

ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№3 (75)
2007

ISSN 1990-8490

СЕРИЯ

«МАТЕМАТИКА,
ФИЗИКА, ХИМИЯ»

Выпуск 8

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».

Редакционная коллегия

д.ф.-м.н., профессор **Бескачко В.П.** (*отв. редактор*),

к.ф.-м.н., доцент **Голубев Е.В.** (*отв. секретарь*),

д.т.н., профессор **Михайлов Г.Г.**, д.т.н., профессор **Гуревич С.Ю.**,

д.ф.-м.н., профессор **Менихес Л.Д.**, к.ф.-м.н., профессор **Заляпин В.И.**,

д.х.н., профессор **Лыкасов А.А.**, д.х.н., профессор **Рябухин А.Г.**

СОДЕРЖАНИЕ

Математика

АДУКОВ В.М. О задаче А.А. Гончара для предпоследней промежуточной строки таблицы Паде	3
ЕРШОВА А.В. Непогружаемость m -мерных метрик вращения в виде геликоидальной поверхности в $(m+1)$ -мерное евклидово пространство	12
КАРАЧИК В.В. Об одном представлении аналитических функций.....	15
КОМИССАРОВА Д.А. Достаточные условия асимптотической устойчивости общей разностной системы.....	24
НЕРЯХИН Н.Н. О явном описании множества предельных точек полюсов аппроксимаций Паде	28

Содержание

ТИТОВ О.А. Об одном способе решения второй основной трехэлементной краевой задачи типа Карлемана для бианалитических функций	35
ТУРДАКОВ Д.Ю., ГРИНЕВ М.Н. Принципы компиляции программ на языке Scheme с использованием метода CPS	42

Физика

ВОРОНЦОВ Б.С., БАБИНА И.А. Моделирование формирования электронного энергетического спектра оксида фосфора P_2O_5 на линейных молекулярных моделях	55
ШУЛЬГИНОВ А.А. Вейвлет-анализ низкочастотных флуктуаций электропроводности металлических плёнок	63

Химия

БЕЛАЯ Е.А., ВИКТОРОВ В.В. Окисление Cr_2O_3 в системе мелкодисперсных оксидов $TiO_2-Cr_2O_3$	66
ЛЫМАРЬ А.А., СОКОЛОВА С.О. Моделирование гидратации фрагментов оксигидрата циркония	70
РЯБУХИН А.Г., ГРУБА О.Н. Энтальпия образования силицидов 3d-элементов периодической системы Д.И. Менделеева	74
СУХАРЕВ Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда	83
СУХАРЕВ Ю.И., КРУПНОВА Т.Г., МАРКУС М.В. Влияние параметров синтеза на сорбционные свойства гелей оксигидрата иттрия.....	89
СУХАРЕВ Ю.И., НОСОВ К.И., КРУПНОВА Т.Г. Аттракторы Лоренца в коллоидно-химических системах и их роль в фазовом течении оксигидратных гелей.....	95
КИРИЛЛОВ В.В., РЯБУХИН А.Г. Экспериментальное исследование твёрдых хладагентов	100

О ЗАДАЧЕ А.А. ГОНЧАРА ДЛЯ ПРЕДПОСЛЕДНЕЙ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ СТРОКИ ТАБЛИЦЫ ПАДЕ

В.М. Адуков

Пусть $a(z) = b(z) + r(z)$, где $b(z)$ – аналитическая в круге $|z| < R$ функция, а $r(z)$ – рациональная дробь, имеющая в данном круге точно λ полюсов. В работе изучается задача А.А. Гончара о влиянии возмущения аналитической функции $b(z)$ рациональной дробью $r(z)$ на сходимость аппроксимаций Паде для $(\lambda - 2)$ -й строки таблицы Паде мероморфной функции $a(z)$. Оказалось, что в устойчивом случае асимптотическое поведение аппроксимаций Паде для $a(z)$ полностью определяется $r(z)$.

1. Введение

В работе [1] А.А. Гончаром была сформулирована следующая задача: требуется ответить на вопрос о том, как влияет на сходимость аппроксимаций Паде переход от аналитической функции $b(z)$ к мероморфной функции $a(z) = b(z) + r(z)$, где $r(z)$ – рациональная функция. Там же отмечено, что в общем случае задача не поддается анализу ввиду того, что конструкция аппроксимаций Паде является существенно нелинейной.

Однако, если $b(z)$ является марковской функцией конечной положительной борелевской меры с носителем, компактно принадлежащем вещественной оси, то, при некоторых ограничениях на меру, А.А. Гончаром эта задача была полностью исследована для последовательности аппроксимаций Паде в бесконечно удаленной точке [1]. При $r(z) \equiv 0$ имеется теорема о равномерной сходимости последовательности аппроксимаций Паде для $b(z)$ – это классическая теорема Маркова (см., например, [2]). В данном случае все полюсы $\pi_n(z)$ принадлежат к минимальному отрезку Δ вещественной оси, содержащему носитель меры. Добавление рациональной функции $r(z)$ можно рассматривать, как своего рода возмущение $b(z)$. Оказалось, что, если носитель меры есть отрезок Δ вещественной оси и производная меры относительно меры Лебега положительна почти всюду на этом отрезке, а $r(z)$ не имеет полюсов на нем, то каждый полюс $r(z)$ «притягивает» столько полюсов аппроксимаций Паде $\pi_n(z)$, какова его кратность; остальные полюсы $\pi_n(z)$ «притягиваются» отрезком Δ [1].

Если носитель меры состоит из нескольких отрезков, то при $r(z) \equiv 0$ предельные точки множества полюсов диагональных аппроксимаций Паде для $b(z)$ могут принадлежать лакунам между отрезками. Более того, при выполнении некоторых условий «общего положения» (подробнее см. [4, 5]) множество предельных точек совпадает с Δ . Поведение аппроксимаций Паде для возмущенной функции $a(z)$ при комплексных возмущениях $r(z)$ становится теперь значительно сложнее (теорема Гончара остается справедливой, если коэффициенты $r(z)$ вещественны) [3]. Подробно был исследован случай, когда носитель меры состоит из двух непересекающихся отрезков E_1 и E_2 . Тогда множество «лишних» (т.е. отличных от полюсов $r(z)$) предельных точек полюсов аппроксимаций Паде либо совпадает с $E_1 \cup E_2 \cup \Gamma$, где Γ – аналитическая дуга, которая зависит только от $E_1 \cup E_2$ и полюсов $r(z)$ и концы которой принадлежат отрезкам E_1, E_2 ; либо «лишние» предельные точки множества полюсов $\pi_n(z)$ лежат на $E_1 \cup E_2$ и лишь конечное число предельных точек лежит на дуге Γ . Это направление исследования множества «лишних» предельных точек в настоящее время продолжает интенсивно развиваться [6, 7].

Задача А.А. Гончара может быть также решена для некоторых строчных последовательностей аппроксимаций Паде мероморфных функций [8, 9]. В отличие от диагональных аппроксимаций Паде оказалось, что асимптотическое поведение этих последовательностей полностью определяется рациональной частью $r(z)$ мероморфной функции $a(z)$, а аналитическую функцию $b(z)$ следует рассматривать как возмущение $r(z)$. Изложим подробнее эти результаты.

Пусть $a(z)$ – функция, мероморфная в круге $D_R = \{z \in \mathbb{C} \mid |z| < R\}$ и аналитическая в начале координат. Пусть z_1, \dots, z_ℓ – ее различные полюсы кратностей s_1, \dots, s_ℓ , соответственно, и $\lambda = s_1 + \dots + s_\ell$ – число полюсов функции $a(z)$ в круге D_R . Предположим, что $\rho := |z_1| = \dots = |z_\mu| > |z_{\mu+1}| \geq \dots \geq |z_\ell|$, пусть $q = s_1 + \dots + s_\mu$ – число полюсов максимального модуля. Без ограничения общности можно считать, что $R > 1$, $\rho < 1$.

Если номер m строки таблицы Паде совпадает с λ или $m = \lambda - q$, то вопрос о сходимости последовательности аппроксимаций Паде $\pi_{n,m}(z)$ при $n \rightarrow \infty$ полностью решается теоремой Монтессу де Болора (см., например, [10]). В этих случаях $\pi_{n,m}(z)$ сходится к $a(z)$ равномерно на компактных подмножествах области $D_R \setminus \{z_1, \dots, z_\ell\}$ (при $m = \lambda$) или $D_\rho \setminus \{z_{\mu+1}, \dots, z_\ell\}$ (при $m = \lambda - q$).

Строка таблицы Паде с номером m таким, что $\lambda - q < m < \lambda$, называется *промежуточной строкой*. Достаточные условия сходимости всей промежуточной строки были получены в [11].

Представим $a(z)$ в виде $a(z) = b(z) + r(z)$, где $b(z)$ – аналитическая в круге $|z| < R$ функция, а $r(z)$ – рациональная дробь, являющаяся суммой главных частей рядов Лорана $a(z)$ в окрестности полюсов z_1, \dots, z_ℓ . В работе [8] для строки с номером $m = \lambda - 1$ (*последняя промежуточная строка*) вначале были явно получены знаменатели аппроксимаций Паде рациональной функции $r(z)$. Это позволило затем изучить их асимптотическое поведение и найти все предельные точки полюсов аппроксимаций Паде для $r(z)$. Оказалось, что асимптотика знаменателей в основном определяется арифметической природой *доминирующих полюсов* $r(z)$ на окружности $|z| = \rho$, то есть полюсов, имеющих максимальную кратность. Далее $b(z)$ рассматривалось как малое возмущение дроби $r(z)$, и соображения устойчивости позволили сделать вывод о том, что асимптотическое поведение знаменатели аппроксимаций Паде функций $a(z)$ и $r(z)$ одинаково. Тем самым для данной строки построена полная теория равномерной сходимости: явно найдено множество всех предельных точек полюсов аппроксимаций Паде и описаны области, внутри которых равномерно сходится вся последняя промежуточная строка (последний факт установлен в [9]).

Соображения устойчивости без каких-либо ограничений на функцию $a(z)$ можно применять только к строкам с номерами $m = \lambda$, $m = \lambda - 1$. Однако в некоторых случаях метод оказался эффективным и для других промежуточных строк. Это было продемонстрировано в работе [12] на примере предпоследней промежуточной строки для мероморфной функции с одним доминирующим полюсом. Этот случай также оказался устойчивым. В данной работе для предпоследней промежуточной строки мы рассмотрим случай, когда число доминирующих полюсов больше одного.

2. Явная формула для знаменателей аппроксимаций Паде $r(z)$

В работе [8] показано, что в задаче аппроксимаций Паде естественно возникают понятия индексов и существенных многочленов, впервые введенные в [13]. (Определения и обозначения из этих работ мы часто будем использовать без напоминания.) Там показано, что знаменатели аппроксимаций Паде функции $a(z)$ – это первые существенные многочлены подходящей конечной последовательности, составленной из тейлоровских коэффициентов $a(z)$. При этом, соображения устойчивости применимы, когда индексы данной последовательности устойчивы. Для того, чтобы свести изучение сходимости строки таблицы Паде мероморфной функции $a(z)$ к такой же

задаче для рациональной функции $r(z)$ (рациональной части $a(z)$) потребуется второй существенный многочлен последовательности.

Поэтому при $m = \lambda - 2$ (предпоследняя промежуточная строка) мы начнем с установления критерия устойчивости и нахождения индексов и существенных многочленов последовательности $r_{n-m+1}^{n+m} = \{r_{n-m+1}, \dots, r_{n+m}\}$, составленной из коэффициентов Тейлора правильной рациональной и аналитической в $z = 0$ функции $r(z) = \frac{N(z)}{D(z)}$. Именно эта последовательность необходима для определения знаменателя аппроксимации Паде типа (n, m) (см. [8], §3).

Нам потребуются некоторые результаты по строке с номером $m = \lambda - 1$ (см. [8]). Для рациональной функции $r(z)$ знаменатель $Q_{n, \lambda-1}(z)$ аппроксимации Паде типа $(n, \lambda - 1)$ есть многочлен $V_{n+\lambda, 1}(z) := V_{n+\lambda}(z)$, который находится из следующего рекуррентного соотношения

$$V_{k+1}(z) = zV_k - v_k D(z), \quad k \geq 0, \tag{1}$$

где v_k – коэффициент при старшей степени $z^{\lambda-1}$ многочлена $V_k(z)$, а $V_0(z)$ единственным образом находится из решения уравнения Безу

$$U_0(z)D(z) + V_0(z)N(z) = 1,$$

при условии, что $\deg V_0(z) < \lambda$. Многочлены $V_k(z)$ удовлетворяют разностному уравнению

$$V_{k+\lambda}(z) + d_{\lambda-1}V_{k+\lambda-1}(z) + \dots + d_0V_k(z) = 0, \quad k \geq 0, \tag{2}$$

где $D(z) = z^\lambda + d_{\lambda-1}z^{\lambda-1} + \dots + d_0$. Отсюда можно получить явную формулу для $V_k(z)$:

$$V_k(z) = \sum_{j=1}^{\lambda} \sum_{i=1}^j d_{\lambda-i+1} v_{k+j-i} z^{\lambda-j}, \quad k \geq 0. \tag{3}$$

Отличие случая $m = \lambda - 2$ от случаев $m = \lambda$, $m = \lambda - 1$ в том, что теперь не для любой рациональной дроби $r(z)$ индексы последовательности будут устойчивыми. Например, функция $r(z) = \frac{z}{z^4 - 1}$ в круге $|z| < R, R > 1$, имеет $\lambda = 4$ полюса. Легко проверить, что при $m = \lambda - 2$ последовательность r_{n-m+1}^{n+m} имеет устойчивые индексы только при $n = 4k, 4k + 1$. Устойчивость же индексов является необходимым условием применимости нашего метода. Поэтому прежде всего выясним условия устойчивости.

Теорема 1. Последовательность $r_{n-\lambda+3}^{n+\lambda-2}$, ассоциированная с аппроксимацией Паде типа $(n, \lambda - 2)$, имеет устойчивые индексы $n, n + 1$ тогда и только тогда, когда хотя бы одно из чисел $v_{n+\lambda-1}, v_{n+\lambda}$ отлично от нуля. Если при выполнении этого условия определить многочлен

$$V_{k,2}(z) = v_k V_{k-1}(z) - v_{k-1} V_k(z)$$

формальной степени $\lambda - 2$, то существенные многочлены $Q_1(z), Q_2(z)$ последовательности $r_{n-\lambda+3}^{n+\lambda-2}$ находятся следующим образом: $Q_1(z) = V_{n+\lambda,2}(z)$ и

$$Q_2(z) = \begin{cases} V_{n+\lambda-1}(z), & \text{при } v_{n+\lambda-1} \neq 0, \\ V_{n+\lambda+1}(z), & \text{при } v_{n+\lambda} \neq 0, \\ V_{n+\lambda}(z), & \text{при } v_{n+\lambda-1} \neq 0, v_{n+\lambda} \neq 0. \end{cases}$$

Тестовое число σ_0 для пары многочленов $V_{n+\lambda,2}(z), V_{n+\lambda-1}(z)$ совпадает с $(v_{n+\lambda-1})^2$, для пары $V_{n+\lambda,2}(z), V_{n+\lambda+1}(z) - c(v_{n+\lambda})^2$, а для $V_{n+\lambda,2}(z), V_{n+\lambda}(z) - c v_{n+\lambda-1} v_{n+\lambda}$.

Доказательство теоремы приведено в [9].

Учитывая формулу (3) для $V_k(z)$, легко теперь получить явное выражение для многочленов $V_{k,2}(z)$:

$$V_{k,2}(z) = \sum_{j=1}^{\lambda-1} \left(\sum_{i=1}^j d_{\lambda-i+1} \Delta_{k,j-1} \right) z^{\lambda-j-1}. \tag{4}$$

Здесь $\Delta_{k,m} = \begin{vmatrix} v_k & v_{k-1} \\ v_{k+m+1} & v_{k+m} \end{vmatrix}$. Очевидно, что $V_{k,2}(z) \equiv 0$ тогда и только тогда, когда $v_k = v_{k-1} = 0$.

3. Асимптотическое поведение знаменателей аппроксимаций Паде при $\nu_1 > 1$

Мы начнем с изучения предельного поведения знаменателей аппроксимаций Паде для рациональной части $r(z)$ мероморфной функции $a(z)$. Затем применение подготовительной теоремы 7.1 из [8] позволит получить асимптотику и в мероморфном случае.

Для получения асимптотического поведения знаменателя $V_{n,\lambda,2}(z)$ аппроксимации Паде типа $(n, \lambda - 2)$ требуется асимптотика определителей $\Delta_{k,m}$, которые выражаются через коэффициент v_k . Этот коэффициент, очевидно, удовлетворяет разностному уравнению (2). По теореме о структуре общего решения линейного разностного уравнения с постоянными коэффициентами имеем

$$v_k = p_1(k)z_1^k + \dots + p_\ell(k)z_\ell^k, \quad k \geq 0. \tag{5}$$

Здесь $p_j(k) = C_j^0 + C_j^1 k + \dots + C_j^{s_j-1} k^{s_j-1}$ – многочлен от k степени не выше $s_j - 1$ и старший коэффициент $C_j := C_j^{s_j-1}$ находится по формуле:

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

где $D_j(z) = \frac{D(z)}{(z-z_j)^{s_j}}$, $1 \leq j \leq \ell$, A_j – коэффициент при $(z-z_j)^{-s_j}$ в разложении $a(z)$ в ряд Лорана в окрестности полюса $z = z_j$ (см. [8]).

Пусть $\rho := |z_1| = \dots = |z_\mu| > |z_{\mu+1}| \geq \dots \geq |z_\ell|$. Упорядочим полюсы z_1, \dots, z_μ так, чтобы для их кратностей выполнялись неравенства $s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_\mu$. Пусть $s_1 = \dots = s_{\nu_1} > s_{\nu_1+1} = \dots = s_{\nu_1+\nu_2} > \dots$. Полюсы z_1, \dots, z_{ν_1} будем называть *доминирующими полюсами первого уровня* на окружности $|z| = \rho$, $z_{\nu_1+1}, \dots, z_{\nu_1+\nu_2}$ – *второго* и т.д.

Случай $\nu_1 = 1$ является устойчивым, он разобран в работе [9]. Отметим, что предельное поведение знаменателей аппроксимаций Паде при $\nu_1 = 1$ зависит от соотношения между кратностями s_1, s_2 и от арифметической природы доминирующих полюсов второго уровня.

Пусть $\nu_1 > 1$, $z_j = \rho e^{2\pi i \Theta_j}$, $j = 1, \dots, \ell$. В этом случае асимптотическое поведение знаменателей аппроксимаций Паде $\pi_{n,\lambda-2}(z)$ при $n \rightarrow \infty$ определяется в основном арифметической природой доминирующих полюсов первого уровня. Так же, как в работе [8], введем группу \mathbb{F}_1 , являющуюся замыканием циклической подгруппы $\left\{ \left(e^{2\pi i n \Theta_1}, \dots, e^{2\pi i n \Theta_{\nu_1}} \right) \right\}_{n \in \mathbb{Z}}$ тора Φ^1 .

Структура монотетической группы \mathbb{F}_1 и способ ее явного построения по матрице линейных зависимостей между аргументами $\Theta_1, \dots, \Theta_{\nu_1}$ описаны в [8]. Пусть $\tau = (\tau_1, \dots, \tau_{\nu_1})$ – произвольная точка группы \mathbb{F}_1 и Λ_τ – соответствующая ей последовательность номеров, т.е.

$$\left(e^{2\pi i n \Theta_1}, \dots, e^{2\pi i n \Theta_{\nu_1}} \right) \rightarrow \tau, \quad n \rightarrow \infty, \quad n \in \Lambda_\tau.$$

Обозначим

$$S_m(\tau) = \sum_{k=1}^{\nu_1} C_k z_k^m \tau_k, \quad \tau = (\tau_1, \dots, \tau_{\nu_1}) \in \mathbb{F}_1, \quad m \in \mathbb{Z}.$$

Тогда из формулы (5) следует, что для коэффициентов v_{k+m} справедлива следующая асимптотика

$$v_{k+m} = \rho^k k^{s_1-1} [S_m(\tau) + o(1)], \quad k \rightarrow \infty, \quad k \in \Lambda_\tau.$$

Отсюда легко получить асимптотику определителей $\Delta_{k,m}$:

$$\Delta_{k,m} = \rho^{2k} k^{2s_1-2} [S_{m,2}(\tau) + o(1)], \tag{6}$$

где $S_{m,2}(\tau) = \begin{vmatrix} S_0(\tau) & S_{-1}(\tau) \\ S_{m+1}(\tau) & S_m(\tau) \end{vmatrix}$.

$S_{m,2}(\tau) = 0$ для любого m тогда и только тогда, когда $S_0(\tau) = S_{-1}(\tau) = 0$. Точку $\tau \in \mathbb{F}_1$ будем называть в этом случае *точкой вырождения второго порядка*. Если точка τ не является точкой вырождения второго порядка, то для всех достаточно больших n таких, что $n + \lambda \in \Lambda_\tau$, среди чисел $v_{n+\lambda}(\tau), v_{n+\lambda-1}(\tau)$ есть отличные от нуля. Поэтому, по теореме 1 для такой последовательности номеров n будет выполняться условие устойчивости индексов и многочлен $V_{n+\lambda,2}(z)$ является знаменателем аппроксимации Паде типа $(n, \lambda - 2)$ для $r(z)$.

Если же τ – точка вырождения второго порядка, то изучение сходимости последовательности $V_{n+\lambda,2}(z)$, $n + \lambda \in \Lambda_\tau$, требует отдельного рассмотрения.

К счастью, как показывает следующее предложение, такие точки встречаются не слишком часто.

Предложение 1. *Все точки группы \mathbb{F}_1 не могут быть точками вырождения второго порядка.*

При $\nu_1 = 2$ точек вырождения второго порядка нет.

Пусть $\nu_1 \geq 3$. Если в группе \mathbb{F}_1 существуют точки вырождения второго порядка, то для всех $i, j = 1, \dots, \nu_1$ выполняются неравенства

$$2|C_j| \leq \sum_{k=1}^{\nu_1} |C_k|, \quad 2|C_j| \|z_j - z_i\| \leq \sum_{k=1}^{\nu_1} |C_k| \|z_k - z_i\|. \tag{7}$$

Доказательство. Пусть $\tau = (\tau_1, \dots, \tau_{\nu_1})$ – произвольная точка группы \mathbb{F}_1 . По предложению 6.1 из работы [8] среди чисел $S_0(\tau), S_1(\tau), \dots, S_{\nu_1-1}$ есть не равные нулю. Пусть $S_\delta(\tau) \neq 0$ и $\tilde{\tau} = \rho^{-\delta} (\tau_1 z_1^\delta, \dots, \tau_{\nu_1} z_{\nu_1}^\delta)$. Очевидно, что $\tilde{\tau} \in \mathbb{F}_1$ и $S_0(\tilde{\tau}) = S_\delta(\tau) \neq 0$. Поэтому точка $\tilde{\tau}$ не является точкой вырождения второго порядка.

Если $\nu_1 = 2$, то по этому же предложению среди чисел $S_{-1}(\tau), S_0(\tau)$ всегда есть ненулевые, т.е. в этом случае в группе \mathbb{F}_1 точек вырождения второго порядка нет.

Если в группе \mathbb{F}_1 существует точка вырождения второго порядка $\tau = (\tau_1, \dots, \tau_{\nu_1})$, то из условия $S_0(\tau) := C_1 \tau_1 + \dots + C_{\nu_1} \tau_{\nu_1} = 0$ сразу следует первая серия неравенств (7). Аналогичным образом, исключив из системы уравнений

$$\begin{cases} C_1 \tau_1 + \dots + C_{\nu_1} \tau_{\nu_1} = 0 \\ C_1 \tau_1 z_1^{-1} + \dots + C_{\nu_1} \tau_{\nu_1} z_{\nu_1}^{-1} = 0 \end{cases}$$

переменную $C_i \tau_i$, получим неравенство, входящее во вторую серию условий (7).

Таким образом, случай $\nu_1 = 2$ является устойчивым, а при $\nu_1 \geq 3$ нарушение хотя бы одного из неравенств (7) также влечет устойчивость.

Докажем аналог предложения 6.1 из [8].

Предложение 2. *Пусть $\nu_1 > 1$ и точка $\tau \in \mathbb{F}_1$ не является точкой вырождения второго порядка.*

Тогда в последовательности

$$S_{0,2}(\tau), \dots, S_{\nu_1-2,2}(\tau) \tag{8}$$

и в последовательности

$$S_{-2,2}(\tau), \dots, S_{-\nu_1,2}(\tau) \tag{9}$$

есть отличные от нуля числа.

Доказательство. Это утверждение легко проверяется, если среди чисел $S_0(\tau), S_{-1}(\tau)$ есть одно равное нулю. Требуется доказательства лишь случай, когда оба числа $S_0(\tau), S_{-1}(\tau)$ отличны от нуля.

Предположим, что $S_{0,2}(\tau) = \dots = S_{\nu_1-2,2}(\tau) = 0$. Из этих равенств следует, что найдется число λ такое, что

$$S_0(\tau) = \lambda S_{-1}(\tau), S_1(\tau) = \lambda^2 S_{-1}(\tau), \dots, S_{\nu_1-1}(\tau) = \lambda^{\nu_1} S_{-1}(\tau).$$

Рассматривая эти равенства как систему уравнений относительно C_1, \dots, C_{ν_1} , мы получаем равенство нулю определителя

$$\begin{vmatrix} z_1 - \lambda & z_2 - \lambda & \dots & z_{\nu_1} - \lambda \\ z_1^2 - \lambda^2 & z_2^2 - \lambda^2 & \dots & z_{\nu_1}^2 - \lambda^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ z_1^{\nu_1} - \lambda^{\nu_1} & z_2^{\nu_1} - \lambda^{\nu_1} & \dots & z_{\nu_1}^{\nu_1} - \lambda^{\nu_1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \lambda & z_1 & \dots & z_{\nu_1}^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \lambda^{\nu_1} & z_1^{\nu_1} & \dots & z_{\nu_1}^{\nu_1} \end{vmatrix}.$$

(Напомним, что все числа C_j отличны от нуля.) Значит, λ должно совпадать с одним из чисел z_1, \dots, z_{ν_1} . Если, например, $\lambda = z_1$, то мы получаем аналогичную систему уравнений относительно C_2, \dots, C_{ν_1} , из которой следует, что λ должно совпадать с одним из чисел z_2, \dots, z_{ν_1} . Однако это невозможно. Противоречие показывает, что среди чисел $S_{0,2}(\tau), \dots, S_{\nu_1-2,2}(\tau)$ есть отличные от нуля.

Аналогично доказывается часть предложения, относящаяся к последовательности $S_{-2,2}(\tau), \dots, S_{-\nu_1,2}(\tau)$.

Это предложение по аналогии с работой [8] позволяет ввести понятие плюс (минус)-дефекта точки $\tau \in \mathbb{F}_1$.

Определение 3.1. Пусть $\tau \in \mathbb{F}_1$ не является точкой вырождения второго порядка. Если $S_{0,2}(\tau) \neq 0$ и $S_{-2,2}(\tau) \neq 0$, то точку $\tau \in \mathbb{F}_1$ будем называть невырожденной точкой. В этом случае положим

$$\delta_+(\tau) = 0, \quad \delta_-(\tau) = 0.$$

Пусть $S_{0,2}(\tau) = 0$. Целое положительное число $\delta_+(\tau)$ будем называть плюс-дефектом точки $\tau \in \mathbb{F}_1$, если

$$S_{0,2}(\tau) = \dots = S_{\delta_+(\tau)-1,2}(\tau) = 0, S_{\delta_+(\tau),2}(\tau) \neq 0$$

Пусть $S_{-2,2}(\tau) = 0$. Целое положительное число $\delta_-(\tau)$ будем называть минус-дефектом точки $\tau \in \mathbb{F}_1$, если

$$S_{-2,2}(\tau) = \dots = S_{-\delta_-(\tau)-1,2}(\tau) = 0, S_{-\delta_-(\tau)-2,2}(\tau) \neq 0$$

Существование чисел $\delta_{\pm}(\tau)$ таких, что $0 \leq \delta_{\pm}(\tau) \leq \nu_1 - 2$, гарантирует предложение 2.

Теперь мы можем исследовать асимптотическое поведение знаменателей аппроксимаций Паде предпоследней промежуточной строки для мероморфной функции $a(z) = b(z) + r(z)$, $r(z) = \frac{N(z)}{D(z)}$, $D(z) = (z - z_1)^{\delta_1} \dots (z - z_\ell)^{\delta_\ell}$.

Теорема 2. Пусть $\nu_1 > 1$, τ – произвольная точка группы \mathbb{F}_1 , не являющаяся точкой вырождения второго порядка, Λ_τ – соответствующая ей последовательность номеров и δ_{\pm} – плюс (минус)-дефект точки τ .

Тогда для всех достаточно больших $n \in \Lambda_\tau - \lambda$ знаменатель $Q_{n,\lambda-2}(z)$ аппроксимации Паде типа $(n, \lambda - 2)$ для мероморфной функции $a(z)$ можно $(\lambda - \delta_+(\tau) - 2)$ -нормировать и для после-

довательности нормированных многочленов $Q_{n,\lambda-2}(z)$ существует предел

$$\lim_{n \rightarrow \infty} Q_{n,\lambda-2}(z) = W_2(z, \tau), \quad n \in \Lambda_\tau - \lambda.$$

Здесь $W_2(z, \tau)$ – многочлен степени $\lambda - \delta_+(\tau) - 2$ с единичным старшим коэффициентом, имеющий $z = 0$ нулем кратности $\delta_-(\tau)$ и вычисляющийся по формуле:

$$W_2(z, \tau) = \frac{1}{S_{\delta_+,2}} \omega_2(z, \tau) \frac{D(z)}{\Delta(z)}, \tag{10}$$

$$\omega_2(z, \tau) = - \sum_{j=1}^{v_1-1} \sum_{i=j+1}^{v_1} C_i C_j \tau_i \tau_j \frac{(z_i - z_j)^2}{z_i z_j} \Delta_{ij}(z),$$

$$\Delta_{ij}(z) = \frac{\Delta(z)}{(z - z_i)(z - z_j)}, \quad \Delta(z) = (z - z_1) \cdots (z - z_{v_1}).$$

Если в группе \mathbb{F}_1 нет точек вырождения второго порядка, то многочленами $W_2(z, \tau)$ исчерпываются все возможные пределы сходящихся подпоследовательностей каким-либо образом нормированных $Q_{n,\lambda-2}(z)$.

Доказательство. Схема доказательства этой теоремы такая же, как теоремы 2.2 из [8]. Асимптотика (6) вместе с явной формулой (4) для $V_{k,2}(z)$ позволяет явно найти $\lim_{k \rightarrow \infty} V_{k,2}(z)$, $k \in \Lambda_\tau$, а следовательно и предел знаменателя $Q_{n,\lambda-2}(z) = V_{n+\lambda,2}(z)$ аппроксимации Паде для рациональной дроби $r(z)$. Применение подготовительной теоремы 7.1 из [8] закончит доказательство.

Прежде всего покажем возможность $(\lambda - \delta_+ - 2)$ -нормировки многочлена $V_{k,2}(z)$. Поскольку $\Delta_{k,\delta_+} = \rho^{2k} k^{s_1-1} [S_{\delta_+,2} + o(1)] \neq 0$ при достаточно больших $k, k \in \Lambda_\tau$, то

$$\frac{\Delta_{k,j}}{\Delta_{k,\delta_+}} \rightarrow \frac{S_{j,2}(\tau)}{S_{\delta_+,2}(\tau)} \tag{11}$$

при $k \rightarrow \infty, k \in \Lambda_\tau$. Из формулы (4) и определения плюс-дефекта точки τ следует, что коэффициент $\alpha_{k,\lambda-\delta_+-2}$ многочлена $V_{k,2}(z)$ при $z^{\lambda-\delta_+-2}$ представляется в виде $\alpha_{k,\lambda-\delta_+-2} = \Delta_{k,\delta_+} \beta_{k,\lambda-\delta_+-2}$, где $\beta_{k,\lambda-\delta_+-2} \rightarrow 1$. Это и означает, что $\alpha_{k,\lambda-\delta_+-2} \neq 0$ при достаточно больших $k, k \in \Lambda_\tau$. После $(\lambda - \delta_+ - 2)$ -нормировки многочлена $V_{k,2}(z)$, учитывая (11), получаем

$$\lim_{k \rightarrow \infty} V_{k,2}^{(\lambda-\delta_+-2)}(z) = \sum_{j=1}^{\lambda-1} \sum_{i=1}^j d_{\lambda-i+1} \frac{S_{j-i,2}(\tau)}{S_{\delta_+,2}(\tau)} z^{\lambda-j-1}, \quad k \in \Lambda_\tau.$$

Обозначим этот многочлен через $W_2(z, \tau)$. Легко проверить, что его степень совпадает с $\lambda - \delta_+ - 2$, старший коэффициент равен 1 и он имеет корень $z = 0$ кратности δ_- .

Используя формулу для $S_{m,2}(\tau)$ можно показать, что

$$W_2(z, \tau) = \frac{1}{S_{\delta_+,2}} \frac{D(z)}{\Delta(z)} \frac{1}{z} \sum_{j=1}^{v_1} C_j \tau_j (S_0(\tau) - S_{-1}(\tau) z_j) \frac{\Delta(z)}{z - z_j}.$$

Отсюда уже легко следует формула (10). Таким образом, в рациональном случае теорема доказана.

Для перехода к мероморфному случаю необходимо проверить условия 1) – 4) подготовительной теоремы 7.1 из [8].

Условия 1) – 3) проверяются легко. Проверим выполнимость условия 4). Предположим вначале, что для точки τ выполняется условие $S_0(\tau) \neq 0$. Тогда $v_{n+\lambda} \neq 0$ для всех достаточно больших $n, n + \lambda \in \Lambda_\tau$, и по теореме 2.1 в качестве второго существенного многочлена последовательности r_{n-m+1}^{n+m} можно взять $Q_2(z) = V_{n+\lambda+1}(z)$. По теореме 6.1 из [8] многочлен $V_{n+\lambda}(z)$ допус-

кает $(\lambda - 1)$ -нормировку и нормированный многочлен $\frac{1}{v_{n+\lambda}} V_{n+\lambda}(z)$ имеет предел $W_1(z, \tau)$ при $n \rightarrow \infty, n + \lambda \in \Lambda_\tau$. Из рекуррентного соотношения (1) тогда следует, что многочлен $\frac{1}{v_{n+\lambda}} V_{n+\lambda+1}(z)$ также имеет предел при $n \rightarrow \infty, n + \lambda \in \Lambda_\tau$, совпадающий с $zW_1(z, \tau) - D(z)$.

Теперь легко можно проверить, что условие равномерной ограниченности $\frac{1}{|\sigma_0|} \|Q_2(z)\|$ при $n + \lambda \in \Lambda_\tau$ действительно выполняется. Тестовое число σ_0 для пары $V_{n+\lambda, 2}^{(\lambda - \delta_+ - 2)}(z), V_{n+\lambda+1}(z)$ по теореме 1 совпадает с $\frac{v_{n+\lambda}^2}{\Delta_{n+\lambda, \delta_+}} \beta_{n+\lambda, \lambda - \delta_+ - 2}$. Тогда из асимптотики для $v_{n+\lambda}, \Delta_{n+\lambda, \delta_+}$ и условия $\rho < 1$ следует, что величина

$$\frac{\|Q_2(z)\|}{|\sigma_0|} = \frac{|\Delta_{n+\lambda, \delta_+} \beta_{n+\lambda, \lambda - \delta_+ - 2}|}{|v_{n+\lambda}|} \left\| \frac{V_{n+\lambda+1}(z)}{v_{n+\lambda}} \right\| \rightarrow 0$$

при $n \rightarrow \infty, n + \lambda \in \Lambda_\tau$ и, значит, равномерно по n ограничена. Аналогично проверяется условие 4), если $S_{-1}(\tau) \neq 0$.

Для завершения доказательства осталось применить подготовительную теорему 7.1 из [8].

При $v_1 = 2$ из теоремы легко следует сходимость всей последовательности знаменателей для данной строки.

Следствие 1. Пусть $v_1 = 2$. Тогда для всех достаточно больших n знаменатель $Q_{n, \lambda - 2}(z)$ аппроксимации Паде типа $(n, \lambda - 2)$ для мероморфной функции $a(z)$ можно $(\lambda - 2)$ -нормировать и для последовательности нормированных многочленов $Q_{n, \lambda - 2}(z)$ существует предел

$$\lim_{n \rightarrow \infty} Q_{n, \lambda - 2}(z) = \frac{D(z)}{(z - z_1)(z - z_2)}.$$

Таким образом, асимптотика знаменателей $Q_{n, \lambda - 2}(z)$, когда в группе нет точек вырождения второго порядка, получена и в этом случае мы знаем все предельные точки полюсов аппроксимаций Паде. При наличии точек вырождения второго порядка мы можем найти лишь часть множества предельных точек полюсов, соответствующую невырожденным точкам $\tau \in \mathbb{F}_1$.

Как и в работе [8] можно теперь исследовать равномерную сходимость подпоследовательностей аппроксимаций Паде $\pi_{n, \lambda - 2}$, что в свою очередь методом работы [12] позволяет найти множество, внутри которой предпоследняя промежуточная строка сходится равномерно.

Итак, для предпоследней промежуточной строки в устойчивом случае ответ на вопрос А.А. Гончара выглядит следующим образом: асимптотическое поведение аппроксимаций Паде $a(z)$ полностью определяется рациональным возмущением $r(z)$.

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

Литература

1. Гончар, А.А. О сходимости аппроксимаций Паде для некоторых классов мероморфных функций / А.А. Гончар // Матем. сборник. – 1975. – Т. 97, № 4. – С. 607–629.
2. Никишин, Е.М. Рациональные аппроксимации и ортогональность / Е.М. Никишин, В.Н. Сорокин. – М.: Наука, 1988. – 256 с.
3. Рахманов, Е.А. О сходимости аппроксимаций Паде мероморфных функций / Е.А. Рахманов // Матем. сборник. – 1977. – Т. 104, № 2. – С. 271–291.
4. Суетин, С.П. О равномерной сходимости диагональных аппроксимаций Паде для гиперэллиптических функций / С.П. Суетин // Матем. сборник. – 2000. – Т. 191, № 9. – С. 81–114.
5. Суетин, С.П. Аппроксимации Паде и эффективное аналитическое продолжение степенного ряда / С.П. Суетин // Успехи матем. наук – 2002. – Т. 57. – Вып. 1. – С. 45–142.

6. Суетин, С.П. Об асимптотических свойствах полюсов диагональных аппроксимаций Паде для некоторых обобщений марковских функций / С.П. Суетин // Матем. сборник. – 2002. – Т. 193, № 12. – С. 105–133.
7. Суетин, С.П. О динамике «блуждающих» нулей полиномов, ортогональных на нескольких отрезках / С.П. Суетин // Успехи матем. наук – 2002. – Т. 57. – Вып. 2. – С. 199–200.
8. Adukov, V.M. The uniform convergence of subsequences of the last intermediate row of the Padé table / V.M. Adukov // J. Approx. Theory – 2003. – V. 122. – P.160–207.
9. Адуков, В.М. Об асимптотическом поведении знаменателей аппроксимаций Паде для предпоследней промежуточной строки / В.М. Адуков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 5. – № 2(42). – С. 3–9.
10. Бейкер, Дж. Аппроксимации Паде / Дж. Бейкер, П. Грейвс-Моррис. – М.: Наука, 1986. – 502 с.
11. Sidi, A. Quantitative and constructive aspects of the generalized Koenig's and de Montessus's theorems for Padé approximants / A. Sidi // J. Comput. Appl. Math.– 1990. – V. 29. – P. 257–291.
12. Adukov, V.M. On the set of uniform convergence for the last intermediate row of the Padé table / V.M. Adukov // East Journal on Approximations. – 2005. – Vol. 11, № 4. – P. 375–380.
13. Adukov, V.M. Generalized inversion of block Toeplitz matrices / V.M. Adukov // Linear Algebra Appl. – 1998. – V. 274. – P. 85–124.

Поступила в редакцию 7 февраля 2007 г.

НЕПОГРУЖАЕМОСТЬ m -МЕРНЫХ МЕТРИК ВРАЩЕНИЯ В ВИДЕ ГЕЛИКОИДАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В $(m+1)$ -МЕРНОЕ ЕВКЛИДОВО ПРОСТРАНСТВО

А.В. Ершова

В данной работе доказана невозможность изометрического погружения m -мерной метрики вращения в $(m+1)$ -мерное евклидово пространство в виде геликоидальной поверхности.

Непогружаемость плоскости Лобачевского в E^3 доказана Д. Гильбертом [1], а погружаемость в E^n при $n \geq 5$ установлена в работах [2, 3]. Вопрос о погружении плоскости Лобачевского в E^4 (без дополнительных ограничений на вид погружения, кроме его регулярности) остается открытым. В работе [4] Э.Р. Розендорн доказал невозможность погружения плоскости Лобачевского в E^4 в виде геликоидальной поверхности. Невозможность погружения плоскости Лобачевского в E^4 исследовалась также в работах [5–8].

В работе [9] доказана теорема: если $B_u(u)$ – неограниченная функция при $-\infty < u < +\infty$, то метрика $ds^2 = du^2 + B^2(u) \cdot dv^2$ не допускает изометрического погружения в E^n ($n \geq 3$) в виде геликоидальной поверхности.

Следуя Э.Р. Розендорну [4], назовем поверхность геликоидальной, если после приведения ее метрики к виду $ds^2 = du_1^2 + B^2(u) \cdot (du_2^2 + \dots + du_n^2)$ коэффициенты вторых квадратичных форм и коэффициенты кручения зависят только от координаты u_1 . Примером может служить прямой геликоид в пространстве E^3 .

В настоящей работе рассматривается вопрос о погружении в E^{m+1} m -мерных метрик вращения

$$ds^2 = du_1^2 + B^2(u) \cdot (du_2^2 + \dots + du_m^2) \quad (1)$$

в виде геликоидальной поверхности.

Теорема. Если $B_{u_1}(u)$ – неограниченная функция при $-\infty < u_1 < +\infty$, то метрика $ds^2 = du_1^2 + B^2(u) \cdot (du_2^2 + \dots + du_m^2)$ не допускает изометрического погружения в E^{m+1} в виде геликоидальной поверхности.

Доказательство: Пусть F – m -мерная односвязная поверхность в E^{m+1} с внутренней метрикой неположительной кривизны. Будем считать, что на E^m введена единая система координат (u_1, u_2, \dots, u_m) , а поверхность F задана вектор-функцией $r(u_1, u_2, \dots, u_m)$. Как обычно,

$$r_i = \frac{\partial r}{\partial u_i}, \quad r_{ij} = \frac{\partial^2 r}{\partial u_i \partial u_j}, \quad i, j = 1, 2, \dots, m.$$

Зафиксируем вдоль F ортонормированный базис нормали e^1 . Коэффициенты первых основных форм находятся по формулам $g_{ij} = r_i r_j$, $i, j = 1, 2, \dots, m$, т.е. $g_{11} = 1$, $g_{ij} = B^2(u_1)$ при $i = j$ и $g_{ij} = 0$ при $i \neq j$, коэффициенты вторых квадратичных форм – по формулам $b_{ij}^1 = r_{ij} e^1$, $i, j = 1, 2, \dots, m$.

Уравнения Гаусса, Петерсона–Кодацци, Риччи имеют вид:

$$\begin{cases} r_{ij} = \sum_{k=1}^m \Gamma_{ij}^k r_k + b_{ij}^1 e^1, \\ e_{u_i}^1 = \sum_{k=1}^m \left(-\frac{b_{ij}^1}{g_{jj}}\right) r_k, \end{cases}$$

где $i, j, k = 1, 2, \dots, m$.

Для метрики (1) коэффициенты Кристоффеля $\Gamma_{1t}^t = \frac{B_{u_1}(u_1)}{B(u_1)}$, $\Gamma_{tt}^1 = -B(u_1) \cdot B_{u_1}(u_1)$, $t = 2, \dots, m$, а остальные равны нулю.

Используя равенства частных производных $\frac{\partial}{\partial u_k} r_{ij} = \frac{\partial}{\partial u_j} r_{ik}$ и $\frac{\partial}{\partial u_i} e_{u_j}^1 = \frac{\partial}{\partial u_j} e_{u_i}^1$, получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial u_i} (b_{ij}^1) - \frac{\partial}{\partial u_j} (b_{li}^1) = \sum_{k=1}^m (\Gamma_{li}^k b_{kj}^1 - \Gamma_{lj}^k b_{ki}^1), \\ \frac{\partial}{\partial u_i} (\Gamma_{ij}^k) - \frac{\partial}{\partial u_j} (\Gamma_{li}^k) = \sum_{p=1}^m (\Gamma_{ij}^p \Gamma_{pi}^k - \Gamma_{li}^p \Gamma_{pj}^k) + \frac{b_{ki}^1}{b_{kk}^1} (b_{ij}^1 - b_{li}^1), \end{cases} \quad (2)$$

где $i, j, l = 1, 2, \dots, m$.

Сделаем замену:

$$\bar{b}_{ij}^1 = \begin{cases} b_{ij}^1, & \text{если } i = j = 1, \\ b_{ij}^1 \cdot B(u_1), & \text{если } i \neq j, \\ b_{ij}^1 \cdot B^2(u_1), & \text{если } i = j \neq 1. \end{cases}$$

Тогда

$$\frac{\partial}{\partial u_i} (\bar{b}_{ij}^1) = \begin{cases} \frac{\partial}{\partial u_1} (b_{ij}^1), & \text{если } i = j = 1, \\ \frac{\partial}{\partial u_1} (b_{ij}^1) \cdot B(u_1) + b_{ij}^1 \cdot B_{u_1}(u_1), & \text{если } i \neq j, \\ \frac{\partial}{\partial u_1} (b_{ij}^1) \cdot B^2(u_1) + 2b_{ij}^1 \cdot B(u_1) \cdot B_{u_1}(u_1), & \text{если } i = j \neq 1, \end{cases}$$

где $i, j = 1, 2, \dots, m$.

Будем считать, что коэффициенты вторых квадратичных форм и коэффициенты кручения зависят только от координаты u_1 . Умножим первое уравнение системы (2) на b_{ij}^1 и сложим полученные уравнения. Из второго уравнения системы (2) несложно получить равенства, которые будем использовать в дальнейшем:

$$b_{11}^1 \cdot b_{tt}^1 - (b_{1t}^1)^2 = -\frac{B_{u_1 u_1}(u_1)}{B(u_1)}, \quad t = 2, \dots, m. \quad (3)$$

Тогда справедливо равенство:

$$\sum_{j,l=1}^m (b_{ij}^1 \cdot \frac{\partial}{\partial u_1} (b_{ij}^1)) = \sum_{i=2}^m (-2(b_{1i}^1)^2 \cdot \frac{B_{u_1}(u_1)}{B(u_1)} + b_{11}^1 \cdot b_{ii}^1 \cdot \frac{B_{u_1}(u_1)}{B(u_1)}).$$

Можно заметить, что:

$$0,5 \cdot \frac{\partial}{\partial u_1} \left(\sum_{j,l=1}^m (b_{ij}^1)^2 \right) = -\frac{B_{u_1}(u_1)}{B(u_1)} \cdot \left(\sum_{j,l=1}^m (b_{ij}^1)^2 \right) + \frac{B_{u_1}(u_1)}{B(u_1)} \cdot \left(\sum_{i=2}^m (b_{11}^1 \cdot b_{ii}^1 - (b_{1i}^1)^2) \right).$$

Положим $f^2 = \sum_{j,l=1}^m (b_{ij}^1)^2$, и воспользуемся равенствами (3), тогда

$$\begin{aligned} 0,5 \cdot \frac{\partial}{\partial u_1} (f^2) &= -\frac{B_{u_1}(u_1)}{B(u_1)} \cdot (f^2) - (m-1) \cdot \frac{B_{u_1}(u_1) \cdot B_{u_1 u_1}(u_1)}{B^2(u_1)}. \\ 0,5 \cdot \frac{\partial}{\partial u_1} (f^2) + \frac{B_{u_1}(u_1)}{B(u_1)} \cdot (f^2) &= -(m-1) \cdot \frac{B_{u_1}(u_1) \cdot B_{u_1 u_1}(u_1)}{B^2(u_1)}. \end{aligned}$$

Умножим правую и левую часть уравнения на $2B^2(u_1)$. Тогда

$$B^2(u_1) \cdot \frac{\partial}{\partial u_1}(f^2) + 2B(u_1) \cdot B_{u_1}(u_1) \cdot (f^2) = -2(m-1) \cdot B_{u_1}(u_1) \cdot B_{u_1 u_1}(u_1),$$

т.е.

$$\frac{\partial}{\partial u_1}(B^2(u_1) \cdot f^2) = -2(m-1) \cdot B_{u_1}(u_1) \cdot B_{u_1 u_1}(u_1).$$

В итоге получаем равенство: $f^2 B^2(u_1) = -(m-1) \cdot B_{u_1}^2(u_1) + C$. Если функция $B_{u_1}(u_1)$ не ограничена, то это равенство выполняется не для всех значений u_1 .

Теорема доказана.

Литература

1. Гильберт, Д. Основания геометрии / Д. Гильберт. – М.; Л.: ОГИЗ, 1948. – 491 с.
2. Blauša, D. Über die Einbettung hyperbolischer Räume in euklidische Räume / D. Blauša // Monatsh. Math. – 1955. – Bd. 59, № 3. – S. 217–229.
3. Розендорн, Э.Р. Реализация метрики $ds^2 = du^2 + f^2(u)dv^2$ в пятимерном евклидовом пространстве / Э.Р. Розендорн // ДАН АРМССР – 1960. – Т. 30, № 4. – С. 197–199.
4. Оссерман, Р. Минимальные поверхности / Р. Оссерман // Успехи матем. наук. – 1967. – Т. 22. – Вып. 4(136). – С. 55–136.
5. Розендорн, Э.Р. К вопросу о погружении двумерных римановых метрик в четырехмерное евклидово пространство / Э.Р. Розендорн // Вестник МГУ. Сер. 1. Математика, механика. – 1979. – № 2. – С.47–50.
6. Кадомцев, С.Б. Невозможность некоторых специальных изометрических погружений пространств Лобачевского / С.Б. Кадомцев // Мат. сб. – 1978. – Т. 107. – Вып. 2. – С. 175–198.
7. Аминов, Ю.А. Кручение двумерных поверхностей в евклидовых пространствах / Ю.А. Аминов // Укр. геометр. сб. – 1974. – Вып. 17. – С. 3–14.
8. Ефимов, Н.В. Невозможность в трехмерном евклидовом пространстве полной регулярной поверхности с отрицательной верхней гранью гауссовой кривизны / Н.В. Ефимов // Докл. АН СССР. – 1963. – Т. 150, № 6. – С. 1206–1209.
9. Глазырина, А.В. Непогружаемость метрик вращения в виде геликоидальной поверхности в n -мерное евклидово пространство / А.В. Глазырина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып.7. – №7(62). – С. 10–12.

Поступила в редакцию 15 марта 2007 г.

ОБ ОДНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

В.В. Карачик

Основываясь на полученных ранее оценках для G -функций и 0-нормированных систем функций относительно оператора Лапласа, найдено новое разложение аналитических функций в обобщенную формулу Альманси.

Введение

Рассмотрим полиномы следующего вида [3]

$$G_k^s(x_{(n)}) = \sum_{i=0}^{[k/2]} (-1)^i \frac{|x_{(n-1)}|^{2i} x_n^{k-2i}!}{(2,2)_i(n-1+2s,2)_i}, \quad (1)$$

где $(a,b)_k = a(a+b)\dots(a+kb-b)$ – обобщенный символ Похгаммера, причем $(a,b)_0 = 1$, $t^{m,!}$ – факториальная степень $t^{m,!} = t^m/m!$, а $[a]$ – целая часть числа a . Полиномы $G_k^s(x_{(n)})$ вида (1) называются G -полиномами степени k , порядка s и рода n . В [7] установлено, что произведение однородного гармонического полинома от $n-1$ переменных $H_s(x_{(n-1)})$ на G -полином $G_k^s(x_{(n)})$ дает гармонический полином от n переменных $u(x) = G_k^s(x_{(n)})H_s(x_{(n-1)})$. Более того, всякий гармонический полином от n переменных может быть разложен в сумму полиномов такого вида.

Такой подход к построению гармонических полиномов позволяет получать гармонические полиномы в виде произведения различных G -полиномов

$$G_{(\nu)}(x_{(n)}) = G_{\nu_1-\nu_2}^{\nu_2}(x_{(n)})G_{\nu_{n-1}-\nu_n}^{\nu_n}(x_{(2)})x_1^{\nu_n}, \quad (2)$$

где $\nu \in N_0^n$, $\nu_1 \geq \dots \geq \nu_n$ и $\nu_n = 0, 1$. При рассмотрении следов G -полиномов на единичной сфере возникает понятие G -функции. Следующая функция

$$G_k^{s,n}(t) = \sum_{i=0}^{[(k-s)/2]} (-1)^i \frac{t^{k-s-2i}!(1-t^2)^{i+s/2}}{(2,2)_i(n-1+2s,2)_i}$$

называется G -функцией степени k , порядка s и рода n .

Верны следующие утверждения:

Лемма 1. [4] Пусть функция $f \in C(\partial S_n)$ задана в виде $f(x) = \varphi(|\tilde{x}|, x_n)P_k(\tilde{x})$, где $P_k(\tilde{x})$ – однородный гармонический полином степени k от переменных $\tilde{x} = (x_1, \dots, x_{n-1})$ и $\varphi \in C(\partial S_n)$, тогда

$$\int_{|x|=1} f(x) dx = \frac{1}{\omega_{n-1}} \int_{|x|=1} \varphi(|\tilde{x}|, x_n) (1-x_n^2)^{k/2} dx \int_{|\tilde{x}|=1} P_k(\tilde{x}) d\tilde{x},$$

где $\omega_n = |\partial S_n|$ – площадь единичной сферы в R^n .

Теорема 1. [3] Нормированная в $L_2(-1,1)$ с весом $\rho_n(t) = (1-t^2)^{(n-3)/2}$ G -функция $\bar{G}_k^{s,n}(t)$ удовлетворяет оценке

$$|\bar{G}_k^{s,n}(t)| \leq 2^k \sqrt{(k+(n-2)/2)2^{n-3}}, \quad k \geq s, n \geq 2.$$

Основываясь на свойствах гармонических полиномов $G_{(\nu)}(x)$, в теореме 2, известное утверждение Альманси [1]: «для любого полинома $P(x)$ существуют гармонические полиномы $H_0(x), \dots, H_k(x)$ такие, что

$$P(x) = H_0(x) + |x|^2 H_1(x) + \dots + |x|^{2k} H_k(x), \quad (3)$$

распространяется на аналитические функции действительного переменного $x \in R^n$. Затем, в теоремах 3 и 4, этот результат уточняется – даются формулы нахождения полиномов $H_k(x)$ и функ-

ций $u_k(x) = H_k(x)$, когда $P(x)$ не полином. Теорема 4 проиллюстрирована на представлении решений уравнения Гельмгольца через гармонические функции (25).

Следует заметить, что в [2] (теорема 2.2) формула Альманси была уже распространена на голоморфные функции. Оказалось, что полученная ниже формула (18) несколько отличается от формулы (2.9), найденной в [2]. Обобщения другого рода были получены в 1958 г. М. Николеску [8], где найдено разложение Альманси для класса операторов от двух переменных, который включает в себя и оператор теплопроводности. В работе [9] рассматривалось разложение Альманси для решений уравнения $\square^m u = 0$, где $\square = \Delta_x + \lambda \partial^2 / \partial t^2$ или $\square = \Delta_x + \lambda \partial / \partial t$ при $\lambda \in C \setminus \{0\}$.

Полигармонические функции

Имеет место следующее свойство гармонических полиномов $G_{(\nu)}(x)$ (2).

Лемма 2. Для нормированного в $L_2(\partial S_n)$ гармонического полинома $\bar{G}_{(\nu)}(x)$ верна формула

$$\bar{G}_{(\nu)}(x) = |x|^{\nu_1} \prod_{i=1}^{n-1} \bar{G}_{\nu_i}^{\nu_{i+1}, n-i+1}(\cos \varphi_{n-i+1}),$$

где G -функция $\bar{G}_k^{s,n}(t)$ нормированная в $L_2(-1,1)$ с весом $\rho_n(t) = (1-t^2)^{(n-3)/2}$.

На основании данной леммы нетрудно доказать

Теорема 2. Для любой функции $f(x)$, аналитической в начале координат, существуют гармонические функции $u_0(x), \dots, u_n(x), \dots$, определенные в некоторой окрестности начала координат D такие, что

$$f(x) = \sum_{i=0}^{\infty} |x|^{2i} u_i(x), \quad x \in D. \tag{4}$$

Замечание 1. Доказательство теоремы не является конструктивным так же как и формула Альманси. Оно опирается лишь на оценку теоремы 1 и не позволяет строить гармонические функции $u_i(x)$ по известной функции $f(x)$. Формулу для нахождения гармонических функций $u_i(x)$ дает теорема 4.

Рассмотрим область $D \subset R^n$, обладающую свойством звездности $\forall x \in D, \forall t \in [0,1] \quad tx \in D$ и определим на ней следующую последовательность функций:

$$G_k(x; u) = \begin{cases} u(x), & k = 0 \\ \frac{1}{4^k} \frac{|x|^{2k}}{k!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1}}{(k-1)!} \alpha^{n/2-1} u(\alpha x) d\alpha, & k > 0, \end{cases}$$

где $u(x)$ некоторая гармоническая в D функция. Система функций $\{G_k(x; u) \mid k = 0, 1, \dots\}$ является 0-нормированной относительно оператора Δ в D [5], т.е. в области D верны равенства $\Delta G_k(x; u) = G_{k-1}(x; u)$ и $\Delta G_0(x; u) = 0$.

Лемма 3. Для всякой полигармонической функции $P(x)$ существуют такие гармонические функции $v_0(x), \dots, v_m(x)$, что имеет место равенство

$$P(x) = G_0(x; v_0) + G_1(x; v_1) + \dots + G_m(x; v_m). \tag{5}$$

Доказательство. Рассмотрим полигармоническую функцию $P(x)$ порядка m т.е. такую функцию, что $P \in C^\infty(D)$ и $\Delta^m P(x) = 0$. Согласно формуле Альманси (3), найдутся такие гармонические функции $u_k(x)$, что

$$P(x) = \sum_{k=0}^m |x|^{2k} u_k(x). \tag{6}$$

Из определения функции $G_k(x; v)$ видно, что ее можно представить в виде произведения некоторой гармонической функции на полином $|x|^{2k}$. Записывая функцию $u_k(x)$ из (6), при $k \geq 1$, в виде

$$u_k(x) = \frac{1}{4^k k!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1}}{(k-1)!} \alpha^{n/2-1} v_k(\alpha x) d\alpha, \tag{7}$$

формулу (6) можно записать в форме (5). Покажем, что уравнение (7) можно однозначно разрешить относительно $v_k(x)$, причем функция $v_k(x)$ получается при этом гармонической. Это и докажет утверждение леммы.

Введем следующий оператор $\Lambda = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial}{\partial x_i}$. При $q \in N$ и $s \geq 0$, верно равенство

$$(\Lambda + s + 1) \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^q}{q!} \alpha^s v(\alpha x) d\alpha = \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{q-1}}{(q-1)!} \alpha^{s+1} v(\alpha x) d\alpha, \tag{8}$$

а также при $q = 0$

$$(\Lambda + s + 1) \int_0^1 \alpha^s v(\alpha x) d\alpha = v(x). \tag{9}$$

Пусть $k = 1$. В силу равенства (9) взятого при $s = n/2 - 1$ получим

$$4 \left(\Lambda + \frac{n}{2} \right) u_1(x) = \left(\Lambda + \frac{n}{2} \right) \int_0^1 \alpha^{n/2-1} v_1(\alpha x) d\alpha = v_1(x). \tag{10}$$

Пусть $k > 1$. Тогда, в силу равенства (8) взятого при $s = n/2 - 1$ получим

$$k! 4^k \left(\Lambda + \frac{n}{2} \right) u_k(x) = \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-2}}{(k-2)!} \alpha^{n/2} v_k(\alpha x) d\alpha.$$

Используя опять (8), но уже при $s = n/2$ найдем

$$k! 4^k \left(\Lambda + \frac{n}{2} \right) \left(\Lambda + \frac{n}{2} + 1 \right) u_k(x) = \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-3}}{(k-3)!} \alpha^{n/2+1} v_k(\alpha x) d\alpha.$$

Продолжая указанный процесс, найдем

$$k! 4^k \prod_{i=0}^{k-2} \left(\Lambda + \frac{n}{2} + i \right) u_k(x) = \int_0^1 \alpha^{n/2+k-2} v_k(\alpha x) d\alpha.$$

Воспользовавшись равенством (9) при $s = n/2 + k - 2$ и внося множитель $k! 4^k$ под знак произведения, будем иметь

$$v_k(x) = \prod_{i=0}^{k-1} 4(i+1) \left(\Lambda + \frac{n}{2} + i \right) u_k(x).$$

В силу (10) данное равенство верно и при $k = 1$. Итак, функция $v_k(x)$ найдена. Для окончательного доказательства леммы следует заметить, что оператор Λ переводит гармонические функции в гармонические. \square

Таким образом, в силу леммы 3, для произвольной полигармонической функции $P(x)$ имеет место равенство

$$P(x) = G_0(x; v_0) + G_1(x; v_1) + \dots + G_m(x; v_m) \tag{11}$$

где $v_k(x)$ – неизвестные гармонические функции. Найдем зависимость этих функций от функции $P(x)$. В силу 0-нормированности системы функций $\{G_k(x; u) | k = 0, 1, \dots\}$ относительно оператора Δ в области D верно равенство

$$\Delta^r G_k(x; v_i(x)) = \begin{cases} G_{k-r}(x; v_i(x)), & k > r \\ v_i(x), & k = r. \\ 0, & k < r \end{cases}$$

Отсюда нетрудно получить, что

$$\Delta^m P(x) = \Delta^m G_0(x; v_0) + \Delta^m G_1(x; v_1) + \dots + \Delta^m G_m(x; v_m) = G_0(x; v_m) = v_m(x).$$

Далее,

$$\Delta^{m-1} P(x) = G_0(x; v_{m-1}) + G_1(x; v_m) = v_{m-1}(x) + \frac{|x|^2}{4} \int_0^1 \alpha^{n/2-1} v_m(\alpha x) d\alpha$$

и значит, используя предыдущее равенство, запишем

$$v_{m-1}(x) = \Delta^{m-1}P(x) - \frac{|x|^2}{4} \int_0^1 \alpha^{n/2-1} \Delta^m P(\alpha x) d\alpha. \tag{12}$$

Докажем следующую формулу для вычисления функции $v_{m-i}(x)$:

$$v_{m-i}(x) = \Delta^{m-i}P(x) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2s}}{4^s s!} \int_0^1 \frac{\alpha^{s-1} (1-\alpha)^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^{m-i+s} P(\alpha x) d\alpha, \tag{13}$$

где $i = 1, \dots, m$. При $i = 1$ она имеет вид (12). Предполагая верность (13) при некотором $j \geq 1$ и для всех $i \leq j$, докажем ее справедливость и при $i = j + 1$.

Из (11) нетрудно получить

$$\Delta^{m-j-1}P(x) = v_{m-j-1} + G_1(x; v_{m-j}) + \dots + G_{j+1}(x; v_m),$$

откуда

$$v_{m-j-1} = \Delta^{m-j-1}P(x) - \sum_{i=1}^{j+1} \frac{1}{4^i} \frac{|x|^{2i}}{i!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{i-1} \alpha^{n/2-1}}{(i-1)!} v_{m-j-1+i}(\alpha x) d\alpha.$$

Используя предположение индукции (13) и равенство $\Delta^k P = 0$ для $k \geq m$ найдем

$$\begin{aligned} v_{m-j-1} &= \Delta^{m-j-1}P(x) - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{4^i} \frac{|x|^{2i}}{i!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{i-1}}{(i-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^{m-j-1+i} P(\alpha x) d\alpha - \\ &- \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{4^i} \frac{|x|^{2i}}{i!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{i-1} \alpha^{n/2-1}}{(i-1)!} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |\alpha x|^{2s}}{4^s s!} \times \\ &\times \int_0^1 \beta^{n/2-1} \frac{(1-\beta)^{s-1}}{(s-1)!} \beta^{s-1} \Delta^{m-j-1+i+s} P(\alpha\beta x) d\beta d\alpha. \end{aligned} \tag{14}$$

Обозначим последнее слагаемое в полученной сумме через $I(x)$. Тогда

$$I(x) = - \sum_{l=2}^{\infty} \frac{|x|^{2l}}{4^l} \int_0^1 \sum_{s=1}^{l-1} J(x) \beta^{n/2-1} \Delta^{m-j-1+l} P(\beta x) d\beta,$$

где обозначено

$$J(x) = \frac{(1-\beta)^l}{l!} \sum_{s=1}^{l-1} \frac{(-1)^s \beta^{s-1}}{(l-s)!(s-1)!} + \frac{(1-\beta)^{l-1}}{(l-1)!} \sum_{s=1}^{l-1} \frac{(-1)^s \beta^s}{(l-s)!s!}.$$

Вычисления показывают, что $J(x) = \frac{(1-\beta)^{l-1}}{l!(l-1)!} [(-\beta)^{l-1} - 1]$ и значит

$$\begin{aligned} I(x) &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2l}}{4^s s!} \int_0^1 \frac{\alpha^{s-1} (1-\alpha)^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^{m-j-1+s} P(\alpha x) d\alpha + \\ &+ \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{4^s} \frac{|x|^{2s}}{s!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^{m-j-1+s} P(\alpha x) d\alpha. \end{aligned} \tag{15}$$

Подставляя вычисленное значение $I(x)$ – последнего слагаемого в (14), будем иметь

$$v_{m-j-1} = \Delta^{m-j-1}P(x) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2s}}{4^s s!} \int_0^1 \frac{\alpha^{s-1} (1-\alpha)^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^{m-j-1+s} P(\alpha x) d\alpha,$$

что совпадает с формулой (13) при $i = j + 1$. Индукция доказана.

Таким образом, основываясь на (13), мы имеем для $v_k(x)$ общее выражение

$$v_k(x) = \Delta^k P(x) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2s}}{4^s s!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{s-1} \alpha^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^{k+s} P(\alpha x) d\alpha, \tag{16}$$

где $k = 0, \dots, m$. Таким образом, доказана теорема, уточняющая лемму 3. □

Теорема 3. Для любой полигармонической функции $P(x)$ имеет место равенство (5)

$$P(x) = G_0(x; v_0) + G_1(x; v_1) + \dots + G_m(x; v_m),$$

где гармонические функции $v_0(x), \dots, v_m(x)$ находятся из равенства (16).

Замечание 2. При $k = 0$ формула (16) принимает вид

$$v_0(x) = P(x) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2s}}{4^s s!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{s-1} \alpha^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^s P(\alpha x) d\alpha$$

и задает гармоническую составляющую произвольного полинома $P(x)$ в формуле Альманси $P(x) = v_0(x) + |x|^2 Q(x)$. Заметим, что в [6] получено другое – «дифференциальное» представление гармонического полинома $v_0(x)$.

Докажем теперь, что для аналитической в начале координат функции $f(x)$ имеет место формула (5) с бесконечным значением параметра m т.е.

$$f(x) = v_0(x) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{4^k} \frac{|x|^{2k}}{k!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1}}{(k-1)!} \alpha^{n/2-1} v_k(\alpha x) d\alpha, \quad x \in D. \tag{17}$$

Теорема 4. Для любой функции $f(x)$ аналитической в начале координат имеет место равенство (17), в котором гармонические функции $v_0(x), \dots, v_n(x), \dots$ определены в некоторой звездной области D с центром в начале координат и задаются формулой

$$v_k(x) = \Delta^k f(x) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2s}}{4^s s!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{s-1} \alpha^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^{k+s} f(\alpha x) d\alpha. \tag{18}$$

Замечание 3. Формула (18) несколько отличается от аналогичной формулы (2.9), полученной ранее в [2].

Доказательство. Покажем сначала, что функции $v_k(x)$, найденные из равенства (18) являются гармоническими (этого не требовалось при доказательстве теоремы 3, поскольку там мы исходили из леммы 3) и при подстановке в (17) обращают его в тождество. Применим оператор Δ к обеим частям равенства (18), считая законным дифференцирование под знаком суммирования. Если использовать равенство

$$\Delta(|x|^{2s} u(x)) = 4s |x|^{2s-2} \left(\Lambda + s + \frac{n}{2} - 1 \right) u(x) + |x|^{2s} \Delta u(x),$$

а также формулы (8) и (9), то можно убедиться, что $\Delta v_k(x) = 0$.

Докажем теперь, что имеет место формула (17), где $v_k(x)$ находятся из (18). Для этого подставим $v_k(x)$ в (17). Получим

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2s}}{4^s s!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{s-1} \alpha^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^s f(\alpha x) d\alpha + \\ &+ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{4^k} \frac{|x|^{2k}}{k!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1}}{(k-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^k f(\alpha x) d\alpha + \sum_{k,s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2(k+s)}}{4^{k+s} k!s!} \times \\ &\times \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1} \alpha^{2s+n/2-1}}{(k-1)!} \int_0^1 \frac{(1-\beta)^{s-1} \beta^{s-1}}{(s-1)!} \beta^{n/2-1} \Delta^{k+s} f(\alpha\beta x) d\beta d\alpha. \end{aligned} \tag{19}$$

Обозначим последнюю сумму в полученном выражении через $I_1(x)$. Тогда

$$I_1(x) = \sum_{k,s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2(k+s)}}{4^{k+s} k!s!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1} \alpha^{2s+n/2-1}}{(k-1)!} \int_0^1 \frac{(1-\beta)^{s-1} \beta^{s+n/2-2}}{(s-1)!} \Delta^{k+s} f(\alpha\beta x) d\beta d\alpha.$$

Имеет место равенство $I_1(x) = -I(x)$ при $f(x) = \Delta^{m-j-1} P(x)$. Поэтому, в соответствии с (15)

$$\begin{aligned} I_1(x) &= - \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2l}}{4^s s!} \int_0^1 \frac{\alpha^{s-1} (1-\alpha)^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^s f(\alpha x) d\alpha - \\ &- \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{4^s} \frac{|x|^{2s}}{s!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^s f(\alpha x) d\alpha. \end{aligned}$$

После подстановки полученного значения $I_1(x)$ в (19) получим тождество $f(x) = f(x)$.

Для окончательного доказательства теоремы необходимо обосновать правомерность предельных выше действий, т.е. доказать что:

1) ряды в (18) $\forall k$ равномерно сходятся по x в некоторой звездной области D и их можно почленно дифференцировать в D , а значит их суммы гармонические в D функции (лемма 5 и следствие из нее);

2) если функции $v_k(x)$ определены в D и находятся из (18), то ряд (17) равномерно сходится в некоторой подобласти $D' \subset D$ и его можно почленно дифференцировать в D' (лемма 6).

Леммы 4–6, приведенные ниже, решают эти задачи. Поэтому, теорему 4, можно считать доказанной. \square

Лемма 4. Пусть $L(D) = L(D_{x_1}, \dots, D_{x_n})$ дифференциальный оператор с постоянными коэффициентами и функция $f(x)$ аналитическая в точке $x^{(0)} \in R^n$, тогда существуют такие положительные числа C и ε , что для x таких, что $|x - x^{(0)}| < \varepsilon$ имеет место оценка

$$|L(D_{x_1}, \dots, D_{x_n})f(x)| \leq \bar{L}(D_1, \dots, D_l)\varphi(t)_{|t=|x-x^{(0)}|},$$

где $\varphi(t) = C\varepsilon/(\varepsilon - t)$ и многочлен $\bar{L}(\xi)$ получен из многочлена $L(\xi)$ заменой его коэффициентов a_α на их модули $|a_\alpha|$.

Доказательство. Из условия леммы, функция $f(x)$ аналитическая в точке $x^{(0)} \in R^n$, а поэтому $f(x) = \sum_\alpha f_\alpha(x - x_0)^\alpha$, причем ряд абсолютно сходится в D – некоторой окрестности точки $x^{(0)}$. Отсюда следует, что существует $\varepsilon > 0$ такое, что $(x_1^{(0)} + \varepsilon, \dots, x_n^{(0)} + \varepsilon) \in D$ и значит, для всех k , имеет место неравенство

$$\varepsilon^k \sum_{|\alpha|=k} |f_\alpha| \leq C,$$

из которого, с учетом сделанных выше обозначений и неравенства $|x_i - x_i^0| \leq |x - x^{(0)}|$, следует оценка

$$|f(x)| \leq \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{|\alpha|=k} |f_\alpha| |(x - x_0)^\alpha| \leq \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{|x - x^{(0)}|}{\varepsilon} \right)^k \varepsilon^k \sum_{|\alpha|=k} |f_\alpha| \leq C \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{|x - x^{(0)}|}{\varepsilon} \right)^k \equiv \varphi(|x - x^{(0)}|),$$

справедливая для $|x - x^{(0)}| < \varepsilon$.

Теперь оценим производную $D^\beta f(x)$ от функции $f(x)$ порядка $\beta = (\beta_1, \dots, \beta_n)$. Для этого рассмотрим множитель $C_{\alpha, \beta} = \alpha! / (\alpha - \beta)!$ при $\alpha \geq \beta$ ($\alpha \geq \beta \Leftrightarrow \forall i, \alpha_i \geq \beta_i$). Докажем, что

$$C_{\alpha, \beta} \leq \frac{|\alpha|!}{(|\alpha| - |\beta|)!}. \tag{22}$$

Применим индукцию по размерности n . При $n=1$ эта формула, очевидно, верна и в ней имеет место равенство. Пусть формула (22) верна при $n = n-1$. Обозначим через $\bar{\alpha} \in R^{n-1}$ вектор, полученный из вектора α отбрасыванием его первой компоненты. Тогда

$$C_{\alpha, \beta} = \alpha_1(\alpha_1 - 1) \dots (\alpha_1 - \beta_1 + 1) C_{\bar{\alpha}, \bar{\beta}} \leq |\alpha|(|\alpha| - 1) \dots (|\alpha| - \beta_1 + 1) C_{\bar{\alpha}, \bar{\beta}}$$

для $\bar{\alpha} \geq \bar{\beta}$. Поэтому, в силу предположения индукции и неравенства $|\bar{\alpha}| = |\alpha| - \alpha_1 \leq |\alpha| - \beta_1$, получим

$$C_{\alpha, \beta} \leq |\alpha|(|\alpha| - 1) \dots (|\alpha| - \beta_1 + 1) \frac{(|\alpha| - \beta_1)!}{(|\alpha| - \beta_1 - |\bar{\beta}|)!} = \frac{|\alpha|!}{(|\alpha| - |\beta|)!}.$$

На основании (22) при $t = |x - x^{(0)}|$ получим

$$\begin{aligned} |D^\beta f(x)| &\leq \sum_{\alpha \geq \beta} C_{\alpha, \beta} |f_\alpha| |(x - x^{(0)})^{\alpha - \beta}| \leq \varepsilon^{-|\beta|} \sum_{k=|\beta|}^{\infty} \frac{k!}{(k - |\beta|)!} \left(\frac{|x - x^{(0)}|}{\varepsilon} \right)^{k - |\beta|} \varepsilon^k \sum_{|\alpha|=k} |f_\alpha| \leq \\ &\leq C \sum_{k=|\beta|}^{\infty} \frac{k!}{(k - |\beta|)!} \varepsilon^{-k} t^{k - |\beta|} = C \sum_{k=|\beta|}^{\infty} \varepsilon^{-k} D_t^{|\beta|} t^k = D_t^{|\beta|} \frac{C}{1 - t/\varepsilon} = D_t^{|\beta|} \varphi(t)_{|t=|x-x^{(0)}|}, \end{aligned}$$

для $|x - x^{(0)}| < \varepsilon$. Отсюда сразу следует, что

$$|L(D_{x_1}, \dots, D_{x_n})f(x)| \leq \sum_{\alpha} |a_{\alpha}| |D^{\alpha} f(x)| \leq \sum_{\alpha} |a_{\alpha}| |D_t^{|\alpha|} \varphi(t)|_{t=|x|} = \bar{L}(D_1, \dots, D_1) \varphi(t)|_{t=|x-x^{(0)}|}.$$

Что и требовалось доказать. \square

Лемма 5. Пусть функция $f(x)$ аналитическая в некоторой звездной области D , тогда ряд

$$F(x; f) \equiv f(x) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s |x|^{2s}}{4^s s!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{s-1} \alpha^{s-1}}{(s-1)!} \alpha^{n/2-1} \Delta^s f(\alpha x) d\alpha, \tag{20}$$

равномерно сходится по x в некоторой звездной подобласти $D' \subset D$ и возможно дифференцирование под знаком суммы.

Доказательство. Воспользуемся леммой 4 в частном случае $L(D) = \Delta^s$ и $x^{(0)} = 0$. Легко видеть, что в этом случае $\bar{L}(D_1, \dots, D_1) = L(D_1, \dots, D_1) = n^s D_1^{2s}$, а поэтому, существуют такие положительные C и ε , что для $|x| < \varepsilon$

$$|\Delta^s f(x)| \leq n^s D_1^{2s} \varphi(t)|_{t=|x|}, \tag{24}$$

где как и выше $\varphi(t) = C\varepsilon/(\varepsilon - t)$. Отсюда, учитывая что $\alpha \in [0, 1]$, получим

$$|\Delta^s f(\alpha x)| \leq n^s D_1^{2s} \varphi(t)|_{t=\alpha|x|}.$$

Применяя полученное неравенство в формуле (23), найдем

$$|F(x; f)| \leq \varphi(|x|) + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(2s-1)!}{2s! 2(s-1)!} \int_0^1 (1-\alpha)^{s-1} \alpha^{s+n/2-2} \frac{n^s |x|^{2s}}{(2s-1)!} D_1^{2s} \varphi(\alpha |x|) d\alpha.$$

Для интегрального члена, при $n \geq 2$ и $|x| < \varepsilon$ имеем оценку

$$\begin{aligned} \int_0^1 (1-\alpha)^{s-1} \alpha^{s+n/2-2} \frac{n^s |x|^{2s}}{(2s-1)!} D_1^{2s} \varphi(\alpha |x|) d\alpha &\leq \frac{n^s |x|^{2s-1}}{(2s-1)!} \int_0^{|x|} D_1^{2s} \varphi(t) dt \leq \\ &\leq \sqrt{n} \frac{(\sqrt{n} |x|)^{2s-1}}{(2s-1)!} \varphi^{(2s-1)}(|x|). \end{aligned}$$

Отсюда находим

$$\begin{aligned} |F(x; f)| &\leq \varphi(|x|) + \frac{\sqrt{n}}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(2s-1)!}{2s! 2(s-1)!} \frac{(\sqrt{n} |x|)^{2s-1}}{(2s-1)!} \varphi^{(2s-1)}(|x|) \leq \\ &\leq \varphi(|x|) + \frac{\sqrt{n}}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(\sqrt{n} |x|)^{2s-1}}{(2s-1)!} \varphi^{(2s-1)}(|x|), \end{aligned}$$

или с учетом равенства

$$\sum_{s=1}^{\infty} t^{2s-1} \varphi^{(2s-1)}(|x|) = \frac{\varphi(|x|+t) - \varphi(|x|-t)}{2},$$

верного при достаточно малых t , получим

$$\begin{aligned} |F(x; f)| &\leq \varphi(|x|) + \sqrt{n} \frac{\varphi((1+\sqrt{n})|x|) - \varphi((1-\sqrt{n})|x|)}{4} \leq \\ &\leq \varphi(|x|) + \frac{\sqrt{n}}{4} \varphi((1+\sqrt{n})|x|) \leq \left(\frac{\sqrt{n}}{4} + 1 \right) \varphi((1+\sqrt{n})|x|), \end{aligned} \tag{25}$$

где x уже должно быть таким, что $|x| < \varepsilon/(1+\sqrt{n})$. Здесь мы воспользовались неравенствами $\varphi((1-\sqrt{n})|x|) > 0$ и $\varphi((1+\sqrt{n})|x|) > \varphi(|x|)$. Поэтому, в области $D' = \{ |x| < \varepsilon/(1+\sqrt{n}) \}$, где $\varepsilon' < \varepsilon$ ряд из (23) сходится равномерно по x .

Из приведенных выше оценок видно, что ряд $D^{\alpha} F(x; f)$ сходится равномерно в D' и значит $D^{\alpha} F(x; f) = F(x; D^{\alpha} f)$. Лемма доказана. \square

Следствие 1. Ряд $F(x; \Delta^m f)$ сходится равномерно по x в той же области что и ряд $F(x; f)$.

Доказательство. Нетрудно видеть, что согласно (22), рассуждения, аналогичные рассуждениям леммы 5, можно применить и к функции $\Delta^m f$. Тогда получим

$$|F(x; \Delta^m f)| \leq n^m \varphi^{(2m)}(|x|) + n^m \frac{\sqrt{n} [\varphi^{(2m)}((1+\sqrt{n})|x|) - \varphi^{(2m)}((1-\sqrt{n})|x|)]}{4}$$

Отсюда, поскольку функция $\varphi^{(m)}(t) = m! C \varepsilon' (\varepsilon - t)^{(m+1)}$ удовлетворяет неравенствам $\varphi^{(m)}((1-\sqrt{n})|x|) > 0$ и $\varphi^{(m)}((1+\sqrt{n})|x|) > \varphi^{(m)}(|x|)$, аналогично (25), получим

$$|F(x; \Delta^m f)| \leq (\sqrt{n}/4 + 1) n^m \varphi^{(2m)}((1+\sqrt{n})|x|), \tag{26}$$

где x , также как и в (25), такое, что $|x| < \varepsilon'(1+\sqrt{n})$. □

Лемма 6. Пусть функции $v_k(x)$ определяются по формуле (18) и заданы в звездной области D , тогда ряд

$$G(x) \equiv v_0(x) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{4^k} \frac{|x|^{2k}}{k!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1}}{(k-1)!} \alpha^{n/2-1} v_k(\alpha x) d\alpha$$

сходится равномерно по x в некоторой звездной подобласти $D' \subset D$ и позволяет дифференцирование под знаком суммы.

Доказательство. Нетрудно видеть, что $v_k(x) = F(x; \Delta^k f)$. Поэтому, согласно следствия 1, все функции $v_k(x)$ определены в некоторой $D' \subset D$. Более точно, в соответствии с (23), найдутся такие положительные C и ε , что $\forall k$

$$|v_k(x)| \leq (\sqrt{n}/4 + 1) n^k \varphi^{(2k)}((1+\sqrt{n})|x|),$$

где, как и прежде, $\varphi(t) = C \varepsilon' (\varepsilon - t)$. Обозначая $\varepsilon' = \varepsilon'(1+\sqrt{n})$ и $C' = C(\sqrt{n}/4 + 1)$, для новой функции $\varphi(t)$, найдем $|v_k(x)| \leq n^k \varphi^{(2k)}(|x|)$. Тогда,

$$|G(x)| \leq \varphi(|x|) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{4^k} \frac{(\sqrt{n}|x|)^{2k}}{k!} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1}}{(k-1)!} \alpha^{n/2-1} \varphi^{(2k)}(\alpha|x|) d\alpha.$$

Для функций $\varphi^{(2k)}(t) (0 \leq t < \varepsilon')$, очевидно, имеет место неравенство $\varphi^{(2k)}(\alpha t) \leq \varphi^{(2k)}(t)$, где $\alpha \in [0, 1]$ и поэтому

$$\begin{aligned} \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1}}{(k-1)!} \alpha^{n/2-1} \varphi^{(2k)}(\alpha|x|) d\alpha &\leq \varphi^{(2k)}(|x|) \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1}}{(k-1)!} \alpha^{n/2-1} d\alpha \leq \\ &\leq \varphi^{(2k)}(|x|) \int_0^1 \frac{(1-\alpha)^{k-1}}{(k-1)!} d\alpha = \frac{1}{k!} \varphi^{(2k)}(|x|). \end{aligned}$$

Значит,

$$|G(x)| \leq \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{n}|x|)^{2k}}{(2k!)^2} \varphi^{(2k)}(|x|) < \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{n}|x|)^{2k}}{2k!} \varphi^{(2k)}(|x|),$$

или с учетом равенства

$$\sum_{s=0}^{\infty} t^{2s!} \varphi^{(2s)}(|x|) = \frac{\varphi(|x|+t) + \varphi(|x|-t)}{2},$$

верного при достаточно малых t , получим

$$|G(x)| < \frac{\varphi((1+\sqrt{n})|x|) + \varphi((1-\sqrt{n})|x|)}{2},$$

где x должно быть таким, что $|x| < \varepsilon'/(1+\sqrt{n}) = \varepsilon'(1+\sqrt{n})^2$.

Аналогично проделанному, можно показать, что ряд, задающий $G(x)$, допускает почленное дифференцирование под знаком суммы, и полученный в результате этого ряд будет сходиться равномерно. Значит, функцию $G(x)$ можно дифференцировать под знаком суммы. Лемма доказана. □

Пример 1. Рассмотрим уравнение Гельмгольца

$$\Delta v(x) + \lambda v(x) = 0, \quad x \in \Omega \subset R^n, \quad \lambda \in R,$$

в звездной области Ω . Поскольку его решение $v(x)$ – аналитическая в Ω функция, то к нему

применима теорема 4. Вычислим функции $v_k(x)$ из (18). В силу уравнения Гельмгольца $\Delta v(x) = -\lambda v(x)$ и значит из (18) $v_k(x) = (-\lambda)^k u(x)$, где обозначено

$$u(x) = v(x) + \lambda \frac{|x|^2}{4} \int_0^1 g_4(-\lambda\alpha(1-\alpha)|x|^2) v(\alpha x) \alpha^{n/2-1} d\alpha, \quad (24)$$

и [5]

$$g_m(t) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{t^k}{(2,2)_k (m,2)_k}.$$

Поскольку, согласно теореме 4, функция $v_k(x)$ гармоническая в Ω , то и $u(x)$ гармоническая в Ω . Теперь из (17) находим

$$v(x) = u(x) - \lambda \frac{|x|^2}{4} \int_0^1 g_4(\lambda(1-\alpha)|x|^2) u(\alpha x) \alpha^{n/2-1} d\alpha. \quad (25)$$

Формулы (24) и (25), задающие взаимно однозначное соответствие между гармоническими в Ω функциями и решениями уравнения Гельмгольца, совпадают с ранее полученными в [5, 10].

Литература

1. Almansi, E. Sull'integrazione dell'equazione differenziale $\Delta^{2n}u = 0$ / E. Almansi // Ann. Mat. Pura Appl. – 1899. – V. 3, № 2. – P. 1–51.
2. Aronszajn, N. Polyharmonic functions / N. Aronszajn, M. T. Creese, L. J. Lipkin. – Oxford Univ. Press: New York, 1983. – 265 p.
3. Karachik, V.V. On some special polynomials / V.V. Karachik // Proceedings of AMS. – 2004. V. 132. – P. 1049–1058.
4. Karachik, V.V. On one set of orthogonal harmonic polynomials / V.V. Karachik // Proceedings of AMS. – 1998. – V. 126, № 12. – P. 3513–3519.
5. 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.
6. Karachik, V.V. Harmonic polynomials and the divisibility problem / V.V. Karachik // Proceedings of AMS. – 1997. – V. 125, № 11. – P. 3257–3258.
7. Karachik, V.V. Polynomial solutions to the systems of partial differential equations with constant coefficients / V.V. Karachik // Yokohama Mathematical Journal. – 2000. – V. 47, № 2. – P. 121–142.
8. Nicolescu, M. Problème de l'analyticité par rapport à un opérateur linéaire / M. Nicolescu // Studia Math. – 1958. – V. 16. – P. 353–363.
9. Ren, G. B. Almansi decompositions for polyharmonic, polyheat, and polywave functions / G.B. Ren, U. Kähler // Studia Math. – 2006. – V. 172, № 1. – P. 91–100.
10. Векуа, И.Н. Новые методы решения эллиптических уравнений / И.Н. Векуа. – М.–Л.: ОГИЗ, 1948. – 296 с.

Поступила в редакцию 17 марта 2007 г.

ДОСТАТОЧНЫЕ УСЛОВИЯ АСИМПТОТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОБЩЕЙ РАЗНОСТНОЙ СИСТЕМЫ

Д.А. Комиссарова

В работе доказаны некоторые достаточные признаки асимптотической устойчивости нулевого решения разностной системы с запаздываниями

$x_n = \sum_{i=1}^k A_i x_{n-i}$, где A_i – действительные матрицы ($1 \leq i \leq k$). Как следствия,

найлены условия устойчивости разностной системы $x_n = Ax_{n-1} + Bx_{n-k}$, где A, B – действительные матрицы, натуральное число k – запаздывание. Полученные результаты проиллюстрированы на примерах.

Рассмотрим полную разностную систему порядка k .

$$x_n = \sum_{i=1}^k A_i x_{n-i}, \quad (1)$$

где A_i – действительные матрицы размера $(m \times m)$, $x_n : N \rightarrow R^m$. Наша цель – найти достаточные признаки устойчивости системы (1), легко применимые на практике.

Для аналогичного скалярного уравнения

$$x_n = \sum_{i=1}^k a_i x_{n-i}, \quad (2)$$

где $a_i \in R$ ($1 \leq i \leq k$), известен результат Кона [1], из которого следует, что уравнение (2) асимптотически устойчиво, если

$$\sum_{i=1}^k |a_i| < 1. \quad (3)$$

В работах [2–4] найдены некоторые простые признаки устойчивости уравнения (2), основанные на ограничениях на коэффициенты a_i ($1 \leq i \leq k$).

Результат, полученный Лизом [2], заключается в том, для асимптотической устойчивости уравнения (2) достаточно выполнения условия

$$|a_1 - 1| + \sum_{i=2}^k a_i^+ < \frac{\sum_{i=2}^k a_i^- \left(1 - \sum_{i=2}^k i a_i^-\right)}{1 + \sum_{i=2}^k i a_i^-}, \quad (4)$$

где $a_i^+ = \max\{0, a_i\}$, $a_i^- = \max\{0, -a_i\}$.

Березанский и Браверман доказали, что уравнение (2) асимптотически устойчиво, если существует такое множество индексов $I \subset \{2, 3, \dots, k\}$, что

$$0 < -a_1 - \sum_{i \in I} a_i < 1, \quad (5)$$

$$\sum_{i \in I} i |a_i| < \frac{1 - a_1 - \sum_{i \in I} a_i - \sum_{i \notin I} |a_i|}{\sum_{j=1}^k |a_j|}.$$

Наша первая задача – получить признак асимптотической устойчивости уравнения (1), аналогичный условию Кона (3). Вторая задача – перенести на систему (1) достаточные признаки устойчивости для скалярного уравнения (2). Третья задача – доказать некоторые дополнительные признаки асимптотической устойчивости, зависящие от четности или нечетности запаздывания. И,

наконец, последняя задача – применить полученные результаты к исследованию асимптотической устойчивости системы

$$x_n = Ax_{n-1} + Bx_{n-k}, \tag{6}$$

где A, B – действительные матрицы размера $(m \times m)$, $x_n : N \rightarrow R^m$, $k \in N$ – запаздывание.

В дальнейших рассуждениях под $\|\cdot\|$ будем понимать любую матричную норму, удовлетворяющую четырем аксиомам нормы:

1. $\|A\| \geq 0$ и $\|A\| = 0 \Leftrightarrow A = 0$,
2. $\|cA\| = |c| \cdot \|A\|$ для любого $c \in R$,
3. $\|A + B\| \leq \|A\| + \|B\|$,
4. $\|AB\| \leq \|A\| \cdot \|B\|$ для всех матриц A, B размера $(m \times m)$;

и согласованную с некоторой векторной нормой $\|\cdot\|_*$, т.е. $\|Ax\|_* \leq \|A\| \cdot \|x\|_*$, для любого $x \in R^m$ и любой матрицы A размера $(m \times m)$.

Определим, как принято, $\|A\|_1 = \max_{1 \leq j \leq m} \sum_{i=1}^m |a_{ij}|$, $\|A\|_\infty = \max_{1 \leq i \leq m} \sum_{j=1}^m |a_{ij}|$.

Следующая теорема является аналогом условия Кона (3) для линейной системы (1).

Теорема 1. Если

$$\sum_{i=1}^k \|A_i\| < 1, \tag{7}$$

то уравнение (1) асимптотически устойчиво.

Доказательство. Предположим, что $\max(\|x_{-1}\|, \|x_{-2}\|, \dots, \|x_{-k}\|) = M$ и $\sum_{i=1}^k \|A_i\| = \alpha < 1$. Следовательно, для всех $n = 0, 1, \dots, k-1$

$$\|x_n\| = \left\| \sum_{i=1}^k A_i x_{n-i} \right\| \leq \sum_{i=1}^k \|A_i\| M = \alpha M < M.$$

Тогда для всех $n = k, k+1, \dots, 2k-1$

$$\|x_n\| = \left\| \sum_{i=1}^k A_i x_{n-i} \right\| \leq \sum_{i=1}^k \|A_i\| \alpha M = \alpha^2 M < \alpha M.$$

Таким же образом, для $n \geq rk$, $r \in N$, получаем, что $\|x_n\| < \alpha^r M$.

Значит уравнение асимптотически устойчиво. Теорема 1 доказана.

Следствие 2. Если $\|A\| + \|B\| < 1$, то уравнение (4) асимптотически устойчиво.

Пример. Рассмотрим систему (4) с матрицами $A = \begin{pmatrix} 0,5 & -0,3 \\ 0,2 & 0,4 \end{pmatrix}$, $B = \begin{pmatrix} 0,2 & -0,1 \\ 0 & 0,1 \end{pmatrix}$. Тогда

$\|A\|_\infty + \|B\|_\infty = 1,2 > 1$, но $\|A\|_1 + \|B\|_1 = 0,9 < 1$. Следовательно, согласно следствию 2, уравнение асимптотически устойчиво при любых значениях запаздывания k .

Теорема 3. Если существует натуральное число p ($1 \leq p \leq k$) и множество индексов $I \subset \{p, p+1, \dots, k\}$, таких, что,

$$\left\| \sum_{i \in I} A_i \right\| + \sum_{i \notin I} \|A_i\| + \sum_{i \in I} \|A_i\| (i-p) \left(\|A_1 - E\| + \sum_{j=2}^k \|A_j\| \right) < 1, \tag{8}$$

то уравнение (1) асимптотически устойчиво.

Доказательство. Уравнение (1) можно записать в виде

$$\begin{aligned} x_n &= \sum_{i \in I} A_i x_{n-p} - \sum_{i \in I} A_i (x_{n-p} - x_{n-1}) + \sum_{i \in I} A_i x_{n-1} \\ &= \left(\sum_{i \in I} A_i \right) x_{n-p} + \sum_{i \in I} A_i x_{n-1} - \sum_{i \in I} A_i \left(\sum_{s=p}^{i-1} (x_{n-s} - x_{n-s-1}) \right) \\ &= \left(\sum_{i \in I} A_i \right) x_{n-p} + \sum_{i \in I} A_i x_{n-1} - \sum_{i \in I} A_i \left(\sum_{s=p}^{i-1} \left((A_1 - E)x_{n-s-1} + \sum_{j=2}^k A_j x_{n-s-j} \right) \right). \end{aligned} \tag{9}$$

Здесь E – единичная матрица.

Применяя теорему 1 к (9), получаем требуемое неравенство. Теорема 3 доказана.

Если взять $p=1, I = \{1, k\}$, то из теоремы 3 получим следующий результат.

Следствие 4. Если

$$\|A + B\| + \|B\|(k-1)(\|A - E\| + \|B\|) < 1, \tag{10}$$

то уравнение (4) асимптотически устойчиво.

Этот результат удобен для применения, если $\|A - E\| \ll 1$ и $\|B\| \ll 1$.

Теорема 5. Если существует натуральное число p ($1 \leq p \leq k$) и множество индексов $I \subset \{p, p+1, \dots, k\}$, таких, что,

$$\left\| \sum_{i \in I} (-1)^{i+1} A_i \right\| + \sum_{i \notin I} \|A_i\| + \sum_{i \in I} \|A_i\|(i-p) \left(\|A_1 + E\| + \sum_{j=2}^k \|A_j\| \right) < 1, \tag{11}$$

то уравнение (1) асимптотически устойчиво.

Доказательство. Пусть $I = I_1 \cup I_2$, где I_1 и I_2 – множества нечетных и четных индексов соответственно.

Предположим, что p – нечетное. Тогда уравнение (1) можно записать в виде

$$\begin{aligned} x_n &= \sum_{i \in I_1} A_i x_{n-p} - \sum_{i \in I_2} A_i x_{n-p} - \sum_{i \in I_1} A_i (x_{n-p} - x_{n-1}) + \sum_{i \in I_2} A_i (x_{n-p} + x_{n-1}) + \sum_{i \in I} A_i x_{n-1} \\ &= \left(\sum_{i \in I_1} A_i - \sum_{i \in I_2} A_i \right) x_{n-p} + \sum_{i \in I} A_i x_{n-1} \\ &\quad - \sum_{i \in I_1} A_i \left(\sum_{s=p}^{i-1} (-1)^{s+1} (x_{n-s} + x_{n-s-1}) \right) + \sum_{i \in I_2} A_i \left(\sum_{s=p}^{i-1} (-1)^{s+1} (x_{n-s} + x_{n-s-1}) \right) \\ &= \left(\sum_{i \in I} (-1)^{i+1} A_i \right) x_{n-p} + \sum_{i \in I} A_i x_{n-1} + \sum_{i \in I} (-1)^i A_i \left(\sum_{s=p}^{i-1} (-1)^{s+1} \left((A_1 + E)x_{n-s-1} + \sum_{j=2}^k A_j x_{n-s-j} \right) \right). \end{aligned} \tag{12}$$

Согласно теореме 1 и (12) получаем требуемое утверждение.

Теперь предположим, что p – четное. Тогда уравнение (1) можно записать в виде

$$\begin{aligned} x_n &= - \sum_{i \in I_1} A_i x_{n-p} + \sum_{i \in I_2} A_i x_{n-p} + \sum_{i \in I_1} A_i (x_{n-p} + x_{n-1}) - \sum_{i \in I_2} A_i (x_{n-p} - x_{n-1}) + \sum_{i \in I} A_i x_{n-1} = \\ &= - \left(\sum_{i \in I_1} A_i - \sum_{i \in I_2} A_i \right) x_{n-p} + \sum_{i \in I} A_i x_{n-1} + \\ &\quad + \sum_{i \in I_1} A_i \left(\sum_{s=p}^{i-1} (-1)^s (x_{n-s} + x_{n-s-1}) \right) - \sum_{i \in I_2} A_i \left(\sum_{s=p}^{i-1} (-1)^s (x_{n-s} + x_{n-s-1}) \right) = \\ &= - \left(\sum_{i \in I} (-1)^{i+1} A_i \right) x_{n-p} + \sum_{i \in I} A_i x_{n-1} + \sum_{i \in I} (-1)^{i+1} A_i \left(\sum_{s=p}^{i-1} (-1)^s \left((A_1 + E)x_{n-s-1} + \sum_{j=2}^k A_j x_{n-s-j} \right) \right). \end{aligned} \tag{13}$$

Как и в предыдущем случае, получаем требуемое утверждение.

Теорема 5 доказана.

Замечание. Если $I = \emptyset$ или $I = \{p\}$, то условия (8) и (11) совпадают с условием (7). Если $I = \{l\}, l \neq p$, то получаем более сильные ограничения чем (7).

Если взять $p = 1, I = \{1, k\}$, то теорема 5 дает следующий результат, зависящий от четности или нечетности запаздывания.

Следствие 6. Если

$$\|A + (-1)^{k+1} B\| + \|B\|(k-1)(\|A + E\| + \|B\|) < 1, \quad (14)$$

то уравнение (4) асимптотически устойчиво.

Этот результат удобен для применения, если $\|A + E\| \ll 1$ и $\|B\| \ll 1$.

Пример. Рассмотрим систему (4) с матрицами $A = \begin{pmatrix} -0,95 & 0,01 \\ 0 & -0,96 \end{pmatrix}$, $B = \begin{pmatrix} -0,2 & 0 \\ 0 & -0,18 \end{pmatrix}$.

Для любой матричной нормы $\|A\| + \|B\| \geq \rho(A) + \rho(B) = 1,16 > 1$. Здесь $\rho(A)$ и $\rho(B)$ – спектральные радиусы матриц. Следовательно, следствие 2 неприменимо к исследованию асимптотической устойчивости данной системы.

Следствие 4 тоже не дает ответа об устойчивости, поскольку $\|A + B\| \geq \rho(A + B) = 1,15 > 1$.

При нечетных значениях запаздывания k неравенство (14) не выполняется, а при четных значениях k имеем $\|A - B\|_{\infty} + \|B\|_{\infty}(k-1)(\|A + E\|_{\infty} + \|B\|_{\infty}) = 0,78 + (k-1)0,052$. Отсюда получаем, что уравнение асимптотически устойчиво при $k = 2$ и $k = 4$, согласно следствию 6.

Литература

1. Cohn, A. Uber die Anzahl der Wurzeln einer algebraischen Gleichung in einem Kreise / A. Cohn // *Mathematische Zeitschrift*. – 1922. – V.14, № 1. – P. 110–148.
2. Liz, E. On explicit conditions for the asymptotic stability of linear higher order difference equations / Liz E. // *Journal of Mathematical Analysis and Applications*. – 2005. – V. 303. – P. 492–498.
3. Berezansky, L. On exponential dichotomy, Bohl-Perron type theorems and stability of difference equations / L. Berezansky, E. Braverman // *Journal of Mathematical Analysis and Applications*. – 2005. – V. 304. – P. 511–530.
4. Berezansky, L. Sufficient conditions for the global stability of nonautonomous higher order difference equations / L. Berezansky, E. Braverman, E. Liz // *Journal of Difference Equations and Applications*. – 2005. – V.11, № 9. – P. 785–798.
5. Ланкастер, П. Теория матриц / П. Ланкастер. – М.: Наука, 1978. – 280 с.

Поступила в редакцию 24 февраля 2007 г.

О ЯВНОМ ОПИСАНИИ МНОЖЕСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ ТОЧЕК ПОЛЮСОВ АППРОКСИМАЦИЙ ПАДЕ

Н.Н. Неряхин

Пусть $a(z)$ – мероморфная функция, имеющая λ полюсов в круге $|z| < R$. Известно, что асимптотическое поведение знаменателей аппроксимаций Паде $(\lambda-1)$ -й строки таблицы Паде для функции $a(z)$ определяется доминирующими полюсами, то есть полюсами максимального модуля, имеющими максимальную кратность. В случае, когда $a(z)$ имеет один или два доминирующих полюса, в работе [1] явно описано множество предельных точек полюсов аппроксимаций Паде для этой строки. В данной работе такое описание получено для случая трех доминирующих полюсов.

Пусть $a(z)$ – мероморфная в круге $D_R = \{z \in \mathbb{C} \mid |z| < R\}$ и аналитическая в окрестности $z = 0$ функция, имеющая в точках z_1, \dots, z_l полюсы кратностей s_1, \dots, s_l соответственно, и $\lambda = s_1 + \dots + s_l$ – число ее полюсов в круге D_R . Полюсы $z_1 = \rho e^{2\pi i \Theta_1}, \dots, z_\nu = \rho e^{2\pi i \Theta_\nu}$, максимальные по модулю и имеющие максимальную кратность, мы будем называть *доминирующими полюсами* [1].

При изучении равномерной сходимости $(\lambda-1)$ -й строки таблицы Паде для $a(z)$ основную трудность представляет исследование асимптотического поведения знаменателей аппроксимаций Паде. Оказывается, что это поведение определяется предельным поведением вектора $\xi = (e^{2\pi i \Theta_1}, \dots, e^{2\pi i \Theta_\nu}) \in \mathbb{T}^\nu$, поэтому требуется замыкание в \mathbb{T}^ν полугруппы $\{\xi^n\}_{n \geq 0}$. В работе [1] показано, что это замыкание \mathbb{F} совпадает с замыканием циклической группы $\{\xi^n\}_{n \in \mathbb{Z}}$, то есть является монотетической подгруппой тора \mathbb{T}^ν . Опишем процедуру вычисления группы \mathbb{F} [1, 2].

Пусть $r+1$ – ранг над полем рациональных чисел \mathbb{Q} системы $\Theta_0 = 1, \Theta_1, \dots, \Theta_\nu$. Расположим доминирующие полюсы в таком порядке, чтобы $\Theta_0 = 1, \Theta_1, \dots, \Theta_r$ составляли максимальную линейно независимую над \mathbb{Q} подсистему системы $\Theta_0, \Theta_1, \dots, \Theta_\nu$, и

$$\Theta_j = \sum_{k=0}^r q_{kj} \Theta_k, \quad q_{kj} \in \mathbb{Q}, \quad j = r+1, \dots, \nu.$$

Пусть α_{kk} – наименьшее общее кратное знаменателей рациональных дробей q_{kj} и $\alpha_{kj} = \alpha_{kk} q_{kj}$ для $k = 0, \dots, r, j = r+1, \dots, \nu$. Составим целочисленную матрицу

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

и приведем ее к диагональной форме Смита над кольцом целых чисел \mathbb{Z} :

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

Здесь S_1, S_2 – унимодулярные матрицы (то есть целочисленные матрицы с определителем ± 1), причем S_1 соответствует операциям над строками, а S_2 над столбцами. Обозначим через S матрицу, полученную из S_2 вычеркиванием первой строки и первых $r+1$ столбцов. Приведем теперь S к форме Смита:

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

Тогда инвариантные факторы матрицы S обязательно имеют вид $1, \dots, 1, \sigma$, где σ – наибольший общий делитель миноров порядка $\nu - r$ матрицы S . Явная формула для σ получена в статье [3].

Обозначим через Q_j строку матрицы T_1^{-1} с номером $\nu - r + j, j = 0, \dots, r$. Тогда группа \mathbb{F} состоит из точек $\tau = (\tau_1, \dots, \tau_\nu)$ тора \mathbb{T}^ν , имеющих вид

$$\tau = \xi_n^{Q_0} t_1^{Q_1} \dots t_r^{Q_r}.$$

Здесь

$$\xi_n = e^{\frac{2\pi i n}{\sigma}}, \quad n = 0, \dots, \sigma - 1,$$

(t_1, \dots, t_r) – произвольная точка тора \mathbb{T}^r и мы употребили обозначение $t^Q = (t^{q_1}, \dots, t^{q_r})$, где $Q = (q_1, \dots, q_r)$.

Значение группы \mathbb{F} в том, что она параметризует семейство многочленов $\omega(z, \tau)$, нули которого составляют множество дополнительных предельных точек $N_{\mathbb{F}}$ [1, 2], изучаемое в настоящей работе. Здесь

$$\omega(z, \tau) = \sum_{j=1}^{\nu} C_j \Delta_j(z) \tau_j, \quad \tau = (\tau_1, \dots, \tau_{\nu}) \in \mathbb{F}, \quad \Delta_j = \frac{\Delta(z)}{z - z_j}, \quad \Delta(z) = (z - z_1) \dots (z - z_{\nu}),$$

а C_j определяются через лорановские коэффициенты разложения $a(z)$ в окрестности полюса z_j , причем $C_j \neq 0$ при любом j [1, 2].

Важность множества $N_{\mathbb{F}}$ заключается в том, что оно является препятствием для равномерной сходимости. В работе [4] показано, что за исключением полюсов $a(z)$ оно является единственным препятствием для равномерной сходимости $(\lambda - 1)$ -й строки в круге $D_{\rho} = \{z \in \mathbb{C} \mid |z| < \rho\}$, поэтому явное описание множества $N_{\mathbb{F}}$ позволяет найти области равномерной сходимости $(\lambda - 1)$ -й строки таблицы Паде.

Геометрия множества $N_{\mathbb{F}}$ полностью еще не изучена. Известно, что всегда $N_{\mathbb{F}} \subseteq N$, а при $r = \nu$ имеет место совпадение этих множеств [1, 2]. Здесь N – множество точек комплексной плоскости \mathbb{C} , удовлетворяющих неравенствам

$$2|C_j \Delta_j(z)| \leq \sum_{k=1}^{\nu} |C_k \Delta_k(z)|, \quad j = 1, \dots, \nu.$$

В случае, когда функция $a(z)$ имеет один или два доминирующих полюса (то есть при $\nu = 1$ или $\nu = 2$) множество $N_{\mathbb{F}}$ полностью изучено [1, 2]. Оказалось, что если $\nu = 1$, то всегда $N_{\mathbb{F}} = \emptyset$, а если $\nu = 2$, то $N_{\mathbb{F}}$ либо состоит из конечного числа точек, лежащих на окружности Аполлония (или прямой), либо совпадает с этой окружностью (или прямой). Настоящая работа посвящена полному описанию множества $N_{\mathbb{F}}$ для первого не полностью изученного случая $\nu = 3$. Следующая теорема объединяет известные факты и новые результаты.

Теорема. Пусть $\nu = 3$, то есть мероморфная функция $a(z)$ имеет три доминирующих полюса $z_1 = \rho e^{2\pi i \Theta_1}$, $z_2 = \rho e^{2\pi i \Theta_2}$, $z_3 = \rho e^{2\pi i \Theta_3}$. Пусть $r + 1$ – ранг над полем \mathbb{Q} системы вещественных чисел $\Theta_0 = 1, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$. Тогда справедливы следующие утверждения:

1. Если $r = 0$, то $N_{\mathbb{F}}$ состоит из конечного числа точек.

2. Пусть $r = 1$ и полюсы z_1, z_2, z_3 пронумерованы таким образом, что $\Theta_0 = 1, \Theta_1$ – максимальная линейно независимая над \mathbb{Q} подсистема системы $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ и

$$\Theta_2 = \frac{p_0}{q_0} \Theta_0 + \frac{p_1}{q_1} \Theta_1, \quad \Theta_3 = \frac{\tilde{p}_0}{\tilde{q}_0} \Theta_0 + \frac{\tilde{p}_1}{\tilde{q}_1} \Theta_1.$$

Тогда, если $\frac{p_1}{q_1} = \frac{\tilde{p}_1}{\tilde{q}_1} = 1$, то $N_{\mathbb{F}}$ также состоит из конечного числа точек. В противном случае $N_{\mathbb{F}}$ состоит из нескольких алгебраических кривых.

3. Пусть $r = 2$ и полюсы z_1, z_2, z_3 пронумерованы таким образом, что $\Theta_0 = 1, \Theta_1, \Theta_2$ – максимальная линейно независимая над \mathbb{Q} подсистема системы $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ и

$$\Theta_3 = \frac{p_0}{q_0} \Theta_0 + \frac{p_1}{q_1} \Theta_1 + \frac{p_2}{q_2} \Theta_2.$$

Тогда, если $\frac{p_1}{q_1} + \frac{p_2}{q_2} = 1$, то $N_{\mathbb{F}}$ также состоит из нескольких алгебраических кривых. В противном случае $N_{\mathbb{F}} = N$.

4. Если $r = 3$, то $N_{\mathbb{F}} = N$.

Доказательство. 1. Пусть $r = 0$. Тогда $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ – рациональные числа. Приводя их к наименьшему общему знаменателю σ , получим

$$\Theta_1 = \frac{n_1}{\sigma}, \Theta_2 = \frac{n_2}{\sigma}, \Theta_3 = \frac{n_3}{\sigma}, n_j \in \mathbb{Z}.$$

Следовательно,

$$z_1 = \rho e^{\frac{2\pi i n_1}{\sigma}}, z_2 = \rho e^{\frac{2\pi i n_2}{\sigma}}, z_3 = \rho e^{\frac{2\pi i n_3}{\sigma}}$$

лежат в точках деления окружности на σ равных частей, поэтому по теореме 2.7 из [1] множество $N_{\mathbb{F}}$ состоит из нулей многочленов

$$\omega_j(z) = \sum_{k=1}^3 C_k \Delta_k(z) z_k^j, j = 0, 1, \dots, \sigma - 1, \tag{1}$$

то есть состоит из конечного числа точек.

2. Рассмотрим следующий случай $r = 1$. Пронумеруем полюсы z_1, z_2, z_3 таким образом, чтобы $\Theta_0 = 1, \Theta_1$ составляли максимальную линейно независимую над \mathbb{Q} подсистему системы $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ и

$$\Theta_2 = \frac{p_0}{q_0} \Theta_0 + \frac{p_1}{q_1} \Theta_1, \Theta_3 = \frac{\tilde{p}_0}{\tilde{q}_0} \Theta_0 + \frac{\tilde{p}_1}{\tilde{q}_1} \Theta_1. \tag{2}$$

Согласно теореме 2.7 из [1] множество $N_{\mathbb{F}}$ конечно в точности тогда, когда доминирующие полюсы z_1, z_2, z_3 лежат в точках деления окружности $|z| = \rho$ на σ равных частей. Если взять за точку отсчета, например, полюс $z_1 = \rho e^{2\pi i \Theta_1}$, то это условие можно записать в таком виде:

$$z_2 = z_1 e^{\frac{2\pi i k_1}{\sigma}}, z_3 = z_1 e^{\frac{2\pi i k_2}{\sigma}}, 1 \leq k_1, k_2 \leq \sigma - 1.$$

Учитывая, что $z_j = \rho e^{2\pi i \Theta_j}$ и то, что аргумент определяется с точностью до целого, кратного $2\pi i$, получаем

$$\Theta_2 = \frac{l_1}{\sigma} \Theta_0 + \Theta_1, \Theta_3 = \frac{l_2}{\sigma} \Theta_0 + \Theta_1, l_1, l_2 \in \mathbb{Z}. \tag{3}$$

Сравнивая (2) и (3), заключаем, что $\frac{p_1}{q_1} = \frac{\tilde{p}_1}{\tilde{q}_1} = 1$. Итак, в этом и только в этом случае $N_{\mathbb{F}}$ конечно и состоит из нулей многочленов (1). В остальных случаях, в силу теоремы 4.22 из [2], множество $N_{\mathbb{F}}$ состоит из σ алгебраических кривых, способ составления параметрических уравнений которых приведен в доказательстве вышеуказанной теоремы.

3. Пусть теперь $r = 2$. Это – наиболее интересный из неизученных случаев. Пронумеруем полюсы z_1, z_2, z_3 таким образом, чтобы $\Theta_0 = 1, \Theta_1, \Theta_2$ составляли максимальную линейно независимую над \mathbb{Q} подсистему системы $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ и

$$\Theta_3 = \frac{p_0}{q_0} \Theta_0 + \frac{p_1}{q_1} \Theta_1 + \frac{p_2}{q_2} \Theta_2.$$

Опишем группу \mathbb{F} , используя процедуру для ее вычисления, приведенную в начале статьи. Пусть

$$T_1^{-1} = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & v_{13} \\ v_{21} & v_{22} & v_{23} \\ v_{31} & v_{32} & v_{33} \end{pmatrix}, S = \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}.$$

Так как матрица T_2 имеет размер 1×1 и унимодулярна (то есть $\det T_2 = \pm 1$), то $T_2 = \pm 1$. Можно

считать, что $T_2 = 1$. Запишем уравнение $T_1^{-1} S T_2 = \Delta_0$ в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & v_{13} \\ v_{21} & v_{22} & v_{23} \\ v_{31} & v_{32} & v_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Группа \mathbb{F} , по определению, состоит из точек $\tau \in \mathbb{T}^3$, имеющих вид

$$\tau = (\tau_1, \tau_2, \tau_3) = (\xi_n^{v_{11}} t_1^{v_{21}} t_2^{v_{31}}, \xi_n^{v_{12}} t_1^{v_{22}} t_2^{v_{32}}, \xi_n^{v_{13}} t_1^{v_{23}} t_2^{v_{33}}), \tag{4}$$

где $\xi_n = e^{\frac{2\pi i n}{\sigma}}$, $n = 0, \dots, \sigma - 1$, причем выполняются соотношения

$$\begin{cases} v_{21}s_1 + v_{22}s_2 + v_{23}s_3 = 0, \\ v_{31}s_1 + v_{32}s_2 + v_{33}s_3 = 0. \end{cases} \tag{5}$$

Докажем, что если $s_1 + s_2 + s_3 \neq 0$, то $N_{\mathbb{F}} = N$. Включение $N_{\mathbb{F}} \subseteq N$ следует непосредственно из определений множеств $N_{\mathbb{F}}$ и N . Покажем, что $N \subseteq N_{\mathbb{F}}$. Для этого нужно доказать, что выполнение условий

$$2|C_j \Delta_j(z)| \leq |C_1 \Delta_1(z)| + |C_2 \Delta_2(z)| + |C_3 \Delta_3(z)|, \quad j = 1, 2, 3 \tag{6}$$

достаточно для существования решения $\tau = (\tau_1, \tau_2, \tau_3)$ уравнения

$$C_1 \Delta_1(z) \tau_1 + C_2 \Delta_2(z) \tau_2 + C_3 \Delta_3(z) \tau_3 = 0, \tag{7}$$

принадлежащего группе \mathbb{F} . В силу леммы 9.1 из [1] условия (6) достаточны для существования решения $\tau^0 = (\tau_1^0, \tau_2^0, \tau_3^0)$, принадлежащего тору \mathbb{T}^3 , поэтому, в силу однородности уравнения (7), достаточно доказать, что существует $\lambda \in \mathbb{T}$ такое, что $\lambda \tau^0 = (\lambda \tau_1^0, \lambda \tau_2^0, \lambda \tau_3^0)$ принадлежит группе \mathbb{F} . Итак, нужно доказать, что система уравнений относительно t_1, t_2, λ

$$(\xi_n^{v_{11}} t_1^{v_{21}} t_2^{v_{31}}, \xi_n^{v_{12}} t_1^{v_{22}} t_2^{v_{32}}, \xi_n^{v_{13}} t_1^{v_{23}} t_2^{v_{33}}) = (\lambda \tau_1^0, \lambda \tau_2^0, \lambda \tau_3^0) \tag{8}$$

имеет решение. Докажем, что на самом деле существует решение системы (8) при $n = 0$. В этом случае она имеет вид

$$\begin{cases} t_1^{v_{21}} t_2^{v_{31}} = \lambda \tau_1^0, \\ t_1^{v_{22}} t_2^{v_{32}} = \lambda \tau_2^0, \\ t_1^{v_{23}} t_2^{v_{33}} = \lambda \tau_3^0. \end{cases}$$

Полагая $t_1 = e^{2\pi i \varphi_1}$, $t_2 = e^{2\pi i \varphi_2}$, $\lambda = e^{2\pi i \varphi_3}$, $\tau_j^0 = e^{2\pi i \gamma_j^0}$ и переходя к аргументам, перепишем эту систему в эквивалентном виде:

$$\begin{cases} v_{21}\varphi_1 + v_{31}\varphi_2 - \varphi_3 = \gamma_1^0 + m_1, \\ v_{22}\varphi_1 + v_{32}\varphi_2 - \varphi_3 = \gamma_2^0 + m_2, \\ v_{23}\varphi_1 + v_{33}\varphi_2 - \varphi_3 = \gamma_3^0 + m_3. \end{cases} \tag{9}$$

Здесь m_1, m_2, m_3 – некоторые целые числа. Покажем, что если определитель матрицы системы (9)

$$D = \begin{pmatrix} v_{21} & v_{31} & -1 \\ v_{22} & v_{32} & -1 \\ v_{23} & v_{33} & -1 \end{pmatrix}$$

равен нулю, то $s_1 + s_2 + s_3 = 0$.

Итак, пусть $\det D = 0$. Умножая первую строку матрицы D на s_1 и прибавляя затем к ней вторую, умноженную на s_2 , и третью, умноженную на s_3 , получим в силу соотношений (5)

$$\det \begin{pmatrix} 0 & 0 & -(s_1 + s_2 + s_3) \\ v_{22} & v_{32} & -1 \\ v_{23} & v_{33} & -1 \end{pmatrix} = 0.$$

Следовательно, либо $s_1 + s_2 + s_3 = 0$, либо $\det \begin{pmatrix} v_{22} & v_{32} \\ v_{23} & v_{33} \end{pmatrix} = 0$.

Выполняя аналогичные действия над второй и третьей строками, приходим к заключению, что либо $s_1 + s_2 + s_3 = 0$, либо

$$\det \begin{pmatrix} v_{22} & v_{32} \\ v_{23} & v_{33} \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} v_{21} & v_{31} \\ v_{23} & v_{33} \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} v_{21} & v_{31} \\ v_{22} & v_{32} \end{pmatrix} = 0.$$

Но это соотношение невозможно в силу обратимости T_1^{-1} , поэтому $s_1 + s_2 + s_3 = 0$. Отсюда вытекает, что в случае $s_1 + s_2 + s_3 \neq 0$ система (9) имеет решение при любых значениях целых чисел m_1, m_2, m_3 . Так как из этого следует включение $N \subseteq N_{\mathbb{F}}$, то мы доказали, что при $s_1 + s_2 + s_3 \neq 0$ имеет место равенство $N_{\mathbb{F}} = N$.

Перейдем к случаю $s_1 + s_2 + s_3 = 0$. Покажем, что в этой ситуации множество $N_{\mathbb{F}}$ состоит из конечного числа алгебраических кривых. Матрица S имеет вид

$$S = \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ -s_1 - s_2 \end{pmatrix}.$$

Приведем к форме Смита столбец, состоящий из элементов s_1 и s_2 :

$$\begin{pmatrix} v'_{11} & v'_{12} \\ v'_{21} & v'_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$\begin{pmatrix} v'_{11} & v'_{12} & 0 \\ v'_{21} & v'_{22} & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} S = \begin{pmatrix} \sigma \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

В силу единственности канонической формы Смита это означает, что

$$T_1^{-1} = \begin{pmatrix} v'_{11} & v'_{12} & 0 \\ v'_{21} & v'_{22} & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Отсюда и из определения множества $N_{\mathbb{F}}$ получаем, что оно состоит из нулей многочленов

$$C_1 \Delta_1(z) \xi_n^{v'_{11}} t^{v'_{21}} + C_2 \Delta_2(z) \xi_n^{v'_{12}} t^{v'_{22}} + C_3 \Delta_3(z), \quad t \in \mathbb{T}, \quad \xi_n = e^{\frac{2\pi i n}{\sigma}}, \quad n = 0, \dots, \sigma - 1.$$

В доказательстве теоремы 4.22 из [2] показано, что при каждом фиксированном n соответствующее уравнение определяет (когда t пробегает единичную окружность \mathbb{T}) алгебраическую кривую и указан способ составления ее параметрического уравнения. Таким образом, в случае $s_1 + s_2 + s_3 = 0$ множество $N_{\mathbb{F}}$ состоит из σ алгебраических кривых.

Покажем теперь, что условие $s_1 + s_2 + s_3 = 0$ равносильно $\frac{p_1}{q_1} + \frac{p_2}{q_2} = 1$, что и завершит доказательство теоремы для $r = 2$. Матрица A в данном случае (то есть при $\nu = 3, r = 2$) имеет вид:

$$A = \begin{pmatrix} q_0 & 0 & 0 & p_0 \\ 0 & q_1 & 0 & p_1 \\ 0 & 0 & q_2 & p_2 \end{pmatrix}.$$

Пусть сначала для элементов матрицы S выполняется соотношение $s_1 + s_2 + s_3 = 0$. Запишем

уравнение $AS_2 = S_1 \Delta$ в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} q_0 & 0 & 0 & p_0 \\ 0 & q_1 & 0 & p_1 \\ 0 & 0 & q_2 & p_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} * & * & * & * \\ * & * & * & s_1 \\ * & * & * & s_2 \\ * & * & * & -s_1 - s_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 & 0 \end{pmatrix}.$$

Здесь учтено, что матрица S получается из S_2 вычеркиванием первой строки и первых трех столбцов, а значками * обозначены несущественные для нас элементы матрицы S_2 . Перемножая матрицы и сравнивая элементы (начиная со второго) последних столбцов, приходим к системе однородных линейных уравнений

$$\begin{cases} (q_1 - p_1)s_1 - p_1s_2 = 0, \\ -p_2s_1 + (q_2 - p_2)s_2 = 0. \end{cases}$$

Как известно, эта система имеет ненулевое решение в точности тогда, когда ее определитель равен нулю, то есть если $q_1q_2 - q_1p_2 - p_1q_2 = 0$. Это соотношение равносильно $\frac{p_1}{q_1} + \frac{p_2}{q_2} = 1$.

Пусть, обратно, $\frac{p_1}{q_1} + \frac{p_2}{q_2} = 1$. Так как $\frac{p_1}{q_1}, \frac{p_2}{q_2}$ несократимы, то $q_1 = q_2, p_1 = q_2 - p_2$. Матрица A принимает вид

$$A = \begin{pmatrix} q_0 & 0 & 0 & p_0 \\ 0 & q_2 & 0 & q_2 - p_2 \\ 0 & 0 & q_2 & p_2 \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} q_0 & 0 & 0 & p_0 \\ 0 & q_2 & q_2 & q_2 \\ 0 & 0 & q_2 & p_2 \end{pmatrix}.$$

Значок \sim означает, что одна матрица получена из другой выполнением операций над строками, не дающими вклада в интересующую нас матрицу S_2 при приведении A к форме Смита. Умножая теперь (справа) полученную матрицу на унимодулярную матрицу

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

будем иметь

$$\begin{pmatrix} q_0 & 0 & 0 & p_0 \\ 0 & q_2 & q_2 & q_2 \\ 0 & 0 & q_2 & p_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_0 & 0 & 0 & p_0 \\ 0 & q_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & q_2 & p_2 \end{pmatrix}.$$

Если мы приведем теперь к форме Смита матрицу $\begin{pmatrix} q_0 & 0 & p_0 \\ 0 & q_2 & p_2 \end{pmatrix}$:

$$\begin{pmatrix} q_0 & 0 & p_0 \\ 0 & q_2 & p_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma'_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_2 & 0 \end{pmatrix},$$

то непосредственные вычисления показывают, что

$$\begin{pmatrix} q_0 & 0 & 0 & p_0 \\ 0 & q_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & q_2 & p_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{11} & 0 & u_{12} & u_{13} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ u_{21} & 0 & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & 0 & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & 0 & h_{12} \\ 0 & 1 & 0 \\ h_{21} & 0 & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma'_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & q_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_2 & 0 \end{pmatrix}.$$

Диагональная матрица из правой части уравнения может отличаться от формы Смита матрицы A разве лишь порядком первых трех столбцов, поэтому и квадратная матрица

$$\begin{pmatrix} * & * & * & * \\ * & * & * & -u_{23} - u_{33} \\ * & * & * & u_{23} \\ * & * & * & u_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{11} & 0 & u_{12} & u_{13} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ u_{21} & 0 & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & 0 & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix}$$

может отличаться от S_2 так же. Так как матрица S получается из S_2 вычеркиванием первой строки и первых трех столбцов, то можно утверждать, что

$$S = \begin{pmatrix} -u_{23} - u_{33} \\ u_{23} \\ u_{33} \end{pmatrix}.$$

Отсюда

$$s_1 + s_2 + s_3 = -u_{23} - u_{33} + u_{23} + u_{33} = 0.$$

Случай $r = 2$ полностью разобран.

4. Утверждение для $r = 3$ является частным случаем теоремы 2.6 из работы [1]. Теорема доказана.

Литература

1. Adukov, V.M. The uniform convergence of subsequences of the last intermediate row of the Padé table / Adukov V.M. // J. Approx. Theory – 2003. – V. 122. – 160–207.
2. Адуков, В.М. Факторизация Винера–Хопфа и аппроксимации Паде матриц-функций: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В.М. Адуков. – Челябинск, 2006. – 314 с.
3. Неряхин, Н.Н. Замечание о монотетических подгруппах тора / Н.Н. Неряхин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6. – № 6 (46). – С. 40–42.
4. Adukov, V.M. On the set of uniform convergence of the last intermediate row in Padé table / V.M. Adukov // East Journal on Approximations. – 2005. – Vol. 11, № 4. – P. 375–380.

Поступила в редакцию 12 марта 2007 г.

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ РЕШЕНИЯ ВТОРОЙ ОСНОВНОЙ ТРЕХЭЛЕМЕНТНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ТИПА КАРЛЕМАНА ДЛЯ БИАНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

О.А. Тутюев

В работе получен алгоритм решения второй основной трехэлементной краевой задачи типа Карлемана в классах кусочно-бианалитических функций, линейной скачков которой является простая гладкая кривая. Указаны условия, при которых решение задачи может быть получено конструктивно и явно в интегралах типа Коши. Исследована картина разрешимости задачи и установлена ее нетеровость.

1. Постановка задачи. Пусть T^+ – конечная односвязная область на плоскости переменного $z = x + iy$, ограниченная простым замкнутым контуром $L \in C_\mu^2$, а $T^- = \overline{C} \setminus (T^+ \cup L)$. Для определенности будем предполагать, что точка $z = 0$ принадлежит области T^+ .

В дальнейшем, в основном будем пользоваться терминами и обозначениями, принятыми в [1]. Рассмотрим следующую краевую задачу (см. также [1], с. 287): найти все бианалитические функции $F(z)$ класса $A_2(T^+) \cap H^{(2)}(L)$, удовлетворяющие на L краевым условиям:

$$F^+[\alpha(t)] = G_{11}(t)F^+(t) + G_{12}(t)\overline{F^+(t)} + g_1(t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial F^+[\alpha(t)]}{\partial n_+} = G_{21}(t)\frac{\partial F^+(t)}{\partial n_+} - G_{22}(t)\frac{\partial \overline{F^+(t)}}{\partial n_+} + ig_2(t), \quad (2)$$

где $\frac{\partial}{\partial n_+}$ – производная по внутренней нормали к L , а $G_{kj}(t)$, $g_k(t)$ ($k=1,2; j=1,2$) – заданные на L функции класса $H^{(2-k)}(L)$ (Гёльдера), $\alpha(t)$ – прямой или обратный сдвиг контура L , удовлетворяющий условию Карлемана

$$\alpha[\alpha(t)] = t, \quad (3)$$

и такой, что $\alpha'(t) \neq 0$, $\alpha'(t) \in H(L)$. Здесь в краевом условии (2) множитель (-1) при $G_{22}(t)$ и мнимая единица i при $g_2(t)$ введены для удобства в дальнейших обозначениях.

Следуя [1], в дальнейшем задачу (1), (2) будем называть *второй основной трёхэлементной краевой задачей типа Карлемана в классах бианалитических функций* или короче – *задачей GK_{32}* , а соответствующую ей однородную задачу ($g_1(t) \equiv g_2(t) \equiv 0$) – *задачей GK_{32}^0* .

В данной работе при некоторых ограничениях на коэффициенты краевых условий (1), (2) получен конструктивный алгоритм решения задачи GK_{32} .

2. Об эквивалентности GK_{32} двухэлементной краевой задаче типа Карлемана

Известно [1], [2], что всякую бианалитическую в области T^+ функцию $F(z)$ можно представить в виде

$$F(z) = \varphi_0(z) + \overline{z}\varphi_1(z), \quad (4)$$

где $\varphi_0(z), \varphi_1(z)$ – аналитические в T^+ функции, называемые соответственно *нулевой и первой аналитическими компонентами* функции $F(z)$.

Решение задачи GK_{32} будем искать в виде (4). Поскольку выполняется условие (3), то из краевых условий (1), (2) можно получить следующие равенства:

$$F^+(t) = G_{11}[\alpha(t)]F^+[\alpha(t)] + G_{12}[\alpha(t)]\overline{F^+[\alpha(t)]} + g_1[\alpha(t)], \quad (5)$$

$$\frac{\partial F^+(t)}{\partial n_+} = G_{21}[\alpha(t)] \frac{\partial F^+[\alpha(t)]}{\partial n_+} - G_{22}[\alpha(t)] \overline{\frac{\partial F^+[\alpha(t)]}{\partial n_+}} + ig_2[\alpha(t)]. \quad (6)$$

Далее, переходя в соотношениях (1), (2) к комплексно сопряжённым значениям, получим:

$$F^+[\alpha(t)] = \overline{G_{11}(t)F^+(t) + G_{12}(t)F^+(t) + g_1(t)}, \quad (7)$$

$$\overline{\frac{\partial F^+[\alpha(t)]}{\partial n_+}} = \overline{G_{21}(t) \frac{\partial F^+(t)}{\partial n_+} - G_{22}(t) \frac{\partial F^+(t)}{\partial n_+} - ig_1(t)}. \quad (8)$$

Наконец, подставляя в (5) и (6) вместо $F^+[\alpha(t)]$, $\frac{\partial F^+[\alpha(t)]}{\partial n_+}$ и $\overline{F^+[\alpha(t)]}$, $\overline{\frac{\partial F^+[\alpha(t)]}{\partial n_+}}$ их значения из (1), (2) и (7), (8) соответственно, будем иметь:

$$A_1(t)F^+(t) = B_1(t)F^+(t) + H_1(t), \quad (9)$$

$$A_2(t) \frac{\partial F^+(t)}{\partial n_+} = -B_2(t) \overline{\frac{\partial F^+(t)}{\partial n_+}} + iH_2(t), \quad (10)$$

где

$$A_k(t) = 1 - G_{k1}[\alpha(t)]G_{k1}(t) - G_{k2}[\alpha(t)]\overline{G_{k2}(t)}, \quad (11a)$$

$$B_k(t) = G_{k1}[\alpha(t)]G_{k2}(t) + G_{k2}[\alpha(t)]\overline{G_{k1}(t)}, \quad (11б)$$

$$H_k(t) = G_{k1}[\alpha(t)]g_k(t) + G_{k2}[\alpha(t)]\overline{g_k(t)} + g_k[\alpha(t)], \quad k = 1, 2. \quad (11в)$$

Равенства (9), (10) представляют собой краевые условия *двухэлементной* задачи типа Карлемана в классах бианалитических функций.

Таким образом, при выполнении условий (3) *трехэлементная краевая задача* GK_{32} приводится к эквивалентной *двухэлементной задаче* вида (9), (10).

Из структуры равенств (9) и (10) вытекает, что далее целесообразно различать следующие *четыре случая*:

1) либо выполняются условия:

$$A_k(t) \neq 0, B_k(t) \neq 0, H_k(t) \neq 0, t \in L, k = 1, 2; \quad (12a)$$

2) либо выполняются условия:

$$\begin{cases} A_1(t) \neq 0, B_1(t) \neq 0, H_1(t) \neq 0, t \in L, \\ A_2(t) \equiv 0, B_2(t) \equiv 0, H_2(t) \equiv 0, t \in L; \end{cases} \quad (12б)$$

3) либо выполняются условия:

$$\begin{cases} A_1(t) \equiv 0, B_1(t) \equiv 0, H_1(t) \equiv 0, t \in L, \\ A_2(t) \neq 0, B_2(t) \neq 0, H_2(t) \neq 0, t \in L; \end{cases} \quad (12в)$$

4) либо выполняются условия:

$$A_k(t) \equiv 0, B_k(t) \equiv 0, H_k(t) \equiv 0, t \in L, k = 1, 2. \quad (12г)$$

3. О решении задачи GK_{32} . В данной заметке ограничимся рассмотрением *случая 2)*, т. е. всюду в дальнейшем будем предполагать, что выполняются условия (12б).

Заметим, что если перейти в формуле (9) к комплексно сопряжённым значениям, то получим:

$$\overline{A_1(t)F^+(t)} = \overline{B_1(t)F^+(t) + H_1(t)}. \quad (13)$$

Далее, исключая из равенств (9), (13) выражение $F^+(t)$, будем иметь:

$$\left(|A_1(t)|^2 - |B_1(t)|^2 \right) \cdot F^+(t) = \overline{A_1(t)H_1(t)} + B_1(t)\overline{H_1(t)}, \quad (14)$$

Так как выполняются условия (12б), вместо соотношения (10) будем пользоваться краевым условием (2). Учитывая формулу (см., например, [2], с. 304)

$$\frac{\partial}{\partial n_+} = i \left(t' \frac{\partial}{\partial t} - \bar{t}' \frac{\partial}{\partial \bar{t}} \right), \quad (15)$$

а также представление (4), равенства (2), (14) можно переписать в виде:

$$\left(|A_1(t)|^2 - |B_1(t)|^2 \right) \left(\varphi_0^+(t) + \bar{t} \varphi_1^+(t) \right) = \overline{A_1(t)H_1(t)} + B_1(t) \overline{H_1(t)}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} & \alpha'(t) t' \left(\frac{d\varphi_0^+(\alpha(t))}{dt} + \overline{\alpha(t)} \frac{d\varphi_1^+(\alpha(t))}{dt} \right) - \overline{\alpha'(t)} \bar{t}' \varphi_1^+(\alpha(t)) = \\ & = G_{21}(t) \left(t' \left(\frac{d\varphi_0^+(t)}{dt} + \bar{t} \frac{d\varphi_1^+(t)}{dt} \right) - \bar{t}' \varphi_1^+(t) \right) + \\ & + G_{22}(t) \left(t' \left(\frac{d\varphi_0^+(t)}{dt} + \bar{t} \frac{d\varphi_1^+(t)}{dt} \right) - \bar{t}' \varphi_1^+(t) \right) + g_2(t), \end{aligned} \quad (17)$$

В силу равенства (16) нетрудно заметить, что если $|A_1(t)| = |B_1(t)|$, но $\overline{A_1(t)H_1(t)} + B_1(t) \overline{H_1(t)} \neq 0$, $t \in L$, то, очевидно, задача GK_{32} будет неразрешима. Поэтому при дальнейшем исследовании задачи GK_{32} следует отдельно рассматривать следующие два подслучая:

$$\text{а) } |A_1(t)| \neq |B_1(t)|, \quad t \in L; \quad (18a)$$

$$\text{б) } |A_1(t)| = |B_1(t)|, \quad \overline{A_1(t)H_1(t)} + B_1(t) \overline{H_1(t)} = 0, \quad t \in L. \quad (18б)$$

3.1. Пусть выполняются условия (18а). Тогда из (16) будем иметь:

$$\varphi_0^+(t) + \bar{t} \varphi_1^+(t) = q(t), \quad (19)$$

где

$$q(t) = \frac{\overline{A_1(t)H_1(t)} + B_1(t) \overline{H_1(t)}}{|A_1(t)|^2 - |B_1(t)|^2}. \quad (19a)$$

Поскольку ищутся решения задачи GK_{32} класса $A_2(T^+) \cap H^{(2)}(L)$ и, кроме того, $q(t) \in H^{(1)}(L)$, то, дифференцируя по t из (19) получаем:

$$\frac{d\varphi_0^+(t)}{dt} + \bar{t} \frac{d\varphi_1^+(t)}{dt} + \frac{\bar{t}'}{t'} \varphi_1^+(t) = \frac{dq(t)}{dt}. \quad (20)$$

Подставив в (20) $\alpha(t)$ вместо t , перепишем соотношение (20) в виде

$$\frac{d\varphi_0^+(\alpha(t))}{dt} + \overline{\alpha(t)} \frac{d\varphi_1^+(\alpha(t))}{dt} + \frac{\overline{\alpha'(t)} \bar{t}'}{\alpha'(t) t'} \varphi_1^+(\alpha(t)) = \frac{dq(\alpha(t))}{dt}. \quad (21)$$

Кроме того, находя из (20) комплексно сопряженные значения, получим:

$$\overline{\frac{d\varphi_0^+(t)}{dt} + \bar{t} \frac{d\varphi_1^+(t)}{dt} + \frac{\bar{t}'}{t'} \varphi_1^+(t)} = \overline{\frac{dq(t)}{dt}}. \quad (22)$$

Наконец, подставляя в равенство (17) вместо $\frac{d\varphi_0^+(t)}{dt}$, $\frac{d\varphi_1^+(t)}{dt}$, $\frac{d\varphi_0^+(\alpha(t))}{dt}$ их значения, найденные по формулам (20), (21) и (22) соответственно, имеем:

$$\varphi_1^+(\alpha(t)) = G_1(t)\varphi_1^+(t) + G_2(t)\overline{\varphi_1^+(t)} + g(t), \quad (23)$$

где

$$G_1(t) = \frac{G_{21}(t)}{\alpha'(t)}, G_2(t) = \frac{t'^2 G_{22}(t)}{\alpha'(t)},$$

$$g(t) = \frac{1}{2} \frac{\alpha'(t)t'^2}{\alpha'(t)} \frac{dq(\alpha(t))}{dt} - \frac{1}{2} \frac{t'^2 G_{21}(t)}{\alpha'(t)} \frac{dq(t)}{dt} - \frac{1}{2} \frac{G_{22}(t)}{\alpha'(t)} \frac{dq(t)}{dt} - \frac{1}{2} \frac{1}{\alpha'(t)t'} g_2(t). \quad (24)$$

Соотношение (24) представляет собой краевое условие обобщенной задачи типа Карлемана относительно аналитической в области T^+ функции $\varphi_1(z)$. Решая указанную задачу, например, методом, изложенным в [4], получаем (в случае ее разрешимости) аналитическую функцию $\varphi_1(z)$.

Далее, подставляем в (19) вместо $\varphi_1^+(t)$ граничное значение найденной функции $\varphi_1(z)$. Соотношение (19) будет представлять собой краевое условие задачи об аналитическом продолжении относительно аналитической в области T^+ функции $\varphi_0(z)$. Решая ее, находим функцию $\varphi_0(z)$.

Тогда решение искомой задачи GK_{32} (в рассматриваемом случае) можно получить по формуле

$$F(z) = \varphi_0(z) + z\overline{\varphi_1(z)}, \quad (25)$$

где $\varphi_0(z)$ – решение задачи об аналитическом продолжении, а $\varphi_1(z)$ – решение обобщенной задачи типа Карлемана (23).

Итак, справедливо следующее утверждение.

Теорема 1. Если на контуре L выполняются условия (12б) и (18а), то решение задачи GK_{32} сводится к последовательному решению обобщенной задачи типа Карлемана (23) относительно аналитической в T^+ функции $\varphi_1(z)$ и задачи об аналитическом продолжении (19) относительно аналитической в T^+ функции $\varphi_0(z)$, причем исходная задача GK_{32} разрешима тогда и только тогда, когда разрешимы обе эти задачи.

3.2. Предположим теперь, что выполняются условия (18б). Тогда с учётом формул (4) и (15), краевые условия (2) и (9) переписутся в виде:

$$\varphi_0^+(t) + t\overline{\varphi_1^+(t)} = \frac{B_1(t)}{A_1(t)} \left(\overline{\varphi_0^+(t)} + t\overline{\varphi_1^+(t)} \right) + \frac{H_1(t)}{A_1(t)}, \quad (26)$$

$$\alpha'(t)t' \left(\frac{d\varphi_0^+(\alpha(t))}{dt} + \overline{\alpha(t)} \frac{d\varphi_1^+(\alpha(t))}{dt} \right) - \overline{\alpha'(t)t'} \varphi_1^+(\alpha(t)) =$$

$$= G_{21}(t) \left(t' \left(\frac{d\varphi_0^+(t)}{dt} + t \frac{d\varphi_1^+(t)}{dt} \right) - \overline{t'} \varphi_1^+(t) \right) +$$

$$+ G_{22}(t) \left(t' \left(\frac{d\varphi_0^+(t)}{dt} + t \frac{d\varphi_1^+(t)}{dt} \right) - \overline{t'} \varphi_1^+(t) \right) + g_2(t), \quad (27)$$

Вводя обозначения:

$$G_0(t) = \frac{B_1(t)}{A_1(t)}, Q_0(t) = -\bar{t}\varphi_1^+(t) + t \frac{B_1(t)}{A_1(t)} \overline{\varphi_1^+(t)} + \frac{H_1(t)}{A_1(t)}, \quad (28)$$

краевое условие (26) можно записать так:

$$\varphi_0^+(t) = G_0(t)\overline{\varphi_0^+(t)} + Q_0(t). \quad (29)$$

Нетрудно проверить, что в силу условий (186) для функций $G_0(t), Q_0(t)$ на контуре L выполняются следующие соотношения:

$$G_0(t)\overline{G_0(t)} \equiv 1, G_0(t)\overline{Q_0(t)} + Q_0(t) \equiv 0. \quad (30)$$

Следовательно, если временно предположить, что $Q_0(t)$ – известная функция, то равенство (29) представляет собой краевое условие задачи Гильберта относительно аналитической в области T^+ функции $\varphi_0^+(t)$ (см., например, [3], с. 174). Кроме того, при выполнении первого из соотношений (30) индекс Коши функции $G_0(t)$ является четным числом, т. е.

$$\kappa_0 = \frac{1}{2\pi} \{\arg G_0(t)\}_L = 2m_0. \quad (31)$$

Известно (см., например, [1], с. 167 или [3], с. 188), что решение задачи Гильберта (29) при $\kappa_0 \geq 0$ можно задавать формулой:

$$\varphi_0(z) = \frac{X_0(z)}{2\pi i} \int_L \frac{\mu_0(\tau)}{\tau - z} d\tau + \Psi_0(z), \quad (32)$$

где $X_0(z) = z^{m_0} \exp\left\{\frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\gamma_0(\tau)}{\tau - z} d\tau\right\}$ – каноническая функция задачи (29), $\mu_0(t)$ – решение интегрального уравнения Фредгольма вида

$$(Z\mu_0)(t) \equiv \mu_0(t) + \frac{1}{2\pi i} \int_L \left[\frac{1}{\tau - t} - \frac{\overline{\tau^{2j}(\sigma)}}{\tau - t} \right] \mu_0(\tau) d\tau = \frac{Q_0(t)}{X_0(t)}, \quad (33)$$

а $\Psi_0(z) = X_0(z) \sum_{j=0}^{\kappa_0} \beta_j W_j(z)$ – общее решение соответствующей (29) однородной задачи Гильберта.

Если же $\kappa_0 < 0$, то при выполнении следующих $-\kappa_0 - 1$ условий разрешимости

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\mu_0(\tau)}{\tau^{q+1}} d\tau = 0, \quad \operatorname{Re} \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\mu_0(\tau)}{\tau^{j+1}} d\tau = 0, \\ q = 0, 1, \dots, -m_0 - 1; j = 1, 2, \dots, -m_0 - 1, \end{aligned} \quad (34)$$

решение задачи (29) также задаётся формулой (32), где в выражении для $\Psi_0(z)$ вместо

$$\sum_{j=0}^{\kappa_0} \beta_j W_j(z) \text{ нужно подставить постоянную } \delta_0 = -\operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\mu_0(\tau)}{\tau} d\tau \right\}.$$

Так как однородное уравнение Фредгольма $(Z\mu_0)(t) = 0$ имеет лишь нулевое решение (см., например, [3], с. 176), то неоднородное уравнение (33) будет иметь единственное решение. Пусть

$$\mu_0(t) = \frac{Q_0(t)}{X_0(t)} + \int_L R_0(t, \tau) \frac{Q_0(\tau)}{X_0(\tau)} d\tau \quad (35)$$

есть решение уравнения (33), где $R_0(t, \tau)$ – резольвента ядра

$$K(t, \tau) = \frac{1}{2\pi i} \left[\frac{1}{\tau - t} - \frac{\overline{\tau^{2j}(\sigma)}}{\tau - t} \right]. \quad (36)$$

Подставляя в правую часть равенства (32) вместо функции $\mu_0(t)$ её значение из формулы (35), получим (см. также [1], с. 169):

$$\varphi_0(z) = X_0(z) \left\{ \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{Q_0(\tau)}{X_0(\tau)} \frac{d\tau}{\tau - z} + \int_L R_1(z, \tau) \frac{Q_0(\tau)}{X_0(\tau)} d\tau \right\} + \Psi_0(z), \quad (37)$$

где

$$R_1(z, \tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{R_0(\tau_1, \tau)}{\tau_1 - z} d\tau_1.$$

Далее, переходя к пределу при $z \rightarrow t \in L$, из (37) (с учётом обозначения (28)) будем иметь:

$$\varphi_0^+(t) = -t\varphi_1^+(t) + \int_L D_0(t, \tau)\varphi_1^+(\tau)d\tau + \int_L E_0(t, \tau)\overline{\varphi_1^+(\tau)}d\tau + M_0(t), \quad (38)$$

где

$$D_0(t, \tau) = -\frac{X_0(t)}{2\pi i} \left(\frac{\bar{\tau}}{X_0(\tau)} - \frac{\bar{t}}{X_0(t)} \right) \frac{1}{\tau - t} - \frac{\bar{\tau} X_0(t)}{\tau X_0(\tau)} R_1(t, \tau),$$

$$E_0(t, \tau) = \frac{X_0(t) B_1(t)}{2\pi i A_1(t)} \left(\frac{\tau}{X_0(\tau)} - \frac{t}{X_0(t)} \frac{(\tau - t)\overline{\tau'^2(\sigma)}}{\tau - t} \right) \frac{1}{\tau - t} + \tau \frac{B_1(t) X_0(t)}{A_1(t) X_0(\tau)} R_1(t, \tau), \quad (38a)$$

$$M_0(t) = \Psi_0(t) + \frac{H_1(t)}{2A_1(t)} + \frac{X_0(t)}{2\pi i} \int_L \frac{H_1(\tau)}{A_1(\tau)X_0(\tau)} \frac{d\tau}{\tau - t} + X_0(t) \int_L R_1(t, \tau) \frac{H_1(\tau)}{A_1(\tau)X_0(\tau)} d\tau.$$

Замечание 1. Важно заметить, что поскольку $L \in C_\mu^2$, а $G_{ij}(t), g_1(t) \in H^{(1)}(L)$, ядра $D_0(t, \tau), E_0(t, \tau) \in H^{(1)}(L \times L)$, а функция $M_0(t) \in H^{(1)}(L)$.

Теперь, дифференцируя по t , из (38) (с учетом замечания 1) получаем:

$$\frac{d\varphi_0^+(t)}{dt} = -t \frac{d\varphi_1^+(t)}{dt} - \frac{\bar{t}'}{t'} \overline{\varphi_1^+(t)} + \int_L D_1(t, \tau)\varphi_1^+(\tau)d\tau + \int_L E_1(t, \tau)\overline{\varphi_1^+(\tau)}d\tau + \frac{dM_0(t)}{dt}, \quad (39)$$

где

$$D_1(t, \tau) = \frac{\partial D_0(t, \tau)}{\partial t}, E_1(t, \tau) = \frac{\partial E_0(t, \tau)}{\partial t}. \quad (39a)$$

Подставив в (39) $\alpha(t)$ всюду вместо t будем иметь:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi_0^+(\alpha(t))}{dt} &= -\overline{\alpha(t)} \frac{d\varphi_1^+(\alpha(t))}{dt} - \frac{\overline{\alpha'(t)t'}}{\alpha'(t)t'} \overline{\varphi_1^+(\alpha(t))} + \\ &+ \int_L D_1(\alpha(t), \alpha(\tau))\varphi_1^+(\alpha(\tau))\alpha'(\tau)d\tau + \\ &+ \int_L E_1(\alpha(t), \alpha(\tau))\overline{\varphi_1^+(\alpha(\tau))}\alpha'(\tau)d\tau + \frac{dM_0(\alpha(t))}{dt}. \end{aligned} \quad (40)$$

Кроме того, переходя в (39) к комплексно сопряжённым значениям, имеем:

$$\frac{d\overline{\varphi_0^+(t)}}{dt} = -t \frac{d\overline{\varphi_1^+(t)}}{dt} - \frac{t'}{\bar{t}} \overline{\varphi_1^+(t)} + \int_L D_1^*(t, \tau)\overline{\varphi_1^+(\tau)}d\tau + \int_L E_1^*(t, \tau)\overline{\varphi_1^+(\tau)}d\tau + \frac{d\overline{M_0(t)}}{dt}, \quad (41)$$

где

$$D_1^*(t, \tau) = \overline{D_1(t, \tau)\tau'^2(\sigma)}, E_1^*(t, \tau) = \overline{E_1(t, \tau)\tau'^2(\sigma)}. \quad (41a)$$

Наконец, подставив в равенство (27) вместо $\frac{d\varphi_0^+(t)}{dt}$, $\frac{d\varphi_0^+(\alpha(t))}{dt}$, $\overline{\frac{d\varphi_0^+(t)}{dt}}$ их значения, найденные соответственно по формулам (39), (40), (41), получим:

$$\begin{aligned} & \varphi_1^+(\alpha(t)) + G_2(t)\varphi_1^+(t) + K_2(t)\overline{\varphi_1^+(t)} + \int_L D_2(t, \tau)\varphi_1^+(\alpha(\tau))d\tau + \\ & + \int_L E_2(t, \tau)\overline{\varphi_1^+(\alpha(\tau))}d\tau + \int_L D_3(t, \tau)\varphi_1^+(\tau)d\tau + \int_L E_3(t, \tau)\overline{\varphi_1^+(\tau)}d\tau = Q_2(t), \end{aligned} \quad (42)$$

где

$$\begin{aligned} G_2(t) &= -\frac{G_{21}(t)}{\alpha'(t)}, K_2(t) = -\frac{t'^2 G_{22}(t)}{\alpha'(t)}, D_2(t, \tau) = -\frac{\alpha'(\tau)D_1(\alpha(t), \alpha(\tau))}{2\alpha'(t)t'}, \\ E_2(t, \tau) &= -\frac{\alpha'(\tau)E_1(\alpha(t), \alpha(\tau))}{2\alpha'(t)t'}, \\ D_3(t, \tau) &= \frac{1}{2\alpha'(t)t'}(G_{21}(t)D_1(t, \tau) + G_{22}(t)E_1^*(t, \tau)), \\ E_3(t, \tau) &= \frac{1}{2\alpha'(t)t'}(G_{21}(t)E_1(t, \tau) + G_{22}(t)D_1^*(t, \tau)), \\ Q_2(t) &= \frac{1}{2\alpha'(t)t'}\left(G_{21}(t)\frac{dM_0(t)}{dt} + G_{22}(t)\overline{\frac{dM_0(t)}{dt}} - g_2(t)\right). \end{aligned} \quad (42a)$$

Соотношение (42) представляет собой условие обобщенной краевой задачи типа Карлемана. Решив ее, можно найти аналитическую функцию $\varphi_1(z)$. Далее, подставляя граничное значение $\varphi_1(t)$ найденной функции $\varphi_1(z)$ в свободный член $Q_0(t)$ обычной задачи типа Карлемана (29), а затем, решая последнюю (в случае её разрешимости), находим аналитическую функцию $\varphi_0(z)$.

Тогда решение искомой задачи GK_{32} (в рассматриваемом случае) можно получить по формуле

$$F(z) = \varphi_0(z) + \overline{z\varphi_1(z)}, \quad (48)$$

где $\varphi_0(z)$ и $\varphi_1(z)$ – решения задач (29) и (42) соответственно.

Таким образом, установили следующий результат.

Теорема 2. Если на контуре L выполняются условия (126) и (186), то решение задачи GK_{32} сводится к последовательному решению обобщенной задачи типа Карлемана (42) относительно аналитической в T^+ функции $\varphi_1(z)$ и обычной задачи типа Карлемана (29) относительно аналитической в T^+ функции $\varphi_0(z)$, причем исходная задача GK_{32} разрешима тогда и только тогда, когда разрешимы обе эти задачи.

Литература

1. Расулов, К.М. Краевые задачи для полианалитических функций и некоторые их приложения / К.М. Расулов. – Смоленск: Изд-во СГПИУ, 1998. – 343 с.
2. Гахов, Ф.Д. Краевые задачи / Ф.Д. Гахов. – М.: Наука, 1977. – 640 с.
3. Литвинчук, Г.С. Краевые задачи и сингулярные интегральные уравнения со сдвигом / Г.С. Литвинчук. – М.: Наука, 1977. – 448 с.
4. Векуа, Н.П. Системы сингулярных интегральных уравнений / Н.П. Векуа. – М.: Наука, 1970. – 379 с.
5. Примачук, Л.П. О краевой задаче с сопряжением / Л.П. Примачук // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1967. – Т. 4. – С. 59–62.
6. Голузин, Г.М. Геометрическая теория функций комплексного переменного / Г.М. Голузин. – М.–Л., 1952. – 540 с.

Поступила в редакцию 20 ноября 2006 г.

ПРИНЦИПЫ КОМПИЛЯЦИИ ПРОГРАММ НА ЯЗЫКЕ SCHEME С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА CPS

Д.Ю. Турдаков, М.Н. Гринев

Рассмотрен один из наиболее перспективных подходов к реализации компиляторов для функциональных языков с «энергичной» семантикой, таких как Scheme и ML. В качестве примера использован компилятор Gambit-C для языка Scheme. Приведено краткое описание языка Scheme. Рассмотрены принципы компиляции программ на языке Scheme. Исследована проблема свободных переменных. Проведен анализ возможных решений проблемы остаточных вычислений.

Введение

Современное программное обеспечение постоянно усложняется, и становится очевидна необходимость в улучшении его структуры. Требование надежности программного обеспечения приводит к потребности в высокоуровневых языках программирования, реализация которых берет на себя, в частности, ответственность за такой проблемный аспект разработки программных продуктов как управление памятью. Желание скорейшего выхода на рынок с новыми возможностями программного обеспечения вынуждает искать языки программирования, способные существенно повысить производительность труда рядовых разработчиков. Ответ на вышеперечисленные проблемы многие разработчики находят для себя в использовании функциональных языков программирования.

Среди основных черт функциональных языков, благодаря которым эти языки находят своих приверженцев, можно выделить следующее [1]. Во-первых, это поддержка стиля программирования, основанного на концепции *прозрачности ссылок* (referential transparency). Прозрачность ссылок достигается за счет явной передачи параметров по значению, в отличие от используемой в императивном стиле программирования возможности передачи ссылок на переменные. При этом оптимизационная работа, направленная на избежание избыточного копирования значений, перекладывается с программиста на компилятор, за счет чего удается избежать большого числа ошибок, появляющихся в результате многочисленных побочных эффектов при работе со ссылками. Во-вторых, функциональные языки позволяют трактовать функции как значения и передавать их в качестве параметров наравне со значениями других типов. Возможность работать с функциями как со значениями позволяет улучшить модульность разрабатываемой системы. В-третьих, в основу большинства функциональных языков положена формальная модель лямбда-исчисления, что дает возможность использовать формальные методы изучения свойств функциональных программ. Помимо трех перечисленных черт существует и ряд других, которыми обладают некоторые функциональные языки, например, поддержка средств сопоставления по образцу (pattern matching) или возможность статического вывода типов для проверки корректности программы (static type checking).

Кроме того, ряд функциональных языков (такие как Haskell [2]) основан на «ленивой» (lazy) семантике (в отличие от «энергичной» – strict – семантики других языков), что позволяет повысить уровень декларативности языка по сравнению с энергичными языками.

На ранних этапах развития функциональных языков платой за возможность использования перечисленных высокоуровневых средств было снижение производительности результирующих программных систем. Однако современные реализации энергичных функциональных языков успешно конкурируют по производительности с реализациями императивных языков [3]. К сожалению, реализации ленивых функциональных языков остаются по-прежнему достаточно медленными на многих практически важных тестах.

В этой статье мы рассмотрим один из наиболее популярных сегодня подходов к реализации компиляторов для энергичных функциональных языков на примере компилятора Gambit-C для языка Scheme (одного из наиболее популярных диалектов языка LISP). Gambit-C разрабатывается группой Марка Фили (Marc Feeley), профессора Монреальского университета в Канаде с 1990 года. Оптимизирующий компилятор Gambit-C признан одной из наиболее качественных реализа-

ций языка Scheme и, используется во многих практических проектах. В данной статье описание реализации языка написано по мотивам лекции Марка Фили «Реализация Scheme за 90 минут» [4]. Материалов этой лекции и, соответственно, нашей статьи достаточно для написания собственного компилятора, поддерживающего большинство основных возможностей языка Scheme. В [4] можно найти исходный код такого упрощенного компилятора.

Прежде чем перейти к основной теме статьи, требуется пояснить, почему мы считаем, что материал этой статьи может оказать полезным российским разработчикам программного обеспечения. Благодаря своему высокому уровню функциональные языки очень часто используются как языки расширений, встраиваемых в приложения. Чаще всего для этих целей использовались диалекты языка LISP (в частности, Scheme), например, в таких широко известных приложениях как AutoCAD, emacs и GIMP. Российские компании, производящие собственные программные продукты, могут быть заинтересованы в предоставлении возможности расширения своих систем путем написания расширений на Scheme. Для эффективной интеграции функционального языка с программным продуктом могут потребоваться углубленные знания принципов реализации этого языка. В частности, авторы этой статьи познакомились с принципами реализации языка Scheme в процессе его интеграции с разрабатываемой в Институте системного программирования РАН системы управления XML-данными Sedna [5] с целью обеспечения сторонним разработчикам возможностей расширения функциональности этой системы. В контексте XML язык Scheme был выбран еще и потому, что, благодаря естественности отображения XML на списочные структуры языка Scheme, на его основе удалось разработать очень удобные средства обработки XML-данных, опирающиеся на подход SXML [6].

2. Введение в Scheme

В этом разделе приводится краткое описание языка Scheme. Информации этого раздела достаточно для понимания материалов всей статьи. Полную информацию о языке Scheme можно найти в спецификации языка [7].

2.1. Базовые принципы языка Scheme

Одной из ключевых черт языка Scheme является возможность работы с функциями как со значениями: их можно создавать динамически в процессе выполнения программы, присваивать переменным, сохранять как элементы в структурных типах данных, передавать как значения параметров в функции и возвращать как результат вычисления выражения. Про уравнивание функций в правах с другими значениями говорят, что это делает их «значениями первого класса».

В языке Scheme значения (такие как числа, строки, векторы, функции) неявно характеризуются местом, где они расположены – *местоположением* (location), или последовательностью таких мест. Например, строка характеризуется последовательностью местоположений каждого символа этой строки. Для простоты восприятия под местоположением можно понимать некоторый адрес оперативной памяти, однако заметим, что в стандарте языка понятие местоположения не уточняется. Язык Scheme предоставляет средства доступа к значениям и их модификации по их местоположению. Например, стандартная функция `string-set!` позволяет сохранить новое значение по определенному местоположению в строке (местоположение задается его порядковым номером). *Переменной* в языке Scheme называется идентификатор, именующий некоторое местоположение. Говорят, что переменная *связана* с местоположением. Таким образом, переменная языка Scheme связана с местоположением, а не с тем значением, которые находится по этому местоположению. Переменная может быть использована для изменения значения, находящегося по соответствующему местоположению, при помощи оператора присваивания `set!`. Фактически, введение понятия местоположения и соответствующих операций изменения значений по местоположению, выводит Scheme за рамки чисто функционального языка и допускает императивный стиль программирования. Тем не менее, если придерживаться чисто функционального стиля программирования, можно забыть про понятие местоположения и считать, что переменная связана непосредственно со значением.

Множество связываний, которые видны в некоторой точке программы, называется *активным окружением* (environment in effect). В языке Scheme поддерживается ряд выражений, позволяющих расширять активное окружение новыми связываниями путем создания *новых* местоположений и связывания переменных с созданными местоположениями. Такие выражения называются

связывающими (binding constructs). Фундаментальным связывающим выражением является *лямбда-выражение* (выражение, позволяющее создать новую функцию); все остальные связывающие выражения вводятся как макросы, определяемые через лямбда-выражение.

Как и большинство языков программирования, язык Scheme имеет *блочную структуру*. То есть связывания, добавляемые связывающим выражением, расширяют активное окружение только для тела связывающего выражения. При этом добавляемые связывания перекрывают связывания одноименных переменных, которые были добавлены внешними связывающими выражениями. В последующих разделах содержится большое количество примеров использования лямбда-выражений для создания новых связываний, расширяющих активное окружение.

Разрешение ссылки на переменную (то есть выбор соответствующего связывания для получения доступа к значению переменной) осуществляется в языке Scheme в статике с учетом блочной структуры программы. Ко времени выполнения программы все ссылки на переменные заменяются ссылками на соответствующие местоположения. Как будет показано ниже, реализация статического связывания является нетривиальной задачей вследствие того, что в теле лямбда-выражения могут содержаться ссылки на переменные связанные во внешних лямбда-выражениях.

Язык Scheme является динамически (или слабо) типизированным языком. При динамической типизации, в отличие от статической (или сильной) типизации, тип ассоциируется со значением, а не с переменной.

Другой важной особенностью языка Scheme является то, что аргументы передаются в функции всегда только по значению. Это соответствует *энергичной семантике* вычисления и означает, что выражения, определяющие значения аргументов, вычисляются до начала вычисления функции вне зависимости от того, требуется ли этот аргумент для вычисления значения функции. Энергичная семантика вычислений языка Scheme отличается от *ленивой семантики* языка Haskell и от *семантики передачи значения по имени* языка Algol 60. В этих языках выражение, определяющее значение аргумента, не вычисляется до тех пор, пока это значение не будет востребовано при вычислении функции.

В соответствии со спецификацией, реализация языка Scheme обязана выполнять *хвостовые вызовы* без использования дополнительной памяти. Эффективная обработка хвостовых вызовов имеет очень большое значение, поскольку при написании программ в функциональном стиле итерационные вычисления, выражаемые в императивных языках через циклические операторы, записываются через рекурсивные функции. В том случае, если рекурсивные вызовы являются хвостовыми, разработчик может не опасаться за выход за пределы доступной приложению памяти. Хвостовые вызовы и их эффективное выполнение подробно рассматриваются в нашей статье ниже.

Помимо функций, в языке Scheme статус значений первого класса также получили остаточные вычисления (continuations), обработка которых в большинстве языков программирования осуществляется неявно. Механизм остаточных вычислений позволяет реализовывать многие управляющие конструкции, например, обработку исключительных ситуаций. Далее в этой статье мы будем уделять особое внимание остаточным вычислениям и принципам их поддержке в языке Scheme, поскольку эффективная поддержка механизма остаточных вычислений является одной из наиболее сложных задач реализации Scheme.

2.2. Синтаксис

Для записи как программ, так и данных в языке Scheme используется префиксная нотация, в которой каждое подвыражение обязательно должно быть заключено в скобки. Такой синтаксис отличает Scheme от синтаксиса многих других языков. Например, в языке C используется инфиксная запись с возможностью опускать скобки. Например, выражение, которое на языке C записывается как $2+3*4$, на языке Scheme будет выглядеть следующим образом:

$$(+ 2 (* 3 4))$$

В зависимости от контекста это выражение может интерпретироваться как литеральная константа или как программа. При интерпретации в качестве программы предполагается, что первое выражение после открывающей скобки возвращает функцию, для которой значения всех остальных выражений выступают в роли аргументов. Так, в нашем примере выражение $+$ является ссылкой на переменную, связанную с функцией сложения. Эта функция будет применена к ре-

зультатам выражений 2 и (* 3 4). У такой нотации имеется несколько преимуществ. Во-первых, не существует различия между применением операции и вызовом функции. Фактически, операции в Scheme – это обычные функции, что позволяет делать их не только унарными и бинарными. Во-вторых, поскольку всегда явно расставляются скобки, нет необходимости в поддержке уровней приоритетов операций, в противовес 15 уровням приоритета в языке C.

2.3. Выражения

Выражения языка Scheme разделяются на *базовые* и *производные*. В спецификации определено 6 видов базовых выражений: ссылки на переменные, литеральные выражения, функции, вызовы функций, условные выражения и присваивания. На основе базовых выражений представляются все производные выражения. В этой статье мы подробно рассмотрим только базовые выражения. Определения производных выражений можно найти в спецификации языка Scheme [7].

2.3.1. Ссылка на переменную

Выражение, состоящее из имени переменной, называется *ссылкой на переменную*. Результатом такого выражения является значение, находящееся по местоположению, с которым связана данная переменная в активном окружении. Ссылка на несвязанную переменную является ошибкой.

2.3.2. Литеральные выражения

Литеральные выражения используются для включения в текст программы константных значений. Литеральные выражения записываются по следующим правилам:

```
(quote <datum>)
'<datum>
<constant>
```

Выражение (quote <datum>) вычисляется в <datum>. <datum> может быть любым допустимым *внешним представлением* произвольного значения языка Scheme. Правила записи внешних представлений определены в языке Scheme для большинства типов значений за исключением значений, представляющих функции. Например, значение целого типа имеет внешнее представление в виде последовательности символов "28"; список из трех целых чисел 1, 2, 3 имеет внешнее представление «(1 2 3)». Выражение '<datum>' является сокращенной формой от (quote <datum>). Для числовых, строковых, символьных и логических констант <constant> не требуется использование quote, например, выражения "abc" и (quote "abc") эквивалентны.

2.3.3. Функции и вызовы функций

Как говорилось выше, функции в Scheme являются значениями первого класса. Это означает, что они могут выступать наравне со значениями других видов в качестве аргументов функций, в качестве результата значения функций, а также могут создаваться динамически при вычислении программы.

Создать функцию можно с помощью лямбда-выражения, которое подчиняется следующим синтаксическим правилам:

```
(lambda (<формальные-параметры>) <выражение-тело>)
```

Слово «lambda» происходит из лямбда-исчисления, которое является теоретической основой языка Scheme. Результатом вычисления лямбда-выражения является безымянная функция. Например, выражение (lambda (x) (* x x)) возвращает функцию, вычисляющую квадрат значения своего единственного параметра.

Кроме того, как отмечалось выше, ссылки на переменные должны разрешаться в статике, и это требование оказывает сильное влияние на правила вычисления лямбда-выражений. Рассмотрим этот аспект вычисления лямбда-выражений более подробно.

Дело в том, что лямбда-выражение может содержать ссылки на переменные, связанные вне самого лямбда-выражения. Будем называть такие ссылки на переменные *свободными* (по отношению к лямбда-выражению). Например, в приводимом на рис. 1 примере в лямбда-выражении (lambda (x) (+ x n)) имеется свободная ссылка на переменную n. В примере используется выводимая конструкция let, которая позволяет расширить активное окружение новыми связыва-

ниями, то есть определить локальные переменные. Первым параметром задается список пар (идентификатор значение), определяющий локальные переменные, вторым параметром является последовательность выражений, для которых будут определены эти локальные переменные.

Теоретически можно выделить два подхода к разрешению ссылки на переменную: в статике (как принято в языке Scheme) и в динамике (как принято во многих других диалектах языка LISP). При этом результаты программы будут различны. При статическом разрешении результатом выражения, приведенного на рис. 1, будет 2, а при динамическом разрешении – 11. По сравнению со статическим разрешением, использование динамического связывания позволяет выражать многие сложные вычисления в более компактной форме, но потенциально приводит к большему числу ошибок и усложняет отладку программы [8]. В связи с этим в языке Scheme поддерживается статическое разрешение ссылок на переменные.

Вызов функции записывается в виде заключенного в круглые скобки выражения, возвращающего функцию, и аргументов этой функции:

```
(<выражение-функция> <аргумент1> ...)
```

Функции, которые принимают другие функции в качестве аргумента, называются *функциями высокого порядка*. Например, встроенная в Scheme функция *map*, принимает два аргумента: первый аргумент – функция с одним параметром, второй аргумент – список. Функция *map* возвращает вновь построенный список, полученный путем применения к каждому элементу исходного списка функции, переданной в качестве первого аргумента. В следующем примере параметрами вызова функции *map* является безымянная функция, умножающая свой аргумент на два, и список целых чисел. В результате вычисления получаем список соответствующих чисел, умноженных на два:

```
(map (lambda (x) (* x 2)) '(1 2 3 4 5))  
=> (2 4 6 8 10)
```

2.3.4. Условные выражения

Условные выражения записываются в следующей форме:

```
(if <test> <consequent> <alternate>)
```

В отличие от императивных языков условное выражение в языке Scheme возвращает некоторое значение, которое вычисляется по следующему правилу: если результатом вычисления выражения *<test>* является «истина», то результатом условного выражения будет результат вычисления выражения *<consequent>*, в противном случае – результат вычисления *<alternate>*.

2.3.5. Присваивание

Как уже отмечалось, язык Scheme не является чисто функциональным языком; в нем поддерживается императивный стиль программирования, основанный на побочных эффектах, которые изменяют значения переменных в ходе выполнения программы. Для изменения значения переменной используется выражение присваивания следующего вида:

```
(set! <имя переменной> <выражение>)
```

Результат вычисления *<выражения>* сохраняется по местоположению, с которым связана данная переменная. Результат вычисления выражения присваивания считается неопределенным и зависит от реализации.

2.4. Встроенные типы данных и функции

В языке Scheme поддерживается ряд встроенных типов данных, таких как числовые типы, строковый тип, символьный тип, структурные типы (пара (*pair*), список и вектор) и некоторые другие, а также встроенные функции для работы со значениями этих типов. Отметим, что любая программа выполняется в активном окружении, которое содержит связывания имен всех встроенных функций с местоположениями, содержащими реализацию этих функций. Таким образом, в качестве имен встроенных функций используются обычные ссылки на переменные.

Подробное рассмотрение всех встроенных типов и функций выходит за рамки нашей статьи и может быть найдено в спецификации языка Scheme [7]. Кратко рассмотрим только две функции

```
(let ((n 1))  
  (let ((f (lambda (x) (+ x n))))  
    (let ((n 10))  
      (f 1))))
```

Рис. 1. Лямбда-выражение со свободной ссылкой на переменную

работы с векторами, поскольку они будут использоваться ниже в примерах нашей статьи. Вектор языка Scheme является аналогом массива в языке C. Функция *vector* принимает на вход неограниченное число аргументов и возвращает вновь созданный вектор, содержащий значения этих аргументов в качестве своих элементов. Функция *vector-ref* позволяет вернуть элемент вектора по его порядковому номеру (отсчет ведется с 0). Например, результатом вычисления приведенного ниже выражения будет 3:

```
(let ((m (vector 1 2 3 4 5)))
```

```
(vector-ref m 2))
```

2.5. Структура программы

Программа языка Scheme состоит из *последовательностей выражений, определений переменных и синтаксических определений*. Выражения были определены в разделе 2.3. Синтаксические определения используются для определения макросов, и не будут рассматриваться в нашей статье. Определения переменных расширяют активное окружение следующих в последовательности за определением выражений новыми связываниями. Отметим, что определения переменных могут появляться не только на глобальном уровне, но и в начале некоторых выражений, например, в начале тела лямбда-выражения. Определения переменных были введены для удобства программирования в императивном стиле, чтобы избежать излишней вложенности, например, при использовании лямбда- и *let*-выражений. Определение переменной записывается в следующей форме:

```
(define <variable> <expression>)
```

3. Основные принципы компиляции программ на языке Scheme

Перейдем к основной цели этой статьи и покажем процесс трансляции программы, написанной на языке Scheme, в программу на языке C. Практически все компиляторы языка Scheme транслируют Scheme-программы в язык C, а не в машинный код. Это обусловлено тем, что компиляторы языка C существуют для большинства платформ, что обеспечивает переносимость приложений на языке Scheme. При трансляции Scheme-программы на язык C приходится преодолевать ряд трудностей, которые вызваны различиями языков. В отличие от языка C, в Scheme определены следующие понятия и требования, которые мы рассмотрим в дальнейшем подробно:

- функции высокого порядка и коррелирующая с ними проблема связывания переменных;

- требование эффективно выполнять хвостовые вызовы и связанная с этим проблема роста остаточных вычислений;

- возможность работать с остаточными вычислениями как с объектами первого класса, что усложняет предыдущую проблему;

- автоматическое управление памятью и сборка мусора.

Очевидно, что основные проблемы при трансляции программ на языке Scheme в программы на языке C возникают как раз в связи с этими различиями, поэтому мы уделим им особое внимание (кроме автоматического управления памятью, описание которого не является целью данной статьи). Поставим перед собой цель преодолеть эти проблемы с помощью средств самого Scheme, переписывая исходные программы с использованием подмножества языка Scheme таким образом, что результирующие программы легко отображаются в C-программу.

В следующих двух разделах статьи мы описываем решения двух ключевых проблем компиляции Scheme-программ: свободных переменных и остаточных вычислений. В результате мы получаем набор правил, преобразующих произвольную Scheme-программу к виду, который может быть легко оттранслирован в C. В заключительном разделе рассматривается генерация кода на примере одного из самых быстрых компиляторов языка Scheme “Gambit”.

4. Проблема свободных переменных и замыкания

Как уже говорилось, в Scheme используется только статическое связывание. При реализации такого связывания возникает проблема доступа к свободным переменным. Эта проблема появляется из-за наличия функций высокого порядка. Для того чтобы понять, откуда возникают сложности, рассмотрим пример (рис. 2).

Функция *add* с одним параметром *x* возвращает новую функцию, которая прибавляет к своему параметру *y* значение параметра *x* функции *add*. Из примера видно, что параметр *x* используется после того, как функция *add* завершает свою работу. Отсюда становится очевидной неприменимость стековой модели вычислений, и возникает необходимость хранить значения свободных переменных каждой функции до тех пор, пока возможен вызов этой функции. Проблема решается помещением значений свободных переменных и кода функции в один объект.

```
(define add
  (lambda (x)
    (lambda (y) (+ x y))))
((add 1) 2) ; результат работы: 3
```

Рис. 2. Свободные переменные и функции высокого порядка

Для обсуждения подходов к решению проблемы будем использовать пример, приведенный на рис. 3.

Первое решение, которое приходит в голову, состоит в увеличении числа параметров и явной передаче значений свободных переменных в качестве аргументов (рис. 4). Это преобразование называется *lambda lifting*.

```
(lambda (x y)
  (let ((f (lambda (a b)
             (+ (* a x) (* b y))))))
    (- (f 1 2) (f 3 4))))
```

Рис. 3. Проблема свободных переменных

Однако такое решение не идеально, так как будет работать не всегда. Это показывает пример, приведенный на рис. 5.

```
(lambda (x y)
  (let ((f (lambda (x y a b)
             (+ (* a x) (* b y))))))
    (- (f x y 1 2) (f x y 3 4))))
```

Рис. 4. Преобразование Lambda lifting

```
(define func (lambda (x y)
  (let ((f (lambda (a b)
             (+ (* a x) (* b y))))))
    f))
((func 1 2) 3 4) ; результат работы: 11
```

Рис. 5. Случай, в котором lambda lifting не работает

Функция *func* возвращает в результате своей работы функцию *f*, к которой используемое преобразование не применимо, так как чтобы вернуть функцию, а не результат ее работы, необходимо записать только имя этой функции без параметров. Поэтому рассмотрим более универсальный способ.

4.1. Замыкания

Построим структуру, в которой будет храниться сама функция, а следом за ней будут лежать значения ее свободных переменных. Такая структура называется *замыканием*.

Чтобы получить доступ к свободным переменным из тела функции передадим ей на вход полученную структуру (в примере это параметр *self*). А чтобы вызвать функцию, возьмем ее из структуры и передадим ей все необходимые параметры (рис. 7).

Тело функции
(lambda (self ...

Значение свободной переменной *x*

Значение свободной переменной *y*

Рис. 6. Структура замыкания

```
(lambda (x y)
  (let ((f (vector
    (lambda (self a b)
      (+ (* a (vector-ref self 1))
        (* b (vector-ref self 2))))
    x y)))
    (- ((vector-ref f 0) f 1 2)
      ((vector-ref f 0) f 3 4))))
```

Рис. 7. Явное использование замыкания

Конечно, писать программы в таком виде не удобно. Поэтому возникает необходимость в автоматическом преобразовании написанной программы к такому виду. С помощью простых правил, показанных на рис. 8, можно преобразовать любую программу к требуемой форме (в прямоугольнике заключены части, которые необходимо преобразовать).

В прямоугольниках находится часть правила, которую необходимо преобразовывать. Например, $(\lambda (x) (+ x 1))$ преобразуется по первому правилу к виду $(\text{vector } (\lambda (\text{self } x) (+ x$

1))), при этом выражение $(+ x 1)$ должно быть преобразовано на следующем шаге (с помощью третьего правила).

$$\boxed{(\lambda (P_1 \dots P_n) E)} = (\text{vector } (\lambda (\text{self } P_1 \dots P_n) \boxed{E}) \boxed{v} \dots), \text{ где } v \dots - \text{ список свободных переменных функции } (\lambda (P_1 \dots P_n) E).$$

$$\boxed{v} = (\text{vector-ref self } i), \text{ где } v \text{ свободная переменная, а } i - \text{ позиция } v \text{ в списке свободных переменных незамкнутого } \lambda\text{-выражения}$$

$$\boxed{(f E_1 \dots E_n)} = ((\text{vector-ref } \boxed{f} 0) \boxed{f} \boxed{E_1} \dots \boxed{E_n}).$$

Рис. 8. Правила преобразования программы для автоматического использования замыканий

5. Проблема остаточных вычислений

5.1. Хвостовые вызовы

В императивных языках циклы основываются на побочных эффектах, которые не одобряются в функциональном стиле программирования. Хотя, благодаря включению в язык операции присваивания, в языке Scheme допускается написание таких циклов, хорошим тоном считается реализация циклов с помощью рекурсии. Требование поддержки хвостовых вызовов, позволяет выполнять рекурсивные программы в Scheme эффективно, разрешая использовать рекурсию любой глубины.

Известно, что эквивалентные рекурсивные программы, можно написать по-разному. На рис. 9 представлены два варианта вычисления факториала числа. В первом случае на каждом шаге рекурсии наблюдается рост *остаточных вычислений* (операции, вычисление которых необходимо продолжить после возврата из текущей функции). Более того, при реализации необходимо где-то сохранять эти остаточные вычисления, чтобы потом вернуться к ним. Во втором случае размер остаточных вычислений ограничен константой, что позволяет эффективно использовать память, так как на каждом шаге рекурсии имеются все необходимые данные.

```
(define fact (lambda (n)
  (if (zero? n) 1 (* n (fact (- n 1))))))
```

```
(fact 4)
=>(* 4 (fact 3))
=>(* 4 (* 3 (fact 2)))
=>(* 4 (* 3 (* 2 (fact 1))))
=>(* 4 (* 3 (* 2 (* 1 (fact 0))))
=>(* 4 (* 3 (* 2 (* 1 1))))
=>(* 4 (* 3 (* 2 1)))
=>(* 4 (* 3 2))
=>(* 4 6)
=>24
```

```
(define fact-iter (lambda (n)
  (fact-iter-acc n 1)))
```

```
(define fact-iter-acc (lambda (n a)
  (if (zero? n) a
      (fact-iter-acc (- n 1) (* n a))))
(fact-iter 4)
=>(fact-iter-acc 4 1)
=>(fact-iter-acc 3 4)
=>(fact-iter-acc 2 12)
=>(fact-iter-acc 1 24)
=>(fact-iter-acc 0 24)
```

Рис. 9. Два способа вычисления $n!$

Обсудим реализацию этих методов. В первом случае необходимо хранить точки возврата и передаваемые параметры, чтобы впоследствии вернуться на предыдущий шаг и вычислить оставшиеся операции функции. Во втором случае можно реализовать работу с памятью так, чтобы на каждом шаге хранились только необходимые параметры. Возвращаться же не придется, так как вычислять больше нечего, а все необходимые данные у нас есть, то есть отпадает необходимость хранения точек возврата.

Очевидно, что занимаемая память растет с ростом остаточных вычислений, и чем больше этот рост, тем больше используется памяти. Мы увидели, как можно реализовать программу без такого роста. Возникает вопрос, можно ли отобразить любую рекурсивную программу в эквивалентную, но без роста остаточных вычислений.

Для ответа на этот вопрос введем понятие *хвостового вызова*. Интуитивно можно дать такое определение: вызов называется хвостовым, если результатом функции, в которой произошел вы-

зов, будет являться значение, возвращаемое вызванной функцией. Строгое определение задается синтаксически [7].

Теперь определим критерий появления такого роста. Возьмем две любые функции, одна из которых вызывает другую, причем этот вызов хвостовой. Очевидно, что при этом вызове никаких новых остаточных вычислений не добавится, и у всех хвостовых вызовов будут такие же остаточные вычисления, как и у вызывающей функции. Если же вызов не был хвостовым, то необходимо вернуться и вычислить оставшиеся операции. Отсюда становится понятно, что **остаточные вычисления не растут тогда и только тогда, когда все вызовы хвостовые.**

5.2. Остаточные вычисления как объекты первого класса

Одной из самых интересных особенностей языка Scheme является возможность работать с остаточными вычислениями как с объектами первого класса. Разберемся, что это означает, и какие средства для этого предоставляет язык.

Для начала необходимо понять, что же такое «остаточные вычисления». Остаточные вычисления – это «что-то, что ждет значения», чтобы выполнить с ним вычисления. Конечно, это очень расплывчатое определение, но, тем не менее, оно дает возможность представить положение дел. В ходе работы программы с каждым промежуточным значением связано остаточное вычисление, представляющее собой вычисления, которые должны быть выполнены, как только значение станет известным. Остаточные вычисления **не являются** чем-то похожим на функцию, которая получает на вход одно значение и возвращает другое: они получают на вход значение, делают все что следует, и никогда не производят возврат.

Представим выражение $(* (+ 2 4) (+ 1 6))$. Здесь можно выделить несколько остаточных вычислений. Остаточные вычисления для $(+ 2 4)$ означают: «взять это значение, и запомнить; сложить 1 и 6, взять результат, перемножить его с запомненным значением; остановиться». Остаточные вычисления для $(+ 1 6)$ означают: «взять это значение, перемножить его со значением, которое было вычислено ранее (6), и остановиться». Заметим, что результат выражения $(+ 2 4)$ является частью остаточных вычислений $(+ 1 6)$, потому что он был вычислен и запомнен ранее.

Остаточные вычисления не являются статическим объектом, который можно определить во время компиляции, они представляют собой динамические сущности, создаваемые и вызываемые во время выполнения программы. На каждом шаге программы, когда вычисляется значение, существуют *текущие* (current) остаточные вычисления, ожидающие значения. Они продолжают обрабатывать операции, которые остается выполнить, включая вычисление других значений и вызовы других остаточных вычислений.

Если рассмотреть остаточные вычисления в контексте стековой модели организации вычислений, то в каждый момент времени они представляют собой стек выполнения, то есть последовательность вложенных функций, которым будет дано на вход значение.

Для работы с остаточными вычислениями в языке Scheme используется функция `call/cc` (call with current continuation).

```
(call/cc (lambda (cont) <body>))
```

Функция `call/cc` принимает на вход один аргумент, который, в свою очередь, также должен являться функцией с одним параметром. Этот параметр связывается с текущими остаточными вычислениями. Рассмотрим пример:

```
(call/cc (lambda (cont)
          (cont 128)))
```

Параметр `cont` связывается функцией `call/cc` с текущими, на момент времени 1, остаточными вычислениями. Когда, в момент времени 2, происходит обращение к параметру $(cont\ 128)$, остаточным вычислениям (момента времени 1) передается значение 128, поэтому результатом программы будет значение 128. Таким образом, если остаточным вычислениям передается некоторое значение, то можно считать, что функция `call/cc` возвращает это значение.

Обсудим следующий пример:

```
(call/cc (lambda (cont)
          (+ (cont 128) 256)))
```

Здесь функция *call/cc* применяет значение 128 к сохраненным остаточным вычислениям и пытается проделать после этого некоторые операции. Однако ничего такого не случится, так как, как только произойдет обращение к сохраненным остаточным вычислениям (*cont 128*), программа будет считать их текущими и передаст им значение 128, а остаточные вычисления, которые ожидали значение *x*, чтобы вычислить $(+ x 256)$ потеряются (их удалит сборщик мусора). Таким образом, результатом программы останется значение 128.

Теперь представим такой случай:

```
(call/cc (lambda (cont) 128))
```

Так как в теле функции не было обращений к сохраненным остаточным вычислениям, эволюция программы будет проходить естественным путем, и функция просто вернет значение 128.

В следующем примере показывается, как можно сохранить текущие остаточные вычисления, и вызывать их несколько раз.

```
(define saved-cont #f) ; описываем новую переменную, ее значение не важно
```

```
(display (call/cc (lambda (cont)
```

```
(set! saved-cont cont) 8)))
```

```
(saved-cont 16)
```

```
(saved-cont 32)
```

В момент вызова *call/cc* текущие остаточные вычисления имеют вид (*display x*). С ними связывается идентификатор *cont*. После этого в теле функции происходит связывание (*set! saved-cont cont*) сохраненных остаточных вычислений с внешней переменной *saved-cont*, и функция возвращает значение 8, которое в свою очередь будет выведено на экран. Теперь, идентификатор *saved-cont* связан с остаточными вычислениями (*display x*), и, передавая им значения, можно вывести эти значения на экран. Результатом программы будет вывод на экран трех значений: 8, 16, 32.

Приведем более содержательный пример использования понятия остаточных вычислений. С помощью *call/cc* легко реализуется обработка исключений (рис. 10).

Функция *map-/* выдает список обратных, для каждого элемента входного списка, значений. Если же во входном списке встречается 0, результатом работы будет являться значение *#f*.

5.3. CPS-преобразование

Итак, мы показали, что, во-первых, рост остаточных вычислений приводит к неэффективному использованию памяти, во-вторых, наличие функции для работы с ними (*call/cc*) приводит к тому, что остаточные вычисления могут сохраняться в памяти, существовать неограниченное время и вызываться более одного раза. Отсюда становится очевидна необходимость преобразования программы к виду, при котором все вызовы будут хвостовыми, и память при этом будет использоваться наиболее эффективно. Самым удачным решением оказалось выделение остаточных вычислений в отдельные функции. Этим функциям будут соответствовать объекты, непосредственно управляемые из программы (замыкания), с которыми может легко работать сборщик мусора. Рассмотрим это преобразование на примере (рис. 11).

Остаточные вычисления для (*square 10*) можно представить в виде функции с одним параметром, через который будет передан результат возведения в квадрат: (*lambda (r) (write (+ r 1))*). Так как получившуюся функцию будет необходимо вызывать из тела функции возведения в квадрат, передадим ее как параметр, к которому необходимо обратиться после окончания работы (*square 10*) (рис. 12).

```
(let ((square (lambda (x) (* x x)))
      (write (+ (square 10) 1)))
```

```
(let ((square (lambda (k x) (k (* x x))))
      (square (lambda (r) (write (+ r 1))) 10))
```

Рис. 11. Пример функции для выделения остаточных вычислений

Рис. 12. Функция с выделенными остаточными вычислениями

```
(define (map-/ lst)
  (call/cc
   (lambda (return)
     (map (lambda (x)
            (if (= x 0)
                (return #f)
                (/ 1 x)))
          lst)))
  (map-/ '(1 2 3)) => (1 1/2 1/3)
  (map-/ '(1 0 3)) => #f
```

Рис. 10. Обработка исключительных ситуаций с использованием *call/cc*

В общем случае, для осуществления преобразования необходимо для каждой функции проделывать три следующих шага:

Представить остаточные вычисления в виде функций с одним параметром.

В заголовок исходной функции добавить еще один параметр, через который будут передаваться эти остаточные вычисления (*continuation*-параметр).

Использовать вызов остаточных вычислений вместо того, чтобы возвращать результат.

Такой способ написания программ называется *Continuation-Passing Style (CPS)*.

Чтобы понять суть CPS-преобразования, рассмотрим пример.

```
(let ((mult (lambda (a b) (* a b))))
    (let ((square (lambda (x) (mult x x))))
        (write (+ (square 10) 1))))
```

После преобразования получим

```
(let ((mult (lambda (k a b) (k (* a b)))))
    (let ((square (lambda (k x) (mult k x x)))
          (square (lambda (r) (write (+ r 1))
                        10))))
```

Вызов *mult* в *square* – хвостовой, поэтому *mult* имеет те же остаточные вычисления, что и *square*. А все вызовы не являющиеся хвостовыми через *continuation*-параметр получают свои остаточные вычисления.

Таким образом, после CPS-преобразования все вызовы приобретают хвостовую форму и могут быть легко представлены в виде переходов (*jumps*) с текущим набором параметров, что позволяет не хранить в стеке (при стековой модели вычислений) точку возврата и предыдущий контекст.

С помощью CPS-преобразования достигается решение поставленной задачи: остаточные вычисления не растут, память используется наиболее эффективно, а при вызове *call/cc* сохраняется минимальное количество информации.

5.4. Правила CPS-преобразования

Как и с преобразованиями замыканий, можно придумать систему правил для формализации CPS-преобразований, которая позволит автоматизировать весь процесс перевода программы в CPS.

Введем обозначения: $\boxed{\frac{E}{C}}$ – CPS-преобразование выражения *E*, где *C* – остаточные вычисления *E*.

E – исходное выражение (может содержать нехвостовые вызовы). *C* – выражение в CPS-форме (содержит только хвостовые вызовы), которое представлено либо в виде переменной, либо в виде *lambda*-выражения.

Первое правило

$$\boxed{\text{program}} = \boxed{\text{program}} (\text{lambda } (r) (\text{halt } r))$$

означает, что самым первым остаточным вычислением программы, является функция, которая получает на вход результат программы и вызывает операцию (*halt r*), завершающую вычисления. Остальные правила показаны на рис. 13а–13в.

С помощью этих правил можно перевести любую программу в CPS. Но что же происходит с *call/cc*?

Если в программе встречается вызов *call/cc*, то он заменяется вызовом *cps-call/cc*, а в программу вставляется определение функции *cps-call/cc*.

```
(define (cps-call/cc k consumer)
  (let ((reified-current-continuation (lambda (k1 v) (k v))))
    (consumer k reified-current-continuation)))
```

cps-call/cc – функция с двумя параметрами: первый параметр – текущие остаточные вычисления, второй – функция, аналогичная функции в *call/cc*.

<ul style="list-style-type: none"> • $\frac{v}{C} = (C v)$ • $\frac{(set! v E_1)}{C} = \frac{E_1}{(lambda (x) (C (set! v x)))}$ • $\frac{(if E_1 E_2 E_3)}{C} = \frac{E_1}{(lambda (x) (if x \frac{E_2}{C} \frac{E_3}{C}))}$ • $\frac{(begin E_1 E_2)}{C} = \frac{E_1}{(lambda (x) \frac{E_2}{C})}$ • $\frac{(lambda (P_1 \dots P_n) E_0)}{C} = \frac{E_0}{(C (lambda (k P_1 \dots P_n) \frac{E_0}{k}))}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $\frac{(+ E_1 E_2)}{C} = \frac{E_1}{(lambda (x_1) \frac{E_2}{(lambda (x_2) (C (+ x_1 x_2)))})}$ • $\frac{E_0}{C} = \frac{E_0}{(lambda (x) (x C))}$ • $\frac{(E_0 E_1)}{C} = \frac{E_0}{(lambda (x_0) \frac{E_1}{(lambda (x_1) (x_0 C x_1))})}$ • $\frac{(E_0 E_1 E_2)}{C} = \frac{E_0}{(lambda (x_0) \frac{E_1}{(lambda (x_1) \frac{E_2}{(lambda (x_2) (x_0 C x_1 x_2))})})}$ • и т. д.
---	---

а)

б)

<ul style="list-style-type: none"> • $\frac{((lambda () E_0))}{C} = \frac{E_0}{C}$ • $\frac{((lambda (P_1) E_0) E_1)}{C} = \frac{E_1}{(lambda (P_1) \frac{E_0}{C})}$ • $\frac{((lambda (P_1 P_2) E_0) E_1 E_2)}{C} = \frac{E_1}{(lambda (P_1) \frac{E_2}{(lambda (P_2) \frac{E_0}{C})})}$ • и т. д.
--

в)

Рис. 13. Правила CPS-преобразований

Внутри *cps-call/cc* определяется функция *reified-current-continuation*, которая принимает на вход два аргумента: первый *k1* – текущие остаточные вычисления, он не используется, так как происходит возврат к сохраненным остаточным вычислениям, результат второго параметра *v* будет передан остаточным вычислениям, которые были сохранены в момент вызова *cps-call/cc* (*k v*).

Рассмотрим пример.

(call/cc (lambda (cont) (cont 8)))

преобразуется в

(call/cc-cps

halt

(lambda (k cont) (cont k 8)))

Рассмотрим подстановку в определение *cps-call/cc*. Вместо *k* подставляется *halt*, вместо *consumer* – *(lambda (k cont) (cont k 8))*. Эволюция будет происходить следующим образом:

((lambda (k cont) (cont k 8)) ;consumer

halt ;k

(lambda (k1 v) (halt v));reified-current-continuation

((lambda (k1 v) (halt v)) ;cont

halt 8 ;параметры k и 8

3) (halt 8) ; результат программы: 8

5.5. Результат преобразований, решение проблемы остаточных вычислений

Итак, большинство современных компиляторов языка Scheme, работают по следующему принципу: сначала к программе применяется CPS-преобразование, разрешающее проблему остаточных вычислений и позволяющее эффективно работать с ними, как с объектами первого класса. Затем к полученной программе применяется преобразование замыканий, решающее проблему

свободных переменных. Заметим, что эти преобразования совершаются средствами самого языка, без введения дополнительных промежуточных представлений, выходящих за рамки Scheme.

6. Трансляция в С

Для завершенности картины кратко рассмотрим генерацию кода. На данном этапе имеется программа, преобразованная в CPS, к которой применены правила преобразования в замыкания. То есть существует набор замыканий, переход между которыми может осуществляться простым прыжком на тело очередного замыкания. Такая форма программы называется *closure-passing style*. При вызове следующего замыкания, мы должны передать ему параметры и совершить переход на его тело. Для этого необходимо научиться расставлять метки и решить, как мы будем передавать параметры. Подробнее о том, как это можно сделать, написано в [9, 10].

Рассмотрим трансляцию кода на примере Gambit. Это один из самых мощных и быстрых интерпретаторов. В качестве промежуточного механизма в Gambit используется виртуальная машина (GVM), каждая команда которой представляет собой **макрос языка С**. Для передачи параметров служат регистры, в которых могут храниться объекты любых необходимых типов. Перед вызовом операции в регистр R0 загружается метка, на которую необходимо перейти после выполнения операции. В регистры R1..RN загружаются параметры N-местной операции. Для передачи параметров функциям, определенным программистом, используется 3 регистра и стек. Глобальные переменные и метки заносятся в таблицы с помощью специальных команд. В начале каждой функции ставится глобальная метка, с помощью которой можно вызвать функцию. После завершения работы операции результат возвращается в регистре R1.

Виртуальная машина предоставляет удобный интерфейс для работы с объектами в памяти. На более глубоком уровне работа с памятью также не предоставляет сложности. Все объекты располагаются в куче, и ее часть отдана под стек. В связи с тем, что должна происходить сборка мусора, объекты делятся на три типа: существующие все время – не удаляемые сборщиком мусора, располагающиеся на одном месте и перемещаемые. В зависимости от типа они помещаются в определенные области кучи. Из указателей на них могут формироваться списки, необходимые для работы сборщика мусора. Подробнее работа сборщика мусора описана в [10, 11].

7. Пример

Приведем пример, демонстрирующий все преобразования от начала до конца. Исходный текст:

```
(define square (lambda (x) (* x x)))  
(+ (square 5) 1)
```

После CPS-преобразования:

```
(define square (lambda (r1 x) (r1 (* x x))))  
(square (lambda (r3)  
  (let ((r2 (+ r3 1))) (halt r2))) 5)
```

После преобразования замыканий:

```
(define square (vector (lambda (self1 r1 x)  
  ((vector-ref r1 0) r1 (* x x)))))  
((vector-ref square 0) square (vector (lambda (self2 r3)  
  (let ((r2 (+ r3 1))) (halt r2)))) 5)
```

После преобразования в С:

```
#include "gambit.h" – содержит описание всех используемых макросов  
... – некоторые определения, не существенные для данной статьи
```

Далее идут команды виртуальной машины, которые являются макросами языка С. Их расшифровка представляет собой чисто техническую задачу, и любознательный читатель может посмотреть исходный код Gambit Scheme.

BEGIN_P_COD – начало программы

DEF_GLBL (L_MAIN) – метка на начало программы

SET_STK (1, R0) – поместить в вершину стека регистр R0

SET_R1 (FIX (5L)) – положить в регистр R1 значение 5
 SET_R0 (LBL (1)) – после выполнения операции совершим переход на метку 1
 OP_JMP (PARAMS (2), G_SQUARE) – выполнить двухместную операцию G_SQUARE и перейти на метку, содержащуюся в R0
 DEF_SLBL (1, _MAIN_1) – локальная метка в теле программы с номером 1
 SET_R2 (FIX (1L)) – положить в регистр R2 значение 1
 SET_R0 (STK (-1)) – взять из стека метку конца программы и положить ее в R0
 OP_JMP (PARAMS (2), _plus) – сложить значения в регистрах R1 и R2, результат поместить в регистр R1 и перейти по метке в регистре R0 (конец программы)
 END_P_COD – конец программы

BEGIN_P_COD – начало функции SQUARE
 DEF_GLBL (L_SQUARE) – метка на начало функции SQUARE
 SET_R2 (R1) – поместить в регистр R2 такое же значение как и в R1
 OP_JMP (PARAMS (2), mul) – перемножить регистры R1 и R2, результат положить в регистр R1 и перейти по метке в регистре R0 (на метку _MAIN_1)
 END_P_COD – конец функции SQUARE

8. Заключение

В статье полностью показан процесс, основанный на *closure-passing style* и переводящий любую программу, написанную на языке Scheme, в программу на языке C. Это не единственный способ, но нам он показался наиболее эффективным, так как по этому принципу работают одни из самых быстрых интерпретаторов (Gambit, Chicken). Альтернативный подход, основанный на *environment passing style*, описан в [8, 12].

Кроме рассмотренных здесь проблем, существуют еще два аспекта – это сборка мусора и оптимизация. Подробнее об этом можно прочитать в статьях [10, 11]. Но, несмотря на то, что мы не рассказали об этих аспектах, приведенного здесь материала достаточно для написания собственного компилятора или интерпретатора языка Scheme [4].

Литература

1. Hudak, P. Conception, evolution, and application of functional programming languages / P. Hudak // ACM Computing Surveys. – 1989. – Vol. 21. – Issue 3. – P. 359–411.
2. Haskell [HTML]: [<http://www.haskell.org/>]
3. The Computer Language Shootout Benchmarks [HTML]: [<http://shootout.alioth.debian.org/>]
4. Feeley M. The 90 minute Scheme to C compiler. Universite de Montreal. [HTML]: [<http://www.iro.umontreal.ca/~boucherd/mslug/meetings/20041020/minutes-en.html>]
5. Гринев, М. XML-СУБД Sedna: технические особенности и варианты использования / М. Гринев, С. Кузнецов, А. Фомичев // Открытые системы. – 2004. – №. 8. [HTML]: [<http://www.osp.ru/os/2004/08/036.htm>]
6. SXML [HTML]: [<http://okmij.org/ftp/Scheme/SXML.html>]
7. Revised (5) Report on the Algorithmic Language Scheme [HTML]: [http://www.swiss.ai.mit.edu/ftplib/scheme-reports/r5rs-html/r5rs_toc.html]
8. Friedman, D.P. Essential Of Programming Languages, second edition / D.P. Friedman, M. Wand, C.T. Haynes. – The MIT Press, 2001.
9. Ctinger, W.D. Implementation Strategies for Continuations / W.D. Ctinger, E.M. Ost. – 1988 CM 0-09791-273-X/88/0007/0124.
10. Krishnamurthi, S. Continuations, 2001–10–12.
11. Appel, A.W. A Runtime System. Princeton University, CS-TR-220-89, May 1989.
12. Queinnec, C. Lisp in Small Pieces. – Cambridge University Press, 1996.

Поступила в редакцию 7 марта 2007 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ОКСИДА ФОСФОРА P_2O_5 НА ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЯХ

Б.С. Воронцов, И.А. Бабина

На молекулярных моделях состава $P_nO_{3n+1}H_{n+2}$ и $Si_nO_{3n+1}H_{2n+2}$ прослежены сходства и различия в формировании электронного энергетического спектра неупорядоченных оксидов P_2O_5 и SiO_2 .

Специфика атомарного строения конденсированных веществ находит свое отражение в особенностях их электронной структуры [1]. Основу структуры силикатных и фосфатных стекол составляют тетраэдры SiO_4^{4-} и PO_4^{3-} , которые соединяясь через вершины образуют сетку X–O–X связей (X = Si, P). Не смотря на это сходство структурообразования вопрос о возможности формировании совместной сетки из Si–O–Si и P–O–P и Si–O–P-связей в стеклах системы $SiO_2 - P_2O_5$ является дискуссионным. Результаты различных исследований этих стекол и интерпретация результатов представлены, например, в работе [2]. В связи с этим представляют интерес вопросы о том, что является общим и что является специфичным для электронной структуры силикатных и фосфатных стекол и как формируется электронный спектр в силикофосфатных стеклах.

Одним из методов теоретического расчета электронной структуры является кластерный метод. В этом методе формирование электронного энергетического спектра прослеживается от минимального фрагмента структуры изучаемого вещества с последующим его усложнением. Использование данного метода приобретает особое значение в связи с изучением нанообъектов [3], так как позволяет связать параметры электронной структуры с размером модели.

Расчет электронного энергетического спектра щелочно-фосфатных стекол в кластерном приближении был сделан в работе [4]. Полученные в ней количественные совпадения с экспериментом следует отнести к удачному подбору параметров. Собственно это утверждают и сами авторы. Подобное соответствие как систематический результат вряд ли было возможно, так как расчет проводился методом ПИДП, в котором использовано наибольшее число дополнительных приближений квантовой химии [5, 6]. Кроме того, расчеты для отрицательно заряженных ионов, как правило, не проводятся, так как редко дают корректные результаты [7, 8]. Так, например, в работе [9], в которой проведены неэмпирические расчеты, использованы модели с граничными атомами водорода. Однако некоторые общие закономерности, связанные с формированием электронного энергетического спектра и состава МО, выявленные в работе [4], заслуживают внимания. По данным цитируемой работы все заполненные МО в моделях $[PO_4]^{3-}$ и $[P_2O_7]^{4-}$ можно разделить на несколько типов, определяемых разным составом АО. Первая группа наиболее низких по энергии орбиталей состоит преимущественно из s-АО кислорода и фосфора. Далее следуют МО, имеющие связывающий многоцентровый характер, состоящие в равной степени из АО фосфора и кислорода. Наиболее высокоэнергетические заполненные МО формируются в основном из $2p_\pi$ -АО кислорода и имеют несвязывающий характер. По мере увеличения размеров анионов одноэлектронные МО образуют «квазизоны». При этом наблюдаемые изменения в ширине «квазизон» стремятся к насыщению. Последнее утверждение интересно, но вряд ли можно считать его доказанным в цитируемой статье, ведь наибольший по размеру кластер содержал лишь три атома фосфора.

В настоящее время имеется возможность проведения более систематичных расчетов и более строгими методами, что позволит проверить обоснованность ранее сделанных выводов.

Для проверки реализации выше указанных закономерностей нами изучен процесс формирования энергетического спектра для линейных моделей P_2O_5 с граничными атомами водорода, состав которых выражается формулой $P_nO_{3n+1}H_{n+2}$. В наибольшей по размеру модели содержалось восемь атомов фосфора, при этом общее число атомов в модели равнялось 43, а ее размер достигал 1,2 нм. Расчеты проведены полуэмпирическим методом РМ-3.

По полученным нами данным в энергетическом спектре линейных моделей P_2O_5 можно выделить четыре «квазизоны». Три из них заполненные электронами и одна вакантная. Первая заполненная зона лежит в области $-38 \div -34$ эВ. Вторая заполненная зона простирается от -23 эВ до -17 эВ. Следующая заполненная зона отделена от предыдущей очень узкой щелью ≈ 1 эВ. Она занимает на оси энергий интервал $-16 \div -11$ эВ. Вакантная зона простирается от $-0,6$ до 6 эВ и может быть поделена на области с низкой и высокой плотностью состояний. Граница областей соответствует ≈ 3 эВ. В каждой из зон плотность состояний увеличивается от дна к потолку зоны. С удлинением цепочки плотность состояний увеличивается, при этом незначительно изменяется положение границ зон. Изменения плотности состояний для интервалов $-23,1 \div -11,1$ эВ показаны на диаграммах на рис. 1.

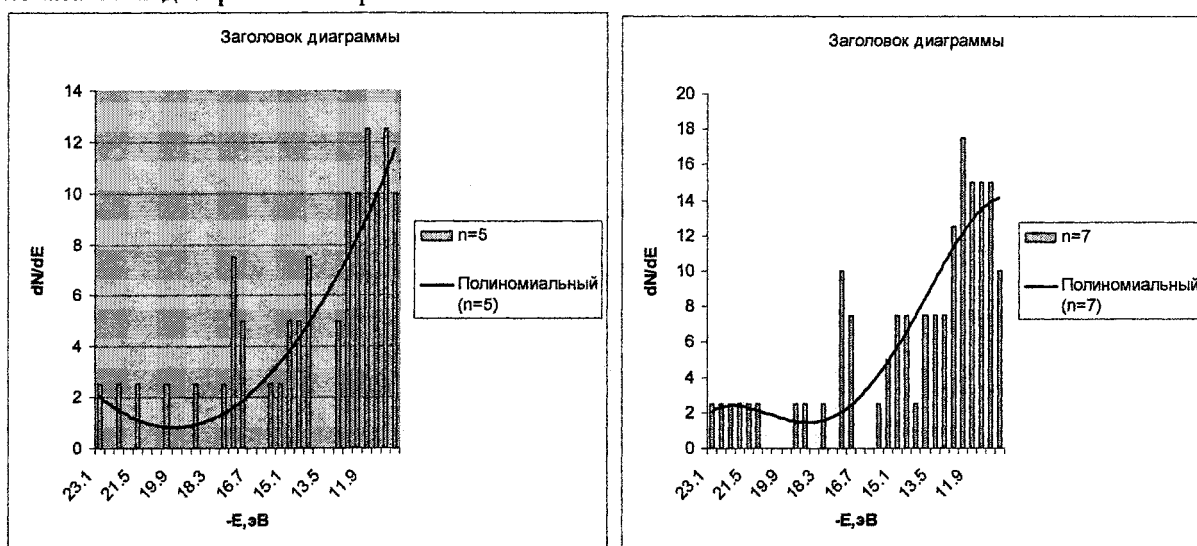


Рис. 1. Гистограммы плотности состояний в валентной квазизоне линейных фрагментов структуры P_2O_5 с пятью и семью атомами фосфора (линия тренда – полином 4 степени)

Данные по изменению положения верхних границ заполненных зон приведены в таблице.

Положения верхних границ зон для моделей P_2O_5 разного размера

n	E_1 , эВ	E_2 , эВ	E_3 , эВ	E_4 , эВ
2	-34,42	-17,14	-11,05	6,17
3	-34,31	-17,30	-11,03	6,12
4	-34,28	-17,30	-10,93	6,33
5	-34,09	-16,97	-10,85	6,37
6	-34,05	-16,92	-10,81	6,47
7	-33,99	-16,96	-10,74	6,52
8	-33,89	-16,93	-10,66	6,56

Состав и характер молекулярных орбиталей показаны на рис. 2.

Наиболее низкой заселенной зоне вблизи ее дна соответствуют МО, состоящие в основном из s-орбиталей концевых атомов кислорода, в меньшей степени из s-орбиталей мостиковых ато-

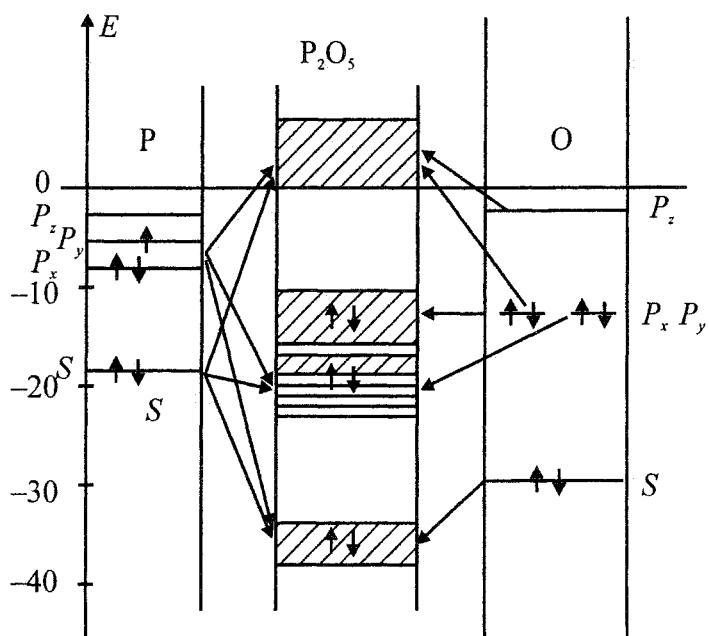


Рис. 2. Схема энергетических зон для моделей P_2O_5

мов кислорода и в очень малых количествах из s-орбиталей атомов фосфора. Затем преобладающими становятся s-орбитали мостиковых атомов кислорода, а в самой верхней части s-орбитали атомов кислорода, связанных с фосфором двойной связью. Все эти молекулярные орбитали носят связывающий характер.

Орбитали второй заполненной зоны с низкой плотностью состояний также являются связывающими. У дна этой зоны орбитали состоят в основном из s-орбиталей атомов фосфора и s- и p-орбиталей мостиковых атомов кислорода. Эти многоцентровые орбитали и отвечают за формирование каркаса P–O–P-связей. Пример такой орбитали для линейной модели с семью атомами фосфора показана на рис. 3. Состав этой орбитали:

$$\begin{aligned} \varphi_{24} = & 0,13S(P_1) + 0,11P_x(P_3) + 0,15P_x(O_4) - 0,12P_y(O_4) + 0,26S(P_5) - 0,22P_x(O_6) - \\ & - 0,12P_y(O_6) - 0,24S(P_7) - 0,2P_x(O_{16}) + 0,3S(P_{23}) + 0,21P_x(O_{25}) - 0,21P_z(O_{25}) - \\ & - 0,32S(P_{28}) + 0,17P_y(O_{30}) + 0,2P_z(O_{30}) + 0,19S(P_{32}) \end{aligned}$$

(атомы кислорода с № 2, 4, 6, 16, 25, 30 являются мостиковыми).

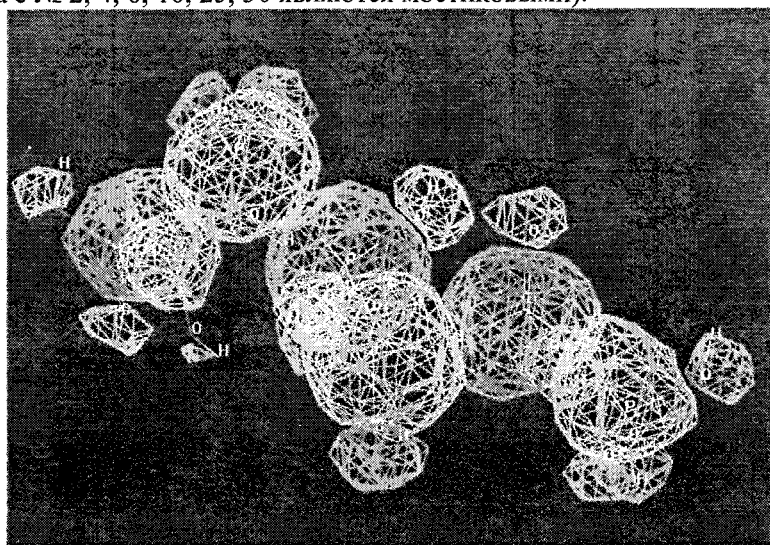


Рис. 3. Пример связывающей МО для линейной молекулярной модели P_2O_5 с семью атомами фосфора ($\varepsilon_{24} = -22,599$ эВ)

Далее по энергиям идут орбитали, соответствующие тетраэдрам на основе одного из атомов фосфора. Затем орбитали, ответственные за связь концевых атомов кислорода с каркасом P–O–P-связей.

Третья заполненная зона – зона несвязывающих орбиталей. У ее дна МО состоят из не перекрывающихся между собой р-орбиталей атомов кислорода всех типов: мостиковых, концевых, с двойной связью. Выше идут орбитали полностью состоящие из р-орбиталей атомов кислорода, ориентированных преимущественно перпендикулярно линиям связей (пример $\varepsilon_{72} = -12,84$ эВ). У потолка валентной зоны определяющими в составе МО являются р-орбитали атомов кислорода с двойной связью и затем мостиковых атомов кислорода.

Вакантная зона начинается с МО, сформированных из р-АО атомов кислорода всех типов и sp-орбиталей атомов фосфора (в очень малых количествах). Эти орбитали не имеют какого-либо выраженного характера. Далее (область $\approx 2,8$ эВ) в составе МО преимущественно р-АО фосфора и sp-орбитали атомов кислорода различного типа. Эти орбитали охватывают отдельные фрагменты цепочки (локализованы в какой-либо области цепочки). Выше в вакантной зоне в составе МО начинают преобладать р-орбитали атомов фосфора. К ним примешаны орбитали концевого кислорода. В самом верху МО, относящиеся к отдельным фрагментам цепочки, состоящие из р-орбиталей атомов фосфора и связанных с ними двойной связью атомов кислорода.

Для оценки влияния оксида модификатора на характер энергетического спектра граничные атомы водорода были заменены на атомы лития. Для этих моделей получены те же закономерности в изменении спектра с размером цепочки. Установлено также, что замена граничных атомов водорода на атомы лития не меняет качественно зонную структуру. Количественные изменения сводятся к следующему. Все зоны сдвигаются вверх \approx на 2 эВ. Увеличивается ширина разрешенных зон на $0,5 \div 2$ эВ. По-прежнему, у дна зоны связывающих орбиталей имеется МО соответствующая каркасу P–O–P-связей и состоящая, в основном, из 2s-орбиталей атомов фосфора и 2p-орбиталей мостиковых атомов кислорода.

Орбитали атомов лития мало заселены (средняя заселенность $\approx 0,12$ эВ) и входят, в основном, в состав МО, соответствующих уровням у дна вакантной зоны.

Выше приведенные результаты по электронной структуре P_2O_5 – получены полуэмпирическим методом PM-3. С целью оценки их корректности был проведен неэмпирический расчет с базисом STO-3G для моделей с тремя и пятью атомами фосфора. Полученные в этих расчетах результаты в целом качественно согласуются с данными полуэмпирических расчетов.

Для выяснения закономерностей формирования энергетического спектра общих для сеткообразующих оксидов были проведены аналогичные расчеты для линейных моделей SiO_2 , содержащих от двух до восьми атомов кремния. В энергетическом спектре этих моделей также можно выделить три заполненных зоны, расположенные в интервалах $-35,5 \div -34$ эВ, $-17 \div -15$ эВ и $-14 \div -10$ эВ.

С изменением размера кластера ($n = 2 \div 8$, где n – число атомов Si) качественный вид энергетического спектра не изменяется. Происходят лишь некоторые количественные изменения. Ширина зон вначале увеличивается с ростом n , а затем наступает отмеченное в работе [4] насыщение (рис. 4).

Зоны как бы нарастают вверх, что приводит, естественно, к соответствующему уменьшению ширин запрещенных зон.

Запрещенная зона, разделяющая заполненные зоны 2 и 3 очень мала. При усложнении модели внутрь этой зоны попадают отдельные уровни, причем не удается установить какой либо закономерности в их положениях. В связи с этим, при проведении линии тренда на диаграмме плотности состояний эти уровни разма-

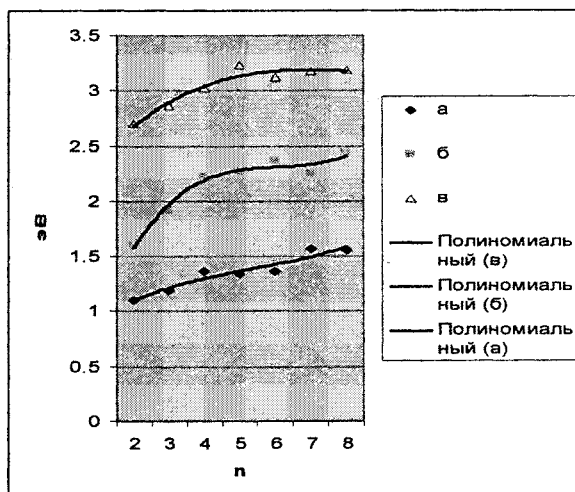


Рис. 4. Зависимость ширины зон от длины цепочки $Si_nO_{3n+1}H_{2n+2}$

зывались по всей области, разделяющей зоны 2 и 3, что приводит как бы к слиянию этих зон (рис. 5).

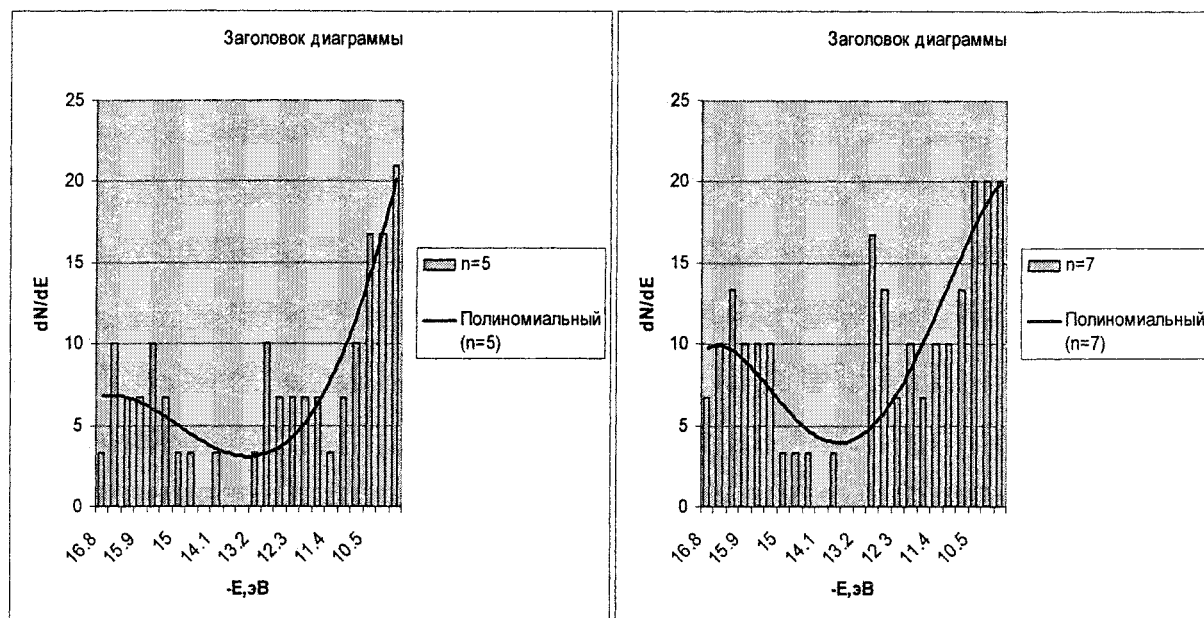


Рис. 5. Диаграммы плотности состояний для моделей $Si_nO_{3n+1}H_{2n+2}$ с $n = 5$ и $n = 7$

Из рис. 5 видно, что плотность состояний растет с увеличением длины цепочки. Распределение плотности состояний для SiO_2 при малых n иное, чем для P_2O_5 . Однако уже при $n = 7$, как видно из сопоставления рис. 1 и 5, форма линия тренда становится сходной.

В составе и характере МО здесь также имеются сходство и отличие от МО моделей P_2O_5 . Нижняя зона связывающий МО образована в основном s -орбиталями атомов кислорода, атомов кремния и атомов водорода. Заселенность этих кислородных орбиталей составляет в среднем 1,79.

Орбитали в интервале $-17 \div -15$ эВ (вторая заселенная зона) являются слабосвязывающими и состоят в основном из s -орбиталей атомов кремния и p -орбиталей атомов кислорода. По мере продвижения вверх по энергии в этой области вклад в МО от атомов кремния меняется от s к p -АО. Однако величина этого вклада мала. Также как для моделей P_2O_5 у дна этой зоны имеются орбитали каркаса $Si-O-Si$ -связей. Пример такой орбитали показан на рис. 6. Это самая нижняя орбиталь второй заполненной зоны.

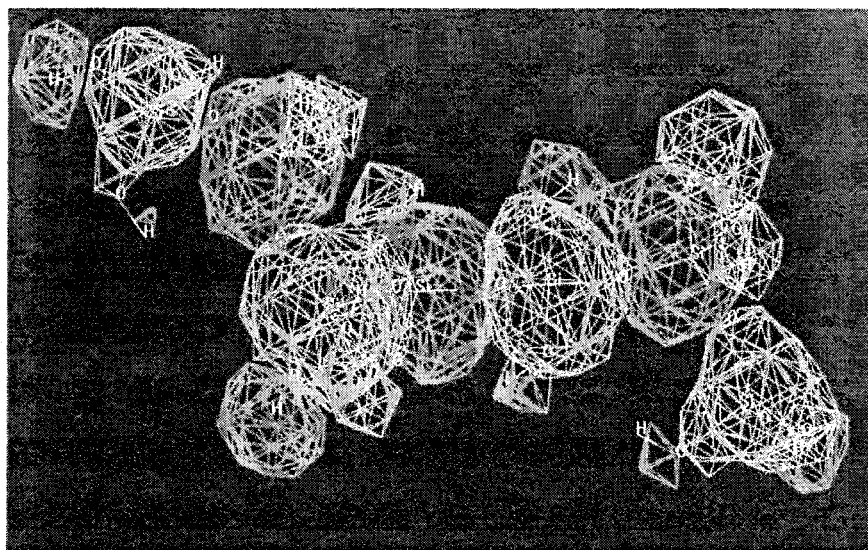


Рис. 6. Нижняя орбиталь связывающей зоны, соответствующая каркасу $Si-O-Si$ -связей

Удовлетворительное соответствие с экспериментом параметров электронной структуры моделей SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_3 с граничными атомами H, Li, Na, полученных полуэмпирическими методами было показано в ряде работ по расчету рентгеновских спектров [10–12].

Вновь полученные методом РМ-3 результаты также удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по электронной структуре SiO_2 , которые приведены, например, в работе [13]. Так, по данным фотоэлектронной спектроскопии на пленках SiO_2 обнаружены три пика, соответствующие энергиям $-20,4$; $-17,1$ и $-13,7$ эВ ниже уровня вакуума. Пик в районе -20 эВ отнесен к O_s орбиталям. Как видно, по нашим расчетам зона этих орбиталей лежит значительно глубже. Два других значения хорошо согласуются с результатами наших расчетов.

Корректность полученных результатов подтверждается также специально проведенным тестовым неэмпирическим расчетом с базисом STO-3G для модели, содержащей три атома кремния. Положение внешних зон в интервалах $(-35,8 \div -33 \text{ эВ})$; $(-19,3 \div -15 \text{ эВ})$; $(-13,1 \div -9,2 \text{ эВ})$ хорошо согласуется с полуэмпирическими данными. Следует отметить, что для глубоких уровней расчетные данные при этом удовлетворительно согласуются с экспериментом [10, 13]. Для O_{1s} расчетные и экспериментальные значения $54,7$ эВ и $53,2$ эВ соответственно; для Si_{2s} 165 и 151 эВ и для Si_{2p} 110 и 103 эВ.

При формировании комбинированной цепочки из тетраэдров $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{PO}(\text{OH})_3$ число уровней, соответствующих оксиду фосфора в области от -23 до -18 эВ уменьшается и происходит формирование одной общей валентной зоны в области $-17,7 \div -10$ эВ (рис. 7).

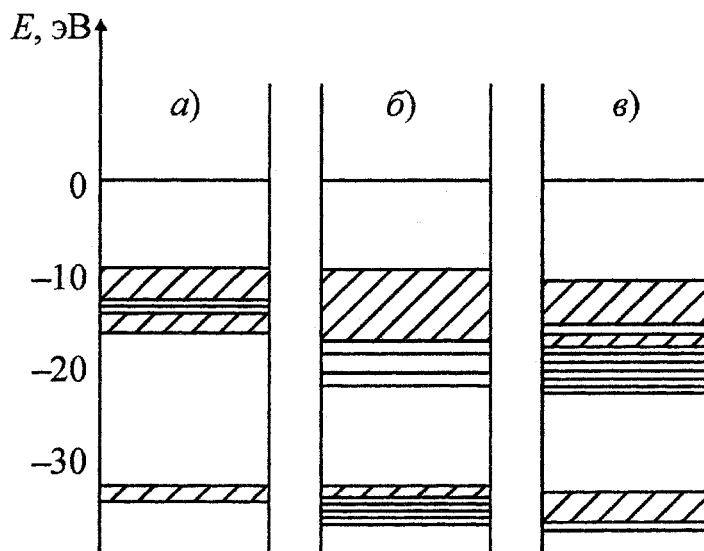


Рис. 7. Сопоставление заполненных электронных энергетических зон SiO_2 (а), P_2O_5 (в) и $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ (б) на примере линейных моделей из шести тетраэдров

Однако при этом не образуются связывающих молекулярных орбиталей, общих для всей цепочки «каркасных» связей, сходных с приведенными на рис. 3 и рис. 6.

Заключение

Проведенные расчеты подтверждают формирование уже для сравнительно небольших фрагментов структуры оксидов сеткообразователей P_2O_5 и SiO_2 «квазизон» с достаточно очерченными границами. Положение этих «квазизон» для SiO_2 удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными по положению максимумов плотности электронных состояний. Состав и характер зон для P_2O_5 качественно соответствуют данным работы [4].

Для P_2O_5 и SiO_2 области расположения валентных зон близки. Однако, заполненные зоны для P_2O_5 более широкие, чем для SiO_2 . В зонном спектре SiO_2 отсутствует характерная для мо-

делей P_2O_5 область с низкой плотностью состояний ($-23 \div -17$ эВ). С увеличением размера модели распределения плотности электронных состояний в валентных зонах SiO_2 и P_2O_5 приобретают сходный характер. Вблизи дна валентных зон для этих моделей имеются связывающие молекулярные орбитали, отвечающие за формирование «каркаса» из X–O–X-связей.

При образовании совместных фрагментов структуры из тетраэдра $Si(OH)_4$ и $PO(OH)_3$ происходит формирование общей валентной зоны, однако при этом не образуется связывающих молекулярных орбиталей, общих для всей цепочки X–O–X-связей.

Литература

1. Харрисон, У. Электронная структура и свойства твердых тел / У. Харрисон. – М.: Мир, 1983. – Т.2. – 381 с.
2. Колесов, В.А. Исследование двухкомпонентных силикофосфатных и германофосфатных стекол и кристаллов состава $P_2O_5-SiO_2$, $P_2O_5-GeO_2$ методом ИК спектроскопии / В.А. Колесов, А.Е. Мальшиков // ФХС. – 1984. – Т. 10, № 6. – С. 641–648.
3. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
4. Моделирование электронной структуры щелочных фосфатных стекол / В.П. Палванов, В.К. Слепухин, Б.В. Шульгин и др. // ФХС, 1980. – Т. 6. – № 6. – С. 658–662.
5. Волков, С.В. Квантовая химия координационных конденсированных систем / С.В. Волков, В.А. Засуха. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 296 с.
6. Минкин, В.И. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
7. Дункен, Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Х. Дункен, В.И. Лыгин. – М.: Мир, 1980. – 288 с.
8. Спектральное исследование и квантовохимический анализ поверхностных структур и адсорбционных комплексов борсодержащих кремнеземов / В.И. Лыгин, А.Д. Серазетдинов, З.Г. Хлопова и др. // В кн.: Катализ. – М.: Изд-во Московского университета, 1987. – С. 223–246.
9. Okura, T. Molecular orbital Study for short and medium range order of P_2O_5 glass / Т. Okura, N. Aoki, T. J. Kanazava // Of Non-Crystalline Solids. – 1987. – V. 95. – P. 427–432.
10. Особенности электронного строения силикатов / Ю.П. Диков, И.А. Брытов, Ю.Н. Ромащенко и др. – М.: Наука, 1979. – 128 с.
11. Бухтояров, О.И. Модельный и натуральный рентгеноспектральный эксперимент в исследовании ближнего порядка структуры оксидов / О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов, С.Г. Комогорова // Пленарные доклады XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – М., 1998. – Т. 1. – С. 53–54.
12. Усанин, Ю.М. Математическое моделирование рентгеновских спектров в изучении структуры ближнего порядка многокомпонентных оксидов / Ю.М. Усанин, Б.С. Воронцов // Сб. научных трудов «Математическое и программное обеспечение научных исследований и обучения». – Курган, 1998. – С. 62–68.
13. Лифшиц, В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния / В.Г. Лифшиц. – М.: Наука, 1985. – 200 с.

Поступила в редакцию 5 марта 2007 г.

ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК

А.А. Шульгинов

Исследованы вейвлет-спектры низкочастотных флуктуаций проводимости металлических плёнок Ag, Cu, Co, Bi, Al, Cr, Fe, Ni и SmCo₆. Вейвлет-анализ выявил особенности спектра, индивидуальные для каждого металла.

Флуктуации проводимости металлов несут информацию, как о внешних воздействиях, так и о внутренних процессах. В работах [1–3] был проведён анализ скачков и всплесков проводимости металлических плёнок, из которого следует, что флуктуации обладают определённой периодичностью. Вероятно, это связано с внешними воздействиями проникающей природы. Данная работа посвящена дальнейшему исследованию флуктуаций, обусловленных внутренними процессами в самих образцах.

Экспериментальная установка для исследования флуктуаций проводимости металлических плёнок описана в работе [3]. Средняя частота измерений проводимости составляла 1,5 Гц. Измерения проводились в многоканальном режиме. Флуктуации одновременно регистрировались с трёх плёнок по два канала с каждой. Установка позволяла регистрировать минимальные относительной флуктуации проводимости плёнки $\sim 10^{-7}$. Исследовано 14 металлических плёнок из 8 металлов: Ag, Al, Co, Ni, Cu по 1 образцу и Cr, Fe по 2 образца, Bi 3 образца, а также 1 образец сплава SmCo₆. Начало экспериментов 27.11.2004 г., а окончание 29.08.2006 г. Общая длительность записей 303 дня (7271 ч).

На рис. 1 (1) показан график изменения относительной удельной проводимости плёнки висмута в течение 12 часов 12.09.2005. В этот промежуток времени наблюдалось 2 скачка и 1 всплеск проводимости. Для дальнейшего анализа эти скачки и всплески были вычтены из массива данных. На следующем этапе была отделена медленная составляющая этих изменений (2). Для этой цели весь массив данных был разбит на группы по 256 измерений, что соответствует дли-

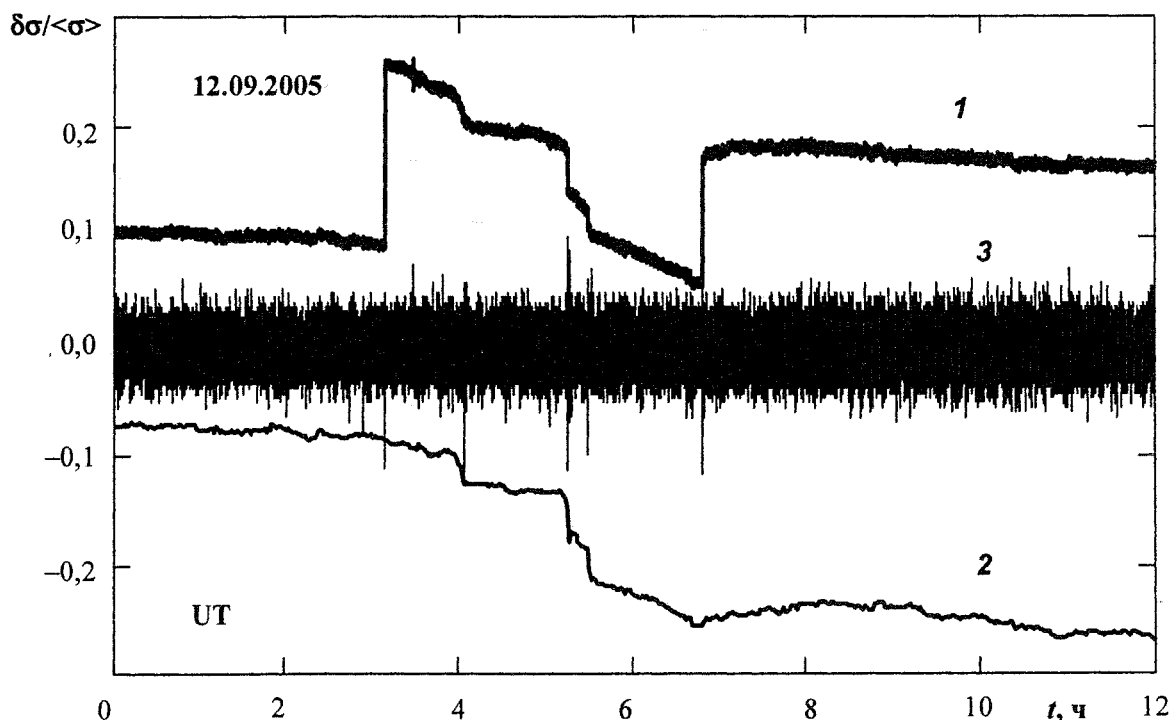


Рис. 1. Относительные флуктуации проводимости плёнки висмута: 1 — исходные данные в %; 2 — медленные изменения после отделения скачков и всплесков в %; 3 — мелкомасштабные флуктуации в %

тельности $T = 170$ с. Каждая группа данных была интерполирована линейным сплайном, который затем вычитался из массива. После этих действий массив данных содержал только мелкомасштабные низкочастотные флуктуации проводимости (3). Максимальная частота флуктуаций $\nu_{\max} = 1,5$ Гц, а минимальная частота – $\nu_{\min} = 1/T = 0,006$ Гц. На заключительном этапе был проведён вейвлет-анализ мелкомасштабных флуктуаций проводимости плёнок. Для анализа использовались вейвлеты Морле (Morlet), поскольку они хорошо локализованы во времени и в частотном пространстве [4]. На рис. 2 показаны некоторые из них. У вейвлетов Морле есть средняя частота ν . Параметры вейвлетов были выбраны таким образом, чтобы в частотном пространстве они имели небольшое перекрытие (рис. 3). В этом случае весь выбранный спектральный диапазон будет покрыт вейвлетами.

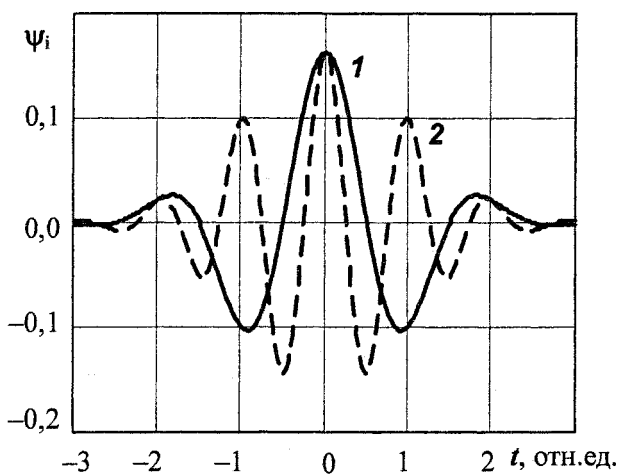


Рис. 2. Вейвлет-функции Морле:
1 – $\nu = 0,5$; 2 – $\nu = 1,0$. $s = 3$

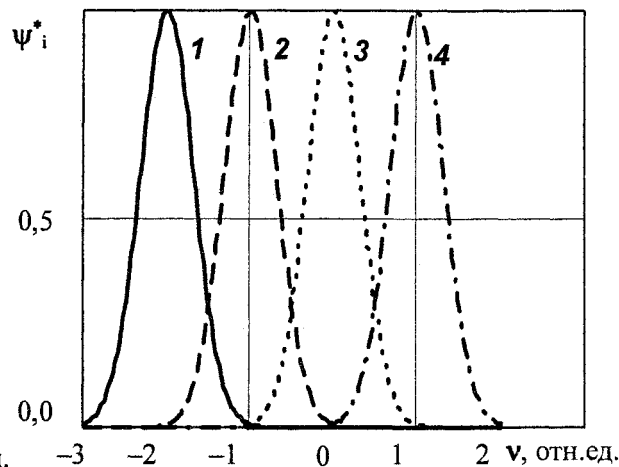


Рис. 3. Спектры вейвлет-функций Морле:
1 – $\nu = 0,5$; 2 – $\nu = 1,0$; 3 – $\nu = 1,5$; 4 – $\nu = 2,0$. $s = 3$

Исследован вейвлет–спектр для ферромагнитных (рис. 4) и ферромагнитных (рис. 5) металлов в диапазоне частот от 0,02 до 0,5 Гц. На рис. 4 и 5 по оси ординат отложено среднее отношение энергии соответствующей вейвлет-компоненты к полной энергии флуктуаций в логарифмическом масштабе в зависимости от средней частоты вейвлета. Следует отметить, что у ферромагнитных металлов на частотах выше 0,1 Гц отмечаются максимумы, индивидуальные для каждого металла, а на более низких частотах наблюдается фликкер-шум. На частотах выше 0,1 Гц у серебра замечен максимум в спектре на частоте 0,15 Гц, а у алюминия – 0,29 Гц. Применение вейвлетов с этими частотами позволяет отделить шумы данных металлов от шумов других металлов. Вейвлет-спектры ферромагнетиков не имеют максимумов. У них наблюдается, либо белый шум (Co, Ni, SmCo₆), либо фликкер-шум (Fe, Cr) в этом диапазоне частот. Интересно отметить две особенности вейвлет-спектров ферромагнетиков. Во-первых, шумы кобальта и сплава самарий-кобальт оказались очень близки. Это указывает на то, что близкие по составу металлы и сплавы имеют близкие параметры шумов проводимости. Во-вторых, заметна точка пересечения всех графиков на частоте 0,12 Гц, т.е. все ферромагнетики на этой частоте дают близкие параметры мелкомасштабных флуктуаций.

Вейвлет-анализ мелкомасштабных флуктуаций проводимости металлических плёнок выявил особенности, индивидуальные для каждого металла. Это обусловлено внутренними явлениями и позволяет создать алгоритм для определения состава плёнки по вейвлет-спектру её флуктуаций.

Автор выражает глубокую благодарность Петрову Ю.В., Забейворота Н.С. и Прокопьеву К.В. за помощь в подготовке эксперимента.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Администрации Челябинской области (проект p2004урал_a №04-02-96045).

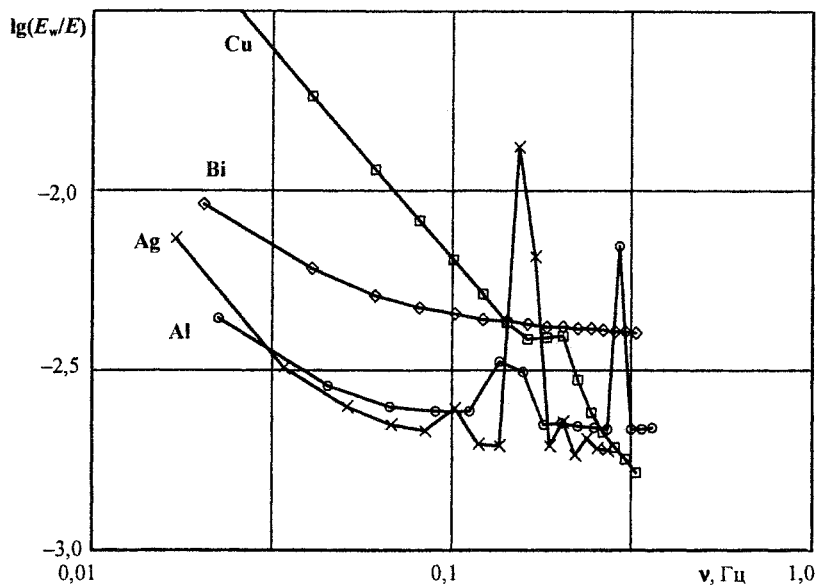


Рис. 4. Вейвлет-спектры неферромагнитных металлов

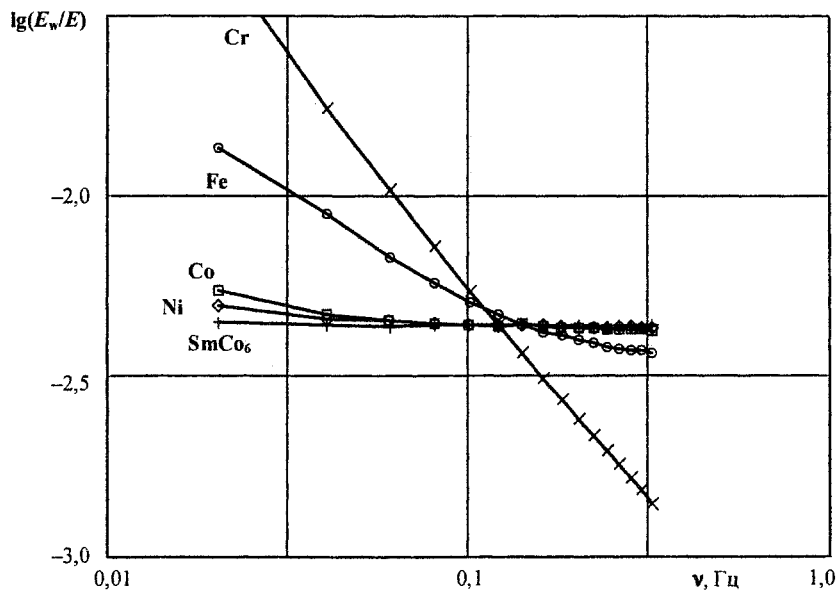


Рис. 5. Вейвлет-спектры ферромагнитных металлов

Литература

1. Шульгинов, А.А. Инфранизкочастотные флуктуации проводимости металлических плёнок Co и Ag / А.А. Шульгинов, Н.С. Забейворота // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 5. – № 2(42). – С. 133–136.
2. Шульгинов, А.А. Закономерности флуктуаций электропроводности плёночных материалов нанотехники / А.А. Шульгинов, Н.С. Забейворота, С.Н. Забейворота // Нанотехника. – 2006. – № 2. – С. 43–45.
3. Шульгинов, А.А. Периодичность инфранизкочастотных флуктуаций электропроводности металлических плёнок / А.А. Шульгинов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7. – 2006. – С. 184–186.
4. Дрёмин, И.М. Вейвлеты и их использование / И.М. Дрёмин, О.В. Иванов, В.А. Нечитайло // УФН. – 2001. – Т. 171, № 5. – С. 465–501.

Поступила в редакцию 2 марта 2007 г.

ОКИСЛЕНИЕ Cr_2O_3 В СИСТЕМЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ TiO_2 – Cr_2O_3

Е.А. Белая, В.В. Викторов

Исследованы окислительно-восстановительные процессы в системе мелкодисперсных оксидов TiO_2 – Cr_2O_3 при прокаливании исходных смесей на воздухе и хранении в обычных условиях. Показано, что на воздухе при температурах 800–1000 °С в мелкодисперсной системе TiO_2 – Cr_2O_3 состояние иона Cr^{6+} оказывается более устойчивым, тогда как при комнатных температурах более устойчивы ионы Cr^{3+} . Установлено, что в процессе хранения происходит восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . При этом данный процесс полностью обратим. Восстановление обусловлено частичной гидратацией поверхности кристалликов Cr_2O_3 и TiO_2 .

Введение

Единственным стабильным оксидом в системе Cr – O при температуре ниже 1600 °С является Cr_2O_3 . Оксид CrO_3 при 200 °С плавится и при 400 °С полностью диссоциирует в Cr_2O_3 , выделяя молекулярный кислород [1]. Однако стабильность Cr_2O_3 и CrO_3 в мелкодисперсном состоянии существенно отличается от устойчивости крупнокристаллических оксидов. Установлено [2], что мелкодисперсный оксид Cr_2O_3 при нагревании на воздухе окисляется с образованием Cr^{6+} , причем величина окисления возрастает с увеличением поверхности Cr_2O_3 . Показано [3, 4], что нагревание на воздухе мелкодисперсного Cr_2O_3 с Al_2O_3 и TiO_2 приводит к значительному увеличению окисления Cr_2O_3 , а максимум окисления наблюдали при 500–600 °С. Следует отметить, что природа аномальной устойчивости ионов Cr^{6+} , а также механизм окисления $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ в мелкодисперсной системе TiO_2 – Cr_2O_3 до настоящего времени остаются не ясными.

Целью настоящей работы являлось изучение окислительно-восстановительных процессов и устойчивости ионов Cr^{6+} в системе из мелкодисперсных оксидов TiO_2 и Cr_2O_3 в процессе длительной выдержки в обычных условиях после прокаливании смесей на воздухе.

Экспериментальная часть

Для исследования взяты α - Cr_2O_3 и TiO_2 марки «х. ч». Диоксид титана использовали анатазной и рутильной модификации, которые получали прокаливанием гидратированного диоксида титана при 600 и 1000 °С соответственно. В свою очередь ГДТ получали по способу, детально описанному в [5], путем термического гидролиза растворов сульфатных соединений Ti (IV). Гидролиз проводили в присутствии анатазных зародышей, которые согласно [1] являются центрами образования первичных частиц ГДТ в процессе его гидролиза. Смеси состава 95 мас.% TiO_2 и 5 мас.% Cr_2O_3 готовили тщательным перемешиванием оксидов в агатовой ступке до получения образцов однородного цвета. Полученные смеси прокаливали на воздухе в интервале температур 850–1000 °С в течении часа, которые исследовали рентгенографическим и химическим анализами как сразу после охлаждения смесей, так и в процессе хранения в обычных условиях в течении 720 сут. Количественный и качественный фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с K_{α} -излучением кобальта. Количественный фотоколориметрический анализ хрома (VI) и хрома (III) проводили по методикам подробно описанным в [6].

Средний размер кристалликов (d), рассчитанный из микроскопических данных и по ширине рентгеновских дифракционных максимумов, следующий: для α - Cr_2O_3 $d \approx 700$ Å; для TiO_2 анатазной модификации $d \approx 200$ Å; для TiO_2 рутильной модификации $d \approx 600$ Å. Удельная поверхность оксидов, в приближении сферических частиц, для α - Cr_2O_3 равна 16,5 м²/г, для анатаза 29 м²/г, для рутила 120 м²/г.

Обсуждение результатов

В таблице представлены данные по эффективности окисления Cr_2O_3 после прокаливании его на воздухе отдельно и в смеси с TiO_2 . За количественную оценку эффектности окисления Cr_2O_3 после прокаливании смесей на воздухе принимали величину δ , которую определяли из равенства (1)

$$\delta = \frac{N_{\text{Cr}^{6+}}}{N_{\Sigma\text{Cr}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $N_{\text{Cr}^{6+}}$ – количество ионов Cr^{6+} , найденное в результате химического анализа; $N_{\Sigma\text{Cr}}$ – общее количество ионов хрома в смеси.

Отметим, что механизм взаимодействия TiO_2 анатазной и рутильной модификации с оксидом хрома (III) существенно различен. При совместном прокаливании анатаза с Cr_2O_3 на воздухе наблюдается интенсивное окисление последнего с образованием метастабильных соединений с Cr^{6+} .

Эффективность окисления Cr_2O_3 после прокаливании смесей $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ на воздухе в течении часа

Температура прокаливания, °С	Коэффициент δ (%) смесей состава		
	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	95% TiO_2 (анатаз)– –5% $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	95% TiO_2 (рутил)– –5% $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
850	0,007	2,5	0,63
900	0,010	1,0	0,58
1000	0,032	1,11	0,50

При этом количество соединений с Cr^{6+} определяется временем и температурой изотермической выдержки. Наиболее интенсивное окисление происходит при 850 °С в течении 60 минут. Дальнейшее увеличение температуры и времени выдержки существенно снижают содержание Cr^{6+} . Как видно из таблицы, при взаимодействии TiO_2 рутильной модификации с Cr_2O_3 , окисление незначительно и на порядок меньше, чем при взаимодействии анатаза с оксидом хрома (III). Анализ полученных результатов показывает сильное влияние TiO_2 на окисление Cr_2O_3 , поскольку при совместном прокаливании коэффициент δ увеличивается почти на 3 порядка. При увеличении удельной поверхности TiO_2 в смесях $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в 63 раза коэффициент эффективности окисления δ возрастает приблизительно в 60 раз. Таким образом, количество Cr^{6+} в смесях после прокаливании пропорционально удельной поверхности реагирующих оксидов.

Следует отметить, что в процессе хранения содержание ионов Cr^{6+} уменьшается. При исследовании спектров ЭПР прокаленных в обычных условиях смесей сигнала, который отвечает состоянию иона Cr^{5+} или Cr^{4+} , не обнаружено. Следовательно, в процессе хранения происходит восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . При этом данный процесс полностью обратим, поскольку повторный нагрев смесей на любой стадии хранения приводит к первоначальным значениям величин δ .

Таким образом, анализ вышеизложенных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что на воздухе при температурах 800–1000 °С в мелкодисперсной системе $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ состояние иона Cr^{6+} оказывается более устойчивым, тогда как при комнатных температурах более устойчивы ионы Cr^{3+} .

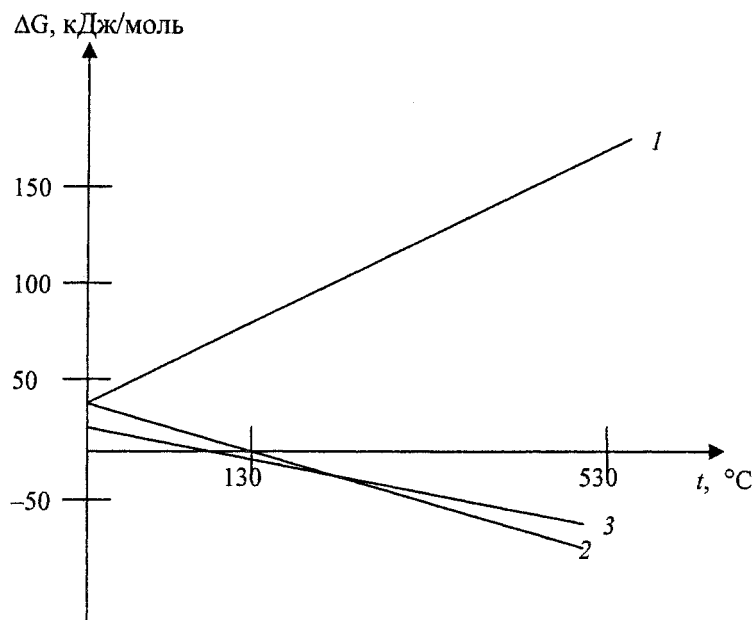
На рисунке представлены зависимости изменения энергии Гиббса ΔG_T° от температуры для реакций, приводящих к окислению Cr^{3+} до Cr^{6+} по данным [7]. Прямая реакция (2)



при температурах выше 27 °С невозможна. Вероятность протекания обратной (2) реакции возрастает с увеличением температуры, что соответствует литературным данным по термической стабильности CrO_3 , однако не согласуется с экспериментальным фактом частичного окисления Cr^{3+} до Cr^{6+} при прокаливании на воздухе мелкодисперсного оксида Cr_2O_3 . Окисление, по-видимому, связано с тем, что анатаз содержит значительное количество поверхностной воды [8].

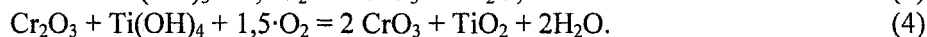
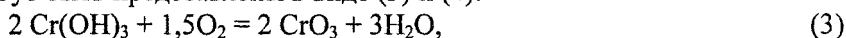
Подобное окисление оксида хрома (III) наблюдали в системе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и связывали с наличием OH-групп на поверхности оксида алюминия [9, 10].

Одной из возможных причин окисления $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ после прокаливания мелкодисперсного Cr_2O_3 на воздухе отдельно и в смеси с TiO_2 может быть частичная их гидратация с образованием



Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакции 2 (1), 3 (2), 4 (3)

в приповерхностных слоях структур близких к $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Ti}(\text{OH})_4$, в этом случае реакции, приводящие к образованию Cr^{6+} , могут быть представлены в виде (3) и (4):



Вероятность окисления гидроксида хрома возрастает с увеличением температуры, причем прямая реакция (3) возможна выше 130°C , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для реакции (4), как и для реакции (3), в температурном интервале $30\text{--}630^\circ\text{C}$ ΔG_r° меняет знак, причем прямая реакция возможна выше 120°C .

Реакции (3) и (4) качественно объясняют зависимости эффективности окисления Cr_2O_3 в системе $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ от размеров кристалликов исходных оксидов. С увеличением удельной поверхности оксидов TiO_2 или Cr_2O_3 поверхностная гидратация кристалликов возрастает, что приводит к увеличению окисления Cr_2O_3 . Гидратация кристалликов TiO_2 и Cr_2O_3 с образованием химически активных групп OH^- происходит при комнатной температуре в обычных условиях. Поверхностные связи $\text{Cr}^{3+}\text{-OH}^-$, $\text{Ti}^{4+}\text{-OH}^-$ оказываются устойчивыми и сохраняются выше 730°C [8]. При прокаливании смесей на воздухе происходит дегидратация кристалликов с образованием ионов Cr^{6+} . В окислении $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ не исключена роль протонов. В процессе хранения прокаленных смесей вновь происходит гидратация поверхности кристалликов и восстановление $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, так как реакции (3) и (4) при комнатных температурах идут в обратном направлении.

Выводы

1. Исследованы окислительно-восстановительные процессы в системе мелкодисперсных оксидов $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при прокаливании исходных смесей на воздухе и хранении в обычных условиях.
2. Показано, что на воздухе при температурах $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ в мелкодисперсной системе $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ состояние иона Cr^{6+} оказывается более устойчивым, тогда как при комнатных температурах более устойчивы ионы Cr^{3+} .
3. Установлено, что в процессе хранения происходит восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . При этом данный процесс полностью обратим.

4. Взаимодействие анатазной и рутильной модификации TiO_2 с Cr_2O_3 различно. При взаимодействии Cr_2O_3 с анатазом наблюдается интенсивное окисление Cr^{3+} с образованием метастабильных соединений с Cr^{6+} . Максимальное количество этих соединений наблюдается при 850°C при изотермическом прокаливании в течение 60 минут. Окисление оксида хрома (III) в присутствии рутила незначительно.

Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области (Гр. Ур. Чел. 29/М06/А).

Литература

1. Большой энциклопедический справочник – Химия / под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1998. – 789 с.
2. Deren, J. *Studia on the physical–chemical and surface properties of chromium oxides* / J. Deren, J. Haber // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 157, № 1. – P. 397–386.
3. Взаимодействие в системе мелкодисперсных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при $400\text{--}800^\circ\text{C}$ / В.В. Викторов, В.Е. Гладков, А.А. Фотиев и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* – 1983. – Т. 19, № 6. – С. 930–933.
4. Влияние TiO_2 на окисление Cr_2O_3 в системе мелкодисперсных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ / В.В. Викторов, В.Е. Гладков, А.А. Фотиев и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* – 1984. – Т. 20, № 4. – С. 686–689.
5. Беленький, Е.Ф. *Химия и технология пигментов* / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
6. Золотов, Ю.А. *Основы аналитической химии* / Ю.А. Золотов. – М.: Высшая школа, 1999. – 351 с.
7. Артеминко, А.И. *Справочное руководство по химии* / А.И. Артеминко, И.В. Тикунова, В.А. Малеванный. – М.: Высшая школа, 2002. – 362 с.
8. Моррисон, С. *Химическая физика поверхности твердого тела* / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
9. Особенности образования твердых растворов $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ при совместном прокаливании гидроксидов Al и Cr / М.С. Ковель, В.В. Викторов, И.В. Евдокимов и др. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. – 1989. – Т. 25, № 7. – С. 1160–1164.
10. Викторов, В.В. Кинетика образования твердых растворов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ - Cr}_2\text{O}_3$ / В.В. Викторов, И.В. Евдокимов, М.С. Ковель // *Журнал физической химии*. – 1990. – Т. 64, № 7. – С. 1820–1824.

Поступила в редакцию 23 марта 2007 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ФРАГМЕНТОВ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ

А.А. Лымарь, С.О. Соколова

Свойства оксигидратов циркония определяются соотношением различных видов полимерных цепей, которое зависит от гидратной оболочки структурообразующих частиц. Для изучения процессов, приводящих к образованию и гидратации оксигидратных гелей, использовали компьютерное моделирование, которое производилось при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры с последующей оптимизацией геометрии *ab initio* UNF 3-21G. Обнаружено, что для различных степеней полимеризации оксигидратов иттрия существует несколько наиболее вероятных степеней гидратации. Это свидетельствует о возможности образования как плотных, так и рыхлых структур из одних и тех же структурных элементов. Для некоторых структурных перестроек низкомолекулярных фрагментов достаточно энергии гидратации.

Введение

Оксигидраты циркония являются перспективными неорганическими сорбентами, применяемыми для доочистки от тяжёлых металлов природных и сточных вод [1]. Данные соединения состоят из областей с различной степенью полимеризации, гидратации и надмолекулярной организацией. Свойства оксигидратных гелей определяются соотношением различных видов полимерных областей, которое зависит от гидратной оболочки структурообразующих частиц. Данные параметры определяются процессами структурообразования, протекающими на стадии синтеза.

Эксперимент

Пути формирования полимерной цепи во многом определяются возможностью взаимного расположения активных взаимодействующих фрагментов и энергией взаимодействия. Для изучения процессов, приводящих к образованию и гидратации оксигидратных гелей, использовали компьютерное моделирование, которое производилось при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры [2] с последующей оптимизацией геометрии *ab initio* UNF 3-21G [3]. В качестве мономерного звена полимерной цепи оксигидратной системы могут выступать различные формы, имеющие брутто-состав: $ZrO_2 \cdot (H_2O)_n$. Одним из направлений процессов образования и роста полимерной цепи может быть последовательное присоединение мономеров к олигомерной частице. В случае недостатка мономеров они могут появиться за счёт деструкции нестабильных участков полимерной цепи [4]. Конкуренцию этим процессам составляет гидратация. Моделирование гидратной оболочки проводилось до полного окружения исходной частицы молекулами воды, так как дальнейшая гидратация не может существенно повлиять на структуру.

Результаты и их обсуждение

В растворе оксигидрата циркония, как и в любой термодинамически незамкнутой системе, могут присутствовать частицы с разными степенями полимеризации и гидратации [4]. Преобладание одних над другими обуславливается как внешними условиями, так и параметрами синтеза. Были рассчитаны структуры полимеров $[ZrO(OH)_2]_n \cdot kH_2O$, $n = 1-10$, $k = 1-20$. Первичным структурным звеном оксигидрата циркония является мономер $ZrO(OH)_2$ (рис. 1).

Полимеризация и гидратация низкомолекулярных фрагментов оксигидрата циркония протекают с тепловым эффектом ΔH . Знак значения теплоты реакции ΔH соответствует поглощению или выделению энергии при присоединении очередного зве-

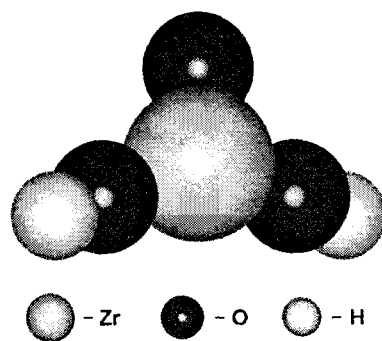


Рис. 1. Мономер $ZrO(OH)_2$

на. Очевидно, что в растворе будут присутствовать, преимущественно, те частицы, при образовании которых выделяется больше энергии.

Теплоты реакции присоединения мономера (полимеризации) приведены на рис. 2. Анализируя рис. 2, можно отметить, что наибольшую вероятность существования из рассчитанных частиц будут иметь частицы со степенями полимеризации 3, 4, 6 и 8.

Сравнивая теплоты гидратации мономера можно сделать вывод, что наиболее вероятными частицами в растворе будут моногидрат $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$ и гексагидрат $ZrO(OH)_2 \cdot 6H_2O$, что соответствует брутто-составам $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ и $ZrO_2 \cdot 7H_2O$. Высокие значения количества брутто-воды говорят о гидрофильности мономера, при этом молекулы воды равномерно располагаются вокруг атома металла. Формулу $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$ можно записать как $Zr(OH)_4$. Однако полученный агрегат отличается от гидроксида по теплоте образования (гидроксид на 215 кДж/моль выгоднее) и по структуре (рис. 3). Тем не менее, считается, что при синтезе геля вначале образуется гидроксид циркония $Zr(OH)_4$, который дегидратируется до $ZrO(OH)_2$ [5].

Другим структурным элементом оксигидрата циркония является димер. Согласно рис. 2 он не является доминирующей частицей, тем не менее, процесс формирования геля не может избежать стадии димеризации. Кроме того, при гидратации димера выделяется значительное количество энергии. Наиболее выгодными степенями гидратации димера являются 1, 5, 12 и 14, в пересчете на оксид циркония данные агрегаты имеют брутто-составы $ZrO_2 \cdot 1,5H_2O$, $ZrO_2 \cdot 3,5H_2O$, $ZrO_2 \cdot 7H_2O$ и $ZrO_2 \cdot 8H_2O$. Наибольшее количество энергии выделяется при образовании пентагидрата $[ZrO(OH)_2]_2 \cdot 5H_2O$ (рис. 4).

Тример оксигидрата циркония представляет собой равносторонний треугольник с расстоянием между атомами металла равным 3,3 Å. Наиболее вероятные степени гидратации тримера: 1, 3, 4, 9, 12, 16 и 19. Этому соответствует брутто-состав $ZrO_2 \cdot 1,3H_2O$, $ZrO_2 \cdot 2H_2O$, $ZrO_2 \cdot 2,3H_2O$, $ZrO_2 \cdot 4H_2O$, $ZrO_2 \cdot 5H_2O$, $ZrO_2 \cdot 6,3H_2O$ и $ZrO_2 \cdot 7,3H_2O$. Это свидетельствует о возможности образования как плотных, так и рыхлых структур из одних и тех же структурных элементов. Доминирование тех или иных фракций зависит от

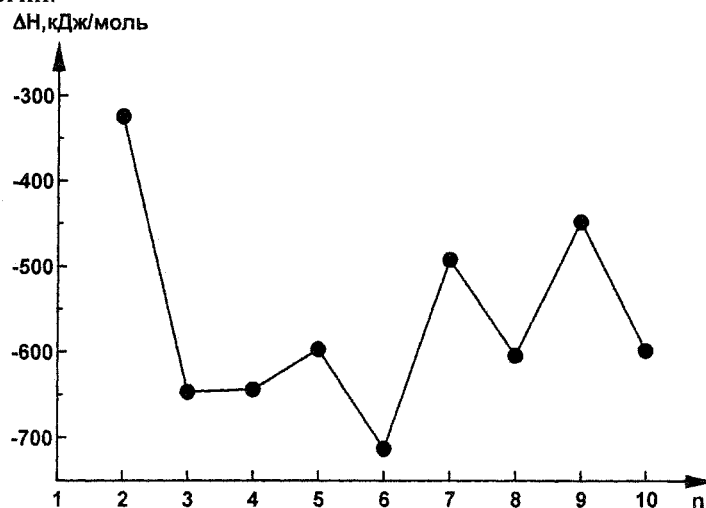
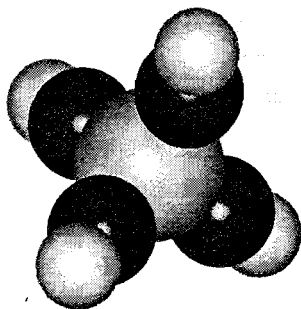
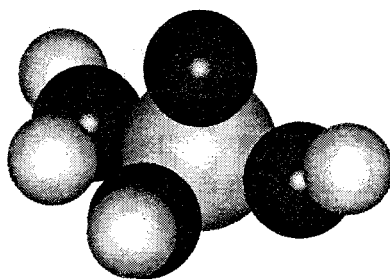


Рис. 2. Зависимость теплоты реакции присоединения мономера от степени полимеризации



а)

Рис. 3. а) гидроксид циркония $Zr(OH)_4$;
б) моногидрат мономера $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$



б)

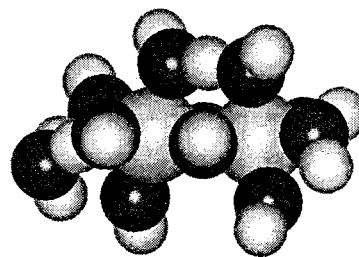


Рис. 4. Пентагидрат димера $[ZrO(OH)_2]_2 \cdot 5H_2O$

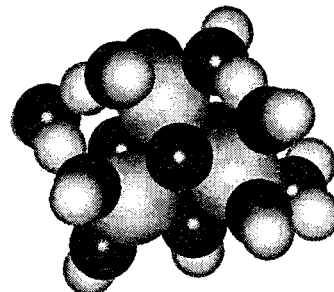


Рис. 5. Тетрагидрат тримера $[ZrO(OH)_2]_3 \cdot 4H_2O$

внешних условий (температура, pH и др.). Наибольшее количество энергии выделяется при образовании тетрагидрата $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5).

Согласно классической теории гель оксигидрата циркония формируется из тетрамеров, которые в свою очередь получены из димеров [6]. «Классический» тетрамер имеет форму квадрата в углах которого расположены атомы циркония. Согласно расчетам (см. рис. 2), тетрамер является одной из предпочтительных структурных единиц оксигидрата циркония, однако, полученная структура отличается от классической. Наиболее вероятные степени гидратации тетрамера: 1, 4, 6 и 8. Этому соответствует брутто-составы $\text{ZrO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Молекулы воды изменяют исходную структуру тетрамера, путём образования мостиковых связей. Таким образом, исходная форма переходит в искаженный квадрат с расстоянием между атомами циркония $3,16 \text{ \AA}$. Наибольшее количество энергии выделяется при образовании октагидрата $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6). Размер всего агрегата составляет $\sim 7 \text{ \AA}$, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [6].

Пентамер представляет собой квадратную пирамиду со стороной основания $3,2 \text{ \AA}$ и высотой $3,8 \text{ \AA}$. Наиболее вероятные степени гидратации пентамера: 1, 5, 7, 9, 11 и 15. Этому соответствует брутто-составы $\text{ZrO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Наибольшее количество энергии выделяется при образовании нонагидрата $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что значения величин, полученные при моделировании соответствуют экспериментальным. Рассчитанные значения брутто-состава близки к термогравиметрическим данным [7]. Для всех степеней полимеризации теплоты реакции присоединения мономера лежат в интервале $320\text{--}720 \text{ кДж/моль}$, что соответствует образованию одной или нескольких мостиковых связей. Теплоты гидратации лежат в интервале $40\text{--}160 \text{ кДж/моль}$, соответствующему образованию координационных связей с молекулами воды, а также водородных связей.

В целом, при присоединении мономера выделяется больше энергии, чем при гидратации, поэтому процесс полимеризации является термодинамически более выгодным. Однако, в реальных условиях на стадии синтеза, количество воды в системе значительно превосходит количество металла (приблизительно в $10^3\text{--}10^4$ раз), а, следовательно, структурообразование геля должно идти по следующим этапам: гидратация исходных частиц, сополимеризация гидратированных фрагментов, удаление «лишней» воды из центра агрегата на периферию. Если последний этап, в силу каких-либо причин, отсутствует, то образуется рыхлый агрегат, насыщенный водой (рис. 7). Такой агрегат будет легко разрушаться на первичные гидратированные фрагменты. Если после сополимеризации происходит частичное

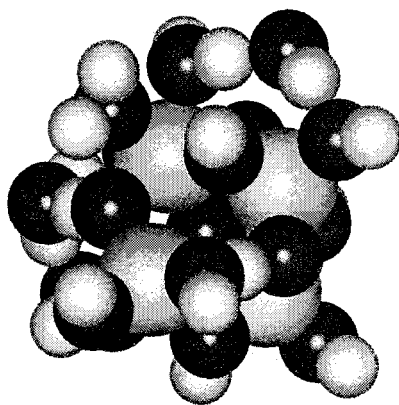


Рис. 6. Октагидрат тетрамера $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

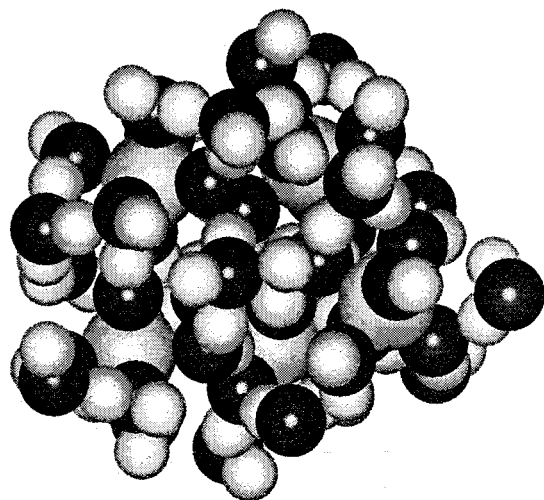


Рис. 7. Агрегат, содержащий большое количество воды

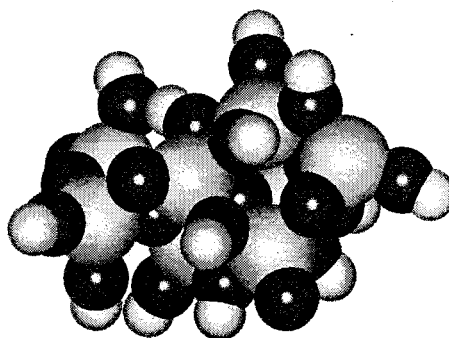


Рис. 8. Агрегат с жестким каркасом

обезвоживание и, как следствие, образование мостиковых оксо-, и ол-связей, то образовавшийся агрегат будет иметь жесткий каркас, стойкий к деструкции (рис. 8).

Заключение

Обнаружено, что для различных степеней полимеризации оксигидратов циркония существует несколько наиболее вероятных степеней гидратации. Для всех агрегатов брутто-состава $ZrO_2 \cdot kH_2O$ количество брутто-воды находится в пределах 2–8.

Молекулы воды видоизменяют негидратированную структуру путём образования мостиковых ол- и аква-связей. Для некоторых структурных перестроек низкомолекулярных фрагментов достаточно энергии гидратации. В результате гидратации образуются частицы окружённые концевыми ОН- и аква-группами.

Структурообразование геля идет через гидратацию исходных частиц и сополимеризацию гидратированных фрагментов. В результате этого образуется рыхлый агрегат, насыщенный водой. Если после сополимеризации происходит частичное обезвоживание и, как следствие, образование мостиковых оксо-, и ол-связей, то образовавшийся агрегат будет иметь жесткий каркас, стойкий к деструкции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056).

Литература

1. Амфлетт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. – М.: Мир, 1966. – 188 с.
2. Генетический алгоритм для прогноза строения и свойств молекулярных агломератов в органических веществах / М.А. Гришина, Е.В. Барташевич, В.А. Потемкин и др. // Журн. структ. химии. – 2002. – Т. 43, № 6. – С. 1128–1133.
3. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski *et al.* – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 245 s.
4. Формирование структурных элементов оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов в неравновесных условиях / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, А.А. Лымарь и др. // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 7. – С. 1192–1197.
5. О гидроокисях циркония и гафния / З.Н. Прозоровская, В.Ф. Чуваев, Л.Н. Комиссарова и др. // Журн. неорган. химии. – 1972. – Т. 17. – С. 1524–1528.
6. Рейнтен, Х.Т. Структура и свойства адсорбентов и катализаторов / Х.Т. Рейнтен. – М. Наука, 1973. – 322 с.
7. Авдин, В.В. Влияние излучения видимого и ультрафиолетового диапазона на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов циркония, иттрия и лантана / В.В. Авдин, А.В. Батист, А.А. Лымарь // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6. – Ч. 3. – С. 1104–1109.

Поступила в редакцию 20 марта 2007 г.

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИЦИДОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

В работе проиллюстрирована возможность применения разработанной математической модели для расчета энтальпии образования кристаллических бинарных соединений произвольного состава на примере силицидов *d*-элементов IV периода.

С начала прошлого века предпринимались многочисленные попытки связать те или иные свойства веществ с зарядами ядер атомов. Были получены эмпирические уравнения для решения различных частных задач. Обычно в уравнение вводится «эффективный» заряд ядра – порядковый номер элемента с переменной, как правило, не обоснованной, произвольной поправкой. При этом не учитываются взаимодействия частиц.

В работах [1, 2] предложена модель расчета стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кДж·моль⁻¹) в зависимости от суммарного заряда ядра. Однако и в этой модели не учитываются взаимодействия между частицами и используются подгоночные коэффициенты, как при любом компьютерном моделировании. Из этой модели в качестве функции взята «удельная энтальпия» h – отношение энтальпии образования к общему заряду ядер.

$$h = \frac{-\Delta_f H_{298}^\circ}{\Sigma z}, \quad (1)$$

где Σz – сумма зарядов ядер с учетом состава соединения.

По определению h – эффективная величина, так как принимается, что на каждый ядерный заряд приходится одинаковая доля энтальпии. Однако принято, что ядра пространственно разделены.

В основе разработанной математической модели расчета стандартной энтальпии образования лежат оправдавшие себя расчеты молярной теплоемкости C_p° [3, 4] и стандартной энтропии S_{298}° [5] бинарных кристаллических соединений. Разработанные математические модели расчета теплоемкости, энтропии адекватно описывают имеющиеся экспериментальные данные, приведенные в справочной литературе.

Это дало возможность использовать аналогичный прием разделения диаграммы «свойство–состав» на области твердых растворов (*ОТР*) и выделения в них кристаллообразующего (*КО*) и для рассмотрения зависимости стандартной энтальпии образования сложных веществ от состава.

Все поле «свойство–состав» разбивается на n областей квазиравновесных твердых растворов, в каждой из которых выделяются центральные кристаллообразующие компоненты. В первой *ОТР* кристаллообразующим всегда является металл. В других *ОТР* в качестве *КО* может быть принят любое устойчивое соединение, для которого известны структура, состав, энтальпия образования, т.е. h . Однако решающая роль принадлежит начальной и конечной кристаллическим структурам (в пределах *ОТР*).

Зависимость h от состава в пределах n -ой области можно отобразить линейным уравнением:

$$h_n = a_n + K_n x, \quad (2)$$

где K_n – структурный коэффициент, определяемый комбинацией линейных структурных характеристик расположения частиц k и координационного числа (k_{kv}). Свободный член a_n определяется для каждой *ОТР* экстраполяцией зависимости $h - x$ на $x = 0$, либо аналитически.

Для любой системы зависимость $h - x$ начинается с нуля (первая *ОТР*), так как $\Delta_f H_{Me,x,298}^\circ = 0$ – по определению. Так как для каждой *ОТР* K_n имеет свое численное значение, определяемое сочетанием линейных характеристик k для веществ на границах *ОТР* [6], то коор-

динаты самих границ аналитически определяются совместным решением уравнений (2) для сопряженных областей.

В качестве объектов рассмотрения выбраны важные с теоретической и практической сторон силициды 3d-элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

Система Ti–Si

Из данных табл. 1 следует, что в системе титан – кремний можно выделить три области твердых растворов в соответствии с изменениями кристаллических структур: Ti – Ti₅Si₃, Ti₅Si₃ – TiSi и TiSi – TiSi₂.

Стандартная энтальпия образования силицидов титана TiSi_x

Таблица 1

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, [9–11]	z(TiSi _x)	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$, ур. (3–5)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, ур. (1)
1	Ti ₆ Si TiSi _{0,167}	тетр. (куб.)		24,33333		1,12500	164,250 27,375
2	Ti ₃ Si TiSi _{0,333}			26,66667		2,25000	180,000 60,000
3	Ti ₅ Si ₃ TiSi _{0,6}	ГПУ-2 (Mn ₅ Si ₃)	616 123,2	30,4	4,05263	4,05000	615,600 123,120
4	Ti ₅ Si ₄ TiSi _{0,8}			33,2		4,30313	714,320 142,864
5	TiSi	ромб.-4 (MnP)	164	36	4,55556	4,55625	164,025
6	Ti ₂ Si ₃ TiSi _{1,5}			43		4,08484	351,296 175,648
7	TiSi ₂	ГПУ-3 (CrSi ₂)	180	50	3,60000	3,62426	181,213

ОТР-1: Ti – Ti₅Si₃ (x = 0÷0,6). Кристаллообразующим компонентом в этой области является титан (ОЦК-2, α-Fe). Переходу к Ti₅Si₃ (ГПУ-2, Mn₅Si₃) соответствует структурный коэффициент $K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{кч}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{2} \cdot 6 = 6,750$. Расчетное уравнение (2) окончательно приобретает следующий вид:

$$h_1(\text{TiSi}_x) = 6,75x. \quad (3)$$

ОТР-2: Ti₅Si₃ – TiSi (x = 0,6÷1,0). За кристаллообразующее соединение выбран силицид Ti₅Si₃, для которого по уравнению (3) получаем значение $h = 4,050$. Переходу от Ti₅Si₃ (ГПУ) к TiSi (ромб.) отвечает коэффициент $K_2 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{кч}} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{3}{8}\right)^2 \cdot 6 = 1,265625$. Свободный член определяется как

$$a_2 = h(\text{Ti}_5\text{Si}_3) - K_2x(\text{Ti}_5\text{Si}_3) = 4,05 - 1,265625 \cdot 0,6 = 4,05 - 0,759375 = 3,290625.$$

Уравнение (2) для второй области в итоге принимает вид:

$$h_2(\text{TiSi}_x) = 3,290625 + 1,265625x. \quad (4)$$

ОТР-3: TiSi – TiSi₂ (x = 0,1÷2,0). В качестве КО соединения для третьей области выбран силицид TiSi ($h = 4,55625$). При переходе от TiSi (ромб.) к TiSi₂ (ГПУ-3) структурный коэффициент определяется следующим образом $K_3 = k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{кч}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{3(\sqrt{2}-1)}{2} \cdot 4 = 0,9320$. Численное значение свободного члена определяется аналитически $a_3 = h(\text{TiSi}) - K_3x(\text{TiSi}) = 4,55625 - 10,932 \cdot 1 = 5,48825$.

Уравнение (2) можно для ОТР-3 представить таким образом:

$$h_3(\text{TiSi}_x) = 5,48825 - 0,932x. \quad (5)$$

Результаты расчетов по уравнениям (3)–(5) приведены в табл. 1 и на рис. 1. Зависимость $h(\text{TiSi}_x)$ – x аналогична по форме («журавлик») взаимосвязи $h(\text{CrO}_x)$ – x [7].

Рассмотрение последующих систем приводится конспективно (по типу системы Ti – Si).

Система V–Si

ОТП-1: V – V₅Si₃ (x = 0÷0,6).

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{кч}} = 1 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 6 = 4,242264.$$

$$h_1(\text{VSi}_x) = 4,24264 x. \tag{6}$$

ОТП-2: V₅Si₃ – VSi (x = 0,6÷1,0).

$$K_2 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{кч}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\sqrt{6}}{6} \cdot 4 = 1,15470.$$

$$h_2(\text{VSi}_x) = 1,85276 - 1,1547 x. \tag{7}$$

ОТП-3: VSi – VSi₂ (x = 1,0÷2,0).

$$K_3 = k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{кч}} = \frac{1}{2} \cdot (\sqrt{3} - 1) \cdot 4 = 1,46410.$$

$$h_3(\text{VSi}_x) = 4,47156 - 1,4641 x. \tag{8}$$

Результаты расчетов по уравнениям (6)–(8) приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Стандартная энтальпия образования силицидов ванадия VSi_x

Таблица 2

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, [9–11]	$z(\text{VSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$, ур. (6–8)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, ур. (1)
	1	2	3	4	5	6	7
1	V ₃ Si VSi _{0,333}	куб.-2 (CrSi ₃)	117,152 39,051	27,66667	1,40964	1,41423	117,381 39,127
2	V ₂ Si VSi _{0,5}	ромб. (ГПУ)	128,449 64,225	30	2,14082	2,12132	127,279 63,640
3	V ₅ Si ₃ VSi _{0,6}	ГПУ-2 (Mn ₅ Si ₃)	401,664 80,333	31,4	2,55838	2,54558	399,657 79,931
4	VSi	куб.-4 (FeSi)	110,876	37	2,99665	3,00746	111,276
5	V ₂ Si ₃ VSi _{1,5}		200,832 100,416	44	2,28218	2,27641	200,324 100,162
6	VSi ₂	ГПУ (тетр.) (MnSi ₂)	78,450	51	1,53824	1,54336	78,711

Система Cr–Si

ОТП-1: Cr – Cr₃Si (x = 0÷0,333).

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{кч}} = 2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot 6 = 4,77297.$$

$$h_1(\text{CrSi}_x) = 4,77297 x. \tag{9}$$

ОТП-2: Cr₃Si – Cr₅Si₃ (x = 0,333÷0,6).

$$K_2 = k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{тетр.}} \cdot k_{\text{кч}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 4 = 1,59099.$$

$$h_2(\text{CrSi}_x) = 1,06066 + 1,59099 x. \tag{10}$$

ОТП-3: Cr₅Si₃ – CrSi₂ (x = 0,6÷2,0).

$$K_3 = k_{\text{тетр.}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{кч}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot 4 = 0,61237.$$

$$h_3(\text{CrSi}_x) = 2,38267 - 0,61237 x. \tag{11}$$

Результаты расчетов по уравнениям (9)–(11) приведены в табл. 3 и на рис. 3.

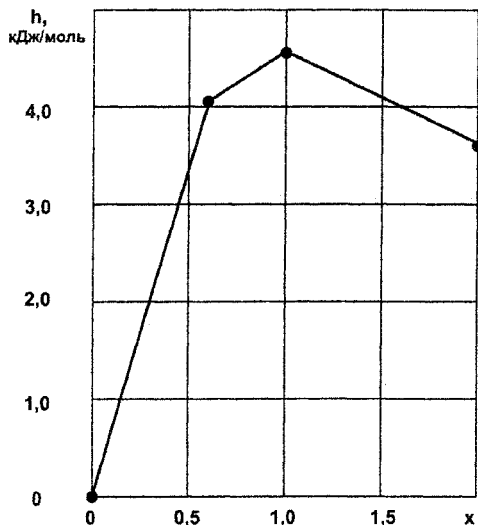


Рис. 1. Зависимость удельной энтальпии h от состава x силицидов титана
● – эксперимент; — – расчет

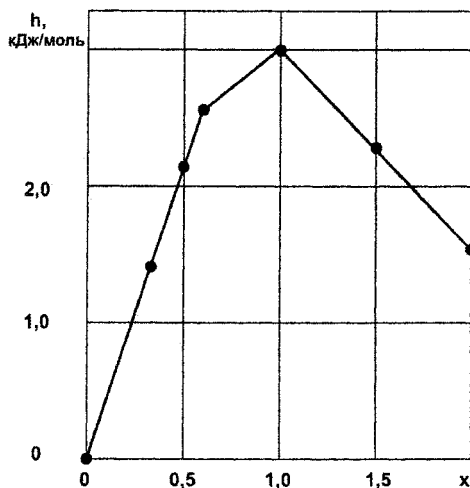


Рис. 2. Зависимость удельной энтальпии h от состава x силицидов ванадия
● – эксперимент; — – расчет

Стандартная энтальпия образования силицидов хрома CrSi_x

Таблица 3

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, [9–11]	$z(\text{CrSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$, ур. (9–11)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, ур. (1)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Cr_3Si $\text{CrSi}_{0,333}$	куб.-2 (CrSi_3)	$138,072 \pm 6,276$ 46,024				136,824 45,608
2	Cr_2Si $\text{CrSi}_{0,5}$	куб.-4 (CaF_2)		31		1,85616	115,082 57,541
3	Cr_5Si_3 $\text{CrSi}_{0,6}$	тетр.(ГПУ-4) (W_5Si_3)	$326,352 \pm 6,092$ 65,270	32,4	2,01451	2,01525	326,470 65,294
4	Cr_4Si_3 $\text{CrSi}_{0,75}$	куб.-4 (Th_3P_4)		34,5		1,92339	265,428 66,357
5	CrSi	куб.-4 (FeSi)	$71,128 \pm 6,276$	38	1,87179	1,77030	67,271
6	Cr_3Si_4 $\text{CrSi}_{1,333}$	куб.-8 (MgAl_2O_4)		42,66667		1,56618	200,472 66,824
7	Cr_2Si_3 $\text{CrSi}_{1,5}$	ГПУ-2 (NiAs)		45		1,46412	131,770 65,885
8	CrSi_2	ГПУ-3 (CrSi_2)	$59,831 \pm 4,184$	52	1,15060	1,15793	60,212

Система Mn–Si

ОТР-1: $\text{Mn} - \text{Mn}_3\text{Si} (\text{Mn}_5\text{Si}_2) \quad x = 0 \div 0,333 (0,4).$

$$K_1 = k_{\text{куб}1} \cdot k_{\text{куб}2} \cdot k_{\text{ку}} = (\sqrt{2} - 1) \cdot \frac{3}{2} \cdot 6 = 3,72792.$$

$$h_1(\text{MnSi}_x) = 3,72792 x. \tag{12}$$

ОТР-2: $\text{Mn}_3\text{Si} - \text{MnSi} \quad x = 0,333(0,4) \div 1,0.$

$$K_2 = k_{куб2} \cdot k_{куб.} \cdot k_{кч} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{4}{9}\right) \cdot 4 = 0,88889.$$

$$h_2(\text{MnSi}_x) = 1,10269 + 0,88889x. \quad (13)$$

ОТР-3: $\text{MnSi} - \text{MnSi}_2 \quad x = 1,0 \div 2,0.$

$$K_3 = k_{куб.} \cdot k_{тетр.} \cdot k_{кч} = 2(\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{1}{6\sqrt{6}} \cdot 4 = 0,39848.$$

$$h_3(\text{MnSi}_x) = 2,39006 - 0,39848x. \quad (14)$$

Результаты расчетов по уравнениям (12)–(14) приведены в табл. 4 и на рис. 4.

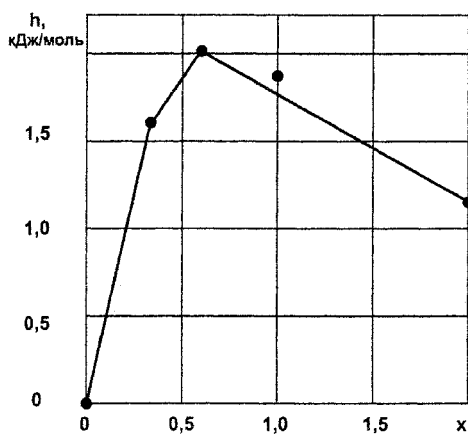


Рис. 3. Зависимость удельной энтальпии h от состава x силицидов хрома
● – эксперимент; — – расчет

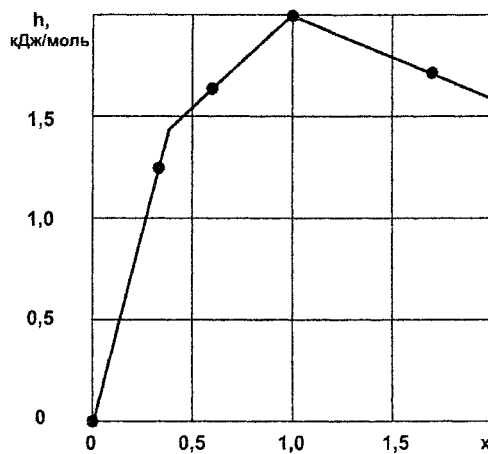


Рис. 4. Зависимость удельной энтальпии h от состава x силицидов марганца
● – эксперимент; — – расчет

Таблица 4

Стандартная энтальпия образования силицидов марганца MnSi_x

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, [9–11]	$z(\text{MnSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$, ур. (12–14)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, ур. (1)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Mn_6Si $\text{MnSi}_{0,167}$			27,33333		0,61232	101,896 16,983
2	Mn_3Si $\text{MnSi}_{0,333}$	куб.-2 (CrSi_3)	$110,876 \pm 6,276$ 36,959	29,66667	1,24580	1,24264	110,595 36,865
3	Mn_5Si_3 $\text{MnSi}_{0,6}$	ГПУ-2 (Mn_5Si_3)	$273,215 \pm 8,368$ 54,643	33,4	1,63602	1,63602	273,215 53,643
4	MnSi	куб.-4 (FeSi)	$77,822 \pm 8,368$	39	1,99544	1,99158	77,672
5	$\text{MnSi}_{1,7}$	тетр.-16 (MnSi_2)	$83,680 \pm 8,368$	48,8	1,71475	1,71265	83,577
6	MnSi_2	тетр.-16 (MnSi_2)		53		1,59310	84,434
7	Mn_2Si_3 $\text{MnSi}_{1,5}$			46		1,79234	164,896 82,448
8	Mn_3Si_2 $\text{MnSi}_{0,667}$			34		1,69528	172,920 57,640
9	Mn_2Si $\text{MnSi}_{0,5}$			32		1,54713	99,016 49,508

Система Fe–Si

ОТР-1: Fe – Fe₅Si₃ (x = 0÷0,6).

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 4 = 3,07920.$$

$$h_1(\text{FeSi}_x) = 3,0792 x. \quad (15)$$

ОТР-2: Fe₅Si₃ – FeSi (x = 0,6÷1,0).

$$K_2 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot 4 = 1,33333.$$

$$h_2(\text{FeSi}_x) = 0,58196 + 1,33333 x. \quad (16)$$

ОТР-3: FeSi – FeSi_{2,5} (x = 1,0÷2,5).

$$K_3 = k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{тетр.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{6} \cdot 4 = 0,54433.$$

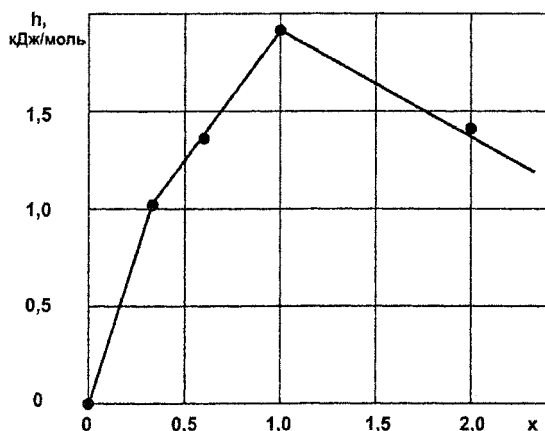
$$h_3(\text{FeSi}_x) = 2,45962 - 0,54433 x. \quad (17)$$

Результаты расчетов по уравнениям (15)–(17) приведены в табл. 5 и на рис. 5.

Стандартная энтальпия образования силицидов железа FeSi_x

Таблица 5

№	Вещество	Структура	– Δ _f H, [9–11]	z(FeSi _x)	h _{1,2,3}	h _{1,2,3} , ур. (15–17)	– Δ _f H,
							ур. (1)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Fe ₃ Si FeSi _{0,333}		93,8±6,276 31,267	30,667	1,01958	1,02640	94,429 31,476
2	Fe ₅ Si ₃ FeSi _{0,6}	ГПУ-2 (Mn ₅ Si ₃)	234,304±6,276 46,861	34,4	1,36223	1,38896	237,697 47,539
3	FeSi	куб.-4 (FeSi)	76,576±4,184	40	1,91418	1,91529	76,612
4	Fe ₃ Si ₄ FeSi _{1,333}			44,667		1,73385	232,335 77,445
5	Fe ₂ Si ₃ FeSi _{1,5}			47		1,64313	154,454 77,227
6	FeSi ₂	тетр. (MnSi ₂)	76,149±6,276	54	1,41017	1,37096	74,032
7	Fe ₃ Si ₇ FeSi _{2,333}		208,362±6,276 69,454	58,667	1,18388	1,18952	209,355 69,785

Рис. 5. Зависимость удельной энтальпии *h* от состава *x* силицидов железа
● – эксперимент; — – расчет

Система Co–Si

ОТР-1: Co – Co₂Si (x = 0÷0,5).

$$K_1 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot 6 = 3,57973.$$

$$h_1(\text{CoSi}_x) = 3,57973 x. \quad (18)$$

ОТР-2: Co₂Si – CoSi (x = 0,5÷1,0).

$$K_2 = k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4 = 1,29904.$$

$$h_2(\text{CoSi}_x) = 1,14035 + 1,29904 x. \quad (19)$$

ОТР-3: CoSi – CoSi₂ (x = 1,0÷2,0).

$$K_3 = k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\sqrt{3}-1}{2} \right) \cdot 4 = 0,73205.$$

$$h_3(\text{CoSi}_x) = 3,17144 - 0,73205 x. \quad (20)$$

Результаты расчетов по уравнениям (18–20) приведены в табл. 6 и на рис. 6.

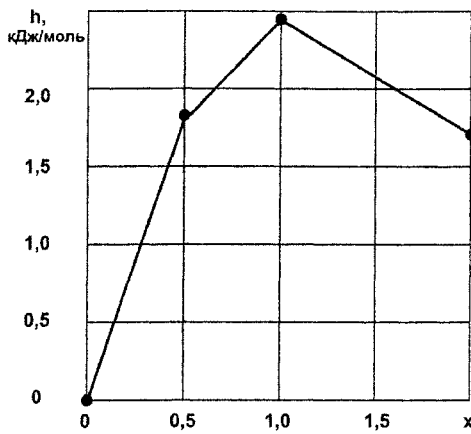


Рис. 6. Зависимость удельной энтальпии h от состава x силицидов кобальта
● – эксперимент; — – расчет

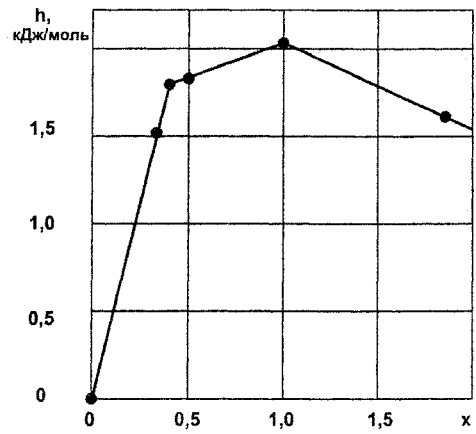


Рис. 7. Зависимость удельной энтальпии h от состава x силицидов никеля
● – эксперимент; — – расчет

Таблица 6

Стандартная энтальпия образования силицидов кобальта CoSi_x

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, [9–11]	$z(\text{CoSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$, ур. (18–20)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, ур. (1)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Co_3Si $\text{CoSi}_{0,333}$			31,666		1,19324	113,358 37,786
2	Co_2Si $\text{CoSi}_{0,5}$	ромб.	$124,265 \pm 66276$ $62,132$	34	1,82742	1,78987	121,711 60,855
3	CoSi	куб.	$100,416 \pm 6,276$	41	2,44917	2,43939	100,015
4	CoSi_2	куб.	$93,973 \pm 4,184$	55	1,70860	1,70734	93,904
5	Co_2Si_3 $\text{CoSi}_{1,5}$			48		2,07337	199,043 99,522

Система Ni–Si

ОТР-1: Ni – Ni₅Si₂ (x = 0÷0,4).

$$K_1 = k_{\text{ГЦК}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot \sqrt{2} \cdot 6 = 4,5.$$

$$h_1(\text{NiSi}_x) = 4,5x. \tag{21}$$

ОТР-2: Ni₅Si₂ – NiSi (x = 0,4÷1,0).

$$K_2 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \sqrt{2} \cdot \frac{1}{6\sqrt{6}} \cdot 4 = 0,38490.$$

$$h_2(\text{NiSi}_x) = 1,64604 + 0,3849x. \tag{22}$$

ОТР-3: NiSi – NiSi₂ (x = 1,0÷2,0).

$$K_3 = k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{1}{6\sqrt{6}} \cdot \sqrt{6}(\sqrt{3} - 1) \cdot 4 = 0,48804.$$

$$h_3(\text{NiSi}_x) = 2,51898 - 0,48804x. \tag{23}$$

Результаты расчетов по уравнениям (21)–(23) приведены в табл. 7 и на рис. 7.

Таблица 7

Стандартная энтальпия образования силицидов никеля NiSi_x

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$,	$z(\text{NiSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$, ур. (21–23)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$,
			[9–11]				ур. (1)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Ni ₃ Si NiSi _{0,333}	куб.-1 (Cu ₃ Au)	148,950±15,662 49,650	32,667	1,51990	1,5000	147,000 49,000
2	Ni ₅ Si ₂ NiSi _{0,4}	ГПУ	301,666±2,992 60,333	33,60	1,79563	1,79904	302,370 60,474
3	Ni ₂ Si NiSi _{0,5}	ГПУ-2 (Ni ₂ In)	128,080±12,552 64,040	35,0	1,82971	1,83849	128,694 64,347
4	Ni ₃ Si ₂ NiSi _{0,667}	ГПУ		37,333		1,90264	213,096 71,032
5	NiSi _{1,856}	куб.-4 (CaF ₂)	87,027±8,368	53,984	1,61209	1,61318	87,086
6	NiSi	ромб.-4 (MnP)	85,354±8,368	42,0	2,03224	2,03044	85,299
7	NiSi ₂	куб.	86,7±2,492	56,0		1,54290	86,402
8	Ni ₂ Si ₃ NiSi _{1,5}			49,0		1,78620	175,048 87,524

Заключение

1. Результаты расчетов по разработанной модели не выходят за пределы доверительных интервалов экспериментальных данных и существенно их уточняют.
2. Модель обладает предсказательностью и позволяет рассчитывать энтальпии образования силицидов 3d-элементов произвольного состава.
3. Полученные данные могут использоваться как справочные, а так же в технических и физико-химических расчетах особенно в области малых содержаний кремния (стали и сплавы).

Литература

1. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
2. Моисеев, Г.К. Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл – бор / Г.К. Моисеев, А.Л. Ивановский // Изв. ЧНЦ УрО РАН, 2005. – Вып. 3(29). – С. 5–9.
3. Рябухин, А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических соединений / А.Г. Рябухин // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 4(21). – С. 38–42.
4. Рябухин, А.Г. Расчет молярных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических бинарных соединений (бертоллидов) / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 4. – № 8(24). – С. 134–141.
5. Рябухин, А.Г. Математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6. – № 6(46). – С. 179–186.
6. Рябухин, А.Г. Математическая модель расчета энтальпии образования оксидов / А.Г. Рябухин // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2005. – Вып. 4(30). – С. 31–35.
7. Рябухин, А.Г. Расчет стандартной энтальпии кристаллических оксидов хрома / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Вып. 2(32). – 2006. – С. 29–32.
8. Рябухин, А.Г. Расчет стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005 – Вып. 6. – № 10 (50) – С. 9–13.

9. Корнилов, И.И. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом / И.И. Корнилов, В.В. Глазова. – М.: Наука, 1967. – 255 с.

10. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 2. Металл-кислородные соединения силикатных систем / под ред. Н.А. Торопова. – Л.: Наука, 1969. – 372 с.

11. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – ВИНТИ. – 1974. – Вып. VII (Т.2). – 343 с.

Поступила в редакцию 18 марта 2007 г.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ МЕХАНИЗМА ДИФФУЗИИ АРНОЛЬДА

Ю.И. Сухарев

В гелевых образцах оксигидрата циркония наблюдается сложная система конформного движения (как линейно-перемещательного так вращательного) крупных макромолекулярных образований (микроэлектрофрез), так и ионного потокового направленного перемещения внутри или вокруг них. Такие динамические системы со временем эволюционируют, вследствие развития в оксигидрате циркония процессов полимеризации – деструкции. Колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызываются относительно редкими стохастическими трансформациями макромолекул геля, которые, оставаясь координатно малоподвижными (если рассматривать координату их центра масс) в пространстве ячейки, непрерывно «накачивают» ионно-диффузионные потоки в геометрически вытянутом объеме геля. В этом состоит смысл и своеобразие механизма диффузии Арнольда в гелевых системах.

Введение

Теоретические и экспериментальные исследования в области коллоидно-химического взаимодействия компонентов в системах «водный раствор электролита – гелеобразный оксигидратный сорбент-коллектор» представляет огромный интерес. Знание тонких явлений этих систем позволит проводить направленный синтез специфических гелевых сорбентов, а также создать новые технологии обработки воды от техногенных загрязнений, как биогенных, так неорганических.

1. Физическая модель гелевого состояния

Физическая модель гелевого состояния оксигидратов тяжелых металлов (таких как Zr, Nb, Ti и т.д.) может быть описана следующим образом. Возникновение стохастического шума в гелевой системе оксигидрата циркония (то есть отражения внутренних действующих сил, например, вязкого трения) регистрировались нами по возникновению самопроизвольного импульсного микроэлектротока в электрохимической ячейке [1, 4]. Пример динамических кривых изменения тока представлен на рис. 1.

Попытаемся априори, используя самые общие коллоидно-физические представления, рассмотреть сущность названных процессов.

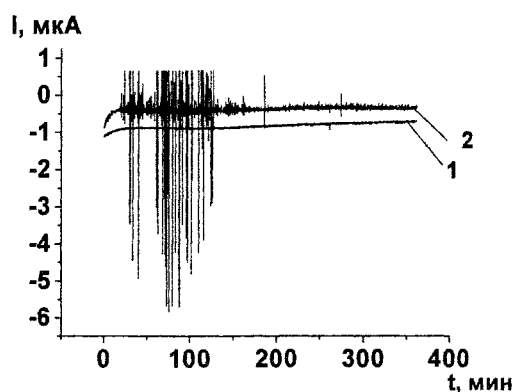


Рис. 1. Выборочная кинетическая кривая электрического тока самоорганизации оксигидрата циркония, рН = 9,00, $n = 0,00235$ моль, 1 – L = 1 см, 2 – L = 0,5 см, T = 284 К

Будем полагать, что макромолекулярные коллоидные конструкции оксигидратов окружены поляризованным диффузным двойным электрическим слоем (ДЭС). Это общеизвестный факт. Как установлено квантово-химическими расчетами в [2], эти конструкции имеют огромное число конформеров (то есть структур), энергия перехода между которыми близка тепловой. Поэтому даже при достаточно невысокой температуре (например, 298 К) макромолекулярные структуры изменяются, перестраиваются, как бы извиваются в микросмысле, и, вследствие сил вязкостного трения идут следующие процессы: диффузные поляризованные ДЭС разрываются с выплеском (накачиванием) ионно-молекулярных потоков, либо поглощают их. Причины этого чисто термодинамические, – при макромолекулярных конформерных перестройках энергия ДЭС, окружающих их, стремится к минимизации. Это достигается выплеском ионных потоков, их колебательно-перемещательным движением, либо связыванием в новых ДЭС.

Таким образом, в гелевых образцах оксигидрата иттрия наблюдается сложная система движения (как линейно-перемещательного и колебательно-вращательного) крупных макромолекулярных образований (микроэлектрофорез), так и ионного потокового направленного перемещения внутри или вокруг них. Помимо молекулярно конформерного движения существует и поступательное перемещение гелевых макромолекул иной природы (это установлено Дерягиным [3]). Поэтому представляется вполне реальным возникновение разности потенциалов на платиновых электродах и, следовательно, возможна экспериментальная регистрация микротоков в системе во времени [4]. Такие динамические системы со временем эволюционируют, вследствие развития в оксигидрате циркония процессов полимеризации – деструкции. Следует отметить, что форма геометрического объема геля (форма электрохимической ячейки), вероятно, очень сильно, если не определяющее, характеризует величину возникающей разности потенциалов в гелевой системе, так как линейная скорость зависит от нормального сечения электрохимической ячейки.

В удлиненной электрохимической ячейке наблюдается и еще одно очень важное явление – синхронизация процессов в гелевой системе.

2. Синхронизация периодических оксигидратных систем

Синхронизация нелинейных колебаний – одно из фундаментальных явлений природы. Его можно рассматривать как простейший пример самоорганизации взаимодействующих нелинейных систем. Под синхронизацией в гелевой системе мы понимаем установление некоторых соотношений между характерными временами токовых выплесков, частотами или фазами колебаний парциальных подсистем в результате их взаимодействия. В рамках классической теории синхронизации различают вынужденную синхронизацию, то есть синхронизацию автоколебаний внешним воздействием или сигналом, и взаимную синхронизацию, наблюдающуюся при взаимном влиянии двух автоколебательных подсистем (близко расположенных множеств). В обоих случаях проявляются одни и те же эффекты, связанные с двумя классическими механизмами синхронизации: захватом собственных частот (и, собственно, фаз) колебаний или же подавлением одной из двух независимых частот квазипериодических колебаний.

Колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызываются относительно редкими стохастическими трансформациями макромолекул геля, которые, оставаясь координатно малоподвижными (если рассматривать координату их центра масс) в пространстве ячейки (вследствие своей огромной массы), непрерывно «накачивают» ионно-диффузионные потоки в геометрически вытянутом объеме геля. В этом и состоит смысл и своеобразие механизма диффузии Арнольда в гелевых системах [5].

С формально-математической точки зрения эффект синхронизации состоит в том, что два характерных собственных временных масштаба взаимодействующих колебательных систем, которые в отсутствие связи являются независимыми, при взаимодействии оказываются целочисленно кратными или рационально связанными. При этом важно, что эта кратность оказывается фиксированной в некоторой конечной области значений параметров системы, называемой областью синхронизации [5]. Это может быть и объем гелевой фазы в удлиненной электрохимической ячейке. Размеры этой области пока оценивать не будем.

Отсюда следует важнейшая особенность явления синхронизации оксигидратного геля: в любом нормальном сечении электрохимической ячейки ионно-молекулярные потоки (или сечения Пуанкаре) структурно очень близки (практически инвариантны).

Таким образом, если поместить неподвижный гелевый образец (без механического перемешивания), например, оксигидрата циркония, в электрохимическую ячейку, то можно визуально наблюдать за макромолекулярными гелевыми превращениями в его объеме, если найти возможность регистрировать каким-то образом изменения вторичных ионно-молекулярных потоков только в некотором сечении геля в динамике.

Один из способов наблюдения сечений Пуанкаре очевиден, - нужно создать внешнюю замкнутую электроцепь, путем помещения в гель платиновых электродов, которые позволяют измерять мгновенную ($i, i+1, i+2 \dots i+n$) разность потенциалов между электродами, а, следовательно, и мгновенный электрический ток (или, что то же самое, мгновенный ионный поток в гелевой фазе) во внешней цепи проводников первого рода.

3. Экспериментальная часть

Приготовление гелей выполняли двумя путями. Своеобразие первого метода заключалось в том, что свежеполученный гель термостатировали (298 К) и помещали в реактор с непрерывным направленным механически щадящим перемешиванием в течение 50 суток. То есть созревание (формирование) его зародышевых структурных гелевых агрегатов можно рассматривать как длительный самоорганизующийся процесс.

При этом в лабораторную ёмкость на 20 л наливали 1698 мл раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0,94M), затем добавляли 3400 мл дистиллированной воды. При перемешивании с постоянной скоростью в систему по каплям вводили раствор NH_4OH (1:9) в количестве 7800 мл. В процессе синтеза контролировали pH раствора и доводили его до заданного значения ($pH = 9,25$). Щадящее слабое перемешивание в условиях термостатирования не прекращали в течение 50 суток.

Второй метод синтеза предполагает получение свежего геля и последующее его исследование сразу после синтеза. При синтезе и исследовании варьировали температуру в интервале 282–286 К. Данная температурная область была выбрана с целью обнаружения термотропных жидкокристаллических переходов в оксигидратном геле.

Затем отбирали некоторый объем геля через определенное время, помещали в электрохимическую ячейку и производили замеры мгновенных электротоков самоорганизации.

4. Обсуждение результатов

Экспериментальные зависимости изменения тока самоорганизации гелевой системы от времени анализировали путем построения отображений первого и второго возвращения [6]. Отображения содержат по 144000 точек (время эксперимента 8 часов, частота опроса составляет 5 раз в секунду, координаты представленных рисунков (A_t, A_{t+1}, A_{t+2}) – это электрический ток в амперах (нА, мкА) в моменты времени τ или $\tau + 1, \tau + 2$).

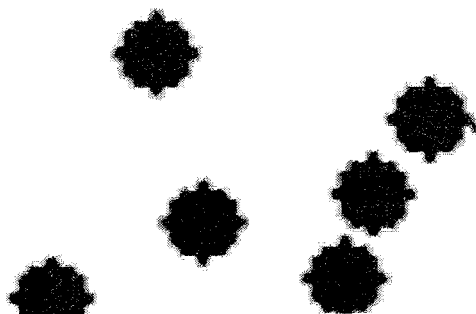


Рис. 2. Геометрия точечных множеств токовых выплесков

Отображения носят как регулярный, так и хаотический характер. Можно выделить следующие основные типы стохастических проявлений (точечное зачернение рисунка) в гелевой системе: 1) стохастическое море [7]; 2) линейные участки, окруженные стохастическим слоем, геометрически правильное расположение отдельных точек (точечные структуры); 3) сэндвичевые (плоскостные) перемежающиеся структуры, рис. 4; 4) сложная пространственная паутина, рис. 3.

На рис. 2 представлена геометрия неких точечных множеств, формирующих все рисунки. Представленные точечные конструкции очень напоминают предельные L множества, которые являются совокупностью окружностей [7]. Эти множества похожи на дракон Сан-Марко – самоквадрируемое множество, основанное на двух инверсиях отображения $x \rightarrow 3x(1-x)$. То есть данное множество образуется в результате инверсных отображений токовых выплесков гелевой системы в узкую область пространства (се-

чения Пуанкаре). Фактически эти фигуры есть не что иное, как экспериментальные сечения тора с намотанными орбиталями ионных потоков [5].

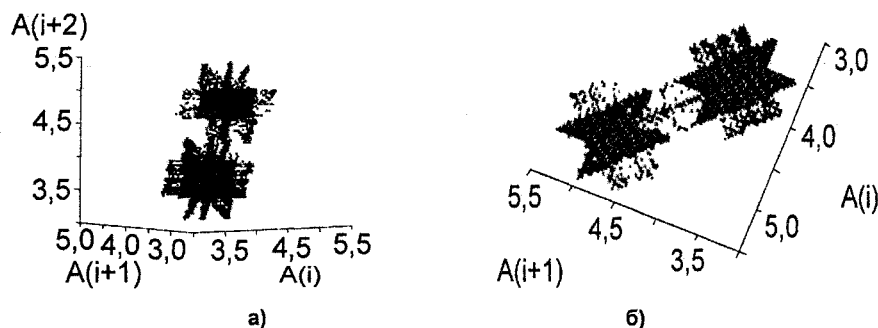


Рис. 3 Фрактальный характер сложной стохастической паутины оксигидрата циркония, где а, б – возраст геля 17 суток (разные проекции), гель синтезировали при $\text{pH} = 9,25$, $n_{\text{ZrO}_2} = 0,0094$ моль, $L = 7$ см

Была создана компьютерная программа, которая позволяет оценить количество токовых рефлексов, регистрируемых в конкретном сечении Пуанкаре.

На рис. 4 кружками обозначены точки, в которых токовые выплески повторяются (зарегистрированы) менее 5 раз, квадратами – от 5 до 10 раз, шестиугольными звездами – от 10 до 15 раз, пятиугольными обозначениями – более 15 раз. Тогда представляются очень понятными и логичными и остальные экспериментальные результаты. Отображения первого возвращения демонстрируют фактически линейные зависимости в координатах $A_{i+1} = f(A_i)$. Однако эти прямые окружены стохастическими слоями нелинейного резонанса торовых орбит.

В основу качественного анализа экспериментальных токовых выплесков оксигидрата циркония можно положить теоретические представления, развитые Г.М. Заславским и Р.З. Сагдеевым с соавторами в [6]. Уравнения ионно-молекулярного движения, описывающих орбиты в сечении Пуанкаре, записываются так [8, 10]:

$$H = \frac{1}{2I^2} - K \cos \theta \sum_{m=-\infty}^{\infty} \cos(mvt), \quad (1)$$

где H – гамильтониан системы, $K = \left| \frac{\delta \Phi}{\delta \varphi} - 1 \right|$, I – действие, δ – функция. Поскольку возмущение является периодической функцией времени, то фаза возмущения записывается $\varphi = vt + \text{const}$.

Уравнение движения имеет вид:

$$I = -K \sin \theta \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(\frac{t}{T} - n\right), \theta = I; \quad \bar{I} = I - K \sin \theta, \quad \bar{\theta} = \theta + I, \quad (2)$$

между двумя δ - функциями. При этом $I = \text{const}$, $\theta = It + \text{const}$. Принимаем, что (I, θ) – значения переменных непосредственно перед n -м толчком конформационного возмущения (или конформационной перестройки), $\bar{I}, \bar{\theta}$ – значения перед следующим $(n+1)$ толчком.

Анализ уравнений, свидетельствует о том, что выполненные нами эксперименты и анализ полученных эффектов электрических выплесков в гелевых оксигидратных системах не противоречат концепции слабого хаоса в квазирегулярных системах, развитой в [6]. Таким образом, оксигидратные гели – это квазирегулярные системы. Это хорошо видно на рис. 4, 5. Нас, естественно, интересуют случаи малых возмущений в гелевой системе, когда $K \ll 1$. Несмотря на кажущуюся простоту уравнения (2) оно является очень сложным. На приведенных экспериментальных графиках на рис. 5 сепаратрисы практически не видны, а на их месте образованы стохастические слои. Вероятно, внутри стохастического слоя (рис. 3–5) располагается семейство вложенных друг в друга инвариантных кривых. На рисунках они практически не видны, вследствие экспериментальных ограничений токового сканирования.

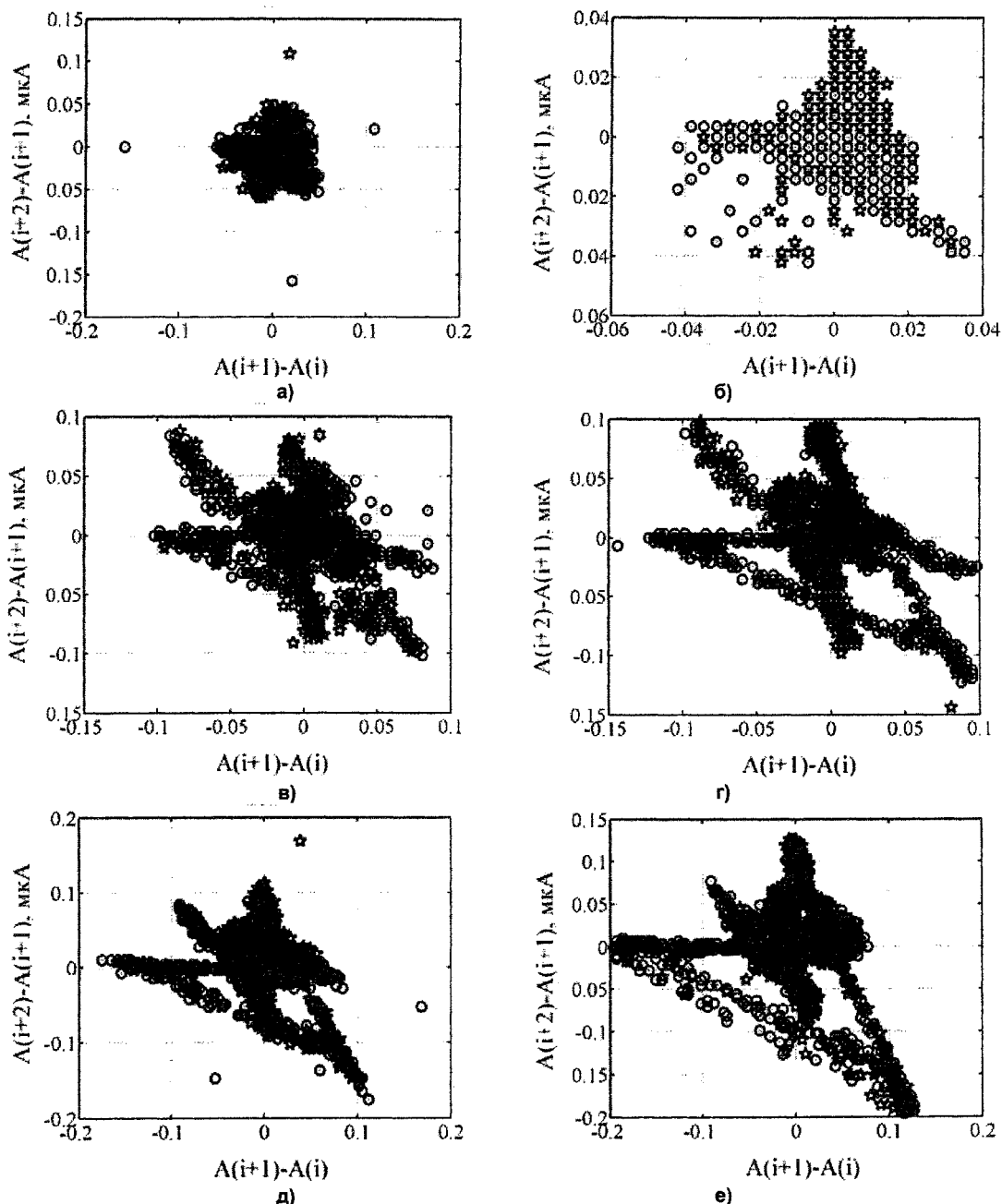


Рис. 4. Отображения второго возвращения оксигдрата циркония (гель синтезировали по второй методике): а – первый час; б – второй час; в – третий час; г – четвертый час; д – пятый час; е – шестой час. Межэлектродное расстояние 1,0 см, pH = 9,00, L = 1 см, T = 282 K

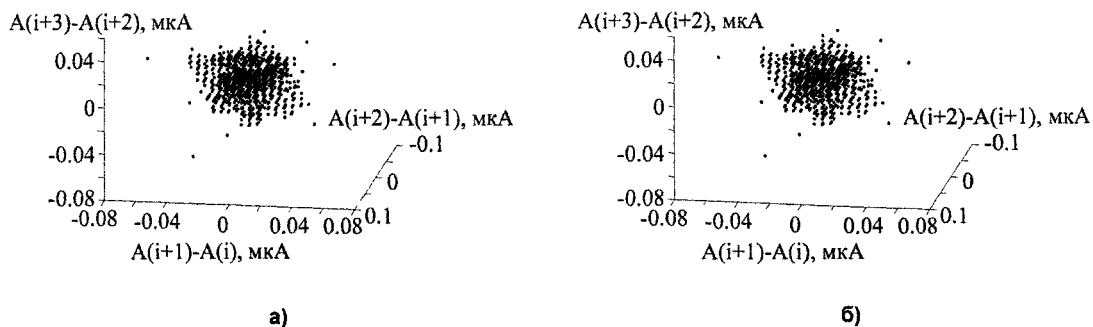


Рис. 5. Отображения второго возвращения оксигдрата циркония, синтезированного по второй методике (квазирегулярная сэндвичевая паутина), где а, б – взгляд на отображения под разным ракурсом

Вне главного стохастического слоя имеется ожерелье сепаратрисных ячеек с узкими стохастическими слоями (рис. 3–5). Эти сепаратрисные ячейки располагаются в дырах (светлых областях) стохастических областей. Дыры соответствуют нелинейным резонансам различных порядков. Между резонансами находятся инвариантные кривые, охватывающие торы (укрупненные точки на рис. 5). Поэтому фазовый портрет напоминает сэндвич с бесконечным числом чередующихся инвариантных кривых и стохастических слоев.

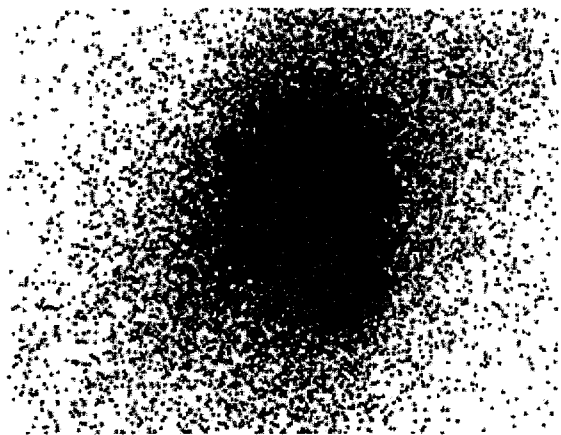


Рис. 6. Фазовый портрет стохастического моря оксигидрата циркония

Увеличение параметра K приводит к расширению стохастического слоя и, начиная с критического значения K_c , стохастические слои соединяются, образуя «стохастическое море» (рис. 6).

Объединение стохастических слоев в фазовом пространстве может образовать единую сеть, так называемую стохастическую паутину квазирегулярной гелевой оксигидратной системы (см. рис. 3–5). По этой паутине возможно сколь угодно далекое диффузионное блуждание частиц (и даже периодическое) в фазовом пространстве, а также и в физическом, вследствие конформерной ионно-молекулярной накачки.

Выводы

1. Фазовый портрет оксигидрата циркония – это сэндвич с бесконечным числом чередующихся инвариантных ионно-молекулярных орбит и стохастических слоев макромолекул оксигидрата циркония. Объединение стохастических слоев в фазовом пространстве образует единую сеть, так называемую стохастическую паутину квазирегулярной гелевой системы.

2. Колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызываются относительно редкими стохастическими трансформациями макромолекул геля, которые, оставаясь координатно малоподвижными (если рассматривать координату их центра масс) в пространстве ячейки (вследствие своей огромной массы), непрерывно «накачивают» ионно-диффузионные потоки в геометрически вытянутом объеме геля. В этом и состоит смысл и своеобразие механизма диффузии Арнольда в гелевых системах оксигидратов.

Литература

1. Григоров, О.Н. Электрокинетические явления / О.Н. Григоров. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. – 196 с.
2. Сухарев, Ю.И. Нелинейность гелевых оксигидратных систем / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 468 с.
3. Духин, С.С. Электрофорез / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1976. – 328 с.
4. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels / Yu.I. Sukharev, B.A. Markov, A.Yu. Prokhorova *et al.* // WSEAS Transactions on circuits and systems Issue 11, Vol. 4, November 2005 ISSN: 1109-2734. pp. 1477–1484.
5. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах / В.С. Анищенко, В.В. Астахов, Т.Е. Вадивасова и др. // М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 529 с.
6. Слабый хаос и квазирегулярные структуры / Г.М. Заславский, Р.З. Сагдеев, Д.А. Усиков, А.А. Черников. – М.: Наука, 1991. – 235 с.
7. Mandelbrot, B.B. The Fractal Geometry of Nature / B.B. Mandelbrot. – New York: W.H. Freeman and Company, 1982. – P. 282.

Поступила в редакцию 27 марта 2007 г.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ИТТРИЯ

Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, М.В. Маркус

В настоящей работе установлены закономерности изменения свойств сорбентов на основе гелей оксигидрата иттрия после воздействия магнитного поля. Изучено влияние напряженности магнитного поля и продолжительности его воздействия на сорбционные свойства гелей оксигидрата иттрия. Рассмотрена возможность регулирования сорбционных свойств оксигидратных гелей поверхностно-активными веществами.

Введение

В предыдущих работах был обнаружен эффект воздействия слабых магнитных и электрических полей на сорбционные [1, 2], реологические [1], оптические [3] свойства оксигидратных гелей. Таким образом, имеются достаточно убедительные факты, которые свидетельствуют о влиянии достаточно слабых магнитных полей на коллоидно-химическое состояние гелей.

Обнаружен эффект запаздывания проявления новых свойств оксигидрата иттрия (ОГИ) под действием магнитного поля. Через 7 суток после воздействия постоянного магнитного поля было обнаружено резкое возрастание сорбционной способности геля оксигидрата железа. При анализе кривых дифференциального термического анализа образцов гелей ОГИ было выявлено, что в течение длительного времени после облучения происходит постепенное перераспределение структурной воды, что отражается в нарушении баланса связанной воды через 2 недели после облучения. Через месяц структура ОГИ приобретает конформационное строение близкое к первоначальному [1]. В данной работе более детально изучен эффект запаздывания на гелях ОГИ.

Ранее оксигидраты железа с целью повышения химической стойкости модифицировали органическим мезофазаобразователем – нитрилотриметилфосфоновой кислотой [4]. Нами была изучена возможность модифицирования гелей ОГИ поверхностно-активными веществами (ПАВ) различной химической природы.

Экспериментальная часть

Гранулированные образцы геля ОГИ готовили осаждением аммиаком 90 мл раствора соли нитрата иттрия (III) с концентрацией 1 моль/л помещали в реактор для синтеза (емкость 5 литров), разбавляли дистиллированной водой до 3 литров. Производили щелочное осаждение оксигидрата иттрия раствором аммиака ($\rho = 0,095...0,098 \text{ г/см}^3$) (1:9) при постоянном перемешивании реакционной смеси. Мешалку располагали по центру реактора на расстоянии 1...2 см от дна так, чтобы раствор полностью перемешивался. Из капельной воронки начинали добавлять по каплям раствор аммиака. В начале скорость капания составляла около 0,025 мл/с. При появлении помутнения капанье прекращали и перемешивали смесь в течение 5...7 минут. После этого скорость капания увеличивали до 0,04...0,05 мл/с. Контролировали pH раствора и устанавливали pH синтеза 9,7. После этого доводили объем раствора до 5 литров и перемешивали в течение 2-х часов. После истечения времени перемешивания мешалку выключали.

Гель ОГИ модифицировали органическими ПАВ: анионным – ди-(2-этилгексилфосфатом) калия (Д2ЭГФК) и катионным – бромидом триэтилцетиламмония (БТЦА). ПАВ вводили в реакционную смесь после осаждения геля аммиаком. Мольные отношения Д2ЭГФК/У были равны 0,01, 0,03, 0,08, 0,1; БТЦА/У – 0,01, 0,03, 0,05.

Для созревания осадка гель выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. Отделяли осадок декантацией маточного раствора. Осадок фильтровали через фильтр «синяя» лента и сушили при влажности 80 %, обеспечивая медленное высыхание, в течение трех-шести месяцев. Далее сорбент механически гранулировали, пропуская через сита $d = 1,0 \text{ мм}$ и $0,315 \text{ мм}$. Фракцию $0,315...1,0 \text{ мм}$ использовали для изучения сорбционных свойств.

Исследовали изотермическое концентрационное равновесие образцов ОГИ в растворах нитрата иттрия, то есть получали функциональную зависимость $\Gamma = f(C_p)$ (где Γ – величина, отра-

жающая изменение количества иона Y^{3+} в растворе, вызванное одним граммом оксигидрата, ммоль/г, C_p – равновесная концентрация ионов иттрия в системе). рН среды выбрали равным 5,5...6,0. Интервал изменения концентраций сорбата 0,01...0,10 моль/л с шагом 0,01 моль/л. Ионная сила в растворах сорбата различной концентрации поддерживалась постоянной путём введения раствора фоновго электролита – 0,6 М раствора нитрата калия. Концентрация фоновго электролита подобрана таким образом, чтобы при смешивании его с 0,1 М раствором нитрата иттрия ионная сила в смеси была неизменной. Навески воздушно-сухого геля ОГИ массой $2 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-7}$ кг приводили в контакт с 25 мл сорбата при перемешивании на встряхивателе. Время контакта: $8,64 \cdot 10^4$ с (24 ч).

Концентрации ионов Y^{3+} определяли в трёх параллельных измерениях методом титрования с комплексоном - III в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Все данные получены при проведении трёх параллельных экспериментов.

Магнитное поле создавали в рабочем зазоре магнитной системы коаксиально установленных магнитов из сплава $SmCo_5$. Для регулирования напряженности магнитного поля в рабочем зазоре данной магнитной системы была исследована зависимость напряженности магнитного поля $H(\text{Э})$ от расстояния между постоянными магнитами (рис. 1). Это расстояние регулировали путем изменения толщины дистанционной прокладки из немагнитного материала между магнитами. Обработку гелей магнитным полем проводили в статических условиях, помещая навески воздушно-сухого геля в рабочий зазор магнитной системы на определенное время экспозиции, которое составляло 4, 8, 12 и 24 часа.

Для измерения магнитного поля использовали фотоэлектрический микроберметр Ф-190, который с помощью измерительной катушки позволяет измерять напряженность магнитного поля. Измерительная катушка была изготовлена из медного изолированного провода диаметром 0,22 мм. Число витков составляло 11, длина соединительных проводов, свитых для уменьшения паразитных наводок, 0,5 м. Постоянная измерительной катушки, была определена в известном с большой точностью магнитном поле соленоида с постоянной 18300 А/м при токе 1 А. Она составляла $1,407 \cdot 10^3$ А/Вб·м. Для определения однородности магнитного поля в зазоре магнитной системы весь объём был разбит на 9 сегментов. Величина неоднородности магнитного поля не превышала 5 %.

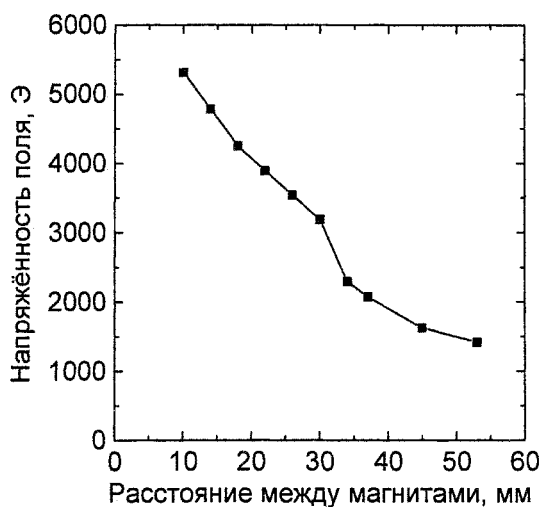


Рис. 1. Влияние расстояния между магнитами на напряженность магнитного поля в рабочем зазоре на оси магнита

Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние продолжительности воздействия магнитного поля на сорбционные свойства гелей оксигидрата иттрия

Образцы гелей ОГИ были подвергнуты воздействию постоянного магнитного поля напряженностью 980 Э (77986 А/м) в течение 4, 8, 12, 24 часов. На рис. 2 представлены в сравнении изотермы сорбции до и после воздействия магнитного поля, а также по истечении 7, 15 и 30 суток после воздействия.

Для образцов гелей оксигидрата иттрия изотермы сорбции без воздействия магнитного поля лежат как в области пептизации (отрицательных значений сорбции), так и в области сорбции (т.е. в области положительных значений сорбционной емкости). После воздействия магнитным полем наблюдали общее увеличение сорбционной емкости образцов, причем максимальное значение сорбции изменилось от 0,3 ммоль/г до 0,8 ммоль/г после 4-х часов воздействия. При воздействии

магнитным полем в течение 12 и 24-х часов наблюдался тот же эффект, но он оказался гораздо слабее.

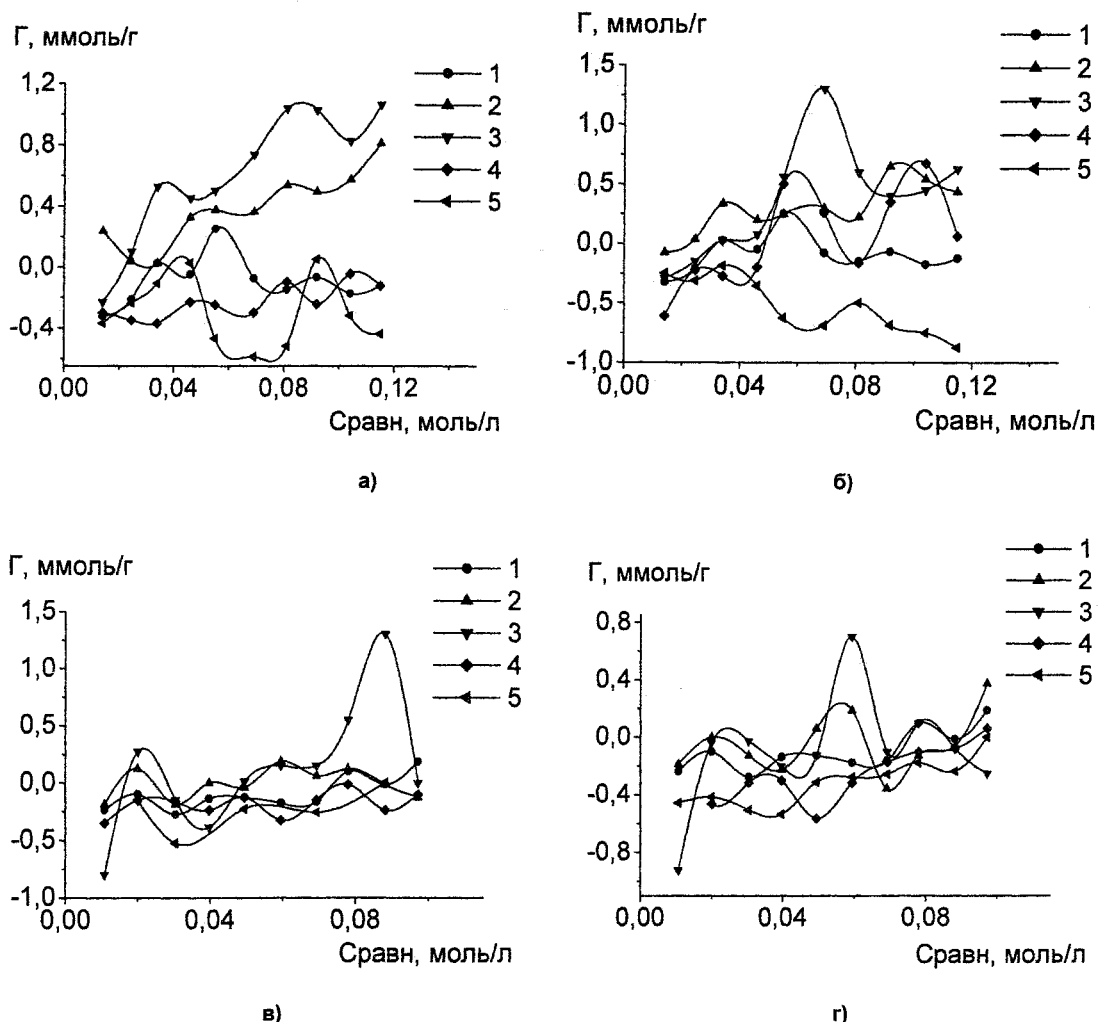


Рис. 2. Влияние продолжительности воздействия магнитного поля на изотермы сорбции ионов иттрия (+3) гелем оксигидрата иттрия. $T = 25^{\circ}\text{C}$, напряженность магнитного поля 980 Э, продолжительность воздействия магнитного поля: а – 4 часа, б – 8 часов, в – 12 часов, г – 24 часа, 1 – до воздействия; 2 – сразу после воздействия; 3 – через 7 суток после воздействия; 4 – через 15 суток после воздействия; 5 – через 30 суток после воздействия

Способность сорбировать ионы иттрия из раствора сорбата резко увеличивается через 7 суток после воздействия, а затем постепенно снижается. Это эффект запаздывания. Он был нами обнаружен ранее на геле оксигидрата железа [1].

Эффект запаздывания объясняется следующим образом. Молекулы оксигидрата, имеющие энергетически близкие конформации, объединены в пейсмереры. Образуется синхронизированная полимерная цепь. В соответствии с данным конформационным строением вокруг оксигидратных фрагментов в гелевой фазе образуется достаточно сложный двойной электрический слой (ДЭС). Формируется некоторая доменная структура, которая обладает минимальной поверхностной энергией.

Поскольку гелевая система является живой, в ней развиваются процессы самоорганизации. Самопроизвольное изменение конформационного строения гелевых фрагментов вызывает ответную реакцию – изменение конфигурации ДЭС. Пульсационное движение ионов в гелевой фазе, то есть наблюдение электротока в гелевых проводниках второго рода, было зафиксировано экспериментально [5]. На движущиеся заряженные частицы (гидратированных ионов ДЭС) действует постоянное магнитное поле при помещении геля в установку.

Магнитное поля в первую очередь видоизменяет гидратную оболочку ДЭС, а затем меняет и структурную организацию ДЭС. Вслед за этим процессом замедленно меняется и конформация

полимерных оксигидратных гелевых диполей, так как структура ДЭС есть производная структуры оксигидратной матрицы (это своеобразная рамка с движущимся током). При этом минимизируется поверхностная энергия. После снятия воздействия магнитного поля гидратная оболочка ДЭС приобретает квазистабильность. Полимерный оксигидратный фрагмент меняет свое конформационное строение очень медленно, так как перестройку тормозит действие упругих межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса между элементами конформеров.

Модифицирование гелей оксигидрата иттрия ПАВ

Было изучено влияние добавки анионного ПАВ ди-(2-этилгексилфасфатом) калия (рис. 3) и катионного ПАВ – бромида триэтилтетилламмония (рис. 4) на сорбционные свойства гелей ОГИ. Немодифицированный гель ОГИ пептизирует. Введение добавок ПАВ значительно увеличивает сорбируемость гелей. Наивысшую величину сорбционной емкости придают небольшие добавки ПАВ. При увеличении количества ПАВ сорбируемость снижается.

ПАВ, встраиваясь в структуру гидратированного оксида в момент его образования, обуславливают формирование специфических конформерных структур полимерной оксигидратной молекулы. Модифицирование материала не оказывает решающего влияния на общее число обменных центров. Изменяется, по-видимому, только их ориентация в пространстве. Пейсмекеры образованы параллельно расположенными полимерными цепями (или слоями) и имеют мезофазоподобную упорядоченность [6]. В немодифицированных образцах фрагментах полимерные цепи расположены неупорядоченно. Согласно расчётам [7], в неупорядоченных фрагментах геля ОН-, аква- и ол-группы находятся как снаружи, так и внутри полимерных образований. Вследствие введения органических молекул в оксигидратную матрицу ОГИ следует ожидать определенное ориентирующее воздействие этих веществ на расположение макромолекул оксигидратной матрицы. Начинает проявляться спиралевидная организация полимерных цепей (слоёв) и гидроксо- и аква-группы «выворачиваются на поверхность», а ол-группы – внутрь гелевых агрегатов. Такое строение обуславливает дифференцированную дегидратацию типов связанной воды разных полимерных образований. Доступность ОН- и аква-групп повышает сорбционные свойства вихреобразных структур.

Для оксигидратов тяжелых металлов характерно образование структур близких к ламеллярным гелевым фазам, т.е. плоскостным структурам разделенным межслоевой гидратной влагой [8]. Введение в такую матрицу модифицирующих ионов, способствует формированию плоскостной полимерной матрицы вследствие проникновения модифицирующих ионов ПАВ в межплоскостное пространство. Вероятность перехода геля к ламеллярной текстуре возрастает при большой концентрации ПАВ, являющегося мезофазообразователем в системе. При этом молекулам органиче-

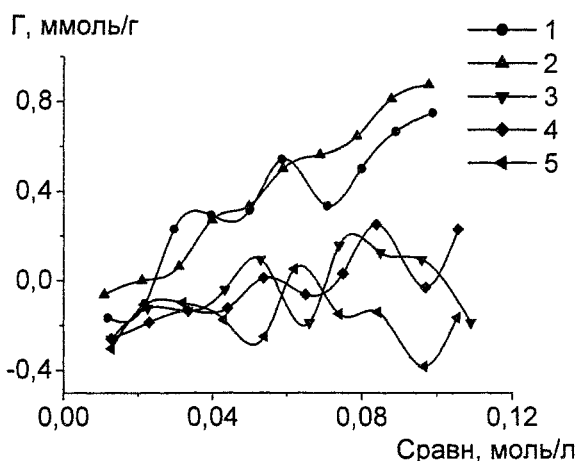


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов иттрия (+3) гелями оксигидрата иттрия, модифицированными Д23ГФК $T = 25^\circ\text{C}$, Мольные отношения Д23ГФК/У равны 1 – 0,01, 2 – 0,03, 3 – 0,08, 4 – 0,1, 5 – немодифицированный гель

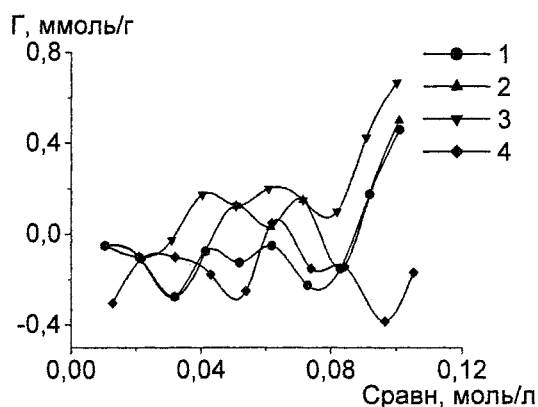


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов иттрия (+3) гелями оксигидрата иттрия, модифицированными БТЦА $T = 25^\circ\text{C}$, Мольные отношения БТЦА/У равны 1 – 0,01, 2 – 0,03, 3 – 0,05, 4 – немодифицированный гель

ского ПАВ облегчено вхождение в межплоскостное пространство, так как при этом интенсифицируются как оляционные, так и пептизационные процессы.

Влияние напряженности магнитного поля на сорбционные свойства гелей оксигидрата иттрия

Были изучены изотермы сорбции гелей оксигидрата иттрия после воздействия на них магнитного поля различной напряженности (рис. 5) при постоянном времени экспозиции образцов в поле, которое составляло 4 часа.

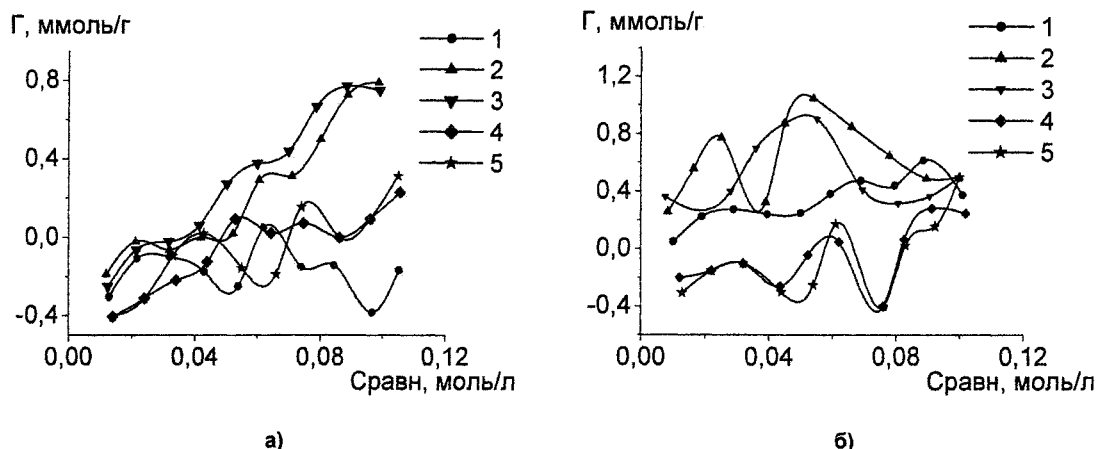


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов иттрия (+3) гелем оксигидрата иттрия, полученные после воздействия магнитного поля различной напряженности.

$T = 25^\circ\text{C}$, а – немодифицированный гель, б – модифицированный гель, мольное отношение Д2ЭГФКУ 0,1, 1 – до воздействия поля; время экспозиции в поле 4 часа напряженность магнитного поля 2 – 5312 Э; 3 – 4250 Э; 4 – 3541 Э; 5 – 2295 Э

Магнитное поле облегчает процесс ассоциации ионов и способствует полимеризации оксигидратной матрицы, а, следовательно, увеличивается сорбируемость ионов иттрия. При воздействии поля меньшей напряженности – 2295 Э, 3541 Э – эффект воздействия поля наблюдается не сразу (рис. 6а), лишь через некоторое время. При воздействии магнитного поля более высокой напряженности – 4250 Э, 5312 Э – эффект воздействия проявляется сразу, и эффект запаздывания не наблюдается (рис. 6б).

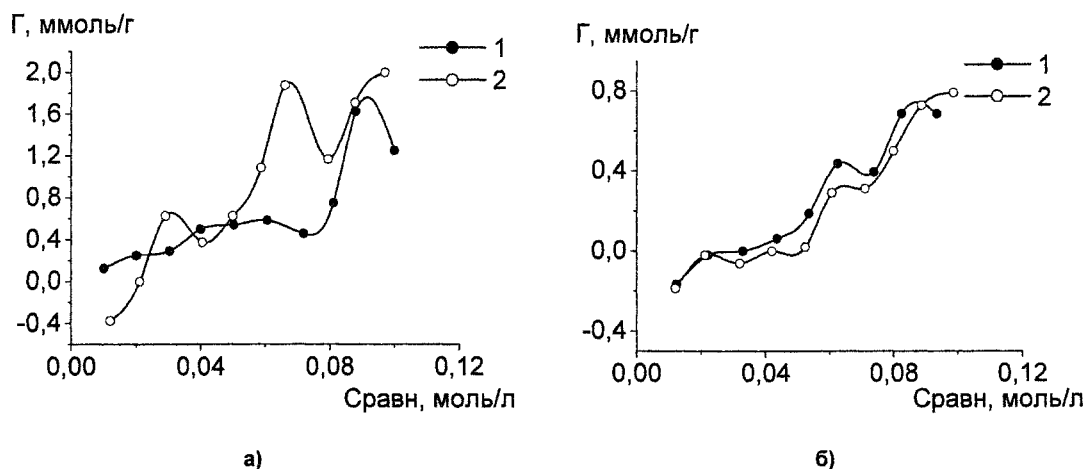


Рис. 6. Изотерма сорбции ионов иттрия (+3) гелем оксигидрата иттрия

$T = 25^\circ\text{C}$, время экспозиции в поле 4 часа, а – напряженность магнитного поля 2295 Э, модифицированный гель, мольное отношение Д2ЭГФКУ 0,01, б – напряженность магнитного поля 5312 Э, немодифицированный гель. 1 – сразу после воздействия, 2 – через 14 суток после воздействия

Заключение

Определены оптимальные параметры синтеза гелей оксигидрата иттрия, обладающих наилучшими сорбционными свойствами. Модифицирование гелей оксигидрата иттрия ПАВ увели-

чивает сорбируемость образцов. Наилучший эффект наблюдается при мольных соотношениях ПАВ/У 0,01, 0,03. Экспозиция синтезированных гелей оксигидрата иттрия также увеличивает их сорбционную способность. Оптимальное время экспозиции в магнитном поле 4 часа. Чем больше напряженность магнитного поля, тем выше сорбируемость гелей оксигидрата иттрия, но менее выражен эффект запаздывания.

Литература

1. Эффект запаздывания, вызванный магнитным полем действующим на оксигидратные гели иттрия и железа / Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, И.Ю. Апаликова и др. // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2006. – №1. – С. 80–84 (www.csc.ac.ru/news).
2. Влияние магнитного поля на процессы структурообразования в гелях оксигидрата иттрия / Ю.И. Сухарев, Е.П. Юдина, Т.Г. Крупнова и др. // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2003. – № 3. – С. 76–84 (www.csc.ac.ru/news).
3. Сухарев, Ю.И. Влияние электрических и магнитных полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия / Ю.И. Сухарев, Е.П. Юдина, И.Ю. Сухарева // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – № 4. – С. 109–113 (www.csc.ac.ru/news).
4. Апаликова, И.Ю. Ионообменные свойства сорбирующих полимеров на основе оксигидратов железа аплицированных бихромат ионами / И.Ю. Апаликова, Ю.И. Сухарев, А.Г. Рябухин // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2001. – № 2. – С. 68–72 (www.csc.ac.ru/news).
5. Сухарев, Ю.И. Самоорганизация гелевых оксигидратных систем циркония, представленная в отображениях первого и второго возвращения / Ю.И. Сухарев, А.М. Кострюкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия» – Челябинск, 2005. – Вып. 6. – С. 167–173.
6. Сухарев, Ю.И. Нелинейность гелевых оксигидратных систем / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005 – 468 с.
7. Сухарев, Ю.И. Мезофазоподобная природа формирования гелей оксигидратов иттрия и циркония / Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, А.А. Лымарь // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – Вып. 1. – С. 48–57 (www.csc.ac.ru/news).
8. Сухарев, Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов / Ю.И. Сухарев. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 120 с.

Поступила в редакцию 27 марта 2007 г.

АТТРАКТОРЫ ЛОРЕНЦА В КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ И ИХ РОЛЬ В ФАЗОВОМ ТЕЧЕНИИ ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЕЙ

Ю.И. Сухарев, К.И. Носов, Т.Г. Крупнова

Усложнение аттракторов течения гелей кремниевой кислоты заключается в обнаружении двух их составляющих, а именно, квазигиперболических аттракторов Лоренца и некоторой странной нехаотической составляющей (аттрактора), которая определяется как СНА (странный нехаотический аттрактор) в квазипериодическом отображении окружности. Это следствие все более существенного влияния вращательно-сдвигового воздействия коаксиальных цилиндров на гель.

Введение

Математическое описание течения коллоидного раствора и перенос тепла может быть описано так называемым уравнением Навье–Стокса [1]. Наиболее просто уравнение выглядит в случае несжимаемой жидкости, когда уравнение неразрывности сводится к условию $\operatorname{div} \vec{V} = 0$:

$$\vec{V}_t + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = \nu \Delta \vec{V} - \nabla p + \vec{F}, \quad (1)$$

где p – давление, \vec{F} – объемная сила, \vec{V} – вектор скорости из трех компонент V_1, V_2, V_3 .

Экспериментальные исследования показали, что при достижении некоторого перепада температур ΔT_c в коллоидном конвективном растворе на поверхности могут возникнуть шестигранные ячейки, или конвективные валы [1]. В дальнейшем эти структуры трансформируются через усложненные колебания в турбулентное движение. Аналитически можно получить лишь решение приведенного уравнения в виде стационарных конвективных валов, все прочие режимы можно исследовать только приближенно или численно. Попытаемся сделать это экспериментально, используя некоторые мгновенные периодические вязкостные характеристики (эффективную динамическую вязкость (η)) неньютоновской жидкости (оксигидратного геля кремниевой кислоты)) во времени, так как нам удалось их измерять [1].

Экспериментальная часть

Способ наблюдения за ионно-молекулярными потоками, характеризующими разрушение ДЭС макромолекулярных конформеров при их течении – опосредованный, так как представляет собой наблюдение изменений вязкостных характеристик с помощью прибора Реотест-2, в котором в качестве регистрирующей системы используются коаксиальные вращающиеся цилиндры. Вязкость гелевых оксигидратных систем, представляющих собой неньютоновские жидкости, определяется взаимодействием изменяющихся ДЭС макромолекул во времени, вследствие их конформерных трансформаций, а, следовательно, и взаимодействием ионно-молекулярных потоков при трении (взаимодействии), как это показано в предыдущей работе [2].

Электрическую регистрацию характеристики вязкости стандартным прибором пришлось видоизменить. Для этих целей установка Реотест-2 была переоборудована и оснащена электронным модулем Е-270 с частотой опроса исследуемой системы 5 раз в секунду. Модуль Е-270 [3, 4] является современным универсальным программно-аппаратным устройством, которое используется со стандартной шиной USB и предназначено для построения многоканальных измерительных систем ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации в составе персональных IBM совместимых компьютеров.

Обсуждение результатов

Исследование временных рядов изменения мгновенной вязкости гелевой системы кремниевой кислоты позволили получить следующие результаты.

1. Временное изменение вязкости носит выраженный периодический колебательный характер. На рис. 1 показаны основные морфологические типы колебательных вязкостных волн в зависимости от напряжения сдвига. При этом концентрация кремниевой кислоты была постоянной и равной 0,3 моль/л, рН среды выдерживали на уровне 5,5 в условиях термостатирования (298 К). Основной колебательный максимум на представленных рисунках имеет дополнительно 2–3 моды либо в виде дополнительных пиков, или перегибов.

2. Экспериментальные зависимости изменения мгновенной вязкости самоорганизации гелевой системы от времени анализировали путем построения отображений первого и второго возвращения [5]. Отображения содержат по 144 000 точек (время эксперимента 8 часов, частота опроса составляет 5 раз в секунду, координаты представленных рисунков (A_i, A_{i+1}, A_{i+2}) – это мгновенная вязкость (η) в моменты времени i или $i+1, i+2$), выраженная в $\text{Па}\cdot\text{с}\cdot 10^{-3}$. Реконструкция аттрактора предполагает нахождение некоторой величины τ , чтобы координаты фазовой точки были различимы. Мы исходили из того, что величина τ должна быть выбрана экспериментально такой, чтобы аттрактор не был слишком вытянут ни в одном из направлений, в противном случае трудно его интерпретировать [5].

Отображения вязкости первого и второго возвращения гелей кремниевой кислоты определяются напряжением сдвига (или скоростью сдвига) и представлены на рис. 2.

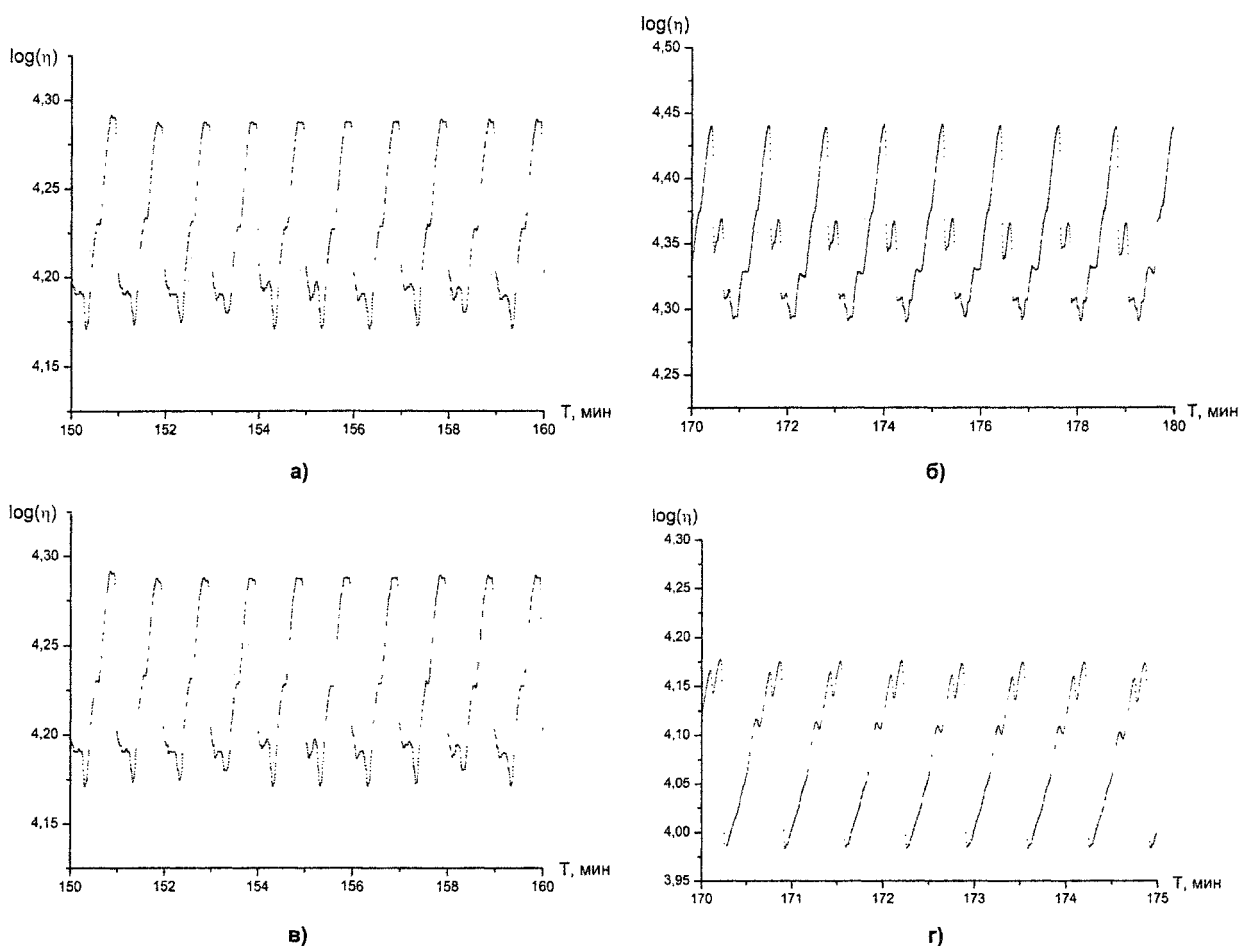
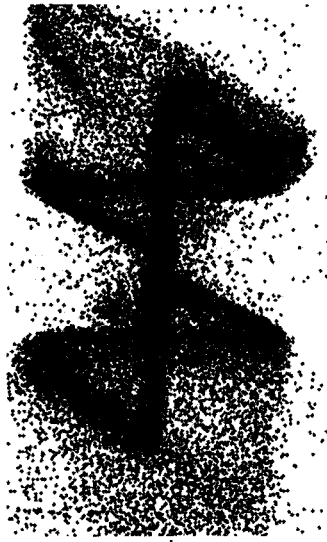
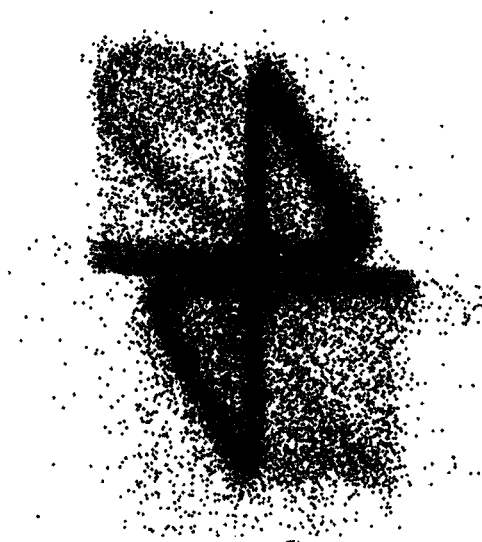


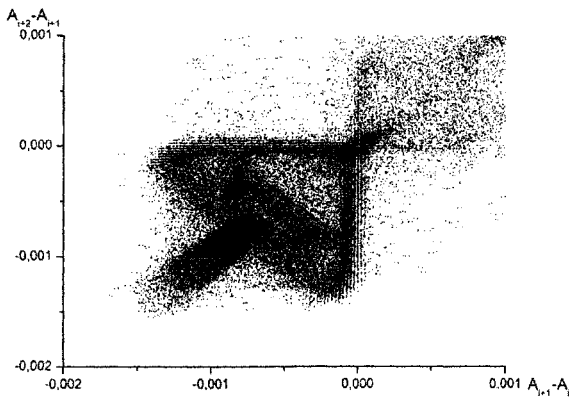
Рис. 1. Динамика колебательного вязкого движения геля кремниевой кислоты в зависимости от скорости сдвига, где η – динамическая вязкость ($\text{Па}\cdot\text{с}\cdot 10^{-3}$); T – время (мин). Образец геля синтезирован при рН = 5,5 $T = 298$ К, концентрация маточного раствора 0,3 моль/л, скорость сдвига: а – 0,862 м/с; б – 1,437 м/с; в – 1,725 м/с; г – 2,587 м/с



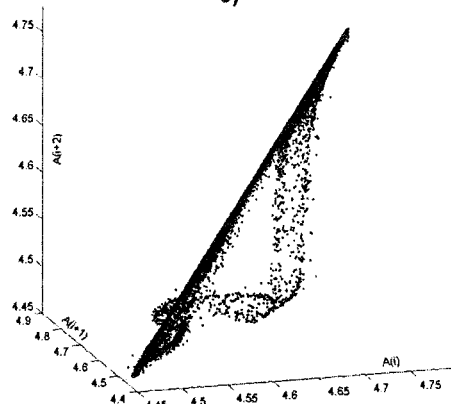
а)



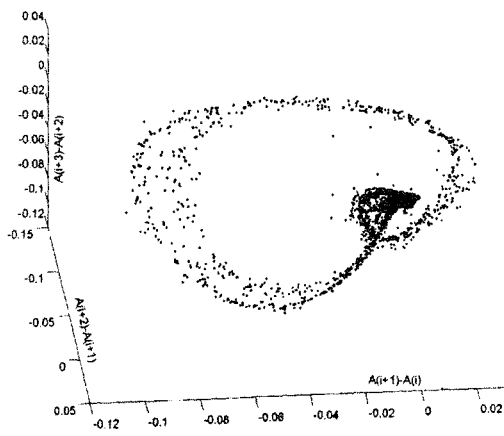
б)



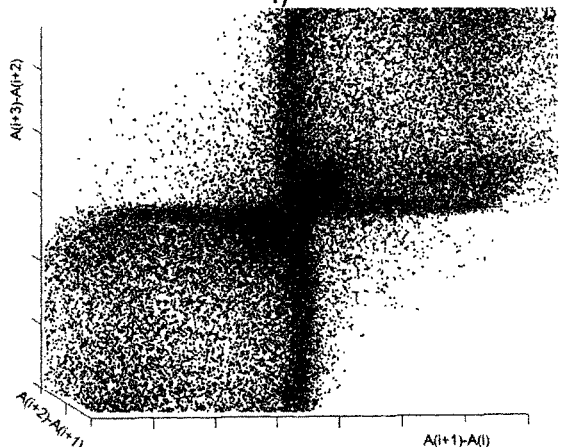
в)



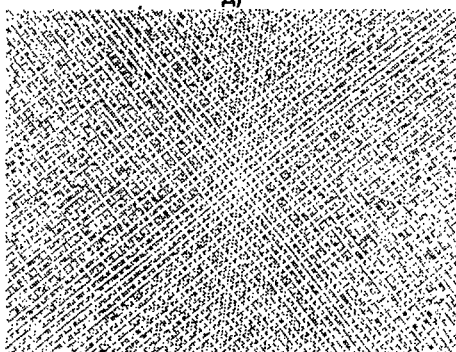
г)



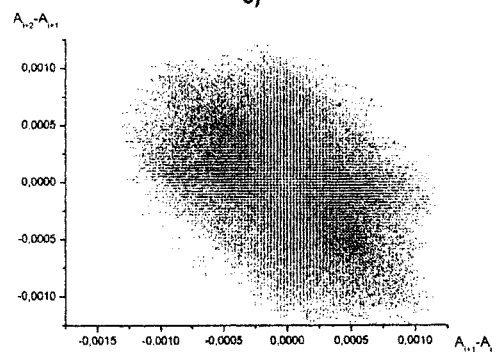
д)



е)



ж)



з)

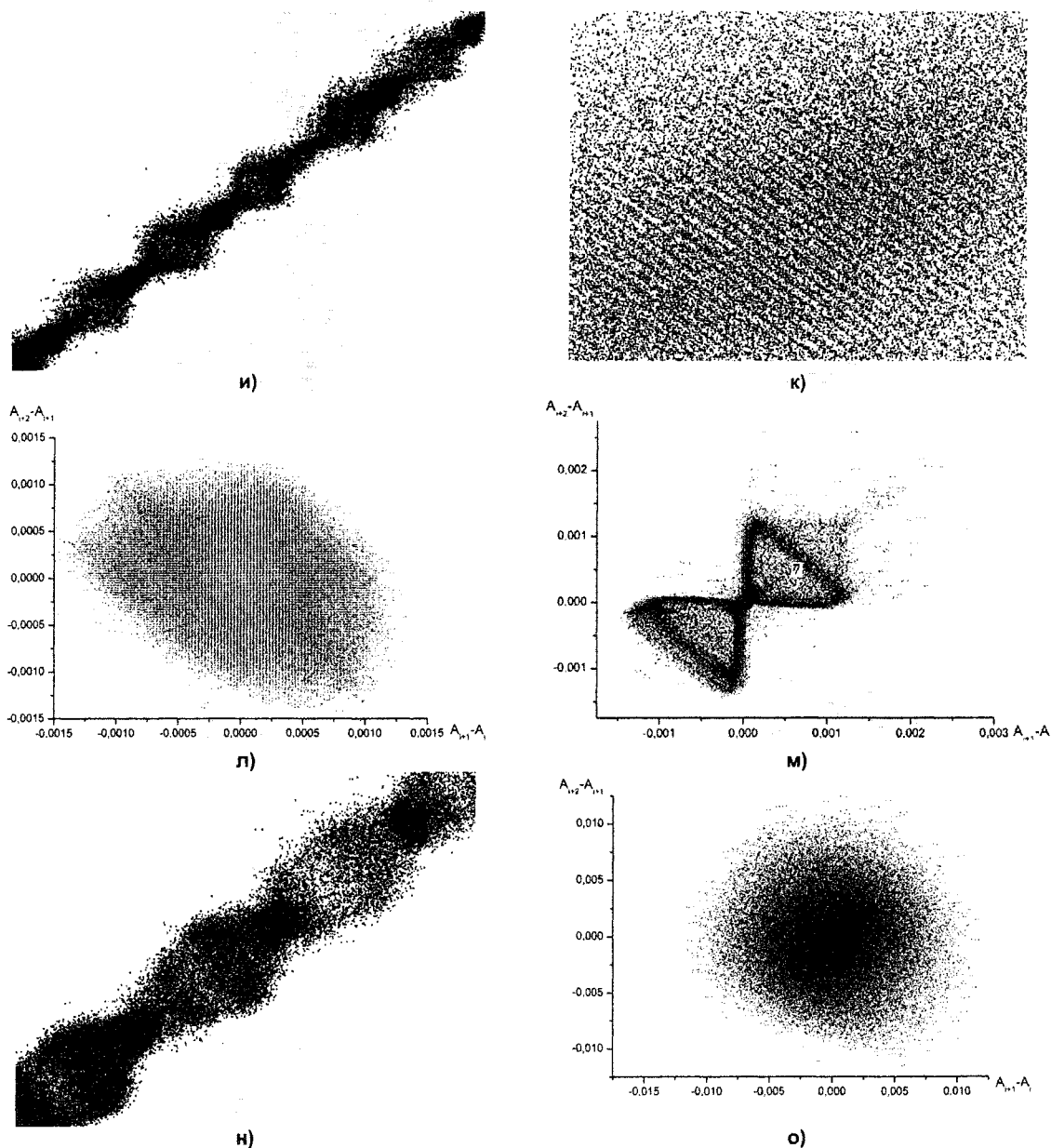


Рис. 2. Геометрия аттракторов геля кремниевой кислоты в зависимости от скорости сдвига
 а, б – аттрактор второго возвращения $w = 0,479$ м/с; в, д, м – аттрактор второго возвращения $w = 0,862$ м/с;
 г – аттрактор первого возвращения $w = 0,862$ м/с; е – аттрактор второго возвращения $w = 5,174$ м/с;
 ж – аттрактор второго возвращения $w = 69,847$ м/с; з, к – аттрактор второго возвращения $w = 139,695$ м/с;
 и – аттрактор первого возвращения $w = 139,695$ м/с; л – аттрактор второго возвращения $w = 232,824$ м/с;
 н – аттрактор первого возвращения $w = 232,824$ м/с; о – аттрактор второго возвращения $w = 419,020$ м/с

Имея в виду, что изменения вязкости неявным образом входят в уравнение (1) (вследствие использования параметра ΔT), тогда исследуя вынужденную конвекцию в геле при движениях коаксиальных цилиндров, что, по нашему мнению, практически идентично тепловой конвекции жидкости в уравнении Навье–Стокса. Можно полагать, что физическая модель конвективного движения коллоидной системы очень близка системе уравнений, рассмотренных Лоренцом, полученных на основе анализа уравнения (1):

$$\dot{x} = -\sigma(x - y), \quad \dot{y} = rx - y - xz, \quad \dot{z} = xy - bz,$$

где σ, b, r – управляющие параметры.

Рассматривая экспериментальные отображение первого и второго возвращения, представленные на рис. 2 а–о, можно сказать следующее:

1. При наименьшей скорости сдвига, равной 0,495 м/с рис. 2 а, б, м, фазовый портрет изменения вязкости без сомнения представляет собой аттрактор Лоренца.

2. Увеличение скорости сдвига при вращении коаксиальных цилиндров приводит к усложнению формы аттракторов (см. рис. 2), хотя в основе геометрии притягивающих множеств лежит все тот же аттрактор Лоренца.

3. Следует сказать, что усложнение аттракторов заключается в обнаружении двух их составляющих, а именно, – квазигиперболических аттракторов Лоренца и некоторой странной нехаотической составляющей (аттрактора), которая определяется как СНА [5] в квазипериодическом отображении окружности [1] и может быть математически представлена следующим образом:

$$x_{n+1} = 2\lambda th(x_n) \cos 2\pi\varphi_n,$$
$$\gamma_{n+1} = \omega + \varphi_n, \text{ mod } 1,$$

где параметр ω обычно полагается равным золотому сечению, а именно:

$$\omega = 0,5(\sqrt{5} - 1).$$

Это следствие все более существенного влияния вращательно-сдвигового воздействия коаксиальных цилиндров на гель. На рис. 2 это находит отражение в виде некоторых тороидальных закруток в центральной части аттракторов.

4. На рис. 2 з, л при скорости сдвига 139,695 м/с (СНА), 232,824 м/с (СНА) обнаруживаются характерные шестигранные конвективные структуры, при этом аттрактор Лоренца квазигиперболического типа исчезает вовсе. Формируется один странный тороидальный нехаотический тип аттрактора в отображении окружности (рис. 2 и, н). Эти аттракторы имеют плоскостной характер (рис. 2 ж, к) в сечении. При этом обнаруживается структура фрактального канторова множества.

5. Все названные аттракторные конфигурации трансформируются в стохастическое море при максимальной скорости сдвига (рис. 2 о).

Выводы

1. Аттрактор Лоренца изменения вязкости является определяющим при коллоидно-химическом течении гелей кремниевой кислоты.

2. Усложнение аттракторов заключается во взаимодействии двух их составляющих, а именно, – квазигиперболических аттракторов Лоренца и некоторых тороидальных странных нехаотических отображений окружности (СНА) [5]. Это следствие все более существенного влияния вращательно-сдвигового воздействия коаксиальных цилиндров на гель.

3. При больших сдвиговых напряжениях тороидальный странный нехаотический аттрактор превалирует, вследствие высокой скорости вращения коаксиальных цилиндров.

Литература

1. Малинецкий, Г.Г. Современные проблемы нелинейной динамики / Г.Г. Малинецкий, А.Б. Потапов. – М.: УРСС, 2002. – 357 с.
2. Сухарев, Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда / Ю.И. Сухарев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 8. – № 3(75). – С. 89–94.
3. Паспорт 422272-270-42885515 ПС. Носитель преобразований многофункциональный Е-270. – М.: ЗАО «Л-КАРД».
4. Воловин, Г.И. Схемотехника аналоговых и аппаратно-цифровых электронных устройств / Г.И. Воловин. – М.: Изд. дом «Додека – XXI», 2005. – 528 с.
5. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах / В.С. Анищенко, В.В. Астахов, Т.Е. Вадивасова и др. – М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 529 с.

Поступила в редакцию 28 марта 2007 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЁРДЫХ ХЛАДАГЕНТОВ

В.В. Кириллов, А.Г. Рябухин

Получены экспериментальные данные по скорости разложения некоторых твёрдых реактивов при различных температурах, которые могут использоваться при расчёте теплофизических и газодинамических процессов в низкотемпературных газогенераторах.

В твёрдотопливных низкотемпературных газогенераторах (НТГГ) с камерой охлаждения применяется ряд составов, таких как углекислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, кислый углекислый аммоний NH_4HCO_3 , оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, оксалат аммония водный $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1, 2]. При нагреве данные составы разлагаются с поглощением теплоты. Для правильного расчёта теплофизических и газодинамических процессов в НТГГ необходимо знать ряд теплофизических характеристик, в том числе и скорость разложения препаратов в зависимости от температуры. В литературных источниках данные сведения отсутствуют. Определить скорость разложения можно только экспериментально. Эксперимент проводился на установке, схема которой приведена на рис. 1.

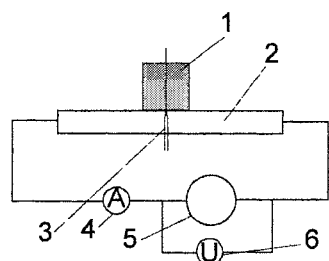


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – гранула; 2 – пластина; 3 – термопара; 4 – амперметр; 5 – трансформатор; 6 – вольтметр

Гранула хладагента 1 помещалась на поверхность пластины 2. Пластина обогревалась электрическим током от трансформатора 5. Температура поверхности пластины под гранулой измерялась термопарой 3. Параметры греющего тока измерялись амперметром 4 и вольтметром 6. Продукты разложения отводились от поверхности контакта гранулы. Гранула хладагента представляет собой цилиндр диаметром 8 мм и массой $0,1 \dots 0,6 \cdot 10^{-3}$ кг, полученный прессованием из порошка под давлением 150 МПа.

В ходе эксперимента регистрировались температура поверхности пластины под гранулой и время её разложения. Наблюдения за характером разложения гранулы показывают, что в течение примерно 94...96 % времени процесса разложение происходит с торца гранулы. При этом меняется высота гранулы, но диаметр остаётся практически неизменным. С боковой поверхности разложение происходит в конечной стадии процесса. Температура поверхности гранулы в течение 2...4 секунд от начала процесса снижается с первоначальной в стационарном режиме при определённом значении мощности обогрева на 40...70 градусов и остаётся практически неизменной в течение примерно 94...96 % времени разложения. Таким образом, можно считать, что образование газообразных продуктов разложения происходит только на обогреваемом торце гранулы.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по разложению углекислого аммония.

Таблица 1

Экспериментальные данные по разложению углекислого аммония

№	$m \cdot 10^3$, кг	T_n , К	τ , с	$\Delta m / \Delta \tau \cdot 10^6$, кг/с	j_m , кг/м ² с	$\ln j_m$
1	0,36	418,0	784,7	0,4588	0,0087	-4,744
2	0,445	462,0	436,8	1,019	0,0193	-4,221
3	0,21	498,0	236,2	0,889	0,0168	-4,057
4	0,355	480,0	387,6	0,9160	0,0173	-4,086
5	0,42	513,0	397,9	1,055	0,0200	-3,912
6	0,24	513,0	242,6	0,9892	0,0187	-3,979
7	0,195	547,0	169,2	1,025	0,0218	-3,826
8	0,36	576,0	244,4	1,3730	0,0279	-3,579
9	0,21	588,0	149,4	1,4056	0,0266	-3,627
10	0,26	595,0	149,1	1,7438	0,0330	-3,411
11	0,26	595,0	156,6	1,6603	0,0314	-3,461
12	0,45	598,0	246,8	1,8233	0,0345	-3,367
13	0,20	600,0	132,8	1,5060	0,0285	-3,558
14	0,23	603,0	146,5	1,5700	0,0297	-3,558
15	0,405	608,0	254,5	1,5912	0,0301	-3,503
16	0,34	613,0	183,9	1,8488	0,0350	-3,352
17	0,0	648,0	83,9	1,7878	0,0339	-3,384
18	0,30	705,0	117,3	2,5575	0,0484	-3,028
19	0,24	715,0	97,7	2,4565	0,0465	-3,068
20	0,31	717,0	114,8	2,7003	0,0511	-2,974
21	0,32	748,0	109,9	2,9117	0,0551	-2,898
22	0,29	778,0	90,7	3,1974	0,0605	-2,805
23	0,17	781,0	50,8	3,3465	0,0634	-2,758
24	0,45	823,0	110,6	4,0706	0,0771	-2,562
25	0,31	843,0	86,8	3,5714	0,0676	-2,694
26	0,33	843,0	80,7	4,0892	0,0774	-2,559
27	0,30	853,0	71,9	4,1725	0,0790	-2,538
28	0,325	860,0	76,1	4,2707	0,0809	-2,526
29	0,50	863,0	103,3	4,8403	0,0917	-2,389
30	0,55	863,0	124,6	4,4138	0,0836	-2,481
31	0,60	917,0	106,9	5,6132	0,1063	-2,241

Здесь m – начальная масса гранулы; T_n – температура поверхности разложения гранулы; τ – время разложения; j_m – поток массы продуктов разложения.

$$\frac{\Delta m}{\Delta \tau} = \frac{m}{\tau}; \quad j_m = \frac{\Delta m}{S \Delta \tau},$$

S – площадь поверхности торца гранулы.

Значения потока массы в аррениусовских координатах $\ln j_m - 10^3/T$ аппроксимируются прямой линией (рис. 2), следовательно, поток массы при разложении углекислого аммония в зависимости от температуры можно представить зависимостью вида

$$j_m = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{3R_0T}\right), \quad (1)$$

где $A = 0,6027 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$; $E_a = 43845 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ – энергия активации; $R_0 = 8,314 \text{ Дж/моль/К}$ – универсальная газовая постоянная.

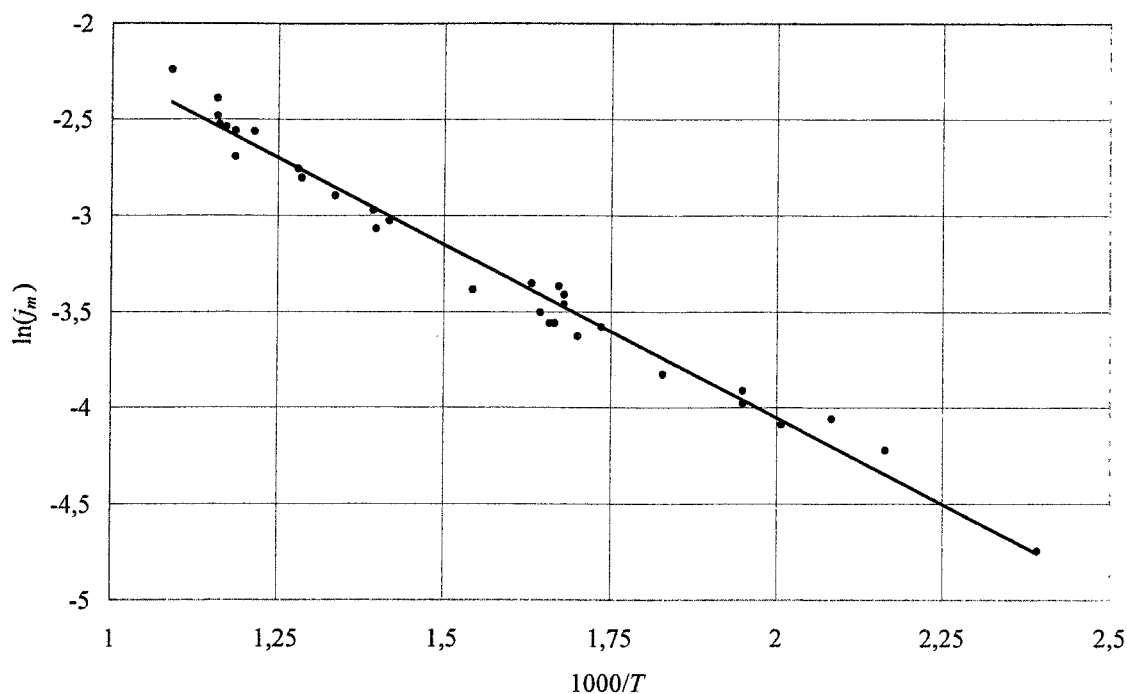


Рис. 2. Экспериментальные значения потока массы в аррениусовских координатах

В табл. 2 приведены экспериментальные данные по разложению кислого углекислого аммония.

Таблица 2
Экспериментальные данные по разложению кислого углекислого аммония

№	$m \cdot 10^3$, кг	$T_{\text{п}}$, К	τ , с	$\Delta m / \Delta \tau \cdot 10^6$, кг/с	j_m , кг/м ² с
1	0,1128	378,0	1499,0	0,07525	0,0014
2	0,4198	456,0	503,6	0,8335	0,0158
3	0,1641	463,0	213,9	0,7671	0,0145
4	0,4460	540,0	225,5	1,9777	0,0374
5	0,2588	543,0	143,1	1,8081	0,0342
6	0,5362	681,0	151,9	3,5307	0,0669
7	0,3453	696,0	109,7	3,1482	0,0669
8	0,4179	701,0	135,3	3,0891	0,0585
9	0,4186	779,0	98,0	4,2697	0,0808
10	0,4567	784,0	97,6	4,6812	0,0886
11	0,5292	858,0	95,2	5,5565	0,1052
12	0,4073	870,0	82,1	4,9592	0,0939
13	0,4684	930,0	75,3	6,2205	0,1178
14	0,4994	933,0	77,0	6,4882	0,1229
15	0,4564	941,0	75,3	6,0571	0,1147
16	0,5337	978,0	78,0	6,8432	0,1296
17	0,4855	979,0	73,9	6,5715	0,1244
18	0,3788	1022,0	54,8	6,9149	0,1309
19	0,5008	1029,0	64,7	7,7368	0,1465
20	0,5045	1168,0	54,0	9,3495	0,1770
21	0,4696	1173,0	51,2	9,1737	0,1737
22	0,4093	1233,0	41,6	9,8413	0,1864
23	0,4265	1234,0	40,7	10,4740	0,1983

Экспериментальные значения потока массы описываются линейной функцией вида

$$j_m = A \frac{T}{T_0} + B, \quad (2)$$

где $A = 0,0608$; $B = -0,07942$; $T_0 = 298,0$.

На рис. 3 представлены экспериментальные и рассчитанные по зависимости (2) значения потока массы при разложении кислого углекислого аммония

В табл. 3 приведены экспериментальные данные по разложению оксалата аммония водного.

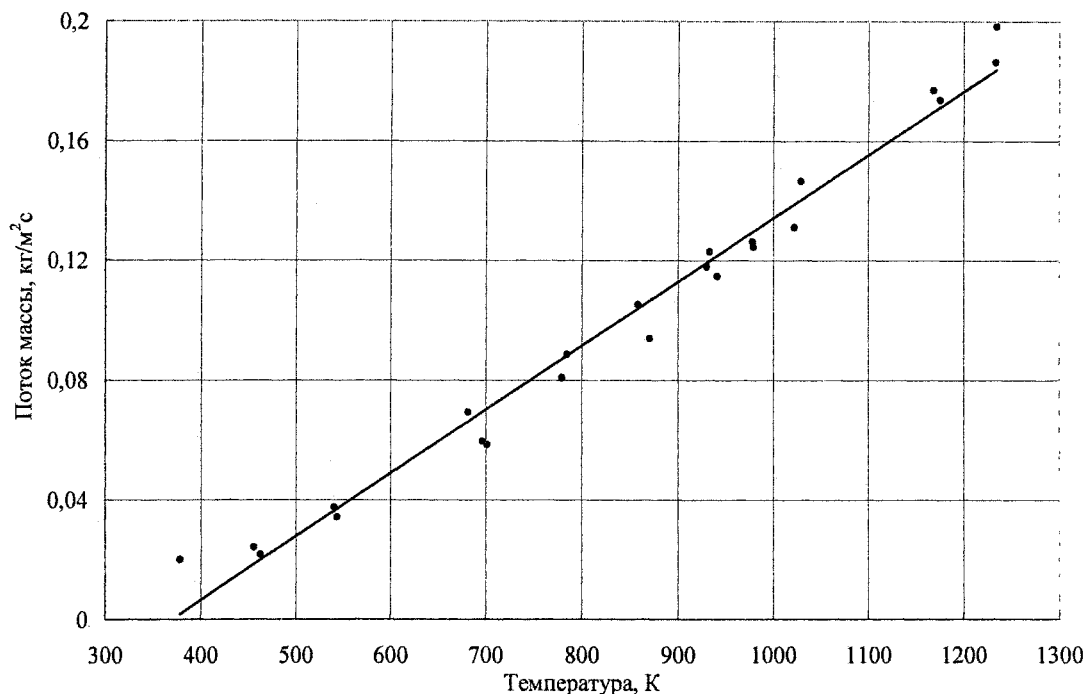


Рис. 3. Зависимость потока массы от температуры при разложении кислого углекислого аммония

Таблица 3
Экспериментальные данные по разложению оксалата аммония водного

№	$m \cdot 10^3$, кг	T_n , К	τ , с	$\Delta m / \Delta \tau \cdot 10^6$, кг/с	j_m , кг/м ² ·с
1	0,2826	453,0	541,95	0,521	0,0099
2	0,2490	482,0	610,09	0,468	0,0077
3	0,2815	488,0	200,61	1,403	0,0266
4	0,3200	493,0	237,75	1,346	0,0255
5	0,2500	503,0	168,46	1,484	0,0281
6	0,0650	533,0	24,39	2,665	0,0505
7	0,3145	533,0	173,37	1,814	0,0343
8	0,2100	543,0	58,69	3,578	0,0678
9	0,1397	548,0	73,50	1,900	0,0360
10	0,2400	583,0	44,10	5,442	0,1031
11	0,2492	623,0	42,73	5,832	0,1105
12	0,4169	633,0	62,33	6,688	0,1267
13	0,3534	648,0	63,05	5,605	0,1062
14	0,2800	673,0	39,59	7,072	0,1340
15	0,4998	703,0	62,66	7,976	0,011
16	0,4099	708,0	55,60	7,372	0,1397

№	$m \cdot 10^3$, кг	T , К	τ , с	$\Delta m / \Delta \tau \cdot 10^6$, кг/с	j_m , кг/м ² с
17	0,2862	753,0	43,0	6,632	0,1256
18	0,4192	769,0	54,98	7,624	0,1444
19	0,3100	773,14	41,96	7,388	0,1400
20	0,2913	783,0	39,16	7,438	0,1409
21	0,2736	833,0	36,88	7,418	0,1405
22	0,4684	843,0	47,62	9,836	0,1863
23	0,3600	866,0	41,0	8,748	0,1657
24	0,3100	938,0	35,65	8,695	0,1647
25	0,3778	948,0	44,34	8,520	0,1614
26	0,4080	948,0	42,45	9,611	0,1821
27	0,4909	985,0	47,38	10,361	0,1963
28	0,3260	1008,0	36,93	8,827	0,1672
29	0,2921	1043,0	29,28	9,976	0,1890
30	0,2600	1053,0	23,17	11,220	0,2126
31	0,3687	1071,0	37,36	9,868	0,1870
32	0,4142	1083,0	40,84	10,142	0,1921
33	0,3023	1148,0	29,94	10,097	0,1913
34	0,2940	1153,0	31,08	9,459	0,1792
35	0,2937	1166,0	28,26	10,393	0,1969
36	0,3600	1173,0	30,28	11,889	0,2252
37	0,3532	1193,0	30,99	11,397	0,2159

Экспериментальные значения потока массы можно описать зависимостью

$$j_m = 0,21207 - 1,2426 \exp\left(-\frac{T}{258,94}\right). \quad (3)$$

На рис. 4 приведены экспериментальные и рассчитанные по зависимости (3) значения j_m .

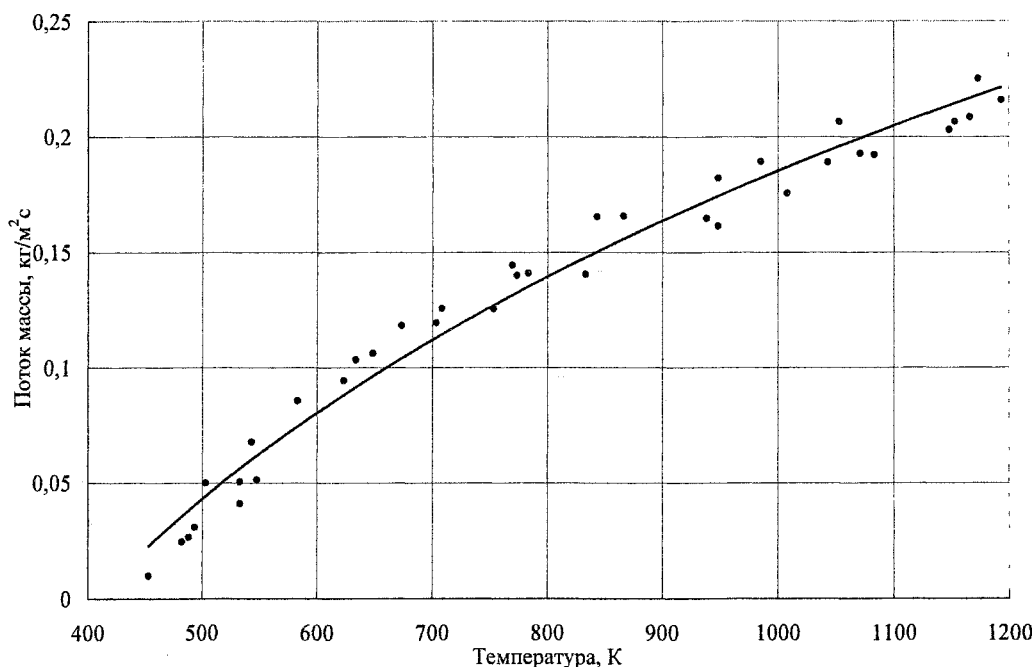


Рис. 4. Поток массы при разложении оксалата аммония водного

Заключение

Впервые экспериментально изучены реакции разложения углекислого аммония, кислого углекислого аммония и оксалата аммония водного при нагреве при атмосферном давлении. Выяснена и измерена скорость разложения данных препаратов. По результатам измерений предложены расчётные зависимости. Данные препараты могут быть использованы в твёрдотопливных низкотемпературных газогенераторах для охлаждения продуктов сгорания до 350–450 К.

Литература

1. Теория и техника теплотехнического эксперимента / под ред. В.К. Щукина. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 360 с.
2. Химическая энциклопедия / гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энц., 1988. – Т. 1. – 623 с.

Поступила в редакцию 31 марта 2007 г.

**ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

№ 3 (75) 2007

**Серия
«МАТЕМАТИКА, ФИЗИКА, ХИМИЯ»
Выпуск 8**

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 02.04.2007. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 12,55. Уч.-изд. л. 11,67. Тираж 100 экз. Заказ 67/15.

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.