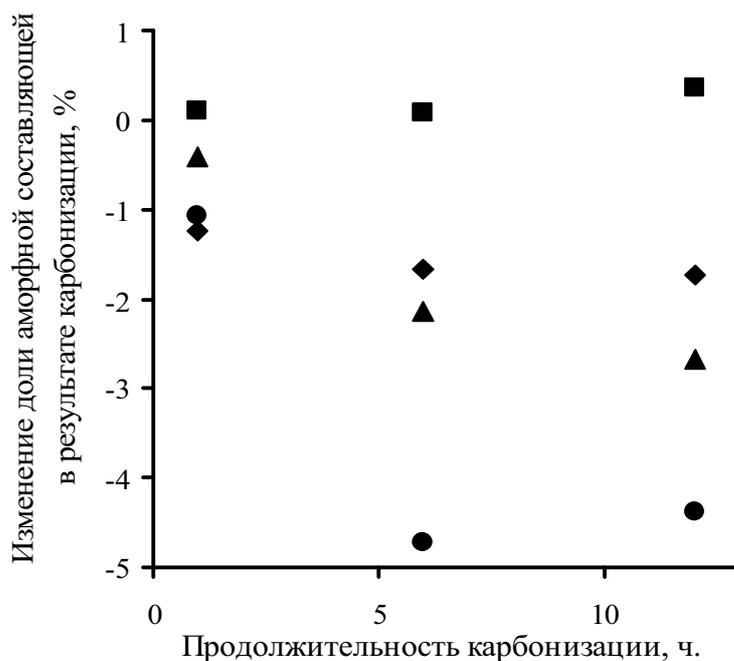


Рис. 2. Изменение доли площади полосы с центром около 605 см<sup>-1</sup> в результате химической карбонизации исходной пленки ПВДФ (■) и образцов, подвергнутых предварительному одноосному механическому растяжению в 1,5 (◆); 2 (▲) и 4 (●) раза

Таким образом, проведенные измерения подтверждают данные рентгеноструктурного анализа [3] о том, что при растяжении пленки ПВДФ происходит уменьшение степени ее кристалличности. Большая реакционная способность аморфной составляющей при взаимодействии с ДГФ смесью, скорее всего, обусловлена лучшей набухаемостью аморфной фазы в органических растворителях и, как следствие, большей проницаемостью для диффузии в нее компонентов ДГФ смеси.

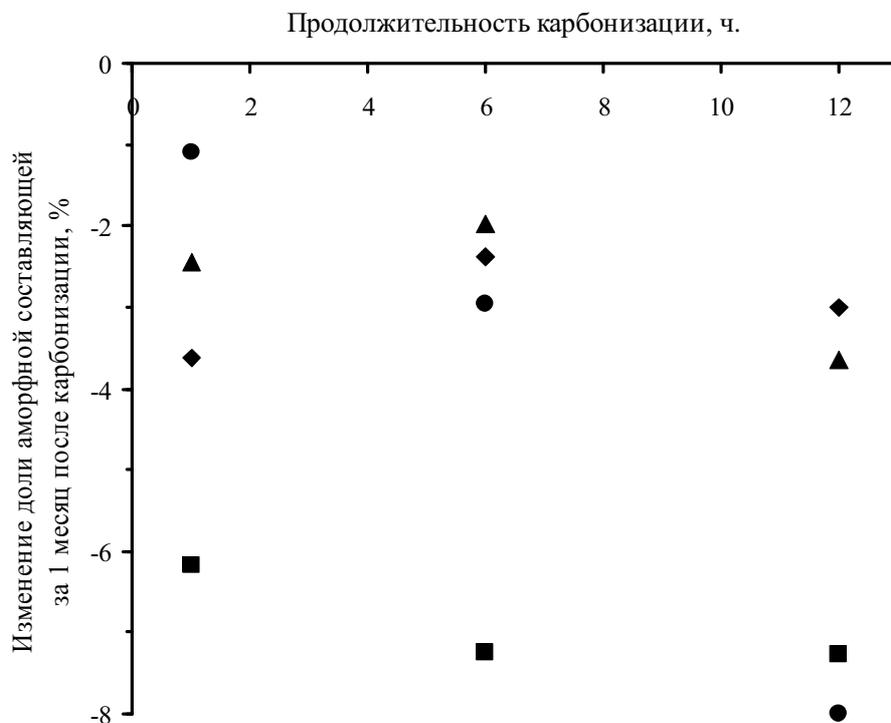


Рис. 3. Изменение доли аморфной составляющей пленки ПВДФ за 1 месяц после карбонизации. Обозначения те же, что на рис. 2

Для изучения стабильности структуры карбонизованных образцов проведено сравнение спектров, полученных непосредственно после и через месяц после карбонизации. Для всех образцов при хранении наблюдается уменьшение аморфной составляющей (рис. 3). Это свидетельствует о том, что и после окончания химического воздействия продолжается модификация карбонизованного вещества. По-видимому, эта модификация связана с процессами релаксации напряжений, возникающих в макромолекулах полимера в результате изменения длин и углов связей при дегидрофторировании. В спектрах максимально растянутой пленки эти изменения при хранении тем заметнее, чем больше была продолжительность химической карбонизации.

Удивительно, что в течение месяца весьма существенно изменяется фазовый состав нерастянутой карбонизованной пленки ПВДФ, для которой изменения непосредственно после карбонизации были минимальны.

## 2.2. Область поглощения двойных углерод-углеродных связей (1480–1800 см<sup>-1</sup>)

На рис. 4 приведены зависимости нормированной площади полосы поглощения двойных углерод-углеродных связей в ИК-спектрах, полученных непосредственно после карбонизации, от продолжительности карбонизации образцов и степени растяжения пленок. Из рисунка следует, что с увеличением времени карбонизации и степени растяжения образца доля карбонизованного вещества, как правило, возрастает. Это объясняется тем, что при растяжении увеличивается содержание β-фазы [3], а α-фаза аморфизуется. Проведенный анализ формы ИК-спектров показал, что β-фаза карбонизируется легче, чем α-фаза. Кроме того, как было показано выше, аморфная составляющая α-фазы обладает более высокой способностью к карбонизации, чем кристаллическая.

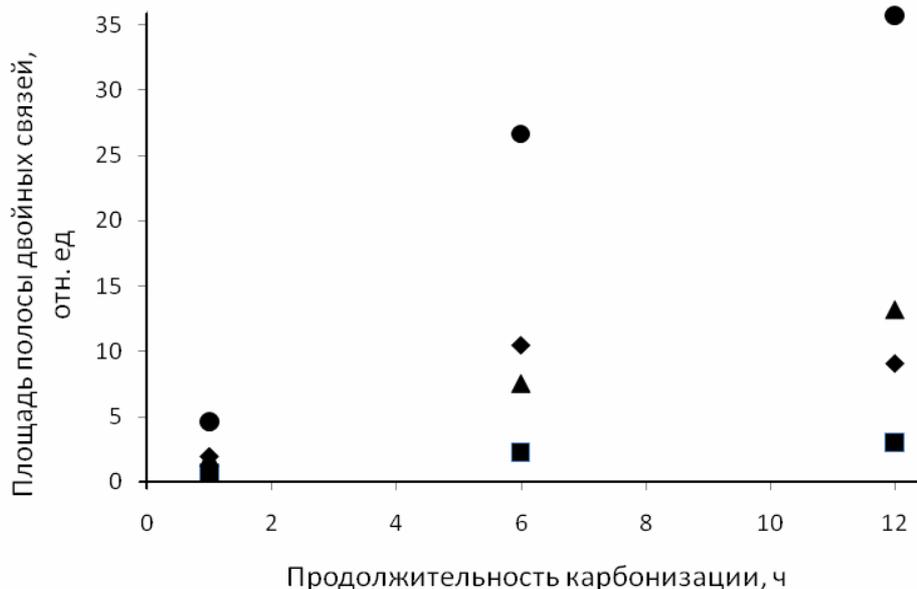


Рис. 4. Зависимости нормированной площади полосы двойных углерод-углеродных связей от времени карбонизации образцов и коэффициента растяжения. Разными маркерами обозначены образцы с коэффициентами растяжения: 1(■), 1,5(◆), 2(▲), 4(●)

Несколько выбиваются из общей закономерности, представленной на рис. 4, данные для образца, имеющего коэффициент предварительного растяжения равный 1,5. Возможно, это объясняется неоднородностью растяжения пленки, приводящей к тому, что одни участки поверхности исследуемого образца оказались растянуты в большей мере, чем другие. По истечении месяца нормированная площадь обсуждаемых полос практически не меняется. Это позволяет предположить, что содержание С=С связей в карбонизованном веществе в процессе хранения в темноте также не изменяется.

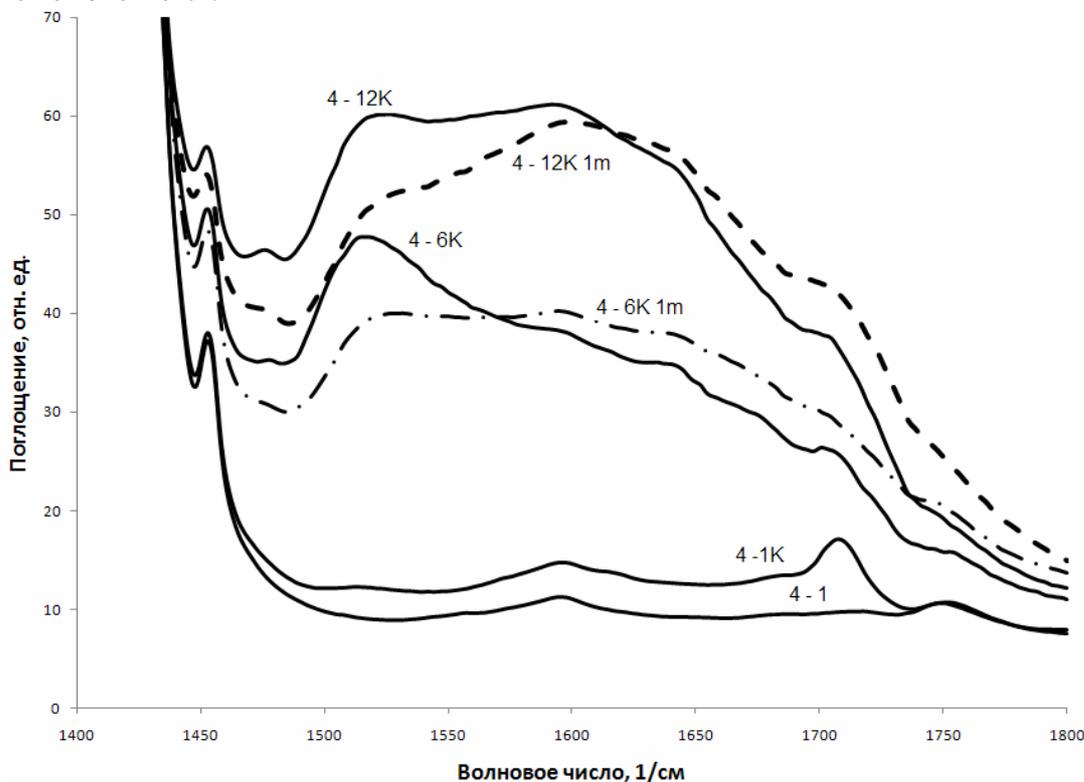


Рис. 5. Модификация полосы двойных С=С связей в спектрах образцов с коэффициентом растяжения 4 в зависимости от продолжительности химической карбонизации. Штрихпунктирная и штриховая линии соответствуют спектрам, полученным спустя месяц после химической карбонизации пленок в течение 6 и 12 ч соответственно

Однако форма кривых поглощения претерпевает изменения, которые качественно подобны в спектрах образцов с различным коэффициентом предварительного удлинения, карбонизованных в течение одинаковых промежутков времени. В качестве примера на рис. 5 показана модификация полосы двойных С=С связей в зависимости от продолжительности карбонизации в ИК-спектрах образцов с максимальным коэффициентом растяжения.

Изменения формы полосы поглощения С=С связей с увеличением времени химической обработки до 6 часов, скорее всего, обусловлено двухступенчатостью процесса карбонизации. На первом этапе дегидрофторирования появляются двойные углерод-углеродные связи, образующие галогензамещенные полиеновые структуры ( $1500\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ ). На втором этапе, по мере продолжения карбонизации, происходит их исчерпывающее дегидрофторирование с формированием поликумуленовых фрагментов, что приводит к уменьшению массы колеблющихся групп и смещению «центра тяжести» полосы в сторону больших волновых чисел. По истечении месяца синий сдвиг еще более увеличивается, что может быть результатом релаксационных процессов, а также процессов окисления с образованием небольшого количества карбонильных групп, которые поляризуют полиеновые и кумуленовые фрагменты и могут изменять интенсивность поглощения этими структурами.

### Выводы

1. При одноосном растяжении частично кристаллической пленки ПВДФ происходит увеличение аморфной составляющей полимерного вещества, доля которой убывает при химической карбонизации и при дальнейшем хранении образцов в течение месяца в темноте в атмосфере воздуха.

2. Содержание С=С связей возрастает с увеличением продолжительности карбонизации и степени предварительного растяжения образца. При увеличении продолжительности карбонизации от 6 до 12 ч происходит превращение фторзамещенных полиеновых фрагментов частично дегидрофторированных полимерных цепей в поликумуленовые. Последующее хранение образцов в течение месяца после карбонизации сопровождается процессами механической релаксации и химического окисления, которое при хранении в темноте происходит относительно медленно.

### Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность П.С. Семочкину за подготовку образцов.

Работа выполнена в рамках проекта 07-02-96008р\_урал\_а РФФИ и Правительства Челябинской области.

### Литература

1. Хайманн, Р.Б. Аллотропия углерода / Р.Б. Хайманн, С.Е. Евсюков // *Природа*. – 2003. – № 8. – С. 66–72.
2. Heimann, R.B. Carbyne and carbynoid structures / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov; ed. by L. Kavan. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 7–15.
3. Семочкин, П.С. Влияние одноосного растяжения на фазовые превращения пленок из поливинилиденфторида / П.С. Семочкин, В.П. Андрейчук, Л.А. Песин и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия»*. – 2009. – Вып. 12. – № 10(143). – С. 80–84.
4. Евсюков, С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогеносодержащих полимеров / С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // *Успехи химии*. – 1991. – Т. 60(4). – С. 764–798.
5. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // *Успехи химии*. – 1996. – Т. 65. – Вып. 10. – С. 936–987.
6. Левшин, Л.В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч. 1: Молекулярная спектроскопия / Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – С. 79–87.
7. Sencadas, V.  $\alpha$  - to -  $\beta$  Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch / V. Sencadas, V.M. Moreira, S. Lanceros-Mendéz *et al.* // *Materials Science Forum*. – 2006. – Vol. 514–516. – P. 872–876.

*Поступила в редакцию 15 октября 2010 г.*

## EFFECT OF THE UNIAXIAL MECHANICAL EXTENSION OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILMS ON THEIR PHASE COMPOSITION AND CARBONIZATION DEGREE

Using the IR-spectroscopy method the quantitative analysis of the phase content of films of the partially crystalline PVDF planes was carried out. Increase of amorphous phase caused by uniaxial mechanical extension of the film has been observed. In the course of the following chemical carbonization the part of the amorphous component in the stretched films decreases. IR measurements a month later the chemical treatment show a further drop in the amorphous phase content during carbonized films storage. In the IR region corresponding to the double carbon-carbon bonds absorption storage of the films for a month modifies spectra shape while the integral intensity of the remains practically constant.

*Keywords: polyvinylidene fluoride (PVDF), uniaxial mechanical extension of films, dehydrofluorination (DHF), amorphous and crystal phases of polymer, double carbon-carbon bounds.*

**Morilova Viktoria Mikhailovna** is Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Морилова Виктория Михайловна** – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

**Evsyukov Sergey Evgenievich** is Cand. Sc. (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Евсюков Сергей Евгеньевич** – кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Koryakova Olga Vasilievna** is Cand. Sc. (Chemistry), Organic Material Laboratory, Institute of Organic Synthesis of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Корякова Ольга Васильевна** – кандидат химических наук, лаборатория органических материалов, Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург.

**Andreychuk Vladimir Petrovich** is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Андрейчук Владимир Петрович** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

**Pesin Leonid Abramovich** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Песин Леонид Абрамович** – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: pesin@cspu.ru

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Al_2O_3$ , ЛЕГИРОВАННЫХ Cr, V И Ti, В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 50–300 К

**П.А. Попов, Д.А. Винник, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов,  
Л.С. Машковцева, В.Д. Соломенник**

Экспериментально исследована теплопроводность пяти образцов корунда с различными примесями: 0,15 ат. % V, 0,5 ат. % Ti, 1,0, 1,25 и 1,5 ат. % Cr. Для образца с примесью Ti теплопроводность оказалась характерной для кристалла с существенной дефектностью.

*Ключевые слова:* монокристаллы, корунд, теплопроводность, фононы.

### Введение

Кристаллы окиси алюминия  $Al_2O_3$  издавна являлись объектами исследования различных физических характеристик, в том числе теплопроводности. Кристаллическая матрица  $\alpha$ -модификации этого соединения относится к дитригонально-скаленоэдрическому классу симметрии 3m. Эти кристаллы очень хорошо проводят тепло, что, впрочем, предполагает высокую чувствительность теплопроводности к вносимым при легировании дефектам. А это обстоятельство, в свою очередь, обуславливает значительную вариабельность величин теплопроводности различающихся по составу и термообработке корундовых кристаллов даже при достаточно высоких температурах, например, комнатных [1]. Существующая теория не позволяет надежно рассчитывать такую кинетическую характеристику материала, как теплопроводность [2]. Поэтому экспериментально определенная температурная зависимость теплопроводности является полезной сертификационной характеристикой производимого кристаллического сырья, тесно связанной с его структурными особенностями.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование в широком интервале температур ряда выращенных в НИУ «Южно-Уральский государственный университет» (г. Челябинск) корундовых кристаллов с различным легирующим составом.

### Экспериментальная часть

Все кристаллы были выращены на основе  $Al_2O_3$  по методу Степанова на индукционных установках «Кристалл-3М» в аргоновой среде из молибдено-графитовой ростовой системы. Технология роста описана в работе [3]. В первом образце концентрация примеси ионов  $V^{5+}$  была оценена как 0,15 ат. %. Во втором усредненное по объему содержание ионов  $Ti^{4+}$  было оценено 0,5 ат. %. Три остальных образца содержали различное количество ионов  $Cr^{3+}$ : 1,0, 1,25 и 1,5 ат. %. Примесный состав определялся методом растровой электронной микроскопии. Длинные оси образцов совпадали с направлением кристаллографической оси  $c$ .

Теплопроводность  $k(T)$  измерялась методом стационарного продольного потока в интервале температур 50 – 300 К. Образцы представляли собой цилиндры длиной 40 мм с различными диаметрами (табл. 1). Расстояние между датчиками температуры составляло 20 мм. Техника измерений описана в работе [4]. Погрешность определения величины теплопроводности не превышала 5 %, воспроизводимость результатов была не хуже 3 %.

Таблица 1

Геометрические размеры исследуемых образцов

Легирующая примесь	V	Cr (1,0 %)	Cr (1,25 %)	Cr (1,5 %)	Ti
Диаметр, мм	3,9	3,9	3,5	5,3	3,6

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены графики зависимостей теплопроводности исследуемых образцов от значений температур. Численные значения теплопроводности представлены в табл. 2.

Как видно из графиков на рис. 1, для всех исследуемых образцов, за исключением Ti-содержащего, характерны высокие значения величины теплопроводности  $k$  и степени температурной зависимости теплопроводности. При описании  $k(T)$  степенной функцией  $T^n$  в области комнатной температуры показатель степени  $n$  становится существенно больше 1. Это можно объяснить тем обстоятельством, что исследованные температуры весьма далеки от достаточно высокого значения характеристической температуры кристалла  $Al_2O_3$ .

На рис. 2 приведен график температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов  $l(T)$  для образца рубина, содержащего 1 ат. % Cr. При расчетах  $l(T)$  использовались калориметрические данные из справочника [5], а в качестве средней скорости распространения фононов, с учетом данных из [6], была принята величина  $v = 8$  км/с. Тот факт, что при температуре  $T = 300$  К значение  $l$  в четыре раза превосходит наибольший параметр  $c$  кристаллической ячейки  $Al_2O_3$ , позволяет кривой  $l(T)$  при указанной температуре круто снижаться по закону  $T^{-2,3}$  и, несмотря на продолжающийся значительный рост теплоемкости [5], по закону  $T^{-1,4}$  снижаться величине теплопроводности  $k(T)$ . В интервале 80–150 К значения  $l$  наиболее чувствительны к изменению температуры. В области 50–80 К снижение температуры приводит к замедлению роста функции  $l(T)$ , что, вероятно, связано с проявлением фононного рассеяния на примесях [7].

По абсолютной величине значения теплопроводности исследованных образцов занимают промежуточное положение среди широко варьирующихся соответствующих данных, полученных для кристаллов  $Al_2O_3$  другими авторами [8–10]. Вариации величин  $k$  в области комнатной температуры, вероятно, связаны с влиянием легирующих ионов, имеющих большие значения эффективного радиуса, чем изоморфно замещаемые  $Al^{3+}$ , на размеры кристаллической ячейки.

В области низких температур наблюдается наибольшее расхождение кривых  $k(T)$ . Тот факт, что при  $T = 50$  К значение  $k$  для кристалла рубина с наибольшим содержанием хрома – 1,5 ат. % – оказалось выше, чем у кристалла с концентрацией 1,25 ат. %, можно объяснить различием в геометрических размерах образцов. Как показано в работе [10], в области температур  $T = 50$  К при исследовании теплопроводности корундовых кристаллов необходимо учитывать размерный эффект.

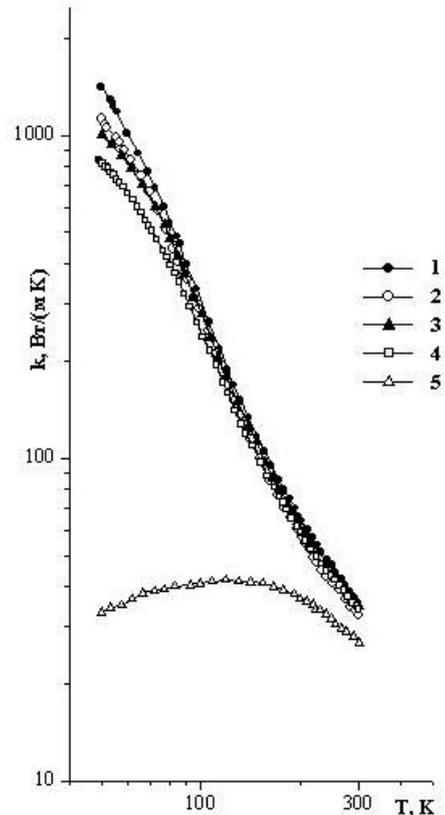


Рис. 1. Графики температурной зависимости теплопроводности монокристаллов  $Al_2O_3$  с различными легирующими примесями: 1 – 1% Cr; 2 – 1,5% Cr; 3 – 1,25% Cr; 4 – 0,15% V; 5 – 0,5% Ti

Сглаженные значения теплопроводности

Таблица 2

T, К	$k$ , Вт/(м·К)				
	V	Cr (1,0)	Cr (1,25)	Cr (1,5)	Ti
50	825	1411	1000	1120	33,1
60	662	1005	817	874	36,2
70	516	745	640	668	38,4
80	407	545	488	485	39,6
90	313	400	363	365	40,5
100	244	307	284	282	41,0
110	199	237	219	216	41,6
120	161	188	176	172	41,8
130	133	155	147	141	41,7
140	113	132	123	118	41,4
150	99,0	113	107	100	41,0
160	87,2	98,0	91,4	87,0	40,4
170	78,2	87,0	82,6	77,3	39,7
180	71,0	78,9	74,2	70,0	38,9
190	63,8	71,9	67,0	64,0	38,0
200	59,1	64,8	61,8	58,0	37,0
210	54,2	60,2	56,9	53,3	35,9

T, К	k, Вт/(м К)				
	V	Cr (1,0)	Cr (1,25)	Cr (1,5)	Ti
220	50,5	55,7	53,2	49,0	34,8
230	47,4	51,8	50,1	45,8	33,8
240	44,5	48,7	47,4	43,2	32,6
250	42,6	46,1	44,7	41,3	31,5
260	40,7	43,5	42,5	39,3	30,5
270	38,7	41,3	40,6	37,4	29,4
280	36,9	39,1	38,5	35,4	28,6
290	35,5	37,2	36,6	33,9	27,7
300	34,0	35,6	35,0	32,8	26,9

Малое количество ионов  $V^{3+}$  оказалось ответственным за существенно более низкую теплопроводность, чем у рубиновых кристаллов, в области самых низких исследованных температур. В статье [8] отмечалось проявление резонансного фононного рассеяния в кристалле  $Al_2O_3$  на ионах  $V^{3+}$  при  $T = 53$  К. Более высокую теплопроводность, чем у нашего образца  $Al_2O_3:V^{3+}$ , можно связать с бóльшим диаметром образца, исследованного в [8] (5 мм) и с меньшим содержанием в нем допанта (1115 ppm).

Для Ti-содержащего образца полученная кривая  $k(T)$  оказалась характерной не для монокристалла с простым химическим составом, а для высококонцентрированного твердого раствора. Малая высота и размытость по температуре максимума  $k(T)$  свидетельствует о дефектности структуры кристалла. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов  $l(T)$  для этого образца, тем не менее, в области комнатной температуры существенно сильнее  $T^{-1}$ .

Заметим, что по сравнению с  $Cr^{3+}$  ионы  $Ti^{3+}$ , также изоморфно замещающие в кристалле  $Al_2O_3$  ионы  $Al^{3+}$ , при существенно меньших количествах заметно повышают дефектность структуры корунда. Это связано с относительно малым значением коэффициента распределения титана в кристалле  $Al_2O_3$ . По-видимому, неоднородность распределения ионов  $Ti^{3+}$  в объеме исследованного образца и возникшие механические напряжения явились причиной существенного фононного рассеяния в широкой температурной области.

### Заключение

Как показывают экспериментальные результаты, допаны  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Ti^{3+}$  имеют различное влияние на значения величины теплопроводности  $k(T)$ . Следует подчеркнуть, что значения теплопроводностей для ванадиевых и хромовых корундов находятся в пределах допустимого. Также следует отметить, что поскольку теплопроводность Ti-содержащих образцов проявляет нетривиальный характер, то они должны стать объектом дальнейших исследований. Возможно, в случае применения метода Степанова для выращивания качественных Ti-содержащих кристаллов требуются его модификации.

### Литература

1. Теплопроводность твердых тел: Справочник / под ред. А.С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.
2. Берман, Р. Теплопроводность твердых тел / Р. Берман. – М.: Мир, 1979. – 286 с.
3. Разработка ростовых систем для выращивания монокристаллов хризоберилла и лейкосапфира, а также их окрашенных разновидностей методом Степанова / Д.А. Винник,

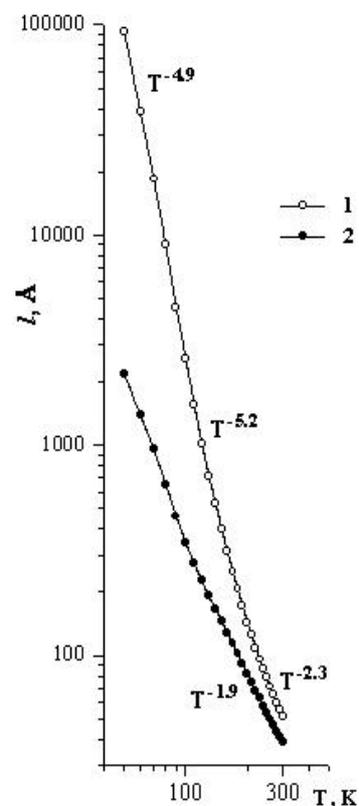


Рис. 2. Графики температурных зависимостей средней длины свободного пробега фононов в образцах монокристаллов  $Al_2O_3$ , содержащих примеси: 1 – 1 % Cr; 2 – 0,5 % Ti

С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов, С.М. Лукавый // Сборник трудов VI Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Кисловодск, 2006. – 510 с.

4. Sirota, N.N. The Thermal Conductivity of Monocrystalline Gallium Garnets Doped with Rare-Earth Elements and Chromium in the Range 6–300 K / N.N. Sirota, P.A. Popov, I.A. Ivanov // Cryst. Res. Technol. – 1992. – V. 27, № 4. – P. 535–543.

5. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6 Auflage. Band II. Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen. Teil 4. Kalorische Zustandsgrößen. Berlin, Germany: Springer-Verlag. – 1961. – 863 S.

6. Ultrasonic Transducer Materials / ed. by O.E. Mattiat. – N.-Y.: Plenum Press. – 1971. – 185 p.

7. Оскотский, В.С. Дефекты в кристаллах и теплопроводность // В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. – Л.: Наука, 1972. – 159 с.

8. De Gøer, A.M. Etude dions des metaux de transition dan  $Al_2O_3$  a l'aide de mesures de conductivite thermique a basses temperatures / A.M. De Gøer // J. de Physique. – 1969. – V. 30. – P. 389–400.

9. Slack, G.A. Thermal Conductivity of  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ , and  $Fe_3O_4$  Crystals from 3 to 300 K / G.A. Slack // Physical Review. – 1962. – V. 126. – Issue 2. – P. 427–441.

10. Berman, R. Thermal conduction in artificial sapphire crystals at law temperatures / E.L. Foster, J.M. Ziman // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. The Royal Society. – 1955. – P. 130.

*Поступила в редакцию 9 ноября 2010 г.*

## **TERMAL CONDUCTIVITY OF MONOCRYSTALS $Al_2O_3$ DOPED WITH Cr, V AND Ti IN THE TEMPERATURE RANGE 50–300 K**

Thermal conductivity of corundum samples with different admixtures: 0,15 at. % V, 0,5 at. % Ti, 1,0, 1,25 and 1,5 at. % Cr was analysed. Thermal conductivity of a crystal with Ti admixture was one for crystal with significant structure imperfection.

*Keywords: monocrystals, corundum, thermal conductivity, phonons.*

**Popov Pavel Arkadyevich** is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of Physics, Bryansk State University.

**Попов Павел Аркадьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Брянский государственный университет.

**Vinnik Denis Aleksandrovich** is Cand. Sc. (Technical), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, South Ural State University.

**Винник Денис Александрович** – кандидат технических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.  
e-mail: denwin@rambler.ru

**Archugov Sergei Aleksandrovich** is Cand. Sc. (Technical), the leading electrical engineer, Department of Physical Chemistry, South Ural State University.

**Арчугов Сергей Александрович** – кандидат технических наук, ведущий инженер-электронщик, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

**Mikhailov Gennady Georgievich** is Dr. Sc. (Technical), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, South Ural State University.

**Михайлов Геннадий Георгиевич** – доктор технических наук, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

**Mashkovtseva Liubov Sergeevna** is Engineer, Department of Physical Chemistry, South Ural State University

**Машковцева Любовь Сергеевна** – инженер, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

**Solomennik Victor Dmitrievich** is Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of Physics, Bryansk State University.

**Соломенник Виктор Дмитриевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Брянский государственный университет.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ШОММЕРСА ДЛЯ РАСЧЕТА ПАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА В NPT АНСАМБЛЕ

*В.А. Старухин, А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов*

Предложен алгоритм расчета эффективного парного потенциала на основе схемы Шоммерса в NPT ансамбле. С помощью данного алгоритма рассчитан эффективный парный потенциал для жидкого железа вблизи температуры плавления. Особенность построенного алгоритма позволила получить потенциал, корректно воспроизводящий структуру и плотность исследуемой системы.

*Ключевые слова:* эффективный парный потенциал, компьютерное моделирование, неупорядоченные системы, структура жидкости, молекулярная динамика.

### Введение

На сегодняшний день компьютерное моделирование представляет собой очень мощное средство для изучения различных веществ, которое дает возможность предсказания их свойств при условиях, недоступных в эксперименте. Существует два основных подхода в этой области – первопринципное и полуэмпирическое моделирование. В первом случае расчет ограничивается несколькими сотнями атомов и малым масштабом времени, но при этом представляет собой наиболее точный квантово-механический способ описания структуры и свойств исследуемой системы. Второй вариант менее точен, поскольку основан на задании эмпирического потенциала межчастичного взаимодействия, но при этом существенно менее ресурсоемкий, что позволяет моделировать системы из большого числа частиц.

Среди эмпирических методов наиболее точными являются подходы, использующие для моделирования экспериментальные дифракционные данные о структуре исследуемого объекта. Из них можно выделить два вида алгоритмов. К первой группе относятся методы, которые позволяют построить только структурную модель системы по данным дифракционных экспериментов. Это обратный метод Монте-Карло [1] и силовой алгоритм Менделеева–Белашенко [2]. Вторую группу составляют методы, которые помимо структурной модели позволяют определить эффективный парный потенциал, воспроизводящий при моделировании известную из эксперимента парную корреляционную функцию (ПКФ). Наиболее удачными примерами этих методов являются метод Шоммерса [3, 4], метод Реатто [5], а также распространенный в настоящее время алгоритм Сопера [6].

С точки зрения возможностей моделирования, методы второй группы представляют значительно больший интерес, поскольку с помощью полученного эффективного потенциала появляется возможность рассчитать не только структурные характеристики системы, но и широкий круг физических свойств вещества. Кроме того, парный потенциал можно использовать для разработки более реалистических потенциалов межчастичного взаимодействия имеющих зависимость от объема, называемых потенциалами погруженного атома (ЕАМ) [7]. Наиболее простым методом, позволяющим рассчитать эффективный парный потенциал, воспроизводящий экспериментальную структуру, является метод Шоммерса. Методы подобные методу Шоммерса, в том числе и основанный на нем метод Сопера, хорошо воспроизводят парную корреляционную функцию и структурный фактор при проведении молекулярно-динамических расчетов в NVT ансамбле (моделирование с фиксированным количеством частиц, объемом и температурой системы), однако при этом не обеспечивают адекватного значения давления в системе. Поэтому использование такого потенциала для расчета физических характеристик может приводить к большой погрешности. В настоящей работе предлагается метод построения эффективного парного потенциала в NPT ансамбле (в системе постоянным остается количество частиц, давление и температура), основанный на методе Шоммерса и приводящий не только к заданному виду парной корреляционной функции, но и правильному значению равновесной плотности.

**Алгоритм**

Сохранив математическую основу схемы Шоммерса [3, 4], мы внесли в нее ряд изменений. Наиболее существенное из них состоит в переходе от итерационной схемы для потенциала к итерациям по парным силовым функциям. Для этого уравнения метода Шоммерса были продифференцированы и взяты с обратным знаком. Таким образом, мы пришли к следующей итерационной схеме для силовых функций:

$$\begin{aligned}
 F_1(r) &= kT \frac{g'(r)}{g(r)}, \\
 F_2(r) &= F_1(r) + kT \frac{g'(r)g_1(r) - g(r)g_1'(r)}{g(r)g_1(r)}, \\
 F_{i+1}(r) &= F_i(r) + kT \frac{g'(r)g_i(r) - g(r)g_i'(r)}{g(r)g_i(r)}, \\
 &\dots,
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  $F_i(r)$  – эффективная силовая функция на  $i$ -й итерации,  $g(r)$  – целевая ПКФ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $g_i(r)$  – расчетная ПКФ на  $i$ -й итерации, функции со штрихом – производные соответствующих функций.

Переход к силовой итерационной процедуре был сделан по двум причинам. Во-первых, схема Шоммерса в таком представлении позволяет получать более гладкие кривые эффективного потенциала и силовой функции. Дело в том, что в оригинальном методе Шоммерса используется итерационная процедура для потенциала, в которую входит ПКФ полученная из модели. Последняя, в силу ограниченного числа частиц модели, достаточно сильно флуктуирует, что приводит к флуктуациям потенциала парного взаимодействия и, как следствие, немонотонному, скачкообразному поведению силовой функции. Данную проблему можно решить, используя методы регуляризации, например сглаживание кубическими сплайнами [8], но лучшие результаты получаются при использовании силового варианта алгоритма Шоммерса. Во-вторых, использование силового алгоритма Шоммерса позволяет избавиться от сдвига уровня потенциала при проведении итераций, поскольку потенциал рассчитывается интегрированием силовой функции при условии, что потенциал на бесконечности равен нулю.

Критерием близости модели к данным эксперимента служила невязка по ПКФ, которая на  $i$ -й итерации рассчитывалась по формуле

$$d_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=0}^N (g(r_j) - g_i(r_j))^2}{N(N-1)}}, \tag{2}$$

где  $g(r)$  – целевая ПКФ,  $g_i(r)$  – расчетная ПКФ на  $i$ -й итерации,  $N$  – количество точек в целевой и модельной ПКФ. Для уменьшения случайных выбросов и получения стабильной сходимости при расчетах использовалась линейная схема примешивания. В этом случае новое приближение выбиралось по формуле

$$F_{i+1}^{new}(r) = pF_{i+1}(r) + (1-p)F_i(r), \tag{3}$$

где  $F_i(r)$  – эффективная силовая функция на  $i$ -й итерации;  $p$  – коэффициент примешивания, принимающий значения от 0 до 1.

Еще одним отличием предлагаемого алгоритма от оригинальной схемы Шоммерса является использование NPT ансамбля вместо NVT ансамбля при моделировании. Можно ожидать, что если невязка по ПКФ в NPT ансамбле будет уменьшаться, то и плотность системы должна приближаться к экспериментальному значению, что не происходит для NVT ансамбля. К сожалению, итерационная процедура Шоммерса в NPT ансамбле значительно менее устойчива. Например, если объем системы не ограничен, то ее случайное расширение может оказаться необратимым. Этот эффект объясняется тем, что притягивающая ветвь потенциала достаточно слаба и ее действие при моделировании ограничено, т.е. система медленно собирается, а если атомы разлетелись на расстояния большие радиуса обрыва потенциала, то сжатия может не происходить вовсе. Поэтому данная схема очень чувствительна к выбору стартового потенциала. В данной работе в качестве стартового потенциала и стартовой конфигурации атомов мы использовали результат рас-

чета методом Шоммерса для NVT ансамбля. Т.е. потенциал, полученный методом Шоммерса в NVT ансамбле, доводится до искомого значения в NPT ансамбле.

**Расчет потенциала**

В результате тестовых расчетов было установлено, что схема Шоммерса в NPT ансамбле сходится, если стартовый потенциал соответствует атомной плотности, превышающей экспериментальное значение, и одновременно воспроизводит ПКФ. Поэтому процедура расчета потенциала, воспроизводящего ПКФ и плотность в NPT ансамбле, была разбита на две стадии. На первом этапе рассчитывался потенциал методом Шоммерса в NVT ансамбле, а на втором он уточнялся в NPT ансамбле.

В качестве целевой ПКФ были выбраны результаты для жидкого железа при температуре 1820 К [9]. Экспериментальная ПКФ показана на рис. 1 сплошной линией. Все парные корреляционные функции задавались в 200 точках, равномерно распределенных по интервалу от 0 до 9 Å. Система состояла из 1000 атомов, при этом модель представляла собой куб с длиной грани 23,6497 Å, что соответствует фактической атомной плотности 0,0756 Å<sup>-3</sup>. Моделирование производилось с использованием периодических граничных условий. Шаг по времени составлял 1 фс.

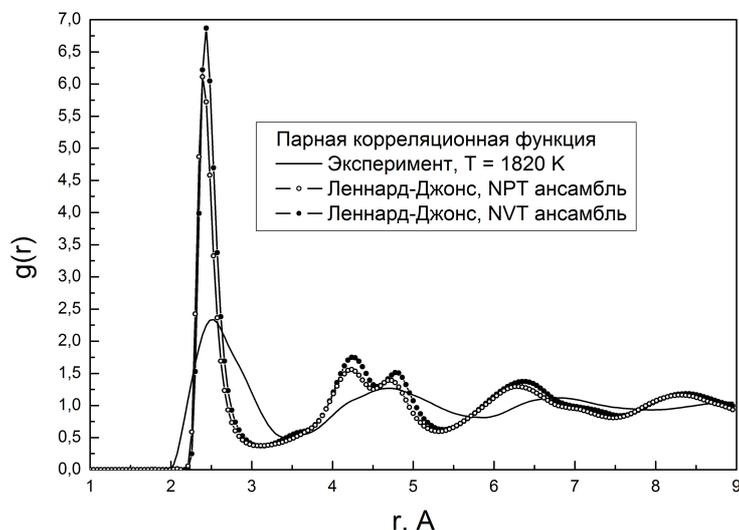


Рис. 1. Парная корреляционная функция жидкого железа при температуре 1820 К [9]. Сплошная линия – экспериментальная кривая. Проколотые кружки – ПКФ, рассчитанная в NPT ансамбле со стартовым потенциалом Леннарда-Джонса. Закрашенные кружки – ПКФ, рассчитанная с тем же потенциалом в NVT ансамбле

В качестве стартового потенциала для моделирования в NVT ансамбле использовался потенциал Леннарда-Джонса. Положение ямы выбиралось по положению первого пика ПКФ равному приблизительно 2,5 Å. Для удовлетворения условия о завышенном значении атомной плотности глубина ямы Леннарда-Джонса выбиралась достаточно большой:  $E_{\min} = -10kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T = 1820$  К – температура. Радиус обрыва потенциала был выбран равным 9 Å. Это было обусловлено предыдущими расчетами с большими значениями радиуса обрыва, по итогам которых было замечено, что потенциал после 9 Å приблизительно равен нулю. Начальный потенциал показан на рис. 2 сплошной линией.

На рис. 1 приведены кривые ПКФ, рассчитанные для начальных моделей с потенциалом Леннарда-Джонса в NPT и NVT ансамблях. Расчет в NVT ансамбле выполнялся при атомной плотности жидкого железа равной экспериментальному значению. Расчет в NPT ансамбле выполнялся при нулевом давлении в баростате. Как видно из рисунка, ПКФ для двух моделей немного отличаются друг от друга и совершенно не похожи на экспериментальную ПКФ. Это связано с тем, что используемый потенциал Леннарда-Джонса соответствует атомной плотности отличной от экспериментальной, а именно 0,0912 Å<sup>-3</sup>. Невязка (2) для результата в NVT ансамбле составила  $4,52 \cdot 10^{-2}$ , в NPT ансамбле –  $1,04 \cdot 10^{-2}$ .

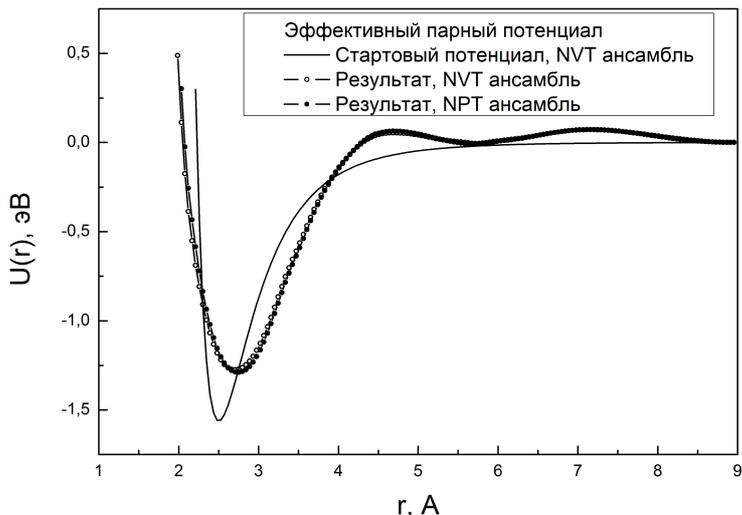


Рис. 2. Эффективный парный потенциал. Сплошная линия – стартовый потенциал Леннарда-Джонса. Проколотые кружки – результат моделирования в NVT ансамбле. Закрашенные кружки – результат моделирования в NPT ансамбле

Для восстановления потенциала методом Шоммерса в NVT ансамбле на каждой итерации после изменения потенциала выполнялась релаксация модели в течение 5000 шагов моделирования, после этого в течение 1000 шагов с интервалом в 10 шагов накапливалась информация для вычисления модельной ПКФ. Для достижения сходимости при моделировании в NVT ансамбле потребовалось 30 итераций с коэффициентом примешивания 0,5. Был получен эффективный потенциал (рис. 2 проколотые кружки), хорошо воспроизводящий целевую ПКФ с невязкой  $1,48 \cdot 10^{-3}$ . При таком значении невязки целевая ПКФ визуально совпадает с ПКФ модели (рис. 3).

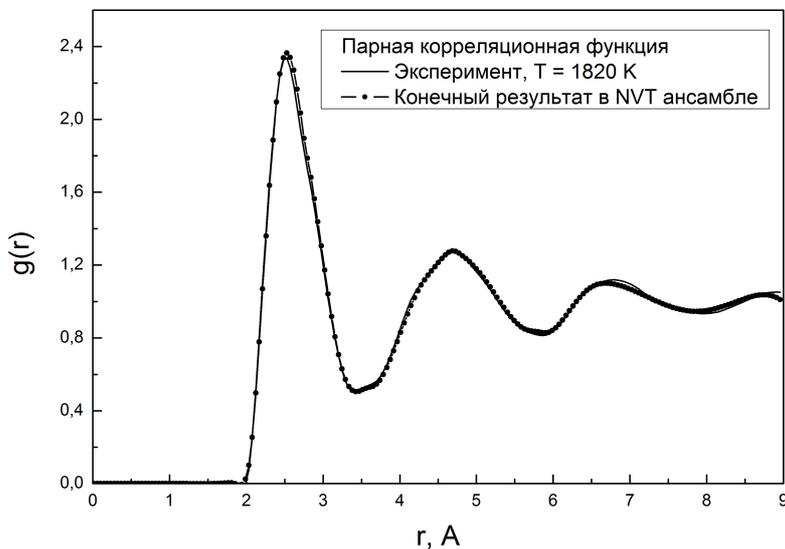


Рис. 3. Парная корреляционная функция жидкого железа при температуре 1820 K [9]. Сплошная линия – экспериментальная кривая. Закрашенные кружки – ПКФ, рассчитанная в NVT ансамбле

Полученный при моделировании с NVT ансамблем потенциал использовался в качестве стартового для NPT ансамбля. Процедура применения метода Шоммерса в этом случае была практически идентичной описанной выше. Отличия состояли в следующем. Во-первых, для релаксации модели использовалось 10 000 шагов вместо 5000 шагов, т.к. релаксация объема происходит медленнее, чем давления. Во-вторых, усреднение ПКФ проводилось по 1000 кривым, что уменьшало статистическую ошибку. Флуктуации по объему при этом составляли около 50–100 Å<sup>3</sup>. И, в-третьих, на каждой итерации в качестве стартовой конфигурации использовалась одна и та же модель, которая была получена для потенциала в NVT расчете. Это позволило избе-

жать ситуации, когда при запуске расчета методом молекулярной динамики силы в системе с новым потенциалом оказываются слишком большими, что приводит к быстрому расширению системы. Баростат в NPT ансамбле устанавливался в нулевое значение. Коэффициент примешивания был задан равным 0,3.

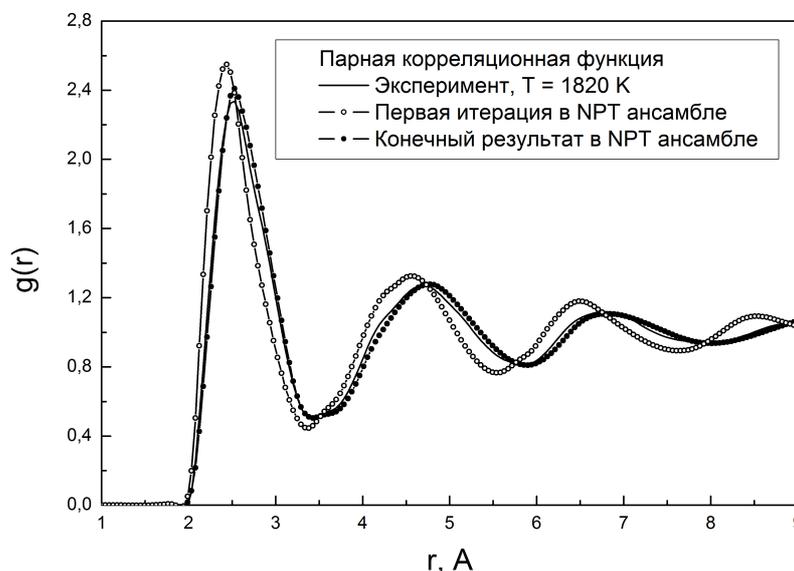


Рис. 4. Парная корреляционная функция жидкого железа при температуре 1820 К [9]. Сплошная линия – экспериментальная кривая. Проколотые кружки – ПКФ стартовой конфигурации атомов для NPT ансамбля. Закрашенные кружки – конечная ПКФ для NPT ансамбля

В результате расчета в NPT ансамбле невязка по ПКФ опустилась с  $1,04 \cdot 10^{-2}$  до  $2,34 \cdot 10^{-3}$ . Модельная ПКФ при этом существенно приблизилась к целевой кривой (рис. 4). Для достижения этого результата потребовалась 21 итерация методом Шоммерса в NPT ансамбле. Итоговый эффективный парный потенциал приведен на рис. 2 (закрашенный кружки). Атомная плотность, как и ожидалось, тоже изменилась, опустившись на первой итерации в NPT ансамбле со значения  $0,0861$  до  $0,0756 \text{ \AA}^{-3}$  на итерации 21, достигнув экспериментальной величины. Для сравнения, потенциал Леннард-Джонса, использованный на первой итерации в NVT ансамбле, соответствует значению атомной плотности  $0,0912 \text{ \AA}^{-3}$ .

#### Анализ полученного потенциала

Как видно из рис. 2, существенно изменилась отталкивающая часть эффективного потенциала. Слишком крутая отталкивающая часть Леннард-Джонса стала намного мягче. При этом притягивающая осталась приблизительно того же порядка. В отличие от исходного потенциала Леннард-Джонса корректировка потенциала по ПКФ методом Шоммерса привела к появлению осциллирующего хвоста, который объясняют эффектом экранирования ионного остова атомов электронами проводимости. Доводка потенциала в NPT ансамбле привела к незначительным поправкам к потенциалу, полученному в NVT ансамбле. Хотя ПКФ при этом претерпела существенные изменения (рис. 4).

Изменение расчетной ПКФ при доводке в NPT ансамбле особенно заметно в области второй и последующих координационных сфер (рис. 4). Все пики сдвинулись вправо и уменьшились по амплитуде. Также заметно изменение формы кривой. Например, самым заметным изменениям подверглась впадина за первым пиком. При всем этом потенциал изменился в основном только в области ямы, немного увеличив ее глубину и сместив ее положение вправо. Хвост потенциала практически не изменился.

В таблице приведены значения атомной плотности  $n$ , потенциальной энергии  $U_{pot}$ , коэффициента самодиффузии  $D$ , и коэффициента теплового линейного расширения  $\alpha$ . Доверительный интервал приведен для вероятности 95 %. Потенциальная энергия рассчитана по значению теплоты испарения [13]:

$$\Delta U = \Delta H - RT, \quad (4)$$

где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии,  $\Delta H$  – теплота испарения,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура. Коэффициент теплового линейного расширения рассчитан по значениям массовой плотности жидкого железа [14]:

$$\alpha = \frac{1}{L_1} \cdot \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1}, \quad (5)$$

$$L = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho}}, \quad (6)$$

где  $L$  – линейные размеры образца,  $m$  – масса,  $\rho$  – массовая плотность,  $T$  – температура. Величина  $L$  рассчитывалась по формуле (6) при массе для одного моля вещества. Параметр  $\alpha$  рассчитывался по формуле (5) при нагревании с 1823 К до 1873 К.

Для сравнения в таблице приводятся значения величин, полученных с парным потенциалом, использованным для разработки потенциала погруженного атома [10]. Несмотря на хорошее воспроизведение плотности, процедура получения этого потенциала требует ручной корректировки параметров, поэтому ее сложно сделать автоматической.

Расчетные свойства жидкого железа при температуре 1820 К с различными парными потенциалами

	$n, \text{Å}^{-3}$	$-U_{pot}, \text{кДж/моль}$	$D, 10^{-5} \text{см}^2/\text{с}$	$\alpha, 10^{-6} \text{К}^{-1}$
Эксперимент	0,0756 [11]	339,2 [12]	13,0 [13]	55,0 [14]
Парный потенциал [10]	0,07529±0,00008	175,7±0,2	3,61±0,15	31,6±0,8
Стартовый потенциал Леннарда - Джонса	0,094896±0,000002	1220,704±0,007	0,0018±0,0008	2,72±0,02
Результат NVT	0,0860±0,0001	468,7±0,2	2,32±0,19	16,0±0,6
Результат NPT	0,07553±0,00004	458,0±0,1	3,26±0,13	8,2±0,6

Два существенно различных парных потенциала (потенциал из работы [10] и потенциал, полученный в данной работе) хорошо воспроизводят экспериментальную ПКФ и плотность системы, но при этом дают существенно различные результаты для коэффициента теплового линейного расширения и потенциальной энергии. Это явилось следствием неоднозначности воспроизведения эффективного парного потенциала по структурным данным. В работе [15] было показано, что парный потенциал определен с точностью до функции, использование которой в качестве потенциала при моделировании методом непрерывной статической релаксации [16] приводит к воспроизведению этой же структуры при нулевой температуре. Поэтому значение других физических характеристик тоже должно быть использовано в качестве критерия при расчете эффективного потенциала.

Сравнивая результат метода Шоммерса в NVT ансамбле и его доводки в NPT ансамбле, видно, что помимо плотности изменились все остальные параметры. Самое существенное изменение получил коэффициент теплового линейного расширения, уменьшившись почти в два раза. Хотя при этом потенциалы очень близки друг к другу (рис. 2). Отсюда следует высокая чувствительность некоторых физических характеристик к форме эффективного потенциала.

## Заключение

В результате работы был получен алгоритм расчета эффективного парного потенциала в NPT ансамбле на основе схемы Шоммерса. Получаемый потенциал позволяет не только хорошо воспроизводить экспериментальную кривую ПКФ, но и атомную плотность системы при расчете в NPT ансамбле с нулевым давлением. Тестовый расчет эффективного парного потенциала жидкого железа при температуре 1820 К привел к совпадению расчетной и экспериментальной атомной плотности и достаточно низкой невязке по ПКФ ( $2,34 \cdot 10^{-3}$ ), что при сравнении на графике соответствует визуальному совпадению кривых экспериментальной и модельной ПКФ.

Однако алгоритм оказался неустойчив по отношению к стартовому потенциалу. Расчеты показали, что расчетная схема сходится, если стартовый потенциал хорошо воспроизводит ПКФ в NVT ансамбле и дает завышенную в сравнении с экспериментальной плотность. Поэтому предложенная схема на данный момент представляет собой не самостоятельный метод, а скорее способ тонкой настройки потенциала для корректного воспроизведения ПКФ в более естественных условиях NPT ансамбля.

Неоднозначность воспроизведения эффективного парного потенциала по данным структурного эксперимента, продемонстрированная в работе [15], приводит к возможности получения потенциалов соответствующих одной и той же структуре, но с различными физическими свойствами. Поэтому при расчете эффективного парного потенциала, помимо воспроизведения структуры, необходимо также накладывать условие на воспроизведение при моделировании других физических свойств системы.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 10-03-96088 p\_урал\_a, 11-08-00891-а.

### Литература

1. Kaplow, R. Atomic arrangement in vitreous selenium / R. Kaplow, T.A. Rowe, B.L. Averbach // *Phys. Rev.* – 1968. – V. 168, № 3. – P. 1068–1079.
2. Менделев, М.И. Новые алгоритмы реконструкции атомных моделей жидких и аморфных тел / М.И. Менделев, Д.К. Белащенко // *Расплавы.* – 1992. – № 4. – С. 60–65.
3. Schommers, W. A pair potential for liquid rubidium from the pair correlation function / W. Schommers // *Physics Letters A.* – 1973. – V. 43. – P. 157–158.
4. Schommers, W. Pair potentials in disordered many-particle systems: A study for liquid gallium / W. Schommers // *Phys. Rev. A.* – 1983. – V. 28. – P. 3599–3605.
5. Levesque, D. Pair interaction from Structural Data for Dense Classical Liquids / D. Levesque, J.J. Weis, L. Reatto // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – V. 54. – P. 451–454.
6. Soper, A.K. Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure / A.K. Soper // *Chem. Phys.* – 1996. – V. 202. – P. 295–306.
7. Murray, S.D. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / S.D. Murray, M.I. Baskes // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 29. – P. 6443–6453.
8. Шикин, Е.В. Кривые и поверхности на экране компьютера / Е.В. Шикин, А.И. Плис. – М.: ДИАЛОГ-МИФИ, 1996. – 240 с.
9. П'инский А. Structure of Liquid Fe–Al Alloys / А. П'инский, S. Slyusarenko, O. Slukhovskii *et al.* // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2002. – V. 325. – P. 98–102.
10. Белащенко, Д.К. Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкое железо / Д.К. Белащенко // *Журнал физической химии.* – 2006. – Т. 80, № 5. – С. 872–883.
11. Waseda, Y. *The structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids* / Y. Waseda. – New York: McGraw-Hill, 1980. – 325 p.
12. *Химическая энциклопедия* / под. ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 671 с.
13. Yang, L. Self diffusion in molten Fe–C alloys / L. Yang, M.T. Simnad, G. Derge // *J. Metals. Soc. Am.* – 1956. – V. 206. – P. 1577–1580.
14. Еланский, Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. – М.: МГВМИ, 2006 – 228 с.
15. Belashchenko, D.K. Families of Intermolecular Potentials Corresponding to Identical Structure of Noncrystalline Substances in the Method of Molecular Dynamics / D.K. Belashchenko // *Russian Journal of Physical Chemistry.* – 2004. – V. 78, № 9. – P. 1621–1628.
16. Belashchenko, D. K. Structural Modeling of Amorphous Iron / D.K. Belashchenko // *Fiz. Met. Metalloved.* – 1985. – V. 60, № 6. – P. 1076–1080.

*Поступила в редакцию 10 марта 2011 г.*

## THE APPLICATION OF SCHOMMERS SCHEME FOR THE CALCULATION OF EFFECTIVE PAIR POTENTIAL IN NPT ENSEMBLE

An algorithm for effective pair potential obtaining was elaborated. It is based on Schommers scheme and molecular dynamics simulation in NPT ensemble. An effective pair potential for liquid iron near its melting point was calculated. Peculiarity of the new scheme allowed us to obtain an effective potential which could reproduce both structure and density of the system.

*Keywords: effective pair potential, computer simulation, disordered systems, liquid structure, molecular dynamics.*

**Staruhin Victor Andreevich** is Post-graduate Student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

**Старухин Виктор Андреевич** – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: victor\_staruhin@mail.ru

**Mirzoev Alexander Aminulaevich** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

**Мирзоев Александр Аминулаевич** – профессор, доктор физико-математических наук, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

**Vorontsov Alexander Gennadevich** is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

**Воронцов Александр Геннадьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: sas@physics.susu.ac.ru

## AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

А.В. Урсаева, М.С. Ракитин, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев

Проведено *ab initio* моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе. Определено равновесное положение и энергия захвата водорода в ячейке с вакансией. Показано, что связь водорода с комплексом дефектов вакансия + атом замещения в основном определяется взаимодействием водорода с вакансией.

Ключевые слова: *ab initio*, ОЦК-железо, водород, точечные дефекты.

### Введение

Явление водородной деградационных эксплуатационных свойств ОЦК-сплавов железа, обнаруженное более ста лет назад, в последние десятилетия привлекает особое внимание [1–3]. Объясняется это тем, что примесь водорода, попадающего в сталь при выплавке, во время различных процессов металлообработки или при эксплуатации стальных изделий создает серьезные технологические проблемы, наиболее острой из которых является водородное охрупчивание материала [3]. При этом механизмы, участвующие в данном процессе, до сих пор изучены не до конца.

В настоящее время предполагается, что водород, растворяясь в металле, диффундирует в сторону дефектов микроструктуры (микротрещины, краевые дислокации, границы зерен и др.), где и накапливается, что способствует охрупчиванию материала. Естественно, что такой процесс напрямую зависит от диффузии водорода в металле [4]. Несмотря на то, что водород обладает высокой мобильностью в ОЦК-железе, скорость диффузии водорода может быть снижена вследствие его взаимодействия с точечными дефектами (вакансии, атомы внедрения, замещения и др.). Последние выступают в качестве «ловушек», которые способны связывать растворенный водород в устойчивые комплексы, тем самым уменьшая его подвижность. Известно, что наиболее эффективно в качестве такой «ловушки» может выступать атом Pd, замещающий один из атомов железа [5, 6]. С другой стороны, в ряде экспериментов показано, что взаимодействие водорода с вакансией приводит к росту концентрации вакансий [7, 8]. По этой причине представляет большой интерес рассмотрение взаимодействия водорода одновременно с Pd и вакансией в ОЦК-железе.

Экспериментальное определение энергии связи водорода с подобным комплексом точечных дефектов является довольно сложной задачей, которая может быть решена с помощью *ab initio* методов компьютерного моделирования, основанных на теории функционала плотности (DFT) [9], которые обладают высокой точностью и хорошо согласуются с экспериментом.

В данной работе с помощью методов *ab initio* моделирования было рассмотрено взаимодействие атома водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе: вакансией и атомом замещения X ( $X = \text{Pd}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{V}$ ) как по отдельности, так и в совокупности (атомы Ti, Cr и V рассмотрены для проверки полученных результатов).

### Методы

Моделирование проводилось с использованием программного пакета WIEN2k [10]. В данном пакете реализован метод линейных присоединенных плоских волн (LAPW) с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA) [10, 11]. Это один из наиболее мощных методов в рамках DFT.

В качестве модели для расчетов была выбрана суперячейка ОЦК-железа из 54 атомов. Все вычисления проводились с использованием 27 k-точек в неприводимой области зоны Бриллюэна [12]. Согласно работе [13] были выбраны следующие параметры: равновесный параметр решетки  $a = 2,84 \text{ \AA}$ , параметр  $K_{\text{max}} = 5,0 \text{ a.e.}^{-1}$ , радиус *muffin-tin* сферы  $R_{\text{mt}}^{\text{Fe,X}} = 2,0 \text{ a.e.}$ ;  $R_{\text{mt}}^{\text{H}} = 0,7 \text{ a.e.}$  [14]. Моделирование точечных дефектов осуществлялось путем добавления либо удаления соответствующих атомов. Так, атом водорода помещался в тетраэдрические и октаэдрические поры ОЦК-железа, а атом X замещал один из атомов железа.

В данной работе производилось вычисление двух показательных величин: энергии образования и энергии связи, поскольку значения именно этих величин могут быть определены экспериментально. Энергия образования точечного дефекта определялась как разница между энергиями суперячейки, содержащей дефект, и суперячейки чистого железа:

$$E^f(A_i) = E(A_i) - E_{\text{ref}} - E(A_{\text{ref}}),$$

где  $E(A_i)$  – энергия системы, содержащей дефект  $A_i$ ,  $E_{\text{ref}}$  – энергия чистого железа,  $E(A_{\text{ref}})$  – энергия одиночного дефекта.

Энергия связи определялась как разность между энергией комплекса точечных дефектов и суммой энергий отдельного дефекта. Так, в случае образования комплекса из  $n$  дефектов, энергия его связи рассчитывалась по следующей формуле:

$$E^b(A_1, A_2, \dots, A_n) = \sum_i E(A_i) - [E(A_1 + A_2 + \dots + A_n) + (n-1)E_{\text{ref}}],$$

где  $E(A_1 + A_2 + \dots + A_n)$  – энергия системы, содержащей комплекс дефектов. Так, для суперячейки, содержащей два точечных дефекта, энергия связи определялась следующим образом:

$$E^b(A_1, A_2) = E(A_1) + E(A_2) - [E(A_1 + A_2) + E_{\text{ref}}].$$

Энергия связи водорода с комплексом вакансии + атом Х определялась по следующей формуле:

$$E_b^{\text{H,vac+X}} = E(A_1) + E(A_2, A_3) - E(A_1, A_2, A_3) - E_{\text{ref}},$$

где  $A_1$  – водород,  $A_2$  – вакансия,  $A_3$  – атом Х.

Следует отметить, что положительное значение энергии связи, определяемой формулами, представленными выше, соответствует притяжению между дефектами. При этом все величины, входящие в формулы, относятся к отрелаксированным системам.

## Результаты

### *Водород в ОЦК-железе*

Как известно, водород в ОЦК-железе может занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические поры. Поэтому было определено, какая из пор является предпочтительнее. Было показано, что энергия растворения водорода в тетрапоре ниже, чем в октапоре, и составляет  $E_{\text{H}}^f = 0,19$  эВ (с учетом энергии нулевых колебаний – 0,30 эВ), что согласуется как с экспериментом [15], так и с другими работами [14].

### *Энергия образования вакансии*

Было рассчитано значение энергии образования вакансии, равное  $E_{\text{vac}}^f = 2,15$  эВ, что находится в хорошем согласии как с экспериментальными данными 1,6–2,2 эВ [16], так и с результатами, представленными в других работах последних лет. В работе [17] с использованием программного пакета VASP в таком же приближении было получено аналогичное значение  $E_{\text{vac}}^f = 2,15$  эВ, в работе [18] с использованием того же программного продукта энергия образования вакансии  $E_{\text{vac}}^f = 2,17$  эВ.

### *Взаимодействие вакансии с водородом в ОЦК-железе*

На следующем этапе была вычислена энергия связи комплекса водород–вакансия. Для этого необходимо было определить равновесное положение атома водорода в ячейке с вакансией. В первую очередь водород был помещен в вакансию, так как, на первый взгляд, это положение кажется наиболее предпочтительным ввиду высокой симметрии данной конфигурации. Однако значение энергии образования вакансии в такой системе  $E_{\text{H,vac}}^f = 2,7$  эВ, что существенно выше энергии образования вакансии для чистого железа, а энергия связи водорода с вакансией  $E_{\text{H,vac}}^b = -0,22$  эВ, что может свидетельствовать о том, что вакансия пытается вытолкнуть водород.

С целью нахождения оптимального положения водорода были выбраны точки вдоль двух прямых, одна из которых соединяет вакансию с октапорой, а другая – с тетрапорой. На рис. 1 представлен график зависимости энергии системы от расстояния между атомом водорода и вакансией. Таким образом, было показано, что водород смещается на 0,23 Å от октапоры в направ-

лении вакансии. Данному положению водорода соответствует минимум зависимости магнитного момента (рис. 2, а), в то время как заряд плавно возрастает с увеличением расстояния между вакансией и водородом (рис. 2, б). Отметим, что направление магнитного момента на атоме водорода антипараллельно магнитному моменту на атомах Fe. Возможно, что положение равновесия для атома водорода определяется именно магнитным взаимодействием с окружающей матрицей.

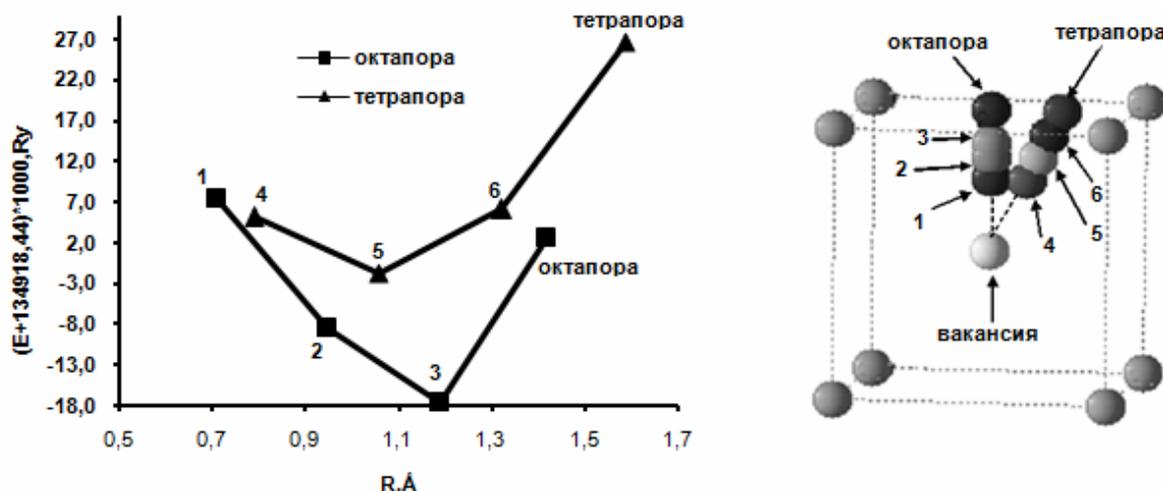


Рис. 1. Зависимость энергии суперячейки ОЦК-железа с внедренным атомом водорода в различных положениях от расстояния до вакансии

Данной конфигурации соответствует энергия связи  $E_{H,vac}^b = 0,6$  эВ.

Было проведено сравнение полученных результатов. В экспериментах по захвату дейтерия в ОЦК-железе было показано, что водород располагается на расстоянии  $0,4 \pm 0,1$  Å от октапоры, что соответствует  $E_{H,vac}^b = 0,63$  эВ [19]. В работе [20], в которой также использовался метод DFT, расстояние между водородом и октапорой составляет  $0,23$  Å и  $E_{H,vac}^b = 0,55$  эВ. В работе [18] водород находится на расстоянии  $0,2$  Å от октапоры и  $E_{H,vac}^b = 0,57$  эВ. Таким образом, полученные результаты хорошо согласуются как с экспериментом, так и с результатами, представленными в других работах.

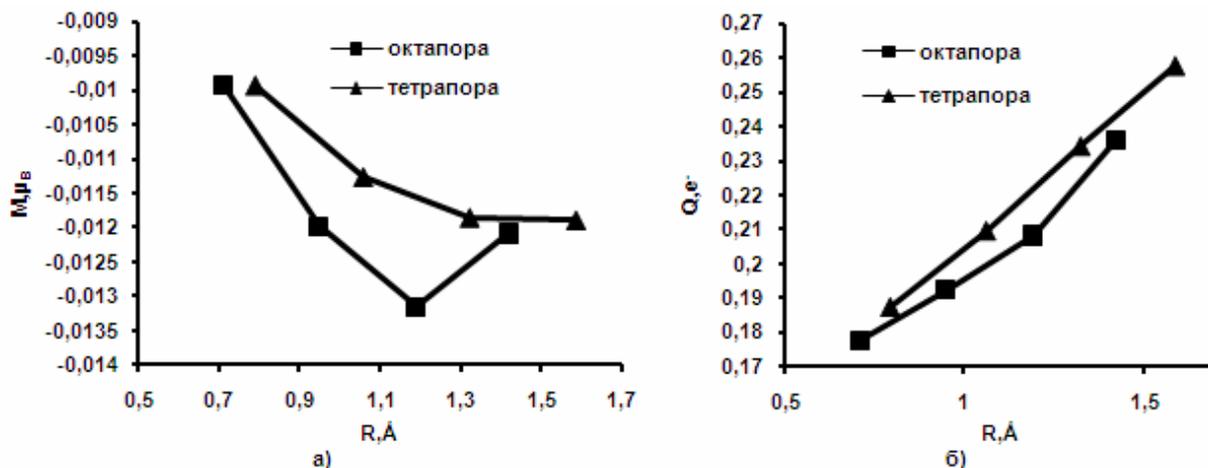


Рис. 2. Зависимость магнитного момента (а) и заряда (б) от расстояния до вакансии

*Взаимодействие вакансии с примесями в ОЦК-железе*

Также было рассмотрено взаимодействие вакансии с атомами замещения в ОЦК-железе. Данное взаимодействие может осуществляться как через упругое взаимодействие, наблюдаемое при несоответствии размера примеси и матричного атома, так и через магнитное взаимодействие. Уменьшение энергии системы при добавлении в матрицу надразмерной примеси связано с частичной компенсацией поля возмущений, создаваемого вакансией. Для первых трех окружений

относительно вакансии были получены значения энергии связи комплекса вакансия + атом замещения X (рис. 3). Как видно из

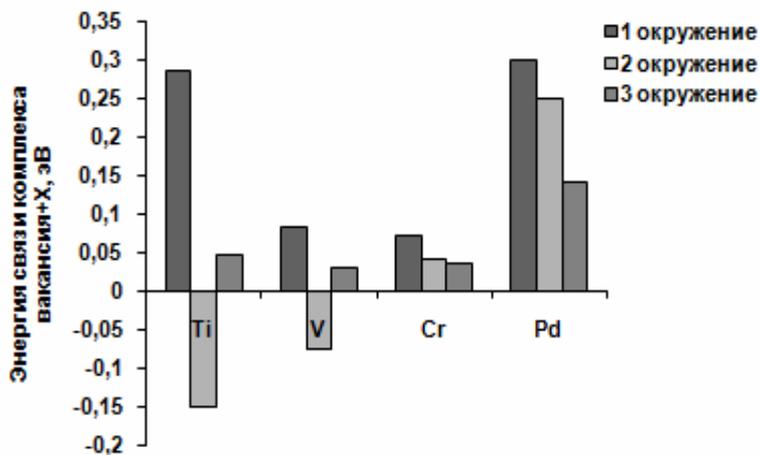


Рис. 3. Энергия связи комплекса вакансия + атом замещения X для первого–третьего окружений относительно вакансии

Таким образом, взаимодействие атома Pd с вакансией в основном определяется размерным фактором, тогда как взаимодействие с Ti и V определяется, главным образом, магнитным взаимодействием. В табл. 1 представлено сравнение полученных результатов с результатами, представленными в других работах, и экспериментом.

Как видно из табл. 1, результаты, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с результатами других работ и экспериментально полученными данными.

Таблица 1

Энергия связи комплекса вакансия + атом замещения X. Сравнение результатов

Атом X	Энергия связи, эВ											
	1 окружение				2 окружение				3 окружение			
	Ti	V	Cr	Pd	Ti	V	Cr	Pd	Ti	V	Cr	Pd
Данная работа	0,28	0,08	0,07	0,30	-0,15	-0,07	0,04	0,25	0,04	0,03	0,03	0,14
[21]	0,25	0,05	0,06	0,30	-0,17	-0,08	0,007	0,18	0	0	0	0,1
[17]	0,22	0,04	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Эксперимент [17]	0,16	<0,11	<0,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Энергия связи водорода с комплексом вакансия + атом замещения.

Как было показано выше, комплекс вакансия + атом замещения X является устойчивым в ОЦК-железе и энергия связи комплекса максимальна при расположении атома замещения в первой координационной сфере по отношению к вакансии. При этом существует вероятность того, что атом водорода, диффундируя по решетке, может быть захвачен подобным комплексом с образованием тройного дефекта. Для оценки связи водорода с комплексом «вакансия + X» в отрелаксированную решетку, содержащую вакансию и атом замещения, помещался атом водорода на расстоянии 0,23 Å от октапоры (оптимальное положение водорода в ячейке без примеси). В отрелаксированной ячейке атом водорода находится на расстоянии 3,1 Å от атома замещения (рис. 4).

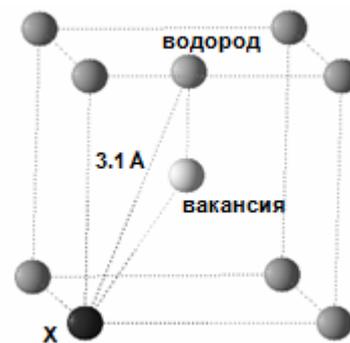


Рис. 4. Расположение атома водорода и атома замещения X в отрелаксированной ячейке ОЦК-железа

Таблица 2

Энергия связи водорода с комплексом вакансия + атом замещения. Сравнение результатов

Атом замещения	Энергия связи, эВ							
	1 окружение				2 окружение			
	Ti	V	Cr	Pd	Ti	V	Cr	Pd
Данная работа	0,58	0,58	0,58	0,60	0,59	—	—	0,55
[18]	0,57	0,57	0,58	—	—	—	—	—

Были получены значения энергии связи водорода с комплексом «вакансия + X» (рис. 5). Как видно из рис. 5, энергия связи водорода с данным комплексом сопоставима или даже ниже энергии связи водорода с вакансией. Таким образом, присутствие примеси замещения в подобном комплексе в первом окружении не приводит к каким-либо существенным изменениям, что согласуется с результатами, представленными в работе [18] (табл. 2). Присутствие примеси во втором окружении вносит небольшие изменения, и этот эффект максимален для Pd:  $\Delta E = -0,05$  эВ.

### Выводы

Рассмотрено взаимодействие водорода с различными типами точечных дефектов и их комплексом в ОЦК-железе. Было показано, что водород в чистом железе располагается предпочтительно в тетраэдрической поре с энергией растворения 0,3 эВ (с учетом энергии нулевых колебаний). В присутствии вакансии оптимальным для водорода является положение на расстоянии 0,23 Å от октапоры. В этом случае энергия захвата водорода вакансией составляет 0,60 эВ.

Также было показано, что с вакансией наиболее сильно взаимодействуют атомы Pd и Ti (однако энергия связи вакансии и Ti, расположенного во второй координационной сфере относительно вакансии, имеет противоположный знак) и максимальное значение энергии связи соответствует примерно 0,3 эВ.

Была рассмотрена возможность захвата водорода комплексом вакансии + атом замещения в ОЦК-железе. Показано, что основным взаимодействием водорода с точечными дефектами является взаимодействие водорода с вакансией, что согласуется с другими работами.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и поддержана грантом РФФИ 10-03-00295.

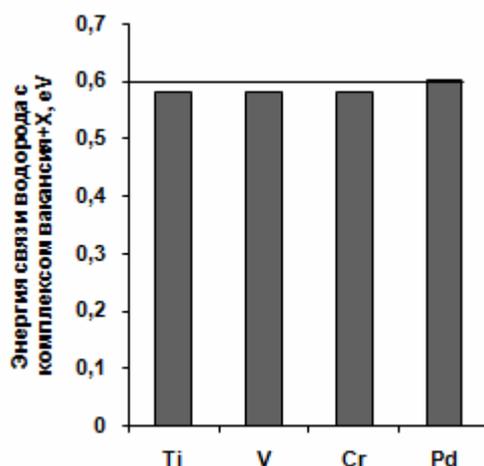


Рис. 5. Энергия связи водорода с комплексом вакансии + атом X в первом окружении (линия соответствует энергии взаимодействия водорода с вакансией)

### Литература

1. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.
2. Нельсон, Г.Г. Водородное охрупчивание. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов / Г.Г. Нельсон – М.: Металлургия, 1988. – 552 с.
3. Гольцов, В.А. Материаловедение – значение и место в водородной экономике / В.А. Гольцов // Водородная обработка материалов: сб. информ. материалов II Международ. конф. «ВОМ-98». – 1998. – С. 10–12.
4. Gangloff, R.P. Hydrogen effects on material behavior / R.P. Gangloff – Warrendale, PA: TMS, 2005. – 447 p.
5. Архаров, В.И. О влиянии примеси палладия к железу на его проницаемость для водорода / В.И. Архаров, А.А. Кралина // ФММ. – 1959. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 45–52.
6. О возможности снижения склонности стали к флокенообразованию посредством малых добавок палладия / В.И. Архаров, А.А. Кралина, Л.И. Кватер., П.В. Склюев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1967. – № 1. – С. 105–111.
7. Fukai, Y. Evidence of Copious Vacancy Formation in Ni and Pd under a High Hydrogen Pressure / Y. Fukai, N. Okuma // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – Part 2. – V. 32. – L 1256.
8. Iwamoto, M. Superabundant Vacancy Formation in Iron under High Hydrogen Pressures: Thermal Desorption Spectroscopy / M. Iwamoto, Y. Fukai // Mater. Trans. – 1999. – JIM 40. – P. 606.
9. Sholl, D.S. Density functional theory / D.S. Sholl, J.A. Steckel. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009. – 238 p.
10. [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks/usersguide.pdf](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf)
11. [http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/publications/DFT\\_and\\_LAPW.pdf](http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/publications/DFT_and_LAPW.pdf)

12. Мирзоев, А.А. Зависимость точности ТВ-ЛМТО расчета от количества  $k$ -точек: влияние параметра смешивания итераций по схеме Бройдена / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, М.С. Ракитин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6. – № 6(46). – С. 103–105.
13. Урсаева, А.В. Выбор оптимальных параметров для построения максимально точной модели ОЦК-железа / А.В. Урсаева, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2010. – Вып. 2. – № 9(185). – С. 97–101.
14. Jiang, D.E. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles / D.E. Jiang, E.A. Carter // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P. 064102.
15. Hirth, J.P. Effect of hydrogen on the properties of iron and steel / J.P. Hirth // Metal. Trans. – 1980. – V. 11A, № 6. – P. 861–890.
16. Atomic Defects in Metals / In Ullmaier H. editor. – Landolt-Börnstein. Springer-Verlag, Berlin, 1991. – V. 25. – 509 p.
17. Ohnuma, T. First-principles calculations of vacancy-solute element interactions in body-centered cubic iron / T. Ohnuma, N. Soneda, M. Iwasawa // Acta Mater. – 2009. – V. 57. – P. 5947–5955.
18. Counts, W.A. First-principles energetic of hydrogen traps in  $\alpha$ -Fe: Point defects / W.A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala // Acta Mater. – 2010. – V. 58. – P. 4730–4741.
19. Myers, S.M. Hydrogen interaction with defect in crystalline solids / S.M. Myers // Reviews of Modern Physics. – 1992. – V. 64, № 2. – P. 559–617.
20. Teteyama, Y. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in  $\alpha$ -Fe: An *ab initio* study / Y. Teteyama, T. Ohno // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 174105 (10 pp.).
21. Olsson P. *Ab initio* study of solute transition-metal interactions with point defects in bcc Fe / P. Olsson, T.P. Klaver, C. Domain // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81. – P. 054102 (12 pp.).

*Поступила в редакцию 31 января 2011 г.*

## AB INITIO MODELING OF VACANCY-POINT DEFECTS INTERACTION IN BCC IRON

*Ab initio* modeling of the hydrogen and vacancy – solute atom complex interaction in bcc iron are carried out. The equilibrium position and hydrogen energy trap are obtained. It was shown, that a hydrogen bond with the vacancy – solute atom complex is mainly determined by the hydrogen – vacancy interaction.

*Keywords:* *ab initio, bcc iron, hydrogen, point defects.*

**Ursaeva Anastasia Vladimirovna** is Student of South Ural State University.

**Урсаева Анастасия Владимировна** – студентка, Южно-Уральский государственный университет.

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

**Rakitin Maxim Sergeevich** is Post-graduate Student, General and Theoretical Physics department, South Ural State University.

**Ракитин Максим Сергеевич** – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: [rms85@physics.susu.ac.ru](mailto:rms85@physics.susu.ac.ru)

**Ruzanova Galina Evgenyevna** is Student of South Ural State University.

**Рузанова Галина Евгеньевна** – студентка, Южно-Уральский государственный университет.

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

**Mirzoev Aleksandr Aminulaevich** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

**Мирзоев Александр Аминулаевич** – профессор, доктор физико-математических наук, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

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

## ТРЕБОВАНИЯ К ПУБЛИКАЦИИ СТАТЬИ

1. Публикуются оригинальные работы, содержащие существенные научные результаты, не опубликованные в других изданиях, прошедшие этап научной экспертизы и соответствующие требованиям к подготовке рукописей.

2. В редакцию предоставляется электронная (документ MS Word 2003) версия работы, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати, сведения об авторах (Ф.И.О., место работы, звание и должность для всех авторов работы), контактная информация ответственного за подготовку рукописи.

3. Структура статьи: УДК, название (не более 12–15 слов), список авторов, аннотация (не более 500 знаков), список ключевых слов, текст работы, литература (в порядке цитирования, оформление по ГОСТ 7.1–2003). После текста работы следует название, аннотация, список ключевых слов и сведения об авторах на английском языке.

4. Параметры набора. Поля: зеркальные, верхнее – 23, нижнее – 23, внутри – 22, снаружи – 25 мм. Шрифт – Times New Roman, масштаб 100 %, интервал – обычный, без смещения и анимации, 11 pt. Отступ красной строки 0,7 см, интервал между абзацами 0 pt, межстрочный интервал – одинарный.

5. Формулы. Стиль математический (цифры, функции и текст – прямой шрифт, переменные – курсив), основной шрифт – Times New Roman 11 pt, показатели степени 71 % и 58 %. Выключенные формулы должны быть выровнены по центру.

6. Рисунки все черно-белые. Если рисунок создан не средствами MS Office, то желательно предоставить рисунки и в виде отдельных файлов.

7. Адрес редакции журнала «Вестник ЮУрГУ» серии «Математика. Механика. Физика»: Россия 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, физический факультет, кафедра ОиТФ, ответственному редактору профессору Бескачко Валерию Петровичу.

8. Адрес электронной почты: [vestnik@physics.susu.ac.ru](mailto:vestnik@physics.susu.ac.ru)

9. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно загрузить с сайта ЮУрГУ (<http://www.susu.ac.ru>) следуя ссылкам: «Научные деятельность», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

10. Журнал распространяется по подписке. Подписной индекс журнала «Вестник ЮУрГУ», серия «Математика. Механика. Физика»: 29211, каталог «Пресса России». Интернет-каталог агентства «Книга-Сервис», подписной индекс: E29211. Электронная версия: см. [www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru).

**ВЕСТНИК  
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**№ 10 (227) 2011**

**Серия  
«МАТЕМАТИКА. МЕХАНИКА. ФИЗИКА»  
Выпуск 4**

Редактор Н.М. Лезина

**Издательский центр Южно-Уральского государственного университета**

---

Подписано в печать 01.04.2011. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.  
Усл. печ. л. 13,95. Тираж 500 экз. Заказ 96/191.

---

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.