

Ф І З И К А

УДК 511: 531/534:530:512.942

ГЕНЕРАЦИЯ АЛГЕБР ПРОСТРАНСТВ ЕВКЛИДА
И СПЕЦИАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

С.В.Терехов

Донецкий национальный технический университет

Построение теории электронов привело Лоренца [1] к необходимости введения нового, отличного от галилеевского, преобразования инерциальных систем координат. Физические эффекты, возникающие при таком изменении исходной системы отсчета, были исследованы Эйнштейном [2] в специальной теории относительности (СТО). Для объяснения геометрического смысла основных понятий СТО Минковским была введена комплексная плоскость с мнимой временной осью (псевдоевклидова плоскость, см., например, [3]). Дальнейшие исследования в этой области [4] привели к формированию понятия системы отсчета как метрической карты, в каждой точке которой присутствуют пробные тела для измерения времени и расстояний с передачей информации наблюдателю, расположенному в выбранной точке метрической карты. Поиск преобразований, относительно которых физические законы остаются неизменными (инвариантными), позволяет выявить глобальные свойства пространственно-временного континуума. В связи с этим является весьма важным вопрос об алгоритме нахождения таких преобразований координат.

Современная теория линейных преобразований [3] базируется на определенных требованиях, предъявляемых к матрице преобразования. Если квадратная матрица A размерности $n \times n$ переводит матрицу X размерности $n \times k$ в матрицу Y размерности $n \times k$, то говорят, что матрица A определяет преобразование: $Y = AX$. Если определитель матрицы преобразования $\det A = \pm 1$, то преобразование называется ортогональным, при этом в случае, когда $\det A = +1$, преобразование называется собственным. Собственные преобразования соответствуют собственным движениям в исследуемом многообразии. Отличие определителя преобразования от нуля указывает на невырожденность матрицы преобразования и возможность обратного преобразования: $X = A^{-1}Y$. Обратимость матрицы преобразования определяется уравнением $AA^{-1} = A^{-1}A = E$, где E – единичная матрица. Матрица A задает изометрическое преобразование, если $A^T G A = G$, где A^T определяет транспонированную матрицу к матрице A , а квадратная матрица G задает метрику исследуемого множества матриц. Выражения вида $X^T G X = Y^T G Y$, не изменяющиеся при выбранном преобразовании координат, называют инвариантами.

Такой подход к нахождению физически значимых преобразований обладает рядом недостатков:

- на линейное преобразование накладывается большое число ограничений, которые в последовательной теории должны возникать естественным образом;
- игнорируется алгебраический аспект данной проблемы;
- не учитывается тот факт, что псевдоевклидова плоскость Минковского содержит мнимое время: изменяется геометрия и алгебра, которой подчиняются элементы многообразия на этой плоскости;
- не учитывается размерность многообразия, которая может влиять на выбор поля чисел, используемого для адекватного описания структуры и свойств пространства.

Целью данной работы является демонстрация нового подхода к поиску линейных преобразований, описывающих физические движения, на основе построения векторного и матричного исчисления на комплексной плоскости с использованием алгебры Клиффорда [5], а также решение проблемы перехода от евклидовой плоскости к плоскости Минковского при увеличении скорости поступательного движения до скорости света.

Выбор базисных элементов и определение действий с ними порождает алгебру и геометрию исследуемого многообразия. Согласно теореме Фробениуса (см., например, [6]) охватывающей алгеброй для поля действительных чисел является алгебра комплексных чисел. Рассмотрим комплексную плос-

кость. Выберем в качестве базисных элементов $e_1 = 1$ и $e_2 = i$ ($i^2 = -1$ – мнимая единица), причем их произведение коммутативно, т.е. $e_1 e_2 = e_2 e_1$. Для построения векторного пространства над комплексной плоскостью воспользуемся алгеброй Клиффорда, в которой для произведения элементов справедливо соотношение:

$$e_i e_j = e_i \cdot e_j + e_i \wedge e_j, \quad (1)$$

где антикоммутатор $e_i \cdot e_j = \frac{1}{2}(e_i e_j + e_j e_i) = \frac{1}{2} \{e_i, e_j\} = g_{ij}$ определяется произведением, которое симметрично относительно перестановки индексов i и j . Таким образом, величины g_{ij} образуют симметричный тензор второго ранга, который определяет метрику исследуемого многообразия. Коммутатор

$$e_i \wedge e_j = \frac{1}{2}(e_i e_j - e_j e_i) = \frac{1}{2} [e_i, e_j] = \epsilon_{ij}^k e_k$$

является произведением, которое антисимметрично относительно перестановки индексов i и j . Следовательно, величины ϵ_{ij}^k являются компонентами антисимметричного псевдотензора (экстенсива)

третьего ранга, который определяет ориентацию базиса (ориентатор). Если пространство однородно и изотропно, то в любой его точке можно выбрать ортогональную (в широком смысле этого слова) систему координат, которая характеризуется следующими равенствами:

– $g_{ij} = \pm \delta_{ij}$, где $\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases}$ – символ Кронекера («+» соответствует векторам, а «-» – кватернионам [6]);

$$-\epsilon_{ij}^k = \Omega_{ij}^k = \begin{cases} -1, & \text{если все индексы различны и образуют нечетную подстановку} \\ 0, & \text{если хотя бы два индекса совпадают} \\ 1, & \text{если все индексы различны и образуют четную подстановку} \end{cases}$$

Таким образом, алгебра Клиффорда позволяет рассматривать пространства, для которых собственными движениями являются поступательное и вращательное движения.

Для комплексной плоскости метрическая матрица имеет вид $\hat{G} = \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & -1 \end{pmatrix}$, а ориентатор равен нулю.

Используя свойства матриц, выделим вещественную и мнимую части этой матрицы:

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Из формулы (2) видно, что вещественная часть этой матрицы совпадает с метрической матрицей плоскости Минковского G , т.е. $G = \text{Re}(\hat{G})$. Это означает, что метрика комплексной плоскости эквивалентна метрике плоскости Минковского.

Для вещественного вектора $X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ на евклидовой плоскости метрическим инвариантом является его длина, т.е. скаляр $X^T E X = x^2 + y^2 = |X|^2$ (модуль вектора). На плоскости Минковского инвариантом будет величина $X^T G X = x^2 - y^2$ (интервал между событиями или норма вектора).

На комплексной плоскости метрическим инвариантом является величина $X^T \hat{G} X = x^2 - y^2 + 2ixy$. Таким образом, сохраняющимися величинами являются скалярные формы $\|X\|^2 = x^2 - y^2$ (норма вектора) и $|[X]|^2 = 2xy$ (будем называть нормативом). На евклидовой плоскости норма, модуль и норматив вещественного вектора будут связаны соотношением $\|X\|^4 = |X|^4 - |[X]|^4$. Переход в полярную систему координат, приводит к равенству

$\|X\|^4 = |X|^4 \cos^2(2\varphi)$ или $\|X\|^2 = \pm |X|^2 \cos(2\varphi)$. Из этого равенства следует, что норма вектора, лежащего на биссектрисах координатной плоскости, равна нулю (изотропные вектора [3]).

Переход от евклидовой плоскости к комплексной плоскости соответствует преобразованию вещественного вектора согласно формуле

$$X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} z + z^+ \\ -i(z - z^+) \end{pmatrix} = \frac{z}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} + \frac{z^+}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Из этой формулы видно, что в качестве базисных векторов могут быть выбраны псевдовектора $f_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$ и $f_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$. Тогда проекцией вещественного вектора на ось f_1 будет ком-

плексное число $\frac{z}{\sqrt{2}}$, а на ось f_2 – комплексно-сопряженное число $\frac{z^+}{\sqrt{2}}$. Докажем эти положения с использованием алгебры Клиффорда.

Вычислим возможные произведения базисных элементов $e_1 = 1$ и $e_2 = i$ комплексной плоскости, которые генерируют появление структур размерностью 2×1 или 1×2 (базисный элемент является числом, а всего в базисе два элемента): $g = \begin{pmatrix} e_1 \cdot e_1 = 1 \\ e_1 \cdot e_2 = i \end{pmatrix}$, $q = \begin{pmatrix} e_2 \cdot e_1 = i \\ e_2 \cdot e_2 = -1 \end{pmatrix}$. Вектор

$q = -i g$, следовательно, для нахождения второго вектора базиса произведем обмен местами базисных элементов, тогда $p = \begin{pmatrix} e_1 \cdot e_1 = -1 \\ e_1 \cdot e_2 = i \end{pmatrix} = -g^+$, $t = \begin{pmatrix} e_2 \cdot e_1 = i \\ e_2 \cdot e_2 = 1 \end{pmatrix} = i g^+$. Таким образом, в качестве

второго базисного вектора можно выбрать комплексно-сопряженный вектор $g^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$. Этот базис

будем называть исходным. Эрмитово-сопряженный вектор к комплексному вектору g имеет вид $g^* = (1 \ -i)$. Базис, который состоит из эрмитово-сопряженных базисных векторов $g^1 = g^*$ и

$g^2 = (g^+)^*$, будем называть сопряженным. Модуль вектора g на комплексной плоскости равен $|g|^2 = g^* \hat{G} g = 2$, а норма – $g^T \hat{G} g = \|g\|^2 = 0$ (изотропные вектора). Так как норма вектора

g равна нулю, то вектора g и g^T перпендикулярны, т.е. образуют декартов базис. Для того чтобы получить орты, умножим вектора $g_1 = g$ и $g_2 = g^+$ (или эрмитово-сопряженные к ним вектора) на

коэффициент $\frac{1}{|g|} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, т.е. в качестве базисных векторов выберем вектора $f_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} g^+$ и

$f_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} g$. Таким образом, внешнее произведение базисных элементов порождает новую алгебру –

векторную алгебру псевдовекторов. Вычислим скалярные произведения базисных псевдовекторов:

Табл. 1. Скалярные произведения базисных псевдовекторов.

	f_1	f_2
f_1^*	1	0
f_2^*	0	1

Разложение вещественного вектора $X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ по базису имеет вид

$$X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = a_1 f_1 + a_2 f_2, \quad (4)$$

где проекции определяются комплексными числами a_1 и a_2 . Скалярные произведения векторов со-

пряженного базиса $f_1^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 \ i)$ и $f_2^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 \ -i)$ на вещественный вектор $X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ рав-

ны $f_1^* \cdot X = \frac{x+iy}{\sqrt{2}} = \frac{z}{\sqrt{2}} = a_1$ и $f_2^* \cdot X = \frac{x-iy}{\sqrt{2}} = \frac{z^+}{\sqrt{2}} = a_2$. Это означает, что разложение (4)

имеет вид формулы (3). Если разделить обе части равенства (4) на длину вектора X , то получим вид разложения любого вещественного вектора с единичной длиной

$$e_X = \frac{1}{d} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} f_1 + \frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} f_2. \quad (5)$$

В исходном базисе формула (5) принимает вид

$$e_X = \frac{e^{i\varphi}}{2} g^+ + \frac{e^{-i\varphi}}{2} g. \quad (6)$$

Разложение произвольного псевдовектора $S = \begin{pmatrix} x \\ iy \end{pmatrix}$ по псевдовекторам исходного базиса имеет вид

$$S = \begin{pmatrix} x \\ iy \end{pmatrix} = a_1 f_1 + a_2 f_2, \quad (7)$$

где проекции определяются скалярными произведениями псевдовекторов сопряженного базиса на псевдовектор S :

$$f_1^* \cdot S = \frac{x-y}{\sqrt{2}} = a_1 \quad \text{и} \quad f_2^* \cdot S = \frac{x+y}{\sqrt{2}} = a_2. \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что проекции псевдовектора на базисные направления вещественны. Проведем нормировку псевдовектора (8):

$$e_P = \frac{1}{d} \begin{pmatrix} x \\ iy \end{pmatrix} = \frac{x-y}{d\sqrt{2}} f_1 + \frac{x+y}{d\sqrt{2}} f_2. \quad (9)$$

Из (9) видно, что прямые линии $y = \mp x$ являются особыми на евклидовой плоскости, так как на них лежат изотропные вектора, норма которых равна нулю.

Внешние произведения базисных векторов определяют базисные матрицы размерностью 2×2 вида

$$f_1 \cdot f_1^* = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix} = L^+, \quad f_1 \cdot f_2^* = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & -1 \end{pmatrix} = K^+, \quad (10)$$

$$f_2 \cdot f_1^* = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & -1 \end{pmatrix} = K, \quad f_2 \cdot f_2^* = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix} = L. \quad (11)$$

Матрица L является эрмитовой матрицей, так как выполняется равенство $L^* = L$. Матрица K связана с метрической матрицей равенством $K = \frac{\hat{G}}{2}$. Матрицы K и L представим в виде

$$L = \frac{1}{2} \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{\mu_0 + i\mu_1}{2}; \quad K = \frac{1}{2} \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{\mu_2 + i\mu_3}{2}, \quad (12)$$

где вещественные матрицы μ_k ($k = 0 \div 3$) имеют вид:

$$\mu_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \mu_1 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \mu_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \mu_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Эти матрицы обладают следующими свойствами:

$$\begin{aligned} \det \mu_0 = \det \mu_1 = 1; \det \mu_2 = \det \mu_3 = -1; \\ \mu_0^2 = \mu_2^2 = \mu_3^2 = E_2; \mu_1^2 = -E_2; \mu_i \mu_0 = \mu_0 \mu_i = \mu_i \quad (i = 1 \div 3); \\ \mu_1 \mu_2 = -\mu_2 \mu_1 = \mu_3; \mu_2 \mu_3 = -\mu_3 \mu_2 = \mu_1; \mu_3 \mu_1 = -\mu_1 \mu_3 = \mu_2. \end{aligned} \quad (13)$$

Из формул (13) видно, что матрицы μ_k ($k = 0 \div 3$) образуют новую алгебру с некоммутативным умножением матриц μ_i ($i = 1 \div 3$), которая изоморфна алгебре кватернионов, так как введение матриц

$$\nu_0 = \mu_0; \nu_1 = \mu_1; \nu_2 = i \mu_2; \nu_3 = i \mu_3$$

дает для матриц ν_k ($k = 0 \div 3$) соотношения:

$$\begin{aligned} \nu_0^2 = E_2; \nu_1^2 = \nu_2^2 = \nu_3^2 = -E_2; \nu_i \nu_0 = \nu_0 \nu_i = \nu_i \quad (i = 1 \div 3); \\ \nu_1 \nu_2 = -\nu_2 \nu_1 = \nu_3; \nu_2 \nu_3 = -\nu_3 \nu_2 = \nu_1; \nu_3 \nu_1 = -\nu_1 \nu_3 = \nu_2. \end{aligned}$$

Таким образом, предлагаемый подход позволяет не только построить преобразования вещественных векторов и псевдовекторов на соответствующих плоскостях, но и сгенерировать новую алгебру элементов многообразия с большей размерностью. Отсюда следующий нетривиальный вывод: изменение размерности многообразия влечет за собой изменение алгебры базисных элементов, формирующих основные свойства нового пространства.

Кроме того, матрица μ_0 определяет метрику евклидовой плоскости, а матрица μ_2 – метрику псевдоевклидовой плоскости. В связи с этим вычислим метрические инварианты вещественного вектора

$$X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \text{ с матрицами } \mu_k \quad (k = 0 \div 3). \text{ Метрические инварианты равны:}$$

$$X^T \mu_0 X = x^2 + y^2 = |X|^2 - \text{длина (модуль) вектора; } X^T \mu_1 X = 0;$$

$$X^T \mu_2 X = x^2 - y^2 = \|X\|^2 - \text{норма (или интервал между событиями) и } X^T \mu_3 X = 2xy = |[X]|^2 - \text{норматив вектора.}$$

Якобиан перехода от вещественных переменных x и y к комплексным величинам z и z^+ имеет

$$\text{ет вид} \quad J = \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial z} & \frac{\partial x}{\partial z^+} \\ \frac{\partial y}{\partial z} & \frac{\partial y}{\partial z^+} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -i & i \end{pmatrix}. \quad \text{Матрица, определяемая равенством}$$

$$P = J(\mu_0 + \mu_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}, \text{ осуществляет переход от вещественных векторов к псевдовекторам.}$$

Матрица $N = J(\mu_2 + \mu_3) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$ генерирует переход от вещественных векторов к сопряженным псевдовекторам. Отметим, что матрицы $\sigma_0 = \mu_0$, $\sigma_1 = \mu_3$, $\sigma_2 = i \mu_1$, $\sigma_3 = \mu_2$ называют матрицами Паули. Внешние произведения матриц μ_k ($k = 0 \div 3$) порождают алгебру октав (см., например, [6]).

Действие матриц (10) и (11) на базисные вектора определяется равенствами

$$K f_1 = f_2, \quad K f_2 = 0, \quad K^+ f_1 = 0, \quad K^+ f_2 = f_1; \quad (14)$$

$$L f_1 = 0, \quad L f_2 = f_2, \quad L^+ f_1 = f_1, \quad L^+ f_2 = 0. \quad (15)$$

Следовательно, для вектора f_1 матрицы K^+ и L являются матрицами уничтожения, матрица K – матрицей трансформации, а матрица L^+ – матрицей тождественности. Для вектора f_2 матрицами уничтожения, трансформации и тождественности являются соответствующие комплексно-сопряженные матрицы. Из формул (14) и (15) видно, что базисные матрицы K и K^+ изменяют ориентацию исходного базиса векторов f_1 и f_2 , а базисные матрицы L и L^+ оставляют ориентацию этого базиса неизменной. Если при преобразовании ориентация базиса не меняется, то базисные вектора являются собственными векторами такого преобразования, поэтому такие преобразования называются собственными. Следовательно, матрицы K и L определяют метрику плоскости и ее собственные движения, соответственно. Таким образом, внешние произведения базисных элементов генерируют метрику своего пространства и определяют допустимые движения в этом пространстве.

Вычислим внутренние произведения базисных матриц:

Табл. 2. Внутренние произведения базисных матриц

	K	K^+	L	L^+
K	0	L	0	K
K^+	L^+	0	K^+	0
L	K	0	L	0
L^+	0	K^+	0	L^+

Из табл. 2 видно, что она имеет блочный вид: компонентами этой таблицы являются матрицы размерностью 2×2 . Используя данные табл. 2, найдем отличные от нуля комбинации базисных матриц:

$$\begin{aligned} \frac{KK^+ + K^+K}{2} &= \frac{LL + L^+L^+}{2} = \frac{L + L^+}{2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{2}, \\ \frac{KL^+ + K^+L}{2} &= \frac{LK + L^+K^+}{2} = \frac{K + K^+}{2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\sigma_3}{2}, \\ \frac{KK^+ - K^+K}{2} &= \frac{LL - L^+L^+}{2} = \frac{L - L^+}{2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\sigma_2}{2}, \\ \frac{KL^+ - K^+L}{2} &= \frac{LK - L^+K^+}{2} = \frac{K - K^+}{2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{i\sigma_1}{2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Формулы (4)-(16) показывают, что выбор базисных элементов позволяет с помощью определения внешнего произведения сгенерировать все основные матрицы, определяющие метрику и матрицы преобразования. Поэтому базисные элементы и порожденные ими структуры будем называть генераторами.

Любую вещественную матрицу размерности 2×2 можно представить в виде линейной комбинации базисных матриц K , K^+ , L и L^+ :

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = A_1 K + A_2 K^+ + A_3 L + A_4 L^+, \quad (17)$$

где комплексные числа равны следующим внутренним произведениям

$$A_1 = f_1^* A f_2, \quad A_2 = f_2^* A f_1, \quad A_3 = f_1^* A f_1, \quad A_4 = f_2^* A f_2. \quad (18)$$

Если матрица преобразования не изменяет ориентации базисных векторов, то коэффициенты $A_1 = A_2 = 0$. Отсюда следует, что

$$\begin{cases} d = a \\ c = -b \end{cases} \text{ и } \begin{cases} A_3 = a + ib \\ A_4 = A_3^+ = a - ib \end{cases}. \quad (19)$$

Используя показательную форму записи комплексных коэффициентов $A_3 = \rho e^{i\beta}$ и $A_4 = \rho e^{-i\beta}$ ($\rho = \sqrt{a^2 + b^2}$), нормируя матрицу A на величину ρ , получим вид изометрической (это легко показать с учетом того факта, что $\hat{G} = 2K$, и данных, приведенных в табл. 2), собственной, ортогональной матрицы

$$E_A = \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2}} A = L e^{i\beta} + L^+ e^{-i\beta} = \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix}, \quad (20)$$

которая описывает поворот одной системы координат относительно другой вокруг общего начала координат на евклидовой плоскости.

Аналогичные рассуждения для базисных элементов $e_1 = 1$ и $e_2 = q$ ($q^2 = 1$), которые определяют множество двойных чисел, генерируют изометрическую, собственную, ортогональную матрицу, которая имеет вид

$$E_A = \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2}} A = \begin{pmatrix} ch \beta & sh \beta \\ sh \beta & ch \beta \end{pmatrix} \quad (21)$$

и определяет преобразование Лоренца на евклидовой плоскости.

Рассмотрим преобразование координат на комплексном многообразии, сводящееся к преобразованию псевдовектора $S = \begin{pmatrix} x \\ i y \end{pmatrix}$. Преобразование псевдовекторов имеет вид $W = AS$, при этом W является также, как и S , псевдовектором. Пусть изометрическое, обратимое, собственное движение плоскости Минковского задается ортогональной матрицей $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ (a, b, c и d – комплексные числа). Вид матрицы преобразования, удовлетворяющий физическим требованиям, найдем путем разложения матрицы преобразования по базисным матрицам. В силу собственности движения матрица преобразования не должна изменять ориентации базиса, следовательно, коэффициенты $A_1 = A_2 = 0$, т.е. $d = a$ и $c = -b$. Из равенств $\text{Re}(ad - bc) = 1$ и $\text{Im}(ad - bc) = 0$, определяющих ортогональность матрицы преобразования ($a = a_1 + i a_2$ и $b = b_1 + i b_2$, a_k и b_k – вещественные числа ($k = 1; 2$)), получим систему уравнений

$$\begin{cases} a_1^2 - a_2^2 + b_1^2 - b_2^2 = 1 \\ a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0 \end{cases}. \quad (22)$$

Рассмотрим возможные решения системы уравнений (22):
– $a_2 = 0$, $b_1 = 0$, $a_1 = \alpha$, $b_2 = \beta$ (α и β – вещественные числа). Матрица преобразования имеет вид

$$A(1) = \begin{pmatrix} \alpha & \pm i \beta \\ \mp i \beta & \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ b^+ & a^+ \end{pmatrix}, \quad (23)$$

причем $\det A_{(1)} = \alpha^2 - \beta^2 = 1$. Если $\beta = 0$ и $\alpha = 1$, то матрица $A_{(1)}$ определяет тождественное преобразование. При значениях параметров $\beta = 0$ и $\alpha = -1$ матрица $A_{(1)}$ определяет зеркальное отражение координатных осей или поворот системы координат на угол π . В случае, когда $\beta \neq 0$ и $b = -i\beta$ матрица $A_{(1)}$ соответствует преобразованию Лоренца. Матрица $A_{(1)}$ определяет однопараметрическую группу преобразований псевдоевклидовой плоскости.

– $a_1 = 0, b_2 = 0, a_2 = \varepsilon, b_1 = \xi$ (ε и ξ – вещественные числа). Матрица преобразования имеет вид

$$A_{(2)} = \begin{pmatrix} i\varepsilon & \pm \xi \\ \mp \xi & i\varepsilon \end{pmatrix}, \quad (24)$$

причем $\det A_{(2)} = \xi^2 - \varepsilon^2 = 1$. Матрица $A_{(2)}$ осуществляет преобразование псевдо-

вектора вида $S = \begin{pmatrix} x \\ iy \end{pmatrix}$ в псевдовектор $W = \begin{pmatrix} iu \\ v \end{pmatrix}$, т.е. не определяет физического движения.

– $a_2 = 0, b_2 = 0, a_1 = \lambda, b_1 = \gamma$. Матрица преобразования имеет вид

$$A_{(3)} = \begin{pmatrix} \lambda & \pm \gamma \\ \mp \gamma & \lambda \end{pmatrix}, \quad (25)$$

причем $\det A_{(3)} = \lambda^2 + \gamma^2 = 1$. Данная матрица является матрицей преобразования вещественных векторов и описывает поворот в евклидовой плоскости. Матрица (25) определяет однопараметрическую группу преобразований евклидовой плоскости.

– из второго равенства (22) находим: $b_2 = -\frac{a_1 a_2}{b_1}$ и в силу вещественности коэффициент

$$b_{1(1,2)} = \mp \sqrt{\frac{a_2^2 - a_1^2 + 1 + \sqrt{D}}{2}}, \text{ где } D = (a_1^2 + a_2^2)^2 - 2(a_1^2 - a_2^2) + 1, \text{ при этом все пара-}$$

метры отличны от нуля. Дискриминант $D > 0$ для всех допустимых значений вещественных параметров a_1 и a_2 (параметры $a_1 \neq 0$ и $a_2 \neq 0$). Матрица преобразования имеет вид

$$A_{(4)} = \begin{pmatrix} a & \pm b \\ \mp b & a \end{pmatrix} \quad (26)$$

и определяет двухпараметрическую группу преобразований, которая содержит случаи (23) и (25). Таким образом, без учета изометричности матрицы преобразования существует двухпараметрическая группа преобразований, которая содержит в себе подгруппы преобразований вещественных векторов и псевдовекторов. Изометричность матрицы преобразования на псевдоевклидовой плоскости приводит к единственно возможной матрице преобразования (23).

Преобразование Лоренца и наблюдаемые физические эффекты показывают, что при возрастании скорости движения до скорости света изменяется геометрия пространства: геометрия Евклида переходит в геометрию псевдоевклидовой плоскости. Группа вращений на угол φ в евклидовой плоскости определяется матрицей преобразования вида (25), причем $\det A_{(3)} = \alpha^2 + \gamma^2 = 1$. Одно из решений этого равенства можно записать в виде $\alpha = \pm \cos \varphi$ и $\beta = \pm \sin \varphi$, т.е. свести к евклидовому тригонометрическому тождеству. Для псевдоевклидовой плоскости матрица преобразования имеет вид (23), причем $\det A_{(1)} = \alpha^2 - \beta^2 = 1$. Выбирая параметры преобразования $\alpha = \pm ch \varphi$ и $\beta = \pm sh \varphi$, приводим равенство к гиперболическому тождеству. Эти решения определяют однопараметрические (параметр φ) группы преобразований евклидовой и псевдоевклидовой плоскостей.

Полученные решения не являются единственными. Введем в рассмотрение функции Якоби [7-10]:

– эллиптический косинус $cn(\varphi, k) = \sqrt{\frac{k'}{k}} \frac{H(\varphi + T)}{\theta(\varphi)}$,

– эллиптический синус $sn(\varphi, k) = \frac{1}{\sqrt{k}} \frac{H(\varphi)}{\theta(\varphi)}$,

– изменение амплитуды $dn(\varphi, k) = \sqrt{k'} \frac{\theta(\varphi + T)}{\theta(\varphi)}$,

где эта-функция $H(\varphi) = \mathcal{G}_1\left(\frac{\varphi}{2T}\right)$ и тета-функция $\theta(\varphi) = \mathcal{G}_4\left(\frac{\varphi}{2T}\right)$ – целые функции, не имеющие общих нулей и удовлетворяющие равенствам:

$$\theta(\varphi + 2T) = \theta(\varphi); \quad \theta(\varphi + 2iT') = -\exp\left(-\frac{i\pi}{T}(\varphi + T')\right)\theta(\varphi);$$

$$H(\varphi + 2T) = -H(\varphi); \quad H(\varphi + 2iT') = -\exp\left(-\frac{i\pi}{T}(\varphi + T')\right)H(\varphi);$$

вещественные числа $T = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{dx}{\sqrt{1-k^2 \sin^2 x}}$ и $T' = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{dx}{\sqrt{1-(k')^2 \sin^2 x}}$ ($k^2 + (k')^2 = 1$) определяют основные периоды ($4T$ и $2iT'$) введенных функций. Параметры k и k' выражаются через первичные тета-функции $k = \left(\frac{\mathcal{G}_2(0)}{\mathcal{G}_3(0)}\right)^2$ и $k' = \left(\frac{\mathcal{G}_4(0)}{\mathcal{G}_3(0)}\right)^2$, которые определяются рядами:

$$\mathcal{G}_1(x) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n q^{\frac{(2n+1)^2}{4}} \sin((2n+1)\pi x);$$

$$\mathcal{G}_2(x) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} q^{\frac{(2n+1)^2}{4}} \cos((2n+1)\pi x);$$

$$\mathcal{G}_3(x) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} q^{n^2} \cos(2n\pi x);$$

$$\mathcal{G}_4(x) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n q^{n^2} \cos(2n\pi x),$$

где положено $q = e^{i\pi\sigma}$, $0 < |q| < 1$, σ – комплексный параметр, у которого $\text{Im } \sigma > 0$. Из определений этих функций видно, что $\mathcal{G}_1(x)$ является нечетной функцией, а остальные тета-функции – четными функциями. Рассмотрим возможные преобразования в случае эллиптического поля скоростей:

1). В силу того, что функции Якоби удовлетворяют уравнениям:

$$cn^2(\varphi, k) + sn^2(\varphi, k) = 1 \quad \text{и} \quad dn^2(\varphi, k) + k^2 sn^2(\varphi, k) = 1, \quad (27)$$

то для ортогональной матрицы преобразования вещественных векторов на евклидовой плоскости можно положить

$$\alpha = \pm cn(\varphi, k) \quad \text{и} \quad \beta = \pm sn(\varphi, k) \quad (\text{или} \quad \alpha = \pm dn(\varphi, k) \quad \text{и} \quad \beta = \pm k sn(\varphi, k)). \quad (28)$$

Тогда двухпараметрическая (параметры φ и k) группа преобразований евклидовой плоскости будет описываться системами уравнений:

$$\begin{cases} x' = x \operatorname{cn}(\varphi, k) + y \operatorname{sn}(\varphi, k) \\ y' = -x \operatorname{sn}(\varphi, k) + y \operatorname{cn}(\varphi, k) \end{cases} \quad (29)$$

или

$$\begin{cases} x' = x \operatorname{dn}(\varphi, k) + y k \operatorname{sn}(\varphi, k) \\ y' = -x k \operatorname{sn}(\varphi, k) + y \operatorname{dn}(\varphi, k) \end{cases} \quad (30)$$

Если параметр $k = 0$, то $\operatorname{sn}(\varphi, 0) = \sin \varphi$, $\operatorname{cn}(\varphi, 0) = \cos \varphi$ и $\operatorname{dn}(\varphi, 0) = 1$. Тогда система уравнений (29) описывает поворот в евклидовой плоскости, а система уравнений (30) соответствует тождественному преобразованию системы координат. При значении параметра $k = 1$ функции Якоби равны

$$\operatorname{cn}(\varphi, 1) = \frac{1}{\operatorname{ch} \varphi}; \quad \operatorname{sn}(\varphi, 1) = \frac{\operatorname{sh} \varphi}{\operatorname{ch} \varphi}; \quad \operatorname{dn}(\varphi, 1) = \frac{1}{\operatorname{ch} \varphi}, \quad (31)$$

системы уравнений (29) и (30) совпадают и принимают вид

$$\begin{cases} x' = x \frac{1}{\operatorname{ch} \varphi} + y \frac{\operatorname{sh} \varphi}{\operatorname{ch} \varphi} \\ y' = -x \frac{\operatorname{sh} \varphi}{\operatorname{ch} \varphi} + y \frac{1}{\operatorname{ch} \varphi} \end{cases} \quad (32) \text{ Таким образом,}$$

при граничных значениях параметра $k = 0$ и $k = 1$ системы уравнений (29), (30) и (32) описывают ортогональные преобразования вещественных векторов, которые сохраняют длину вектора $(l')^2 = (x')^2 + (y')^2 = x^2 + y^2 = l^2$.

2). При мнимых значениях аргумента функции Якоби связаны соотношениями:

$$\operatorname{sn}(i\varphi, k) = i \frac{\operatorname{sn}(\varphi, k')}{\operatorname{cn}(\varphi, k')}; \quad \operatorname{cn}(i\varphi, k) = \frac{1}{\operatorname{cn}(\varphi, k')}; \quad \operatorname{dn}(i\varphi, k) = \frac{\operatorname{dn}(\varphi, k')}{\operatorname{cn}(\varphi, k')}. \quad (33)$$

В случае поворота в псевдоевклидовой плоскости получаем при значениях параметра $k = 0$

$$\operatorname{sn}(i\varphi, 0) = \sin(i\varphi) = i \operatorname{sh} \varphi, \quad \operatorname{cn}(i\varphi, 0) = \cos(i\varphi) = \operatorname{ch} \varphi; \quad \operatorname{dn}(i\varphi, 0) = 1, \quad (34)$$

и $k = 1$

$$\operatorname{sn}(i\varphi, 1) = i \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi}; \quad \operatorname{cn}(i\varphi, 1) = \frac{1}{\cos \varphi}; \quad \operatorname{dn}(i\varphi, 1) = \frac{1}{\cos \varphi}. \quad (35)$$

Для соотношений (34) ($k = 0$) система уравнений (29), описывающая преобразование псевдовекторов, имеет вид

$$\begin{cases} x' = x \operatorname{ch} \varphi + i y \operatorname{sh} \varphi \\ y' = -i x \operatorname{sh} \varphi + y \operatorname{ch} \varphi \end{cases} \quad (36)$$

Умножая второе уравнение системы (36) на мнимую единицу i и производя замену $i y = \tau$, получим преобразование Лоренца. Система уравнений (30) в этом случае определяет тождественное преобразование системы координат. Метрическим инвариантом является интервал между событиями. При значении параметра $k = 1$ системы (29) и (30) совпадают и принимают вид

$$\begin{cases} x' = x \frac{1}{\cos \varphi} + i y \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi} \\ y' = -i x \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi} + y \frac{1}{\cos \varphi} \end{cases} \quad (37)$$

Умножая второе уравнение системы (37) на мнимую единицу i и производя замену $i y = \tau$, получим преобразование, которое оставляет неизменным интервал между событиями. Однако в отличие от системы уравнений (29) полученная система уравнений теряет смысл при углах $\varphi = \frac{\pi}{2} + \pi n$, $n \in \mathbb{Z}$, т.е. на координатных осях.

3). Если значения параметра $0 < k' < 1$, то преобразование псевдовекторов описывается системой уравнений (см. систему уравнений (29) с учетом (33))

$$\begin{cases} x' = \frac{x + \tau \operatorname{sn}(\varphi, k')}{\operatorname{cn}(\varphi, k')} \\ \tau' = \frac{x \operatorname{sn}(\varphi, k') + \tau}{\operatorname{cn}(\varphi, k')} \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} x = \frac{x' - \tau' \operatorname{sn}(\varphi, k')}{\operatorname{cn}(\varphi, k')} \\ \tau = \frac{-x' \operatorname{sn}(\varphi, k') + \tau'}{\operatorname{cn}(\varphi, k')} \end{cases} \quad (38)$$

Пусть начало координат системы отсчета K' движется относительно системы от-

счета K , тогда $x' = 0$. Следовательно, $\frac{v}{c} = -\operatorname{sn}(\varphi, k')$, а $\operatorname{cn}(\varphi, k') = \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$. Подставив найденные выражения в систему (38), получим преобразование Лоренца справедливое для всех значений параметра $0 < k' \leq 1$.

4). Система уравнений (30) для произвольных значений параметра k с учетом формул (33) принимает вид

$$\begin{cases} x = \frac{x' \operatorname{dn}(\varphi, k') - \tau' k \operatorname{sn}(\varphi, k')}{\operatorname{cn}(\varphi, k')} \\ \tau = \frac{-x' k \operatorname{sn}(\varphi, k') + \tau' \operatorname{dn}(\varphi, k')}{\operatorname{cn}(\varphi, k')} \end{cases} \quad (39)$$

Следовательно, второе ортогональное, изометрическое преобразование псевдовекторов задается системой уравнений

$$\begin{cases} x = \frac{x' \sqrt{1 - \left(k' \frac{v}{c}\right)^2} + \tau' k \frac{v}{c}}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}; & \tau = \frac{x' k \frac{v}{c} + \tau' \sqrt{1 - \left(k' \frac{v}{c}\right)^2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \end{cases} \quad (40)$$

Из полученных формул следует, что при значении параметра $k = 0$ ($k' = 1$) система уравнений (40) определяет тождественное преобразование, а при значении параметра $k = 1$ ($k' = 0$) система уравнений (40) дает преобразование Лоренца.

Использование двухпараметрической группы вращений на угол φ с модулем k (системы уравнений (29) и (30)) позволяет не только объединить преобразования в евклидовой и псевдоевклидовой плоскостях, но и продемонстрировать наличие других ортогональных и изометрических преобразований. Отметим, что при изменении параметра k от нуля до единицы происходит переход от круговых тригонометрических функций к гиперболическим функциям. С физической точки зрения функции Якоби на псевдоевклидовой плоскости равны

$$\operatorname{sn}(\varphi, k') = -\frac{v}{c}; \quad \operatorname{cn}(\varphi, k') = \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}; \quad \operatorname{dn}(\varphi, k') = \sqrt{1 - \left(k' \frac{v}{c}\right)^2}.$$

На евклидовой плоскости системы уравнений (29) и (30) с учетом равенств (40) при скоростях $v \ll c$ определяют преобразование Галилея. На псевдоевклидовой плоскости система уравнений (29) определяет преобразование Лоренца, которое является частным случаем общего преобразования координат (40). Таким образом, для эллиптического поля скоростей существует два ортогональных преобразования, относительно которых интервал остается инвариантом.

ВЫВОДЫ

Вещественная часть метрической матрицы комплексной плоскости, для которой ориентатор равен нулю, определяет метрику плоскости Минковского. Введение понятия норматива и переход в полярную систему координат позволяет установить связь между расстоянием на евклидовой плоскости (длиной вещественного вектора) и интервалом между событиями (нормой того же вектора). Показано, что на бисектрисах координатных углов располагаются изотропные вектора. Внешние произведения базисных элементов комплексной плоскости генерируют структуры, описывающие метрику и преобразования век-

торов и псевдовекторов. Внешнее произведение разноименных базисных псевдовекторов (матрица K) определяет метрику комплексной плоскости, а внешнее произведение одноименных базисных псевдовекторов (матрица L) – преобразование вещественного вектора или псевдовектора. Для базисного вектора f_1 матрицы K^+ и L являются матрицами уничтожения, матрица K – матрицей трансформации вектора f_1 в вектор f_2 , а матрица L^+ – матрицей тождественности. Для вектора f_2 матрицами уничтожения, трансформации и тождественности являются соответствующие комплексно-сопряженные матрицы. Любая матрица размерности 2×2 может быть представлена в виде линейной комбинации базисных матриц K , K^+ , L и L^+ . Собственное преобразование псевдовекторов определяется линейной комбинацией матриц L и L^+ , которые не изменяют ориентацию псевдовекторного базиса. Выделены вещественные матрицы μ_k ($k = 0 \div 3$), которые подчиняются некоммутативной алгебре и связаны с матрицами Паули определенными соотношениями. Аналогичное построение над полем двойных чисел приводит к преобразованию Лоренца. Если не учитывать свойство изометричности комплексной матрицы преобразования, то анализ этой матрицы позволяет получить матрицы преобразования вещественных векторов на евклидовой плоскости и псевдовекторов на плоскости Минковского. Изометричность матрицы преобразования на псевдоевклидовой плоскости приводит к единственно возможной матрице преобразования матрице Лоренца. Использование эллиптических функций Якоби позволяет продемонстрировать связь между преобразованиями на евклидовой плоскости и плоскости Минковского, а также указать другие двухпараметрические преобразования, относительно которых сохраняется расстояние между точками евклидовой плоскости или интервал между событиями на плоскости Минковского.

РЕЗЮМЕ

За допомогою алгебри Кліффорда та поняття зовнішнього добутку базових елементів продемонстрована схема знаходження нових лінійних перетворювань системи координат, які залишають незмінним інтервал між подіями. Зовнішні матриці визначають метрику та власні рухи в досліджуваному просторі. Для ізометричних перетворювань є єдина матриця Лоренца, яка дає єдиний інваріант – інтервал між подіями. Перехід між площинами Евкліда та Мінковського може бути виконаний за допомогою функцій Якобі, які дозволяють побудувати двухпараметричну групу перетворювань та вказати нові перетворювання дійсних векторів, при яких незмінним залишається інтервал між подіями.

SUMMARY

A new model of searching linear transformations of system of coordinates is given in this article. The use of Clifford's algebra and exterior products of basic elements allows not only to build transformations in Euclid's and Minkovsky's planes in the natural way, but to generate algebra for space of higher dimension. Exterior matrices determine metrication and the own movements of the elements in the space formed by basic elements. The use of Yacoby's functions permits to form the transmission from Euclid's group of transformations to Lowrents' group and to demonstrate the set of new linear transformations of system of coordinates.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лорентц Г.А. Теория электронов и ее применение к явлениям света и теплового излучения. – М.: Гос. изд-во технико-теоретической лит-ры, 1956. – 472 с.
2. Эйнштейн А. Собрание научных трудов, Т.1. Работы по теории относительности 1905-1920. – М.: Наука, 1965. – 700 с.
3. Ефимов Н.В., Розендорн Э.Р. Линейная алгебра и многомерная геометрия. – М.: Наука, 1974. – 544 с.
4. Владимиров Ю.С. Системы отсчета в теории гравитации. – М.: Энергоиздат, 1982. – 256 с.
5. Казанова Г. Векторная алгебра. – М.: Мир, 1979. – 119 с.
6. Кантор И.Л., Солодовников А.С. Гиперкомплексные числа. – М.: Наука, 1973. – 144 с.
7. Справочник по специальным функциям. / Под ред. М.Абрамовица и И.Стигана. – М.: Наука, 1979. – 830 с.
8. Маркушевич А.И. Замечательные синусы. – М.: Наука, 1974. – 96 с.
9. Маркушевич А.И. Введение в классическую теорию абелевых функций. – М.: Наука, 1979. – 239 с.
10. Бейтмен Г., Эрдейн А. Высшие трансцендентные функции. – Т.III. – М.: Наука, 1967. – 760 с.

Надійшла до редакції 14.10.2004 р.

УДК 53.082.56:519.7

ЭЛЕКТРОННЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕНСОРА СВЕРХНИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В.П.Гранкин, С.А.Волощук, С.В.Алешин, С.А.Кривохатко

Приазовский государственный технический университет, г.Мариуполь

Граница раздела твердое тело – газ представляет исключительную важность вследствие роли, играющей в фундаментальных исследованиях и технологии – особенно в микроэлектронике и промышленном катализе. Получить информацию о механизмах реакций происходящих на границе раздела фаз важно для развития дальнейших представлений о ГХЛ и непосредственно необходимо для выбора образца безынерционного хемилуминесцентного (ХЛ) сенсора, работа которого основана на явлении люминесценции [1,2].

Физико-химические реакции и электронное возбуждение поверхности.

Гетерогенные химические реакции (адсорбция, рекомбинация атомов в молекулы, другие каталитические реакции) могут являться источниками энергии для электронного возбуждения поверхности твердого тела, контактирующего с газовой средой, и сопровождаются в ряде случаев энергосвободным в несколько эВ на локальный акт. Сильноэзотермическими реакциями являются реакции адсорбции и рекомбинации атомов водорода и кислорода, протекающими на поверхности оксидов, сульфидов и других твердых тел. Выделяющаяся энергия, первоначально сосредоточенная на вновь образованной связи, приводит к неравновесному локальному колебательному возбуждению продукта реакции [1]. Аккомодация энергии колебательного возбуждения на поверхности может идти по электронному каналу.

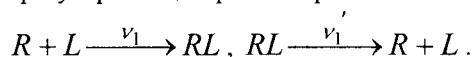
Радикалорекомбинационная люминесценция (РРЛ).

Люминесценция твердого тела возможна за счет энергии гетерогенной реакции рекомбинации атомов с атомами из газовой фазы - ударный механизм (Ридила-Или) и реакции рекомбинации атомов, предварительно адсорбированных на поверхности - диффузионный механизм (Ленгмюра-Хиншеллвуда) [2].

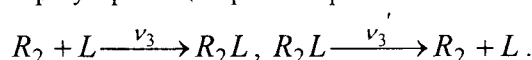
Кинетический механизм реакций.

Обозначения: L – регулярный центр поверхности; R – атом в газовой фазе; R₂ – молекула в газовой фазе; RL – адсорбированный атом; R₂L – адсорбированная молекула; hν – квант света. Кинетический механизм реакций имеет вид:

1. Адсорбция и десорбция атомов на регулярных центрах поверхности:



2. Адсорбция и десорбция молекул на регулярных центрах поверхности:



3. Рекомбинация радикала из газовой фазы с атомом на поверхности – по механизму Ридила-Или:



4. Рекомбинация адсорбированных атомов в процессе диффузии по поверхности - по механизму Ленгмюра-Хиншеллвуда: $RL + RL \xrightarrow{\Gamma_1} R_2L + L + h\nu$ (2)

Над стрелками проставлены: v_1, v_1' – соответственно скорость адсорбции радикала из газовой фазы на узле кристаллической решетки и скорость обратного процесса – десорбции; v_2 – вероятность рекомбинации радикала из газовой фазы и адсорбированного атома; v_3, v_3' – соответственно скорость адсорбции молекулы из газовой фазы на узле кристаллической решетки и скорость обратного процесса – десорбции; Γ_1 – константа скорости рекомбинации адсорбированных атомов на поверхности твердых тел.

Для механизма рекомбинации Ридила-Или интенсивность РРЛ пропорциональна потоку атомов из газовой фазы на поверхность полупроводника: $I_{RI}(t) = \eta \sigma_2 j N_1(t)$, (3)

где η, η_1 - квантовый выход РРЛ реакций рекомбинации, j - плотность потока атомов из газовой фазы, σ_2 – сечение ударной рекомбинации, N₁(t) - число адсорбированных атомов на центрах свечения поверхности кристаллофосфора. Для механизма рекомбинации Ленгмюра-Хиншеллвуда интенсивность РРЛ пропорциональна квадрату концентрации атомов на поверхности: $I_{LH} = \eta_1 2 \Gamma_1 N_1^2(t)$. (4)

Математическая модель.

Обозначения для концентраций в момент времени t : $[RL] \rightarrow N_1(t)$; $[R_2L] \rightarrow N_2(t)$; $[L] \rightarrow N(t)$.

Модели, представленной выше, соответствует следующая система кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \dot{N} = \nu'_1 N_1 + \nu'_3 N_2 - \nu_1 N - \nu_3 N + \Gamma_1 N_1^2 \\ \dot{N}_1 = \nu_1 N - \nu'_1 N_1 - \nu_2 N_1 - 2\Gamma_1 N_1^2 \\ \dot{N}_2 = \nu_3 N - \nu'_3 N_2 + \nu_2 N_1 + \Gamma_1 N_1^2 \end{cases} \quad (5)$$

Полученная система уравнений позволяет определить интенсивность люминесценции в любой момент времени:

$$I(t) = \eta \cdot \sigma_2 \cdot j \cdot N_1(t) + \eta_1 \cdot \Gamma_1 \cdot N_1^2(t) \quad (6)$$

Кинетические зависимости РРЛ получаются в виде (6) при решении задачи Коши для системы (5) [3].

Разработан универсальный метод определения абсолютных значений концентраций атомов в газовой фазе с помощью РРЛ [2]. Метод основан на возбуждении образца люминофора двумя потоками атомов. Один из этих потоков (пучков) должен быть импульсным нормированной известной интенсивности. Для нормированного импульсного пучка атомов плотностью $j_e = \text{const}$ интенсивность РРЛ, согласно (1,3), в момент включения пучка запишется в виде. $I_e(t) = \eta(t)\sigma_2(t)j_e N_1(t)$, (7). Пучок атомов с неизвестной j_x плотностью, включенный непрерывно, приводит к возбуждению люминесценции, интенсивность которой $I_x(t) = \eta(t)\sigma_2(t)j_x(t)N_1(t)$ (8). В момент времени t включения импульсного эталонного пучка параметры поверхности за время $\Delta t \rightarrow 0$ действия импульсного пучка не успевают измениться так, что суммарная интенсивность РРЛ, возбуждаемая двумя атомными пучками, запишется в виде

$$I(t) = I_e(t) + I_x(t) = \eta(t)\sigma_2(t)N_1(t)[j_e + j_x(t)], \quad (9)$$

т.е. интенсивность РРЛ в момент включения эталонного пучка возрастет на величину, пропорциональную плотности потока атомов из эталонного пучка на поверхность (рис.2.). Из (7) и (8) имеем

$$\frac{j_x(t)}{j_e(t)} = \frac{I_x(t)}{I_e(t)}, \text{ откуда искомая плотность потока}$$

$$j_x(t_i) = \frac{I_x(t_i)}{I_e(t_i)} j_e. \quad (10)$$

Трудностями для использования виллемита как материала сенсора являлось отсутствие данных о механизмах гетерогенных химических реакций для различных плотностей потоков для температур 300-450K на поверхности виллемита. Необходимо проведение анализа и сравнения полученных экспериментальных результатов с математическими моделями физико-химических процессов на поверхности кристаллофосфора и выяснение влияния этих факторов на работу сенсора.

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Приведены экспериментальные исследования зависимости интенсивности люминесценции от времени. При больших потоках атомов имела место начальная вспышка интенсивности РРЛ с последующим спадом и дальнейшим постепенным разгоранием люминесценции рис. 1а,1б.

На рис.2 приведена расчетная кинетика по формулам (7-10) при постоянной подаче эталонного потока и зондирование неизвестным потоком импульсами длительностью 1 сек. ($j_x = 0.1 \cdot j_e$). Скорости реакций и их вклад в общую интенсивность люминесценции зависят от заполнения поверхности люминофора атомами (рис.3). Из эксперимента, используя формулы (3,4) зависимости вкладов в I_{RRL} по ударному и диффузионному механизмам от N_1 имеют вид - $I_{RI} = 0.09 \cdot N_1$, $I_{LH} = 0.01 \cdot N_1^2$ для 300K; $I_{RI} = 0.085 \cdot N_1$, $I_{LH} = 0.007 \cdot N_1^2$ для 320K. Расчет дает $I_{RI} = 0.91 \cdot N_1$, $I_{LH} = 0.01 \cdot N_1^2$ для 300K

Найдено, что как общая интенсивность люминесценции, так и РРЛ, возбуждаемая по механизму РИ и ЛХ зависит от плотности потоков атомов (рис.4, рис.5).

Определены зависимости вкладов в РРЛ по диффузионному и ударному механизмам от j (рис.7).

В эксперименте доля I_{RRL} , возбуждаемая по ударному механизму увеличивается с увеличением плотности подаваемого потока атомов из газовой фазы, доля I_{RRL} , возбуждаемая по диффузионному остается практически неизменной (рис.7). Согласно (3) I_{RI} можно представить в виде - $I_{RI} = 0.98 \cdot j$. Найдено зависимость соотношения вкладов по механизмам РИ и ЛХ от плотности потока атомов из газовой фазы.

В моделировании это соотношение $I_{RI} / I_{LH} = 1.73 \cdot j$ (рис.6). Экспериментальная зависимость приведена на рис.8.

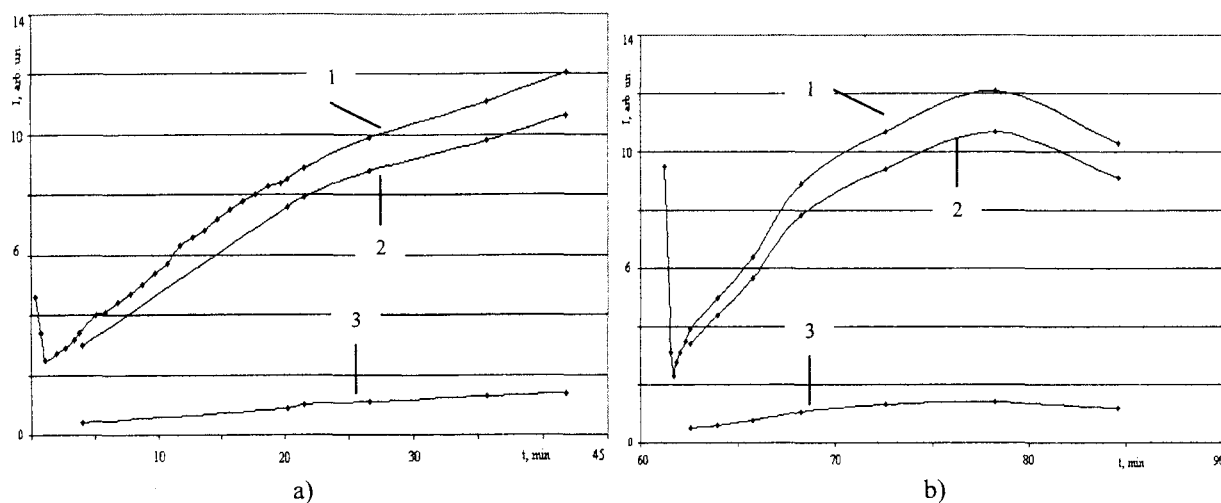


Рис. 1 – Зависимость от времени общей интенсивности люминесценции (1) и РРЛ, возбуждаемой по ударному (2) и диффузионному (3) механизмам рекомбинации, $j=10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. а) $T=300$ К, б) $T=320$ К.

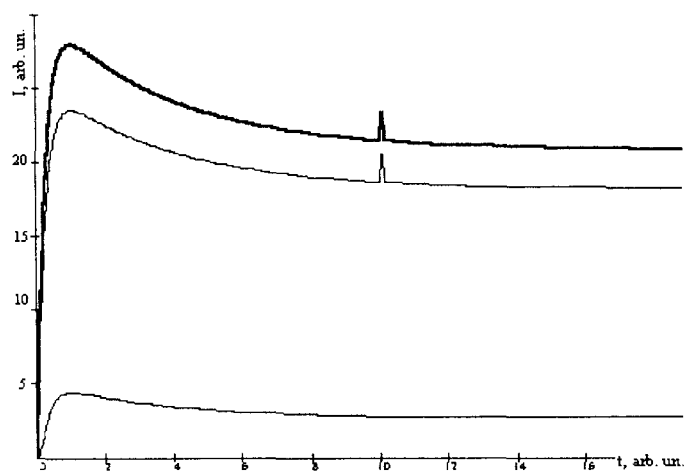


Рис. 2 – Зависимость от времени общей интенсивности люминесценции (1) и РРЛ, возбуждаемой по ударному (2) и диффузионному (3) механизмам рекомбинации, (моделирование). $T=300$ К.

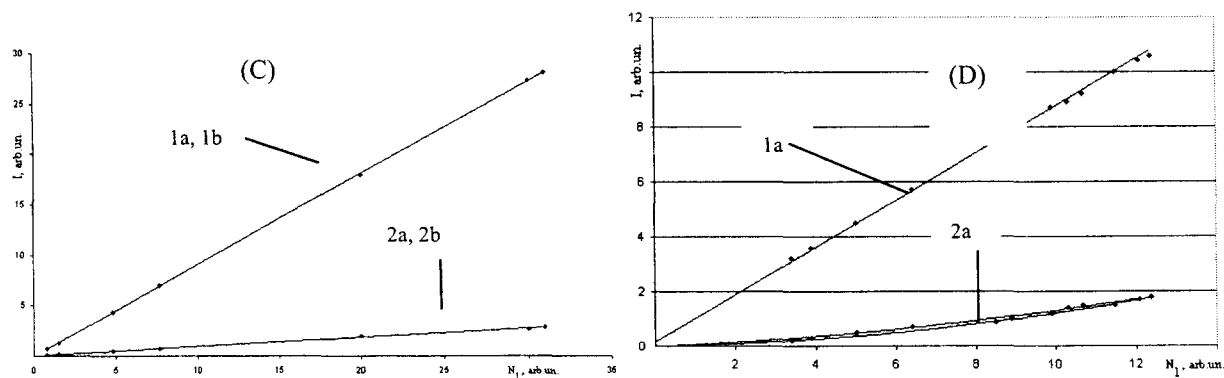


Рис. 3 – Зависимость от заполнения поверхности атомами (N_1) РРЛ, возбуждаемой по ударному (1) и диффузионному (2) механизмам реакций: С – экспериментальная; D – расчет. а) $T=300$ К, б) $T=320$ К.

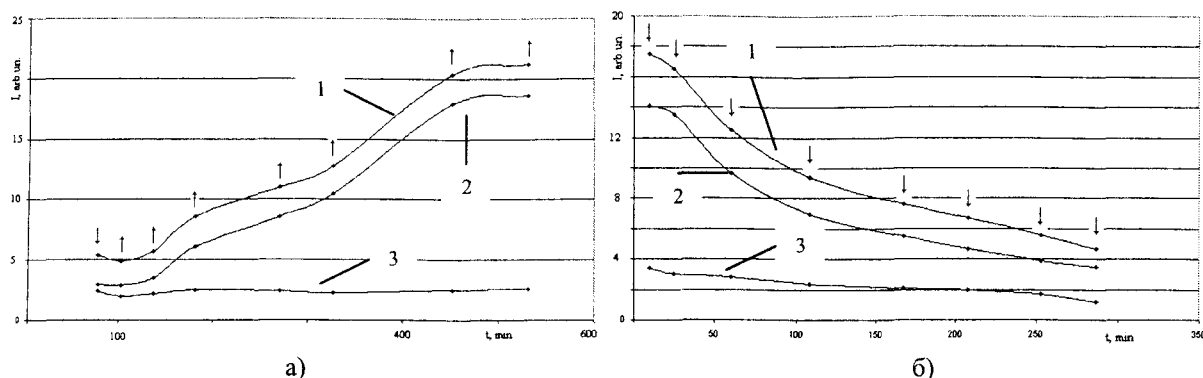


Рис. 4 – Зависимость от времени общей интенсивности люминесценции (1) и РРЛ, возбуждаемой по ударному (2) и диффузионному (3) механизмам, $j=10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, стрелками указаны моменты времени изменения плотности потока атомов, подаваемого на поверхность. а) $T=450$ К, б) $T=300$ К.

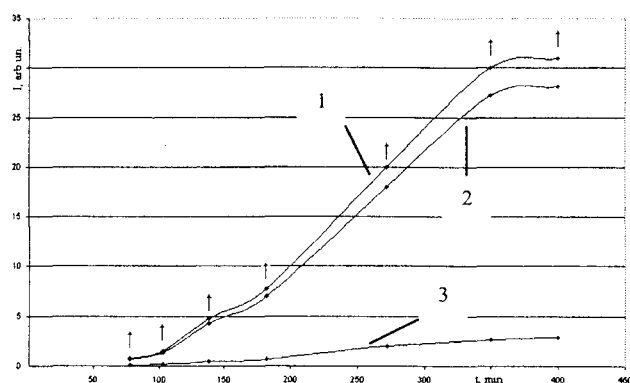


Рис. 5 – Зависимость от времени общей интенсивности люминесценции (1) и РРЛ, возбуждаемой по ударному (2) и диффузионному (3) механизмам реакции от плотности потока атомов, подаваемого на поверхность, (расчет). $T=300$ К.

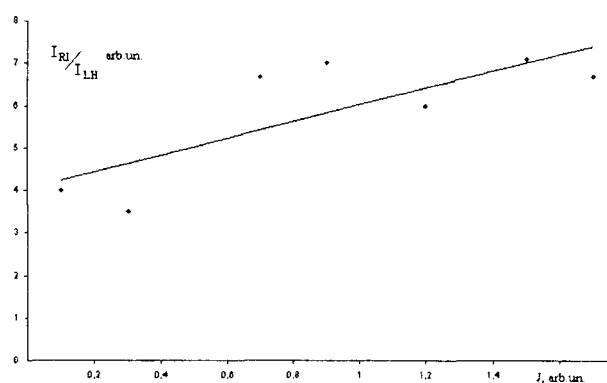


Рис. 6 – Зависимость соотношения вкладов в интенсивность РРЛ, возбуждаемой по ударному и диффузионному механизмам реакции от плотности потока атомов, (расчет). $T=300$ К.

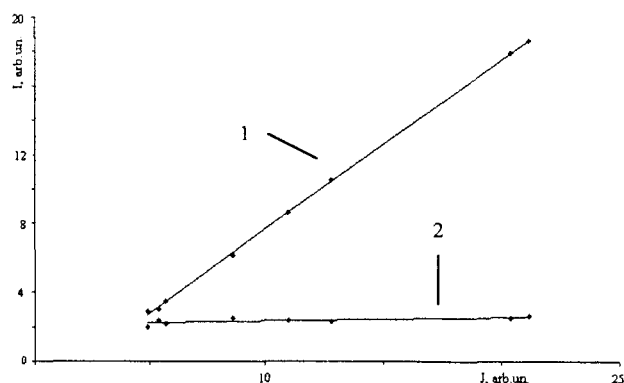


Рис. 7 – Зависимость интенсивности РРЛ, возбуждаемой по ударному (1) и диффузионному (2) механизмам реакции от плотности потока атомов, $j=10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. $T=450$ К.

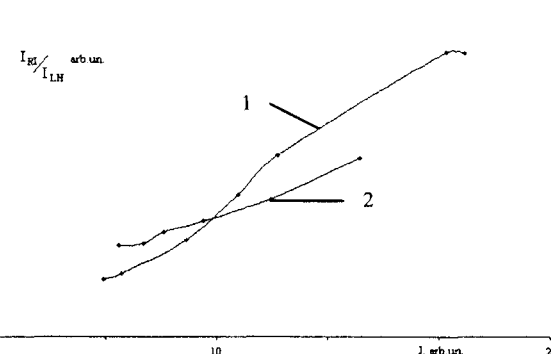


Рис. 8 – Зависимость соотношения вкладов в интенсивность РРЛ, возбуждаемой по ударному и диффузионному механизмам реакции от плотности потока атомов, $j=10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. 1) $T=300$ К, 2) $T=450$ К.

Определены зависимости вкладов в РРЛ по диффузионному и ударному механизмам от j (рис. 7).

В эксперименте доля I_{RRL} , возбуждаемая по ударному механизму увеличивается с увеличением плотности подаваемого потока атомов из газовой фазы, доля I_{RRL} , возбуждаемая по диффузионному остается практически неизменной (рис.7). Согласно (3) I_{RI} можно представить в виде - $I_{RI} = 0.98 \cdot j$. Найдена зависимость соотношения вкладов по механизмам РИ и ЛХ от плотности потока атомов из газовой фазы. В моделировании это соотношение $I_{RI} / I_{LH} = 1.73 \cdot j$ (рис.6). Экспериментальная зависимость приведена на рис.8.

В [2,3] выяснено, что работа сенсора более эффективна при малом вкладе в общую интенсивно РРЛ, возбуждаемой по диффузионному механизму реакций. Получены зависимости относительной погрешности измерения сенсора формула (10) при изменении плотности потока атомов j . При пропорциональном (рис.9) увеличении j_x, j_e ($j_x = 0.9 \cdot j_e, j_e \in (j_0, 10j_0)$), также как и при увеличении j_x (рис.10) относительно j_e ($j_x \in (0.1j_e, 5j_e)$) относительная погрешность измерения сенсора снижалась.

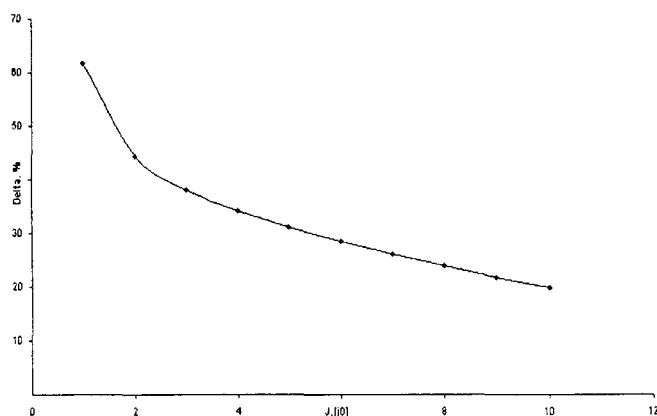


Рис. 9 – Зависимость относительной погрешности сенсора при изменении j_x, j_e . $T=300$ К. (Расчет).

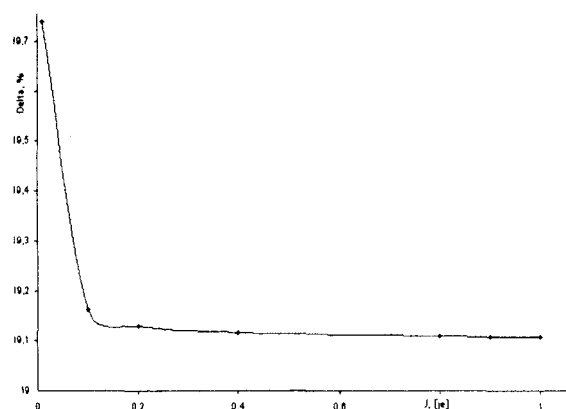


Рис. 10 – Зависимость относительной погрешности сенсора при изменении j_x . $T=300$ К. (Расчет).

Выводы.

Получено семейство кинетических зависимостей интенсивности РРЛ для различных температур образцов, возбуждаемых атомными потоками различной плотности. Найдено, что вклад в I_{RRL} по диффузионному и ударному механизмам зависит от j . Характер зависимостей экспериментальных кинетик РРЛ, возбуждаемых по различным механизмам реакций зависит от плотностей подаваемых потоков, что согласуется с построенной математической моделью. Отношение I_{RI}/I_{LH} увеличивается при увеличении плотности потока. Найдено, что как для всего интервала изменения j , так и для $T=300-450$ К РРЛ виллемита возбуждалось преимущественно в реакции ударной рекомбинации атомов РИ. I_{RRL} , возбуждаемая по механизму ЛХ, практически не зависела от дальнейшего изменения плотностей потоков.

Полученные данные о механизмах гетерогенных химических реакций для различных плотностей потоков в исследуемом диапазоне температур на поверхности виллемита дают необходимую информацию для выбора условий проведения детектирования и определения такого образца ХЛ-сенсора, РРЛ которого возбуждается по механизму РИ. Безынерционные ХЛ-сенсоры могут быть внедрены на предприятиях электронной техники, в вакуумно-плазменных производствах, для определения сверхнизких концентраций атомных частиц в активной части действующих приборов и аппаратов, а также околоземной атмосфере.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто механізми хемоселективного збудження кристаллофосфорів. Розроблена стадійна та математична модель гетерогенної хемілюмінесценції (ГХЛ) для кристалів, збуджуваних за дифузійним та ударним механізмами рекомбінації атомів газу і технологія побудови сенсора. Експериментально вивчено механізми взаємодії атомних часток із газової фази (H, O) із поверхнею вільєміта (Zn_2SiO_4-Mn) для потоків різної щільності. Проведено аналіз та порівняння отриманих експериментальних результатів із моделями.

SUMMARY

The mechanisms of chemoelectronic excitation of crystal phosphors are considered. The kinetic and mathematical model of a heterogeneous chemiluminescence (HCL) for crystal phosphors excited on diffusion and shock mechanisms of atoms recombination of gas and the technology of the sensor build-up was designed. Mechanisms of atomic particles interaction from a gas phase (H, O) with a surface of villemite (Zn_2SiO_4-Mn) for different density of streams are studied experimentally. The analysis and comparison of the obtained experimental outcomes to models was carried.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гранкин В.П. Хемилюминесценция поверхности $ZnS - Tm$; $ZnS - CdS - Ag$ в атмосфере атомарного кислорода и водорода. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1996. – Т.63. – №3. – С.444-451.
2. Гранкин В.П., Волощук С.А. Концентрационные зависимости гетерогенной хемилюминесценции и детектирование атомных потоков // Вісник Приазов. держ. техн. ун-ту: Зб. наук. пр. – Маріуполь, 2002. – Вип.12. – С.316-321.
3. Гранкин В.П., Волощук С.А. Кинетические зависимости ГХЛ. Люминесцентное детектирование атомных потоков // Вісник Приазов. держ. техн. ун-ту: Зб. наук. пр. – Маріуполь, 2003. – Вип.13. – С.385-390.

Надійшла до редакції 28.01.2005 р.

УДК 535.36

О РАССЕЯНИИ СВЕТА НА ЗВУКЕ В АНИЗОТРОПНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Л.Н.Овандер*, Н.С.Тю

* Житомирский технологический институт
Донецкий национальный технический университет

Введение. Эффект рассеяния света на звуке, которое сейчас принято называть бриллюэновским рассеянием, широко используется для исследования упругих свойств твердых тел, а также при конструировании различных оптоэлектронных устройств [1]. В рамках классических представлений для кристаллов кубической симметрии теория этого явления впервые была дана в [2], а её обобщение на случай анизотропных кристаллов в [3] (см. также монографию [4]). Согласно [2,3], бриллюэновское рассеяние представляет собой дифракцию электромагнитных волн на неоднородностях среды, создаваемых звуковыми колебаниями. Из-за эффекта Доплера в спектрах рассеянного излучения наблюдаются линии, отстоящие от несмещённой компоненты рассеяния на величину частоты акустического колебания.

Микроскопическая теория рассеяния света на звуке развивалась в ряде работ (подробный обзор см. в [1,5]). Из них отметим работу Лоудона [6], в которой для собственных полупроводников были найдены выражения для тензоров рассеяния и упругооптических постоянных и установлена связь между ними. Тем самым в [6] впервые был поставлен вопрос о связи микроскопической и феноменологической теорий рассеяния. Однако его решение, данное в этой работе, нельзя признать удовлетворительным, поскольку в ней необоснованно предполагалось, что влияние однородных деформаций кристалла и упругих полей смещения звуковой волны описывается одними и теми же параметрами. Недостатком работы [6] является также и то, что в ней игнорировался поляритонный характер элементарных возбуждений в экситонной области спектра и тем самым не учитывалась оптическая анизотропия среды. Между тем, примерно тридцать лет тому назад Нельсон и Лэкс [7] указали, что в оптически анизотропных средах могут появиться дополнительные слагаемые, обусловленные поворотами элементов среды как целого.

В недавней работе [8] авторами данной статьи была развита поляритонная теория рассеяния света на акустических фонах в молекулярных кристаллах произвольной симметрии. Представляет интерес сравнить эту теорию с феноменологическими теориями [3,7]. Этой цели посвящена настоящая работа.

1. Дифференциальная интенсивность рассеяния. В [8] была получена формула для дважды дифференциального сечения рассеяния. Однако часто пользуются другой характеристикой рассеянного потока – интенсивностью, которая связана с дифференциалом сечения $d\sigma$ соотношением [9]:

$$dJ = J_0 \omega' d\sigma / \omega, \quad (1)$$

где $J_0 = \hbar \omega_\rho n_{k\rho}$ – интенсивность падающего излучения. Используя это соотношение, а также формулу

(30) в [8], нетрудно получить выражение для дифференциальной интенсивности рассеяния:

$$\frac{d^2 J}{d\omega' d\Omega} = J_0 \frac{\omega'^4}{32\pi^2 c^4} \frac{\hbar^2 q^2}{M \Omega_{q\lambda}} \left\{ \frac{n_{q\lambda}}{n_{q\lambda} + 1} \right\} \frac{n_{\rho'}}{n_{\rho}} \frac{1}{\cos \delta \cos \delta'} \left| \sum_{il} \tilde{e}_{k\rho}^i \tilde{a}_{il}^{\lambda} \tilde{e}_{k'\rho'}^l \right|^2 \delta(\omega - \omega' \pm \Omega_{q\lambda}). \quad (2)$$

Здесь $\tilde{e}_{k\rho}, \tilde{e}_{k'\rho'}$ – векторы поляризации макроскопических электрических полей в поляритонах $k\rho$ и $k'\rho'$; δ, δ' – углы между фазовой и групповой скоростями падающих и рассеянных электромагнитных волн; ω, ω' – их частоты; $n_{\rho}, n_{\rho'}$ – показатели преломления среды на этих частотах; $\Omega_{q\lambda}$ – частота акустического фона ветви λ с волновым вектором $\vec{q}$; M – масса элементарной ячейки; $n_{q\lambda}$ – числа заполнения фононов: нижнее число в фигурных скобках и знак «минус» в δ -функции берутся для стоковой компоненты рассеяния, а верхнее и знак «плюс» – для антистоксовой; $\tilde{a}_{il}^{\lambda}$ – тензор рассеяния; $\hbar$ – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме.

Рассмотрим теперь формулу для интенсивности рассеяния, которая в рамках феноменологических представлений была получена в [3]. Согласно [3], звуковая волна, распространяясь по кристаллу, вызыва-

ет деформацию среды, которая описывается симметричным тензором σ_{ik} . Это обстоятельство приводит к модуляции тензора диэлектрической проницаемости среды и в конечном счете к неупругому рассеянию света на этих колебаниях. Автором показано, что задача о распространении света в кристалле, возмущенном звуковой волной, может быть заменена задачей о распространении света в идеальном кристалле, в котором распределены некоторые заряды и токи. Далее в [3] получена формула для коэффициента рассеяния R , которая содержит упругие и упругооптические постоянные среды. Зная R (см. формулу (9.18) в [4]), нетрудно получить формулу для интенсивности рассеянного излучения. Для случая тепловых колебаний кристаллической решетки эта формула имеет вид (в наших обозначениях):

$$\frac{d^2 J}{d\omega' d\Omega} = J_0 \frac{\omega'^4}{32\pi^2 c^4} \frac{k_B T}{\rho v_\lambda^2} \frac{n_{\rho'}}{n_\rho} \frac{1}{\cos^2 \delta \cos^2 \delta'} \left| \sum_{il} \tilde{e}_{kp}^i \varphi_{il}^\lambda \tilde{e}_{k'\rho'}^l \right|^2 \delta(\omega - \omega' \pm \Omega_{q\lambda}) \quad (3)$$

где

$$\varphi_{il}^\lambda = \frac{1}{2} k_{ilp} (e_{q\lambda}^i \gamma^p + e_{q\lambda}^p \gamma^i) \quad (4)$$

k_B – постоянная Больцмана; T – температура кристалла; v_λ – скорость звука; ρ – плотность среды; $\tilde{e}_{q\lambda}$ – вектор поляризации колебания $q\lambda$; $\bar{\gamma} = \bar{q}/|\bar{q}|$ – единичный вектор направления распространения звуковой волны; k_{ilp} – упругооптические постоянные, связывающие изменение тензора диэлектрической проницаемости кристалла $\Delta\epsilon_{il}$ с тензором деформаций σ_{ip} [10]; по повторяющимся индексам здесь и далее подразумевается суммирование.

При произвольно выбранной геометрии рассеяния в выражении (3) фигурирует множитель оптической анизотропии $\frac{n_{\rho'}}{n_\rho} (\cos \delta \cos \delta')^{-2}$. В рамках же поляритонной теории формула для интенсивности

рассеяния (2) содержит множитель анизотропии $\frac{n_{\rho'}}{n_\rho} (\cos \delta \cos \delta')^{-1}$. Различный вид этих множителей

обусловлен двумя причинами. Во-первых, (3) описывает рассеяние в направлении волнового вектора вторичного потока, тогда как формула (2) получена для интенсивности процесса вдоль лучевого вектора рассеянного излучения. Во вторых, в работе [3] рассматривается не сам вектор Пойтинга падающей электромагнитной волны, а лишь его нормальная составляющая. Как известно [11], поток энергии электромагнитной волны распространяется вдоль направления её лучевого вектора, поэтому формула для множителя оптической анизотропии, полученная в [3], является, по-видимому, неверной. Впрочем, указанное обстоятельство для анализа экспериментальных данных несущественно, поскольку вышеупомянутые множители в формулах (2) и (3) обычно мало отличаются от единицы. В дальнейшем будем считать волновые векторы падающего и рассеянного света направленными вдоль главных осей тензора диэлектрической проницаемости. В этом случае $\cos \delta = \cos \delta' = 1$ и множители оптической анизотропии в формулах (2) и (3) совпадают.

Теория бриллюэновского рассеяния света, развитая в работах [2,3], основывается на классических представлениях, поэтому в ней не учитываются квантовые эффекты, которые проявляются при низких температурах. Для дальнейшего сопоставления микроскопической [8] и феноменологической теорий [3] рассеяния света на звуке положим $\hbar\Omega_{q\lambda} \ll k_B T$ и в формуле (2) перейдем к классическому пределу.

Заменяя $\left\{ \frac{n_{q\lambda}}{n_{q\lambda} + 1} \right\}$ на $k_B T / \hbar\Omega_{q\lambda}$ и учитывая, что $\rho = M/v_0$, $\Omega_{q\lambda}/q = v_\lambda$, получим выражение для интенсивности рассеянного излучения, которое по виду в точности совпадает с формулой (3). Единственное отличие состоит в том, что в нем вместо φ_{il}^λ фигурирует тензор рассеяния $\tilde{a}_{il}^\lambda$. Перейдем к их сравнению.

2. Тензоры бриллюэновского рассеяния. Согласно [8], в молекулярных кристаллах полный тензор бриллюэновского рассеяния $\tilde{\alpha}_{il}^{\lambda}$ состоит из трёх слагаемых:

$$\tilde{\alpha}_{il}^{\lambda} = \tilde{\alpha}_{1il}^{\lambda} + \tilde{\alpha}_{2il}^{\lambda} + \tilde{\alpha}_{3il}^{\lambda} \quad (5)$$

Первое из них, $\tilde{\alpha}_{1il}^{\lambda}$, обусловлено межмолекулярным взаимодействием, а два других - $\tilde{\alpha}_{2il}^{\lambda} + \tilde{\alpha}_{3il}^{\lambda}$ - непосредственным взаимодействием молекул с полем электромагнитной волны. Если пренебречь пространственной дисперсией, то для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке, выражения для этих тензоров имеют вид [8]:

$$\tilde{\alpha}_{1il}^{\lambda} = 16\pi^2 \chi_{ir} Q^{rmip} \chi_{ml} e_{q\lambda}^i \gamma^p, \quad (6)$$

$$\tilde{\alpha}_{2il}^{\lambda} + \tilde{\alpha}_{3il}^{\lambda} = -4\pi \chi_{il} (\bar{e}_{q\lambda} \bar{\gamma}^p), \quad (7)$$

где χ_{il} тензор – тензор поляризуемости среды; Q^{rmip} – некоторые коэффициенты, которые образуют тензор четвёртого ранга, симметричный по первым трём индексам. Явное их выражение, записанное в виде сумм по векторам прямой и обратной решёток, приведено в [8].

Введём симметризованные и антисимметризованные величины, образованные из характеристик звуковой волны,

$$(e_{q\lambda}^i \gamma^p)_{\pm} = \frac{1}{2} (e_{q\lambda}^i \gamma^p \pm e_{q\lambda}^p \gamma^i) \quad (8)$$

и запишем полный тензор рассеяния (5) в виде:

$$\tilde{\alpha}_{il}^{\lambda} = 4\pi (-\chi_{il} \delta_{ip} + 4\pi \chi_{ir} Q^{rm(tp)} \chi_{ml}) (e_{q\lambda}^i \gamma^p)_{+} + 16\pi^2 \chi_{ir} Q^{rm[tp]} \chi_{ml} (e_{q\lambda}^i \gamma^p)_{-} \quad (9)$$

где $Q^{rm(tp)}$ и $Q^{rm[tp]}$ – соответственно симметричная и антисимметричная по двум последним индексам части тензора Q^{rmip} .

Для сравнения тензоров (9) и (4) необходимо иметь явные выражения для упругооптических постоянных k_{iltp} . Для молекулярных кристаллов с примитивной решеткой они были получены нами в работе [12]. Согласно результатам этой работы, в области слабой частотной дисперсии, в которой $4\pi\chi \approx 1$, выражение для

k_{iltp} имеет вид:

$$k_{iltp} = 4\pi (-\chi_{il} \delta_{ip} + 4\pi \chi_{ir} Q^{rm(tp)} \chi_{ml}) \quad (10)$$

Если подставить (10) в (4) и сравнить полученное выражение для φ_{il}^{λ} с формулой (9) для тензора рассеяния $\tilde{\alpha}_{il}^{\lambda}$, то приходим к выводу, что в последнем имеется дополнительное слагаемое

$$\psi_{il}^{\lambda} = 16\pi^2 \chi_{ir} Q^{rm[tp]} \chi_{ml} (e_{q\lambda}^i \gamma^p)_{-} \quad (11)$$

Используя формулу (18) работы [8], антисимметричный по двум последним индексам тензор $Q^{rm[tp]}$ можно записать в следующем виде:

$$Q^{rm[tp]} = \delta_{rp} A^{mt} + \delta_{mp} A^{rt} - \delta_{rt} A^{mp} - \delta_{mt} A^{rp}, \quad (12)$$

где

$$A^{mt} = \sum_{n \neq 0} \left[\frac{b_n^m b_n^t}{b_n^2} e^{-b_n^2/4\tau} - \frac{v_0 \tau^{5/2}}{\pi^{3/2}} r_n^m r_n^t \Phi_{3/2}(\tau r_n^2) \right]. \quad (13)$$

Форма тензора A^{mt} определяется группой симметрии кристаллического класса. В частности, в кубических кристаллах $A^{mt} = A \delta_{mt}$, поэтому из формулы (12) следует, что $Q^{rm[tp]} = 0$. Таким образом, в кристаллах кубической сингонии дополнительное слагаемое (11) обращается в нуль, и, следовательно, микроскопическая теория полностью совпадает с феноменологической. Что касается анизотропных кристаллов, то здесь ψ_{il}^{λ} отлично от нуля и по величине оно может быть сравнимо с первым слагаемым в

(9). Отсутствие слагаемых типа ψ_{il}^{λ} в теории Мотулевич [3] связано с тем, что в этой теории рассматривалась лишь симметричная часть тензора дисторсии $\mu_{ik} = \partial u_i / \partial x_k$.

3. Обсуждение результатов. Таким образом, в рамках микроскопической поляритонной теории в тензоре бриллюэновского рассеяния света имеется дополнительное слагаемое ψ_{il}^{λ} , которое отсутствует в феноменологической теории [3]. Как следует из формулы (11), оно связано с антисимметричной комбинацией векторов $\vec{r}$ и $\vec{e}_{q\lambda}$, характеризующих звуковую волну, и проявляется лишь в оптически анизотропных кристаллах. Для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке ψ_{il}^{λ} выражается через тензор поляризуемости среды и некоторый тензор четвертого ранга $Q^{m[lp]}$. Последний симметричен по двум первым индексам и антисимметричен по двум последним, причем численные его значения определяются лишь структурой кристаллической решетки.

В работе Нельсона и Лэкса [7], которая упоминалась во введении, было произведено уточнение феноменологических теорий бриллюэновского рассеяния света. Авторы этой работы обратили внимание на то, что деформации кристалла, вызванные упругой волной, являются неоднородными, поэтому кроме тензора малых деформаций, необходимо учитывать также и тензор малых вращений $\omega_{ik} = \partial u_i / \partial x_k - \partial u_k / \partial x_i$. Согласно [7], при акустических колебаниях кристалла происходят повороты элементов объема кристалла как целого, которые описываются тензором ω_{ik} . При таких поворотах оптическая индикатриса элемента объема поворачивается вместе с ним, что приводит к появлению дополнительных слагаемых в упругооптических постоянных. С помощью этих наглядных соображений в [7] получена формула для упомянутых дополнительных слагаемых, при учете которых добавочные члены возникают и в тензоре рассеяния. В [7] показано, что эти члены имеют такую же частотную зависимость, что и тензор поляризуемости кристалла χ_{il} , причем эти члены проявляются лишь в спектрах рассеяния оптически анизотропных кристаллов. Как показали экспериментальные исследования, выполненные впоследствии в работах [13,14], учет антисимметричных членов в тензоре рассеяния в некоторых случаях улучшает согласие теории и эксперимента, а в некоторых – нет.

Как уже говорилось выше, полученное нами дополнительное слагаемое ψ_{il}^{λ} в тензоре бриллюэновского рассеяния α_{il}^{λ} , также как и в теории Нельсона и Лэкса, антисимметрично по акустическим индексам и проявляется только в оптически анизотропных кристаллах. Однако его частотная зависимость, как видно из формулы (11), отличается от частотной зависимости дополнительного тензора, который получен в работе [7]. Это обстоятельство, по-видимому, позволит проверить правильность или поляритонной теории, или теории Нельсона Лэкса.

РЕЗЮМЕ

Виконано порівняння мікроскопічної та феноменологічної теорій розсіяння світла на звуці. Встановлено, що в тензорі розсіяння мікроскопічної теорії існує додатковий доданок, антисиметричний за акустичними індексами. Він проявляється лише у анізотропних кристалах і має частотну залежність як квадрат тензору поляризованості.

SUMMARY

The comparison between phenomenological and microscopic theories of light scattering on elastic waves is made. It was shown the tensor of scattering has additional summand antisymmetric with respect to acoustic indices. It exhibits only in anisotropic crystals and has frequency dependence as square of tensor polarizability.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Питер Ю., Мануэль Кардона. Основы физики полупроводников / Пер. с англ. И.И.Решинной. Под ред. Б.П.Захарчени. – 3-е изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 560 с.
2. Leontovich M.A., Mandelstam L.I. Moleculare Lichtzerstreuung in festen Korpern // Sow. Phys. – 1932. – 1. – P.317-322.
3. Мотулевич Г.М. Молекулярное рассеяние света в кристаллах // Труды ФИАН. – 1950. – Т.5. – С.9-32.
4. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. – М. Наука, 1965. – 511 с.
5. Рассеяние света на и т.д. Tamm I.E. Uber die Quantentheorie der molecularen Zichzerstreuung in festen Korpern // Z.Phys. – 1930. – V.60. – P.345-353.

6. Loudon R. Theory of the first-order Raman Effect in Crystals // Proc. Roy. Soc. (London) – 1963. – А – 275. – P.218-232.
7. Nelson D., Lax M. New Symmetry for Acousto-Optic Scattering // Phys. Rev. Lett. – 1970. – V.41. – P.1013-1025.
8. Овандер Л.Н., Тю Н.С. Квантовая теория рассеяния света на звуке в молекулярных кристаллах // Вісник Донецького університету. Сер.А. – 2004. – №2. – С.21-25. (в печати).
9. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Квантовая электродинамика. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2002. – 702 с.
10. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. – М.: Наука.- 1979. – 640 с.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. –М.: ФИЗМАТЛИТ.- 2002. - 623 с.
12. Овандер Л.Н., Тю Н.С. Теория фотоупругого эффекта в молекулярных кристаллах // УФЖ, 1981. – Т.26. – №4. – С.566-571.
13. Nelson D.F., Lazay P.D. Measurement of the Rotational Contribution to Brillouin Scattering // Phys. Rev. Lett. – 1970. – V.25. – P.1187-1191.
14. Качалов О.В. Интенсивности компонент Манделъштгама-Бриллюэна в кальците // ЖЭТФ, 1971. – Т.61. – С.1352-1358.

Надійшла до редакції 25.03.2004 р.

УДК 535.39:535.01:535.323

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПОЛУБЕСКОНЕЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ С РАВНОВЕСНЫМИ ГРАНЯМИ.

С.Н.Латынин

Донецкий экономико-гуманитарный институт

При изучении объемных свойств кристалла мы вправе пренебречь нарушением его трансляционных свойств симметрии, вызванного наличием границы, и считать его образцом бесконечных размеров, на который можно наложить циклические граничные условия. Тогда решение самосогласованной системы уравнений для дипольных и квадрупольных моментов атомов в двумерно-периодических структурах (полубесконечном кристалле или слое конечной толщины) можно представить в виде плоских волн [1,2]. «Однородные компоненты» внутрикристаллического поля исследовались и рассчитывались в рамках микроскопической теории в работах [1-6].

Законы дисперсии «объемных» светозкситонов в окрестностях резонансных частот были получены в [2,3] для бесконечного кристалла. Там показано, что оптическая анизотропия кубических кристаллов проявляется в зависимости от направления распространения волны s параметра $B(s)$, определяемого коэффициентами длинноволнового разложения внутрикристаллического поля.

В [7-9] было проведено обобщение метода Эвальда на двумерно-периодические структуры, что позволило определить в общем виде внутрикристаллическое поле в полубесконечном кристалле. В [10] показано, что оно зависит от структуры поверхности, поэтому естественно предположить, что и зависимость параметра $B(s)$ от s должна определяться, например, типом кристаллографической плоскости лежащей на поверхности кристалла.

В настоящей работе исследуется распространение светозкситонов в полубесконечных кристаллах с равновесными гранями и рассчитаются коэффициенты длинноволнового разложения внутрикристаллического поля, которые, как и законы дисперсии «объемных» светозкситонов, будут связаны со структурой поверхности.

1. Рассмотрим поляризацию атомов полубесконечной кристаллической решетки плоской монохроматической волной

$$E^{(e)}(t) = E_0^{(e)} \exp(ik_0 r - i\omega t) + \text{к.с.}, \quad (1)$$

где $|k_0| = \frac{\omega a}{c}$, ω - частота. Считаем, что на поверхности кристалла находится кристаллографическая плоскость типа $(m_1 m_2 m_3)$, где m_1, m_2, m_3 - целые числа.

Дипольный момент $\begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix}$ -го атома кристалла P_s^l определяется самосогласованным образом из системы уравнений(см., например, [1,2,9]):

$$P_{s\alpha}^l(t) = \alpha_{\alpha\beta}^s(\omega) \{ E_{s\beta}^{(d)l}(t) + E_{\beta}^{(e)}(t) \}, \quad (2)$$

В (2) $E_s^{(d)l}(t)$ - поле действующее на $\begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix}$ -й атом, оно рассчитывается через вектор Герца по формуле:

$$E_{s\beta}^{(d)l}(t) = \frac{1}{a^3} \left[\nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} - \frac{\delta_{\alpha\beta} a^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \sum_{\substack{l', s' \\ l' \neq l, s' \neq s}} \frac{P_{s'\alpha}^{l'} \left(t - \frac{a|r - r_{s'}^{l'}|}{c} \right)}{|r - r_{s'}^{l'}|}, \quad (3)$$

где радиус-вектор $\begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix}$ -го атома $\mathbf{r}_s^l$ (в единицах постоянной решетки a) имеет вид:

$$\mathbf{r}_s^l = (\mathbf{r}_{s\perp}^l, r_{s3}^l) = (\mathbf{r}_{s\perp}^l; (l_3 - 1)d_3 + r_{s3});$$

$$\mathbf{r}_{s\perp}^l = (l_1 h_1 + l_2 f_1 + (l_3 - 1)d_1 + \frac{1}{2}g_1 + r_{s1}; l_2 h_2 + (l_3 - 1)d_2 + \frac{1}{2}g_2 + r_{s2});$$

l_1, l_2 и l_3 - целые числа ($l_3 > 0$); $\mathbf{r}_s$ - радиус-вектор атома s -го сорта в элементарной ячейке. Здесь " $\perp$ " обозначает проекции векторов на поверхность кристалла, а сумма в (3) - это сумма по всем атомам полубесконечного кристалла ($l_3 > 0$, кроме атома с $\mathbf{r}_{s'}^l = \mathbf{r}_s^l$). Параметры $h_1, h_2, f_1, d_1, d_2, g_1$ и g_2 определяются для каждой кристаллографической плоскости. Они зависят только от индексов Миллера m_1, m_2 и m_3 (см., например, [9]). Межплоскостные расстояния $d_3 = \frac{1}{K\sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2}}$, где для гра-

нецентрированной кубической решетки $K = 2$, если один или два индекса Миллера нечетные числа, а в остальных случаях $K = 1$.

При построении поля по формулам (2)-(3) мы не будем учитывать в поляризации атомов их дополнительной поверхностной поляризации (ДПП). Учет ДПП атомов привел бы к поверхностным волнам, которые искажают законы дисперсии «объемных» световых волн лишь у поверхности [8,9]. Так как в настоящей работе мы исследуем влияние структуры поверхности на законы дисперсии объемных световых волн в глубине ($\gg a$), то определим дипольные моменты атомов в виде плоских волн

$$\mathbf{P}_s^l(t) = \mathbf{P}_{s0} \exp(ik\mathbf{r}_s^l - i\omega t) + \text{к.с.}, \quad (4)$$

где $\mathbf{k}$ - волновой вектор, умноженный на постоянную решетки a . Это волновой вектор волны, которая возникает в поверхностном слое и распространяется в кристалле после погашения по теореме Эвальда-Озеена волны (1) [1,7,9].

Применим метод Эвальда, обобщенный на двумерно-периодические структуры (см., например, [7,9]), к (2)-(3) и получим

$$E_{s\alpha}^{(d)l}(t) + E_{\alpha}^{(e)}(t) = \sum_{s'} \varphi_{\alpha\beta}^{ss'}(\mathbf{k}, \omega) P_{0\beta}^{s'} \exp(ik\mathbf{r}_s^l - i\omega t) + \text{к.с.}, \quad (5)$$

где тензор внутрикристаллического поля $\varphi_{\alpha\beta}^{ss'}(\mathbf{k}, \omega)$ имеет вид:

$$\begin{aligned} a^3 \varphi_{\alpha\beta}^{ss'}(\mathbf{k}, \omega) = & -\frac{2\pi}{\Omega_{\perp}} \sum_{\mathbf{Q}_{\perp}} \sum_{\substack{g_1, \\ g_2}} \frac{\Delta}{\gamma_q} \exp(i\mathbf{Q}_{\perp} \mathbf{r}_{ss'\perp} - ik_3 r_{ss'3}) \left\{ (ik_{\perp\alpha} + iQ_{\perp\alpha} - \gamma_q \delta_{\alpha 3})(ik_{\perp\beta} + iQ_{\perp\beta} - \gamma_q \delta_{\beta 3}) + k_0^2 \delta_{\alpha\beta} \right\} \\ & \times \frac{\exp(-\gamma_q r_{ss'3})}{1 - \exp((ik_3 + \gamma_q)d_3 - iQ_1 d_1 - iQ_2 d_2)} + \left\{ (ik_{\perp\alpha} + iQ_{\perp\alpha} + \gamma_q \delta_{\alpha 3})(ik_{\perp\beta} + iQ_{\perp\beta} + \gamma_q \delta_{\beta 3}) + k_0^2 \delta_{\alpha\beta} \right\} \\ & \times \frac{\exp(\gamma_q r_{ss'3})}{1 - \exp((\gamma_q - ik_3)d_3 + iQ_1 d_1 + iQ_2 d_2)} \left] + \frac{\pi}{\Omega_{\perp}} \sum_{\mathbf{Q}_{\perp}} \sum_{\substack{g_1, \\ g_2}} \frac{\Delta}{\gamma_q} \exp(i\mathbf{Q}_{\perp} \mathbf{r}_{ss'\perp} - ik_3 r_{ss'3}) \left\{ (ik_{\perp\alpha} + \right. \\ & + iQ_{\perp\alpha} - \gamma_q \delta_{\alpha 3})(ik_{\perp\beta} + iQ_{\perp\beta} - \gamma_q \delta_{\beta 3}) + k_0^2 \delta_{\alpha\beta} \right\} \exp(-\gamma_q |r_{ss'3}|) \left(1 - \Phi\left(\frac{\gamma_q}{2\sqrt{\pi}} - \sqrt{\pi} |r_{ss'3}| \right) \right) + \\ & + \left\{ (ik_{\perp\alpha} + iQ_{\perp\alpha} + \gamma_q \delta_{\alpha 3})(ik_{\perp\beta} + iQ_{\perp\beta} + \gamma_q \delta_{\beta 3}) + k_0^2 \delta_{\alpha\beta} \right\} \exp(\gamma_q |r_{ss'3}|) \left(1 - \Phi\left(\frac{\gamma_q}{2\sqrt{\pi}} + \sqrt{\pi} |r_{ss'3}| \right) \right) \left] + \right. \\ & + \frac{\pi}{\Omega_{\perp}} \sum_{\mathbf{Q}_{\perp}} \sum_{\substack{g_1, \\ g_2}} \frac{\Delta}{\gamma_q} \exp(i\mathbf{Q}_{\perp} \mathbf{r}_{ss'\perp} - ik_3 r_{ss'3}) \left\{ 2\delta_{\beta 3} (ik_{\perp\alpha} + iQ_{\perp\alpha} - \gamma_q \delta_{\alpha 3}) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + 2\delta_{\alpha 3}(ik_{\perp\beta} + iQ_{\perp\beta} - \gamma_q \delta_{\beta 3}) + 4\sqrt{\pi}\delta_{\alpha 3}\delta_{\beta 3}\left(\frac{\gamma_q}{2\sqrt{\pi}} - \sqrt{\pi}|r_{ss'3}|\right)\exp(-\gamma_q|r_{ss'3}|) \times \\
 & \times \exp\left(-\left(\frac{\gamma_q}{2\sqrt{\pi}} - \sqrt{\pi}|r_{ss'3}|\right)^2\right) - \{2\delta_{\beta 3}(ik_{\perp\alpha} + iQ_{\perp\alpha} + \gamma_q \delta_{\alpha 3}) + 2\delta_{\alpha 3}(ik_{\perp\beta} + iQ_{\perp\beta} + \gamma_q \delta_{\beta 3}) - \\
 & - 4\sqrt{\pi}\delta_{\alpha 3}\delta_{\beta 3}\left(\frac{\gamma_q}{2\sqrt{\pi}} + \sqrt{\pi}|r_{ss'3}|\right)\exp(\gamma_q|r_{ss'3}|)\exp\left(-\left(\frac{\gamma_q}{2\sqrt{\pi}} + \sqrt{\pi}|r_{ss'3}|\right)^2\right)\} + \\
 & + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\substack{r_{s'\perp}^{l'}, l_3^{l'}=l_3 \\ r_{s'\perp}^{l'} \neq r_{s\perp}^l}} \exp(-ik_{\perp}r_{ss'\perp}^{ll'} - ik_3 r_{ss'3}) \{k_0^2 \delta_{\alpha\beta} f_0^{ss'} - 2\delta_{\alpha\beta} f_2^{ss'} + 4(r_{ss'\perp}^{ll'} r_{ss'\perp}^{ll'} + r_{ss'\perp}^{ll'} r_{ss'3} \delta_{\beta 3} + \\
 & + r_{ss'\perp}^{ll'} r_{ss'3} \delta_{\alpha 3} + (r_{ss'3})^2 \delta_{\alpha 3} \delta_{\beta 3}) f_4^{ss'}\} + \left(\frac{4\pi}{3} - 2k_0^2\right) \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'}; \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & Q_{\perp} = (Q_1, Q_2) - \text{вектор обратной решетки (в единицах } \frac{1}{a}); \quad \Omega_{\perp} = h_1 h_2; \\
 & |Q_{\perp}| = \frac{2\pi}{h_1 h_2} \sqrt{(q_2 h_1 - q_1 f_1)^2 + h_2^2 q_1^2}, \text{ где } q_1, q_2, q_3 - \text{целые числа; } \gamma_q = \sqrt{(Q_{\perp} - k_{\perp})^2 - k_0^2}; \\
 & \Delta = \exp\left(-i\left(Q_1 \frac{1}{2} g_1 + Q_2 \frac{1}{2} g_2\right)\right); \quad \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt; \\
 & f_n^{ss'} = \int_{-\infty}^{\infty} x^n \exp\left(-x^2 \left(r_{ss'\perp}^{ll'}\right)^2 - x^2 \left(r_{ss'3}\right)^2 + \frac{k_0^2}{4x^2}\right) dx; \quad r_{ss'}^{ll'} = r_s^l - r_{s'}^{l'} = r^{ll'} + r_{ss'};
 \end{aligned}$$

Заметим, что в (6) мы опустили все неоднородные компоненты поля $\sim \exp(-\gamma_q r_3 + iQ_{\perp} r_{\perp} + ik_{\perp} r_{\perp} - i\omega t)$, которые необходимо учитывать, например, при построении определенного во всем объеме ограниченного кристалла тензора диэлектрической проницаемости. Учет этих компонент дал бы возможность решить задачу отражения и преломления волн в окрестностях частот экситонного поглощения, связав амплитуды основных и добавочных световых волн, не определяя предварительно дополнительные граничные условия [8,11].

2. В длинноволновом приближении с точностью до членов порядка $\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2$ для гранецентрированных кубических (ГЦК) решеток ($s' = s$) из (6) получим:

$$\begin{aligned}
 \varphi_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) a^3 = & \frac{16\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} - 16\pi \frac{k_{\beta} k_{\beta} - k_0^2 \delta_{\alpha\beta}}{k^2 - k_0^2} + k^2 \delta_{\alpha\beta} b^{(1)} + k_{\alpha} k_{\beta} b^{(2)} + k_{\alpha}^2 \delta_{\alpha\beta} b^{(3)} + \\
 & + k_0^2 \delta_{\alpha\beta} b^{(4)} + k^2 T_{\alpha\beta}, \quad (7)
 \end{aligned}$$

где $T_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta}^{(1)} + T_{\alpha\beta}^{(2)} + T_{\alpha\beta}^{(3)}$;

$$T_{\alpha\beta}^{(1)} = \begin{pmatrix} -(b^{(5)} + b^{(6)}) s_1^2, & 2b^{(5)} s_1 s_2, & 2b^{(6)} s_1 s_3 \\ 2b^{(5)} s_2 s_1, & -(b^{(5)} + b^{(7)}) s_2^2, & 2b^{(7)} s_2 s_3 \\ 2b^{(6)} s_3 s_1, & 2b^{(7)} s_3 s_2, & -(b^{(7)} + b^{(6)}) s_3^2 \end{pmatrix};$$

$$T_{\alpha\beta}^{(2)} = \begin{pmatrix} b^{(5)}(s_2)^2 + b^{(6)}(s_3)^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^{(5)}(s_1)^2 + b^{(7)}(s_3)^2 & 0 \\ 0 & 0 & b^{(6)}(s_1)^2 + b^{(7)}(s_2)^2 \end{pmatrix};$$

$$T_{\alpha\beta}^{(3)} = \begin{pmatrix} b^{(8)}s_1s_3, & b^{(9)}s_1s_2, & b^{(10)}(s_1)^2 + b^{(11)}(s_3)^2 \\ b^{(9)}s_1s_2, & b^{(12)}s_1s_3 + b^{(13)}s_2s_3, & b^{(14)}(s_1)^2 + b^{(15)}(s_2)^2 + b^{(16)}(s_3)^2 + b^{(17)}s_1s_2 \\ b^{(10)}(s_1)^2 + b^{(11)}(s_3)^2, & b^{(14)}(s_1)^2 + b^{(15)}(s_2)^2 + b^{(16)}(s_3)^2 + b^{(17)}s_1s_2, & b^{(18)}s_1s_3 + b^{(19)}s_2s_3 \end{pmatrix};$$

$$s = \frac{k}{|k|} = (s_1, s_2, s_3). \text{ Отметим, что для плоскостей типа } (m01) \quad T_{\alpha\beta}^{(1)} = b^{(6)}(2s_\alpha s_\beta (1 - 2\delta_{\alpha\beta}) + (s)^2 \delta_{\alpha\beta}),$$

где $(s)^2 = (s_1)^2 + (s_3)^2$ и $\alpha, \beta = 1, 3$; для плоскости (111): $b^{(15)} = -b^{(14)}$, $b^{(13)} = 2b^{(15)}$, $b^{(6)} = b^{(7)} = 2b^{(5)}$; для плоскости (121): $b^{(16)} = -b^{(14)}$, $b^{(19)} = 2b^{(16)}$, $2b^{(6)} = b^{(7)} = b^{(5)}$; для плоскости (131): $b^{(13)} = 2b^{(15)}$, $b^{(19)} = 2b^{(16)}$, $b^{(9)} = 2b^{(14)}$ и т.д.

Значения коэффициентов $b^{(1)} - b^{(19)}$ приведены в Таблице 1 для равновесных граней (001), (101), (111), (131), (351) и (121) (см. [9]) ГЦК решеток. Выбор поверхностной плоскости сказывается в членах внутреннего поля порядка $\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2$. Отметим, что для поверхностной плоскости (100) имеем внутреннее поле бесконечного кристалла [2], а для остальных плоскостей поле определяется в общем случае девятнадцатью коэффициентами $b^{(i)}$. Таким образом, коэффициенты $b^{(i)}$, а значит и законы дисперсии «объемных» светозакиситонов, зависят от структуры поверхности: формы и размеров элементарных ячеек, от типа кристаллографической плоскости, лежащей на поверхности.

Таблица 1. Коэффициенты внутрикристаллического поля в гранецентрированной кубической решетке.

	Тип поверхностной плоскости					
	(001)	(101)	(111)	(131)	(351)	(121)
$b^{(1)}$	-0,4742	-0,4742	-0,4742	-0,4742	-0,4742	-0,4742
$b^{(2)}$	0,5800	0,5800	0,5800	0,5800	0,5800	0,5800
$b^{(3)}$	0,8425	0,8425	0,8425	0,8425	0,8425	0,8425
$b^{(4)}$	-4,0566	-4,0566	-4,0566	-4,0566	-4,0566	-4,0566
$b^{(5)}$	0	0	0,1404	0,3447	0,1083	0,2808
$b^{(6)}$	0	0,4213	0,2808	0,0766	0,0433	0,1404
$b^{(7)}$	0	0	0,2808	0,1880	0,3129	0,2808
$b^{(8)}$	0	0	0	0	0,2162	0
$b^{(9)}$	0	0	0,3972	0,3250	0,1370	0,3972
$b^{(10)}$	0	0	0	0	0,1081	0
$b^{(11)}$	0	0	0	0	-0,0309	0
$b^{(12)}$	0	0	0	0	-0,1544	0
$b^{(13)}$	0	0	-0,3972	0,1477	0,2284	0
$b^{(14)}$	0	0	0,1986	0,1625	0,0685	0,1986
$b^{(15)}$	0	0	-0,1986	0,0739	0,1142	0
$b^{(16)}$	0	0	0	-0,2363	-0,1827	-0,1986
$b^{(17)}$	0	0	0	0	-0,0772	0
$b^{(18)}$	0	0	0	0	-0,0618	0
$b^{(19)}$	0	0	0	-0,4727	-0,3654	-0,3972

В [2,10] показано, что зависимость показателя преломления n от частоты ω определяется знаком

величины
$$B(s) = k_0^2 \left(b^{(1)} + \frac{1}{2} \left(a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4a_2} \right) \right), \quad \text{где} \quad a_1 = \sum_{\alpha} b_{\alpha\alpha} (1 - (s_{\alpha})^2) - 2b_{13}s_1s_3,$$

$$a_2 = \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma} b_{\alpha\alpha} b_{\beta\beta} (s_{\gamma})^2 - 2b_{22}b_{13}s_1s_3 - (b_{13})^2 (s_2)^2.$$
 В нашем случае для (7) получим, что

$b_{\alpha\beta} = s_{\alpha}^2 \delta_{\alpha\beta} b^{(3)} + T_{\alpha\beta}$, т.е. зависимости $n = n(\omega)$ и $B = B(s)$ определяются структурой поверхности кристалла через $T_{\alpha\beta}$. Из (7) следует, что для поверхностной плоскости (100) эти зависимости такие же как и в бесконечном кристалле [2], а в общем случае для плоскости $(m_1 m_2 m_3)$ они определяются значениями коэффициентов $b^{(1)}$, $b^{(3)}$ и $b^{(5)} - b^{(19)}$. Нами также исследовано внутрикристаллическое поле слоя, получены коэффициенты $b^{(i)}$ для ПК и ОЦК решеток, для решеток типа $NaCl$, $CsCl$, ZnS , алмаза и др.

Результаты работы свидетельствуют, что применение метода действующего поля для полубесконечных кристаллов или слоев конечной толщины, состоящих из поляризованных структурных элементов (атомов, молекул, ионов или ковалентных связей), приводит к коэффициентам длинноволнового разложения внутрикристаллического поля (7), зависящим от типа поверхностной кристаллографической плоскости. Таким образом, например, при изучении эффектов пространственной дисперсии необходимо учитывать влияние структуры поверхности монокристаллов на законы дисперсии «объемных» светозкситонов или при исследовании поглощения света – тип кристаллографической плоскости на поверхности.

РЕЗЮМЕ

У рамках методу діючого поля досліджено вплив структури поверхні на закони дисперсії „об’ємних” світло екситонів. Розраховано внутрішнє кристалічне поле напівнескінченної гранецентрованої кубічної решітки з рівноважними поверхневими площинами: (001), (101), (111), (131), (351) і (121).

SUMMARY

Using the method of “active” field, the influence of surface on the dispersion laws of “volume” excitons is investigated. The “internal” crystalline field in semi-infinite face-centered cubic lattices with equilibrium edges: (001), (101), (111), (131), (351) and (121) is calculated.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1970. – 856 с.
2. Толпыго К.Б. Распространение света в кристалле как запаздывающая передача возбуждения его атомов // УФЖ, 1986. – Т.31. – №2. – С.178-184.
3. Румянцев В.В. Оптическая анизотропия атомарных криокристаллов в окрестности экситонного резонанса // Кристаллография. – 1991. – Т.36. – Вып.6. – С.1346-1351.
4. Ewald P.P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // Ann. Phys. – 1921. – Vol.64. – №3. – P.253-298.
5. Redlack A., Grindlay J. The electromagnetic field in finite crystals // J. of Phys. And Chemistry of Solids. – 1979. – Vol.40. – №5. – P.339-348.
6. Smith E.R., Wielopksit P.A. Surface effects in the response of a polarisable lattice to an external field // J. Phys. Am. – 1985. – Vol. 18. – №8. – P.713-721.
7. Латынин С.Н., Толпыго К.Б. Микроскопическая теория распространения света в полубесконечном кристалле // ФТТ, 1988. – Т.30. – №4. – С.191-193.
8. Латынин С.Н. Расчет тензора диэлектрической проницаемости в поверхностном слое кубического кристалла // ФТТ, 1998. – Т.40. – №4. – С.645-649.
9. Латынин С.Н. До питання про існування рівноважних граней у кубічних кристалах // УФЖ, 2001. – Т.46. – №9. – С.932-936.
10. Латынин С.Н. Поширення світлоекситонів у двовимірному періодичному кристалі з поверхневою площиною типу (10m) // УФЖ, 1998. – Т.43. – №7. – С.858-860.
11. Поверхностные поляритоны: Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред: Пер с англ. / Под. Ред. В.М.Аграновича. – М.: Наука, 1985. – 525 с.

Надійшла до редакції 23.03.2004 р.

УДК: 538.2

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК

Т.А.Полякова, А.И.Бажин

Физика магнитных доменов в объемных материалах и пленках микронных размеров на сегодняшний день является хорошо разработанной [1]. Однако доменные структуры ультратонких магнитных пленок (толщиной в несколько монослоев) демонстрируют много новых особенностей: необычно резкую зависимость размеров доменов от толщины пленки [2-4], разупорядочение и топологическую реконструкцию [5], явление обратного плавления [6], сильное изменение распределения намагниченности в доменах, связанное со структурными переходами [7], и т.д. Все эти особенности являются предметом широкого интереса и существенны для понимания физики магнетизма. Обычно ожидается, что ультратонкие пленки находятся в практически монодоменном состоянии: крупные магнитные домены имеют геометрию, определяемую, в основном, коэрцитивностью, а не магнитостатическими силами. Однако размер домена резко уменьшается до субмикронной величины при приближении к реориентационному фазовому переходу (РФП) [2,3]. Эволюция таких магнитных доменных структур (ДС) под влиянием внешних магнитных полей и свойства нанодоменов на сегодняшний день являются актуальными нерешенными проблемами физики ультратонких пленок.

Цель работы – описание процессов намагничивания ультратонких пленок различной толщины. Мы рассчитываем скорости прямых и обратных процессов намагничивания, которые были изучены экспериментально в [8,9]. Предлагаемая теория основывается на следующих экспериментальных фактах. В соответствии с экспериментами [9] можно выделить три различных процесса перемагничивания ультратонких пленок: А) Обратимый процесс, при котором фронт новой доменной фазы распространяется по образцу. Этот процесс намагничивания происходит посредством движения доменных стенок. В) Процесс, при котором возникновение обратной намагниченности проходит посредством образования зародышей. При этом процессе обычно формируется доменная структура, называемая “швейцарский сыр” [9]. С) Необратимые процессы, имеющие место в ультратонких пленках вблизи реориентационного фазового перехода.

Мы предполагаем, что различие вышеперечисленных процессов обусловлено различием числа зародышей обратной намагниченности в образцах. Кроме того, число центров зародышеобразования может зависеть от магнитной и тепловой истории образца. Обозначим исходное число зародышевых центров в образце как N_0 . В процессах А-типа $N_0=0$. В процессах В-типа $N_0=const$. В течение процесса С-типа число зародышевых центров N увеличивается, и мы описываем это функцией $J(t)$ ($J(t)$ – число зародышей перемагничивания, появляющихся на единице площади пленки в одну секунду).

Скорость появления зародышей перемагничивания пропорциональна $Exp(-R_{min}/kT)$, где R_{min} – энергия порога образования зародышей критического размера, k – константа Больцмана и T – температура. Термодинамический анализ условий появления и роста зародышей перемагничивания был представлен в [10]. В этой работе R_{min} было рассчитано для метастабильных зародышей различной геометрии. Для случая одноосной анизотропии было установлено, что $R_{min} \sim \beta^3$ и $\rho_{cr} \sim H^{-1}$ (β – константа одноосной анизотропии, ρ_{cr} – критический размер зародыша, H – напряженность магнитного поля). Хорошо известно, что для ультратонких магнитных пленок константы анизотропии сильно зависят от толщины пленки [11,12]. Это означает, что R_{min} и J зависят от толщины пленки d .

Итак, число зародышей обуславливается зависящими от толщины константами анизотропии. Обычно β уменьшается с ростом d [11]. Поэтому в более толстых пленках вероятность появления новых зародышевых центров больше, чем в чрезвычайно тонких пленках. Эти факты позволяют нам допустить следующее: $N_0=0$ и $J=0$ для пленок с $d \approx 0.5$ нм (А- процессы), $N_0=const$ и $J=0$ для пленок с $d \approx 1.3$ нм (“замороженные” центры зародышеобразования в В- процессах), $N \neq const$ и $J > 0$ для пленок с $d=1.5-1.8$ нм (С- процессы).

Начнем наше описание с В-процессов. После насыщения пленки существует несколько неперемагниченных центров внутри больших доменов обратной намагниченности. Все они являются метастабильными, когда приложенное магнитное поле параллельно намагниченности внутри больших доменов. Если направление магнитного поля изменяется на противоположное, эти зародышевые центры начинают расти при условии, когда их размеры превышают критический размер. В [10] показано, что критический размер зародыша монотонно уменьшается, если напряженность магнитного поля увеличивается ($\rho_{cr}(H) \sim H^{-1}$). Неперемагниченные области размера r начинают расти при $H=H_{cr}$, что соот-

ветствует условию $\rho_{cr}(H_{cr})=r$. В этом случае кинетика B -процессов управляется числом растущих зародышей и скоростью их роста.

Для описания этих процессов мы используем теоретико-вероятностный подход Колмогорова, который обычно используется для описания роста кристаллов [13]. От времени $t=0$ до времени t соответствующая часть пленки p , которая занята растущими зародышевыми центрами, есть:

$$p(t) = 1 - \exp \left\{ -2\pi \int_0^t d\tau \int_0^\tau dt' \left[\int_{t'}^\tau v(t'') dt'' \right] v(\tau) J(t') \right\}. \quad (1)$$

Здесь v - это нормальная скорость доменных стенок растущих центров, t' - время появления зародышевого центра, τ - время распространения новой доменной стенки от точки появления до случайно выбранной точки пленки.

В случае B -процессов $N_0 = \text{const}$ и $J=0$, т.е. перпендикулярная анизотропия пленки достаточно велика, поэтому R_{min} тоже большое, и появление новых зародышевых центров невозможно. Однако, в зависимости от предыстории, несколько зародышей могут существовать в образце. В этом случае мы можем считать, что $J(t) = n_0 \delta(t)$, где $\delta(t)$ - дельта функция Дирака, n_0 - начальная поверхностная плотность зародышей. Тогда, интегрируя (1), мы можем получить:

$$p(t) = 1 - \exp(-\pi n_0 v^2 t^2). \quad (2)$$

Из (2) следует, что $R^I = dp/dt$ - скорость процессов намагничивания:

$$R^I = 2\pi n_0 v^2 t \cdot \exp(-\pi n_0 v^2 t^2). \quad (3)$$

Легко видеть из (2), что характеристическое время B -процесса и $t_{1/2}$ (время, за которое перемагничивается половина образца) определяются как

$$\tau_B = (\pi n_0 v^2)^{-1/2}, \quad (4a)$$

$$t_{1/2} = (\ln 2 / \pi n_0 v^2)^{1/2}. \quad (4b)$$

Чтобы получить время $t_{1/2}$, мы используем, что $p(t_{1/2}) = 1/2$ (по определению). Как следует из (2), скорость процесса намагничивания зависит от времени (t) и максимальная ее величина

$$R_{\max}^I = v \sqrt{2\pi n_0 / e}. \quad (5)$$

Следует заметить, что скорость обратного процесса (3) стремится к 0 при $t \rightarrow \infty$. Это соответствует экспериментальным результатам работы [9].

Рассмотрим процесс намагничивания, в котором есть только один центр роста (A -процесс). Такая ситуация имеет место, когда мы наблюдаем распространение доменного фронта большой протяженности. Для одного домена, растущего в одном направлении, мы можем определить относительную величину занятой части пленки (p) как:

$$p(t) = \frac{vt}{L_0} = \frac{t}{2t_{1/2}}. \quad (6)$$

Здесь L_0 - длина распространяющегося фронта доменной фазы (доменной стенки) и $t_{1/2} = L_0/2v$. Для двумерного случая, когда домен растет изотропно, мы можем записать скорость как

$$R = \frac{dS}{S_0 dt} = \frac{2\pi v^2 t}{S_0}. \quad (6a)$$

Здесь S_0 – площадь поверхности пленки. Выражение (6) дает скорости прямых процессов. Для A -процессов $N_0=0$. Это означает, что не имеется ни микроскопических, ни мезоскопических зародышевых центров, а есть только два больших домена с противоположной намагниченностью.

В этом случае прямые и обратные процессы похожи друг на друга, и они совершаются посредством распространения фронта доменной стенки. Поэтому можно утверждать, что A -процессы обратимы: прямые и обратные процессы имеют ту же самую скорость (6).

B -процессы необратимы. В самом деле, когда мы имеем прямой B -процесс, магнитное поле направлено противоположно вектору намагниченности внутри метастабильных зародышевых центров. Они не растут, и процессы намагниченности проходят посредством распространения фронта доменной стенки от большого домена. Согласно приведенной выше классификации, это A -процессы. Когда направление магнитного поля переключается на противоположное, зародыши получают возможность расти, если $H \geq H_{cr}$. Эти зародыши растут очень быстро, если степень метастабильности существующей фазы (матрицы, где они существуют) достаточно велика. Это означает, что в обратном B -процессе рост зародышей доминирует над распространением фазового фронта. Существование двух различных путей для прямых и обратных процессов является причиной необратимости B -процессов. Сравним скорости прямых (R^D) и обратных (R^I) B -процессов. Из (3) и (6а) мы можем найти отношение $A_B = R^I/R^D$:

$$A_B(t) = n_0 S_0 \cdot \exp(-\pi n_0 v^2 t^2). \quad (7)$$

Это отношение монотонно уменьшается со временем, и его максимальное значение $A_B^{max} = n_0 S_0 = N_0$ при $t=0$. Средняя величина этого отношения (средняя по времени), рассчитанная при $t = \tau_B \sim (\pi n_0 v^2)^{-1/2}$, имеет величину, близкую к A_B^{max} : $\langle A_B \rangle = A(\tau_B) = N_0/e$.

Перейдем к рассмотрению C -процессов. Как упоминалось выше, для таких процессов N увеличивается, поскольку $J > 0$. Чтобы получить скорость C -процессов, нам нужно вычислить интеграл (1) с $J = const$. Интегрирование дает

$$p(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi J v^2 t^3}{3}\right). \quad (8)$$

Производная от $p(t)$ по t

$$R_C^I = \pi J v^2 t^2 \exp\left(-\frac{\pi J v^2 t^3}{3}\right). \quad (9)$$

Максимальная скорость (9) достигается при $t_m = (2/\pi J v^2)^{1/3}$, и ее величина

$$R_{max}^C = (4\pi J v^2)^{1/3} e^{-2/3}. \quad (10)$$

Характеристическое время C -процесса следует из (8):

$$\tau_C = \left(\frac{3}{\pi J v^2}\right)^{1/3} \quad \text{и} \quad t_{1/2} = \left(\frac{3 \ln 2}{\pi J v^2}\right)^{1/3}. \quad (11)$$

Соотношение между максимальными скоростями B и C -процессов

$$\frac{R_C}{R_B} = \frac{1}{\sqrt{n_0}} \left(\frac{J}{v}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{2\pi e}\right)^{1/6}. \quad (12)$$

Из (12) можно видеть, что C -процессы более быстрые, чем B -процессы, если J достаточно велико ($J > n_0 v$). Отношение A_C для прямых и обратных C -процессов может быть обосновано из (9) как

$$A_C(t) = \frac{1}{2} J t S_0 \exp\left(-\frac{\pi J v^2 t^3}{3}\right). \quad (13)$$

Максимальная величина отношения (13)

$$A_C^{\max} = \frac{S_0}{\pi^{1/3}} \left(\frac{J}{v}\right)^{2/3} e^{-1/3}. \quad (14)$$

В [9] измерялся угол Керровского вращения как функция времени при перемагничивании ультратонких пленок кобальта различной толщины. Сравним рассчитанную среднюю величину отношения $\langle A_B \rangle_t = N_0/e$ с экспериментальной. Для этого нужно найти общее число зародышей в пленке. Для образцов, исследованных в [9], $N_0=25$. Тогда из $\langle A_B \rangle_t = N_0/e$ мы получаем $\langle A_B \rangle_t = 9.1$. Экспериментальная величина $\langle A_B \rangle = 9$ [9].

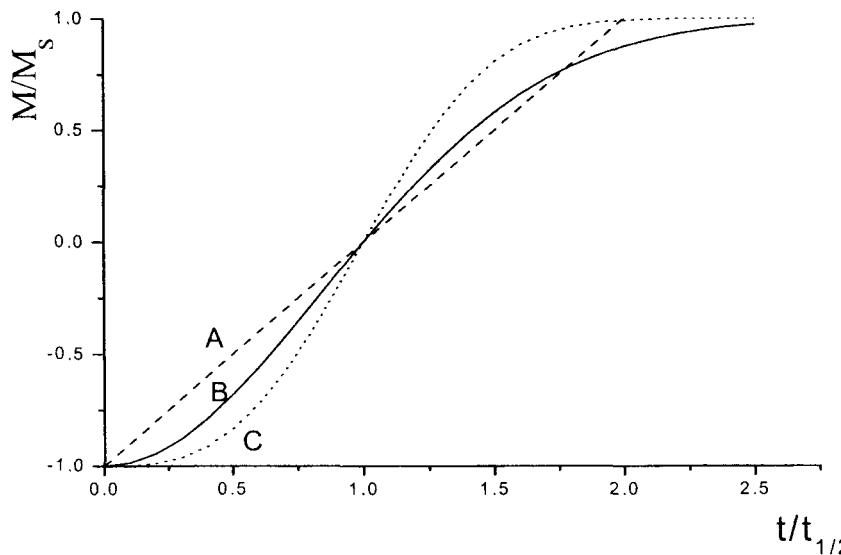


Рис.1. Намагниченность как функция времени перемагничивания $t/t_{1/2}$ для пленок с толщиной: $d=1.5$ нм (C – процесс), $d=1.3$ нм (B- процесс) и $d=0.5$ нм (A- процесс).

Для B, C и A-процессов зависимости средней нормальной компоненты намагниченности от времени (и углы вращения Керра, $\varphi/\varphi_0 = M/M_s = 2p-1$) могут быть найдены из (2), (6) и (8) как

$$\frac{M(t)}{M_s} = 1 - 2 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_B^2}\right) = 1 - 2^{1-t^2/t_{1/2}^2} \quad (15)$$

и

$$\frac{M(t)}{M_s} = 1 - 2 \exp\left(-\frac{t^3}{\tau_C^3}\right) = 1 - 2^{1-t^3/t_{1/2}^3}, \quad (16)$$

$$\frac{M(t)}{M_s} = \frac{t}{t_{1/2}} - 1 \quad (17)$$

соответственно (M_s – намагниченность насыщения).

На рис.1 приведены графики зависимостей нормальной компоненты намагниченности (угла нормального вращения Керра), рассчитанных из (15)–(17) как функции $t/t_{1/2}$. Рассчитанные зависимости (рис.1) хорошо согласуются с экспериментальными результатами работы [9]. Следует заметить, что процессы с $N_0 = \text{const}$ могут быть также описаны в рамках теории Е. Fatuzzo [14]. Предложенный в данной работе подход является более общим и позволяет описывать процессы с N_0 , зависящим от времени.

Отношение между характеристическими временами B и C –процессов дается формулой:

$$\frac{\tau_C}{\tau_B} = 3^{1/3} \pi^{1/6} \left(\frac{v}{J} \right)^{1/3} \sqrt{n_0} = 3^{1/3} \pi^{1/6} \frac{(p^2 r)^{1/3}}{p_0}, \quad (18)$$

где p_0 – период распределения зародышей в образце, p – средний период доменной структуры, а r – средний размер неперемагниченной области в доменной структуре (образец С).

Таким образом, процессы перемагничивания ультратонких пленок могут быть описаны уравнениями (15)-(17), которые определяют среднюю нормальную компоненту намагниченности пленки как функцию времени перемагничивания. Показано, что характерное время перемагничивания и тип процесса перемагничивания определяются числом зародышей обратной намагниченности, которое, в свою очередь, зависит от толщины ультратонкой пленки, а следовательно, от ее константы анизотропии. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

РЕЗЮМЕ

Запропоновано підхід до опису процесів перемагнічування ультратонких магнітних плівок із перпендикулярною анізотропією. Для трьох типів процесів перемагнічування розраховані часові залежності середньої намагніченості плівки. Показано, що характерний час перемагнічування та тип процесу перемагнічування визначаються числом зародків зворотної намагніченості, яке, в свою чергу, залежить від товщини ультратонкої плівки та від величини константи анізотропії. Отримані результати погоджуються із експериментальними даними, які були отримані для ультратонких плівок кобальту.

SUMMARY

A theoretical approach to describe magnetization-reversal processes in ultrathin magnetic films with perpendicular anisotropy is suggested. Temporal dependencies of the mean film magnetization were calculated in the frameworks of this approach. It was shown that the characteristic times and types of the reversal processes are determined by the number of nucleation centers which is dependent on the film thickness and anisotropy constant. The obtained results are in a good agreement with experimental data for ultrathin cobalt films.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hubert A. and Schäfer R. Magnetic Domains. – Berlin: Springer, 1998. – 696 p.
2. Kisielewski M., Maziewski A., Zablotskii V., Polyakova T., Garcia J.M., Wawro A. and Baczewski L.T. Drastic changes of the domain size in an ultrathin magnetic film // *J. Appl. Phys.* – 2003. – **93**. – P.6966.
3. Kisielewski M., Maziewski A., Polyakova T. and Zablotskii V. Wide-scale evolution of magnetization distribution in ultrathin films // *Phys. Rev. B.* – 2004. – **69**. – P.84419.
4. Speckmann M., Oepen H.P., and Ibach H. Magnetic Domain Structures in Ultrathin Co/Au (111): On the Influence of Film Morphology // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – **75**. – P.2035.
5. Vaterlaus A., Stamm C., Maier U., Pini V.G., Politi P., and Pescia D. Two-Step Disordering of Perpendicularly Magnetized Ultrathin Films // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – **84**. – P.2247.
6. Portmann O., Vaterlaus A., and Pescia D. An inverse transition of magnetic domain patterns in ultrathin films // *Nature*. – 2003. – **422**. – P.701.
7. Zdyb R. and Bauer E. Magnetic domain structure and spin-reorientation transition in ultrathin Fe-Co alloy films // *Phys. Rev. B.* – 2003. – **67**. – P.134420.
8. Ferré J., Grolier V., Meyer P. et al. Magnetization-reversal processes in an ultrathin Co/Au film // *Phys. Rev. B.* – 1997. – **55** (22). – P.15092-102.
9. Kisielewski M., Maziewski A., Tekielak M., Ferre J., Lemerle S., Mathet V., Chappert C. Magnetic anisotropy and magnetization reversal processes in Pt/Co/Pt films // *J. Magn. Magn. Matter.* – 2003. – **260**. – P.231-243.
10. Привороцкий И. А. К теории зародышей перемагничивания // ЖЭТФ. – 1972. – **62**(3). – P.1185-95.
11. Heinrich B., Bland J.A.C.(Eds.). Ultrathin Magnetic structures. – Berlin: Springer, 1994. – 579 p.
12. Ruotolo A., Bell C., Leung C.W., and Blamire M.G. Perpendicular magnetic anisotropy and structural properties of NiCu/Cu multilayers // *J. of Appl. Physics.* – 2004. – **96**. – P.512-518.
13. Шувалов А.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. Современная кристаллография. Физические свойства кристаллов. – М: Наука, 1981. – Т.4. – 495 с.
14. Fatuzzo E. Theoretical Considerations on the Switching Transient in Ferroelectrics // *Phys. Rev.* – 1962. – **127**(6). – P.1999-2005.

Надійшла до редакції 01.07.2004 р.

УДК 538.945+537.312.62

ЕВОЛЮЦІЯ РЕЖИМУ ФЛУКТУАЦІЙНОЇ ПРОВІДНОСТІ СТЕХІОМЕТРИЧНИХ МОНОКРИСТАЛІВ YBaCuO В УМОВАХ ДОКЛАДАННЯ ВИСОКОГО ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ

М.О.Оболєнський, Р.В.Вовк, О.В.Бондаренко
Харківський національний університет

Як відомо, новий сплеск цікавості до дослідження флуктуаційної провідності (ФП) шаруватих кристалів виник після відкриття в 1986 році високотемпературної надпровідності (ВТНП) в нестехіометричних оксидах, що мають яскраво виражену анізотропію фізичних характеристик. При цьому, у відсутність мікроскопічної теорії ВТНП, особливе значення набули експериментальні методи, що дозволяють виявити ті структурні параметри надпровідників, які істотно впливають на їх фізичні характеристики в нормальному і надпровідному стані, оскільки це не тільки прояснює фізичну природу високотемпературної надпровідності, але і дозволяє визначити можливі шляхи підвищення їх критичних параметрів. Одним з найважливіших методів, в цьому аспекті, є використання високого тиску. Слід, проте, відзначити, що не дивлячись на великий експериментальний матеріал, накопичений до теперішнього часу, по застосуванню цих експериментальних методик при вивченні різних фізичних властивостей ВТНП (див., наприклад, [1]), вельми обмежена кількість робіт була присвячена саме дослідженню впливу тиску на область флуктуаційної провідності. При цьому більшість робіт була виконана на керамічних зразках. Монокристали системи 1-2-3 досліджувались лише на зразках YBaCuO з високою критичною температурою (T_c), але аномально високим, у порівнянні з стехіометричними зразками, питомим електроопором [2]. У зв'язку з цим виникає питання про те, яким чином зміняться вивчені особливості режиму флуктуаційної провідності у разі докладання тиску до досконалих монокристалічних зразків YBaCuO оптимального складу.

МАТЕРІАЛИ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

У даній роботі представлені результати досліджень впливу високого гідростатичного тиску до 14 кбар на провідність в ab -площині досконалих монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ($\delta < 0,15$, $T_c \approx 92\text{K}$, $\Delta T_c \approx 0,3\text{K}$ і $\rho_{ab}(300\text{K}) = 300\text{мкОм}\cdot\text{см}$). Методика вирощування монокристалів і отримання експериментальних зразків детально описана в [3]. Гідростатичний тиск створювався в мультиплікаторі типу поршень-циліндр згідно методики описаної в [4]. Величину тиску визначали за допомогою манганінового манометра, температуру - мідь-константановою термопарою, вмонтованою в зовнішню поверхню камери. Електроопір вимірювали по стандартній чотирихвондовій схемі на постійному струмі 1-10 мА.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Температурні залежності електроопору в ab -площині $R_{ab}(T)$ представлені на рис.1. Видно, що при температурах до $T \approx 150\text{K}$ електроопір в ab -площині лінійно знижується зі швидкістю $d\ln\rho_{ab}/dT = -0,12\text{кбар}^{-1}$, що добре узгоджується з літературними даними [1,2]. При зменшенні температури нижче 140-150K характерний металевий лінійний хід електроопору змінюється широкою флуктуаційною областю. На вставці (а) до рис.1 показані залежності dR_{ab}/dT як функції T в області надпровідного переходу. Видно, що ці залежності мають характерну особливість у вигляді максимуму, що відповідає точці перегину на надпровідному переході (вставка (b) до рис.1) і визначає приблизну позицію критичної температури T_c .

Баричні залежності $T_c(P)$ показані на рис.2. Отримані з цих даних значення баричної похідної $dT_c/dP = 0,12\text{K/кбар}$ узгоджуються з літературними даними для зразків YBaCuO стехіометричного складу (див., наприклад [1]). Необхідно відзначити, що для зразків з нестачею кисню ($\delta \sim 0,5$) спостерігається помітне зростання баричних похідних dT_c/dP і dR/dP (вставка (с) до рис.1), при цьому величина dT_c/dP в нашому випадку досягала значень $(0,63-0,85)\text{K кбар}^{-1}$, що істотно перевищує значення для досконалих зразків. Додаткову трудність в інтерпретації цих результатів представляє немонотонний характер залежності $T_c(\delta)$. Проте, аналіз еволюції області ФП зразків з істотним відхиленням від стехіометрії виходить за межі даної роботи.

Слід зазначити, що у порівнянні з результатами [2] одержані у нашому випадку залежності $R(T)$ характеризуються декілька вужчою лінійною ділянкою і, відповідно, ширшою областю ФП. Як наголошувалося вище, монокристали, вивчені в [2] мали більше значення питомого електроопору ($\rho_{ab} \approx 900\text{мкОм}\cdot\text{см}$) у порівнянні із звичайним ($\rho_{ab} \approx 300\text{мкОм}\cdot\text{см}$) для зразків оптимального складу. Це може бути свідомством підвищеної дефектності зразка або наявності іновалентних домішок (по припущенню самих авторів), зумовлених особливостями синтезу кристалів. Питання взаємозв'язку температурної залежності ФП з неоднорідностями структури зразків детально вивчалось в роботі [5] для ВТНП-плівок, в яких було показано, що аналіз ФП може бути ефективним методом отримання достовірної інформації про наявність дефектів у структурі надпровідника. При цьому дефекти можуть перешкоджати виникненню флуктуаційних пар, тим самим, подовжуючи область лінійної ділянки на залежності $R(T)$.

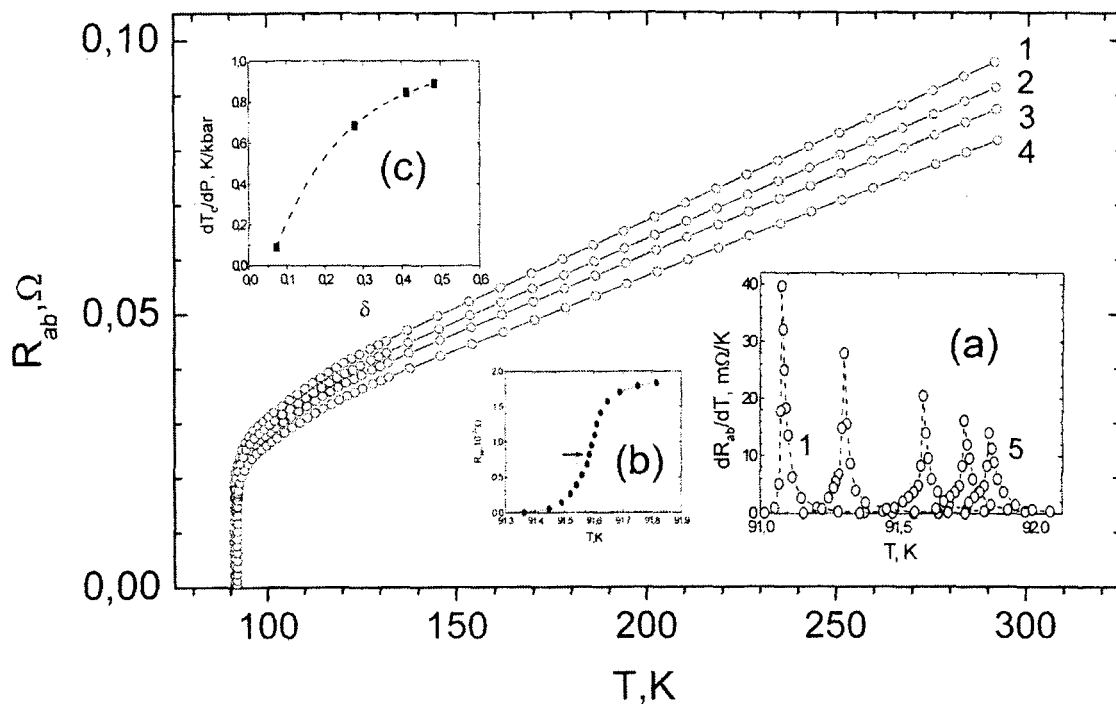


Рис.1. Температурні залежності в аб-площині $R_{ab}(T)$ при різному тиску: криві 1;2;3;4 – 0;2,55;6,51 і 9,5кбар відповідно. Вставка (а): залежності $dR_{ab}/dT(T)$ в області надпровідного переходу (криві 1;2;3;4;5 – 0;2,55;5,61 і 9,5кбар відповідно). Вставка (б): надпровідний перехід при $P=0$. Стрілкою показана точка перегину. Вставка (с): залежність $dT_c/dP(\delta)$.

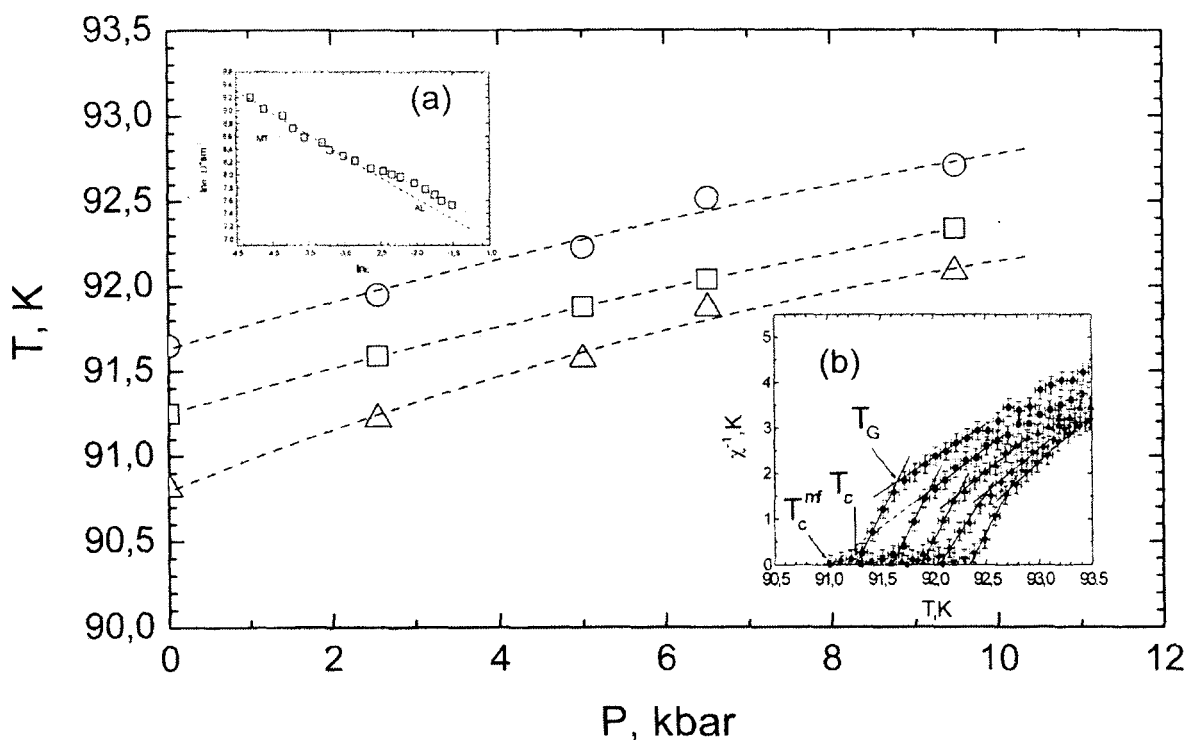


Рис.2. Баричні залежності T_G ; T_c і T_c^{mf} – криві позначені символами $\circ$; $\square$ і Δ – відповідно. Вставка (а): залежність флуктуаційного внеску $\ln\sigma(\ln\epsilon)$ – $\square$; штриховими лініями показані теоретичні розрахунки для МТ і АЛ – флуктуаційних внесків; стрілкою позначена точка МТ-АЛ – кроссовера. Вставка (б): методика визначення T_G ; T_c і T_c^{mf} на залежностях $\chi^{-1}(T)$. Символи $\bullet$ - ∇ відповідають кривим при тиску 0;2,55;5,61 і 9,5кбар.

Згідно з уявленнями, існуючими на теперішній час, область наявності ФП можна умовно розділити на три характерні температурні інтервали, що визначаються співвідношенням між довжиною когерентності перпендикулярно аб-площині $\xi_c(T)$ і міжшаровою відстанню d :

- 1) $\xi_c(T) \ll d$ – 2D-область (найвіддаленіша від T_c);
- 2) $\xi_c(T) \approx d$ – 3D-область (ближча до T_c);
- 3) вузька ділянка в безпосередній близькості до T_c – область так званих «істинних критичних флуктуацій».

Механізм виникнення останнього режиму залишається все ще до кінця не з'ясованим. Передбачається, що він відповідає так званому «спарюванню першого рівня» [2]. 3D-область відповідає режиму, при якому джозефсонівська взаємодія між парами реалізується у всьому об'ємі надпровідника. Вважається, що в цій області основний внесок у ФП вносять куперівські пари, що спонтанно виникають при $T > T_c$ в результаті класичного механізму, вперше описаному у відомій роботі Асламазова-Ларкіна [6]. Згідно [5] цей внесок для ВТНП може бути записаний як:

$$\sigma_{AL} = (e^2 / [32\hbar \xi_c(0)]) \varepsilon^{-1/2}, \quad (1)$$

де $\varepsilon = (T - T_c^{mf}) / T_c^{mf}$ – зведена температура (T_c^{mf} – критична температура в наближенні середнього поля). При цьому σ_{AL} практично не залежить від дефектності структури зразка.

У 2D-області двошаринковий тунелювання між шарами виключається, внаслідок чого надпровідні і нормальні носії знаходяться безпосередньо в площинах провідних шарів. Домінуючий вклад у ФП в цьому режимі вносить додатковий внесок, обґрунтований Макі-Томпсоном [7] і визначається як результат взаємодії флуктуаційних пар з нормальними носіями заряду. Такий внесок залежить від терміну існування флуктуаційних пар і визначається процесами розпарювання в кожному конкретному зразку. Важливе значення у цьому випадку набуває врахування ступеня неоднорідності структури зразка. Згідно [5] для зразків досконалої структури:

$$\sigma_{MT} = \frac{e^2}{8\hbar d(1 - \alpha/\delta)} \ln \left\{ \left(\frac{\delta}{\alpha} \right) \frac{1 + \alpha + (1 + 2\alpha)^{1/2}}{1 + \delta + (1 + 2\delta)^{1/2}} \right\} \varepsilon^{-1} \quad (2)$$

Тут

$$\alpha = 2[\xi_c(0)/d]^2 \varepsilon^{-1} \text{ и } \delta = 1,203(l/\xi_{ab}(0))(16/\pi\hbar)[\xi_c(0)/d]^2 k_b T \tau_\phi \quad (3)$$

параметри зв'язку і розпарювання відповідно. Тут l – довжина вільного пробігу, ξ_{ab} – довжина когерентності в аб-площині і τ_ϕ – термін існування флуктуаційних пар. За наявності неоднорідностей структури залежність $\sigma(T)$ визначається моделлю Лоуренса-Доніаха [8].

На вставці (а) до рис.2 представлена залежність $\ln \sigma$ як функція $\ln \varepsilon$ для нашого монокристала де виразно проявляється 2D-3D перехід. Поблизу T_c залежність добре описується рівнянням (1) для внеску в 3D-провідність в теорії Асламазова-Ларкіна. Вище точки переходу з 3D в 2D режим крива добре екстраполюється флуктуаційним внеском згідно теоретичної моделі Макі-Томпсона (рівняння (2)). Таким чином, залежність $\sigma(T)$ у нашому випадку показує поведінку, характерну для зразків з досконалою структурою. При цьому необхідно враховувати деяку можливу похибку резистивних вимірювань при визначенні флуктуаційних величин в просторово неоднорідних надпровідних системах, пов'язаних з наявністю двійників і малих включень іншої фази навіть в монокристалах високої якості. У таких випадках найточнішими є вимірювання магнітної сприйнятливості, що дозволяють визначати діаманітний внесок пропорційний об'ємному вмісту надпровідної фази. Слід зазначити, що в цьому аспекті наявна кореляція з результатами роботи [9], в якій вивчався флуктуаційний внесок в магнітну сприйнятливості монокристалів YBaCuO, одержаних за аналогічною технологією, як по характерним значенням довжини когерентності, так і за даними 2D-3D переходу при $P=0$.

Як відомо, флуктуаційна провідність поблизу T_c може бути отримана з експериментальних даних як:

$$\Delta \sigma = \sigma_{ab} - \sigma_{lin} \quad (4)$$

де σ_{lin} – провідність, одержана екстраполяцією лінійного регіону, що спостерігається при високих температурах.

Згідно методики, запропонованої в [2], аналіз результатів вимірювання $\Delta \sigma(T)$ може бути проведений в припущенні, що флуктуаційна провідність, як функція тиску і температури може бути визначена за допомогою співвідношення:

$$\Delta \sigma(T, P) = A t^\lambda, \quad (5)$$

де $t = [T - T_c(P)] / T_c(P)$ – барично залежна зведена температура, λ і A – критичні показник і амплітуда, відповідно. З іншого боку, згідно [2], асимптотичний флуктуаційний внесок в провідність часто буває зручно описувати за допомогою чисельної похідної:

$$\chi_\sigma = -\frac{d}{dT} \ln \Delta \sigma, \quad (6)$$

тоді з урахуванням (5) можна отримати співвідношення:

$$\chi_\sigma^{-1} = \lambda^{-1} (T - T_c), \quad (7)$$

яке дозволяє визначати величину показника λ , як кута нахилу функції $\chi_\sigma^{-1}(T)$. В свою чергу, амплітуда A може бути обчислена з (5) з урахуванням заздалегідь визначених значень λ і T_c .

На вставці (b) до рис.2 представлено залежності $\chi_\sigma^{-1}(T)$ для дослідженого інтервалу тиску. Помітні дві характерні лінійні ділянки – в короткому температурному інтервалі поблизу T_c і друга лінійна ділянка – при більш високих температурах. Як видно з представлених результатів, «високотемпературна» лінійна ділянка відтворює схожу поведінку практично при кожному значенні прикладеного тиску з характерним значенням показника $\lambda \approx 0,57 \pm 0,02$, що добре узгоджується з наявними експериментальними [2] і теоретичними [8] даними. В той же час, в температурному інтервалі ближчому до T_c спостерігається кроссовер до флуктуаційного режиму з нижчими значеннями показника $\lambda \approx 0,23 \pm 0,05$.

Як було показано в [8], вираз для критичної амплітуди може бути записаний у вигляді:

$$A = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)}, \quad (8)$$

де $\xi_c(0)$ – довжина когерентності перпендикулярно аб-площині надпровідника. Одержані з наших даних за допомогою (8) значення $\xi_c = 2,4 \pm (0,5)A$ практично не залежать від величини прикладеного тиску і узгоджуються з літературними даними [9]. Таким чином, обидві величини і показник і амплітуда, знайдені для $\Delta\sigma$ у вказаному інтервалі, дозволяють інтерпретувати цей режим як результат 3D – флуктуацій. Той факт, що $\xi_c(0)$ неістотно змінюється з тиском представляється закономірним, беручи до уваги слабку чутливість T_c і інших надпровідних властивостей до тиску, прикладеному вздовж осі c в $YBaCuO$ [1,2].

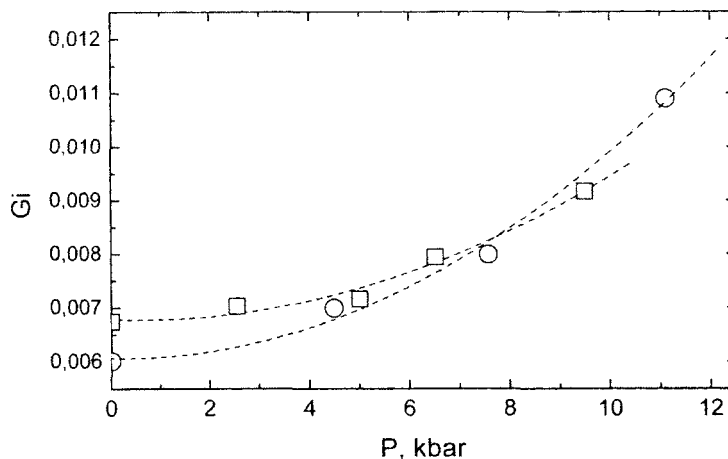


Рис.3. Баричні залежності критерію Гінзбурга $G(P)$:
O – дані, одержані в [4];
□ – експериментальні точки для тиску 0; 2,55; 5,5; 6,51 і 9,5 кбар.

Вузкий лінійний регіон поблизу T_c , очевидно, можна інтерпретувати як результат так званих «істинних критичних флуктуацій», враховуючи той факт, що набуті значення показника $\lambda_{cr} \approx 0,23$, характерні для режиму «після 3D», вже спостерігалися раніше для $YBaCuO$ [2]. Як наголошувалося в [2], кроссовер, зумовлений тиском, в критичній флуктуаційній провідності з'єднань $YBaCuO$ подібний індукованому магнітним полем при не дуже низьких значеннях величини поля. Як видно зі вставки (b) до рис.2, середньопольова критична температура T_c^{mf} , екстрапольована з 3D-режиму знаходиться нижче T_c , екстрапольованої з критичного режиму. При цьому T_c^{mf} і T_c зростають при збільшенні прикладеного тиску (рис.2).

Наведені дані дозволяють проаналізувати вплив тиску на ширину критичного флуктуаційного режиму, що звичайно характеризується посередництвом критерію Гінзбурга в теорії середнього поля [10]. Вище T_c цей критерій характеризує найнижчу температурну межу існування Гауссового флуктуаційного регіону. Згідно [2], число Гінзбурга може бути обчислене як $Gi = (T_G - T_c^{mf}) / T_c^{mf}$, де T_G визначається як точ-

ка перетину прямих ліній екстраполюючих два флуктуаційні режими (рис.2 і вставка (b) до рис.2). Результати розрахунків показані на рис.3. Видно, що як і у випадку [2], G_i зростає при збільшенні тиску, що в свою чергу, означає розширення області існування критичних флуктуацій.

ВИСНОВКИ

1. Залежність $\sigma(T)$ стехіометричних монокристалів $YBaCuO$ показує поведінку, характерну для зразків з досконалою структурою. При цьому 3D-2D кроссовер задовільно описується АЛ-МТ переходом, що припускає низький ступінь дефектності структури досліджуваних зразків.

2. Довжина когерентності перпендикулярно ab -площині $\xi_c(0)$ неістотно змінюється з тиском, що узгоджується з слабкою чутливістю T_c і інших надпровідних властивостей до тиску, прикладеному вздовж осі c в стехіометричних сполуках $YBaCuO$.

3. Докладання високого тиску, як і у випадку монокристалів з підвищеними значеннями питомого опору, приводить до розширення області існування критичних флуктуацій.

РЕЗЮМЕ

В работе исследовано влияние высокого гидростатического давления до 14 кбар на флуктуационную проводимость совершенных монокристаллов $YBaCuO$. Показано, что 3D-2D кроссовер удовлетворительно описывается теоретическими моделями, предполагающими низкую степень дефектности структуры исследуемых образцов. Идентифицированы различные режимы существования области флуктуационной проводимости на соответствующих температурных интервалах. Полученные значения микроскопических характеристик перпендикулярно ab -плоскости не испытывают существенного изменения с давлением, в то же время приложение гидростатического давления приводит к расширению области существования критических флуктуаций, что хорошо согласуется с литературными данными для монокристаллов с повышенными значениями удельного сопротивления в ab -плоскости ρ_{ab} .

SUMMARY

The effects of high hydrostatical pressure up to 14 kbar on mode of the fluctuation conductivity of perfect $YBaCuO$ single crystals are investigated. It is shown that 3D-2D crossover is satisfactorily described by theoretical models supposing the low defect structure of the development type. Different modes of fluctuation conductivity on the respective temperature intervals are discerned. The got values of microscopic behaviours off ab -plane do not show the substantial change with pressure, at the same time under hydrostatical pressure increases the width of the critical fluctuations region. It is in agreement with previous determinations for single crystals with the higher values of the specific resistance in ab -plane ρ_{ab} .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. R. Greessen / Pressure dependence of high- T_c superconductors.// Phys. Rev. B 36, 5284 (1987).
2. L. Mendonca Ferreira, P. Pureur, H.A. Borges, P. Lejay/ Effects of pressure on the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.// Phys. Rev. B 69, 212505 (2004).
3. М.А. Оболенский, А.В.Бодаренко, М.О.Зубарева /Локализация носителей и сверхпроводимость в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.//ФНТ. – Т.15. – №11. – 1152 (1989).
4. D.D. Balla, A.V. Bondarenko, R.V.Vovk, M.A. Obolenskii, and A.A. Prodan/ Effect of hydrostatic pressure on resistance and critical temperature of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystals.// Low Temp. Phys. 23(10), 777 (1997).
5. А.Л. Соловьев и др./ Флуктуационная проводимость и критические токи в пленках $Y-Ba-Cu-O$.// ФНТ 29, 1281 (2003).
6. Л.Г. Асламазов, А.И. Ларкин/ Влияние флуктуаций на свойства сверхпроводника при температуре выше критической.// ФТТ. – Т.10. – №4. – 1104 (1968).
7. J.B. Bieri, K. Maki and R.S. Thompson, Phys. Rev. B 44, 4709 (1991).
8. W.E. Lawrence and S. Doniach / Theory of layer structure superconductors.// *Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan, 1970*, edited by E. Kanda (Keigaku, Tokyo, 1970). – P.361.
9. М.А.Оболенский и др./ Синтез и физические свойства монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.// ФНТ. – Т.16. – №9. – 1103(1990).
10. A. Kapitulnik, M.R.Beasley, C. Castellani, and C. Di Castro/ Thermodynamic fluctuation in the high- T_c perovskite superconductors. // Phys. Rev. B 37, 537 (1988).

Надійшла до редакції 15.02.2005 р.

УДК 539.2.535

ЭКСИТОННАЯ ТЕОРИЯ ИНДУЦИРОВАННОЙ ГИРОТРОПИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

С.А. Федоров, В.В. Румянцев

Донецкий физико-технический институт НАН Украины

Введение

Предложенный в [1] микроскопический подход к описанию электронных возбуждений в однородно деформированных молекулярных кристаллах последовательно решает (ср., например, с [2, 3]) принципиальные вопросы, связанные с перестройкой экситонного спектра, и позволяет проводить исследования всевозможных оптических процессов в области частот, отвечающих указанным квазичастицам. Разработанная в таком подходе методика вычислений экситонных состояний дает возможность осуществлять численный расчет соответствующих характеристик и выявлять их зависимость от тензора деформаций $\hat{\mathcal{E}}$. В микроскопических исследованиях эффектов индуцированной (внешними механическими напряжениями) гиротропии важнейшей задачей является нахождение частотной дисперсии вращательной способности $\rho(\hat{\mathcal{E}}, \vec{s}, \omega)$ (ω - частота света, $\vec{s} = \vec{k}/k$, $\vec{k}$ - волновой вектор), ее связи с тензором $\hat{\mathcal{E}}$ и микропараметрами соответствующей среды. В случае однооснодеформированных молекулярных кристаллов эта проблема решена в [1] применительно к каждому из шести кристаллических классов, допускающих индуцированную гиротропию. В то же время значительный интерес (наряду с [1]) представляют аналогичные исследования более сложного типа однороднодеформированных кристаллов – кристаллов, подверженных сдвиговым напряжениям. В настоящей работе получено микроскопическое выражение для вращательной способности таких систем и проведен симметричный анализ частотной дисперсии этой функции. Нижеприведенное рассмотрение осуществлено в рамках экситонной модели применительно к кристаллам с примитивной решеткой.

Экситонные состояния и вращательная способность молекулярных кристаллов в условиях сдвиговых напряжений

Расчет волновых функций $\Psi_\mu(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k})$ и энергий $E_\mu(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k})$ экситонов для рассматриваемых деформированных сред с примитивной решеткой осуществляется, согласно [1, 4], путем решения системы однородных алгебраических уравнений следующего вида:

$$\sum_g \{E_f^2(\hat{\mathcal{E}}) \delta_{fg} + 2[E_f(\hat{\mathcal{E}})E_g(\hat{\mathcal{E}})]V_{fg}^{fg}(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k})\} t_\mu^{(g)}(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k}) = E_\mu^2(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k}) t_\mu^{(f)}(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k}), \quad (1)$$

$$t_\mu^{(f)}(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k}) = E_f^{-1/2}(\hat{\mathcal{E}}) [u_\mu^{(f)}(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k}) + v_\mu^{(f)}(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k})],$$

$$V_{fg}^{fg}(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k}) = \sum_{\vec{m}} \langle \varphi_{\vec{n}}^{(f)}(\hat{\mathcal{E}}) | \varphi_{\vec{m}}^{(0)}(\hat{\mathcal{E}}) | V_{\vec{n}\vec{m}}(\hat{\mathcal{E}}) | \varphi_{\vec{n}}^{(0)}(\hat{\mathcal{E}}) | \varphi_{\vec{m}}^{(g)}(\hat{\mathcal{E}}) \rangle \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{n}\vec{m}}),$$

$$E_f(\hat{\mathcal{E}}) = \varepsilon_f(\hat{\mathcal{E}}) - \varepsilon_0(\hat{\mathcal{E}}).$$

Здесь $\vec{n}$, $\vec{m}$ - целочисленные векторы решетки, $\hat{V}_{\vec{n}\vec{m}}(\hat{\mathcal{E}})$ - зависящий от тензора деформаций $\hat{\mathcal{E}}$ оператор кулоновского взаимодействия молекул $\vec{n}$ и $\vec{m}$ (явный вид $\hat{V}_{\vec{n}\vec{m}}(\hat{\mathcal{E}})$ в диполь-дипольном приближении приведен в [1]), $u_\mu^{(f)}(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k})$ и $v_\mu^{(f)}(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k})$ - коэффициенты u – v -преобразования Боголюбова-Тябликова, определяющие $\Psi_\mu(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k})$, [4], (последние являются базисными функциями неприводимых представлений пространственной группы $G_{\vec{k}}(\hat{\mathcal{E}})$, описывающей симметрию экситонного гамильтониана $H^{(ex)}(\hat{\mathcal{E}}, \vec{k})$), [1]. Волновые функции $\varphi_{\vec{n}}^{(f)}(\hat{\mathcal{E}})$ и энергии $\varepsilon_f(\hat{\mathcal{E}})$ молекул в кристаллическом поле

удовлетворяют системе самосогласованных интегро-дифференциальных уравнений, вытекающей из решения соответствующей вариационной задачи [1]:

$$\left[\hat{H}_{\vec{n}} + \hat{W}_{\vec{n}}(\hat{\varepsilon}) \right] \varphi_{\vec{n}}^{(f)}(\hat{\varepsilon}) = \varepsilon_f(\hat{\varepsilon}) \varphi_{\vec{n}}^{(f)}(\hat{\varepsilon}), \quad (2)$$

$$\hat{W}_{\vec{n}}(\hat{\varepsilon}) = \sum_{\vec{m}} \langle \varphi_{\vec{m}}^{(0)}(\hat{\varepsilon}) | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}}(\hat{\varepsilon}) | \varphi_{\vec{n}}^{(0)}(\hat{\varepsilon}) \rangle. \quad (3)$$

Из формул (1) - (3) следует, что в общем виде зависимость экситонных состояний (а следовательно, и выражающейся через них вращательной способности) от $\hat{\varepsilon}$ не представима в аналитической форме и поэтому вопрос о нахождении этой зависимости для произвольных деформаций должен решаться в каждом конкретном случае с учетом специфики рассматриваемой системы с использованием подходящей аппроксимации $V^{fg}(\hat{\varepsilon}, \vec{k})$. Очевидно, что при достаточно малых (упругих) деформациях кристалла (не приводящих к необратимым изменениям его структуры) использование (применительно к (1)) стандартных формул теории возмущений позволяет представить указанные изменения состояния с хорошей точностью в линейном по $\hat{\varepsilon}$ приближении. В этом случае соответствующее приближенное микроскопическое выражение для $\rho(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) \cong \rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) + \rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ имеет универсальный вид для каждого класса кристаллических систем с одинаковым числом подрешеток. Применительно к кристаллам с примитивной решеткой функция $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega)$ может быть найдена по формулам (5) в [1], используя величины $t_{\mu}^{(f)}(\hat{\varepsilon}, \vec{k})$ и $E_{\mu}(\hat{\varepsilon}, \vec{k})$, записанные (с помощью (1)) в линейном по $\hat{\varepsilon}$ приближении. С учетом вышесказанного получим:

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) = & -Sp \hat{\varepsilon} \rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) + \\ & + \frac{4\pi\hbar\omega^2}{v_0 c^2 i} \varepsilon_{ij} s^i s^d e_{hd} \left\{ \sum_{\nu, l(\nu), r(\nu)} \frac{\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \left[\langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | P^h | \psi_{r(\nu)}^{[\nu, l(\nu)]}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) \rangle \langle \psi_{r(\nu)}^{[\nu, l(\nu)]}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) | Q^q | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle \right]_{\hat{\varepsilon}=0}}{E_{r(\nu)}^2(\vec{s}) - \hbar^2 \omega^2} - \right. \\ & - \sum_{\nu, l_1(\nu), l_2(\nu), r(\nu)} \langle \psi_0(\hat{\varepsilon}=0) | P^h | \psi_{r(\nu)}^{[\nu, l_2(\nu)]}(\hat{\varepsilon}=0, \vec{s}) \rangle \langle \psi_{r(\nu)}^{[\nu, l_1(\nu)]}(\hat{\varepsilon}=0, \vec{s}) | Q^q | \psi_0(\hat{\varepsilon}=0) \rangle \times \\ & \times \left[E_{r(\nu)}^2(\vec{s}) - \hbar^2 \omega^2 \right]^2 \langle \psi_{r(\nu)}^{[\nu, l_1(\nu)]}(\hat{\varepsilon}=0, \vec{s}) | \partial H^{(ex)^2}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) / \partial \varepsilon_{ij} |_{\hat{\varepsilon}=0} | \psi_{r(\nu)}^{[\nu, l_2(\nu)]}(\hat{\varepsilon}=0, \vec{s}) \rangle \} \equiv \\ & \equiv -Sp \hat{\varepsilon} \rho^{(0)}(\vec{s}, \omega) + \rho_M^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_C^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}, \omega), \\ & \langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | P^h | \psi_{\mu}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) \rangle = \sum_f P_{0f}^h(\hat{\varepsilon}) \left[u_{\mu}^{(f)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) + v_{\mu}^{(f)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) \right], \\ & \langle \psi_{\mu}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) | Q^q | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle = -\sum_f Q_{0f}^q(\hat{\varepsilon}) \left[u_{\mu}^{(f)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) - v_{\mu}^{(f)}(\hat{\varepsilon}, \vec{s}) \right], \quad \varepsilon_{ij} = \sigma \varepsilon_{ilr} (p_r q_l + q_r p_l), \end{aligned} \quad (4)$$

индекс ν определяет неприводимые представления точечной группы соответствующей $G_{\vec{s}}(\hat{\varepsilon}=0)$; $l(\nu)$ – нумерует строки неприводимого представления ν ; индекс $r(\nu)$ указывает номер соответствующего энергетического экситонного уровня $E_{r(\nu)}(\vec{s})$ (в (4) каждому индексу μ , фигурирующему в (1), ставится в соответствие набор из трех индексов: $\mu \rightarrow [\nu, l(\nu), r(\nu)]$. σ – напряжение, S_{ilr} – тензор коэффициентов упругой податливости [5], $\vec{p}, \vec{q}$ – единичные векторы, соответствующие касательным и нормальным напряжениям [5]. Смысл остальных обозначений в (4) – тот же, что и в [1, 6].

Из работ [1, 6] следует, что: 1) первое слагаемое в (4) обусловлено изменением постоянных решетки при деформации кристалла и для оптически неактивных сред оно равно нулю при $\vec{s}$, направлен-

ном вдоль оптической оси; 2) функция $\rho_M^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ связана с разложением молекулярных характеристик по $\hat{\epsilon}$ и определяется в основном гиротропией молекул; 3) последнее слагаемое в (4) обусловлено зависимостью от $\hat{\epsilon}$ экситонных характеристик – в модели ориентированного газа оно равно нулю. Запись $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ в формуле (4) удобна для проведенного ниже симметричного анализа частотной дисперсии индуцированной гиротропии.

Дисперсия индуцированной гиротропии

Наибольший интерес в экспериментальных исследованиях индуцированной гиротропии представляет ее поведение вблизи экситонных резонансов. Из формулы (4) следует, что в данной области частот для произвольных (несимметричных) $\vec{s}$ функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ всегда отлична от нуля и всегда приближенно представима в виде линейной комбинации слагаемых Друде $\rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ и Ломмеля $\rho_L^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$, пропорциональных соответственно $[E_\mu^2(\vec{s}) - \hbar^2 \omega^2]^{-1}$ и $[E_\mu^2(\vec{s}) - \hbar^2 \omega^2]^{-2}$. Легко показать, что первый тип слагаемых (при указанных $\vec{s}$) обусловлен всеми тремя функциями, входящими в (4), в то время, как второй тип возникает только из $\rho_C^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$. Для $\hat{H}^{(ex)}(\vec{s})$, обладающего определенной симметрией, выявление микроскопической структуры $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ требует теоретико-группового анализа входящих в (4) матричных элементов (при этом для определенных симметричных $\vec{p}$, $\vec{q}$ указанная функция может обращаться в нуль). Очевидно, что наибольшую актуальность такой анализ имеет для тех кристаллических классов, симметрия которых допускает существование индуцированной (механическими напряжениями) оптической активности. Как показано в [7-9], такими классами являются классы симметрии C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , C_{3h} , D_{3h} , T_d . Ниже для каждой из перечисленных групп выявлены симметричные условия обращения в нуль функции $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$, детально изучено ее поведение вблизи экситонных резонансов. Отметим, что функция $\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega)$ для указанных групп равна нулю не только при $\vec{s}$, направленных вдоль оптических осей, но, как показывает теоретико-групповой анализ, также и для всех других симметричных направлений. Из этого следует, что вклад $\rho^{(0)}(\vec{s}, \omega)$ в слагаемые Друде для таких $\vec{s}$ равен нулю – это и учтено ниже.

1 Группа C_{3v} .

1.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси C_3 третьего порядка.

В этом случае $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ обращается в нуль при: 1) $\vec{p} \parallel \vec{s}$ и $\vec{q}$, лежащем в одной из плоскостей симметрии; 2) $\vec{q} \parallel \vec{s}$ и $\vec{p}$ – в одной из плоскостей симметрии. Для всех других $\vec{p}$, $\vec{q}$: $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ – для вырожденных экситонных уровней и $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ – для энергий всех остальных типов симметрии. При этом вклад в $\rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ дают как $\rho_M^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$, так и $\rho_C^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$.

1.2. Вектор $\vec{s}$ расположен в одной из плоскостей симметрии.

Для таких $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ равна нулю при: 1) $\vec{q} \parallel C_3$ и $\vec{p}$, лежащем в той же плоскости, что и $\vec{s}$; 2) $\vec{p} \parallel C_3$, а $\vec{q}$ – в одной плоскости с $\vec{s}$. Для всех других $\vec{p}$, $\vec{q}$ $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ описывается лишь слагаемыми типа Друде.

1.3. Вектор $\vec{s}$ перпендикулярен одной из трех плоскостей симметрии.

При таком $\vec{s}$ рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\vec{q} \parallel C_3$ и $\vec{p} \perp \vec{s}$; 2) $\vec{p} \parallel C_3$ и $\vec{q} \perp \vec{s}$. Для остальных $\vec{p}$, $\vec{q}$ всегда $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$.

2. Группа C_{4v} .

2.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси C_4 четвертого порядка.

При данном $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) = 0$ для любых $\vec{p}$, $\vec{q}$. Во втором порядке по $\hat{e}$ $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \neq 0$ в случае деформаций с произвольными $\vec{p}$, $\vec{q}$.

2.2. Вектор $\vec{s}$ перпендикулярен оси четвертого порядка и лежит в одной из плоскостей симметрии.

В этом случае рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\vec{q} \parallel C_4$ и произвольном $\vec{p}$; 2) $\vec{p} \parallel C_4$, $\vec{q}$ - произвольный вектор. Для остальных $\vec{p}$ и $\vec{q}$ всегда $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$

2.3. Вектор $\vec{s}$ лежит в одной из плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_4 .

Для таких $\vec{s}$ функция $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q} \parallel C_4$ и $\vec{p}$ лежит в той же плоскости, что и $\vec{s}$; 2) $\vec{p} \parallel C_4$, а $\vec{q}$ лежит в рассматриваемой симметрии плоскости. В случае произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$ $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$.

3. Группа C_{6v} .

3.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси C_6 шестого порядка.

При таком $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q} \parallel \vec{s}$ и произвольном $\vec{p}$; 2) $\vec{p} \parallel \vec{s}$ и произвольном $\vec{q}$. Для других $\vec{p}$, $\vec{q}$ в случае вырожденных экситонных состояний функция $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$, во всех остальных $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$.

3.2. Вектор $\vec{s}$ лежит в одной из плоскостей симметрии и перпендикулярен C_6 .

Функция $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q} \parallel C_6$, $\vec{p}$ - произвольный вектор; 2) $\vec{p} \parallel C_4$ и произвольном $\vec{q}$. Для всех других $\vec{q}$ всегда $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$.

3.3. Вектор $\vec{s}$ лежит в одной из плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_6 .

Функция $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) = 0$ для таких $\vec{s}$ при: 1) $\vec{q} \parallel C_6$ и $\vec{p}$, лежащем в рассматриваемой плоскости симметрии; 2) $\vec{p} \parallel C_6$ и $\vec{q}$ в той же плоскости, что и $\vec{s}$. В случае, если $\vec{q}$ не параллелен C_6 $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$ всегда.

4. Группа C_{3h} .

4.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси C_3 третьего порядка.

В этом случае функция $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) = 0$ при $\vec{p}$ и $\vec{q}$, лежащих в плоскости симметрии. Для произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$: $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(2)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$ - для дипольно активных (комплексно сопряженных) экситонных состояний, во всех остальных случаях $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$.

4.2. Вектор $\vec{s}$ расположен в плоскости симметрии.

Для таких $\vec{s}$ рассматриваемая функция равна нулю при $\vec{p} \perp C_3$ и $\vec{q} \perp C_3$. В случае произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$ поведение $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$ аналогично рассмотренному в пп. 4.1.

5. Группа D_{3h} .

5.1. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль оси C_3 третьего порядка

В этом случае $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q}$, параллельном одной из осей второго порядка (C_2), и произвольных $\vec{p}$; 2) $\vec{p}$ - вдоль одной из осей C_2 и произвольных $\vec{q}$. Для произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$ в случае вырожденных экситонных состояний $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$ и $\rho^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{e}, \vec{s}, \omega)$ - в любом другом случае.

5.2. Вектор $\vec{s}$ направлен вдоль одной из осей C_2 второго порядка.

Для данных $\vec{s}$ рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\vec{q} \parallel \vec{s}$ и произвольном $\vec{p}$; 2) $\vec{p} \parallel \vec{s}$ и произвольном $\vec{q}$. При произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$ всегда $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$.

5.3. Вектор $\vec{s}$ лежит в одной из вертикальных плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_3

Для таких $\vec{s}$ $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q} \parallel C_3$ и $\vec{p}$, параллельном соответствующей оси второго порядка; 2) $\vec{p} \parallel C_3$ и $\vec{q}$, лежащем в той же плоскости симметрии, что и $\vec{s}$. Во всех других случаях $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$ всегда.

5.4. Вектор $\vec{s}$ лежит в горизонтальной плоскости симметрии и не совпадает с C_2

Для этих $\vec{s}$ функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\vec{q}$, параллельном одной из осей второго порядка, и $\vec{p} \perp C_3$; 2) $\vec{p}$, совпадающем с одной из осей второго порядка, и $\vec{q} \perp C_3$. В произвольных случаях всегда $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega)$.

6. Группа T_d

Для любых $\vec{s}$ и $\vec{p}$, $\vec{q}$ $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \vec{s}, \omega) = 0$. Во втором порядке по $\hat{\epsilon}$ вращательная способность отлична от нуля для произвольных $\vec{p}$, $\vec{q}$.

Заключение

В работе представлен микроскопический анализ гиротропии молекулярного кристалла, индуцированной сдвиговыми напряжениями. Для иных типов однородной деформации тензор $\hat{\epsilon}$ имеет отличный от приведенного выше вид и, следовательно характер частотной дисперсии вращательной способности отличается от рассмотренного случая. Тем не менее, разработанная методика позволяет осуществить микроскопический анализ гиротропии молекулярных кристаллов в экситонной области спектра также для случая всестороннего сжатия и одноосной деформации. Полезной в поиске способов экспериментальной проверки слагаемых Друде и Ломмеля может оказаться работа [10].

РЕЗЮМЕ

Залежність екситонних станів (а отже, й обертальної здатності) від тензора деформації $\hat{\epsilon}$ у загальному випадку не вдається вивести в аналітичній формі. Тому питання про знаходження цієї залежності для довільних деформацій треба вирішувати в кожному конкретному випадку з урахуванням специфіки кристалічної системи та використання належного виду оператора кулонівської взаємодії молекул. При досить малих (пружних) деформаціях кристала (що не ведуть до незворотних змін його структури) використання стандартних формул теорії збурень дозволяє представити досліджувані зміни стану з доброю точністю в лінійному по $\hat{\epsilon}$ наближенні. У роботі в рамках екситонної моделі отримано мікроскопічний вираз для обертальної здатності кристала з однією підграткою. У випадку зсувних напружень проведено детальний аналіз дисперсії обертальної здатності для систем із примітивними ґратками.

SUMMARY

Features of characteristics of normal electromagnetic waves in the molecular crystal, caused by an external mechanical pressure are investigated. Calculation is executed from the first principles in view of a spatial dispersion for homogeneously deformed (under shift strain) a molecular crystal. The questions connected to energy spectrum transformation of homogeneously deformed molecular crystal, and also with calculations (with the help of corresponding quantum-mechanical states) of optical material tensors, determining characteristics of normal electromagnetic waves are solved. Thus basically the problem about a presence of dependence of the crystal characteristics on value of the external influence is solved in case of shift strain. In framework of an exciton model microscopic expression for dielectric permeability tensor of the deformed crystal is received and with it help rotational ability of a crystal with one sublattice is found.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Федоров С.А., Румянцев В.В. Гиротропия молекулярных кристаллов в условиях одноосной деформации // Вісник Донецького університету. – 2003 – №1. – С.241-246.
2. Тю Н.С. Теория фотоупругого эффекта в молекулярных кристаллах // Тезисы докладов республиканской конференции молодых физиков. – Ташкент, 1978. – С.217.
3. Овандер Л.Н., Тю Н.С. Мандельштам-Бриллюэновское рассеяние и фотоупругий эффект в молекулярных кристаллах // Препринт №11(80). – Донецк: ДонФТИ АН УССР, 1980. – 33 с.
4. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. – М.: Наука, 1979. – 432 с.
5. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. – М.: Наука, 1975. – 584 с.

6. Овандер Л.Н., Тю Н.С., Федоров С.А. К теории естественной оптической активности молекулярных кристаллов. I. Тензор гиротропии // УФЖ. – 1983. – Т.28, №10. – С.1476-1480.
7. Ranganath G.S., Ramaseshan S. // Proc. Indian Acad. Sci. – 1969. – V.A70, N6. – P.275-291.
8. Thapliyal H.V., Stefanacos E.K. // J. Phys. – 1976. – V.C9. – №5. – P.857-865.
9. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. – М.: Наука, 1980. – 304 с.
10. Овандер Л.Н., Тю Н.С., Федоров С.А. К теории оптической активности молекулярных кристаллов. 2. Дисперсия оптической активности// УФЖ. – 1983. – Т.28. – №11. – С.1674-1677.

Надійшла до редакції 06.03.2005 р.

УДК 539.26; 666.233

РОСТ КАРБИДОВ W_2C И WC НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ СИНТЕЗА АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

И.В.Сельская*, П.И.Игнатенко

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

Согласно работам [1,2,3], в которых изучался начальный процесс осаждения алмазной пленки на различных подложках (Si , Cu , Ti , Ni , V , Cr , Zr , Nb , H , Ta , и W), было выявлено, что начальный этап роста пленки сопровождается сильной конкуренцией между зародышеобразованием алмаза и формируемой карбидной фазой, как на монокристаллических, так и на поликристаллических подложках. Причем, характер этих карбидных фаз зависит от типа подложки [1]. Карбидная фаза является промежуточным слоем между подложкой и алмазной пленкой, который оказывает влияние на зародышеобразование и начальный рост алмазной фазы.

В данной работе изучалось образование и рост карбидов W_2C и WC , которые предшествовали формированию алмазной пленки, выращиваемой на вольфрамовых подложках.

Синтез пленок осуществлялся методом высокотемпературной химической транспортной реакции (ВХТР) [4] в системе графит-водород-метан при давлениях ниже атмосферного. Активатором служил графитовый стержень, который нагревался до температуры 2323 К. Температуру активатора измеряли оптическим пирометром типа «Промінь». Подложки для синтеза помещались на охлаждаемый подложкодержатель. Контроль температуры подложки в процессе синтеза проводился с помощью термопары. Подложки из вольфрама были предварительно отшлифованы, отполированы и химически очищены кипячением в соляной кислоте в течение часа. Рентгенодифракционным методом с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 в характеристическом рентгеновском излучении CuK_α изучался фазовый состав получаемых покрытий.

Наши эксперименты по синтезу алмаза методом ВХТР [5,6,7] показали, что до формирования алмазных пленок из пара, содержащего CH_4 , H_2 и углерод, на вольфрамовых подложках образуются карбиды W_2C и WC толщиной до 0,8 мкм. Рост же алмазной фазы происходит на карбиде WC . Рентгенодифракционные исследования позволили нам сделать заключение, что первоначально образуется карбид W_2C . Это подтверждается наличием на дифрактограммах рентгеновских максимумов от карбида W_2C и отсутствием дифракционных отражений от карбида WC и алмаза (рис.1,а).

После формирования карбида W_2C появляется карбид WC (рис.1, б), а затем алмаз (рис.1, в), т.е. рост карбида WC происходит на карбиде W_2C путем послойного наращивание на W одного карбида на другой. Возможно проникновение одного карбида в другой и в приповерхностный слой W , что подтверждают авторы работы [8], которые отмечают, что в этих двухфазных областях одна фаза располагается, как правило, в порах, образуемых зернами второй фазы, т.е. происходит диффузия углерода по границам зерен, по свободной поверхности пор и трещин.

Диффундирующий C , взаимодействуя с W при высоких температурах образует карбиды W_2C и WC , при этом образование карбидов может проходить по таким направлениям:

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| 1) $2W + CH_4 = W_2C + 2H_2$; | 6) $W + CH_4 = WC + 2H_2$; |
| 2) $W_2C + CH_4 = 2WC + 2H_2$; | 7) $W + C = WC$; |
| 3) $2W + C = W_2C$; | 8) $2W + C_2 = 2WC$; |
| 4) $4W + C_2 = 2W_2C$; | 9) $2W_2C + 2C = 4WC$; |
| 5) $2W_2C + C_2 = 4WC$; | |

Как следует из диаграммы состояния [9], в системе $W-C$ установлено существование двух химических соединений-карбидов W состава W_2C (3,2% C) и WC (6,12% C). β -фаза, являющаяся твердым раствором на основе соединения W_2C , плавится конгруэнтно при 3033К, тогда как γ -фаза-твердый раствор на основе соединения WC -плавится incongruently при 2873К. Растворимость C в твердом W при эвтектической температуре (2475°С) составляет менее 0,1%. Карбид W_2C (β - фаза системы) имеет плотноупакованную гексагональную структуру типа Mo_2C [9]. Постоянные кристаллической решетки этого соединения равны: $a=0,299$ нм, $c=0,471$ нм и $c/a=1,575$ [10]. Карбид W_2C образуется с выделением удельной теплоты 7,09Дж/моль [9]. Этот карбид представляет собой твердое хрупкое вещество плотностью 17,2 г/см³ с температурой плавления равной 3130±50К [9]. Карбид WC (γ -фаза системы) имеет простую гексагональную структуру типа MoC [9]. По данным [10] постоянные кристаллической решетки этого соединения

равны: $a=0,290\text{нм}$, $c=0,283\text{нм}$ и $c/a=0,97$. Теплота образования WC $\Delta H=69,8\text{Дж/моль}$ [9]. Плотность WC равна $15,5-15,7\text{г/см}^3$, температура плавления – 3140К [9].

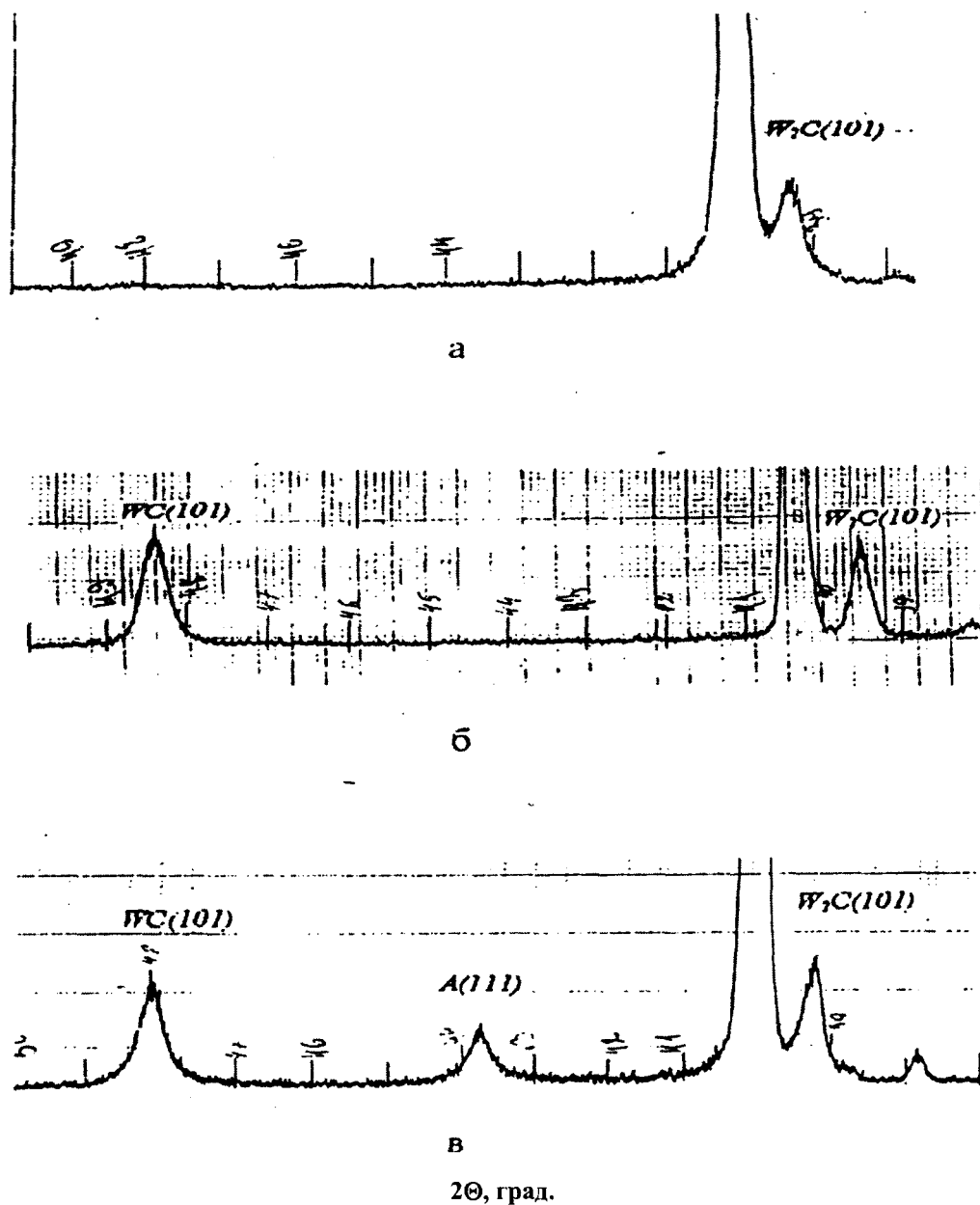


Рис.1. Дифрактограммы, отражающие:
а) образование карбида W_2C ; б) образование карбида WC на карбиде W_2C ;
в) образование алмазной пленки на карбиде WC .

Рассмотрим результаты исследований по росту W_2C и WC при следующих условиях синтеза: 2% CH_4 и 98% H_2 , давления $p=10,7\text{кПа}$, для температур $T_n=1053, 1083$ и 1113К без нанесения на W подложку алмазных «затравок» (которые используются при синтезе алмазных пленок) [4]. На рис.2 изображена зависимость интенсивности J рентгеновских отражений от карбидов W_2C и WC от времени синтеза алмазных пленок. Контроль карбида W_2C вели по интенсивностям рентгеновских отражений от плоскости (101) (межплоскостное расстояние $d=0,227\text{нм}$ [10]) и для карбида WC по интенсивности отражения от плоскости (101) (межплоскостное расстояние $d=0,187\text{нм}$ [10]).

Установлено, что при температуре подложки $T_n=1053\text{К}$ в начальный период синтеза в течение 600с наблюдается образование карбида W_2C . Как видно из рис.2 (кривая 1), при дальнейшем синтезе в

течение 9000с рост фазы карбида W_2C стабилизируется. Согласно рис.2 (кривая 2), в течение 2400с синтеза наблюдается монотонный рост карбида WC . Дальнейший рост этого карбида также стабилизируется. При указанной температуре подложки алмазная фаза образуется после 1800с синтеза, т.е. после формирования карбидов WC и W_2C .

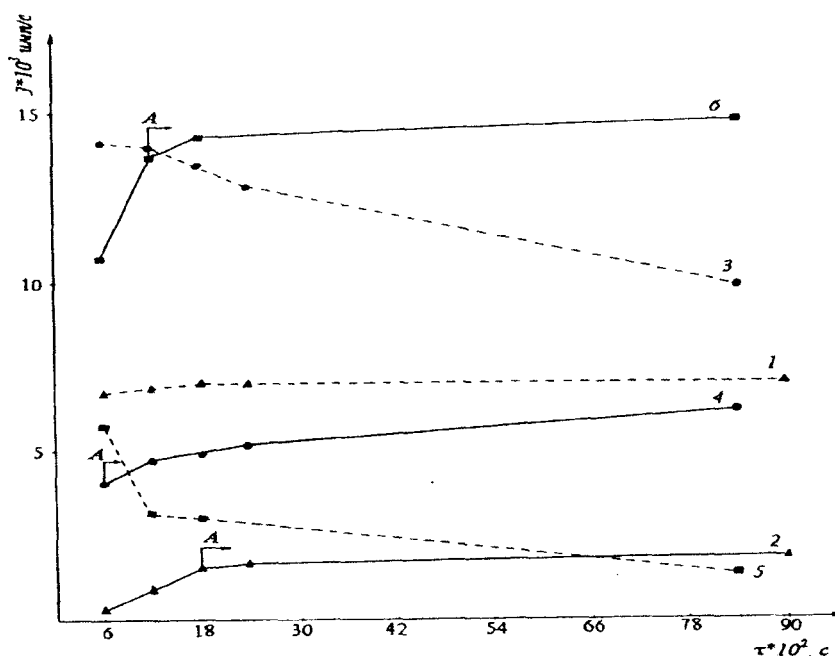


Рис.2. Зависимость интенсивности J рентгеновских отражений от плоскостей (101) карбидов W_2C и WC от времени τ синтеза алмазных пленок.

При температуре подложки 1083K характер роста карбида W_2C отличается от роста карбида W_2C , полученного при температуре $T_n=1053K$. В начальный период синтеза (после 600с) наблюдается образование карбида W_2C ($T_n=1083K$), о чем свидетельствует сильный дифракционный максимум от плоскости (101) W_2C , а после следующих 600с синтеза (и в дальнейшем) наблюдается уменьшение интенсивности отражения от плоскости (101) W_2C (рис. 2, кривая 3). Возможно, это связано с растворением данной фазы. Рост фазы карбида WC при $T_n=1083K$ отличается от роста карбида W_2C . Карбид WC в течение первых 600с синтеза (кривая 4) уже образовался, а в процессе дальнейшего синтеза рост фазы WC монотонно увеличивается. Сравнивая кривые 3 и 4, можно предположить, что рост карбида WC происходит за счет карбида W_2C . Следует отметить, что при температуре подложки $T_n=1083K$ алмазная пленка фиксируется на дифрактограмме после первых 600с синтеза, т.е. образование пленки происходит вместе с формированием карбидов W_2C и WC .

При повышении температуры подложки до $T_n=1113K$ рост карбидов W_2C и WC становится подобен росту этих карбидов при температуре $T_n=1083K$. В начальный период синтеза в течение 600с наблюдается рост карбида W_2C (рис.2, кривая 5), что подтверждает сильное рентгеновское отражение от плоскости (101) W_2C . Но через следующие 600с синтеза интенсивность дифракционного максимума от плоскости (101) W_2C уменьшается (рис.2, кривая 5), т.е. идет, видимо, растворение данной фазы. Наблюдаемое уменьшение интенсивности J отражения от плоскости (101) сохраняется на протяжении всего синтеза. После каждого этапа синтеза для карбида WC , согласно кривой 6 на рис.2, прослеживается монотонное увеличение интенсивности отражения от плоскости (101) WC , что свидетельствует о росте фазы WC . Сравнивая кривые 5 и 6, можно предположить, что рост фазы карбида WC происходит за счет карбида W_2C . При температуре $T_n=1113K$ алмазная пленка на дифрактограмме регистрируется после 1200с синтеза, т.е. после образования фаз W_2C и WC .

Описанные выше закономерности роста карбидов W_2C и WC имеют место при синтезе пленок с применением затравочных алмазных порошков (рис.3).

Для карбида W_2C , полученного при температуре подложки 1053K после первых 600с синтеза, на дифрактограмме от пленок выявляются сильные отражения от W_2C , т.е. в течение указанного времени идет рост этой фазы (рис.3, кривая 1). Контроль пленок после следующих 600с синтеза показал, что ин-

тенсивность J отражения от плоскости (101) резко возрастает. Как видно, из кривой 1 на рис.3, в процессе синтеза карбидная фаза W_2C увеличивается. Карбид WC после 600с синтеза на дифрактограмме не регистрируется. Отражение от плоскости (101) WC на дифрактограмме фиксируется после 1200с синтеза (рис.3, кривая 2), а при дальнейшем синтезе карбид WC растет стабильно. При температуре $T_n=1053K$ алмазная пленка на «затравках» регистрируется на дифрактограмме после 1200с синтеза, когда сформировался карбид WC .

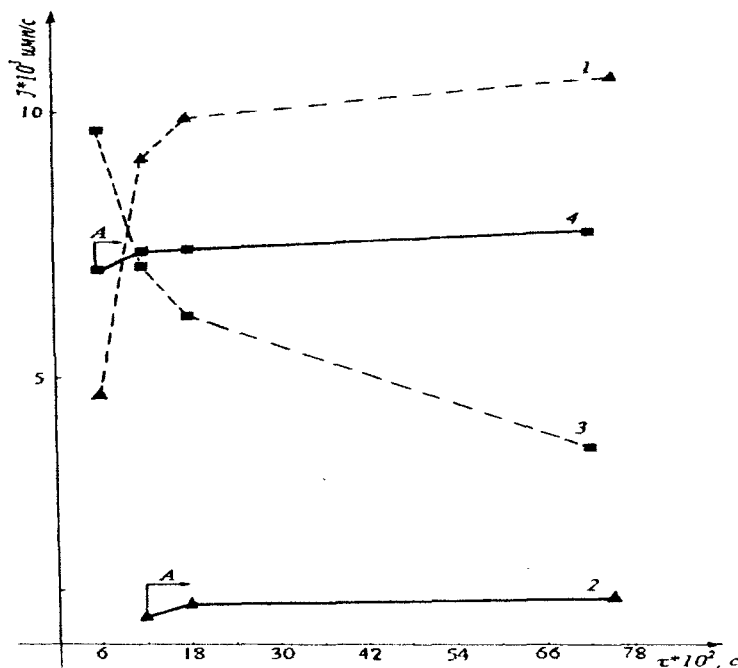


Рис. 3. Зависимость интенсивности J рентгеновских отражений от плоскостей (101) карбидов W_2C и WC от времени τ синтеза алмазных пленок, полученных на затравочных алмазных порошках.

При температурах $T_n=1083$ и $1113K$ поведение карбида W_2C при синтезе отличается от карбида, полученного при $T_n=1053K$ и подобно росту карбида W_2C , синтезированного без «затравок». Например, для $T_n=1113$ в течение первых 600с синтеза наблюдается рост карбида W_2C . Это следует из дифрактограмм, на которых видны сильные рентгеновские отражения от плоскости (101). На дифрактограммах (полученных после следующих 600с синтеза) интенсивность J рентгеновского отражения от плоскости (101) карбида W_2C убывает (рис.3, кривая 3), что свидетельствует о растворении карбидной W_2C фазы. Карбид WC в начальный период синтеза также уже сформировался, о чем говорит присутствие на дифрактограммах сильного отражения от плоскости (101) WC . Как видно из рис.3 (кривая 4,), карбид WC монотонно растет. Анализируя графики 3 и 4 можно заключить, что рост карбида WC происходит за счет карбида W_2C . Алмазная пленка на «затравках» при температурах подложек $T_n=1083$ и $1113K$ на дифрактограмме регистрируется после первых 600с синтеза, т.е. после образования карбидов W_2C и WC .

Из рис. 2, 3 видна температурная зависимость карбида WC . С повышением температуры подложки наблюдается увеличение фазы WC .

На основании полученных данных, можно сделать вывод, что начальному росту алмазной плёнки на W подложке предшествует образование карбидов W_2C и WC . Рост алмазной пленки происходит на карбиде WC . Последовательность образования $W_2C \rightarrow WC \rightarrow$ алмаз имеет место при выращивании пленок, как на «затравках» так и без «затравок». При температуре $1053K$ наблюдается рост карбидов WC и W_2C в процессе синтеза. При повышении температуры подложки вначале наблюдается рост карбида W_2C , а затем его растворение. Для карбида WC прослеживается стабильный рост. Для температур $T_n=1083$ и $1113K$ рост карбида WC происходит за счёт карбида W_2C .

РЕЗЮМЕ

Рентгенодифракційні дослідження алмазних плівок показали, що росту алмазної фази передують утворення карбідів W_2C та WC . Отримано, що ріст алмазної плівки проходить на карбіді WC . Послідовність утворення $W_2C \rightarrow WC \rightarrow$ алмаз має місце при зростанні плівок, як на «затравках» так і без них. З збільшенням температури підкладки-

ки спочатку спостерігається ріст карбіду W_2C , а потім його розчин. Для карбіду WC просліджується температурна залежність. Для температур $T_p=1083$ та $1113K$ ріст карбіду WC проходить за рахунок карбіду W_2C .

SUMMARY

Roentgenodiffraction investigations of diamond films showed that the growth of diamond phase is preceded by carbides formation W_2C and WC . It was obtained that the growth of diamond film takes place on carbide WC . The formation sequence $W_2C \rightarrow WC \rightarrow$ diamond takes place during film growing either on "seeds" or without "seeds". With the growth of the base temperature at first there is observed the growth of carbide W_2C and then its dissolution. For carbide WC temperature dependence is retraced. For temperatures $T_b=1083$ and $1113K$ the growth of carbide WC takes place at the cost of carbide W_2C .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. F. Le Normand, Rey S., Demuysk L., Constant L., Arnault J.C.. Influence of the substrates (Si, Cu, Ti, Ni) on the diamond nucleation and growth process. // 10th European conference on the diamond, diamond – like materials, carbon nanotubes, nitrides and silicon carbide. – Crech Republic, 1999. – P.5.224.
2. Lu F.X., Jiang G.S., Yang B.X., Chen J., Wang J.J., Yuan Y. X-ray study of the interphase layer between low temperature deposited diamond film and the silicon substrate. // 3rd Inter. conference on the new diamond science and technology. 3rd European conference on the new diamond, diamond – like and related coatings. – Germany, 1992. – P.575-579.
3. Xiang-Lu Jiang. Studies on transition layers between CVD diamond films and substrates of strong carbide forming elements. // Abstracts. 3rd European conference on the new diamond, diamond – like and related coatings. – Germany, 1992. – P.8.49.
4. Спицын Б.Д., Алексенко А.Е. Возникновение, современные возможности и некоторые перспективы развития синтеза алмаза из газовой фазы. // Сб. Докладов 5-го Международного симпозиума "Алмазные пленки и пленки родственных материалов". – Харьков, 2002. – С.122-148.
5. Сельская И.В., Игнатенко П.И. Структурные исследования алмазных пленок, полученных на поликристаллах вольфрама. // Материаловедение, 2001. – №7. – С.41-44.
6. Сельская И.В. Исследования роста алмазных пленок, полученных на поликристаллах вольфрама. // 5-й Международный симпозиум «Алмазные пленки и пленки родственных материалов». – Харьков, 2002. – С.20-22.
7. Сельская И.В., Игнатенко П.И. Влияние условий синтеза на структурные характеристики и рост алмазных пленок, полученных на поликристаллах вольфрама. // Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки, 2000. – №1. – С.72-75.
8. Креймер Г.С., Эфрос Л.Д., Воронкова Е.А. О реактивной диффузии углерода в вольфрам. // Журнал технической физики, 1952. – Т.XXII. – Вып.5. – С.858-873.
9. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Физматгиз, 1962. – Т.2. – С.469-477.
10. ASTM card 20-1314, 20-1315. (American Soc. for Testing and Materials. Philadelphia).

Надійшла до редакції 20.12.2004 р.

УДК 621.372.8: 621.315.61

ПЛАНАРНЫЕ И КАНАЛЬНЫЕ СВЕТОВОДНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

Т.В.Белик, В.В.Данилов, Е.В.Деркаченко, В.В.Долбещенков, А.Н.Крыщенко, А.Ю.Липинский

Введение

Кристаллы ниобата и танталата лития благодаря уникальной совокупности физико-технических свойств нашли применение в качестве сред акусто- и электрооптического взаимодействия при создании устройств управления лазерным излучением [1,2]. Вместе с тем, наблюдается больший интерес к использованию этих кристаллов в планарных и канальных световодных структурах (ПСС и КСС), используемых при создании первичных преобразователей (датчиков) различных физических величин [3,4]. Как показывает анализ существующих научно-технических источников (НТИ) это направление исследований имеет серьезные перспективы.

Создание надежной промышленной технологии изготовления ПСС и КСС с высокими оптическими характеристиками, невозможно без решения следующих задач: физико-химических исследований закономерностей и особенностей протекания процессов формирования световодов; поиска условий изготовления структур, обеспечивающих эффективное использование ценных свойств кристаллов; совершенствование технологических процессов для достижения совместимости их с другими процессами цикла изготовления приборов, а также разработку надежных и оперативных методов контроля параметров структур.

Цель работы - обзор достигнутого уровня, связанного с обсуждением перечисленных вопросов и оценка перспективных технологических решений по созданию волноводно-оптических элементов на пластинах кристаллов. В настоящей части работы рассмотрены физико-химические основы подготовки кристаллов под подложки, а также, методы получения и особенности изготовления ПСС и КСС.

1. Подложки для ПСС (КСС) на основе ниобата и танталата лития

Свойства монокристаллов (МК) метаниобата и метатанталата лития ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$) довольно хорошо известны и описаны в НТИ [5,6]. Рассматриваемые составы кристаллов не являются единственными в системах $Li_2O-Nb_2O_5$ и $Li_2O-Ta_2O_5$. Известен целый ряд других соединений типа $mLi_2O-nMe_2O_5$ ($Me: Nb, Ta$) с различным соотношением оксидов. В узкой области составов вблизи $LiNbO_3$, в системе $Li_2O-Nb_2O_5$ имеются еще две фазы (рис.1) [7].

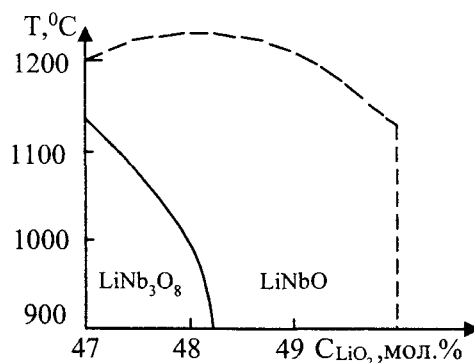


Рис. 1

Последовательному уменьшению отношения $m:n$ в ряду $Li_3NbO_4-LiNbO_3-LiNb_3O_8$ отвечает понижение сингонии кристаллов. Полная диаграмма состояния системы $Li_2O-Nb_2O_5$ приведена в работе [8].

Структурно-химические особенности метасоставов $LiMeO_3$ обуславливают высокую подвижность молекул оксида лития в кристаллах и довольно широкий интервал нестехиометричности. Эти должно учитываться при разработке процессов изготовления ПСС и интегрально-оптических элементов в целом.

Кристаллы ниобата и танталата лития имеют структуру точечной группы симметрии $3m$ и характеризуются одноосной оптической анизотропией. Данные НТИ значений показателей преломления (ПП) обыкновенного n_o и необыкновенного n_e лучей несколько различаются, что объясняется не вполне одинаковыми условиями выращивания МК и различием их по составу. Средние значения показателей преломления на длине волны $\lambda = 633$ нм [9] составляют для ниобата и танталата лития, соответственно:

$n_0 = 2,290$, $n_e = 2,200$ и $n_0 = 2,175$, $n_e = 2,180$. Здесь и ниже приведены данные полученные при измерениях на длине волны лазерного излучения $\lambda = 655$ нм.

Для изготовления интегрально-оптических элементов обычно используются пластины базовых срезов однодоменных МК, чаще всего Y-среза [2]. Состояние их поверхностного слоя, имеющее принципиальное значение для технологии формирования ПСС, существенно зависит от условий финишного полирования.

Поверхностный нарушенный слой подложек представляет собой развитую систему структурных и химических дефектов. Прямые структурные исследования методом электронографии на отражение показывают, что поверхностный слой пластин ниобата лития после механической полировки является полностью разупорядоченным, электроно-аморфным [10]. Повысить его структурное качество можно отжигом подложек в среде кислорода. Оптимальными условиями отжига являются температура 1000°C и длительность 1 ч. На электронограммах образцов после такой термообработки видны кикучи-линии, что свидетельствует о высокой степени совершенства структуры поверхности кристаллов.

Для изучения структуры поверхности подложек ниобата лития Y-среза используют метод записи рентгеновских кривых качания вблизи брэгговского угла отражения для плоскости (030) (Y-плоскость). При воздействии рентгеновского источника $K_{\alpha}Si$, характеристическая глубина проникновения излучения в кристалл составляет примерно 4,2 мкм. Угловая ширина кривых качания на уровне половины максимума интенсивности - $12''$, что, почти соответствует теоретическому пределу и может свидетельствовать о высоком структурном совершенстве поверхностного слоя образцов [11]. Этим методом нами исследовалась зависимость угловой ширины кривых от времени отжига образцов в среде кислорода при температуре $450...1000^\circ\text{C}$. Обработка кристаллов при указанных условиях в течение нескольких часов приводит к снижению и стабилизации ширины кривых на уровне $35...40''$ при исходном ее значении $80...120''$. Полученные результаты качественно соответствуют данным [10], а также данным электронографических и оптических исследований, проведенных в [12]. Следовательно, предварительный высокотемпературный отжиг кристаллов ниобата лития, на наш взгляд, вполне может быть использован в промышленных условиях как операция устранения части структурных и, возможно, химических дефектов поверхностного слоя пластин.

Нарушенный слой подложек танталата лития Z-среза исследуются косвенными оптическими методами, например, эллипсометрии и волноводно-оптических измерений. Установлено, что после механической полировки поверхности пластин алмазной пастой с субмикронными размерами частиц, отмытки в метаноле и сушки в потоке азота толщина нарушенного слоя составила около 0,6 мкм и слой имел более высокие по сравнению с объемными значения n_0 и n_e . Установлено также, что отжиг образцов при температуре около 500°C восстанавливал оптические свойства поверхности кристалла.

Необходимо отметить, что работы [10...13], в той или иной степени посвященные рассматриваемому вопросу, являются, по существу, единственными. Очевидно, изучение нарушенного слоя подложек должно быть дополнено более глубокими структурными исследованиями, данными о их химическом составе и оптических свойствах.

II. Методы получения и характеристики планарных световодов

Известны разработки несколько методов изготовления планарных световодов на подложках ниобата и танталата лития: аутдиффузия оксида лития при высоких температурах, термическая диффузия ионов переходных металлов из их пленок или пленок их окислов, ионная имплантация, эпитаксиальное наращивание слоев ниобата лития или твердых растворов ниобата-танталата лития на подложках танталата лития, ионообменная диффузия.

2.1. Аутдиффузионный метод

Этот метод основан на способности рассматриваемых кристаллов к потере части молекул оксида лития из поверхностной области в результате их испарения при высоких температурах. При этом величина n_e в обедненном слое увеличивается, а n_0 практически не изменяется. В соответствии с [14], для кристаллов $(Li_2O)_v(Me_2O_5)_{1-v}$ показатель преломления (ПП) n_e зависит от их стехиометрического коэффициента v , следующим образом. Для ниобата лития $dn_e/dv = -1,6$, для танталата лития $dn_e/dv = -0,8$. Эти зависимости справедливы при $0,48 < v < 0,50$.

Аутдиффузионные планарные световоды формируются обычно при температурах $900...1150^\circ\text{C}$ (в случае танталата лития - до 1400°C) в течение нескольких часов в вакууме, на воздухе или в среде кислорода. Максимальное приращение величины n_e не превышает 0,01, характерная глубина диффузионного слоя световода составляет 20...500 мкм в зависимости от условий получения. Насколько известно, аутдиффузионные световоды с наименьшей глубиной 12 мкм на ниобате лития и 6 мкм на танталате лития были изготовлены в вакууме [15].

Процесс аутдиффузии характеризуется тремя кинетическими стадиями:

– согласованной диффузией ионов, эквивалентной продвижению молекул оксида лития из глубины кристалла к его поверхности;

– десорбцией молекул Li_2O ;

– диффузионным отводом Li_2O от поверхности в газовой фазе.

Закономерности протекания процесса на этих стадиях наиболее полно исследованы для аутдиффузии в вакууме. Для описания диффузии на первой стадии возможно использование второго закона Фика:

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2, \quad C = C(x, t), \quad (1)$$

где C - концентрация: $C = \Delta v (\mu_{Li_2O} / \mu_{LiNbO_3}) \rho_{LiNbO_3}$; Δv - изменение параметра v ; μ - молекулярная масса; ρ - плотность кристалла; t - время; D - коэффициент диффузии; x - координата по глубине от поверхности.

При решении (1) предполагается, что поскольку изменения концентрации довольно малы, то коэффициент диффузии от нее не зависит. Связь последнего с температурой T принималась обычной:

$$D = D_0 \exp[-Q_D / (RT)], \quad (2)$$

где D_0 - размерный множитель; Q_D - энергия активации процесса диффузии; R - универсальная газовая постоянная. Первое граничное условие задачи имеет вид

$$C(0, x) = 0. \quad (3)$$

Второе граничное условие устанавливает связь кинетических параметров процесса на первой и второй стадиях и определяет поток J_V оксида лития, испаряющегося с поверхности, через градиент его концентрации на поверхности:

$$J_V = D \cdot \partial C / \partial x \big|_{x=0}, \quad (4)$$

причем принимается, что J_V не зависит от концентрации.

Решение (1) с условиями (3), (4) дает для $C(x, t)$ комплиментарную функцию ошибок. Такого же типа зависимость с хорошей точностью аппроксимирует восстановленную по данным волноводно-оптических измерений зависимость ПП от толщины световодного слоя.

Для определения потока J_V в [15] использовано кинетическое уравнение равновесной десорбции и испарения Лэнгмюра

$$J_V = \alpha p_0 (2\pi RT_{Li_2O})^{1/2} \exp[-Q_V / (RT)], \quad (5)$$

где α - коэффициент, учитывающий отклонение процесса от идеального свободного испарения; p_0 - размерный множитель; Q_V - энергия активации процесса испарения. Там же, оценены основные параметры, контролирующие аутдиффузионный процесс, и, кроме того, экспериментально с помощью термогравиметрических исследований установлено постоянство потока J_V во времени (для ниобата лития при $T=1100^\circ C$), а также показано, что в составе пара над пластиной кристалла существенно преобладают молекулы Li_2O , хотя имеются также O , NbO_x и др.

С учетом отмеченной выше связи показателя преломления и стехиометрического коэффициента можно получить уравнение, объединяющее градиент показателя преломления и энергии активации двух стадий процесса:

$$\frac{\partial \ln(d\Delta n_e / dx) \big|_{x=0}}{\partial (1/T)} = \frac{Q_D - Q_V}{R}. \quad (6)$$

В табл. 1 представлены основные параметры аутдиффузии в вакууме для ниобата и танталата лития [15].

Таблица 1

Кристалл, ориентация среза	D_0 , cm^2/s	Q_D , ккал/моль	Q_V , ккал/моль
Ниобат лития:			
⊥ оси c	321±44	68,2±0,48	70,6
оси c	332±119	60,2±1,24	59,0
Танталат лития:			
⊥ оси c	0,028±0,008	50,1±4,3	64,0
оси c	0,066±0,025	52,1±7,0	63,0

Данные таблицы, относящиеся к интервалу температур $930...1125^\circ C$ для ниобата лития и $930...1400^\circ C$ для танталата лития, указывают на незначительную анизотропию кинетики аутдиффузии.

В соответствии с представленной физической моделью авторами настоящей работы были получены ПСС при следующих условиях: динамический вакуум в камере $6 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.; скорость нагрева образцов порядка $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; скорость охлаждения до $50^\circ\text{C}/\text{мин}$. В случае ниобата лития по окончании процесса в камеру на несколько минут напускалось небольшое количество воздуха для восстановления нарушенной стехиометрии аутдиффузионного слоя. Была отмечена возможность растрескивания пластин танталата лития во время нагрева. Одной из причин этого нежелательного явления, по-видимому являются напряжения, возникающие из-за быстрого перехода температуры Кюри кристалла. Отмечено, что в поверхностном слое в таких случаях возрастает как n_0 , так и n_e .

Изучение кинетики аутдиффузии, хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных показывает, что эффективное управление процессом может быть обеспечено прежде всего факторами, контролирующими стадии десорбции и диффузии молекул Li_2O в паровой фазе. К ним относятся, в частности, температура и состав газовой среды. Последний фактор был исследован в ряде других работ, о которых сказано ниже.

В патенте [17], описан другой вариант вакуумной аутдиффузии. Процесс включает в себя на первой стадии нагрев образцов в атмосфере воздуха или кислорода до температуры в камере $800 \dots 1200^\circ\text{C}$. После стабилизации температуры камера быстро откачивалась. В этих условиях МК выдерживался определенное время, в течение которого формировался световодный слой. Следующая стадия - резкий напуск воздуха или кислорода в камеру и термостатирование, длительность которого должна быть не меньше, чем время формирования световодного слоя на предыдущей стадии. После этого образцы охлаждались.

Проведение процесса в вакууме зачастую связано с невоспроизводимостью свойств формируемых планарных световодов [18]. Причиной тому служит фазовое разделение, например, в случае ниобата лития с образованием в объеме аутдиффузионного слоя микрокристаллов пирониобата лития LiNb_3O_8 , а также неизбежное нарушение стехиометрии поверхностной области по кислороду. Аутодиффузия в среде кислорода обеспечивает существенно более высокую воспроизводимость процессов, поскольку, регулируя поток его и давление, можно управлять испарением молекул оксида лития.

Закономерности выбора газодинамических условий рассмотрены в работе [19], в частности, что неблагоприятными условиями являются такие, при которых испарение Li_2O выходит за границы равновесного процесса (по Лэнгмюру) и скорость его превосходит скорость диффузии лития и кислорода в объеме МК. При этом возможно выделение микрокристаллов фазы LiNb_3O_8 вблизи поверхности кристалла ниобата лития. Это верно, по-видимому, и для танталата лития. Там же, описан еще один способ управления кинетикой испарения Li_2O в газовой фазе. Он заключается в нагревании образца ниобата лития вместе с порошком вещества (или в тигле из него), в котором оксид лития имеет меньший химический потенциал, чем в кристалле. Например, таким веществом является LiNb_3O_8 или смесь состава $\text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{Li}_q\text{NbO}_p$, где $q \approx 0,84$ и $p \approx 2,92$. Следует иметь в виду, что в выбранных веществах должны отсутствовать даже следы Li_3NbO_4 и LiNbO_3 - хороших источников оксида лития. Наличие их приводит к снижению скорости аутдиффузии Li_2O или даже к обратному процессу - диффузии Li_2O в кристалл. По мнению авторов работы [19], нагрев и охлаждение образцов лучше всего проводить в атмосфере влажного кислорода с давлением паров воды не менее 100 мм рт. ст. Присутствие воды в камере желательно для повышения интенсивности процесса восстановления стехиометрии по кислороду (реокисления).

В [19] описан также технологический процесс изготовления одномодовых ПСС на ниобате лития. Он включает размещение тигля из пористого LiNb_3O_8 с образцом ниобата лития в нагревательной камере (расстояние между полированными сторонами пластин кристалла и стенками тигля составляет $0,5 \dots 1,0$ мм), вакуумирование камеры, напуск влажного кислорода до давления 1 атм, быстрый нагрев образца со скоростью около $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1100°C , выдерживание при этой температуре в течение $7 \dots 10$ мин и быстрое охлаждение со скоростью примерно $30 \dots 40^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 600°C . Как видно процесс включает целый ряд приемов для предотвращения фазового разделения в объеме формируемого аутдиффузионного слоя.

В НТИ сведения о получении и использовании аутдиффузионных КСС практически отсутствуют. Известна работа [20], где такая возможность показана. В качестве маски для осуществления селективной аутдиффузии в вакууме или в инертной атмосфере предлагается использовать двухслойное покрытие из пленок SiO_2 и Si_3N_4 требуемого планарного рисунка, причем пленка оксида кремния должна быть нанесена первой.

2.2. Метод диффузии металлов

Насколько известно, данный метод является наиболее исследованным и широко применяется в технологии изготовления ПСС и КСС на пластинах ниобата и танталата лития. Однако, в полной мере, это относится лишь к процессу диффузии титана.

Метод заключается в нанесении на поверхность подложки пленки или полосы металла или его оксида, после чего в одну или несколько стадий проводится диффузионная разгонка и легирование кри-

сталла. Характерная продолжительность процесса диффузии составляет 1...10 ч, температура 800...1100°C для ниобата лития и 800...1300°C для танталата лития. Обычно легирование осуществляется в среде инертных газов (аргон, водород), в некоторых случаях - на воздухе, в потоке кислорода или смеси его с аргоном. Процессы, осуществляемые в присутствии кислорода, обычно проводятся в две стадии, с предварительным окислением металла. В качестве легирующей примеси чаще всего используются переходные металлы.

Так в работе [21] источником легирующей примеси является пленка оксида магния MgO, диффузия проводится при 800...1100°C. При 1100°C за 10 ч в подложке ниобата лития Y-среза формируется световодный слой толщиной примерно 40 мкм со сравнительно низкими значениями приращения показателей преломления, равными $\Delta n_0 = 0,001$ и $\Delta n_e = 0,0026$. запатентованы способы формирования световодных каналов диффузией золота, платины, хрома, циркония, молибдена [22], цинка [23], ниобия из металлической пленки [24] и пленки окиси ниобия [25] для легирования танталата лития и способ, в котором легирующая примесь вводится из пленки смеси оксида переходного металла с оксидом лития или из пленки их химического соединения [26]. Об использовании пленок титана при создании волноводного модулятора сообщается в [27]. Известно применение в качестве источников примеси пленок меди, алюминия, германия, железа, оксида титана, ниобата лития на подложках танталата лития. Пленки - источники диффузии наносят на поверхность подложек обычно термическим испарением в вакууме или ионно-плазменным распылением мишеней. Для получения тонких пленок титана используют лазерный фотолиз тетрахлорида титана. В [28] показана возможность осуществления такого процесса в той же камере, где проводится собственно диффузия металла, т.е. совмещения двух стадий цикла при использовании одной установки. В зависимости от требований к параметрам ПСС толщина пленок-диффузانتов составляет, как правило, 10...80 нм. Данные о необходимой равномерности и сплошности пленок нам в НТИ установить не удалось.

В работе [29] обсуждаются результаты исследования ПСС, полученных диффузией титана, ванадия и никеля. Источниками диффузии служили пленки металлов толщиной 20...80 нм, нанесенные на подложки ниобата лития Y- и Z- среза методом термического испарения. Подготовленные образцы нагревались примерно в течение 1 ч в потоке аргона до определенной температуры в интервале 850...1000°C и далее выдерживались при ней в течение нескольких часов. По окончании собственно процесса диффузии в печь напускался кислород для восстановления стехиометрии состава поверхностной области ниобата лития. После диффузии в течение 6 ч в зависимости от температуры были получены световоды, поддерживающие распространение мод различных поляризаций с потерями менее 1 дБ/см. Исследования распределения легирующих примесей по глубине, выполненные с помощью электронного микрозонда, показали, что концентрационные профили удовлетворительно описываются комбинацией комплементарной и гауссовой функций ошибок. Толщины световодов составляли 2...11 мкм, величины Δn_0 и Δn_e не превышали 0,01 и 0,04 соответственно, причем всегда оказываюсь, что $\Delta n_0 < \Delta n_e$.

Проведенные в течение нескольких лет исследования метода диффузии металлов в технологии изготовления ПСС на ниобате и танталате лития показали, что в целом наиболее удачным в практическом отношении является процесс диффузии титана: он характеризуется относительно высокой интенсивностью и по сравнению с другими металлами обеспечивает большие значения Δn_0 и Δn_e .

В работе [30] были выполнены различные исследования ПСС, полученных диффузией титана на подложках ниобата лития Y- и Z- срезов и танталата лития X-среза. Толщина пленок Ti составляла 10...40 нм, диффузия осуществлялась при температуре 950...1100°C (в случае танталата лития - при 1200°C) в среде аргона или кислорода в течение 6 ч, охлаждение образцов по окончании процесса - в потоке кислорода. С помощью волноводно-оптических измерений определены характерные параметры зависимости n_0 от глубины диффузии по срезу для многомодовых световодов. При этом предполагалось, что эта зависимость идентична распределению концентрации титана и является гауссовой. Коэффициенты диффузии составили: для ниобата лития при $T = 1000^\circ\text{C}$ - $D_Y = 9,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_Z = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$; для танталата лития при $T = 1200^\circ\text{C}$ - $D_X = 8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. На шести образцах ПСС, сформированных из пленок толщиной 17,5 нм на пластинах ниобата лития Y- среза при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 6 ч, были проведены исследования распределения концентрации титана и лития методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Образцы различались в проведении следующих операций: предварительного отжига пластин при 1000°C в среде кислорода в течение 8 ч, снятию распылением поверхностного слоя толщиной 1,1 мкм, окислению титана при 500°C в кислородной среде в течение 6 ч перед диффузией. Полученные с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии результаты во всех случаях оказались идентичными: на кривых распределения Li и Ti четко установлено наличие максимума на глубине 0,2...0,3 мкм вблизи поверхности. Эта особенность, по-видимому обусловлена (с учетом термодинамических оценок) образованием химического соединения типа Li-Ti-O, например Li_2TiO_3 , или $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Согласно справочным данным последнее соединение устойчиво в интервале температуры 1000... 1300°C и образует с TiO_2 и Li_2TiO_3 эвтектические смеси.

Концентрация фаз метатитанатов в поверхностном слое ниобата лития не превышает 10 мол. %, тонкий слой этих соединений является поверхностным источником диффузии титана и барьером для аутдиффузии Li_2O . Профили концентрации титана на глубине 0,7...1,0 мкм отлично описываются гауссовой функцией ошибок.

Данные [30] подтверждаются результатами некоторых других работ, в частности [31]. Ее авторы, также использовали метод вторичной ионной масс-спектрометрии и установили полное соответствие между распределением титана и профилем показателя преломления многомодовых световодов на ниобате лития. Исследования концентрационного профиля элементов в одномодовых световодах, полученных при 980°C, выявили максимум содержания титана на глубине 0,1...0,3 мкм от поверхности пластин, в масс-спектрах поверхностных слоев зарегистрированы ионы сложного состава: $LiTiOH^+$, $Ti_2O_3^{++}LiTiO^+$. Эти особенности также могут быть объяснены образованием нового химического соединения состава $Li-Ti-O$.

Образование совершенно другого соединения, а именно $Ti-Nb-O$ при легировании ниобата лития титаном показано в работе [32]. Ее авторы выполнили комплекс исследований структур на подложках Y- и Z- срезов после диффузии из пленки металла толщиной 40 нм при различных температурах в потоке сухого кислорода или аргона. Применение вторичной ионной масс-спектрометрии, оже-спектроскопии, электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, обратного резерфордского рассеяния ионов позволило надежно идентифицировать состав соединения, образующегося при температурах 700... 950°C: $Ti_{0,65}Nb_{0,35}O_2$. Это соединение имеет тетрагональную структуру типа рутила, и фаза его, как показано, эпитаксиально растет в объеме диффузионного слоя. В случае ниобата лития Y- среза параллельно ориентированными оказываются плоскости (030) (Y - плоскость ниобата лития) и (301) соединения $Ti_{0,65}Nb_{0,35}O_2$; в случае ниобата лития Z- среза плоскости (006) ниобата лития и (200) соединения. Различия в параметрах решеток ниобата лития и соединения составляют примерно 7 и 1% соответственно. Слой фазы $Ti_{0,65}Nb_{0,35}O_2$ полностью формируется в течение 30 мин при 950°C, его толщина составляет около 70 нм, и именно этот слой является источником ионов титана на стадии диффузионной разгонки. Согласно рентгеновским исследованиям фаза $Ti_{0,65}Nb_{0,35}O_2$ "рассасывается" лишь после 20 ч процесса при 950°C или после 10 ч при 1000°C. Образование его, по-видимому, обусловлено взаимодействием титана с кислородом среды в печи и (или) в составе $LiNbO_3$. Фаза состава $Li-Ti-O$ в диффузионной области $LiNbO_3$: Ti в работе [32] не обнаружена.

Таким образом, данные об образующихся химических соединениях в работах [32] и [30...31] внешне противоречат друг другу. Однако необходимо учесть, что эти результаты относятся к образцам, полученным при неодинаковых технологических условиях, в частности, в различных температурных интервалах. Вопрос о том, какими конкретно являются условия, разделяющие возникновение и существование фаз различного химического состава при диффузии, всегда ли они образуются и какие условия предпочтительны, остается открытым.

По-видимому, нельзя считать законченными и исследования анизотропии диффузии титана. В работе [33] сам факт анизотропии подтверждается, однако отмечается различие параметров процесса для диффузии в объеме кристалла и на его поверхности. В табл. 2 приводятся значения D_0 и Q_D для диффузии титана в ниобате лития Y- и Z- срезов в интервале температур 975...1075°C (5ч, диффузия на воздухе).

Таблица 2

Параметр диффузии	Y- срез		Z- срез	
	Поверхность	Объем	Поверхность	Объем
D_0 , см ² /с	0,0347	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,378	$7,37 \cdot 10^{-7}$
Q_D , эВ	2,46	1,54	2,95	1,48

Авторами [33] для исследований использован метод электронной спектроскопии для химического анализа.

Данные работ [33, 34] об анизотропии коэффициента диффузии явно расходятся с результатами работы [7], в которой показано, что процесс диффузии изотропен.

Нам кажется, что существенно более значимым фактором, влияющим на кинетику диффузии в ниобате лития является молярная нестехиометрия состава МК. Коэффициент диффузии снижается с увеличением доли Li_2O . В частности, при 1050°C:

D , см ² /с	C_{Li_2O} , мол. %
$2,6 \cdot 10^{-12}$	48,1
$1,06 \cdot 10^{-12}$	48,6
$0,4 \cdot 10^{-12}$	50

К факторам, усложняющим физико-химическую ситуацию, следует отнести еще неясный механизм компенсации заряда при диффузии четырехвалентного иона титана, занимающего, судя во всему, места в подрешетке пентавалентных ионов ниобия в ниобате лития. По нашему мнению, компенсация заряда мо-

жет быть связана с изменением относительного содержания кислорода в диффузионной области, с восстановлением части многозарядных примесных ионов, например железа, либо с перераспределением компонентов состава в случае образования новых химических соединений.

При использовании рассматриваемого метода для создания канальных и одномодовых ПСС в ниобате и танталате лития, помимо указанных выше, следует принимать во внимание и другие особенности. Отметим в первую очередь необходимость подавления аутдиффузии Li_2O в областях, смежных с участками формируемых каналов. Известно, что аутдиффузионный процесс приводит к повышению n_e . На моды именно этой поляризации чаще всего рассчитываются электрооптические элементы, поскольку связанный с n_e элемент r_{33} тензора электрооптических коэффициентов кристаллов ниобата и танталата лития является наибольшим. Процесс аутдиффузии Li_2O может приводить к потерям, невоспроизводимости модового состава и постоянных распространения мод в канальной структуре и является нежелательным.

Особенности протекания фонового аутдиффузионного процесса при формировании $LiNbO_3:Ti$ световодов и способы его подавления и компенсации описаны в ряде работ [35...39]. Показано, что при диффузии титана (толщина пленки металла 20 нм, предварительное окисление при 600°C в течение 1 ч, собственно диффузия при 900°C в течение 6 ч, получают структуры, направляющие одну "титановую" (эффективная глубина световода для нее 4 мкм) и две "аутдиффузионные" моды (~15 мкм). Последние удалось затем устранить отжигом образцов, покрытых порошком смеси $Li_2CO_3 + Nb_2O_5$. Вещества смеси с чистотой 99,99% были взяты в пропорции, отвечающей составу $LiNbO_3$ с учетом разложения карбоната лития. Отжиг осуществляли при 900°C в течение 1...4 ч, при этом "титановая" мода не подавлялась. На практике для подавления аутдиффузии процессы диффузии титана проводят, вводя в поток газов Ar , O_2 , пары Li_2O или даже ниобата лития. При этом необходимо обеспечивать равновесное давление паров и учитывать распределение конвективных потоков в печи. Упомянется еще способ, заключающийся в предварительном отжиге грубо полированных пластин ниобата лития в порошке Li_2CO_3 при 600°C в течение 72 ч. После него проводится тонкая полировка кристаллов и диффузия титана. Компенсация испаряющегося Li_2O на этой стадии обеспечивается, очевидно, благодаря его встречной диффузии из насыщенного поверхностного слоя пластин. Имеются сообщения об использовании для этих целей процесса легирования ниобата лития Y -среза магнием, понижающего значения n_0 и n_e на поверхности кристалла. Как установлено, диффузия ионов из пленок MgO толщиной до 100 нм на воздухе в течение 10 ч при 900...1100°C ($D = 1,7 \cdot 10^{-6}$ см²/с, $Q_D = 1,4$ эВ) приводит к формированию слоев глубиной до 50 мкм и гауссовым распределением концентрации ионов магния $C(y)$ по толщине; из интерферометрических исследований получено, что при этом величины n_e и n_0 снижаются в соответствии с выражением: $dn_e/dC \approx -0,0081$ и $dn_0/dC = -0,0037$. Интересно, что распределение $n_e(y)$ в слоях $LiNbO_3:Mg$ имеет немонотонный характер: примерно на глубине 20 мкм значения n_e превышают его значения для чистого ниобата лития. Причины этого, остаются неясными. Следует подчеркнуть, что результаты работ по исследованию слоев $LiNbO_3:Mg$ во многих отношениях противоречивы.

Среди других способов подавления аутдиффузии отметим еще два: проведение диффузии металлов из пленок смесей их оксидов с оксидом лития или из подходящих химических соединений, а также способ формирования световодных каналов в потоке газов, содержащих пары воды. Эффективность такого технологического приема доказана с помощью ИК-спектроскопии, изучением интенсивности поглощения на линии 3480 см⁻¹ (связь $O-H$) образцов, прошедших различную обработку. Диффузия титана во влажном аргоне приводит к относительному увеличению концентрации водорода в поверхностном слое подложек по сравнению с исходным кристаллом. По-видимому, это обуславливает подавление миграции ионов Li^+ в МК и способствует снижению скорости аутдиффузионного процесса.

Другая особенность изготовления канальных световодов путем легирования ниобата и танталата лития металлами заключается в протекании боковой диффузии. Методом электронного микрозонда было исследовано расширение каналов за счет диффузии Ti в ниобате лития на образцах, покрытых тонкой углеродной пленкой. Диаметр пучка возбуждающих электронов составлял примерно 1 мкм, характеристическая глубина проникновения излучения при выбранной энергии 16 кэВ равнялась 1,2 мкм. В ходе экспериментов изучалось влияние различных факторов, в частности ширины исходной пленки титана, ориентации среза (X или Y) и условий предварительной обработки пластин ниобата лития и легирования на параметры диффузии в Z -направлении. Для расчета коэффициента диффузии использовались известные уравнения боковой диффузии в условиях Гаусса. Полученные значения D_Z находились в интервале $1,4 \cdot 10^{-12} \dots 5,0 \cdot 10^{-12}$ см²/с, что качественно соответствует результатам, полученным о помощи вторичной ионной масс-спектрометрии. Причины довольно большого разброса значений D_Z выяснить не удалось. Очевидно, их несколько, в том числе: возможность образования вблизи поверхности нового химического соединения, протекание фоновых процессов (аутдиффузии и, вероятно, рекристаллизации нарушенного слоя), а также условия самих исследований (пространственное разрешение составляло порядка 1х1х1 мкм, что, в общем, недостаточно для изучения характерных уширений каналов на 2...5 мкм).

С использованием методов вторичной ионной масс-спектрометрии, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции и обратного резерфордского рассеяния ионов известны исследования кинетики процесса диффузии титана в ниобате лития в сухой и влажной атмосфере. Установлено, что вблизи поверхности кристалла формируются соединения $Ti_xNb_{1-x}O_2$ и $LiNb_3O_8$ которые растут эпитаксиально в определенных температурных интервалах. Соединение $LiNb_3O_8$ формируется в результате аутдиффузии Li_2O . На участках поверхности пластин кристаллов $LiNbO_3$ Y-среза, покрытых пленкой титана, соединение $LiNb_3O_8$ имело ориентацию (404), параллельную плоскости [030] $LiNbO_3$. На непокрытых участках обнаружена новая эпитаксиальная структура с ориентацией (232), $LiNb_3O_8$ параллельной плоскости (030) $LiNbO_3$. В ряде случаев присутствует только эта последняя ориентация, однако иногда слои с обеими ориентациями сосуществуют. В этом случае $LiNb_3O_8$ кристаллизуется островками различной ориентации. На пластинах $LiNbO_3$ Z-среза образуется структура $LiNb_3O_8$ всегда с ориентацией (602), параллельной плоскости (006) $LiNbO_3$.

В работах [40,41] представлены стадии формирования и схемы сопряжения плоскостей соединений $Ti_xNb_{1-x}O_2$ и $LiNb_3O_8$ с ниобатом лития. Показано, что присутствие паров воды в атмосфере при формировании $LiNbO_3:Ti$ световодов предотвращает процесс аутдиффузии Li_2O и вызванное этим процессом формирование фазы $LiNb_3O_8$. Более того, установлено, что в результате отжига во влажной атмосфере при 1000°C ранее сформированная фаза $LiNb_3O_8$ исчезает. Это объясняется тем, что диффундирующие из атмосферы протоны взаимодействуют в приповерхностной области кристалла с ионами O^{2-} , образуя группы O-H, которые в свою очередь взаимодействуют с $LiNbO_3$. Это приводит к образованию молекул $Li_xH_{1-x}NbO_3$, а соединение $LiNb_3O_8$ разрушается.

Остановимся на некоторых результатах уже упоминавшейся и очень содержательной работы [11]. С целью изучения механизма и особенностей протекания диффузии титана в $LiNbO_3$ Y-среза ее авторы, применили метод электронного микрозонда для исследования распределения концентрации элементов в световоде и метод кривых качания для структурных исследований с записью кривых вблизи брэгговских узлов отражения от плоскостей (030) и (036). Образцы получали диффузией из пленок оксида титана толщиной 30 и 50 нм, осажденных распылением прессованных мишеней TiO_2 . Продолжительность процесса диффузии варьировалась в интервале от 1,25 до 10 ч, температуры - от 1000 до 1100°C. Исследования состава световодов подтвердили гауссову функцию распределения титана в слоях и позволили рассчитать коэффициенты его диффузии D_Y : $0,51 \cdot 10^{-12}$ см²/с при 1000°C, $1,06 \cdot 10^{-12}$ см²/с при 1050°C и $2,13 \cdot 10^{-12}$ см²/с при 1100°C. Значения параметров D_{Y0} и Q_D составили соответственно $2,19 \cdot 10^{-4}$ см²/с и 2,18 эВ. Структурные исследования образцов позволили выявить механические напряжения и деформации в области световодов. При формировании световода (диффузия из пленок оксида титана толщиной 50 нм) в течение 10 ч при различной температуре процесса возникали деформации, характеризуемые параметром S , значения которого вдоль оси Y были следующими:

T, °C	$S_Y \cdot 10^3$
1000.....	-1,30
1050.....	-0,71
1100.....	-0,39

В световодах, полученных при фиксированной температуре процесса 1000°C (диффузия из пленок оксида титана толщиной 30 нм) и различном времени t процесса, параметры деформации вдоль осей Y и Z составили:

t, ч	$S_Y \cdot 10^3$	$S_Z \cdot 10^4$
1,25.....	-2,19.....	1,2
2,50*.....	-1,66.....	0,75
3,75.....	-1,28.....	0,62
10,0.....	-0,76.....	0,52

Максимальные значения напряжений в образцах, отмеченных звездочкой, равнялись $\sigma_{x \max} = 3000$ кг/см² и $\sigma_{z \max} = 910$ кг/см². Авторами качественно описана связь между возникающими в структурах довольно высокими механическими напряжениями и дефектами типа микротрещин и дислокаций несоответствия. Важное место в работе занимает обсуждение возможных механизмов увеличения показателя преломления на поверхности кристалла в результате диффузии. Авторы отмечают три механизма возрастания показателя преломления:

- за счет фотоупругого эффекта;
- за счет увеличения электронной поляризуемости;
- вследствие снижения спонтанной поляризации в области легирования.

В соответствии с существующими физическими моделями, первое объяснимо следующим образом. Известно, что тензоры изменения диэлектрической непроницаемости ΔB_{ij} и деформации S_{mi} связаны через тензор фотоупругости

$$P_{ijml} : \Delta B_{ij} = P_{ijml} \quad (7)$$

Компоненты тензора диэлектрической непроницаемости равны: $B_{ij} = (n^2)_{ij} = (\epsilon^{-1})_{ij}$, $\Delta B_{ij} = \Delta[(n^2)_{ij}] = \Delta(\epsilon^{-1})_{ij}$. Компоненты тензоров ϵ и ϵ^{-1} связаны следующим образом: $\epsilon_{ni}(\epsilon^{-1})_{ij} = \delta_{nj}$, где δ_{nj} - символ Кронекера. Дифференцируя последнее выражение, умножая результат на ϵ_{jk} и используя (7), можно получить:

$$\Delta \epsilon_{nk} = -\epsilon_{ni} P_{ijml} S_{mi} \epsilon_{jk}$$

В случае тонких слоев оказывается достаточным рассмотреть лишь главные деформации S_X , S_Y , S_Z вдоль осей X , Y и Z соответственно. Учитывая это, а также оценку $|S_X| \approx |S_Y| \gg |S_Z|$, из (7) и (8) получаем $\Delta n_0 \approx -(n_0^3/2)(P_{11} + P_{12})S_Y$ где P_{im} - сокращенная запись коэффициентов P_{ijmm} . Выполнен расчет ожидаемых приращений Δn_0 и Δn_e в световодах на $LiNbO_3:Ti$ вследствие фотоупругого эффекта для $n_0 = 2,306$, $n_e = 2,220$ (D - линия натрия) и $P_{11} = 0,034$, $P_{12} = 0,072$, $P_{13} = 0,178$ (диффузия проводилась при $1000 \dots 1100^\circ C$ в течение 10 ч). Результаты вычислений сопоставлены с экспериментальными данными работы [34] (цифры в скобках):

$T, ^\circ C$	$\Delta n_0 \cdot 10^3$	$\Delta n_e \cdot 10^3$
1000.....	0,84 (2,1).....	2,50 (3,0)
1050.....	0,46 (1,9).....	1,40 (2,5)
1100.....	0,25 (1,8).....	0,76 (1,9)

Таким образом, рассчитанные величины приращений по крайней мере вдвое ниже наблюдаемых и, кроме того, имеют более сильную зависимость от температуры.

По второму механизму. В этом случае непосредственной причиной увеличения показателя преломления, является относительно более высокая поляризуемость ионов примеси, вводимых в состав среды. Связь электронной поляризуемости и показателя преломления вещества дается формулой Лорентца-Лоренца: $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = (4\pi/3) \sum_i N_i \alpha_i$ где N_i - количество атомов i -го типа в единице объема; α_i - их элек-

тронная поляризуемость. Диффузия ионов титана в ниобате лития, идет предпочтительнее по узлам Li^+ и (или) Nb^{5+} , вероятнее всего, с точки зрения компенсации заряда последних. Кристаллохимические радиусы ионов Ti^{4+} , Li^+ и Nb^{5+} равны соответственно 0,061, 0,068 и 0,064 нм, а их координационное число в ниобате лития равно 6. Концентрация замещающих ионов титана при обычных условиях диффузии составляет примерно 10^{21} см^{-3} . Для того чтобы обеспечить приращение показателя преломления порядка 0,001 при таких концентрациях, значения α_i ионов Ti^{4+} должны примерно на $0,04 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ превышать соответствующие для заменяемых ионов. Этому требованию в принципе удовлетворяет замена $Ti^{4+} \leftrightarrow Li^+$. Что касается иона Nb^{5+} , то в сравнении с ионом Ti^{4+} он характеризуется более высокими значениями α_i , поскольку имеет на одну застроенную электронную оболочку больше и его радиус также превышает радиус иона Ti^{4+} . Очевидно, действие рассматриваемого механизма в качественном отношении следует признать по меньшей мере спорным.

Следующий механизм. Он отражает связь между спонтанной поляризацией в диэлектрике и его показателем преломления (эффект Керра). Эта связь может быть выражена в виде

$$\Delta n_0 = -n_0^3 g_{13} p_s \Delta p_s, \quad \Delta n_e = -n_e^3 g_{33} p_s \Delta p_s, \quad (9)$$

где Δp_s - изменение величины p_s , вызванное диффузией примеси; g_{13} и g_{33} - компоненты тензора квадратичного электрооптического эффекта. Расчеты, выполненные для $p_s = 0,5 \text{ К/м}^2$, $g_{13} = 0,043 \text{ м}^4/\text{К}^2$, $g_{33} = 0,16 \text{ м}^4/\text{К}^2$ и $\Delta p_s = -0,005 \text{ К/м}^2$, дают следующие значения искомых величин: $\Delta n_0 = 0,0013$ и $\Delta n_e = 0,0042$. С другой стороны, здесь следует учесть, что изменение поляризации в объеме кристалла вызывает деформации вдоль осей X , Y и Z из-за эффекта электрострикции:

$$S_X = S_Y = 2Q_{31} p_s \Delta p_s, \quad S_Z = 2Q_{33} p_s \Delta p_s, \quad (10)$$

где Q_{ij} - коэффициенты электрострикции, равные $Q_{31} = -0,0036 \text{ м}^4/\text{К}^2$, $Q_{33} = 0,067 \text{ м}^4/\text{К}^2$. Видно, что увеличение n_e и n_0 возможно лишь при $\Delta p_s < 0$ а в результате такого изменения поляризации должно выполняться условие $S_{X,Y} > 0$ и $S_Z < 0$. Знаки требуемых деформаций противоположны тем, которые получаются в эксперименте.

Таким образом, только в рамках первого механизма можно дать удовлетворительное описание причин, обуславливающих приращение показателя преломления в поверхностном слое ниобата лития при диффузии титана.

Связь показателя преломления с распределением концентрации металла по толщине, как отмечалось, обычно принимается линейной, что, однако, выполняется не всегда. Известны данные о немонотонном изменении $n_e(y)$ в слоях $LiNbO_3:Mg$ при равномерном (гауссовом) распределении $C_{Mg}(y)$.

Исследования световодов на $LiNbO_3:Ti$ в работе [42] и данные [43] показывают, что линейной функцией является только $n_e(C)$ (рис.2). Причины излома на кривых $n_o(C)$ остаются невыясненными.

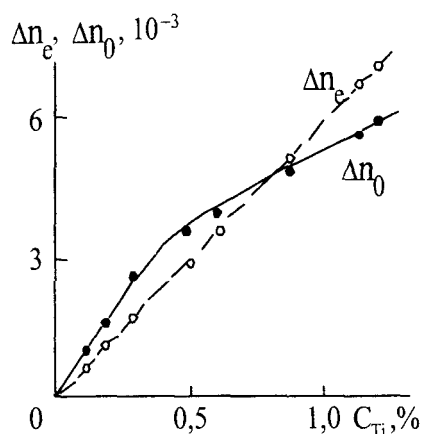


Рис. 2

2.3. Ионная имплантация

Известно несколько публикаций, посвященных применению технологии ионного внедрения для обработки поверхности кристаллов ниобата лития, в частности для формирования световодных слоев. В частности, сообщается о получении планарных световодов в ниобате лития имплантацией ионов N^+ , B^+ , He^+ , Ne^+ . Построены зависимости Δn от дозы облучения для каждого из этих ионов и показана возможность изготовления световодов с $\Delta n > 0,1$, в частности, с помощью имплантации при низких температурах подложек при дозах облучения более 10^{22} см^{-2} . Установлено, что нарушения решетки и вносимые дефекты изменяют электрооптические свойства, скорость поверхностных акустических волн, показатель преломления, что, по-видимому, позволит гибко управлять технологией и проектированием интегрально-оптических элементов и схем, хотя возникающая при этом деградация структур является серьезным препятствием внедрению этой технологии.

В некоторых вопросах результаты работ по ионному внедрению для кристаллов ниобата лития противоречат друг другу. Так, по данным [18] имплантация ионов Ar^+ и Ne^+ дозой до $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 60 и 400 кэВ приводит к снижению показателя преломления примерно на 10% в области глубиной до 140 нм от поверхности пластины. Измерения показателя преломления поверхностного слоя были выполнены методом Эйбелса. Величина Δn оказалась мало чувствительной к ориентации подложек и дозе облучения, что противоречит данным [44].

2.4. Эпитаксиальная технология

Известен ряд работ по созданию ПСС методом эпитаксиального наращивания $LiNbO_3$ на $LiTaO_3$, [45...49] и твердого раствора $Li(NbTa)O_3$ на $LiTaO_3$ [50]. Проведены исследования ПСС, полученных методами рекристаллизационной и жидкофазной эпитаксии ниобата лития на подложках танталата лития Z-среза. Изучено влияние длительного (до 120 ч), отжига при 1000...1200°C на трансформацию профиля ПП в гетероструктурах. Показано, что профиль ПП, изначально ступенчатый, сглаживается вследствие взаимодиффузии. Оценены параметры диффузионного процесса: энергия активации примерно 40 ккал/моль, $D_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, коэффициент диффузии $2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1100°C. Отмечается неравномерность эпитаксиальных пленок по толщине - до 7% при толщине слоев 4 мкм (о площади образцов не сообщается) и значительные оптические потери вследствие рассеяния.

В приведенных работах сообщается также о получении эпитаксиальных световодов $LiNbO_3$ на подложках танталата лития Y-среза. Гетероструктуры ниобата - танталата лития изготавливались расплавлением порошка ниобата лития при 1300°C с последующим медленным охлаждением образцов; затем слой толщиной ~5 мкм тонко полировался до толщины 3 мкм. Потери в них, составляли 3 дБ/см в основном связаны с рассеянием света.

Жидкофазное эпитаксиальное наращивание ниобата лития на танталат лития, по-видимому, не может обеспечить необходимого качества гетероструктур, в частности, из-за несоответствия параметров решеток и коэффициентов линейного термического расширения кристаллов. На это обращают внимание авторы [48], исследовавшие слои ниобата лития на срезах (1010) и (1120) танталата лития. Несоответствие указанных выше параметров может быть уменьшено при получении эпитаксиальных слоев твердых растворов ниобата-танталата лития на подложках танталата лития. В работе [50] для этой цели применен капиллярный метод жидкофазной эпитаксии из расплава смеси $Li_2O-Ta_2O_5-Nb_2O_5$ на подложках $LiTaO_3(Y)$

и получены световоды со следующими характеристиками: $n_0 = 2,192$, $n_e = 2,184$, коэффициенты затухания 10 дБ/см для $\lambda = 633$ нм и примерно 1 дБ/см для $\lambda = 1,15$ мкм.

Для формирования слоев ниобата лития методом эпитаксиального наращивания могут быть использованы также процессы распылительного осаждения. Известно, что таким методом получены тонкие пленки ниобата лития на сапфировой подложке. Потери в образцах составили около 9 дБ/см из-за значительного рассеяния на дефектах, порожденных факторами ростового несоответствия.

2.5. Ионообменное диффузионное легирование

Известно, что этот метод нашел широкое применение в стекольной промышленности, например, для упрочнения и окрашивания стекол, а в последние годы также в технологии волоконной оптики, в частности, при изготовлении световодов типа селфок. Метод заключается в обработке образца в расплаве соли или смеси солей, так что в результате диффузионно-химического процесса происходит частичная замена подвижных ионов из состава поверхностной области образца на соответствующие из состава расплава. Наиболее интенсивные процессы связаны с обменом одновалентных ионов щелочных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , а также ионов Tl^+ , Ag^+ , Cu^+ и возможно Cu^{2+} . Основные факторы ионообменного процесса: температура, время, состояние поверхности образца, его состав, состав и свойства расплава. Для формирования световода необходимо обеспечить приращение показателя преломления на поверхности образца, поэтому выбор подходящих ионообменных пар обычно проводится сопоставлением электронной поляризуемости ионов или отношений электронной поляризуемости к кубам их радиусов. Относительно более высоким значениям электронной поляризуемости соответствуют и более высокие приращения показателя преломления, что в большинстве случаев оказывается справедливым для ионообменного процесса в стеклах. Необходимо отметить, что при разработке рассматриваемого метода следует учитывать возможность протекания некоторых фоновых процессов, например, травления поверхности образцов, фазового разделения и тому подобных.

Ниобат и танталат лития оказались, судя по всему, первыми кристаллическими объектами, на которых удалось осуществить процессы ионообменного легирования. Заменяемыми в них являются ионы Li^+ . Согласно опубликованным сообщениям, сформировать световод в ниобате и танталате лития удастся обработкой кристаллов в расплавах, содержащих нитрат серебра, нитрат таллия, а также в расплавах некоторых органических кислот и смесей неорганических солей. По нашим данным, изготовление световодов происходит также благодаря ионному обмену $Cu^+ \leftrightarrow Li^+$ и $K^+ \leftrightarrow Li^+$ [8]. Рассмотрим подробно состояние вопроса.

Расплав нитрата серебра $AgNO_3$ был использован для легирования ниобата лития [12,51...53] и танталата лития [54...56]. В работе [57] были изготовлены световоды в пластинах ниобата лития X-среза. Образец помещали в тигель, где находился порошок $AgNO_3$, тигель нагревался на плите до расплавления нитрата и далее до 360°C - температуры процесса, длительность которого отсчитывалась от момента ее достижения. За 4,5 ч были получены световоды, поддерживающие моды TE_0 и TE_1 , за 15 ч - три TE-моды. В последнем случае потери моды TE_2 , составили около 6 дБ/см, затухание для мод TE_0 и TE_1 оказалось более высоким. В предположении экспоненциальной зависимости ПП световода от глубины рассчитано Δn_e на поверхности трехмодового световода: $\Delta n_e \approx 0,12$. Распространения ТМ-мод в образцах не наблюдалось. Попытки получения световодов на подложках ниобата лития Y-среза оказались безуспешными. Данные [52] аналогичны: сформированные в расплаве $AgNO_3$, световоды поддерживают распространение только TE-мод, их потери составляют более 10 дБ/см, с увеличением порядка моды потери снижаются. Отмечается, что при больших изменениях показателя преломления на поверхности кристаллов появляются микротрещины. Дополнительный нагрев и обработка образцов в расплаве соли $LiNbO_3$ течение 1...2 ч приводит к заметному снижению коэффициента затухания. В работах [54,55] сообщается о формировании световодов в пластинах $LiTaO_3$, X-среза в расплаве нитрата серебра. Процессы проводились в интервале температур $240...370^\circ\text{C}$ в течение 2...72 ч. Установлено, что как и в случае ниобата лития, световоды поддерживают только TE-моды, $\Delta n_e = 0,03...0,05$, а оптические потери составляют 0,8...1,3 дБ/см (для моды TE_0). По данным волноводно-оптических измерений профиль ПП с наибольшей достоверностью описывается функцией типа erfc . Характеристические значения глубины световода составили 3...8 мкм в зависимости от температуры и времени ионообменного легирования, $D_0 \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ и $Q_D \approx 1,02 \text{ эВ}$. В работе [55] образцы световодов в $LiTaO_3$, X-среза получены при 336°C . Исследовалось влияние отжига на воздухе ($T = 336^\circ\text{C}$) на изменение параметров световодов. Измерения эффективных ПП мод образцов проводили с помощью дифракционной решетки с периодом 0,28 мкм на поверхности световодного слоя. Установлено, что отжиг образцов приводит к снижению эффективных показателей преломления мод; профиль n_e в структурах может быть описан смещенной параболой, негладко сшитой с экспонентной.

Авторами [57...59] проведены исследования световодов, сформированных обработкой пластин $LiNbO_3$, X-среза в расплаве нитрата таллия. Образцы получали погружением подложек в расплав; по окончании процесса их вынимали давали медленно остыть, после чего остатки соли смывались горячей проточной водой. Так, в [58] при 240°C за различное время (до 2 ч) были получены световоды, поддерживающие до 8 мод TE и имеющие ступенчатый профиль ПП с приращением $\Delta n_e \approx 0,12...0,13$.

Данные [57] отличаются от представленных в [59]. Авторами показано, что на поверхности полученных ими световодов $\Delta n_e \leq 0,01$, при этом методом обратного резерфордского рассеяния ионов установлено отсутствие таллия в составе поверхностного слоя образцов. Изготовленные световоды поддерживали распространение только ТЕ-мод при очень низких (до 1 дБ/см) потерях.

Простое сопоставление результатов упомянутых выше и других сообщений, помимо отдельных чисто внешних противоречий, выявляют два обстоятельства:

- во всех исследованных случаях с расплавами нитратов серебра и таллия наблюдается распространение только ТЕ-мод е-луча;
- максимальные приращения ПП структур на поверхности световодов постоянны и составляют примерно 0,11...0,12 (исключая данные [58]).

В работе [59] были проведены тщательные исследования особенностей формирования световода. Для сравнения световоды на $LiTaO_3$ X-среза получали из расплавов нитратов серебра и таллия в тиглях в вертикальной диффузионной печи и на плите при 250...255°C. При проведении ионообменного легирования в расплаве $TiNO_3$ световоды получить не удалось даже за 48 ч процесса; световоды в расплаве $AgNO_3$ были получены, но Δn_e не превышало 0,01. В процессах с подогревом тигля на плите в расплаве нитрата серебра сформированы световоды с экспоненциальным профилем ПП $\Delta n_e \approx 0,12$. Соответственно в расплаве $TiNO_3$ в течение 1 ч получены световоды с $\Delta n_e \approx 0,1$. Установлено, что для световодов с высоким Δn_e наблюдается существенное увеличение поглощения в образцах на линии 3500 см⁻¹ (связь -O-H-), причем интенсивность поглощения четко коррелирует с восстанавливаемым значением Δn_e . С другой стороны, изменений в ИК-спектрах образцов, полученных в печи, не обнаружено. На основании этих данных отмечается, что при расплавлении солей на плите содержащаяся в них вода удерживается достаточно долго вследствие сильного вертикального градиента температуры и из-за постоянного контакта расплава с содержащим пары воды воздухом. В замкнутом же пространстве печи обеспечиваются равновесные или близкие к равновесным температурные условия и вода легко выводится из расплавов в газовую фазу испарением. Среда таким образом быстро теряет источник ионов H⁺. Проведя анализ НТИ и результатов собственных исследований, авторы пришли к выводу, что ионный обмен типа $Ag^+ \leftrightarrow Li^+$ и $Tl^+ \leftrightarrow Li^+$ в соответствующих расплавах не протекает и что световоды образуются благодаря протоно-литиевому обмену $H^+ \leftrightarrow Li^+$.

Очевидно, указанные особенности протекания процессов в значительной степени обесценивают применение чистых солей $AgNO_3$ и $TiNO_3$ в технологии ионообменного легирования. Существуют, однако, другие варианты их использования. Один из них - проведение процессов в расплавах подходящих смесей солей. Известны работы где показана эффективная возможность получения световодов в пластинах ниобата лития как X-, так и Y-среза благодаря обмену ионов $Ag^+ \leftrightarrow Li^+$ при выдерживании образцов в расплаве смеси KNO_3 - $AgNO_3$. Оказалось, что для проведения процессов достаточно буквально следов нитрата серебра в смеси, при этом обеспечивается возможность температурной интенсификации процессов, повышение их чистоты и воспроизводимости. Важным результатом явилось также наблюдение ТМ-мод. Потери в изготовленных световодах составляли в среднем 2 дБ/см.

В работе [60] была предпринята попытка изучения особенностей механизма формирования $LiNbO_3:Ag$ - световодов. Исследования распределения элементов по глубине волноводного слоя методом сканирующей оже-электронной спектроскопии показали, что профиль распределения серебра носит ступенчатый характер. При этом возможно формирование двухслойных структур. Рентгенофазовым анализом установлено, что в ионообменных слоях формируется новая фаза, а именно $LiNb_3O_8$. На основании полученных экспериментальных данных авторы предлагают качественное описание процесса ионообменного легирования в расплаве $AgNO_3$ - KNO_3 .

Существуют данные об изготовлении и исследовании свойств световодов, формируемых методом обмена $H^+ \leftrightarrow Li^+$. В качестве источника ионов H⁺ использован расплав бензойной кислоты C_6H_5COOH при 160...250°C. Процессы легирования пластин ниобата лития X- и Z- среза проводились в закрытом сосуде без доступа воздуха во избежание испарения и разложения кислоты. В образцах световодов наблюдалось распространение лишь ТЕ-мод, функция распределения ПП световода имела вид ступеньки с $\Delta n_e = 0,12$. Коэффициенты взаимодиффузии ионов при 244 и 217°C составили $3,8 \cdot 10^{-12}$ и $1,0 \cdot 10^{-12}$ см²/с соответственно. Отмечается, что протоно-литиевый обмен вдоль Z- направления идет несколько медленнее, чем вдоль X. Потери света в световодах составили около 0,5 дБ/см.

С помощью масок (пленок хрома толщиной 10 нм и золота толщиной 50 нм) изготовлены каналные световоды шириной 1...20 мкм [61]. Попытки легирования пластины $LiNbO_3$ Y-среза оказались неудачными из-за сильной деструкции поверхности.

Известен ряд работ, где авторами с помощью кривых качания от плоскостей (030) и рентгеновской дифрактометрии исследован характер деструкции поверхности пластин $LiNbO_3$ Y- среза, возникающей при обработке пластин в расплаве бензойной кислоты. Показано, что деструкция связана с наличием

больших деформаций растяжения в поверхностной области кристалла. Наличия новых фаз, имеющих отличный от ниобата лития тип симметрии, в поверхностной области не обнаружено. Отмечается, что при длительном легировании деструкции подвергаются также и пластины ниобата лития X - и Z -срезов.

Методами обратного резерфордского рассеяния ионов и ядерных реакций известны исследования световодов $LiNbO_3:H$, сформированные на пластинах X - и Z -срезов кристаллов в расплаве бензойной кислоты. Установлено, что профиль распределения протонов является ступенчатым, при этом концентрация H^+ в поверхностном слое составляет $(1,1 \dots 1,3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ в зависимости от температуры процесса и кристаллографической ориентации пластин. Глубина проникновения протонов для структур на Z -срезе кристаллов оказалась равной толщине световода, определенного методами обратного рассеяния и волно-воднооптических измерений, а на X -срезе на 30% превосходила соответствующую величину. Причины этого явления не выяснены.

Исследованы световоды, сформированные в результате обмена $De^+ \leftrightarrow Li^+$ в расплаве бензойной кислоты, полученной рекристаллизацией C_6H_5COOH в присутствии 10-кратного избытка De_2O_3 . Профиль ПП в формируемых световодах, как и в случае $LiNbO_3:H$ -структур, имел ступенчатую форму. Из этого профиля был найден коэффициент диффузии D_Z : 0,44 мкм²/ч (для обмена $H^+ \leftrightarrow Li^+$, $D_Z = 0,29 \text{ мкм}^2/\text{ч}$). Используя найденный коэффициент диффузии, было увеличено время легирования до 45 мин (для обеспечения глубины световода 1 мкм). Далее, на основании аналогии с многомоновыми образцами предполагается, что профиль показателя преломления в этом образце также имеет ступенчатую форму (прямыми исследованиями этот профиль не найден).

Для исследования распределения дейтерия в легированном слое применялся ядерный анализ. Поверхность кристаллов подвергалась бомбардировке ионами гелия с энергией 950 кэВ ($^3He^+ + De^+ \rightarrow ^4He + H^+$) и регистрировалось количество частиц 4He . Проведение послойного анализа позволило установить, что профиль распределения дейтерия по глубине описывается функцией Гаусса. Так как предполагалось, что профиль ПП в этом световоде имеет ступенчатую форму, то была построена зависимость параметра n_e от концентрации дейтерия, которая имеет явно нелинейный характер. Нелинейную зависимость показателя преломления от концентрации протонов отмечают и авторы [61], обнаружившие увеличение площади под кривой $\Delta n_e(x)$ при отжиге световодов.

Авторы [62] отмечают, что химические свойства H^+ и De^+ одинаковы, а разница между ними состоит лишь в их атомных массах. Поэтому возможно, что концентрация H^+ не такая, как De^+ . Однозначно можно сказать следующее: коэффициент взаимодиффузии при обмене H^+ , $De^+ \leftrightarrow Li^+$ в значительной степени зависит от концентрации протонов; зависимость ПП от концентрации протонов нелинейна.

Отметим, что результаты работ [63] и [62] противоречат друг другу, и вопрос о форме концентрационного профиля протонов в световодах $LiNbO_3:H$, формируемых в расплаве бензойной кислоты, остается открытым.

По данным [64] профиль ПП преломления световодов, полученных в $LiNbO_3$ Z -среза в расплаве бензойной кислоты в течение 1,5 и 3 ч, немного отличается от ступенчатого и может быть удовлетворительно описан экспонентной с резким скачком на глубине 1,5 и 2,3 мкм соответственно. Спектры значений эффективных показателей преломления ТМ-мод были измерены на трех длинах волн по углам выхода излучения из фоторезистивной дифракционной решетки.

В целом аналогичные результаты получены в работе [65], в которой выполнены исследования световодов, сформированных при длительном (до 33 ч) протоно-литиевом обмене в $LiTaO_3$ Z -среза. Как и в случае ниобата лития в световодах $LiTaO_3:H$ на Z -срезе кристалла возбуждаются только моды ТМ-поляризации; профиль имеет вид ступеньки с $\Delta n_e = 0,019$ толщиной до 2,5 мкм. По-видимому, скачок ПП связан с фазовым переходом в соединениях типа $Li_{1-x}H_xMeO_3$ при возрастании параметра x . Отжиг световодов при 460°C в течение 2 ч привел к трансформации профиля ПП в гауссов, причем площадь под кривой $\Delta n_e(z)$ возрастает втрое, что подтверждает связь скачкообразного изменения Δn_e на стадии ионообменного легирования с вероятным фазовым переходом.

В работе [66] в качестве расплава для протоно-литиевого обмена в ниобате лития наряду с бензойной применены другие органические кислоты. Показано, что использование кислот с константами диссоциации $K < 10^{-5}$ (температура, которой отвечает это значение, не приводится) связано со значительным снижением скорости обмена по сравнению со скоростью его в бензойной кислоте ($K \sim 6,5 \cdot 10^{-5}$). Если же $K > 10^{-4}$, то нарушается однородная кристаллическая структура поверхностного слоя ниобата лития.

Предельные в этом отношении условия изучены в [67]. В этой работе исследовалось действие сильных неорганических кислот HNO_3 и H_2SO_4 на мелкодисперсные порошки ниобата и танталата лития при повышенных температурах (95...100 и 125°C соответственно) в течение длительного времени. Методами термогравиметрии, ЯМР, ИК-спектроскопии и рентгенофазного анализа показано, что протекающий протоно-литиевый обмен вначале приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов, например $Li_{1-x}H_xNbO_3$, а затем к формированию фаз метакислот $HNbO_3$ и $HTaO_3$, имеющих кубическую

структуру типа перовскита. В указанных условиях при образовании твердых растворов, сохраняющих структуру ниобата и танталата лития, до 50% ионов лития может быть заменено на ионы H^+ .

Авторами проведены более детальные исследования структурных превращений в процессах протонного обмена в ниобате лития. Исходный $LiNbO_3$, представлял собой порошок с размером частиц 1...5 мкм. Концентрация протонов в легированных порошках определялась путем измерения потери веса за счет испарения воды при нагревании их до 800...1000°C. Твердые растворы $Li_{1-x}H_xNbO_3$ при $0,07 < x < 0,75$ формировались в расплавах $C_6H_5COOH-C_6H_5COOLi$ (0...3,8 мол.%), а при $0,29 < x < 1$ - в расплавах $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O-LiNO_3$ (0...29 мол.%).

С помощью рентгенофазового анализа была построена диаграмма состояния $LiNbO_3-HNbO_3$ (рис. 3). Отметим, что α -, β - и γ -фазы имеют структуру типа ниобата лития. При $x < 0,65$ наблюдается необычное явление: фазовый состав в $Li_{1-x}H_xNbO_3$ зависит от "термической истории" образца. Нагревание порошка с $x = 0,75$ при 100°C в течение нескольких часов или выдержка при комнатной температуре в течение нескольких недель приводит к формированию новой ромбоэдрической γ -фазы. Превращения между фазами β и γ обратимы. При всех концентрациях протонов объем элементарной ячейки γ -фазы меньше, чем β -фазы. Отмечалось, что при концентрации протонов менее 0,65 при комнатной температуре γ -фаза не обнаружена, однако охлаждение $H_{0,63}Li_{0,37}NbO_3$ до температуры жидкого азота приводит к появлению ее незначительного количества.

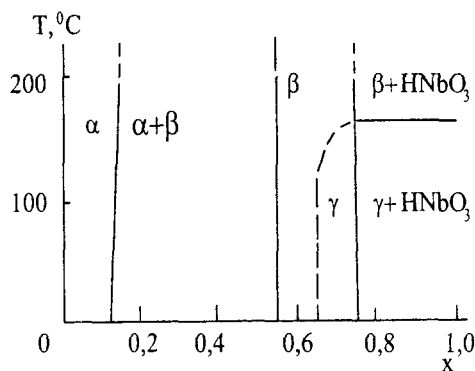


Рис. 3.

Авторами на основании исследования поликристаллических образцов делаются выводы о структурных превращениях в световодах $LiNbO_3:H$. Утверждается, что величина x в структурах сформированных в расплавах бензойной кислоты, достигает 0,8. При этом, как следует из диаграммы состояния (см. рис. 3), при комнатной температуре β -фаза в медленно трансформируется в фазу γ . Это приводит не только к трансформации профиля ПП, но и к возрастанию рассеяния света на границе двух фаз. Небольшое количество кубической фазы $HNbO_3$ приводит к дополнительному рассеянию света. Исходя из диаграммы состояний, наиболее качественными и стабильными являются световоды с $x < 0,12$. В этом случае в структурах $LiNbO_3:H$ присутствует только α -фаза. Такая концентрация протонов достигается при использовании легирующего расплава $C_6H_5COOH-C_6H_5COOLi$ (>3,5 мол.%). Экспериментальные исследования показали, что такие световоды стабильны и имеют низкий коэффициент оптических потерь. Отметим, что этими результатами необходимо пользоваться с достаточной осторожностью, так как исследования процессов фазообразования проведено для поликристаллического $LiNbO_3$, а выводы касаются свойств монокристаллических слоев структур $LiNbO_3:H$. В общем, подлежит сомнению определенных авторами концентраций протонов в образцах. Дело в том, что при нагревании $Li_{1-x}H_xNbO_3$ при 800...1000°C испаряется не только вода, но в значительной степени и Li_2O [11], что приводит к искажению определяемой величины x .

В работах ионообменному легированию, в частности, по протоно-литиевому обмену значительный интерес представляют технологические исследования, связанные с использованием в качестве расплавов смесей различных веществ. На наш взгляд, этот путь является одним из наиболее эффективных для оптимизации процессов. Один из примеров тому - результаты работ [12,53].

Рассмотрим еще два примера. Известно исследование влияния солевых добавок (KNO_3 , $LiNO_3$, C_6H_5COOK , Li_2CO_3 , C_6H_5COOLi) к бензойной кислоте на характер и скорость протоно-литиевого обмена при обработке пластин X - и Y -срезов $LiNbO_3$. Глубина процесса контролировалась по интенсивности поглощения и оптической плотности образцов на линиях 3300 и 3515 cm^{-1} ИК-спектров. Известно также, что добавление солей лития в расплав исключительно сильно подавляет ионный обмен, но одновременно препятствует деструкции поверхности пластин Y -среза. При концентрации $LiNbO_3$ в расплаве свыше 1 мол.% или бензоата лития свыше 0,5 мол.% разрушения поверхности $LiNbO_3$ Y -среза вообще не наблюдается. Очевидно, могут быть по-

добраны оптимальные температурно-концентрационные условия, обеспечивающие достаточную скорость протоно-литиевого обмена и мягкий неразрушающий режим обработки подложек.

В работе [68] сообщается о получении световодов в подложках ниобата лития Y -среза обработкой их в расплавах смесей неорганических солей $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CoCl_2$ и др. Несмотря на предположение авторов о формировании структур благодаря реакционно-стимулированной аутодиффузии, наиболее вероятным механизмом процесса является протоно-литиевый обмен, поскольку исходные соли представляют собой кристаллогидраты и подвержены гидролизу. Как и обычно при протоно-литиевом обмене, световоды имели большое приращение параметра Δn_e (до 0,12) и поддерживали распространение лишь мод ТЕ-поляризации.

Комплексные оптические и физико-химические исследования световодов $LiNbO_3:H$, сформированных на пластинах ниобата лития X -, Y -, Z - и (014) - срезов в расплаве $ZnCl_2-KCl$, показали наличие мод ТЕ₀ о-луча в таких структурах [69]. Эти моды имеют низкую эффективность ввода, и их эффективные значения n меньше, чем значения n_0 исходного монокристалла. Рентгенофазовый анализ показал, что эти моды возбуждаются за счет формирования на фронте диффузии моноклинной фазы $LiNb_3O_8$, играющей для них роль подложки. Профиль показателя n_0 , как и n_e , имеет ступенчатую форму.

При анализе кривых качания от плоскостей (030) структур $LiNbO_3:H$, сформированных на Y -срезе кристаллов, установлено, что профиль деформаций в них также имеет ступенчатый характер, при этом максимальные деформации параметра решетки a достигают 0,6%. Отжиг структур $LiNbO_3:H$ при $T < 500^\circ C$ приводит к трансформации профилей показателя преломления и деформаций, причем они по-прежнему описываются одной и той же функцией Гаусса. При этом объем, занимаемый фазой $LiNb_3O_8$, существенно увеличивается. Отжиг световодов при $T > 500^\circ C$ приводит вначале к трансформации профилей показателя преломления и деформаций, а затем к деструкции поверхности пластин. Авторы [69] считают, что это связано с возникновением значительных напряжений, вызванных разницей коэффициентов термического расширения $LiNb_3O_8$ и $LiNbO_3$.

Известны сообщения о разработке и успешном применении комбинированного способа изготовления световодов на основе ниобата лития - так называемом *TIPE*-процессе (*titanium-in-diffused-proton-exchange*) [43,70]. Суть его заключается в следующем: вначале диффузией титана формируется световод $LiNbO_3:Ti$, который, как известно, может поддерживать моды и о-, и е-луча. После этого образец обрабатывается в расплаве бензойной кислоты (очевидно, можно использовать и другой расплав, подходящий для протоно-литиевого обмена). *TIPE* - процесс позволяет формировать структуры на X , Y и Z -срезах кристалла (после диффузии титана поверхность $LiNbO_3(Y)$ не подвержена разрушающему действию бензойной кислоты) с высоким Δn . *TIPE*-световоды в зависимости от условий их изготовления могут иметь весьма своеобразные профили показателя преломления. Особенности эти рассмотрены авторами [71] и иллюстрируются рис.4.

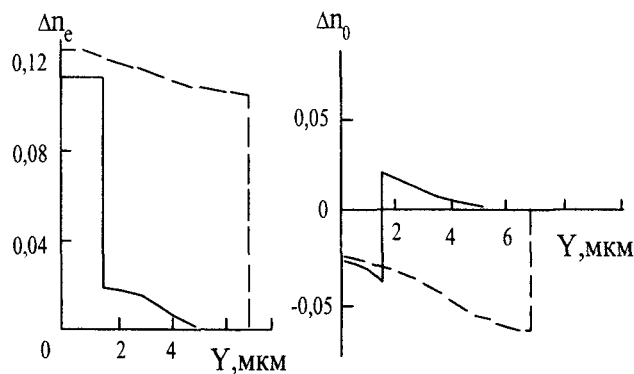


Рис. 4

Причины формирования необычных профилей связаны, во-первых, с высокими ступенчатыми приращениями Δn_e , во-вторых, с понижением примерно на 0,04...0,05 величины n_0 структур $LiNbO_3:H$. Последнее установлено по косвенным признакам и отмечается также в [43,72(42,75)]. Из рис. 4 видно, что структуры с относительно "мелкой" областью протоно-литиевого обмена еще могут поддерживать моды о-луча, в результате же длительного обмена получают световоды с отсечкой этих мод. Заметим также, что возможно и получение структур с более низкими эффективными показателями преломления мод о-луча, чем у ниобата лития. Такое сочетание параметров световодов типа *TIPE* расширяет возможности их применения. Отметим, ссылаясь на ранее рассмотренные работы, что процесс диффузии Ti для *TIPE*-структур следует проводить, по-видимому, только при температурах выше $950^\circ C$. Диффузия при.

более низких температурах связана с риском образования на поверхности кристалла химического соединения $Ti-Nb-O$, не содержащего лития и блокирующего его диффузию через границу. Это может привести к невозможности осуществления последующего протоно-литиевого обменного процесса.

РЕЗЮМЕ

Найбільш серйозні перспективи застосування в технології виготовлення елементів і пристроїв інтегральної оптики на кристалах ніобату і танталату літію мають методи дифузії металів, іонообмінного легування і комбіновані процеси, наприклад, TIPE.

Удосконалювання перерахованих методів з метою підвищення їхньої відтворюваності і якості структур, що виготовляються, повинне бути зв'язане з першочерговим дослідженням наступного:

- з'ясування стану і можливостей підвищення якості порушеного шару пластин кристалів;
- розробки оперативних методів контролю й атестації порушеного шару;
- вивчення ефектів фазообрання в поверхневому шарі пластин при їхньому легуванні;
- підвищення інтенсивності процесу легування титаном, пошуку можливостей збільшення максимальних збільшень показника переломлення світловодів;
- з'ясування механізму збільшення показника переломлення кристалів при використанні зазначених методів їхньої обробки.

SUMMARY

The methods of metals' diffusion, ion-exchange doping and combined processes, for example TIPE, have the most advanced perspectives for using in manufacturing technology of the integral opticians based on the chips of niobate and tantalat of lithium.

The perfecting of listed above methods with the purpose of their reproducibility's and quality's of produced structures increasing should be connected to the following prime research:

- finding-out of chips' laminas disturbed layer's state and its quality improvement capabilities;
- design of well-timed methods of verification and certification of the disturbed layer;
- investigation of phase creation effects in surface layer of laminas at their doping;
- increase of intensity of titanium doping process, looking up of maximum index of optical waveguides interceptions increments capabilities to grow;
- finding-out of the chips refraction index increment mechanism by using of the indicated processing methods.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пространственные модуляторы света/ А.А.Васильев, Д.Касасент, И.Н.Компанец, А.В.Парфенов. – Москва.: Радио и связь, 1987.
2. Семенов А.С., Смирнов В.Л., Шмалько А.В. Интегральная оптика для систем передачи и обработки информации. – Москва.: Радио и связь, 1990.
3. Волоконно-оптические датчики/ Т.Окиси, К.Окамото, М.Оцу, Х.Нисихара, К.Кюма, К.Хатате; Под ред. Т.Окиси: Пер. с япон. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-е, 1990. – 256 с.
4. Никитин А.К., Тищенко А.А., Черняй А.И. Датчики физических величин на основе планарных волноведущих структур оптического диапазона. / Зарубежная радиоэлектроника. – №10. – 1990. – С.14-31.
5. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. – М.: Наука, 1975.
6. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. – М.: Наука, 1982.
7. Holmes R.J., Smith D.M. Titanium Diffusion into $LiNbO_3$ as a Function of Stoichiometry. – J.Appl. Phys. – 1984. – Vol.55. – №10. – P.3531-3535.
8. Reisman A., Holtzberg F. Heterogeneous Equilibria in the Systems $Li_2O-Ag_2O-Nb_2O_5$ and Oxide Models. – J.Am.Chem. Soc. – 1958. – Vol.80. – P.6503-6507.
9. Акустические кристаллы. Справочник под ред. М.П.Шаскольской. – М.: Наука, 1982.
10. Зевеке Т.А., Бузырин Ю.Н., Толомасов В.А., Перевошиков В.А. Подготовка поверхности ниобата лития и германата втаута. – Электронная техника. Сер.6. Материалы. – 1975. – В.II. – С.46-49.
11. Sugii K., Fukuma M., Iwasaki H. A Study on Titanium Diffusion into $LiNbO_3$ Waveguides by Electron Probe Analysis and X-ray Diffraction Methods. – J. of Master. Sci. – 1978. – Vol.13. – P.523-533.
12. Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н., Петрова В.З. Метод ионного обмена в технологии получения световодов в кристаллах ниобата лития. – Электронная промышленность. – 1984. – В.8 /136/. – С.28-32.
13. Buckaman A.B., Montgeias R.A. Waveguiding Surface Damage Layer in $LiTaO_3$. – Appl. Opt. – 1981. – Vol.20. – №1. – P.6-8.
14. Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M., Bridenbaugh P.M. Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate. – J.Appl. Phys. – 1971. – Vol.42. – P.1846-1848.
15. Carruthers J.R., Kaminow I.P., Stulz L.W. Diffusion Kinetics and Optical Waveguiding Properties of Outdiffused Layers in Lithium Niobate and Lithium Tantalate. – Appl. Optics. – 1974. – Vol.13. – №7. – P.326-328.
16. Kaminow I.P., Carruthers J.R. Optical Waveguiding Layers in $LiNbO_3$, and $LiTaO_3$. – Appl. Phys. Letts. – 1973. – Vol.22. – №7. – P.326-328.
17. Патент №54-184 (Япония). Способ образования световодных каналов. НКИ 104G0, МКИG02B 5/14.

18. Holman R.L., Cressman P.J. Processing and Properties of Diffused Lithium Niobate Planar Optical Waveguides. – Ferroelectrics. – 1980. – Vol.27. – №4. – P.77-80.
19. Holman R.L., Cressman P.J. Optical Damage Resistance of Lithium Niobate Waveguides. – Opt. Engng. – 1982. – Vol.21. – №6. – P.1025-1032.
20. Патент №53-2783 (Япония). Способ изготовления световода. НКИ 104G0, 104A0 МКИ G02B 5/14, C09K 3/00.
21. Патент №54-35781 (Япония). Способ изготовления световодного канала. НКИ 104G0, МКИ G02B 5/14, H01P 3/16.
22. Патент 54-189 (Япония). Способ образования селективных световых каналов. НКИ 10G0. МКИ G02B 5/14.
23. Патент №56-2928 (Япония). Световодный канал. НКИ G02B 5/174, H01P 3/16.
24. Hammer J.M., Phillips W. Low-Loss Single-Mode Optical Waveguides and Efficient High-Speed Modulators of $LiNbO_3$ on $LiTaO_3$ – Appl. Phys. Letts. – 1974. – Vol.24. – №11. – P.543-547.
25. Патент №4056304 (США). Оптический модулятор с монокристаллическими световодами из танталата лития, легированного ниобием. НКИ 305-96G, МКИ G02B 5/23.
26. Патент №56-2924 (Япония). Способ образования световодного канала. МКИ G02B 5/174.
27. Патент №1602847 (Великобритания). Оптический волноводный модулятор. НКИ G2F, МКИ G02F 1/01.
28. Tsao J.Y., Becker R.A., Ehrlich D.J., Leonberger F.J., Photodeposition of Ti and Application to Direct Writing of $Ti:LiNbO_3$ Waveguides. – Appl. Phys. Letts. – 1983. – Vol.42. – №7. – P.559-581.
29. Schmidt R.Y., Kaminow I. P. Metal Diffused Optical Waveguides in $LiNbO_3$. – Appl. Phys. Letts. – 1974. – Vol.25. – №8. – P.458-460.
30. Burns W.K., Klein P.H., West E.J., Plew L.E. Ti Diffusion in $Ti:LiNbO_3$ Planar and Channel Optical Waveguides. – J.Appl. Phys. – 1979. – Vol.50. – №10. – P.6175-6182.
31. Betts R.A., Pitt C.W., Riddle K. R., Walpita L. M. A Comparative Study of the Dopant Profiles in Diffused Planar Optical Waveguides by SIMS and Guided Wave Probe. – Appl. Phys. – 1985. – Vol.A31. – P.29-35.
32. Armenise M.N., Canali C., De Sario M., Carnero A., Mazzoldi P., Gelotti G. Characterization of $(Ti_{0.65}Nb_{0.35})O_2$ Compound as a Source for Ti Diffusion During $Ti:LiNbO_3$ Optical Waveguide Fabrication. – J. Appl. Phys. – 1983. – Vol.54. – №1. – P.62-70.
33. Fukuma M., Noda J. Optical Properties of Titanium-Diffused $LiNbO_3$ Strip Waveguides and Their Coupling-to-a-Fiber Characteristics. – Appl. Optics. – 1980. – Vol.19. – №4. – P.591-597.
34. Fukuma M., Noda J., Iwasaki H. Optical Properties in Titanium-Diffused $LiNbO_3$ Strip Waveguides. – J.Appl. Phys. – 1978. – Vol.49. – №7. – P.3693-3698.
35. Ranganath T. R., Wang S., Suppression of Li_2O Out-Diffusion from Ti-Diffused $LiNbO_3$ Optical Waveguides. – Appl. Phys. Letts. – 1977. – Vol.30. – №8. – P.376-379.
36. Esdaile R.J. Close-Tube Control of Out-Diffusion During Fabrication of Optical Waveguides in $LiNbO_3$. – Appl. Phys. Letts. – 1978. – Vol.33. – №8. – P.733-734.
37. Chen B.U., Pastor A.C. Elimination of Li_2O Out-Diffusion Waveguide in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$. – Appl. Phys. Letts. – 1977. – Vol.30. – №11. – P.570-572.
38. Jackel J.L., Ramaswamy V., Lyman S.P. Elimination of Out-Diffused Surface Guiding in Titanium Diffused $LiNbO_3$. – Appl. Phys. Letts. – 1981. – Vol.38. – №7. – P.509-511.
39. Noda J., Fukuma M., Saito S. Effect of Mg Diffusion on Ti-Diffused $LiNbO_3$ Waveguides. – J.Appl. Phys. – 1978. – Vol.49. – №6. – P.3150-3154.
40. Armenise M.N., Canali C., De Sario M., Carnera A., Mazzoldi P., Gelotti G. Characterization of TiO_2 , $LiNb_3O_8$ and $(Ti_{0.65}Nb_{0.35})O_2$ Compound Growth Observed During $Ti:LiNbO_3$ Optical Waveguide Fabrication. – J.Appl. Phys. – 1985. – Vol.54. – №11. – P.6223-6231.
41. De Sario M., Armenise M.N., Canali C., Carnera A., Mazzoldi P., Gelotti G. TiO_2 , $LiNb_3O_8$ and $(Ti_xNb_{1-x})O_2$ Compound Kinetics During $Ti:LiNbO_3$ Waveguide Fabrication In the Presense of Water Vapors. – J.Appl. Phys. – 1985. – Vol.57. – №5. – P.1482-1488.
42. Minakata M., Saito S., Shibata M., Miyazawa S. Precise Determination of Refractive Index Changes in Ti-Diffused $LiNbO_3$ Optical Waveguides. – J.Appl. Phys. – 1978. – Vol.49. – №9. – P.4677-4682.
43. De Micheli M. Nonlinear Effects in $TIPE-LiNbO_3$ Waveguides for Optical Communications. – J. Opt. Comm. – 1985. – Vol.4. – №1. – P.25-31.
44. Townsend P.D. Ion Implantation and Optical Devices. – Vacuum. – 1984. – Vol.34. – №3-4. – P.395-398.
45. Редько В.П., Штейнгарт Л.М. Состояние и перспективы использования метода ионного облучения для изготовления волноводов и схем интегральной оптики. – Зарубежная радиоэлектроника. – 1977. – №1. – С.81-98.
46. Miyazawa S. Growth of $LiNbO_3$ Single-Crystal Film for Optical Waveguides. – Appl. Phys. Letts. – 1973. – Vol.23. – №4. – P.198-200.
47. Chin G.Y., Ballman A.A., Tien P.K., Riva-Sanseverino S. Diffusion Kinetics and Optical Quality in $LiNbO_3$ Optical Waveguides. – Appl. Phys. Letts. – 1975. – Vol.26. – №11. – P.637-639.
48. Хачатурян О.А., Мадаян Р.С. Выращивание и исследование эпитаксиальных пленок $LiNbO_3$. – Электронная техника. Сер.6. Материалы. – 1978. – В.4/119. – С.41-42.
49. Fukunishi S., Uchida N., Migazawa S., Noda J. Electro-Optic Modulation of Optical-Guides Wave in $LiNbO_3$ Film Fabricated by EGM Method. – Appl. Phys. Letts. – 1974. – Vol.24. – №9. – P.424-426.
50. Лазарев М.В., Мадаян Р.С., Сухарев Б.В., Хачатурян О.А. Тонкопленочные световоды на основе эпитаксиальных слоев твердых растворов ниобата-танталата лития. – Письма в ЖТФ, 1984. – Т.10. – В.4. – С.244-247.
51. Shah M.L. Optical Waveguides in $LiNbO_3$ by Ion Exchange Technique. – Appl. Phys. Letts. – 1975. – Vol.26. – №11. – P.652-653.

52. Ермолаев В.М., Логачев Ф.А., Лындин Н.М., Мешков Б.Б., Прохоров А.М., Сычугов В.А., Шипуло Г.П. Диффузионные волноводы в $LiNbO_3$ и электрооптическая модуляция в них. – Квантовая электроника. – 1976. – Т.3. – №9. – С.2074-2076.
53. Ганьшин Б.А., Коркишко Ю.Н. Оптические свойства ионообменных световодов 55. Jackel J.L. Optical Waveguides in $LiTaO_3$: Silver-Lithium Ion Exchange. – Appl. Opt. – 1980. – Vol.19. – №12. – P.1996-1999.
54. Ангелов А.К., Золотов Е.М., Прохоров А.М., Черных В.А. Определение параметров $Ag: LiTaO_3$ волноводов. – Письма в ЖТФ, 1982. – Т.8. – №22. – С.1345-1349.
55. Ангелов А.К., Бакин Д.В., Золотов Е.М., Прохоров А.М., Щербаков Е.А. Исследование брэгговского модулятора с аподизированной структурой электродов на основе $Ag: LiTaO_3$ волноводов. – Квантовая электроника. – 1983. – Т.10. – №10. – С.1965-1969.
56. Shah M.L. Optical Waveguides in $LiNbO_3$ by Ion Exchange Technique. – Appl. Phys. Letts. – 1975. – Vol.26. – №11. – P.652-653.
57. Chen Y.X., Chang W.S.C., Lau S.S. Characterization of $LiNbO_3$ Waveguides Exchanged in $TiNO_3$ Solution. – Appl. Phys. Letts. – 1982. – Vol.40. – №1. – P.10-12.
58. Jackel J. L. High- Δn Optical Waveguides in $LiNbO_3$ Thallium-Lithium Ion Exchange. – Appl. Phys. Letts. – 1980. – Vol.37. – №8. – P.739-741.
59. Jacket J.L., Rice C.E. Variation in Waveguides Fabricated by Immersion of $LiNbO_3$ in $AgNO_3$ and $TiNO_3$; the Role of Hydrogen. – Appl. Phys. Letts. – 1982. – Vol.41. – №6. – P.508-510.
60. Ганьшин В.А., Иванов В.Ш., Коркишко Ю.Н., Петрова В.З. Особенности ионного обмена в кристаллах ниобата лития. – ЖТФ, 1985. – Т.55. – В.10. – С.2070-2072.
61. Jackel J.L., Rice C.E., Veselka J.J. Proton Exchange for High-Index Waveguides in $LiNbO_3$. – Appl. Phys. Letts. – 1982. – Vol.41. – №7. – P.607-608.
62. Rice G.H., Jackel J.L., Brown W.L. Measurement of the Deuterium Concentration Profile in a Deuterium-Exchanged $LiKbO$, Cryst.
63. Canali C., Carnera A., Della Mea G., De La Rue R.M., Nutt A.C.G., Tobini J. R. Proton-Exchanged $LiNbO_3$ Waveguides: Materials Analysis and Optical Characteristics. – Proc. SPIE. – 1984. – Vol.460. – P.49-55.
64. Бурицкий КС., Золотов Е.М., Черных В.А. Исследование $H:LiNbO_3$ световодов. – Письма в ЖТФ, 1983. – Т.9. – В.2. – С.72-75.
65. Агучин В.В., Захарьяш Т.И. Исследование оптических волноводов типа $H:LiNbO_3$. – ЖТФ, 1984. – Т.54. – В.5. – С.977-979.
66. De Micheli M., Botinadu J., Neveu S., Sibillot P., Ostrowsky D.B., Papuchon M. Independent Control of Index and Profiles in Proton Exchanged Lithium Niobate Guides. – Opt. Letts. – 1985. – Vol.8. – №2. – P.114-115.
67. Rice C.E., Jackel J.L. $HNbO_3$ and $HTaO_3$: New Cubic-Perovskites Prepared from $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ via ion exchange. – J. of Solid State Chem. – 1982. – Vol.8. – №2. – P.114-115.
68. Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н., Петрова В.З. Формирование аутдиффузных световодов в $LiNbO_3$ при низких температурах в расплавах солей. – Письма в ЖТФ, 1983. – Т.9. – В.19. – С.1197-1900.
69. Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н., Петрова В.З. Особенности формирования $H:LiNbO_3$ световодов. – ЖТФ, 1985. – Т.55. – В.11. – С.2224-2227.
70. Becker R.A. Comparison of Guided-Wave Interferometric Modulators fabricated $LiNbO_3$ via Ti Indiffusion and Proton Exchange. – Appl. Phys. Letts. – 1983. – Vol.45. – №2. – P.151-155.
71. De Micheli M., Botineau J., Sibillot P., Ostrowsky D.B., Papuchon M. Fabrication and Characterization of Titanium Indiffused Proton Exchange (TIPE) Waveguides in Lithium Niobate. – Opt.Comm. – 1982. – Vol.42. – №2. – P.101-105.
72. De Micheli M., Botineau J., Neveu S., Sibillot P., Ostrowsky D.B., Papuchon M. Extension of Second-Harmonic Phase-Matching Range in Lithium Niobate Guides. – Opt.Letts. – 1983. – Vol.8. – №2. – P.116-118.

Надійшла до редакції 13.03.2005 р.

УДК 621.391.833

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РАДИОМЕТРА
С ШУМОВЫМ ГЕТЕРОДИНОМ

В.А.Богатырёв, С.П.Сергиенко, Н.Ф.Шпаренко

В настоящее время разработана широкая шкала радиометров – приборов для измерения потока мощности. Однако необходимость повышения их чувствительности остается, что связано с разработкой систем радиовидения, к которым предъявляются жесткие требования по времени накопления сигнала [1-6].

По принципу действия можно разделить радиометры на два типа. Первый – это приборы прямого усиления, с последующем детектированием усиленного сигнала. Приборы этого класса обладают большой рабочей полосой частот, это позволяет при измерении потока мощности обеспечить большую мощность входного сигнала. Однако им свойственен недостаток, который нивелирует достоинство обеспеченное широкополосностью – значительный уровень шумов входного каскада усилителя. Второй класс – это радиометры гетеродинного типа. Гетеродинные радиометры переносят измеряемый сигнал из диапазона СВЧ в диапазон радиочастот, где производится дальнейшее усиление и преобразование сигнала. Радиометры этого класса обладают большой чувствительностью низкочастотного тракта, что связано с развитостью элементной базы и простотой реализации устройств для обработки электрических сигналов радиочастотного диапазона. Из-за узкополосности к недостаткам этого класса приборов следует отнести относительно малую мощность входного сигнала, что понижает чувствительность прибора в целом.

Недостатки свойственные приборам выше указанных типов можно устранить в комбинированных радиометрах, которые широкополосный входной сигнал переносят в область радиочастотного диапазона [7]. С этой целью необходимо использовать в качестве гетеродина генератор шума с полосой генерируемых частот, равной полосе принимаемого сигнала. Использование генератора шума, как гетеродина, будет снижать флуктуационную чувствительность, но это будет компенсироваться более широкой полосой устройства. Схема радара с генератором шума в качестве гетеродина представлена на рис. 1, где 1 – антенна; 2 – модулятор; 3 – нелинейный перемножитель; 4 – усилитель; 5 – синхронный детектор; 6 – индикатор; 7 – шумовой гетеродин; 8 – генератор модулирующих импульсов.

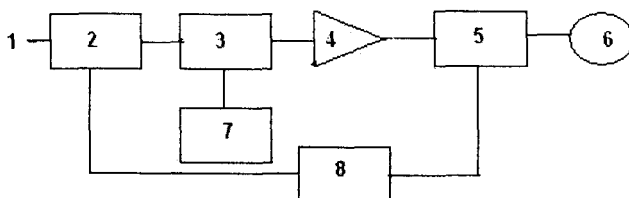


Рис.1.

Для создания теории, описывающей работу радиометра с генератором шума в качестве гетеродина и оценки его эффективности по сравнению с радиометрами прямого усиления и гетеродинного типов, необходимо описать преобразование широкополосного случайного сигнала большой амплитуды на нелинейном неинерционном элементе. Здесь нужно объяснить термин «большая амплитуда». Считаем, что сигнал имеет большую амплитуду, если выходную характеристику нелинейного элемента нельзя аппроксимировать степенным рядом, содержащим несколько первых членов разложения в степенной ряд. Например, если использовать в качестве нелинейного элемента, на котором происходит гетеродинирование, диод Шотки, вольтамперная характеристика которого описывается выражением:

$$j=j_0[\exp(q_0U/kT)-1] \quad (1)$$

где: j_0 – темновой ток, q_0 – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, то вид вольтамперной характеристики сохраняется до амплитуд входного сигнала $U \sim 0.5$ В, что соответствует значению аргумента, входящего в экспоненту $q_0 0.5/kT=20$. Поэтому для сигналов такой амплитуды при разложении в ряд вольтамперной характеристики нелинейного преобразования необходимо учитывать более 20 членов ряда Тейлора.

Интерес к нелинейному преобразованию шумовых сигналов большой амплитуды актуален и в связи с разрабатываемыми в последнее время шумовыми радарами, в которых для получения корреляционного сигнала проводят нелинейную свертку двух сигналов - излучаемого и отраженного [8].

Спектральная мощность шума на выходе нелинейного элемента определяется корреляционной функцией задаваемой выражением:

$$K(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x_1) \cdot f(x_2) \cdot P(x_1, x_2, \tau) \cdot dx_1 \cdot dx_2 \quad (2),$$

где: x – входной случайный сигнал, имеющий ограниченный спектр вида, представленного на рис.2, корреляционная функция которого определяется по формуле:

$$K_{\text{вх}}(\tau) = \frac{\sin(\tau)}{\tau} \quad (3)$$

Преобразуя (2), имеем:

$$K(t, \tau, \sigma_1, \sigma_{20}) = e^{\frac{(\sigma_1^2 + \sigma(t, \sigma_1, \sigma_{20})^2)}{2}} \cdot (e^{\tau(t) \cdot \sigma_1 \cdot \sigma(t, \sigma_1, \sigma_{20})} - 1) \quad (4)$$

Спектр мощности на выходе нелинейного перемножителя находим из выражения:

$$W(t, \omega, \sigma_1, \sigma_{20}) = \left[\int_{-\infty}^{\infty} K(t, \tau, \sigma_1, \sigma_{20}) \cdot \cos(\tau \cdot \omega) \cdot d\tau \cdot 1 - \left(\int_{-\infty}^{\infty} K_1(\tau, \sigma_1) \cdot \cos(\tau \cdot \omega) \cdot d\tau \right) \right] \quad (5)$$

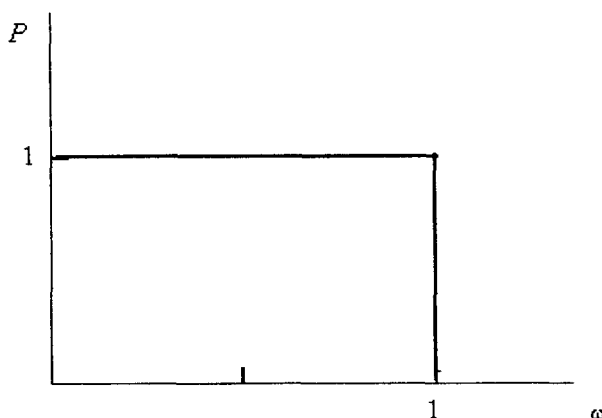


Рис.2

При модуляции полезного сигнала выходной сигнал становится нестационарным. Усредняя последний по периоду модуляции, получим среднее значение спектра мощности на выходе нелинейного элемента [9]

$$L(\omega, \sigma_1, \sigma_{20}) = \frac{\int_0^{2\pi/\Omega} W(t, \omega, \sigma_1, \sigma_{20}) \cdot dt}{\frac{2 \cdot \pi}{\Omega}} \quad (6)$$

На рис.3 представлен график спектра мощности для случая $\sigma=15$. На графике точке $\sigma=0,004$ соответствует мощность шума Найквиста на сопротивлении 100 Ом, с температурой 300 К и полосой частот 10 ГГц. Преобразование осуществляется на нелинейном пассивном элементе, поэтому размазывание входного сигнала по спектру частот, в силу закона сохранения энергии, полезно. то приводит к снижению спектра мощности на частоте модуляции близкой к нулевой.

Мощность полезного сигнала на частоте модуляции определяется амплитудой первой гармоники от математического ожидания сигнала на выходе нелинейного перемножителя:

$$A(t, \sigma_1, \sigma_{20}) = (e^{\sigma(t, \sigma_1, \sigma_{20})^2}) \cdot (1 - (e^{\sigma_1^2} - 1)) \quad (7)$$

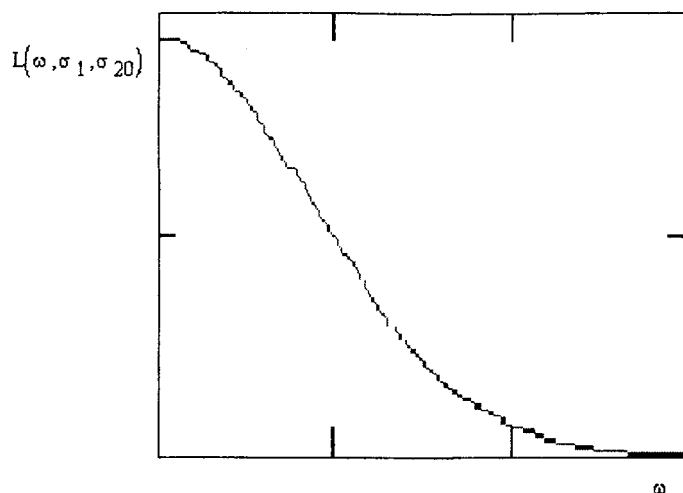


Рис.3

Мощность первой гармоники на выходе перемножителя

$$P_1(\omega, \sigma_1, \sigma_{20}) = \int_0^{2\pi/\Omega} A(t, \sigma_1, \sigma_{20}) \cdot \cos(t \cdot \omega) \cdot dt \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi}{\Omega} \right) \quad (8)$$

Отношение мощности полезного сигнала к шуму на выходе нелинейного элемента определяется выражением:

$$s(\omega, \sigma_1, \sigma_{20}) = \frac{P(\omega, \sigma_1, \sigma_{20})^2}{L(\omega, \sigma_1, \sigma_{20}) \cdot \Delta f} \quad (9)$$

Множитель Δf в знаменателе определяется полосой пропускания низкочастотного тракта после нелинейного элемента. График отношения сигнал/шум для мощности полезного сигнала $\sigma=0,004$ на частоте модуляции представлен на рис. 4. Точка на графике, соответствующая мощности гетеродина $\sigma=0$, показывает отношению сигнал/шум для радиометра прямого усиления. Как видно из графика, с ростом мощности гетеродина эффективность преобразования сначала понижается до амплитуды $\sigma=2$, а затем растет. При значении амплитуды гетеродина $\sigma=10$ отношение сигнал/шум превышает значение, соответствующее радиометру прямого усиления.

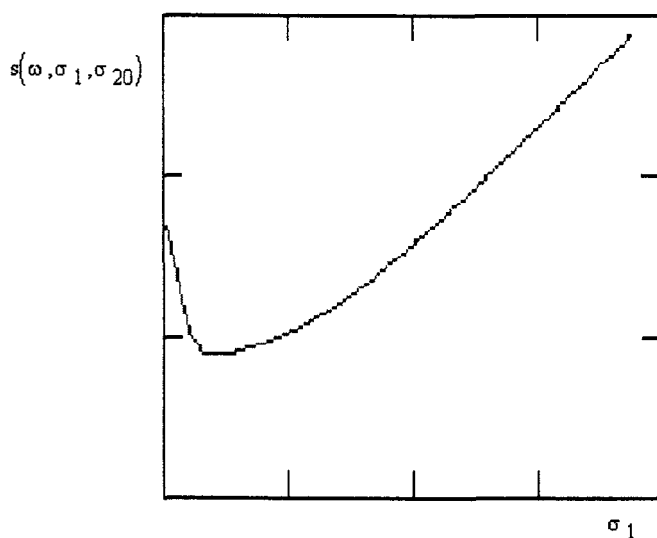


Рис.4

РЕЗЮМЕ

Був проведений математичний аналіз роботи радіометра з шумовим гетеродином. Був отриман спектр потужності після нелінійної трансформації, отримано вираз, котрий зображує відношення сигнал/шум на виході нелінійного перемножувача.

SUMMARY

Mathematical analysis of radiometer performance with noise oscillator was conducted. We received power spectrum of signal after nonlinear transformation, we received formula, which describes relation signal/noise on output of nonlinear multiplier.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скрипник Ю.А. Измерительные устройства с коммутационными преобразователями // Киев: Вища школа. – 1975.
2. Патент №27625 (Украина). Модуляційний радіометр / Скрипник Ю.О., Перегудов С.М., Яненко О.П. – Бюл. №4. – 2000.
3. Патент №28122 (Украина). Нульовий модуляційний радіометр / Скрипник Ю.О., Яненко О.П. – Бюл. №4. – 2000.
4. Николаев А.Г., Перцов С.В. Радиотеплокация. – М.: Изд. Сов. радио. – 1964.
5. Яненко О.П. Основні принципи побудови вискочутливих комутаційно-модуляційних радіометрів міліметрового діапазону // Вісник ЖІТІ, 1998. – С.111-118.
6. Бережной В.А., Кужель В.И., Тузенко А.П., Муськин Ю.Н., Демьяненко Ю.А., Рябчук А.Ф., Санкин В.А., Черный Б.С., Шилов С.А. Многоканальный радиометр для систем радиовидения. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2003. – С.14-15.
7. А.В. Абалешев, И.С. Абалешева, В.Г. Крыжановский, С.П. Сергиенко, Н.А. Шепилов. Новый метод измерения теплового СВЧ излучения. Материалы научно-технической конференции. «Приборостроение- 92». – Винница–Керчь. – 1992. – С.47.
8. K.A. Lukin. The principles of noise radar technology. The first international workshop on the “NOISE RADAR TECHNOLOGY”. Yalta, 2002. – P.13-22.
9. Б.Р. Левин. Теоретические основы статистической радиотехники. Книга 1. – М. Изд. Сов. радио. – 1974. – С.147.

Надійшла до редакції 12.03.2005 р.

УДК 622.621.928.8

**УСКОРЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ЖИДКОСТЕЙ
МАГНИТНЫМИ ФИЛЬТРАМИ С ДВУХУРОВНЕВЫМИ ФЕРРОМАГНИТНЫМИ
НАСАДКАМИ***С.В.Горобец, О.Ю.Горобец, Ю.Н.Пименов, И.А.Мельничук, Ю.А.Легенький*

В настоящее время наряду с другими методами очистки магнитные методы с использованием высокоградиентных ферромагнитных насадок (ВГФН) получили широкое распространение для очистки технологических и сточных вод в металлургии, химической промышленности, в тепловой и атомной энергетике, строительстве, а также в коммунальном и сельском хозяйстве [1-3]. Магнитные очистные устройства, как самостоятельно, так и в составе гибридных методов и устройств, применяются для удаления самых различных дисперсных фаз, в числе которых продукты коррозии, ионы тяжелых металлов, фосфаты, различные изотопы, радионуклиды, органические компоненты биологических сред, абразивные частицы, песок, маслосодержащие сточные воды и другие загрязнения [3-5]. Дальнейшее расширение применения магнитных фильтров (сепараторов) идет в двух направлениях – разработка гибридных методов и устройств высокоградиентной магнитной фильтрации (сепарации) (ВГМФ(С)) и разработка ВГМФ(С) с высокоградиентными ферромагнитными насадками с большей емкостью и большими градиентами магнитного поля [6, 8]. Так в работах [6, 7] показано, что необходимо формировать ВГФН, которые имеют многочисленные неоднородности на поверхности для того, чтобы они генерировали большие градиенты магнитного поля и служили захватывающими центрами для микронных и субмикронных частиц. При этом показано, что, чем меньше сепарируемые частицы, тем меньших размеров должны быть отдельные элементы насадки, и, что наиболее эффективно, парамагнитные частицы улавливаются ВГФН, характерные размеры неоднородностей которой соизмеримы с размером улавливаемых частиц [6-8]. Например, для частиц размером 0,2 мкм, характерный размер насадки должен быть не более 5 мкм [6], для частиц размером 4–5 мкм характерный размер насадки должен быть порядка 15 мкм [7].

В работе [6] предлагается три способа создания ВГФН с большей емкостью и большими градиентами поля: 1) Контролируемая коррозия с использованием в качестве основы 25 мкм стальной нити для насадки. 2) Рост никелевых дендритов микронных размеров на поверхности нити из нержавеющей стали методом химического парового осаждения. При этом размеры дендритов на 1–2 порядка меньше, чем диаметр стальной нити. 3) Гидроэрозия. Такие высокоградиентные ферромагнитные насадки [6] улавливают, например, 0,8 мкм частицы PuO_2 и имеют потенциал их совершенствования для ВГМФ(С) наночастиц.

В работах [9-11] для расширения сферы применения ВГМФ(С) предлагается разрабатывать многоуровневые ВГФН, предложены способы формирования ВГФН, которые позволяют формировать ВГФН с заданной структурой, каждый улавливающий центр которой состоит из кластера мелкодисперсных частиц и содержит несколько уровней для улавливания примесей, при этом каждый уровень существенно отличается величинами градиентов МП. Такие насадки позволяют создавать неоднородности необходимых размеров и разброс по дисперсности улавливающих центров, а также регулировать емкость таких насадок за счет изменения расстояния между отдельными элементами насадок. В работе [12] теоретически рассчитаны оптимальные параметры таких многоуровневых ВГФН для МФ(С), которые обеспечивают необходимую емкость и тонкость очистки при минимальной материалоемкости магнитных очистителей.

В данной работе предлагается экспериментальное исследование эффективности улавливания многоуровневых ВГФН и их фрагментов и сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчетами, предложенными в работе [12]. В частности проведено экспериментальное сравнение эффективности захвата примесей отдельным (одноуровневым) элементом насадки и этим же элементом, когда он является вторым уровнем улавливания.

Исследование эффективности работы многоуровневых ВГФН и их элементов проводилось на установке [13], которая содержит следующие основные элементы: электромагнитную систему, проточную систему с кюветой, систему визуализации, включающую микроскоп, видеокамеру и компьютер.

В качестве элементов двухуровневой насадки использовались стальные шарики, полученные по технологии [14]. Для первого уровня брался шарик диаметром 355 мкм, который стационарно крепился на немагнитную иглу методом контактной сварки. К нему последовательно крепились каждый раз насадки второго уровня диаметром 40, 69, 120, 173, 275 и 337 мкм. Для того чтобы все насадки оказались в одинаковых условиях, насадки второго уровня крепились к насадке первого уровня точно в центре области улавливания примеси. После серии экспериментов, одна насадка второго уровня сменялась другой. Для сравнения эф-

фективности многоуровневых насадок, отдельно исследовалась эффективность одиночных насадок диаметром 40, 69, 120, 173, 275, 337 мкм. В качестве улавливаемой примеси использовался оксид гольмия Ho_2O_3 , внесенный в водный раствор полиэтилен оксида в концентрации 0,5 г/л. Вязкость модельной жидкости составляла 20 сСт. Величина внешнего магнитного поля, приложенного к системе, равнялась 2000 Э, его направление совпадало с осью, проходящей через центры насадок. Поток модельной жидкости был направлен перпендикулярно напряженности магнитного поля, его скорость составляла 0.35 м/час.

Анализ кинетики образования кластера показал, что для сравнения эффективности захвата отдельного элемента и насадки в целом можно выбрать два характерных значения размера кластера уловленных примесей в определенные моменты времени. Характеристика эффективности действия насадки в целом, была определена в интервале времени формирования кластера, $\tau=30$ мин., когда скорость улавливания насадкой примесных частиц являлась технически большой. При дальнейшем увеличении времени наблюдения, скорость захвата частиц из потока становилась столь малой, что технически использовать насадку для очистки рабочей жидкости было не рентабельно. Размер кластера, определяющий емкость элемента второго уровня насадки, находили в некоторый характерный интервал времени, существенной особенностью которого являлось раздельное осаждение примеси на насадку первого и второго уровней (τ_1). Таким образом, при наблюдении процесса захвата двухуровневой системы во времена меньшие τ_1 , наблюдался захват примеси раздельно на первом и втором элементе насадки, если же время наблюдения превышало значение τ_1 , кластеры примеси, захваченные на первом и втором уровне, сливаются.

Временные интервалы τ_1 для насадок второго уровня различного диаметра различны и растут с увеличением размера насадки. Так для насадки второго уровня диаметром 40 мкм интервал τ_1 составляет 3 минуты, для насадки диаметром 69 мкм - 15 минут, а для насадки 120 мкм примесь захватывается в основном элементом второго уровня на протяжении всего эксперимента, время которого составляло 30 минут.

Анализ временных зависимостей показал, что в интервале времени от 0 до 3 минут кластер, образовавшийся на двухуровневой насадке со вторым уровнем диаметром 40 мкм, в 16 раз превышает кластер, образовавшийся на одиночной высокоградиентной магнитной насадке диаметром 40 мкм за тот же период времени (в идентичных условиях проведения эксперимента).

На рис. 1 приведено семейство кривых (1-5), показывающих зависимости размеров площади сечения налипшего кластера уловленных примесей от размера элемента второго уровня многоуровневой насадки в различные интервалы времени. Из графиков видно, что для насадки диаметром 69 мкм все зависимости имеют максимум. Для сравнения приведена зависимость площади сечения уловленного кластера на одноуровневых насадках различного диаметра после 30 минут извлечения примесей из модельной жидкости (кривая 6), из рисунка видно, что сечение кластера уловленных примесей монотонно растет при увеличении диаметра насадки.

Из проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что двухуровневые структуры работают значительно эффективнее, чем одноуровневые, так как существенно увеличивают емкость насадки. Кроме того, значительно возрастает скорость извлечения примесей из модельной жидкости. Из рис. 1 видно, что, например, насадка второго уровня диаметром 69 мкм за 3 мин. извлекает из модельной жидкости больше примесных частиц, чем такая же одиночная (одноуровневая) насадка за 30 мин., насадка второго уровня диаметром 120 мкм за 5 мин. извлекает из модельной жидкости такой же объем примесных частиц, как такая же одиночная (одноуровневая) насадка за 30 мин. и т.д. Таким образом, второй уровень насадки значительно интенсифицирует процесс извлечения примесей из жидкости и увеличивает емкость ВГФН. При этом оптимальное соотношение характерных размеров первого и второго уровня насадки приблизительно равно 1/5.

Исходя из полученных экспериментальных результатов, по методике, включающей воздействие магнитного поля на массив частиц была изготовлена многоуровневая ВГФН, за первый уровень которой была выбрана ферромагнитная крупноячеистая сетка, изготовленная из нержавеющей стали толщиной 2 мм. Второй уровень ВГФН сформирован из кластеров мелкодисперсных частиц диаметром порядка 400 мкм.

На рис. 2 представлена фотография сетки, описанная выше, с ячейкой сетки, указанной стрелкой, на которую нанесен дополнительный уровень ВГФН, то есть кластеры частиц диаметром около 400 мкм с расстоянием между отдельными кластерами частиц порядка 200 мкм. Приведенные на рисунке данные получены после улавливания модельной примеси парамагнитных частиц оксида гольмия с дисперсностью 1-3 мкм в течение 5 мин. Из рисунка видно, что примеси задерживаются, в основном, на многоуровневой ВГФН.

Сравнение эффективности работы многоуровневой ВГФН и ферромагнитной насадки, состоящей только из крупноячеистой сетки, демонстрирует рис. 3. Рисунок представляет собой фотографию сетки, на часть ячеек которой, для наглядности, нанесен дополнительный уровень ВГФН (такой, как описано выше). Из рис. 3 видно, что насыщение ВГФН, состоящей только из крупноячеистой сетки, со временем происходит существенно хуже, чем ВГФН, имеющей дополнительный уровень улавливания примесных частиц.

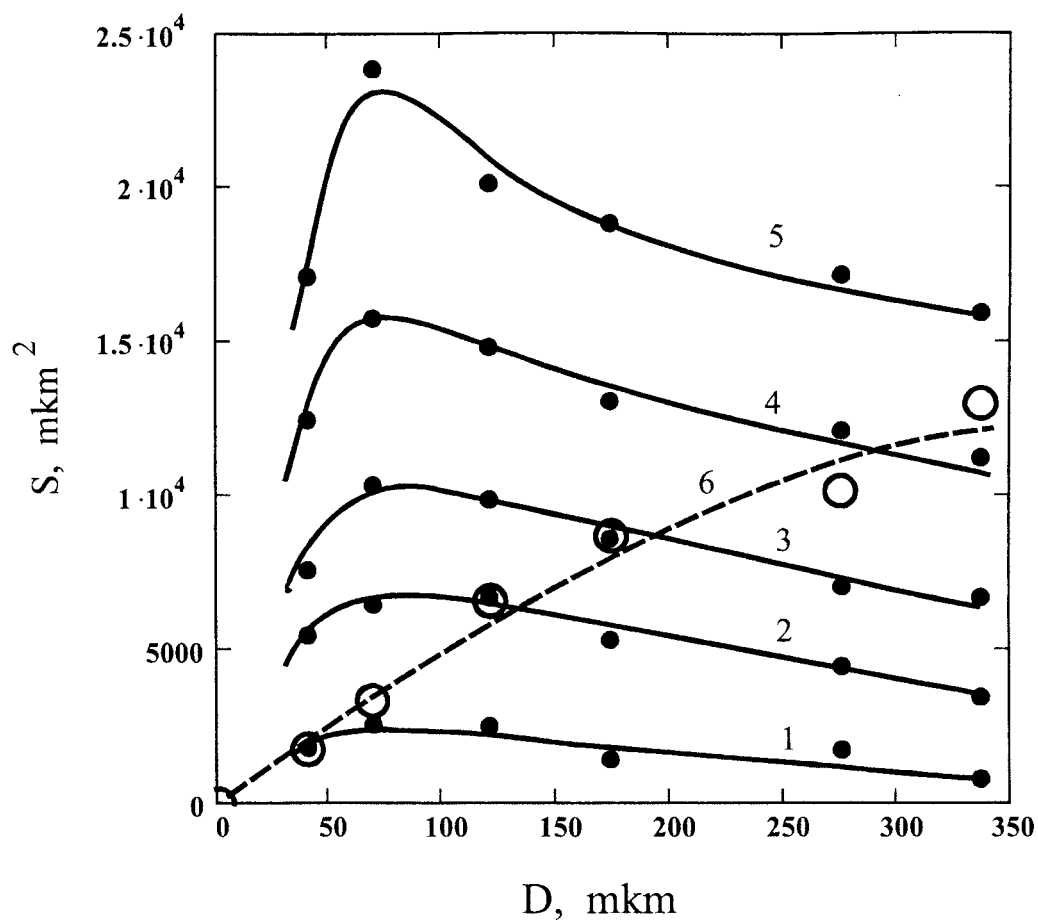


Рис. 1. Зависимости площади сечения налипшего кластера захваченных частиц от размера элемента второго уровня двухуровневой насадки (кривые 1-5) для различных интервалов времени (1-1 мин., 2-5 мин., 3-10 мин., 4-20 мин., 5-30 мин.), 6- для одиночных насадок через 30 мин. улавливания.

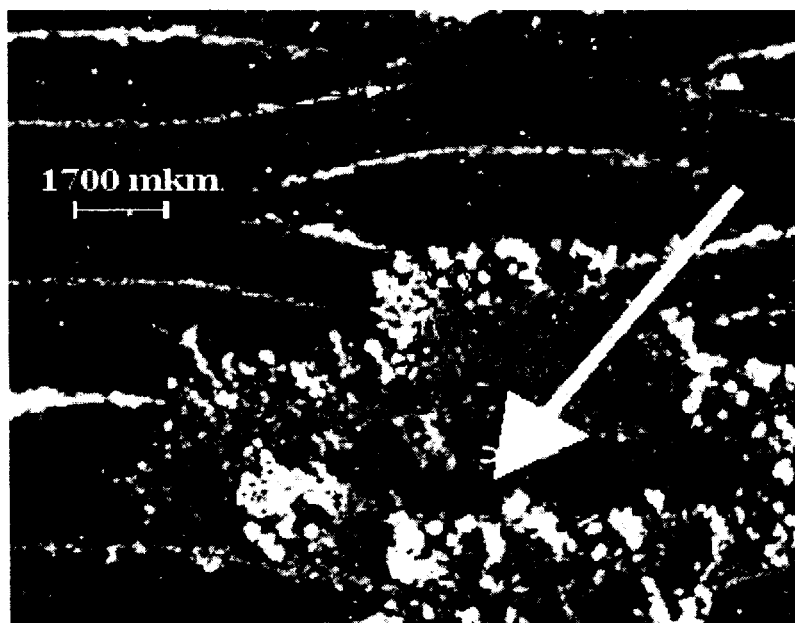


Рис. 2. Фрагмент сеточной ВГФН. Стрелкой показан центр ячейки, по периметру которой нанесен дополнительный уровень ВГФН.

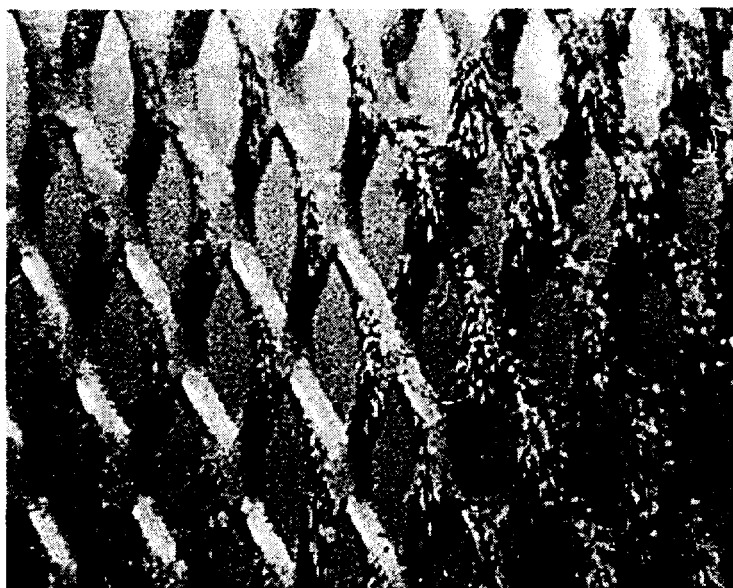


Рис. 3. Фрагмент ВГФН, состоящей из крупноячеистой сетки. На часть насадки нанесен дополнительный уровень (правая половина рисунка).

ВИВОДИ

Таким образом, в настоящей работе показано, что создание второго уровня ВГФН при оптимальном соотношении размеров насадок первого и второго уровней, которое в общем случае может зависеть от физических параметров системы магнитного фильтра и движущейся в нем жидкости с примесными частицами, может значительно усилить эффективность процесса улавливания парамагнитных примесей ВГМФ(С) без существенного увеличения их материалоемкости и изменения гидродинамических характеристик.

РЕЗЮМЕ

Проведено експериментальне порівняння ефективності захвату домішок окремим (однорівневим елементом) насадки та таким же елементом, коли він уявляє собою другий рівень дворівневої уловлюючої насадки.

Показано, що дворівневі структури працюють значно ефективніше, ніж однорівневі, так як значно підвищують ємність насадки та значно підвищують швидкість вилучення домішок із рідини, яку очищують.

Показано наявність перерозподілу зон захвату парамагнітних часток у разі формування на сі точних структурах додатного високоградієнтного рівня уловлювання.

SUMMARY

The experimental comparison of effectiveness of impurities capture by a separate (single-level) unit of a head and by the same unit when it serves as the second level of a two-level head has been carried out.

It is shown, that two-level structures work much more effectively than single-level ones since they essentially increase head capacity and considerably raise the extract rate of impurities out of a purifying liquid.

The presence of redistribution of capture areas of impurity particles is shown at adding to net catching structures of additional high-gradient level of catching.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сандуляк А.Б. Новое в технике и технологии физических методов чистки жидкостей и газов – Киев, 1989. – 56 с.
2. Radovenchik V.M., Shut'ko A.P., Gomelya N.D. // Chemistry and technology of water. – 1995. – V.17. – №3. – P.274-300.
3. Gusev B.A., Yefimov A.A., Moskvina L.N. et al. // Atomic energy. – 1991. – V.60. – №6. – C.412-413.
4. De Latcur, C. Magnetic Separation in Water pollution Control // IEEE Trans.Magn. – 1973 – 9. – P.314-316.
5. R.R.Oder HGMS – Theory and Application// IEEE Trans. Magnetics. V. MAG-12. – 1976. – P.428-438.
6. Laura A.Word, David Devlin, Dallas D. Hill, Dennis D.Padilla, Coyne F. Prenger Experiments Aim to Extend the Limits of Magnetic Separation (*continued*) // The Actinide Research Quarterly. Nuclear Materials Technology Division. – 1999. – P.1-3.
7. Tao Deng, Mara Prentiss, George M. Whitesides. Fabrication of magnetic microfiltration systems using soft lithography Appl.Phys.Lett. – 2002. – 80 (3). – P.461-463.

8. Горобец С.В., Кучко А.Н. Влияние характерных размеров насадок магнитных фильтров на эффективность коагуляции ферро- и неферромагнитных частиц // Машиностроитель. – 1996. – №4. – С.21-22.
9. Горобец С.В. Совершенствование магнитных фильтров на основе использования нового фильтрующего элемента // Изв. ВУЗ. Машиностроение. – 1992. – №4-6. – С.54-57.
10. Gorobets S.V., Melnichuk I.A. Ordering of two-dimensional system of ferromagnetic particles in magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1997 – V.182. – P.61-64.
11. Gorobets S.V., Melnichuk I.A., Legenkiy Yu.A. Break-up of Ni microparticles clusters in a magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – V.222. – P.159-162.
12. Горобец С.В., Горобец О.Ю. Оптимизация функциональных параметров высокоградиентных ферромагнитных насадок магнитных фильтров для очистки жидких сред. // Химия и технология воды. – 2003. – №6. – С.505-514.
13. Горобец С.В., Пименов Ю.Н. Установка для исследования взаимодействия насадок магнитных фильтров с неферромагнитными частицами // Наука производству. – 1998. – №4. – С.28-31.
14. Патент 24124 Украины В 01D 35/06 В 03 С1/30 от 31.08.98 Способ получения металлических гранул / Горобец С.В., Пименов Ю.Н.

Надійшла до редакції 06.04.2004 р.

УДК 669:018; 669: 788; 621

О ФОРМИРОВАНИИ РЕАКЦИОННО-ДИФфуЗИОННОЙ ЗОНЫ ПРИ ГАЗОВОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОТОКОВ ЭНЕРГИИ

Ю.М.Буравлев, О.О.Демянюк

Несмотря на то, что различные виды термической обработки (ТО) и химико-термической обработки (ХТО) с применением КПЭ используются все более широко в промышленности, а также изучались в многочисленных исследованиях [1-10], до настоящего времени проблема оптимизации состава газовой среды для ХТО в этом аспекте является недостаточно решенной. Поэтому при выборе условий (состав газовой среды, температура процесса, его продолжительность и т.д.) для ХТО конкретных металлов и сплавов имеющийся банк данных является часто недостаточным (табл.).

Целью работы являлось изучение особенностей влияния состава рабочей газовой среды на свойства металлов и сплавов при использовании дуговых и искровых разрядов.

Поскольку ТО и ХТО существенно изменяют различные физико-технологические и физико-химические свойства металлов и сплавов, то возникает вопрос о приемах оценки таких изменений. В [6] подчеркивается, что практика контроля качества сплавов основывается на конкретных стандартах и технических условиях, в которых регламентируются многочисленные показатели различных свойств. Вместе с этим, в [6] указывается на возможность характеристики свойств на основании относительно простых измерений, таких как твердость, оценивать другие свойства, опираясь на известные экспериментальные данные.

Таким образом, этот метод измерения, отличающийся относительной простотой и надежностью, позволяет характеризовать физико-механические изменения в металлах и сплавах, происходящие в результате воздействия на них определенных факторов.

Применялась следующая аппаратура:

1. Для металлографических исследований структуры обработанных образцов использовался оптический микроскоп МИМ-8;
2. Для исследования микротвердости по глубине в обработанных зонах образца использовался микротвердомер ПМТ-3 с алмазной пирамидкой.
3. В случае исследования изменений структуры и свойств металлов и сплавов под воздействием КПЭ, использовалась установка (рис. 1), разработанная нами ранее [10]. Эта установка позволяет при использовании дисковых вращающихся образцов существенно (20-30 раз) уменьшить удельное время обработки;
4. В качестве источника КПЭ использовался дуговой генератор ДГ-2 (ток разряда 2 – 2,5 А), искровой генератор АRL-31000.

Объектом исследования служили стали разного состава, а также другие металлы (титан, алюминий, бронза), которые подвергались различным вариантам ХТО с применением NH_3 , CH_4 , смесью бутана-пропана ($C_4H_{10}C_3H_8$) и др.

Далее из образцов готовились поперечные шлифы с целью получения в разрезе микроструктуры поверхно-

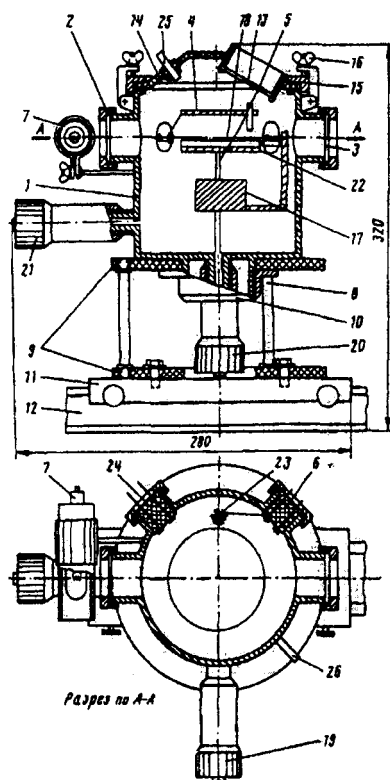


Рис. 1. Схема установки: 1 – стальная цилиндрическая камера; 2, 3 – иллюминаторы; 4 – электрододержатель; 5 – устройство для установки образца; 6 – окно с изолятором из фторопласта; 7 – консольный осветитель; 8 – стойки; 9 – текстолитовые диски; 10 – планшайба; 11 – рейтер; 12 – рельс спектрографа; 13 – иллюминатор для фото- и киносъемки; 14 – крышка установки; 15 – прижимное кольцо; 16 – барашки; 17 – двигатель; 18 – дисковых образцов; 19, 20, 21 – рукоятки; 22 – столик для установки дискового образца; 23 – электрододержатель; 24 – стойка электрододержателя; 25 – вводы для термопары; 26, 27 – штуцера для подвода и отвода газа

стных слоев:

- на абразивном круге снималась часть металла до получения плоской поверхности;
- образец заливался эпоксидной смолой;
- абразивными шкурками производилась обработка;
- образец полировался на войлочном круге;
- поверхность шлифа очищалась спиртом, промывалась и травилась.

Реактив для травления: раствор 2,5% азотной кислоты (HNO_3) в этиловом спирте, в случае нержавеющей сталей применялась "царская водка".

Таблица. Процессы газового азотирования и низкотемпературной нитроцементации [7]

Процесс	Температура, °C	Среда	Разработчик
1	2	3	4
Азотирование	450 - 570	100% NH_3	-
	450 - 570	10 - 30% NH_3 / 90-70% ($\text{N}_2 + \text{H}_2$)	Россия
	600 - 800	100% NH_3	Германия
	600 - 800	20 % NH_3 + 80 % ($\text{N}_2 + \text{H}_2$)	Россия
	530 - 560	20 % NH_3 + 80 % N_2	Россия
	540 - 580	NH_3 + 1 - 10 % O_2	Германия
	450 - 650	NH_3 + 0,5 - 5 % воздух NH_3 + 0,1-1 % O_2	Германия США
	550 - 750	NH_3 + 5 - 50 % воздуха NH_3 + 0,2 - 10% O_2 NH_3 + 0,5 - 15 % H_2O (пар) NH_3 + 5 - 60 % CO_2	Германия
Оксиуглеродо-азотирование	450 - 650	I ступень NH_3 + 10 % O_2 II ступень NH_3 + 10% O_2	США
	570	NH_3 экзогаз в соотношении 1/2	Германия
	570	$\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \text{O}_2^*$ $\text{CH}_4/\text{NH}_3 = 1$	США
		$\text{CH}_4 + \text{NH}_3/\text{O}_2 = 25 - 30$	
Углеродоазотирование (низкотемпературная нитроцементация)	570 - 680	NH_3 + 5 - 20 % CO_2	Болгария
	500 - 600	40 - 50% NH_3 + 40 60% CH_4 + 1 - 10% CO_2	Россия
	570	50 % NH_3 + 50 % эндогаза	Германия
	540 - 620	50 % NH_3 + 50 % эндогаза	Япония
	570 - 660	50% NH_3 + 50% C_3H_8	Чехословакия
	570	30 % NH_3 + 70 % CH_4	Россия
	570	70 % NH_3 + 30 % CH_4	Россия
	600 - 700	50 % NH_3 + 50 % эндогаза	Германия
	570	I ступень - NH_3 ; II ступень - $\text{NH}_3 + \text{CH}_4$;	Германия

* Процентное соотношение в описании отсутствует

Структурные преобразования исследуемых образцов изучались металлографическим способом, который включал в себя выявление микроструктуры материалов и измерение микротвердости. Значения микротвердости определялись по известной формуле

$$H_\mu = 1,854 \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

где P – нагрузка на индентор (кг); d – диаметр отпечатка (мм).

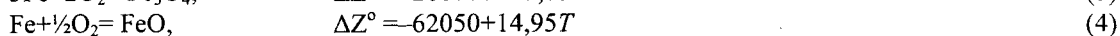
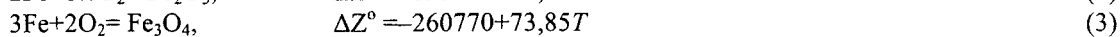
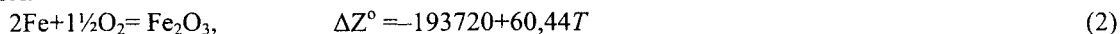
Точность измерений составляла около 10-15% отн.

Часть из полученных данных представлена на рис. 2.

Оценка взаимного расположения кривых микротвердости приводит к заключению о существенном влиянии состава газовой среды на свойства и глубину диффузионных слоев.

Весьма значительно изменение состава газовой среды влияет на процессы формирования поверхностных слоев обрабатываемых сплавов, о чем свидетельствуют следы воздействия искровых и дуговых разрядов, а также изменения эрозии сплавов при вариации условий обработки (рис. 3,4).

Особое значение имеют окислительные процессы, которые, согласно [13], протекают следующим образом:



Сопоставление полученных экспериментальных данных в настоящей работе с имеющимися в литературе позволяют наметить некоторые фрагменты физической модели влияния состава рабочей газовой среды на процессы ХТО металлов и сплавов. В ее основу может быть положена модель, ранее предложенная при рассмотрении процессов в зоне воздействия КПЭ (искровых и дуговых разрядов) при проведении атомно-эмиссионного спектрального анализа металлов и сплавов [11, 12].

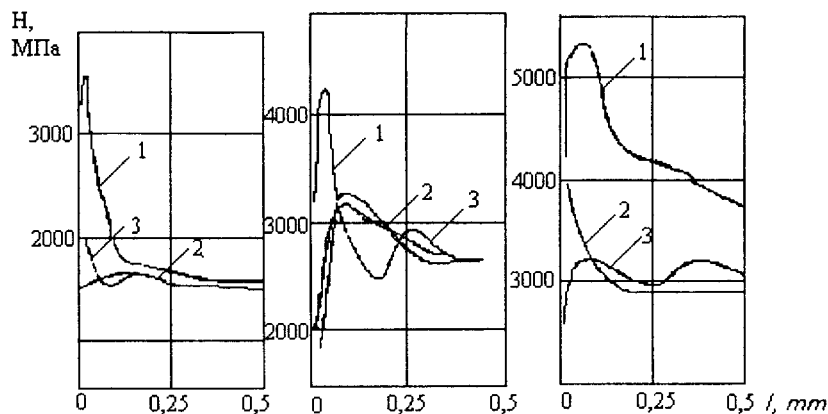


Рис. 2. Распределение твердости по толщине образца при различных вариантах ХТО с использованием дуговых разрядов: а) $t=700^\circ\text{C}$, $\tau=5$ ч., 1 цементация в пропан-бутане; 2 – предварительное окисление на воздухе 15 мин.; 3 – последующее окисление на воздухе 15 мин.; б) то же, но $t=950^\circ\text{C}$, в) ХТО в дуге Ti: 1 – на воздухе; 2 – в аммиаке; 3 – в пропан-бутане.

При этом основное внимание было обращено на взаимное протекание процессов окисления, азотирования, эрозии и др.

При рассмотрении процессов, протекающих в направлении от границы раздела газ-металл в глубь изучаемых объемов металла, необходимо иметь в виду, во-первых, систему протекающих реакций в газах над поверхностью металла и его поверхностных слоях, и, во-вторых, развивающиеся в металле диффузионные явления. Эти явления тесно связаны между собой. Поэтому обычно принятое в соответствующей литературе, посвященной ХТО металлов и сплавов, понятия "диффузионная зона", "диффузионные процессы", логично расширить и дополнить более информационными терминами "реакционно-диффузионная зона", "реакционно-диффузионные процессы".

При этом необходимо иметь в виду особенности поглощения рабочих газов различными металлами. Так, например, в [14] отмечается, что при повышении температуры титан активно поглощает газы: начиная с $50-70^\circ\text{C}$ – водород, свыше $400-500^\circ\text{C}$ – кислород и с $600-700^\circ\text{C}$ – азот, окись углерода и углекислый газ. Известно, что азот при обычных условиях химически инертен, при 400°C в присутствии катализатора реагирует с O_2 при $400-500^\circ\text{C}$ в присутствии Fe-CH_2 . При действии электрического разряда или при разложении некоторых нитридов образует активный азот, который энергично взаимодействует с O_2 и H_2 , парами P и S , некоторыми металлами [14]. Характерно, что аммиак NH_3 , получают из азота и водорода при $450-500^\circ\text{C}$ и давлении примерно 30 МПа в присутствии энергичного катализатора, активированного оксидом K , Al или другого металла. Эти особенности необходимо учитывать при разработке физической модели процесса азотирования сплавов на железной основе.

Основными факторами в этой модели являются:

- необходимость рассмотрения реакционно – диффузионной зоны (включающей и слои газовой среды) в виде многослойной системы (по типу "сэндвича");
- каждый объем такой зоны характеризуется конкретными условиями протекания реакционно-диффузионных процессов;
- необходим учет конкретных химических реакций и диффузионных процессов на "атомарном" уровне при использовании как традиционных (печных) методов, так и с применением КПЭ;
- следует учитывать напряжения, возникающие в металле как во время нагрева и обработки, так и охлаждения.

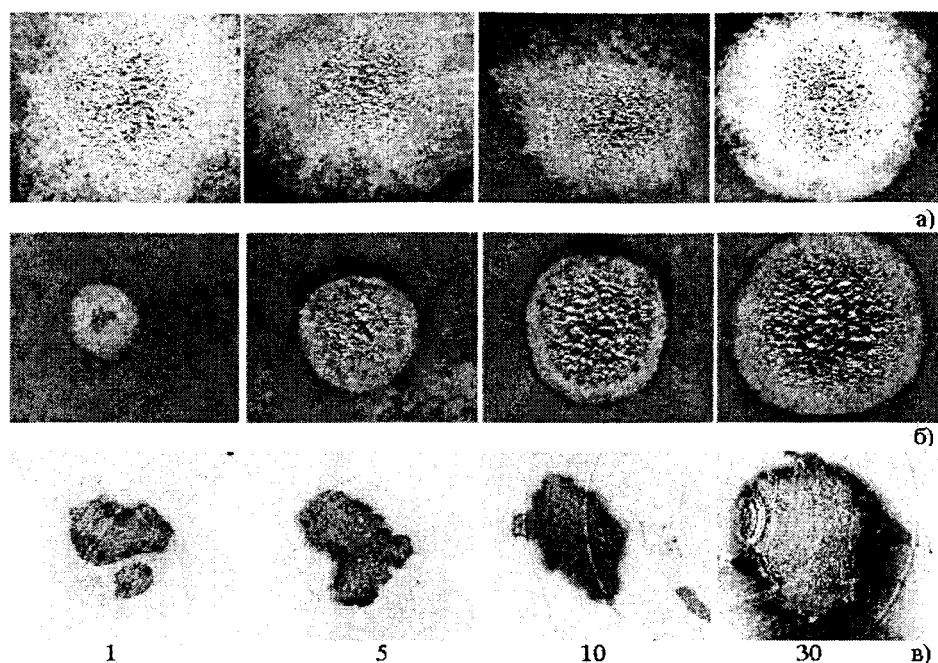


Рис. 3. Вид "пятен" обсыживания на образцах титана после различного времени воздействия низковольтной искры: а – исходные образцы; б – окисленные при $t=600^{\circ}\text{C}$, 30 мин.; в – окисленные при $t=850^{\circ}\text{C}$, 50 мин. $\times 6$

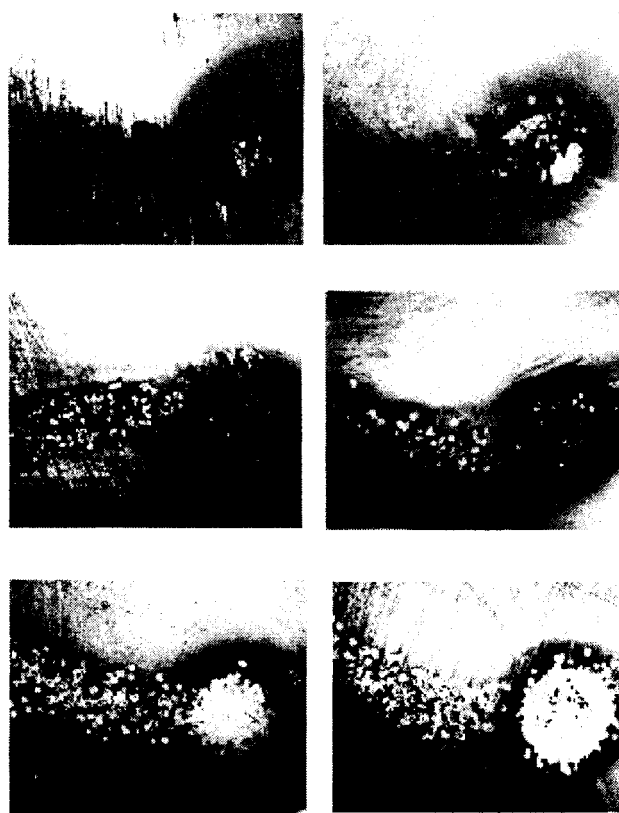


Рис. 4. Фрагменты следов дуговых разрядов при воздействии на образцы Ст.20 и нержавеющей стали (справа): а) воздух; б) пропан-бутан; в) аммиак

РЕЗЮМЕ

У роботі розглянуті особливості формування реакційно-дифузійної зони при газовій хіміко-термічній обробці металів і сплавів з використанням концентрованих потоків енергії. Обговорюються процеси, що протікають у поверхневих шарах, а також роль ерозійних процесів при варіації складу газового середовища. Висловлені деякі розуміння з приводу розробки фізичної моделі процесів хіміко-термічної обробки металів і сплавів.

SUMMARY

In work features of formation reactionary- diffusion zones are considered at gas chemical and thermal treatment metals and alloys with use of the concentrated streams of energy/ the processes proceeding in superficial layers, and also a role of erosive processes are discussed at a variation of structure of the gas environment. Some reasons concerning development of physical model of processes of chemical and thermal treatment metals and alloys are stated.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 491 с.
2. Лариков Л.А., Гейченко В.В., Фальченко В.М. Диффузионные процессы в упорядоченных сплавах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 214 с.
3. Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных средах. – М.: Машиностроение, 1979. – 240 с.
4. Лахтин Ю.М., Булгач А.А. Теория химико-термической обработки стали. – М.: Машиностроение, 1982. – 54 с.
5. Кристал М.А., Волков А.И. Многокомпонентная диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1985. – 176 с.
6. Гуляев А.Г. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
7. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г.И. и др. Теория и технология азотирования. – М.: Металлургия, 1991. – 319 с.
8. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. и др. Влияние предварительного оксидирования на процесс кратковременного азотирования // МнТОМ, 1993. – №3. – С.31-33.
9. Солдатков В.И., Межонов А.Е., Александров В.А., Бибииков С.И. Разработка технологии и комплекса оборудования сталей в атмосфере аммиака и воздуха // МнТОМ, 1988. – №12. – С.28-30.
10. Buravlev Y.M., Horbatenko H.V., Miloslavskiy A.G. etc. Setting for study of effect sparking (burning) at atomic-emissive spectral analysis of Metals. IV International workshop "Ion Beam Surface Diagnostics", Zaporizhzhya, 2000. – P.34-35.
11. Буравлев Ю.М. Влияние структуры на результаты спектрального анализа сплавов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 153 с.
12. Буравлев Ю.М., Рудневский Н.К., Грикит И.А. Спектральный анализ металлов и сплавов. Процессы на электродах. – Киев, Техника, 1976. – 190 с.
13. Рыжанков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
14. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.

Надійшла до редакції 02.06.2004 р.

УДК 669.85/.86.018:536.42

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ТИСКУ ВОДНЮ НА КІНЕТИКУ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В СПЛАВІ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

В.О.Дідусь, О.В.Додонова, С.Б.Рибалка
Донецький національний технічний університет

Вступ

В теперішній час постійні магніти з найкращими магнітними властивостями виробляють зі сплавів типу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Значно поліпшити їхні магнітні характеристики дозволяє нещодавно відкритий спосіб термічної обробки матеріалів у середовищі водню – HDDR-процес (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination), в основі якого лежать ініційовані воднем прямі і зворотні дифузійні фазові перетворення в зазначених сплавах [1].

Вплив водню призводить до того, що при підвищених (600-900°C) температурах сплав $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ стає термодинамічно нестабільним і зазнає прямого перетворення, тобто розпадається на $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2B та NdH_2 . Під час видалення водню розвивається зворотне перетворення, що призводить до відновлення початкового сплаву $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, але вже з розмірами зерен основної феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, близькими до розмірів одиничного домену (~0,3 мкм). Проведення прямого і зворотного перетворень призводить до поліпшення магнітних характеристик постійних магнітів, що виготовляються зі сплавів такого типу [2].

Вплив тиску водню на кінетику ініційованих воднем дифузійних фазових перетворень у промисловому сплаві типу $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R} - \text{Nd, Pr, Ce, Dy}$) вивчено в роботах [3,4] при малих тисках водню від 0,1 до 0,2 МПа і температурах від 710 до 750°C.

У наданій роботі була поставлена задача вивчити кінетику ініційованого воднем прямого дифузійного перетворення в модельному сплаві $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ ат. %) при температурах 670 – 750°C і при більш високих тисках водню.

Експериментальна частина

Дослідження кінетики прямого фазового перетворення проводили на спеціальній воднево-вакуумній установці за допомогою магнітометричного методу Садікова [5]. Дослідження проводили на зразках порошку сплаву $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (1,23 г), які розташовували в робочій камері, а потім вакуумували до тиску ~1 Па. Зразки сплаву нагрівалися у вакуумі до температур 670, 690, 710, 730 і 750°C під час безперервної відкачки, витримувалися деякий час до встановлення в камері ізоtermічних умов, після чого камеру заповнювали воднем до рівня обраного тиску. Розвиток прямого фазового перетворення відслідковували безперервно по збільшенню кількості вмісту феромагнітних фаз у зразку. Отримані дані були основою для побудови кінетичних кривих та ізоtermічних діаграм.

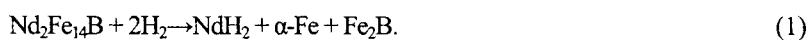
Обговорення результатів

На рис. 1 наведені отримані кінетичні криві ініційованого воднем прямого фазового перетворення в сплаві $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ при тисках водню 0,3, 0,5 та 0,7 МПа і температурах ізоtermічної витримки 670, 690, 710, 730 і 750°C. На рис. 2 показані частини ізоtermічних діаграм прямого фазового перетворення при тисках водню 0,3, 0,5 та 0,7 МПа, побудовані за даними рисунка 1. Дані рентгеноструктурного аналізу дозволили встановити, що сплав $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ після проведення прямого перетворення розпався на α -фазу заліза, NdH_2 та Fe_2B .

Аналізуючи отримані результати, можна відзначити наступне. По-перше, збільшення температури ізоtermічної витримки призводить до прискорення фазових перетворень (рис. 1). Це очевидно, тому що зі збільшенням температури швидкість утворення центрів нової фази та коефіцієнт дифузії відповідно підвищуються. По-друге, як можна бачити з рис. 2, підвищення тиску газоподібного водню також призводить до досить помітного прискорення розвитку фазового перетворення.

Зупинимось докладніше на аналізі впливу тиску водню на кінетику наданого фазового перетворення.

Для сплаву $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ прямі фазові перетворення розвиваються в атмосфері водню звичайно при 600°C < T < 900°C за наступною схемою [1]:



Раніше було показано [6], що надані перетворення можна класифікувати як фазові перетворення, які контролюються дифузією та реалізуються за механізмом зародження і росту. З (1) бачимо, що процес фазового перетворення визначається в основному утворенням і ростом двох фаз – NdH_2 та $\alpha\text{-Fe}$. При цьому «рушійною силою» фазового перетворення, безсумнівно, є утворення гідридної фази NdH_2 .

При цьому, зі збільшенням тиску водню збільшується і концентрація водню, що призводить до зменшення вільної енергії утворення рідкоземельного гідриду NdH_2 , як вважали автори роботи [7] при дослідженні фазового розпаду сплаву $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

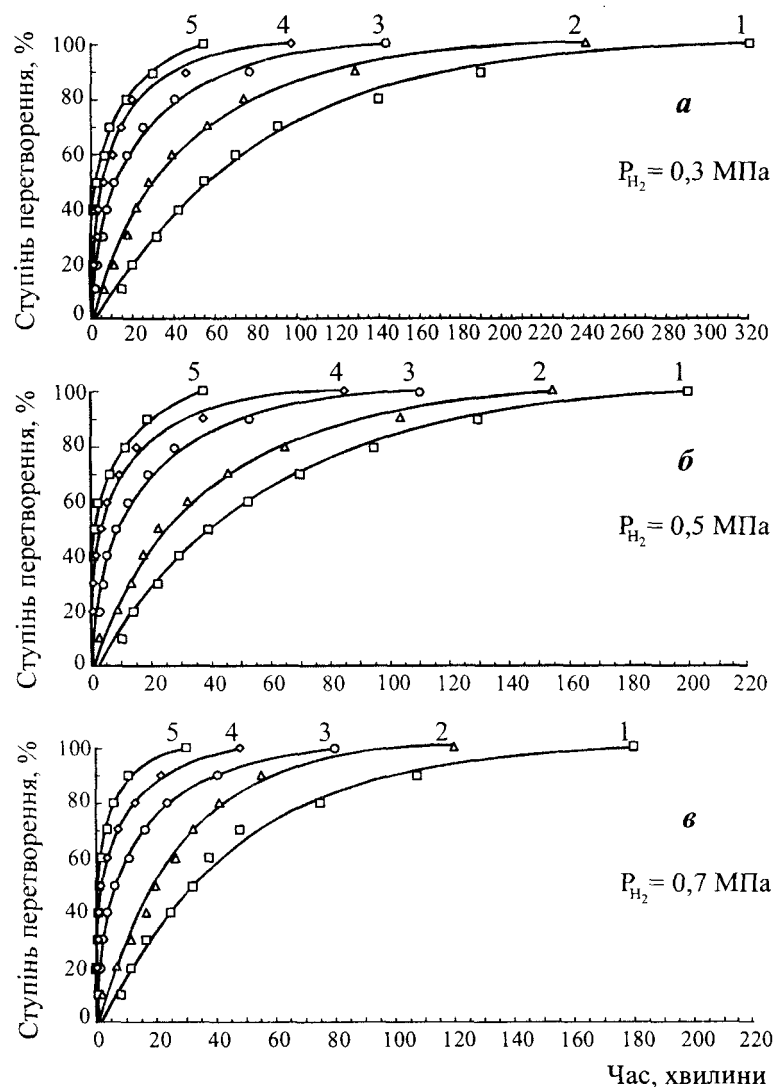


Рис. 1. Кінетичні криві ініційованого воднем прямого фазового перетворення під час ізотермічної витримки: 1 – 670°C; 2 – 690°C; 3 – 710°C; 4 – 730°C; 5 – 750°C при різних тисках водню.

Крім вищезгаданого термодинамічного фактору варто відзначити можливість впливу кінетичного фактору, зумовленого дифузією. Як встановлено раніше [8], у наданому інтервалі температур процес розвитку фазового перетворення контролюється дифузією атомів заліза. Як було показано експериментально в роботах [9,10], збільшення концентрації атомів проникнення призводить до помітного збільшення коефіцієнта самодифузії металу. Кривоглаз і Смірнов [11] теоретично показали, що збільшення концентрації атомів проникнення (у нашому випадку атомів водню) приводить до збільшення коефіцієнта самодифузії атомів металу.

Збільшення концентрації атомів проникнення згідно [12] викликає також зростання рівноважних вакансій у металі. У роботі [13] експериментально зафіксований значний зріст концентрації рівноважних вакансій у металі при високих температурах і тисках водню, що спричиняло збільшення швидкості дифузійного розпаду сплавів на кілька порядків. Крім цих факторів процес фазового перетворення супроводжується значними концентраційними напруженнями, що виникають внаслідок різниці питомих об'ємів фаз, що утворюються. Як відзначено в роботі [14], вплив концентраційних напружень може приводити до значного збільшення коефіцієнтів дифузії.

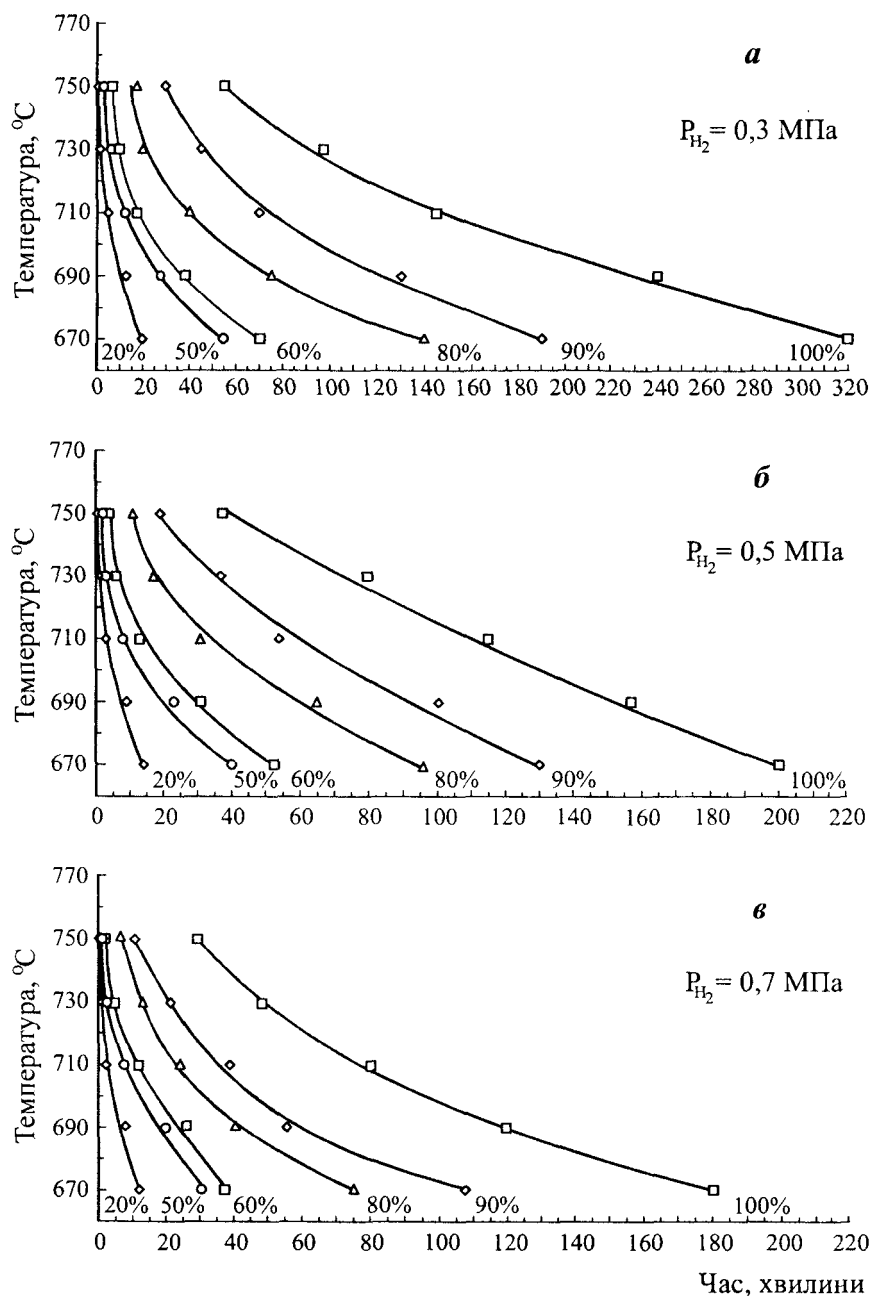


Рис. 2. Ізотермічні діаграми ініційованого воднем прямого фазового перетворення у сплаві $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$

Підсумовуючи вищевикладене можна припустити, що взаємодія двох основних факторів – термодинамічного (зумовленого зменшенням вільної енергії утворення рідкоземельного гідриду NdH_2) і кінетичного (зумовленого прискоренням дифузії атомів основного металу при збільшенні тиску водню), ймовірно і приводить до прискорення розвитку прямого фазового перетворення.

Спробуємо далі апроксимувати експериментальні результати, використовуючи кінетичну теорію фазових перетворень Джонсона-Мела-Аврамі [15]. Кінетика фазового перетворення в ізотермічних умовах може бути записана як

$$\zeta = 1 - e^{-kt^n}, \quad (2)$$

де ζ – ступінь перетворення; t – час перетворення; k , n – кінетичні константи.

Значення n можна визначити, побудувавши залежність $\ln [-\ln (1-\xi)]$ від $\ln t$ (рис. 3). Виявилось, що такі залежності при всіх тисках водню і температурах мають дві лінійні ділянки, тобто значення n змінюється від 1,06 до 0,68. Усереднені значення n при різних тисках водню і ступенях перетворення наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Значення константи n у рівнянні (2) для різних тисків водню P_{H_2} і ступенів перетворення ξ

$P_{H_2} \backslash \xi$	10 – 50%	70% – 90%
0,3 МПа	1,0598	0,6962
0,5 МПа	0,7608	0,6814
0,7 МПа	0,9978	0,7756

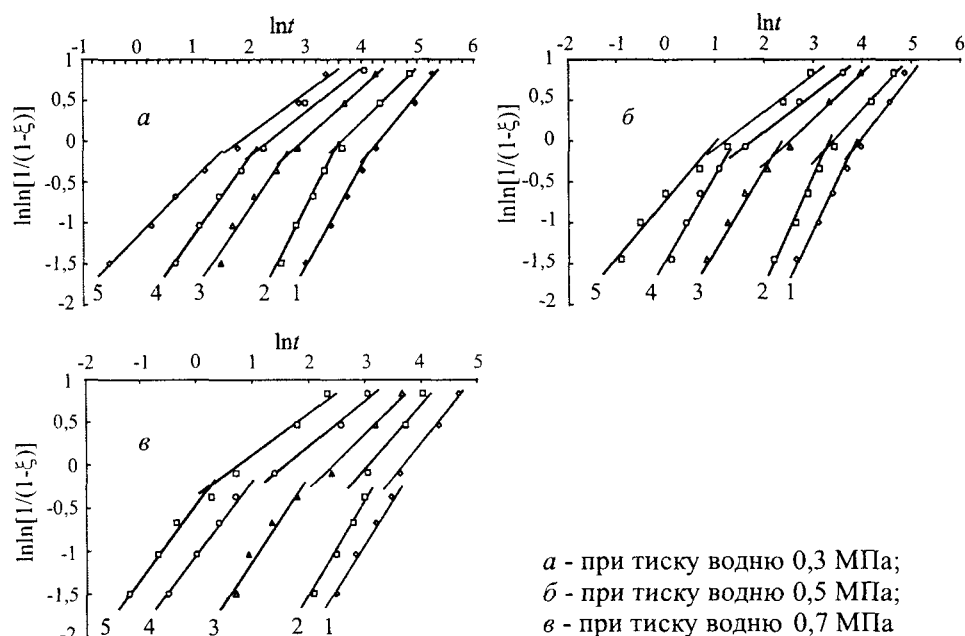


Рис. 3 Криві Аврамі прямого ініційованого воднем фазового перетворення при різних температурах:
1 – 670°C; 2 – 690°C; 3 – 710°C; 4 – 730°C; 5 – 750°C

Відповідно до теорії Кана [15], це викликано вичерпанням місць зародження. До вичерпання місць зародження коефіцієнт k пропорційний швидкостям зародження I і росту ρ ($k \sim I \cdot \rho^3$), а після нього тільки швидкості росту ω ($k \sim \omega^n$).

З (2) для часу досягнення деякого ступеня перетворення ξ можна одержати

$$t_{\xi} = \frac{[-\ln(1-\xi)]^{1/n}}{k^{1/n}}. \quad (3)$$

Як показано в [16], швидкість росту, яка контролюється дифузією, відповідно до теорії Зінера-Хіллера описується наступним виразом:

$$k^{1/n} \sim \frac{\Delta F - \Delta F_S}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (4)$$

де ΔF – молярна різниця вільних енергій початкової та кінцевих фаз;

ΔF_S – термодинамічний стимул початку перетворення, пропорційний у нашому випадку вільній енергії, яка потрібна для утворення фази NdH_2 ;

U – енергія активації;

T – температура;

R – універсальна газова постійна.

Підставляючи рівняння (4) у рівняння (3), одержимо наступний вираз для часу досягнення деякого ступеня перетворення:

$$t_{\xi} = \frac{[-\ln(1-\xi)]^{1/n} \cdot RT}{\Delta F - \Delta F_S} \cdot e^{\frac{U}{RT}}. \quad (5)$$

Позначимо $\lambda = \frac{RT}{\Delta F - \Delta F_S}$. Тоді (5) можна записати як

$$t_{\xi} = \lambda \cdot [-\ln(1-\xi)]^{1/n} \cdot e^{\frac{U}{RT}}. \quad (6)$$

Побудувавши за даними експерименту залежність $\ln t_{\xi}$ від $1/T$, можна визначити енергію активації U і множник λ [15]. Визначені в такий спосіб значення для різних тисків водню і ступенів перетворення приведені в таблицях 2 і 3.

Значення енергій активації з таблиці 2 задовільно збігаються зі значеннями енергії активації дифузії атомів заліза в сплавах типу $R-T$ (R – рідкоземельний метал, T – перехідний метал), що становить 250 кДж/моль [17] (для порівняння, дифузія атомів водню в сплавах типу $R-T$ дорівнює 45 кДж/моль [17]). Отже, припущення про контролюючу роль дифузії атомів заліза, висловлене вище, можна вважати цілком обґрунтованим. Далі можна вважати, що коефіцієнт λ при $T=\text{const}$ пропорційний рушійній силі перетворення, тобто $\lambda \sim 1/(\Delta F - \Delta F_S)$.

Таблиця 2 – Значення енергії активації U (кДж/моль) для ініційованого воднем прямого фазового перетворення в сплаві $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ для різних тисків водню P_{H_2} і ступенів перетворення ξ

$\xi \backslash P_{\text{H}_2}$	50%	70%	90%
0,3 МПа	291,855	237,034	194,030
0,5 МПа	322,145	256,006	195,542
0,7 МПа	348,845	255,682	226,580

Звертаючись до таблиці 3 бачимо, що для всіх ступенів перетворення і тисків водню виконується наступна закономірність: з ростом тиску водню коефіцієнт λ зменшується. Отже, з підвищенням тиску різниця енергій $\Delta F - \Delta F_S$ росте. Це можливо лише в тому випадку, якщо ΔF_S , пропорційний енергії утворення фази NdH_2 , буде зменшуватися. Таким чином, висловлені вище розуміння про зменшення вільної енергії при підвищенні тиску водню під час ініційованих воднем фазових перетворень у сплаві $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ дістали ще одне підтвердження.

Таблиця 3 – Значення λ у рівнянні (6) для різних тисків водню P_{H_2} і ступенів перетворення ξ

$\xi \backslash P_{\text{H}_2}$	0,3 МПа	0,5 МПа	0,7 МПа
50%	$5,396 \cdot 10^{-15}$	$1,1545 \cdot 10^{-16}$	$2,81 \cdot 10^{-18}$
70%	$5,204 \cdot 10^{-12}$	$2,893 \cdot 10^{-13}$	$3,699 \cdot 10^{-13}$
90%	$1,063 \cdot 10^{-9}$	$6,359 \cdot 10^{-10}$	$1,038 \cdot 10^{-11}$

Висновки

Досліджено вплив температури і тиску водню на кінетику ініційованого воднем фазового перетворення в сплаві для постійних магнітів $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Встановлено, що зі збільшенням температури і тиску водню розвиток фазового перетворення значно прискорюється.

Встановлено, що збільшення тиску водню приводить до зміщення ліній початку та закінчення перетворення на кінетичних діаграмах у бік менших часів.

Доведено, що кінетика фазового перетворення в наданому інтервалі температур (670-750°C) і тисків водню (0,3-0,7 МПа) контролюється дифузією атомів заліза.

У рамках моделей Джонсона-Мела-Аврамі і Зинера-Хілерта виведені рівняння, що описують ізотермічні кінетичні діаграми цих перетворень. Наведено, що для опису кінетики таких перетворень у сплавах типу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ застосовані вираження наступного виду:

$$t_{\xi} = \frac{[-\ln(1-\xi)]^{1/n} \cdot RT}{\Delta F - \Delta F_S} \cdot e^{\frac{U}{RT}},$$

де t_{ξ} – час досягнення деякого ступеня перетворення ξ ;

ΔF – молярна різниця вільних енергій початкової та кінцевих фаз;

ΔF_S – термодинамічний стимул початку перетворення, пропорційний вільній енергії утворення фази NdH_2 ;

U – енергія активації дифузії атомів заліза в сплав $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$;

T – температура;

R – універсальна газова постійна.

Встановлено, що прискорення розвитку ініційованих воднем прямих фазових перетворень в сплавах типу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при збільшенні тиску водню в основному зумовлено зменшенням вільної енергії утворення фази NdH_2 .

РЕЗЮМЕ

В роботі досліджена кінетика ініційованого воднем прямого фазового перетворення в сплав $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Встановлено, що підвищення температури обробки та тиску водню значно збільшує швидкість перетворення. Побудовані ізотермічні кінетичні діаграми ініційованого воднем прямого фазового перетворення. У рамках моделей Джонсона-Мела-Аврамі і Зинера-Хілерта виведені рівняння, що описують ізотермічні кінетичні діаграми перетворень цього типу.

SUMMARY

Kinetics of the hydrogen-induced direct phase transformation in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alloy at heat treatment in hydrogen atmosphere was investigated. It was shown that an increasing of hydrogen pressure and temperature results to significant increase of the rate of phase transformation. Isothermal kinetic diagrams were plotted for different hydrogen pressures. The equations describing the isothermal kinetic diagrams for such type of transformations were obtained.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Goltsov V.A. History, ideology and prospects of the hydrogen treatment of materials // Int. J. Hydrogen Energy. – 1997. – Vol.119. – №2/3. – P.22.
2. Fruchart D., Bacmann M. et. al. Hydrogen in hard magnetic materials // J. Alloys and Compounds. – 1997. – Vol.253-254. – P.121-127.
3. Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Волков А.Ф., Субботин В.В., Путилов Ю.Г. Влияние давления водорода на кинетику индуцированного водородом диффузионного фазового распада сплава типа $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Физика и техника высоких давлений. – 1999. – Т.9. – №1. – С.76-80.
4. Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Волков А.Ф., Путилов Ю.Г., Дидусь В.А. Effect of hydrogen pressure on the kinetics of the hydrogen-induced diffusive phase transformation in an $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alloy // ФММ. – 2000. – Т.89. – №4. – С.48-52.
5. Лившиц Б.Г. Физические свойства черных металлов и методы их испытаний. – Москва-Ленинград: ОНТИ, 1937.
6. Goltsov V.A., Fruchart D., Rybalka S.B., Didus V.A. Kinetics and some general features of hydrogen-induced diffusive phase transformations in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ type alloys // In: Progress in hydrogen treatment of materials. – 2001. – С.367-390.
7. Book D., Harris I.R. Hydrogen adsorption/desorption and HDDR studies on $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ and $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$ // J. Alloys and Comp. – 1995. – Vol.221. – P.187-192.
8. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Didus V.A., Fruchart D. Influence of hydrogen pressure on the kinetics of the hydrogen-induced diffusive phase transformations in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alloy // J. Alloys and Compounds. – 2003. – Vol.356-357. – P.390-394.
9. Грузин П.Л., Корнев Ю.В., Курдюмов Г.В. Влияние углерода на самодиффузию железа// ДАН СССР. – 1951. – Т.80. – С.49-51.
10. Mead H.W., Birchenall C.E. Self-diffusion of iron in austenite // J. Metals. – 1956. – Vol.8. – №10. – P.1336-1339.
11. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Влияние примеси внедренных атомов на распад сплавов // ЖФХ. – 1955. – №29. – Вып.8. – С.1532-1534.
12. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. – М.: «Наука», 1966.

13. Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in metal hydrides at high temperatures // J. Alloys and Comp. – 1995. – Vol.231. – P.35-40.
14. Konobeevsky S.T. // J. Theor. and Exp. Phys. – 1943. – Vol.13. – №6. – P.200.
15. Christian J.W. The Theory Transformations in Metals and Alloys, Part 1: Equilibrium and General Kinetic Theory, Oxford, Pergamon Press, 1975.
16. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. О неоднозначности математического описания С-образных диаграмм образования феррита в сплавах Fe-9%Cr // Известия Челябинского научного центра. – 2000. – №2. – С.50-54.
17. Coey J.M.D. Coercivity on R-Fe high performance magnets // J. Magn. Magnetic Materials. – 1996. – Vol.159. – P.80-89.

Надійшла до редакції 26.05.2004 р.

УДК 532.516 : 669

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ ТЕПЛОМАСООБМЕНА ПРИ
ВНЕПЕЧНОЙ ДЕГАЗАЦИИ МЕТАЛЛА КОМПЛЕКСНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВАКУУМА,
ПРОДУВКИ ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ**

Н.И.Захаров *, Ф.В.Недопёкин, А.И.Троцан **, И.С.Мачковский *

*Донецкий национальный технический университет

**Институт проблем материаловедения НАН Украины

Проблема удаления газов из металлов является одной из самых актуальных в металлургии. Для её решения наиболее перспективно применение различных способов внепечной обработки расплавов. Один из этих способов - вакуумирование. Для увеличения эффективности процесса целесообразно применять различные интенсификаторы (продувка металла аргоном [1], воздействие на расплав электростатического поля [2]).

Электростатическое поле влияет на процессы дегазации металла, главным образом, за счёт изменения концентрации удаляемого газа (например, водорода) на поверхности расплава [2,3].

Если электрическое поле отрицательного потенциала при значительных напряжённости срывает заряженные водородные частицы с зеркала металла (потенциал 5-30 кВ на расстояниях до 1,7 см электрода от поверхности неподвижного расплава [2]), то поле умеренной напряжённости лишь перераспределяет эти частицы по рассматриваемой поверхности [3]. Последнее представляет собой значительный интерес, так как для движущегося металла (под влиянием продувки инертным газом, которая необходима для интенсификации дегазации расплава [4]) рассматриваемый процесс начал исследоваться в вышеизложенном аспекте лишь в последнее время [3].

Вместе с тем, использование технологий такого рода перспективно с точки зрения энергосбережения [5,6], а развитие теоретических основ позволяет вскрыть резервы для совершенствования процессов внепечной дегазации металла с его движением в электрическом поле.

Нестационарные конвективные уравнения Фика и Фурье, записанные совместно с уравнением Навье-Стокса и неразрывности, имеют вид:

$$\frac{DC}{d\tau} = \text{div} v(D \text{grad} C), \quad (1)$$

$$\rho c_p \frac{DT}{d\tau} = \text{div} (\lambda \text{grad} T) + \mu \Phi, \quad (2)$$

$$\rho \frac{D\vec{V}}{d\tau} = \rho \vec{g} - \text{grad} p + \text{div} (\mu \dot{S}), \quad (3)$$

$$\text{div} \vec{V} = 0. \quad (4)$$

Здесь: C - концентрация удаляемого из расплава газа; T - температура металла; $\vec{V}$ - его скорость; τ - время; ρ - плотность жидкой среды; c_p - её удельная теплоёмкость при постоянном давлении; p - давление; λ - коэффициент теплопроводности металла; D - коэффициент диффузии газа; μ - динамическая вязкость расплава; $\vec{g}$ - ускорение силы тяжести; $\dot{S}$ - тензор скоростей деформаций; Φ - диссипативная функция Рэлея.

Приведённые выше уравнения записаны для жидкого металла в ковше (при вакуумировании в нём), либо в трубке (в условиях порционного вакуумирования). Расплав продувается инертным газом через пористые элементы с целью перемешивания. Вакууматор содержит источник электростатического поля.

Начальные условия:

$$C(\vec{R}, 0) = C_0, \quad (5)$$

$$T(\vec{R}, 0) = T_0, \quad (6)$$

$$\vec{V}(\vec{R}, 0) = 0, \quad (7)$$

где $\vec{R}$ - радиус-вектор точек объёма, занимаемого жидким металлом; C_0, T_0 - начальные значения рассматриваемых величин

Граничные условия:

-твёрдые, ограничивающие объём расплава, поверхности:

$$\frac{\partial C}{\partial n} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0, \quad (9)$$

$$\vec{V} = 0, \quad (10)$$

где $\vec{n}$ - направление нормали в точках рассматриваемых поверхностей;

-стык с металлом ковша для патрубка порционного вакууматора:

$$C(\vec{R}_C, \tau) = C_M, \quad (11)$$

$$T(\vec{R}_C, \tau) = T_M, \quad (12)$$

$$\vec{V}(\vec{R}_C, \tau) = 0, \quad (13)$$

где C_M, T_M – значения рассматриваемых величин в ковше, как функции времени продувки; $\vec{R}_C$ – радиус-вектор точек поверхности этого стыка. При этом предполагается, что в пределах цикла порционного вакуумирования величины C и T в ковше не изменяются.

Пористые элементы с продувкой инертным газом:

$$C(\vec{R}_n, \tau) = 0, \quad (14)$$

$$T(\vec{R}_n, \tau) = T_{Ar}, \quad (15)$$

$$\vec{V}(\vec{R}_n, \tau) = \vec{V}_0(\vec{R}_n), \quad (16)$$

где $\vec{R}_n$ – радиус-вектор точек расположения пористых элементов; T_{Ar} – температура вдуваемого в расплав аргона; $\vec{V}_0$ – заданное распределение скоростей на пористых элементах.

При этом предполагается, что концентрация водорода в техническом аргоне близка к нулю.

-стык с вакуумом:

$$C_n = f(p_{H_2}, \vec{E}, V_s), \quad (17)$$

$$-\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n}\right) = \varepsilon_{np} \sigma (T_n^4 - T_s^4) \quad (18)$$

$$\frac{\partial V_s}{\partial n} + \frac{\partial V_n}{\partial s} = 0. \quad (19)$$

Здесь: C_n – концентрация удаляемого водорода на поверхности “металл-вакуум”; T_n, T_s – температура расплава на этой поверхности и полости вакууматора; V_n, V_s – нормальная и касательная составляющие скорости металла на рассматриваемой поверхности; $\vec{E}$ – напряжённость внешнего электростатического поля в точках межфазной границы; p_{H_2} – парциальное давление водорода в полости вакууматора; ε_{np} – приведенная степень черноты границы “металл-вакуум”; σ – постоянная Стефана-Больцмана.

Соотношение (17) обобщает закон Сивертса:

$$C_n = K_H \sqrt{p_{H_2}}, \quad (20)$$

где K_H – постоянная Сивертса для водорода, и сводится к нему в условиях отсутствия внешнего электрического поля и движения жидкого металла.

Предложенная математическая формулировка решается с учётом расчётной методологии работ [3,7] и закономерностей продувки жидких сред газами [8,9].

На первом этапе реализации модели исследовалось взаимодействие ионов водорода движущейся границы “металл-вакуум” с электростатическим полем (граничное условие (17)).

Характер распределения заряженных водородных частиц по зеркалу металла зависит как от формы электрода, так и напряжённости электростатического поля. Исследуем динамически равновесный про-

цесс для электрода прямоугольной формы с плоскостью, параллельной поверхности движущегося расплава, которую в первом приближении также будем считать плоской.

Статически равновесное распределение $(\vec{E} = -\vec{E}')$ заряженных водородных частиц определяется уравнением Максвелла [10]:

$$\operatorname{div} \vec{E}' = 4\pi \hat{\rho}, \quad (21)$$

где $\vec{E}'$ - напряжённость собственного (системы рассматриваемых частиц) электрического поля; $\hat{\rho}$ - плотность заряда.

В нашем случае $\hat{\rho} = \hat{\rho}(x, y, z)$. Выбирая начало отсчёта вертикальной координаты z от поверхности расплава к электроду, горизонтальной координаты y по поверхности зеркала металла, перпендикулярно движению последнего, рассмотрим искомое распределение вдоль координаты x -направления движения расплава

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}(x, 0, 0).$$

В этих условиях уравнение (21) примет вид:

$$\hat{\rho}(x) - \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\partial E'_y}{\partial y} + \frac{\partial E'_z}{\partial z} \right] = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial E'_x}{\partial x}. \quad (22)$$

Здесь индекс «0» соответствует $y=0, z=0$. Обозначив левую часть уравнения (22) через $\tilde{\rho}(x)$, имеем

$$\tilde{\rho}(x) = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial E'_x}{\partial x}, \quad E'_x = -E_x. \quad (23)$$

Решение уравнения (23) найдено в работе [11] в виде

$$\tilde{\rho}(x) = \frac{kQ}{2\pi ab} \int_{-a}^{+a} F(x, \xi) d\xi, \quad (24)$$

$$-F(x, \xi) = \frac{(x + \xi)}{[H^2 + (x + \xi)^2]^2} \left[b + \operatorname{arctg} \left(\frac{b}{\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}} \right) \sqrt{H^2 + (x + \xi)^2} \right].$$

Здесь k - постоянная Кулона; a, b - полудлина и полуширина плоскости электрода; Q - модуль его заряда; H - расстояние между плоскостями электрода и зеркала движущегося металла. Производные $\frac{\partial E'_y}{\partial y}$

и $\frac{\partial E'_z}{\partial z}$ в выражении (22) определяются аналогично $\frac{\partial E'_x}{\partial x}$ [11].

При этом

$$\left(\frac{\partial E'_y}{\partial y} \right)_{x,y,z=0} = \left(\frac{\partial E'_x}{\partial x} \right)_{x,y,z=0} = \operatorname{const} \times \tilde{\rho}(0) = 0, \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial E'_z}{\partial z} \right)_{x,y,z=0} = \frac{kQH}{2ab} \iint_{(\xi, \eta)} \frac{d\xi d\eta}{[H^2 + \xi^2 + \eta^2]}, \quad (26)$$

где $\xi \in [-a, +a]; \quad \eta \in [-b, +b]$.

Введём безразмерную характеристику $\hat{C}_n(x)$ поверхностной плотности ионов водорода на зеркале металла

$$\hat{C}_n(x) = \frac{M_H}{e_H K_H \sqrt{p_{H_2}}} \times \hat{\rho}(x), \quad (27)$$

На рисунке 1 приведено искомое распределение $\hat{C}_n(x)$, из которого следует, что это распределение $\hat{C}_n(x)$ в выбранном приближении симметрично относительно середины ($x=0$) электрода. В этой

точке $\hat{\rho}(x)$ проходит через минимум, поскольку в ней превращается в нуль $\frac{\partial E_x}{\partial x}$ и $\tilde{\rho}(x)$ (E_x равно по величине и противоположно по знаку для двух половин электрода, расположенных по разные стороны линии $x=0$). Величина этого минимума

$$\hat{\rho}(0,0,0) = \tilde{\rho}(0) + \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\partial E'_y}{\partial y} + \frac{\partial E'_z}{\partial z} \right]_{x,y,z=0} \quad (28)$$

вычисляется по формулам (25) и (26).

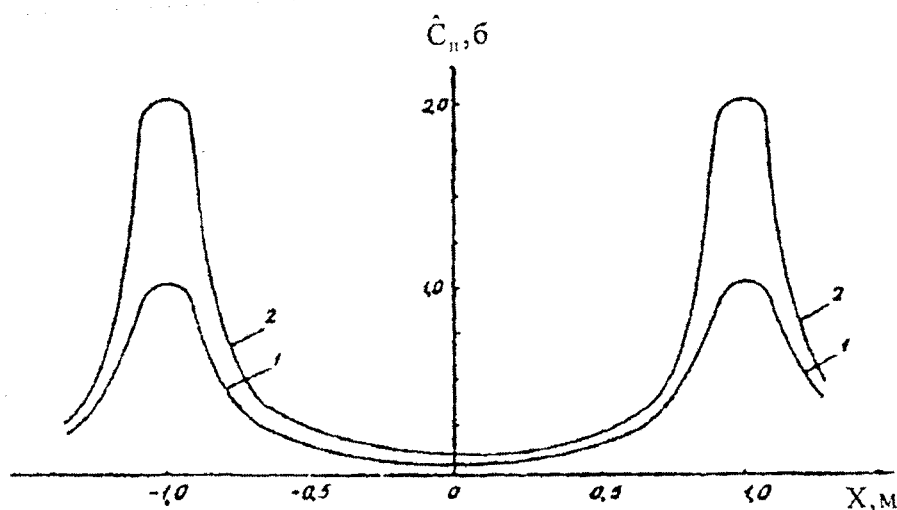
При $x = \pm a$ (края электрода) наблюдается максимум этой величины, так как E_x для этих половин плоскости электрода суммируются.

$$\hat{\rho}(\pm a,0,0) = \tilde{\rho}(\pm a) + \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\partial E'_y}{\partial y} + \frac{\partial E'_z}{\partial z} \right]_{x=\pm a,y,z=0} \quad (29)$$

С увеличением напряжённости внешнего поля (рисунок) соответствующая кривая $\hat{C}_n(x)$ лежит выше.

Анализ рисунка показывает, что наряду с областью $\hat{C}_n < 1$, в которой массоперенос, очевидно, интенсифицируется по сравнению с отсутствием внешнего электростатического поля, существуют области $\hat{C}_n > 1$. Помимо их отрицательного влияния на градиент концентрации водорода, как движущую силу процесса дегазации, они играют положительную роль. Во-первых, они стимулируют десорбцию водородных частиц с зеркала металла в вакуумное пространство по причине повышенного значения их концентрации на этой поверхности. А, во-вторых, по этой же причине, эти области способствуют молизации удаляемых частиц на зеркале металла, что имеет решающее значение в процессах дегазации, в которых кинетическое звено является лимитирующим.

При движении зеркала металла относительно электрода, которое вызвано перемешивающим действием продувки расплава инертным газом, наблюдается непрерывная последовательность перераспределений заряженных водородных частиц по поверхности металла под влиянием поля электрода [3]. В этих условиях статическое равновесие зарядов, согласно предложенной теоретической модели, заменяется динамическим. Частицы в каждый момент времени стремятся к равновесию с внешним полем. Это приводит к поверхностному электрическому току. Индукция этого тока может квалифицироваться как "электродинамическая индукция", которая вырождается в обычную электростатическую при приближении к нулю скорости движения металла относительно источника электростатического поля. Эта теоретическая модель, заложенная в объяснение экспериментальным путём обнаруженного нового явления, прошла апробацию [12].



Распределение концентрации водородных частиц по зеркалу металла в областях действия источника электростатического поля: 1- $E_z = 1 \cdot 10^5$ В/м; 2- $E_z = 2 \cdot 10^5$ В/м.

ВЫВОДЫ

Обнаруженный экспериментальным путем новый электрический эффект дает основу для развития как теории процессов переноса в условиях его действия, так и его практических приложений.

На первом этапе реализации предложенной математической модели процессов переноса в условиях внепечной дегазации металла с учетом полученных ранее результатов авторами проанализировано качественное влияние электростатического поля на диффузные процессы в жидком металле. Показано, что перераспределение ионов удаляемого газа по границе "вакуум – движущийся металл" стимулирует его дегазацию в процессах, в которых кинетическое звено массопереноса является лимитирующим.

РЕЗЮМЕ

В статті сформульована математична модель процесів переносу при дегазації рідкого металу комплексною дією вакууму, продування інертним газом і електростатичного поля. Для постановки граничної умови на стику розплаву, що рухається, з вакуумом в умовах дії електростатичного поля привернуті нові дані по специфіці цієї дії.

SUMMARY

The mathematical model of processes of transference during degassing of liquid metal by complex action of vacuum, blowing by inert gas and the electrostatic field was formulated in the article. For raising boundary condition for action of the electrostatic field are attracted new data with the specific of this action.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Каблуковский А.Ф., Крикунов Б.П., Неровный Ю.А. Промышленное внедрение аргоно-вакуумного порционного рафинирования стали // Металлург. – 1987. – №8. – С.19-20.
2. Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Рафинирование жидких металлов и сплавов в электрическом поле. – М.: Наука. – 1983. – 120 с.
3. Дюдкин Д.А., Захаров Н.И. «Электродинамическая индукция» тока в металле и её приложение к внепечной дегазации // Процессы литья. – 2003. – №1 – С.3-6.
4. Явойский А.В., Явойский В.И., Терзиян С.П. Кинетические особенности удаления водорода из расплавов на основе железа // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1981. – №7 – С.5-7.
5. Дюдкин Д.А., Захаров Н.И. К вопросу энергосбережения при внепечной дегазации металла // Металл и литьё Украины. – 1996. – №3. – С.17-18.
6. Способ рафинирования металла / Захаров Н.И., Дюдкин Д.А., Троцан А.И. и др. – №2002075649 от 09.07.02.
7. Самарский А.А. Теория разностных схем. – М.: Наука. – 1977. – 656 с.
8. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физматгиз. – 1959. – 357 с.
9. Явойский В.И., Повх И.Л., Дорофеев В.А. Теория продувки сталеплавильной ванны. – М.: Металлургия. – 1974. – 495 с.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. – М.: Наука. – 1988. – Т.2. – 509 с.
11. Дюдкин Д.А., Захаров Н.И. "Электродинамическая индукция" тока в металле и проблема её приложения к процессам с движением металла в электростатическом поле // Международная конференция "Металлургия и металлургия 21 века". – М.: МГИСиС. – 2001. – С.500-504.
12. Дюдкин Д.А., Комаров А.А. Явление возбуждения электрического тока в проводнике, движущемся в электростатическом поле // Научное открытие. – 2000. – Диплом №149.

Надійшла до редакції 11.04.2005 р.

УДК 532.516:669

О ТЕПЛОВОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИЗОЛИРУЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Т.А.Данильченко, А.Д.Маркин

Донецкий национальный технический университет

Общепринятая схема идентификации теплотехнологических процессов (ТТП) включает ряд этапов:

- подготовка исходной информации о характеристиках исследуемой системы и планирование экспериментальных исследований;
- экспериментальные исследования полей температур, скоростей тепловых нагрузок и др. с помощью различных датчиков;
- выбор (разработка) методов интерпретации экспериментально полученной информации для определения необходимых характеристик ТТП;
- обработка экспериментальных данных, анализ характеристик ТТП и оценка погрешности диагностики.

Эта схема предполагает использование в качестве ключевой – задачу диагностики нестационарных температурных полей в исследуемых объектах. Решение этой задачи дает возможность на всех этапах тепловой диагностики ТТП использовать в качестве базового – решение уравнения энергии, полученное численным или аналитическим методами. Решение задачи идентификации ТТП как в режиме контроля, так и в режиме управления на единой базе дает возможность широко использовать компьютерные технологии.

Выбор той или иной формы законов сохранения, адекватных анализируемому процессу – задача достаточно сложная ввиду их большого количества. Патанкар С. [3] предлагает внешне простое и заманчивое решение: использовать единую форму уравнения, характеризующую три закона сохранения. Однако, при попытке практической реализации этой идеи ни одна из проблем не исчезает.

Одна из самых сложных проблем идентификации ТТП – идентификация нестационарных температурных полей в изолирующих конструкциях (с низкой теплопроводностью). В этом случае очевидной является необходимость учета конечной скорости распространения тепла.

Гиперболическая форма уравнения теплопроводности, предложенная Верноттоном [1], использовалась для анализа как прямых, так и обратных задач и предлагала введение дополнительного слагаемого в закон Фурье, которое должно было учитывать конечную скорость распространения тепла через некоторое фиктивное время релаксации. Однако, кроме общего теоретического анализа и отмеченной возможности [2] использования такого типа уравнений к анализу нестационарных тепловых процессов в разреженных и капиллярно-пористых средах, широкого распространения эта идея не получила. Объяснение общепринято связывать с малым влиянием дополнительного слагаемого $\tau_r \cdot \partial^2 t / \partial \tau^2$ на решение уравнения теплопроводности (например, для алюминия $\tau_r = 10^{-11}$ с [2]). Однако, решение традиционной формы уравнения Фурье, выведенного в предположении бесконечно большой скорости распространения тепла, предполагает мгновенную температурную реакцию по всему объему исследуемого объекта на внешнее воздействие, что не соответствует ни реальности, ни здравому смыслу. Особенно заметно несоответствие традиционного решения объективной реальности при анализе тепловых процессов в материалах, используемых в черной металлургии для футеровки горна доменной печи, тепловой изоляции нагревательных колодцев, проходных печей и др.

Но следует отметить, что еще задолго до рассмотренного варианта гиперболизации уравнения теплопроводности на базе идей, изложенных в [1,2], И.Д. Семькиным [6] предложена «инженерная модель процесса теплопроводности». Учет конечной скорости распространения тепла и предложенная модель основаны на рассмотрении двух стадий нагрева. На первом этапе подводимое тепло постепенно проникает вглубь, пока толщина прогретого слоя $L(\tau)$ не будет характеризовать все сечение. В этот момент времени τ_0 заканчивается первый (инерционный) период. В настоящее время разработан ряд приближенных методов решения задач нестационарной теплопроводности, базирующихся на представлении единого (по Фурье) процесса в виде двух этапов. Из этих «методов термического слоя» [2] наиболее известны методы Т. Гудмена, А.И. Вейника, Э.М. Гольдфарба, М.Е. Швеца, М. Био и др.

Несмотря на принципиальную возможность учета конечной скорости распространения тепла, предлагаемые аналитические (приближенные) методы анализа ТТП имеют общий существенный недостаток: их применимость ограничена как простейшими геометрическими формами (пластина, цилиндр, сфера), так и достаточно простыми граничными условиями.

В связи с этим представляется целесообразной модификация уравнения Фурье на базе идей, отличных от идеи Верноттона.

Модификация уравнения теплопроводности.

Вариант гиперболизации уравнения теплопроводности [4] связан с его первым дифференциальным приближением на пятиточечном разностном шаблоне. Рассмотрим еще один вариант.

Естественно, что дальнейшие преобразования будут выполняться на базе общепринятой формы закона сохранения энергии

$$\rho C_p \frac{\partial t}{\partial \tau} dV = \sum_{i=1}^n q_i \cdot ds_i + q_V \cdot dV, \quad (1)$$

где ρ – плотность; C_p – теплоемкость; t – температура; τ – время; V – объем; q_i – плотности тепловых потоков, действующих на площадки S_i ; q_V – объемные источники тепла.

Уравнение (1) написано для элементарного объема dV и предполагает мгновенное изменение среднеобъемной температуры за интервал времени $\Delta \tau$. Для учета конечной скорости этого процесса рассмотрим уравнение (1) не просто относительно среднеобъемной температуры $t(\tau)$, а относительно среднеобъемновременной температуры

$$\bar{t} = \frac{t(\tau) + t(\tau + \Delta \tau)}{2} \quad (2)$$

Разлагая в ряд Тейлора $t(\tau)$ и ограничиваясь первыми двумя слагаемыми, получаем:

$$t(\tau + \Delta \tau) \approx t + \frac{\partial t}{\partial \tau} \frac{\Delta \tau}{1!} \quad (3)$$

Таким образом, среднеобъемновременная температура определяется как

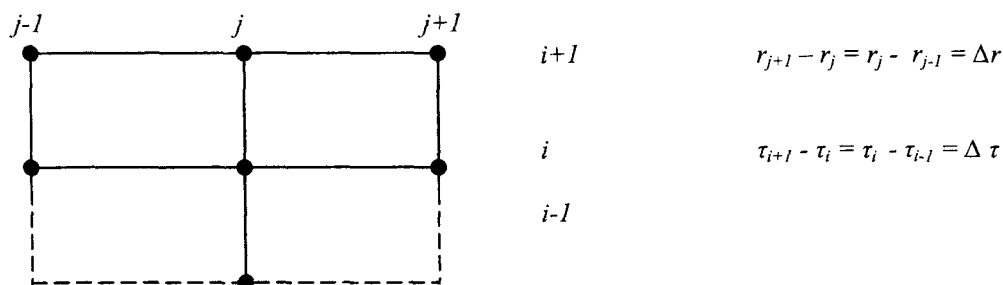
$$\bar{t} = t + \frac{\Delta \tau}{2} \cdot \frac{\partial t}{\partial \tau} \quad (4)$$

В окончательном виде после подстановки полученного выражения (4) в уравнение закона сохранения (1) с учетом векторной формы закона Фурье $\bar{q} = -\lambda \cdot \frac{\partial t}{\partial n}$ уравнение теплопроводности примет вид (при анализе не только в узлах сетки, а во всех точках пространственно-временной области):

$$\rho C_p \left(\frac{\partial t}{\partial \tau} + \frac{\Delta \tau}{2} \frac{\partial^2 t}{\partial \tau^2} \right) = \text{div}(\lambda \text{grad} t) + q_V, \quad (5)$$

где λ – коэффициент теплопроводности.

Алгоритм решения гиперболического уравнения теплопроводности построен на основе его аппроксимации на семиточечном шаблоне (рассмотрена одномерная по пространству задача):



Для уравнения

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + k \frac{\partial^2 t}{\partial \tau^2} = a \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + a \frac{S}{r} \frac{\partial t}{\partial r}, \quad (6)$$

где k – коэффициент, учитывающий фиктивное время релаксации;

$a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$, S – коэффициент системы координат (0 – декартова, 1 – цилиндрическая, 2 – сферическая)

получаем следующую систему алгебраических уравнений:

$$t_j^{i+1} - t_j^i + \frac{k}{2} \cdot \frac{t_j^{i+1} - t_j^{i-1}}{\Delta \tau} = \frac{a}{2} \left[\frac{t_{j+1}^{i+1} - 2t_j^{i+1} + t_{j-1}^{i+1}}{\Delta r^2} + \frac{t_{j+1}^i - 2t_j^i + t_{j-1}^i}{\Delta r^2} + \right. \\ \left. + S \left(\frac{\Delta r}{r_j} \frac{t_{j+1}^{i+1} - t_{j-1}^{i+1}}{2\Delta r^2} + \frac{\Delta r}{r_j} \frac{t_{j+1}^i - t_{j-1}^i}{2\Delta r^2} \right) \right] \Delta \tau \quad (7)$$

для $i = 1, 2, \dots, M-1$ и $j = 1, 2, \dots, N-1$.

Для решения системы уравнений (7) воспользуемся методом факторизации [7], в соответствии с которым коэффициенты системы, определяющие трехдиагональную матрицу, имеют вид:

$$A_j = \frac{a\Delta\tau}{2\Delta r^2} \left[1 + S \frac{\Delta r}{2r_j} \right] \\ B = -1 - \frac{a\Delta\tau}{\Delta r^2} - \frac{k}{2\Delta\tau} \\ C_j = \left[\frac{a\Delta\tau}{2\Delta r^2} \left(1 - S \frac{\Delta r}{2r_j} \right) \right] \\ F_j = t_j^i + \frac{a\Delta\tau}{2\Delta r^2} (t_{j+1}^i - 2t_j^i + t_{j-1}^i) + \frac{a\Delta\tau}{4r_j \cdot \Delta r} \cdot S \cdot (t_{j+1}^i - t_{j-1}^i) + \frac{k}{2\Delta\tau} t_j^{i-1} \quad (8)$$

для $j = 1, 2, \dots, N-1$.

При этом прогоночные коэффициенты и решение определяются выражениями:

$$\alpha_j = \frac{-A_j}{B + C_j \cdot \alpha_{j-1}}; \quad \beta_j = \frac{-C_j \beta_{j-1} - F_j}{B + C_j \cdot \alpha_{j-1}}; \quad (9) \\ j = 1, 2, 3, \dots, N-1.$$

$$t_{j-1} = \alpha_{j-1} \cdot t_j + \beta_{j-1}, \quad j = N-1, N-2, \dots, 1. \quad (10)$$

Аппроксимация граничных условий определяется известными методами [7].

Таким образом, получена гиперболическая формула уравнения теплопроводности, базирующаяся на простых физических соображениях и учитывающая конечную скорость распространения тепла без введения понятия «время релаксации».

Предложен семиточечный шаблон, на основе которого получен разностный алгоритм численного решения гиперболической формы уравнения теплопроводности (для декартовой, цилиндрической и сферической систем координат).

Алгоритм позволяет получить решение задач нестационарной теплопроводности для тел любой геометрической формы и граничных условий.

Адекватность решения анализируемым процессам подтверждена его сравнением с решениями ряда модельных задач, полученными «методами термического слоя».

РЕЗЮМЕ

Запропонован семиточковий шаблон, на основі якого отриманий різницевий алгоритм чисельного рішення гіперболічної форми рівняння теплопровідності, дозволяючий вирішувати задачі нестационарної теплопровідності для тіл будь-якої геометричної форми та граничних умов.

SUMMARY

The difference algorithm of numeral solution of hyperbolic form of equation of heat conductivity (for the rectangular, cylindrical and spherical systems of coordinates) on the basis of the proposed sevenpoint template is got. An algorithm allows to get the decision of tasks of unstationary heat conductivity for the bodies of any geometrical form and boundary conditions.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Vernotton P. La nouvelle equation de la chaleur/ Journ. de la chaleur, 1961.
2. Лыков А.В. Теория теплопроводности / Высшая школа, Москва, 1967. – 600 с.
3. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости.– М.: Энергоиздат, 1984.– 152с.
4. Алифанов О.М. Идентификация процессов теплообмена летательных аппаратов. – М.: Машиностроение, 1979. – 216 с.
5. Лыков А.В. Методы решения нелинейных уравнений нестационарной теплопроводности. / Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт, 1970. – №5. – С.109-150.
6. Семикин И.Д. Теоретические основы расчета нагревательных печей и колодцев.– Сталь, 1937.– №11-12.– С.29-42.
7. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1972.

Надійшла до редакції 21.01.2005 р.

УДК 538.945

СПЕКТР КОЛЕБАНИЙ ОДИНОЧНОГО ВИХРЯ АБРИКОСОВА

В.Ф.Русаков, С.В.Васильев*, В.В.Чабаненко**, А.Ю.Юров

*Институт физики Польской академии наук, г. Варшава

**Донецкий физико-технический институт НАН Украины

В работах [1-3] исследовался спектр поперечных колебаний уединенной вихревой линии, однако из рассмотрения были исключены такие важные для динамики вихря эффекты, как вязкость, пиннинг и эффективная масса [4-11].

Рассмотрим уединенный вихрь, находящийся в жестком сверхпроводнике 2 рода. На него действуют следующие силы: сила вязкого трения, сила Лоренца, сила линейного натяжения вихря и сила пиннинга. Тогда для движущегося вихря можно написать уравнение Ньютона (на единицу длины):

$$\vec{F}_l + \vec{F}_v + \vec{F}_{str} + \vec{F}_p = m \cdot \frac{d\vec{V}}{dt} \quad (1)$$

где F_{str} - сила линейного натяжения,

$\vec{F}_v$ - сила вязкости,

$\vec{F}_l$ - сила Лоренца,

$\vec{F}_p$ - сила пиннинга,

$\vec{V}$ - скорость движения вихря,

m - эффективная масса вихря на единицу длины.

Выбирая ось Oz вдоль стержня, и вводя вектор смещения $\vec{s} = (s_x, s_y, 0)$, можно записать силу пиннинга в виде:

$$\vec{F}_p = -\beta \cdot \vec{s} \quad (2)$$

Силу вязкого трения, действующую на вихрь, возьмем в линейном приближении по скорости [4]:

$$\vec{F}_v = -\eta \vec{V} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \cdot B_{c2} \cdot \sigma \Phi_0$$

где B_{c2} - второе критическое поле, Φ_0 - квант потока, σ - проводимость в нормальном состоянии. Силу Лоренца и силу линейного натяжения возьмем в виде [1]:

$$\vec{F}_l = \{\alpha V_y; -\alpha V_x; 0\}$$

$$\vec{F}_{str} = J \cdot \frac{\partial^2 \vec{s}}{\partial z^2} \quad (4)$$

где $\alpha = \frac{m_e \cdot \Phi_0}{\mu_0 \cdot \lambda^2 \cdot e}$, $J = \frac{\Phi_0^2}{4 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot \lambda^2} \ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right)$, m_e - масса электрона, λ - лондоновская глубина проникновения, ξ - длина когерентности. Подставляя (2)-(4) в (1) и проектируя последнее уравнение на оси Ox и Oy, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} J \cdot \frac{\partial^2 s_x}{\partial z^2} + \alpha V_y - \eta V_x - \beta s_x = m \frac{\partial^2 s_x}{\partial t^2} \\ J \cdot \frac{\partial^2 s_y}{\partial z^2} - \alpha V_x - \eta V_y - \beta s_y = m \frac{\partial^2 s_y}{\partial t^2} \end{cases} \quad (5)$$

Полагая $s_x = A \cdot \exp\{i(kz + \omega t)\}$, $s_y = B \cdot \exp\{i(kz + \omega t)\}$ и учитывая, что $\vec{V} = i\omega \cdot \vec{s}$, получим:

$$\begin{cases} A(-Jk^2 - i\omega\eta + m\omega^2 - \beta) + i\alpha\omega B = 0 \\ A(-i\alpha\omega) + B(-Jk^2 - i\omega\eta + m\omega^2 - \beta) = 0 \end{cases} \quad (6)$$

Система уравнений (6) имеет нетривиальные решения только в том случае, если ее определитель равен нулю. Это приводит к следующему дисперсионному уравнению:

$$(Jk^2 + i\omega\eta - m\omega^2 + \beta - \alpha\omega) \cdot (Jk^2 + i\omega\eta - m\omega^2 + \beta + \alpha\omega) = 0 \quad (7)$$

Разрешая (7) относительно ω , найдем:

$$\begin{aligned} \omega^{(1,2)} &= \frac{\alpha - i\omega}{2m} \cdot \left(-1 \pm \sqrt{1 + 4 \frac{(Jk^2 + \beta) \cdot m}{(\alpha - i\eta)^2}} \right) \\ \omega^{(3,4)} &= \frac{\alpha + i\omega}{2m} \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 + 4 \frac{(Jk^2 + \beta) \cdot m}{(\alpha + i\eta)^2}} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

С учетом того, что $k \ll 10^9 \text{ м}^{-1}$, для характерных значений $J = 0.385 \cdot 10^{-10} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^2}$, $\eta = 0.3569 \cdot 10^{-7} \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$, $\alpha = 0.3683 \cdot 10^{-5} \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$, $\beta = 0.1 \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}^2}$ [5] и $m = 10^{-18} \frac{\text{кг}}{\text{м}}$ величина

$\left| \frac{Jk^2 + \beta}{(\alpha \pm i\eta)^2} m \right| \ll 1$, разлагая корень в ряд по малой величине, получим две ветви спектра:

$$\begin{aligned} \omega_1 &\approx \frac{\alpha(Jk^2 + \beta)}{\alpha^2 + \eta^2} - \frac{(Jk^2 + \beta)^2 \cdot m \cdot (\alpha^3 - 3\alpha\eta^2)}{(\alpha^2 + \eta^2)^3} + i \cdot \left(\frac{\eta(Jk^2 + \beta)}{\alpha^2 + \eta^2} - \frac{(Jk^2 + \beta)^2 \cdot m \cdot (3 \cdot \alpha^2 \eta - \eta^3)}{(\alpha^2 + \eta^2)^3} \right) \\ \omega_2 &\approx \frac{\alpha}{m} + \frac{\alpha(Jk^2 + \beta)}{\alpha^2 + \eta^2} - \frac{(Jk^2 + \beta)^2 \cdot m \cdot (\alpha^3 - 3\alpha\eta^2)}{(\alpha^2 + \eta^2)^3} + i \cdot \left(\frac{\eta}{m} - \frac{\eta(Jk^2 + \beta)}{\alpha^2 + \eta^2} + \frac{(Jk^2 + \beta)^2 \cdot m \cdot (3 \cdot \alpha^2 \eta - \eta^3)}{(\alpha^2 + \eta^2)^3} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Видно, что возникновение второй ветви спектра определяется введением массы. При устремлении массы к нулю одна (высокочастотная) ветвь теряет смысл, другая же (низкочастотная) совпадает с полученной ранее в работе [1] при нулевых силах пиннинга и вязкости.

Графики для действительной и мнимой частей спектра при различных значениях параметров приведены на рис.1 и рис.2.

В общем случае обе ветви спектра являются активационными. Включение силы пиннинга приводит к возникновению щели в спектре возбуждения. Были рассмотрены дисперсионные кривые при двух различных значениях коэффициента пиннинга β – $\beta=0$ (беспиннинговый случай) и $\beta=0,1 \text{ кг/м} \cdot \text{с}^2$ (Рис.1). Включение в уравнение движения вихря силы вязкости в линейном приближении по скорости привело как к сдвигу кривой (меняется значение частоты в начальной точке), так и к изменению ее формы. Для примера рассмотрены кривые при двух различных значениях коэффициента вязкости ($\eta_1 = 0.3569 \cdot 10^{-7} \text{ кг/м} \cdot \text{с}$ и $\eta_2 = 0.3569 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м} \cdot \text{с}$) (Рис.2).

Учет массы вихря в уравнениях движения приводит к возникновению второй ветви колебаний с пороговой частотой равной $\alpha/m \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$, которая соответствует циклотронной частоте колебаний вихря.

ВЫВОДЫ

1. Получено уравнение движения изолированной вихревой линии с учетом всех сил, на нее действующих.
2. Оценено влияние сил пиннинга и вязкости, а также инертности вихря на спектр колебаний.
3. В предельном случае малых сил пиннинга и вязкости полученный результат совпадает с известным значением частоты [1].

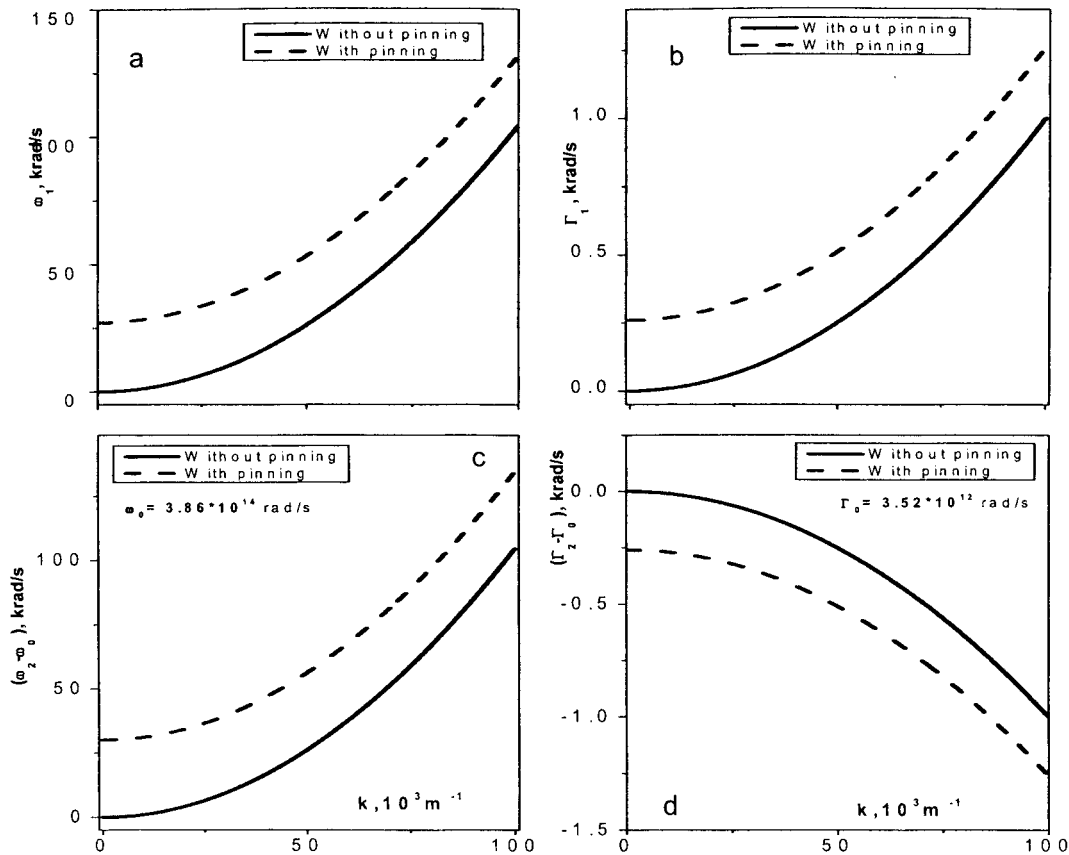


Рис 1. Влияние силы пиннинга на ветви спектра:

- a) на действительную часть первой ветви
- b) на мнимую часть первой ветви
- c) на действительную часть второй ветви
- d) на мнимую часть второй ветви

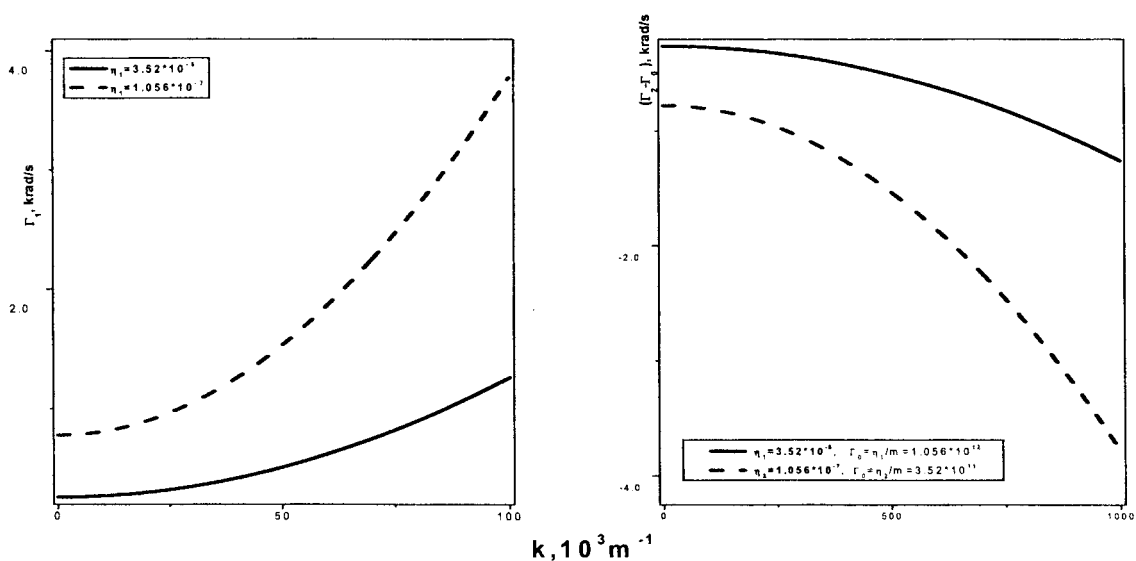


Рис. 2. Влияние силы вязкости на ветви спектра:

- a) на действительную часть первой ветви
- b) на мнимую часть первой ветви

This work was partly supported by the State Committee for Scientific Research (Poland) under contracts

No.4 T10B 023 25 and No. 1 P03B 020 27.

РЕЗЮМЕ

Задача Де Жена - Матрикона, яка присвячена знаходженню спектра коливань ізольованої вихрової лінії, розв'язана з урахуванням в рівнянні її руху сили в'язкості та сили пінінгу. Знайдено спектр коливань вихрової лінії та з'ясовано роль усіх сил, які визначають її динаміку.

SUMMARY

The problem De Gennes - Matricon devoted to finding oscillation spectrum of single vortex line is solved, including viscosity force and pinning force in equation of motion. Oscillation spectrum of vortex line is obtained and influence of all forces determining its dynamics is found out.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Gennes P.G., Matricon J. Collective modes of vortex lines in superconductors of the second kind // Rev. Mod. Phys., 1964. 36, 1, p.45-49.
2. Абрикосов А.А., Кемоклидзе М.П., Халатников И.М. Гидродинамическая теория коллективных колебаний вихрей в сверхпроводниках второго рода // ЖЭТФ, 1965. 48, с.765-767.
3. Fetter A.L., Hohenberg P.C., Pincus P. Stability of a lattice of superfluid vortices // Phys. Rev. 1966. 147, p. 140-152.
4. Strnad A.R., Hempstead C.F., Kim Y.B. Dissipative mechanism in type-II superconductors // Phys. Rev., 1963. 131, 6, p. 2486-2495.
5. Кемпбэлл А., Иветс Дж. Критические токи в сверхпроводниках -М. Мир, 1975, с.332.
6. Volovik G. Comment on vortex mass and quantum tunneling of vortices // JhETF Lett. 1997, 65, p. 201-206.
7. Sonin E.B., Geshkenbein V.B., Otterlo A., Blatter G. Vortex motion in charged and neutral superfluids // Phys.Rev B, 1998, 57, p. 575-581.
8. Coffey M.W. Deformable superconductor model for the fluxion mass // Phys. Rev. B, 1994, 49, p. 9774-9777.
9. Baym G., Chandler E. The Hydrodynamics of Rotating Superfluids // Journ. Low Temp. Phys. 1983, 50, p. 57-87.
10. Suhl H. Inertial mass of a moving fluxoid // Phys. Rev. Lett. 1965, 14, p. 226-229.
11. Копнин Н.Б. Частотные особенности диссипации в смешанном состоянии чистых сверхпроводников второго рода при низких температурах // Письма в ЖЭТФ, 1978, 27, с. 417-423.

Надійшла до редакції 11.05.2005 р.

УДК 532.781 – 785 – 548.1

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В.Д.Александров, В.А.Постников, О.В.Соболь, О.В.Александрова

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

Большое число исследований процессов плавления и кристаллизации простых веществ и химических соединений методами термоциклирования свидетельствуют о том, что переход из кристаллического состояния в жидкое происходит при температуре плавления T_L , тогда как жидкая фаза кристаллизуется, как правило, с определенным переохлаждением $\Delta T^- = T_L - T_m$ ($T_m < T_L$), величина которого зависит от «бифографии» расплава. Гистерезисный характер подобного явления связан с особенностями поведения кристалла и расплава вблизи T_L [1-2].

Цель работы

В данной работе поставлена цель: проанализировать изменение энтропии и степени превращения при переходе твердое тело $\rightleftharpoons$ расплав, наблюдаемое при циклическом нагревании и охлаждении вещества.

Экспериментальные исследования

В качестве примера на рис. 1 в координатах температура T – время τ приведены схематические термограммы двух циклов нагревания и охлаждения со скоростями $0,15 \div 0,20$ К/с, характеризующие процессы плавления и кристаллизации условного вещества массой 1 г, фиксируемые методом циклического термического анализа (ЦТА). Под ними приведены соответствующие кривые, полученные методом дифференциального термического анализа (ДТА). Подобные экспериментальные ЦТА- и ДТА-граммы химических элементов (Sn, Bi, Sb, In, Te, S) и химических соединений (H_2O , $PbCl_2$, $InSb$, C_6H_6 , C_6H_5OH , $C_6H_4(OH)_2$ и др.) приведены нами в работах [3-9].

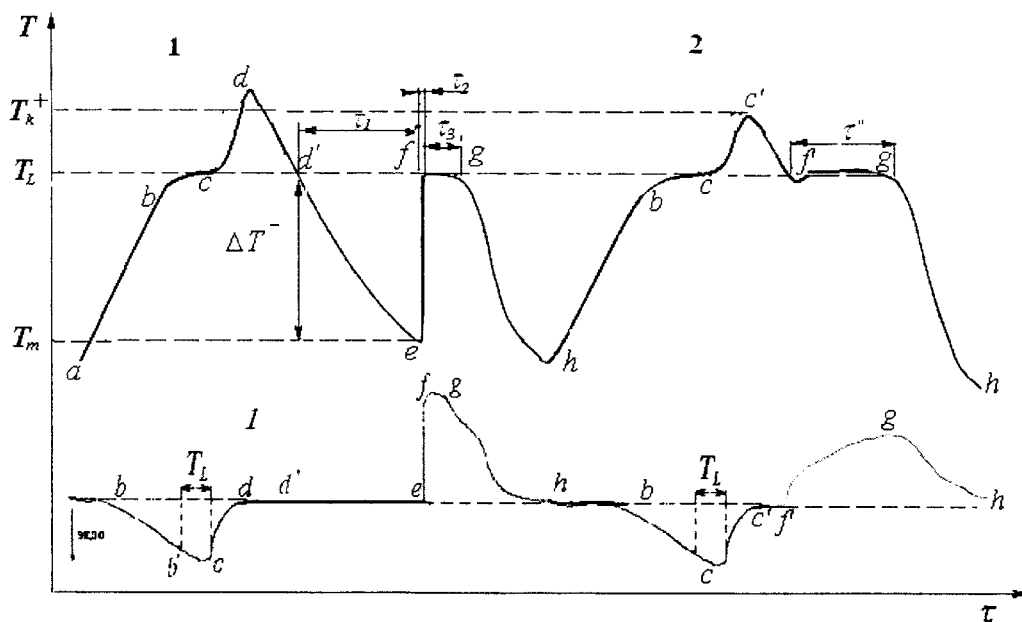


Рис.1.Схематические кривые нагревания и охлаждения, полученные методом ЦТА и соответствующие им кривые ДТА, характеризующие плавление и кристаллизацию вещества.

Опишем подробно разные области этих кривых. Участки $abcd$ (термоцикл 1) и $hbcc'$ (термоцикл 2) на ЦТА- и ДТА-кривых характеризуют нагрев образца с его плавлением на линиях bc . Эффекты предплавления наблюдаются при подходе к температуре T_L , о чем свидетельствует отклонение кривой ДТА от базовой линии за несколько градусов перед T_L . Линия $dd'e$ (в 1 термоцикле) соответствует охлаждению расплава до некоторой температуры T_m ниже T_L . Участок $d'e$ свидетельствует о том, что расплав находится в переохлажденном состоянии в течение времени τ_1 . Охладившись до T_m , образец за время τ_2 самопроизвольно прогревается до T_L . Стремительный подъем температуры на линии ef со скоростями 20-40 К/с свидетельствует о протекании в объеме переохлажденного расплава начальной стадии кристаллизации с

выделением теплоты $Q=c_p m \Delta T^-$, (c_p – удельная теплоемкость вещества), способствующей быстрому прогреву всего образца массой m на величину ΔT^- от T_m до T_L . Дальнейшее затвердевание расплава (участок fg) проходит изотермически при T_L в течении времени τ_3 , после чего затвердевший образец охлаждается. Из термограммы 1 видно, что полное время кристаллизации с переохлаждением составляет $\tau' = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. Это время всегда больше времени τ'' квазиравновесной кристаллизации (2-й термоцикл, участок $f'g$).

На рис.1 показан также переход от неравновесно-взрывной кристаллизации (НРВК), после относительно большого переохлаждения расплава (термоцикл 1) к квазиравновесной кристаллизации (КРК) с незначительным переохлаждением. Этот переход связан с некоторым предварительным критическим перегревом ΔT_k^+ расплава выше T_L ($\Delta T_k^+ = T_k^+ - T_L$, $T_k^+ > T_L$). При недогреве расплава до T_k^+ и последующим охлаждением кристаллизация проходит по типу КРК. При перегреве расплава выше T_k^+ , и дальнейшем охлаждении, кристаллизация проходит по типу НРВК. Наблюдаемые при этом переохлаждения ΔT практически не зависят от дальнейшего прогрева расплава выше T_L .

Анализ данных термографических исследований

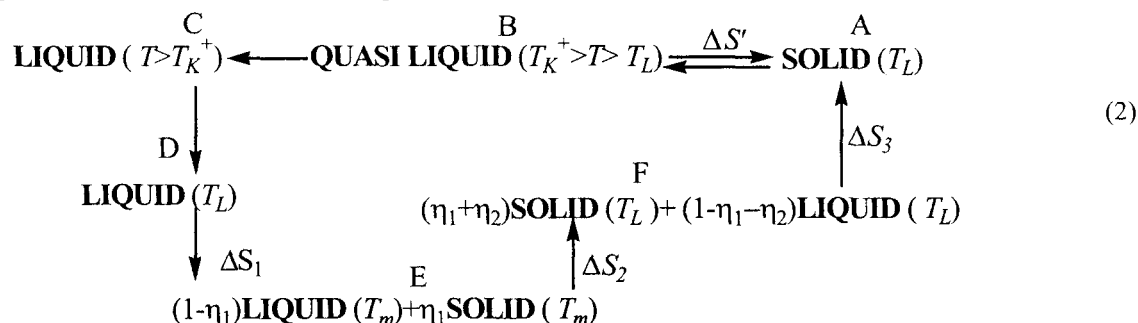
Проанализируем процессы, происходящие при затвердевании переохлажденного расплава на основании термограмм охлаждения. За время τ_1 , по-видимому, идет накопление зародышей кристаллов в части расплава объемом V_x (массой m_x), а их концентрация в ней достигает некоторой критической величины. За время τ_2 происходит коагуляция зародышей с выделением теплоты $Q_x = m_x \Delta H_L$ (ΔH_L – удельная теплота плавления), которая приводит к прогреву расплава от T_m до T_L . Следовательно, долю η_2 затвердевшей за время τ_2 массы образца m_x можно оценить из уравнения теплового баланса $c_p m \Delta T = m_x \Delta H_L$ без учета теплотерьер:

$$\eta_2 = m_x / m = c_p \Delta T / \Delta H_L \quad (1)$$

Уравнение (1) достаточно обоснованно, т.к. теплоотвод примерно на три порядка меньше, чем поступление теплоты за счет кристаллизации на данном этапе.

На основании термографических данных о временах изотермической кристаллизации τ'' при КРК и τ_3 при НРВК можно оценить долю η_1 расплава, состоящую из зародышей перед взрывной кристаллизацией. По правилу рычага найдем незатвердевшую часть η_3 образца непосредственно после взрывной кристаллизации (к моменту времени $\tau_1 + \tau_2$): $\eta_3 = \tau_3 / \tau''$. Тогда $\eta_1 = 1 - \eta_2 - \eta_3$.

Оценим изменение энтропии ΔS при кристаллизации не перегреваемого и перегреваемого выше T_k^+ расплава соответственно. Ниже приведена схема термоцикла плавления и кристаллизации вещества:



Изменение энтропии $\Delta S'$ при переходе от твердого состояния А в квазижидкое состояние В и от В к А является обратимым:

$$\Delta S' = (1 - \alpha^*) \frac{\Delta H_L}{T_L} \quad (3)$$

где α^* – доля квазикристаллического расплава в состоянии В. Величину α^* можно оценить из сравнения площадей пиков кривых ДТА при плавлении. Поскольку площадь пика Σ пропорциональна тепловому эффекту ΔH , то отношение площади пиков плавления при недогреве образца до T_k^+ и перегреве выше T_k^+ соответственно будет равно

$$\frac{\Sigma'}{\Sigma''} = \frac{(1 - \alpha^*) \Delta H_L}{\Delta H_L} \quad (4)$$

откуда получим

$$\alpha^* = 1 - \Sigma' / \Sigma'' \quad (5)$$

Данный анализ на разных веществах показал, что вблизи T_k^+ величина α^* может достигать 20 %.

В случае перегрева расплава выше T_k^+ возвратится в твердое состояние (А) можно только через метастабильную фазу по пути $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow A$. Изменение энтропии $\Delta S''$ разделим на три этапа

$$\Delta S'' = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \Delta H_L / T_L \quad (6)$$

где ΔS_1 – изменение энтропии при охлаждении расплава от T_L до T_m ($D \rightarrow E$) с учетом образования относительной критической концентрации зародышей η_1 вблизи T_m ; ΔS_2 – изменение энтропии при коагуляции критической концентрации зародышей и быстром прогреве образца от T_m до T_L ($E \rightarrow F$); ΔS_3 – изменение энтропии при изотермической докристаллизации расплава при T_L ($F \rightarrow A$).

Изменение энтропии ΔS_1 состоит из двух частей

$$\Delta S_1 = \Delta S_1^e + \Delta S_1^i, \quad (7)$$

где ΔS_1^e – изменение энтропии, обусловленное теплообменом с окружающей средой; ΔS_1^i – часть энтропии, связанная с изменениями внутри системы. При бесконечно малом изменении внутри системы приращение энтропии запишем в виде [10]

$$d_i S_1^i = \frac{A d\eta}{T}, \quad (8)$$

где A – химическое сродство, η – степень превращения. Химическое сродство характеризует отклонение системы от состояния равновесия и связано с химическими потенциалами соотношением

$$A = \mu_L - \mu_S = \Delta\mu, \quad (9)$$

где μ_L и μ_S – химические потенциалы переохлажденной жидкости и твердого вещества соответственно. Таким образом, с учетом того, что интенсивное зародышеобразование начинается вблизи T_m и пренебрегая температурной зависимостью теплоемкости, имеем

$$\Delta S_1 = \int_{T_L}^{T_m} c_{pL} \frac{dT}{T} - \int_0^{\eta_1} \frac{\Delta H_L}{T} d\eta + \int_0^{\eta_1} \Delta\mu \frac{d\eta}{T} \approx -c_{pL} \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right) - \eta_1 \frac{\Delta H_L}{T_m} + \eta_1 \frac{\Delta\mu(T_m)}{T_m} \quad (10)$$

Изменение энтропии ΔS_2 также представим в виде двух частей:

$$\Delta S_2 = \Delta S_2^e + \Delta S_2^i, \quad (11)$$

где ΔS_2^e – изменение, связанное с теплообменом с окружающей средой; ΔS_2^i – часть, обусловленная коагуляцией зародышей при T_m и характеризующая образование кристаллической доли η_2 . Используя выше приведенные рассуждения, изменение ΔS_2 запишем в виде

$$\Delta S_2 = \int_{T_m}^{T_L} c_{pL}^* \frac{dT}{T} - \int_0^{\eta_2} \frac{\Delta H_L}{T} d\eta + \int_0^{\eta_2} \Delta\mu \frac{d\eta}{T} \approx c_{pL}^* \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right) - \eta_2 \frac{\Delta H_L}{T_m} + \eta_2 \frac{\Delta\mu(T_m)}{T_m}, \quad (13)$$

где c_{pL}^* – среднее значение теплоемкости при прогреве образца от T_m до T_L .

При изотермической докристаллизации образца при T_L изменение энтропии ΔS_3 имеет вид:

$$\Delta S_3 = -(1 - \eta_1 - \eta_2) \frac{\Delta H_L}{T_L}. \quad (14)$$

Таким образом, подставляя (11), (13) и (14) в (7), получим выражение для разности химических потенциалов $\Delta\mu$ при температуре T_m

$$\Delta\mu = \frac{\Delta H_L}{T_L} \Delta T + \frac{\Delta c_p T_m}{(\eta_1 + \eta_2)} \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right), \quad (15)$$

где $\Delta c_p = c_{pL} - c_{pL}^*$.

В работе [11] Ларионовым было предложено в качестве меры метастабильности переохлажденных жидкостей использовать их активность a_{LS} относительно твердого состояния

$$RT \ln(a_{LS}) = \Delta\mu \quad (16)$$

При T_L $a_{LS} = 1$ и поскольку $\mu_L - \mu_S > 0$ при $T < T_L$, то в переохлажденном состоянии $a_{LS} > 1$. Действительно, как показал анализ величины $\Delta\mu$ переохлажденных расплавов исследованных сред, чем больше единицы активность переохлажденной жидкости, тем глубже жидкость способна переоохладиться ниже T_L в естественных условиях (см. таблицу).

На рис.2 на основании схемы (3) показан гистерезисный характер зависимости энтропии S от температуры при плавлении и переходе от кристаллизации типа КРК к НРВК с разными переохлаждениями. Видно, что с ростом переохлаждения доля затвердевшего расплава на начальной стадии растет, а при значительных переохлаждениях расплав может закристаллизоваться практически полностью при взрывной кристаллизации.

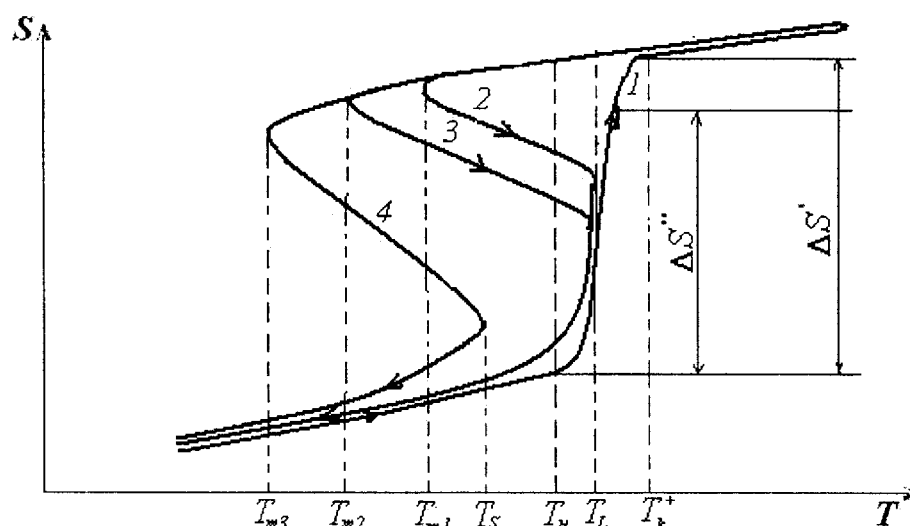


Рис.2. Зависимость энтропии S от температуры T при плавлении (1) и кристаллизации (2-4) при различных переохлаждениях. $T_n < T_L < T_k^+$ - интервал начала и завершения плавления вещества

В таблице приведены некоторые термодинамические характеристики плавления и кристаллизации ряда веществ, изученных нами в одних и тех же экспериментальных условиях (масса 1 г, скорости нагрева-охлаждения $0,15 \div 0,20$ К/с и др.). В неё вошли переохлаждения ΔT , зафиксированные в этих экспериментах; температура T_L и энтропия плавления $\Delta S'$ [12-13]; относительное изменение энтропии $\Gamma = (S_s(T_L) + \Delta S') / S_s(T_L)$ при плавлении; относительное изменение числа состояний Δn при переходе из твердого состояния в жидкое, рассчитанное по формуле $\Delta n = \exp(\Delta S' / R)$, где R – универсальная газовая постоянная; степень превращения $\eta_1 + \eta_2$ при НРВК; коэффициент активности a_{LS} , рассчитанный по формуле (16). Абсолютное значение энтропии $S_s(T_L)$ твердой фазы при T_L рассчитывали от стандартного S_{298}^0 с использованием эмпирической зависимости теплоемкости $c_p(T)$ [12]. Из таблицы видна корреляция между ΔT , Γ , Δn , $\eta_1 + \eta_2$ и a_{LS} . Например, степень физического переохлаждения больше у веществ, у которых относительное изменение энтропии при плавлении выше. По смыслу величина Δn характеризует степень «многообразия» состояний или степень разупорядочения в жидкости вблизи T_L по отношению к твердому состоянию вблизи T_L . Как видно из таблицы, сравнивая группы бензол-фенол-бензойная кислота, нафталин – α -нафтол, пирокатехин-резорцин и металлы, увеличение переохлаждения связано с увеличением Δn .

Учитывая, что величина η при плавлении и кристаллизации находится в прямой зависимости от времени превращения τ ($\eta = f(\tau)$) термограммы 1 и 2 (рис.1) можно представить схематически в виде зависимости η от температуры T . Нагрев твердого тела с $\eta = 1$ ($\eta = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3$) начинается при некоторой температуре T_0 . Признаки разрушения кристалла проявляются при температуре T_n вблизи температуры плавления T_L ($T_n \leq T_L$). Интенсивное плавление, а следовательно и уменьшение величины η происходит при

температуре, близкой к T_L , которое завершается при некоторой критической температуре $T_k^+ > T_L$. При этом величина $\eta \rightarrow 0$. Если не догреть расплав до T_k^+ ($\eta > \eta_m \geq 0$) и охладить, то цикл перехода кристалл $\rightleftharpoons$ расплав при КРК является квазиобратимым и $\eta \in \eta_m \rightleftharpoons 1$. Этот цикл представлен стрелками на рис.3 ($abc'f'fgh$). Он соответствует циклу при КРК в функции $T = f(\tau)$, показанной на термограмме 2 (рис.1).

Если нагрев и плавление тел происходит по пути $abcd$ с перегревом расплава до $T > T_k^+$ ($\eta = 0$), то при охлаждении имеет место кристаллизация типа НРВК по пути $defgh$, а степень кристалличности растет в следующей последовательности $\eta = 0 \rightarrow \eta_1 \rightarrow \eta_1 + \eta_2 \rightarrow \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 = 1$. Цикл нагрева и охлаждения $abcdefgh$ при НРВК как функция $\eta(T)$ показан стрелками на рис.3. Он аналогичен циклу при НРВК в функции $T = f(\tau)$ на термограмме 1 (рис.1) и носит гистерезисный характер.

Таблица. Термодинамические параметры плавления и кристаллизации некоторых веществ: T_L – температура плавления; $\Delta S'$ – энтропия плавления; Γ – относительное изменение энтропии при плавлении; ΔT^- – среднее переохлаждение; Δn – относительное изменение числа состояний при переходе из твердого состояния в жидкое; $\eta_1 + \eta_2$ – степень превращения при взрывной кристаллизации; a_{LS} – коэффициент активности.

Вещество	Назв.	T_L , К	$\Delta S'$, Дж/моль·К	Γ , %	ΔT^- , К	Δn	$\eta_1 + \eta_2$, %	a_{LS}
Bi	висмут	544	19,6	26	30	10,6	51	1,271
Sb	сурьма	903	23,1	30,6	60	16,1	93	2,56
Sn	олово	232	14,25	24	15	5,6	39	1,667
In	индий	429	7,62	11,3	1-2	2,5	-	1,003
Cd	кадмий	524	10,3	14,5	0	3,4	-	~1,000
Zn	цинк	693	9,6	15	0	3,2	-	~1,000
C ₆ H ₆	бензол	278	35,2	15,6	8	69	26	1,245
C ₆ H ₅ OH	фенол	313	37,7	26	17	93	60	2,372
C ₆ H ₅ COOH	бензойная кислота	495	44,7	-	20	217	85	1,84
C ₁₀ H ₈	нафталин	352	53,4	27	7	618	30	1,236
C ₁₀ H ₇ OH	α -нафтол	369	63,6	-	24	2107	77	3,2
C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,2	пирокатехин	378	53,7	-	30	640	56	6
C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,3	резорцин	382	56,3	-	60	875	100	22

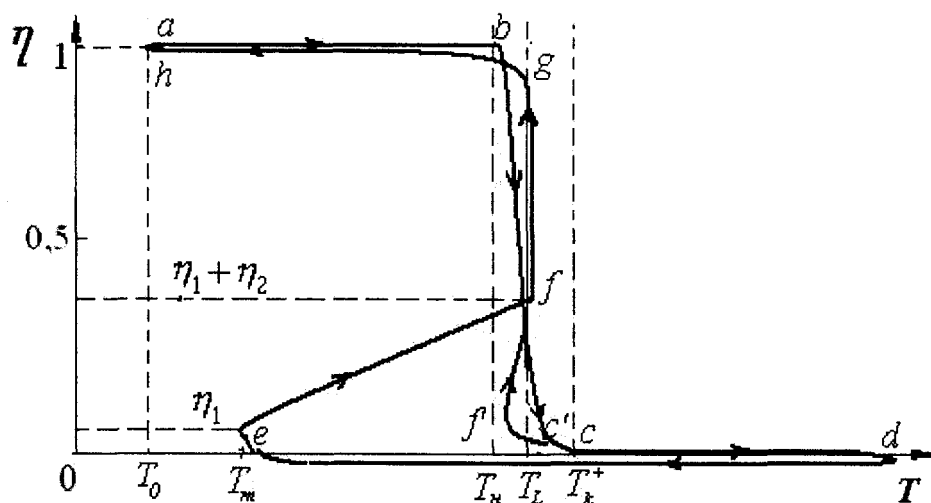


Рис.3. Зависимость степени превращения при плавлении и кристаллизации от температуры.

Выводы

На основании данных ЦТА и ДТА в статье представлен анализ процессов плавления и кристаллизации неорганических веществ (Bi, Sb, Sn, Zn, Cd, In) и органических веществ (бензола, фенола, нафталина, α -нафтола, бензойной кислоты, пирокатехина и резорцина). Предложена схема расчета изменения энтропии при квазиравновесной и неравновесно-взрывной кристаллизации. Результаты исследований трактуются с позиции кластерно-коагуляционной модели кристаллизации и с учетом характера межмолекулярных взаимодействий.

РЕЗЮМЕ

На підставі даних ЦТА і ДТА в статті представлений аналіз процесів плавлення і кристалізації неорганічних речовин (Bi, Sb, Sn, Zn, Cd, In) і органічних речовин (бензолу, фенолу, нафталіну, α -нафтолу, бензойної кислоти, пірокатехину і резорцину). Запропоновано схему розрахунку зміни ентропії при квазірівноважній і нерівноважно-вибуховій кристалізації. Результати досліджень трактуються з позиції кластерно-коагуляційної моделі кристалізації і з урахуванням характеру міжмолекулярних взаємодій.

SUMMARY

The melting and crystallisation processes analyze of inorganic substances (Bi, Sb, Sn, Zn, Cd, In) and organic substances (the benzene, phenol, naphthalene, α -naphthol, benzoic acid, pyrocatechol and resorcinol) is presented here on the base of CTA and DTA data's. There has been suggested a scheme of calculating entropy changes as crystallization passes from a quasi-balance to a nonbalance-explosive one. The results are being treated both from the viewpoint of cluster-coagulation model of crystallization and structure molecules reorganization in liquid state.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горох А.В. Причинный аспект термодинамики фазовых переходов. Препринт. -Свердловск: УрО АН СССР, 1991. – 59 с.
2. Уббелюде А.Р. Расплавленное состояние вещества. -М.:Металлургия, 1982. – 376 с.
3. Александров В.Д. Влияние термической предыстории расплава сурьмы на скачкообразный переход от равновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной // Неорг.материалы. – 1992. – Т.28, №4. – С.709-714.
4. Александров В.Д. Построение диаграммы состояния индий-сурьма по предкристаллизационным переохлаждениям. Раухман М.Р., Боровик В.И., Ермакова Н.Г., Стрельникова И.А. // Известия РАН. Металлы. -1992. – № 6. – С.184-195.
5. Александров В.Д., Баранников А.А. Исследование влияния перегрева капель олова и свинца на их кристаллизацию методом баллистического термического анализа // Хим. физика. – 1998. – Т.17, №10. – С.140.
6. Александров В.Д., Постников В.А. Особенности кристаллизации бензола, фенола и уксусной кислоты // Физика неупорядоченных систем: Материалы II международной конференции. – Львов, 2003. – С. 118.
7. Александров В.Д., Постников В.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации пирокатехина и резорцина // Научные труды Донецкого национального технического университета: Серия химия и химич. технология. – 2004. – Вып. 77. – С. 7-12.
8. Александров В.Д., Постников В.А. Зависимость предкристаллизационного переохлаждения расплава висмута от массы образцов //Письма в ЖТФ. - 2003. - Т.29, вып.7. - С. 48-54.
9. Александров В.Д., Постников В.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации бензола // Украинский химический журнал. – 2004. – Т. 70, № 10. – С.98-103.
10. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. –160 с.
11. Ларионов А.Я. Мера метастабильности переохлажденных жидких металлов// Металлы. – 2000. -№ 5. – С.54-55.
12. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. -Л.: Химия, 1967. – 182 с.
13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 356 с.

Надійшла до редакції 10.05.2005 р.

УДК 620.179.13:533.322

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.В.Ершов

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

ВСТУПЛЕНИЕ

К настоящему времени сделано несколько успешных попыток использования термоэлектрического метода для количественного фазового анализа смесей кристаллов [1,2].

Тем не менее, исчерпывающей информации об условиях применения метода в материаловедении еще нет. В монографии Б.Г. Лившица [2] зависимость термо-ЭДС от объемной доли одной из двух фаз смеси принимается линейной, при условии близости теплофизических свойств этих фаз. Фактором, влияющим на термо-ЭДС сплава, является различие электропроводности фаз смеси, когда одна из них, имеющая более высокую электропроводность, может стать своеобразным «шунтом», снижающим значение результирующей ЭДС.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основной задачей данной работы – экспериментальное исследование фазочувствительной зависимости термо-ЭДС, от концентрации компонентов в бинарном сплаве, компоненты которого обладают слабой взаимной растворимостью в твердом состоянии. Изучение бинарных сплавов в системах: Pb-Sb, Zn-Cd и Sn-Bi, с концентрацией второго компонента через 10 массовых процентов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные вещества данных систем представляли собой химически чистые гранулы-компоненты, содержащие в своем составе не более 0.05% примесей. Образцы сплавов шихтовали и выплавляли в алуновых тиглях способом открытой плавки. Жидкие расплавы разливали в металлические изложницы цилиндрической формы. Полученные отливки подвергали гомогенизирующему отжигу для выравнивания химического состава фаз.

Измерения термо-ЭДС образцов проводили с помощью прибора марки ТЭП-10К, дополнительно оснащенного цифровым вольтметром В7-21А. Погрешность измерения термо-ЭДС оценивали по эталонам чистых металлов для различных материалов электродов, по стандартной методике [3].

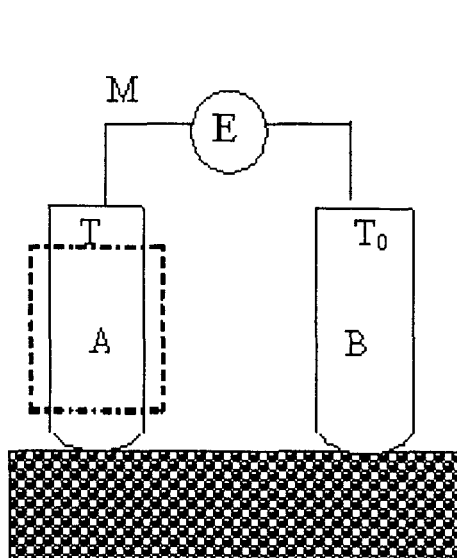


Рис.1. Схема измерения термо-ЭДС.

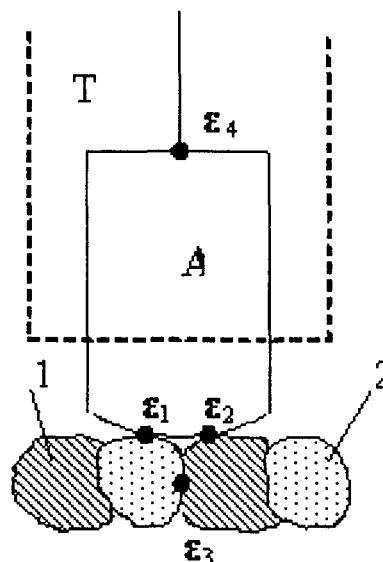


Рис.2. Модель электрического взаимодействия фаз с электродом.

Принципиальная схема термоэлектрического прибора приведена на рис.1. Здесь показан горячий (А) и холодный (В) электроды, установленные на исследуемую поверхность образца. Температура горячего электрода поддерживалась электронным термо-стабилизатором, путем регулировки мощности нагревателя, на уровне $120 \pm 0,05^\circ\text{C}$, холодного электрода на уровне $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Между электродами с помощью медных проводов подключался измерительный прибор (E). Электроды представляли форму стержня длиной $7.0 \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$ м. диаметром $6 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$ м. с закруглением торцевой части $1 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$ м. Сила прижатия к контролируемой поверхности составляла 10Н [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе [4], интегральная термо-ЭДС (E) описывается, как

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4$$

Первое слагаемое ε_1 представляет собой ЭДС, возникающую при контакте первой фазы с горячим электродом (рис.2.), численно равную разнице между произведениями коэффициентов дифференциальной ЭДС, умноженных на разность температур $\Delta t_1 = 100^\circ\text{C}$, материала горячего электрода (A) и фазы, т.е.

$$\varepsilon_1 = (S_A - S_1)\Delta t_1$$

Второе слагаемое (ε_2), представляет собой ЭДС, которая образуется при контакте второй фазы с горячим электродом (A), т.е.

$$\varepsilon_2 = (S_A - S_2)\Delta t_1$$

Третье слагаемое ε_3 интегральной ЭДС определяется контактом кристаллов фазы 1 с фазой 2 (рис.2) Возможно из-за различий в теплофизических и электрофизических свойствах контактирующих фаз эта составляющая будет играть определяющую роль в фазочувствительной составляющей ЭДС.

$$\varepsilon_3 = (S_1 - S_2)\Delta t_2$$

Четвертая составляющая ε_4 - это ЭДС, которая образуется при контакте медных соединительных проводов с материалом горячего электрода

$$\varepsilon_4 = (S_M - S_A)\Delta t_1$$

Здесь Δt_1 - разность температур горячего электрода по отношению к комнатной температуре холодного электрода. Δt_2 - разность результирующих температур контактирующих кристаллов первой и второй фаз с учетом распределения температуры в образце. S_A, S_1, S_2, S_M - коэффициенты дифференциальной ЭДС для материала горячего электрода, первой, второй фаз системы и материала проводников соответственно.

Необходимо отметить, что в приведенной схеме составляющая ε_3 играет роль электрического шунта, когда электропроводность фаз существенно различаются.

В выбранных системах сплавов отмечается большое различие в теплофизических и электрофизических свойствах фаз. Так, в системе Sn-Bi первый компонент обладает на порядок более высокой тепло - электропроводностью по отношению к Bi.

Разница в температурах на границах фаз в контактной зоне с горячим электродом и фазами между собой, может быть значительной. Это связано с перераспределением теплового потока исходящего от горячего электрода к контактирующим фазам, внутри самих фаз и теплового потока через границу между фазами.

Моделирование процесса методом «конечных элементов» подтверждает вышеизложенное и показывает, что тепловой поток, проходящий через границу контакта горячего электрода и фазы олова, в 10 раз больше, чем тепловой поток проходящий через границу горячего электрода с висмутом. Подтверждается и наличие теплового потока через границу между фазами [5-7].

Учитывая распределение теплового потока от горячего электрода к фазам, внутри фаз и между собой, можно ввести понятие теплового и электрического шунтирования, на основании теорий теплопроводности и электропроводности [1], что приводит к существенному вкладу третьего слагаемого ε_3 в интегральную ЭДС.

Чтобы проверить действие всех слагаемых интегральной ЭДС, в нашей работе были использованы электроды из материалов, которые входили в состав сплавов, т.е. к примеру, в системе Pb-Sb применяли электроды из Pb, Sb и Cu. Электроды из меди позволили исключить действие четвертого слагаемого интегральной ЭДС.

В приведенных выше выражениях нет фактора, который прямо указывал бы на фазочувствительность интегральной ЭДС. Если первая и вторая составляющие ε_1 и ε_2 практически не зависят от объем-

ной доли фазы, то третья составляющая $\mathcal{E}_3$, связанная с вышеназванным шунтирующим действием межфазового состава, существенно влияет на интегральную ЭДС.

Для оценки фазовой чувствительности в настоящей работе использован специальный показатель, численно равный разности ЭДС сплава и одного из компонентов, взятых по модулю, т.е. $|\Delta E|$. Таким образом исключалось действие постоянных значений ЭДС и измерялась только зависимость ЭДС от второй фазы.

На рис.3-5. приведены графики зависимости $|\Delta E|$ от объемной доли второго компонента системы Pb-Sb (рис.3.), Sn-Bi (рис.4.), Zn-Cd (рис.5.) для различных электродов.

В системе Pb-Sb с увеличением количества сурьмы величина $|\Delta E|$ растет непрерывно, причем для медного электрода отмечается наибольшая фазовая чувствительность, а это однозначно определяется влиянием высокой тепло-электропроводностью материала горячего электрода на эффект фазовой чувствительности. При использовании электрода из свинца, и из сурьмы тангенс угла наклона кривых существенно меньше, чем для медного электрода.

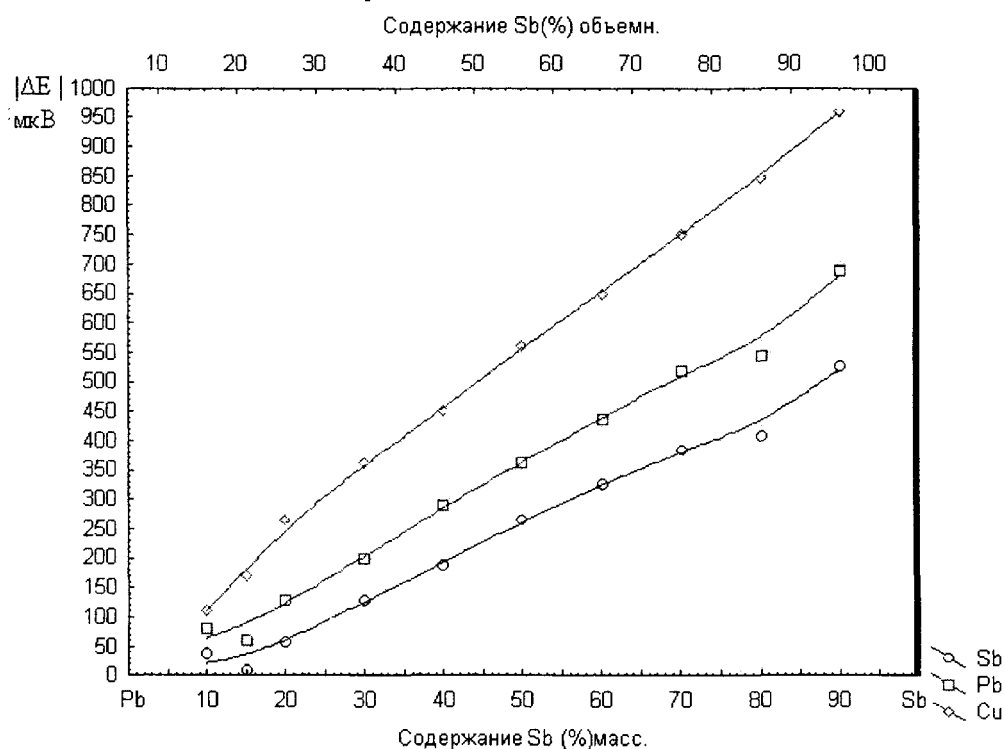


Рис.3. Зависимость $|\Delta E|$ от массового содержания Sb, для различных электродов.

Кроме того, кривые зависимости $|\Delta E| = f(m)$, где m — массовая доля содержания Sb, показали слабовыраженную зависимость от структурного состава сплава. Из рис.3. видно, что на начальном участке кривые имеют заметное снижение величины $|\Delta E|$, связанное с образованием эвтектической смеси кристаллов при 13% Sb. Лишь начиная от 20% Sb величина $|\Delta E|$ растет, постоянно наращивая свое значение, когда эвтектики в структуре становилось все меньше, а избыточной фазы Sb все больше. Некоторое снижение значений $|\Delta E|$ при больших количествах сурьмы в сплаве, возможно связано с частичной растворимостью Pb в Sb.

В системе Zn-Cd рис.4., фазовая чувствительность метода термо-ЭДС оказалась слабо выраженной, что объясняется малой разницей в абсолютной термо-ЭДС фаз Zn и Cd (близость в термоэлектрическом ряду [2]). Однако и здесь медный электрод дал большие значения фазовой чувствительности, чем электроды из цинка и кадмия.

Для сплавов Sn-Bi термо-ЭДС растет с увеличением количества фазы Bi, но как видно из рис.5., увеличение $|\Delta E|$ хорошо просматривается только до 40 или 50% фазы Bi. При 50-55% концентрации Bi

отмечаются низкие значения $|\Delta E|$, что однозначно связано с наличием в структуре большого количества эвтектики (Sn+Bi). Эвтектика обладает высокой дисперсностью структуры фаз. Что, по-видимому приводит к значительному перераспределению теплового потока, а также повышенное электрическое сопротивление [2]. Отсюда следует, что метод термо-ЭДС не только чувствителен к содержанию фаз, но и к их дисперсности. Метод термо-ЭДС в заэвтектической области сплавов, отличается высокой фазочувствительностью.

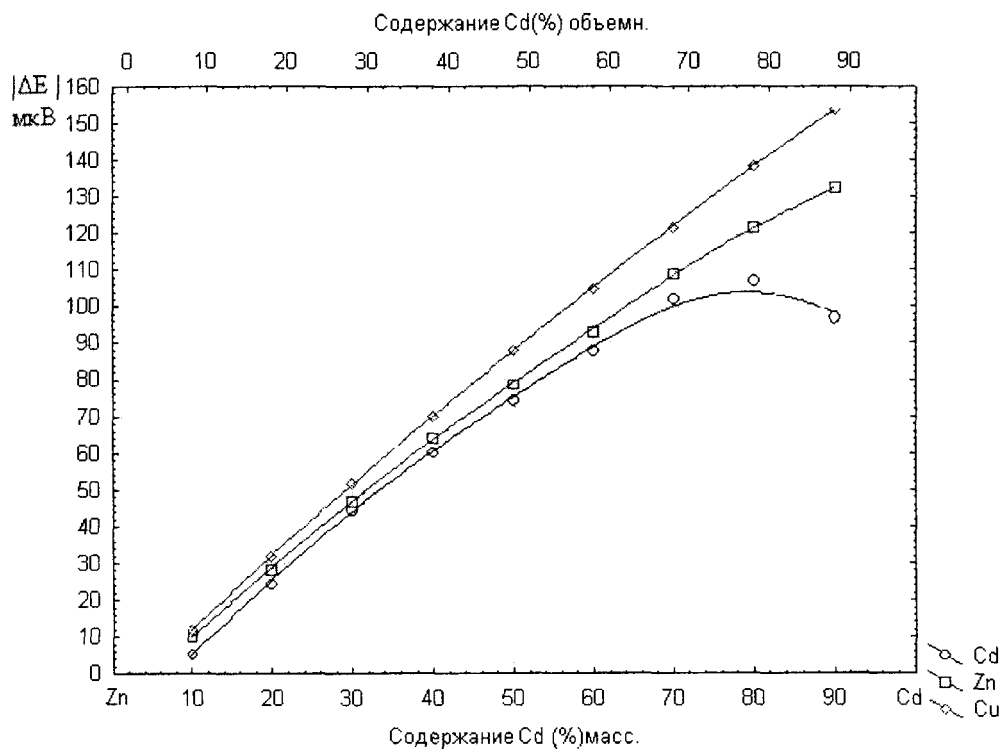


Рис.4. Зависимость $|\Delta E|$ от массового содержания Cd, для различных электродов.

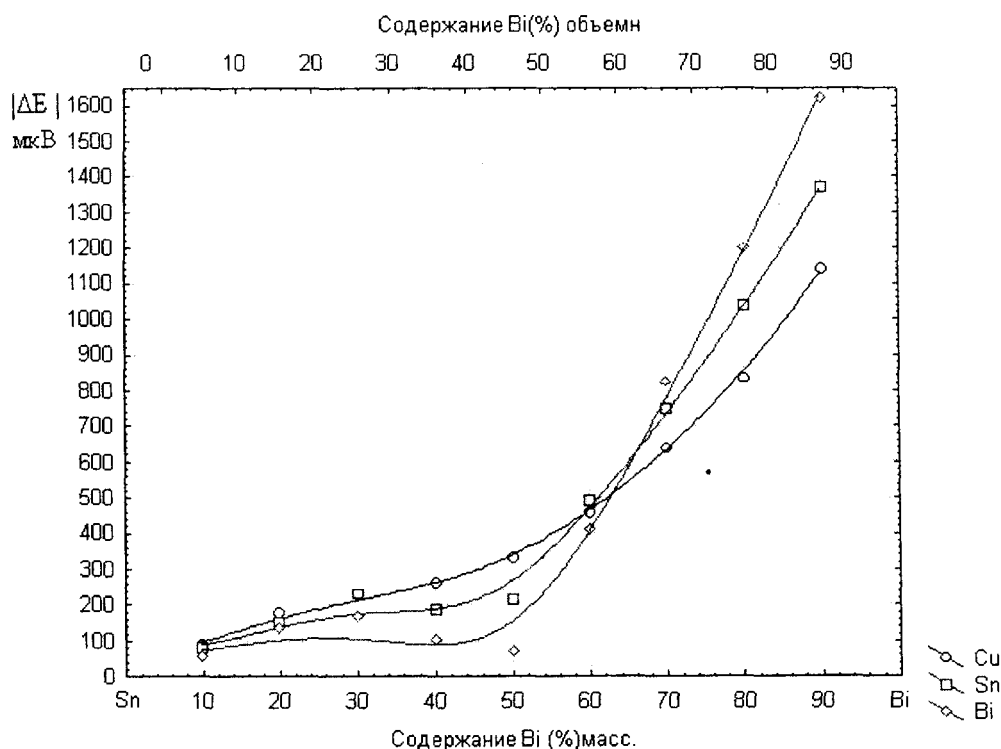


Рис.5. Зависимость $|\Delta E|$ от массового содержания Bi, для различных электродов.

На общем фоне единых тенденций к изменению $|\Delta E|$ от концентрации висмута в структуре, применение того же висмута в качестве горячего электрода не показало заметной чувствительности метода к наличию эвтектики. Зависимость термо-ЭДС от концентрации Bi здесь имеет параболическую зависимость

ВЫВОДЫ

- Термоэлектрический метод анализа фазового состава сплавов цветных металлов обладает наиболее высокой чувствительностью для фаз с наибольшей разницей в теплофизических и электрофизических свойствах.
- Оптимальным материалом для изготовления горячего электрода является медь дающая наибольшую фазовую чувствительность термоэлектрического метода.
- Метод термо-ЭДС обладает и структурной чувствительностью, т.е. позволяет обнаруживать дисперсные смеси кристаллов (эвтектики).

РЕЗЮМЕ

У роботі експериментально досліджений вплив фазового і структурного складу сплавів систем: Pb-Sb, Zn-Cd і Sn-Bi. на інтегральну термо-ЕРС. Досліджено різні матеріали як електроди при термо-електрическом контролі. Підтверджено можливість контролю фазового і структурного аналізу методом термо-ЕРС.

SUMMARY

The article is dedicated to experimental investigation influence for the phase and structure contents of materials on the TEMF(thermo-electric motive force), for the surface condition control of Pb-Sb, Zn-Cd and Sn-Bi alloys. Explore Cu, Sn, Bi, Cd, Zn, Sb, Pb materials for the TEMF sensors.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лухвич А.А., Каролик А.С., Шарандо В.И. Структурная зависимость термоэлектрических свойств и неразрушающий контроль. -Минск: Навука і тэхніка, 1990 .- 192 с.
2. Лившиц Б.Т. Физические свойства металлов и сплавов. -М.: Металлургия, 1985 .- 285 с.
3. Денель А.К. Дефектоскопия металлов. -М.: Металлургия. 1972 .- 304 с.
4. Лухвич А.А. Шарандо В.И., Прогнозирование чувствительности термоэлектрической толщинометрии. - Дефектоскопия .- №10, 1990.- С. 51-55.
5. Лившиц Б.Г.,Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов.- М.: Металлургия, 1980.- 320 с.
6. Абрикосов А.А. Введение в теорию нормальных металлов.- М.: Наука, 1977.- 288 с.
7. Епифанов Г.И. Физика твердого тела.- М.: Высшая школа, 1977 .- 288 с.

Надійшла до редакції 10.05.2005 р.

Х І М І Я

УДК 547.234.1:547.241:541:127

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОГО ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИХ РОЗЧИННИКІВ НА РЕАКЦІЮ УТВОРЕННЯ ТІОСЕМІКАРБАЗИДУ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ ГІДРАЗИДУ О,О-ДИФЕНІЛТІОФOSFORНОЇ КИСЛОТИ З ФЕНІЛІЗОТІОЦІАНАТОМ В БЕНЗОЛЬНОМУ РОЗЧИНІ

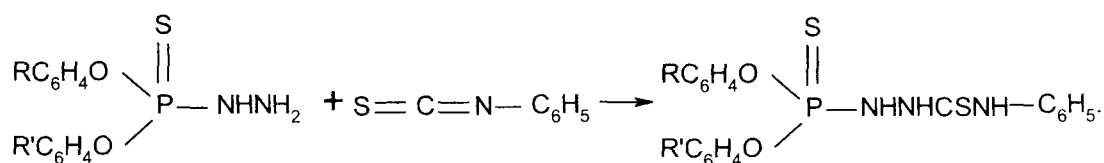
В.П.Бодров, Л.М.Іванець, М.І.Янчук*

Тернопільський державний медичний університет,

*Тернопільський національний університет

Відомо, що гідразид О,О-дифенілтіофосфornoї кислоти (О,О-ДФТФК) володіє фізіологічною активністю [1]. Фенілізоціанат є речовиною-антиоксидантом, яка сповільнює ріст пухлин [2]. Тому логічно припустити, що продукт реакції гідразиду О,О-ДФТФК і фенілізоціанату – тіосемікарбазид – є перспективним фармацевтичним препаратом.

Дана реакція протікає кількісно і незворотно за схемою:



Органічні розчинники можуть суттєво змінювати характер процесу, оскільки самі при цьому вступають у взаємодію з компонентами реакції [3].

В роботі [4] було показано, що швидкість реакції гідразиду О,О-ДФТФК з фенілізоціанатом залежить від природи розчинника. У зв'язку з цим досліджувалась кінетика реакції гідразиду О,О-ДФТФК з фенілізоціанатом в бензольному розчині в присутності 11 електронодонорних розчинників в якості каталізаторів.

Кінетика реакції у різних розчинниках описується кінетичним рівнянням другого порядку (перший порядок по кожному реагенту). Концентрація реагуючих речовин в дослідах однакова і складає 0.00125 моль/л.

Відомо [5], що при гомогенному каталізі швидкість реакції прямо пропорційна концентрації каталізатора. Тобто, якщо доданий до бензолу розчинник каталізує реакцію, то вона буде мати третій порядок. В таблиці 1 приведені дані по впливу концентрацій розчинників-каталізаторів на константу швидкості реакції другого порядку (л/моль·с) і значення констант швидкості реакції третього порядку (л²/моль²·с). Каталітичні константи швидкості реакції k_b знаходили за формулою

$$(k - k_{\text{бенз.}})/C_{\text{кат.}}, \text{ де}$$

k – константа швидкості реакції в присутності розчинника-каталізатора,

$k_{\text{бенз.}}$ – константа швидкості реакції в бензолі,

$C_{\text{кат.}}$ – концентрація каталізатора.

З таблиці 1 витікає, що всі досліджені розчинники виступають у ролі гомогенних каталізаторів, тому що константа швидкості каталітичної реакції третього порядку не залежить від концентрації каталізатора.

Встановлено, що вивчені електронодонорні розчинники є активними каталізаторами реакції утворення фосфоровмісного тіосемікарбазида. Проте звертає на себе увагу значна різниця в активності окремих розчинників, які належать до різних класів органічних сполук. Каталітична активність електронодонорних розчинників, визначена як відношення $k_{\text{кат.}}/k_{\text{бенз.}}$, знаходиться в межах 992-15365 (табл. 2).

Таблиця 1. Вплив концентрації розчинників-каталізаторів на швидкість реакції гідразиду О,О-ДФТФК з фенілізотіоціанатом в бензолі

№ п/п	Розчинник	Концентрація розчинника, моль/л	$k \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$k_{кат.}$, л ² /(моль ² ·с)	$k_{кат. сер.}$, л ² /(моль ² ·с)
1	Бензол	-	0.0958 ± 0.009	0.000852	0.000852
2	Нітробензол	0.01	1.08 ± 0.025	0.0984	0.0950 ± 0.0016
		0.02	1.95 ± 0.060	0.0927	
		0.03	2.90 ± 0.089	0.0939	
3	Толуол	0.01	1.34 ± 0.041	0.124	0.124 ± 0.0024
		0.02	2.56 ± 0.073	0.123	
		0.03	3.85 ± 0.11	0.125	
4	n-Ксилол	0.01	1.40 ± 0.050	0.130	0.128 ± 0.0071
		0.02	2.67 ± 0.082	0.129	
		0.03	3.82 ± 0.13	0.124	
5	Бензонітрил	0.001	0.343 ± 0.042	0.247	0.244 ± 0.018
		0.005	1.30 ± 0.071	0.241	
		0.01	2.55 ± 0.084	0.245	
6	Ацетонітрил	0.001	0.436 ± 0.025	0.340	0.345 ± 0.030
		0.0025	0.966 ± 0.038	0.348	
		0.005	1.82 ± 0.051	0.346	
7	Етилацетат	0.005	2.11 ± 0.070	0.402	0.406 ± 0.039
		0.01	4.15 ± 0.31	0.405	
		0.05	20.6 ± 2.3	0.410	
8	Діетиловий ефір	0.005	2.29 ± 0.088	0.458	0.456 ± 0.054
		0.0075	3.52 ± 0.26	0.457	
		0.01	4.62 ± 0.39	0.452	
9	Тетрагідрофуран	0.005	3.26 ± 0.24	0.632	0.629 ± 0.070
		0.0075	4.80 ± 0.30	0.627	
		0.01	6.38 ± 0.42	0.638	
10	N,N-Диметил- формамід	0.0005	0.635 ± 0.037	1.08	1.06 ± 0.17
		0.001	1.15 ± 0.050	1.06	
		0.002	2.19 ± 0.071	1.04	
11	Трибутилфосфат	0.0005	0.656 ± 0.030	1.12	1.11 ± 0.19
		0.00075	0.921 ± 0.043	1.10	
		0.001	1.21 ± 0.049	1.11	
12	Диметилсульф- оксид	0.0005	0.836 ± 0.037	1.48	1.47 ± 0.28
		0.00075	1.20 ± 0.049	1.48	
		0.001	1.55 ± 0.059	1.45	

Таблиця 2. Вплив фізико-хімічних параметрів електронодонорних розчинників на швидкість реакції гідразиду О,О-ДФТФК з фенілізотіоціанатом в бензолі при 25°C

№ п/п	Розчинник	$k_{розч.} \cdot 10^3$ в чистому роз- чиннику, л/(моль·с)	$k_{кат.}/k_{розч.}$	$k_{кат.}/k_{бенз.}$	ε [6]	$pK_{НВ}$ [7]	DN [8]	B [9]
1	Бензол	0.0958	1	1	1.89	-0.29	0.1	48
2	Нітробензол	-	-	992	2.02	0.73	4.4	67
3	Толуол	0.131	947	1294	2.24	—	—	58
4	пара-Ксилол	-	-	1336	10.4	—	—	68
5	Бензонітрил	0.335	728	2547	2.28	0.80	11.9	155
6	Ацетонітрил	0.691	499	3601	2.38	0.90	14.1	160
7	Етилацетат	0.815	498	4238	25.2	1.09	17.1	181
8	Діетиловий ефір	-	-	4760	37.5	1.01	19.2	280
9	Тетрагідрофуран	-	-	6566	6.02	1.26	20.0	287
10	N,N-Диметил- формамід	4.63	229	11033	36.7	2.06	26.6	291
11	Трибутилфосфат	7.24	153	11587	6.78	2.24	23.7	336
12	Диметил- сульфоксид	10.2	144	15365	48.9	2.53	29.8	362

Всі досліджені розчинники, які належать до різних класів органічних сполук, за їх каталітичною активністю умовно можна поділити на 2 групи — високоактивні і низькоактивні каталізатори. До першої гру-

пи слід віднести *N,N*-диметилформамід (10), трибутилфосфат (11) і диметилсульфоксид (12), каталітична активність яких знаходиться в межах 11033-15365, до другої — нітросполуки (2) та ароматичні вуглеводні (3, 4), нітрили (5, 6), складні (7) і прості (8, 9) ефіри, каталітична активність яких складає 992-6566. Оксиген- і нітрогенвмісні розчинники (5-12) належать до електронодонорних і є хорошими акцепторами атомів гідрогену при утворенні водневих зв'язків в донорно-акцепторних комплексах з гідразидом.

Бензольне ароматичне ядро, як відомо, здатне проявляти нуклеофільні властивості і брати участь в утворенні слабких водневих зв'язків з протонодонорами. Але взаємодія з його участю невелика. Тому умовно ароматичні вуглеводні належать до протоінертних розчинників: при кислотно-основній взаємодії в них перенесення протону або утворення водневого зв'язку може здійснюватися тільки безпосередньо між кислотою і основою без участі молекул розчинника. Отже, оскільки специфічна сольватація ароматичними розчинниками (1-4) менш ефективна, ніж оксиген- і нітрогенвмісними розчинниками (5-12), швидкість реакції в їх присутності нижча.

Для з'ясування механізму каталітичної дії електронодонорних розчинників доцільно встановити кількісні залежності між каталітичною активністю каталізаторів і параметрами, які характеризують їх основні властивості.

Важливою характеристикою електронодонорних розчинників є їх донорне число (*DN*), запропоноване Гутманом [10], яке характеризує загальну величину взаємодії розчинника з електроноакцепторною молекулою, включаючи вклади диполь-дипольної і диполь-йонної взаємодії, а також ефекту зв'язку; в донорних числах певною мірою відображені і просторові фактори сполук. Каталітична активність розчинників суттєво залежить від їх природи і, як видно з таблиці 2, зростає з підвищенням значення донорного числа. Вплив каталізаторів на досліджуваний процес кількісно описується рівнянням (1).

$$\lg k_{\text{кат.}} = (-1.18 \pm 0.057) + (0.0470 \pm 0.0029)DN; \quad (1)$$

$$n = 9, r = 0.987, s = 0.0636.$$

Аналіз даних показав, що каталітична активність каталізаторів змінюється симбатно здатності електронодонорних розчинників до утворення водневого зв'язку, яка оцінюється величиною pK_{HB} .

Кількісно каталітичний вплив досліджених розчинників на швидкість реакції утворення фосфоровмісних тіосемикарбазидів при використанні констант pK_{HB} описується рівнянням (2).

$$\lg k_{\text{кат.}} = (-1.02 \pm 0.11) + (0.507 \pm 0.080)pK_{\text{HB}}; \quad (2)$$

$$n = 9, r = 0.933, s = 0.142.$$

Наявність даної залежності свідчить про те, що каталітична дія розчинників здійснюється за рахунок часткового відтягування протону від вихідного гідразиду шляхом утворення водневого зв'язку в комплексі типу $(C_6H_5O)_2PSNHHN-H \cdots S$, де *S* — основний розчинник (1-12). Одержане значення $\alpha = 0.507$ в рівнянні (1) показує, що ступінь переносу протону від гідразиду до основи в реакції утворення тіосемикарбазидів близький до такого ж ($\alpha = 0.728$) в реакції утворення семикарбазидів [11].

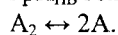
Кількісною характеристикою нуклеофільної сольватуєчої здатності розчинників може служити їх загальна основність за Коппелем-Пальмом, яка виражається величиною *B* [12]. Як і слід було чекати, спостерігається також лінійна залежність між логарифмами каталітичних констант швидкості і величинами загальної основності *B*:

$$\lg k_{\text{кат.}} = (-1.14 \pm 0.069) + (0.00353 \pm 0.00030)B; \quad (3)$$

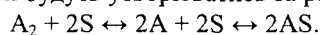
$$n = 11, r = 0.970, s = 0.106.$$

Існування кореляційних залежностей (1-3) дає підстави вважати, що основний вклад у підвищення швидкості реакції утворення фосфоровмісних тіосемикарбазидів вносить нуклеофільне сприяння протіканню процесу, а механізм дії каталізаторів загальний основний і єдиний для всіх досліджених нами електронодонорних розчинників, які належать до різних класів органічних сполук. Досить значний позитивний вклад у швидкість процесу нуклеофільної сольватації повністю відповідає високій чутливості таких реакцій до каталітичних добавок органічних основ.

Враховуючи дані, приведені в таблиці 2, можна запропонувати наступний механізм реакції. В бензолі молекули гідразиду знаходяться у вигляді димеру A_2 , а в реакції з фенілізотіоціанатом можуть вступати тільки мономери гідразиду. Заміна бензолу на інші розчинники з більшим значенням діелектричної сталої ϵ приводить до відносного збільшення вмісту мономеру в розчині і симбатного збільшення константи швидкості реакції. Але більш суттєво впливає на зростання кількості мономеру в розчині специфічна сольватація гідразиду, яка обумовлена основними властивостями розчинників. Для розчинників з низькими значеннями *DN*, *B* і pK_{HB} головним чинником збільшення кількості мономеру є діелектрична стала ϵ :



Для розчинників з більшими значеннями параметрів, які характеризують основні властивості, мономери будуть утворюватись за рахунок наступного процесу:



Заміна середовища бензолу на диметилсульфоксид приводить до зростання констант швидкості реакції приблизно в 100 разів, в той час як добавки диметилсульфоксиду в якості каталізатора до бензольного розчину дають відношення $k_{\text{кат.}}/k_{\text{бенз.}} \approx 15000$. Це обумовлено тим, що невеликі кількості розчинника, конкуруючи з бензолом, утворюють несольватовані мономері, які легко вступають в реакцію з фенілізотіоціанатом. Коли розчинник виступає в ролі середовища, то більшість мономерів сольватована, кількість сольватів зростає зі збільшенням DN , B і $pK_{\text{НВ}}$ розчинника. Відношення каталітичної константи до константи швидкості реакції в даному середовищі із збільшенням основності середовища зменшується, тому що основний розчинник знижує хімічну активність кислотного партнера реакції, тобто гідразиду.

РЕЗЮМЕ

Установлено, что гомогенный катализ реакции гидразидов O,O-дифенилтиофосфорной кислоты с фенилизотиоцианатом обусловлен основными свойствами изученных растворителей. Катализаторы-растворители существенно изменяют соотношение мономеров и димеров гидразидов в растворе. Что приводит к увеличению скорости образования тиосемикарбазида.

SUMMARY

It was established that homogenous catalysis of the reaction of hydrazide O,O-diphenylthiophosphoric acid with phenylisothiocyanate is caused by basic properties of the investigated solvents. Catalysators-solvents powerfully change relation of monomers and dimers of hydrazide in the solution, which leads to increase of formation of thiosemicarbazide.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Іванець Л.М., Янчук М.І., Бодров В.П. Дослідження фізіологічної активності гідразиду O,O-дифенілтіофосфорної кислоти / Створення, виробництво, стандартизація, фармакоекономіка лікарських засобів та біологічно активних добавок. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2004. – С.357-362.
2. Майорова О.А., Нетребенко О.К., Шумилов П.В. Влияние полиморфных ферментных систем на развитие онкологических процессов (нутрициологические аспекты) // Вопросы гематологии, онкологии и иммунопатологии в педиатрии. – 2003. – Т.2. – №1. – С.45-48.
3. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Основный и нуклеофильный катализ. Киев: Наукова думка, 1984. – 264 с.
4. Іванець Л.М., Янчук М.І. Вплив донорних розчинників на процес утворення фосфоровмісних тиосемикарбазидів // „Наукові записки” Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2004. – №8. – С.39-41.
5. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов / Под ред. акад. Б.П.Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
6. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – 2-е изд., пер. и доп. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.
7. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981. – 258 с.
8. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Взаимозависимость между основностью донорных растворителей и теплотами их смешения с хлороформом // Укр. хим. журн. – 1980. – Т.46. – №1. – С.83-88.
9. Коппель И.А., Паю А.И. Параметры общей основности растворителей // Реакц. способн. орган. соедин. – 1974. – Т.11. – Вып.1. – С.121-139.
10. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. – М.: Мир, 1971. – 222 с.
11. Янчук М.І., Іванець Л.М. Органічні розчинники як каталізатори процесу утворення фосфоровмісних семикарбазидів // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2002. – Вип.6. – С.29-35.
12. Koppel I.A., Palm V.A. // Advances in Linear Free Energy Relationships. London; New York: Plenum Press. – 1972. – P.203-280.

Надійшла до редакції 18.04.2005 р.

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СТРОНЦИЯ НА ЛАНТАН В СТРУКТУРЕ СТРОНЦИЕВОГО ГИДРОКСОВАНАДАТА

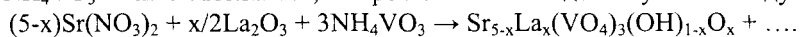
Е.И.Гетьман, В.И.Марченко, С.Н.Лобода, Н.В.Грыценко

Области применения соединений со структурой апатита очень разнообразны: они служат сырьем для производства удобрений, моющих средств, косметики, а также могут использоваться в качестве газовых сенсоров, катализаторов и адсорбентов для хроматографии [1]. Наиболее изученное соединение этого класса – гидроксипатит кальция – находит широкое применение в медицине, являясь аналогом костной ткани животных и человека [2]. Для соединений класса апатитов характерен широкий спектр изовалентных и гетеро-валентных замещений, благодаря чему представляется возможным получение материалов с разнообразными практически важными свойствами. Это явление подробно изучается для фосфатных апатитов. Что же касается ванадатов со структурой апатита, то сведений об исследовании этих соединений в литературе очень мало, в том числе мало сведений и об их применении. Например, известно, что РЗЭ-замещенные фтор- и хлор-ванадаты стронция используются как люминесцентные и лазерные материалы [3,4]. Также уже изучено замещение Ca^{2+} на La^{3+} , Pr^{3+} [5,6], Pb^{2+} [7] и некоторые другие элементы.

В данной работе было исследовано замещение стронция на лантан в структуре стронциевого гидроксованадата по схеме $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$

Методика эксперимента

В качестве исходных реагентов были использованы $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ квалификации «ч.д.а.»; La_2O_3 марки Ла О; NH_4VO_3 – «х.ч.». Полагали, что реагенты взаимодействуют по следующей схеме реакции:



Значения x были выбраны: 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,18; 0,20; 0,25; 0,30. Массы исходных веществ рассчитывали так, чтобы общая масса навески составляла 1г. Синтез образцов системы проводили двумя способами: по твердофазной технологии (1 метод) и термолизом растворов (2 метод). По обычной керамической технологии смеси исходных веществ в необходимых количественных соотношениях измельчали в течение 30 минут в агатовой ступке, а затем прокаливали с постепенным повышением температуры от 600 до 800°C. Температура 800°C является оптимальной для синтеза $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ [8]. Растворы для термолиза готовили растворением нитрата стронция в воде, оксид лантана растворяли при добавлении в раствор азотной кислоты, а ортованадат аммония – при добавлении в раствор перекиси водорода. После выпаривания растворов сухие остатки измельчали и прокаливали параллельно с образцами, синтезируемыми по керамической технологии.

Образцы системы исследовали методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализов и ИК-спектроскопии. РФА проводили на дифрактометре «УРС – 50 IM» в непрерывном режиме съемки с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Скорость перемещения счетчика составляла 1-2°/мин для проведения фазового анализа и 0,25°/мин – при измерении межплоскостных расстояний. Значения параметров элементарных ячеек рассчитывали методом наименьших квадратов (МНК). Кристаллическую структуру фаз уточняли с помощью метода Ритвельда на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Измерения проводили в шаговом режиме сканирования углов в интервале $15.00 \leq 2\theta \leq 140.00$. Величина шага составляла 0.05° 2 θ , экспозиция в каждой точке – 10 сек. Расчеты проводили с использованием программного пакета FULLPROF.2k, версия 2.80. ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе THERMONICOLET. Инфракрасные спектры регистрировали в интервале волновых чисел 4000-400 cm^{-1} , образцы готовили в виде таблеток методом прессования с KBr.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что взаимодействие между исходными веществами для образцов, синтезируемых из растворов, начиналось уже после прокаливания их при 600°C, в то время как синтез образцов по керамической технологии протекал гораздо медленнее. В таблице 1 приведено фазовый состав образцов, синтезируемых двумя методами.

Из таблицы видно, что однофазными со структурой апатита для образцов, синтезируемых 1-м методом, являются образцы со значением x до 0,20, при $x > 0,20$ на рентгенограммах присутствует дополнительная линия, соответствующая ортованадату стронция $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. Область гомогенности для системы, синтезируемой по керамической технологии, гораздо уже и лежит в пределах x от 0 до 0,10, по-видимому, это связано с кинетическими причинами, т.е. при таких условиях синтеза реакция протекает гораздо медленнее.

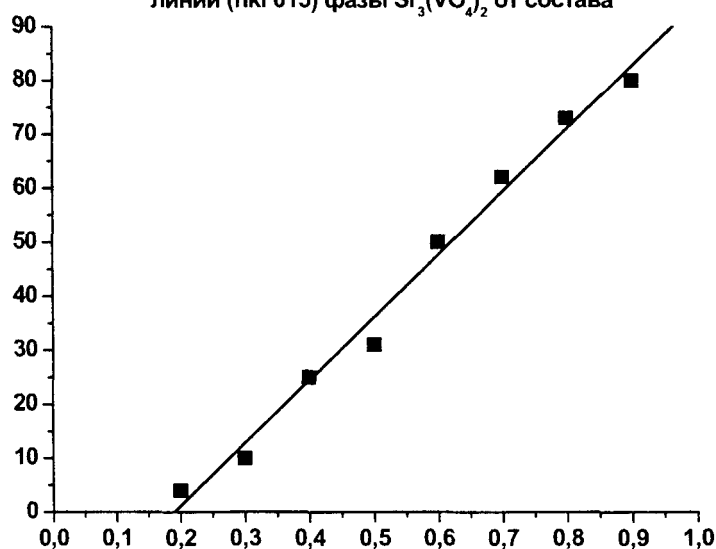
Следует отметить, что нами обнаружены на рентгенограммах кроме линий апатита только линии, соответствующие структуре $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. В этом соединении отношение Sr/V составляет $3/2=1,5$, а в апатите, в свою очередь, это отношение равно $5/3=1,67$. Т.е. можно сказать, что эта фаза содержит избыток ванадиевой компоненты, в то время как фазы, содержащей избыток лантана нам обнаружить не удалось. Оставалось только предположить, основываясь на данных предыдущих исследований [9], что избыток лантана переходит в ортованадат лантана LaVO_4 , но различить это соединение на рентгенограммах было невозможно, так как наиболее интенсивные линии, соответствующие фазе LaVO_4 , накладываются на линии, соответствующие структуре апатита. Поэтому для определения возможности наличия этой фазы в образцах нами была синтезирована фаза LaVO_4 , все линии которой были идентифицированы по картотеке JCPDS[10] и полностью соответствовали соединению со структурой LaVO_4 . Далее, исходя из механических смесей, состоящих из $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ и различного процентного содержания LaVO_4 , выяснили, что фаза LaVO_4 становится заметной на рентгенограмме только при содержании ее 2 мас.%, а количества лантана даже в исследованных нами образцах с наибольшим его содержанием не достаточно для обнаружения этой фазы на рентгенограмме. Поэтому можно предположить, что в гетерогенной области, наряду с фазой $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, присутствует фаза LaVO_4 .

Таблица 1. Фазовый состав образцов системы $\text{Sr}_{5-x}\text{La}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$, синтезированных разными методами, 800°C , 20 часов

X	1 метод		2 метод	
	$\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$	$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	$\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$	$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$
0	100	-	100	-
0,05	100	-	100	-
0,10	100	-	100	-
0,15	100	14	100	-
0,18	100	19	100	-
0,20	100	21	100	-
0,25	100	34	100	12
0,30	100	40	100	33

Область гомогенности системы была определена по методу исчезающей фазы, т.е. была построена зависимость относительной интенсивности линии $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (hkl 015) от состава. Результаты такого исследования приведены на рисунке 1. Из рисунка видно, что область гомогенности ограничена значением $x = 0,20$, что соответствует данным РФА.

Рисунок 1. Зависимость относительной интенсивности линии (hkl 015) фазы $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ от состава



По измеренным значениям межплоскостных расстояний были рассчитаны параметры элементарных ячеек. Как видно из таблицы 2, изменения параметров a и c в зависимости от состава не происходит (в пределах ошибки).

Таблица 2. Зависимость параметров элементарных ячеек от состава образцов системы $\text{Sr}_{5-x}\text{La}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$

x	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
0	10,093	7,446	656,9
0,05	10,091	7,447	656,8
0,10	10,091	7,447	656,7
0,15	10,092	7,446	656,7
0,18	10,093	7,445	656,9
0,25	10,092	7,445	656,7

Уточнение кристаллической структуры проводили для образцов системы $\text{Sr}_{5-x}\text{La}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$, составы которых соответствовали $x = 0; 0,15; 0,18$. В качестве исходной модели для расчетов использовали данные, представленные [11] для структуры гидроксиапатита кальция (структурный тип апатита, пространственная группа $P6_3/m$). Факторы достоверности расчета фаз состава $\text{Sr}_{5-x}\text{La}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ приведены в таблице 3, параметры атомов – в таблице 4.

Таблица 3. Факторы достоверности расчета фаз состава $\text{Sr}_{5-x}\text{La}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$

	$x = 0$	$x = 0,15$	$x = 0,18$
Число измеренных рефлексов	941	947	949
Факторы достоверности			
R_B	0,0767	0,0640	0,0783
R_F	0,0520	0,0484	0,0579
R_P	0,0773	0,0677	0,0744
R_{WP}	0,100	0,0867	0,0967
χ^2	3,10	2,24	2,11

Результаты уточнения указывают на то, что замещение стронция на лантан в твердом растворе $x = 0,15$ и $x = 0,18$ происходит преимущественно в девятивершинниках по позициям Sr1, что отличается от данных предыдущих исследований для гидроксиапатита кальция [12], где было установлено, что замещающие кальций РЗЭ-ионы расположены в основном в семивершинниках по позициям Ca2. Этим объясняется отсутствие зависимости в изменении параметров от состава образцов системы. Значения ионных радиусов для Sr^{2+} и La^{3+} с координационными числами 9 и 7 по Шенону, равны: 1,45 и 1,35 Å для Sr и 1,36 и 1,12 Å для La соответственно.

Исходя из кристаллической структуры апатитов, на одну элементарную ячейку $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ приходится 2 структурные единицы Sr1 с координационным числом 9 и 3 структурные единицы Sr2 с координационным числом 7, таким образом средний радиус катиона Sr^{2+} в структуре гидроксованадата будет равен 1,39 Å. Разница в величине среднего ионного радиуса для Sr^{2+} и La1 (9) равна всего лишь 0,03 Å, а для La2 (7) – 0,27 Å. Опираясь на тот факт, что катионы лантана при замещении идут преимущественно в положение Sr1 и имеют координационное число 9, а разница в радиусах катионов мала (0,03 Å), можно объяснить практически отсутствие зависимости в изменении параметров образцов системы.

Исследование системы методом ИК-спектроскопии проводили для образцов, находящихся в пределах области гомогенности. В ИК-спектре гидроксованадата регистрируются полосы в областях 558 и 3568 cm^{-1} обусловленные соответственно либрационными и валентными колебаниями OH^- групп, входящих в состав $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ [13,14], а также полосы, соответствующие колебаниям ванадат-иона VO_4^{3-} , что подтверждает результаты рентгенофазового анализа об образовании фаз со структурой апатита.

Таблиця 4. Координати атомів, теплові параметри (B_{iso}) і заселеність кристаллографічних позицій (G) для фаз состава $Sr_{5-x}La_x(VO_4)_3(OH)_{1-x}O_x$

Атом	Кристаллогр. позиция	Параметри	$Sr_{5-x}La_x(VO_4)_3(OH)_{1-x}O_x$		
			X = 0	x = 0,15	x = 0,18
Sr1	4f	x	2/3	2/3	2/3
		y	1/3	1/3	1/3
		z	-0,0018(6)	0,0008(6)	0,0021(8)
		$B_{iso}, \text{\AA}$	0,78(6)	0,72(5)	0,72(8)
		G	1	0,949	0,932(0)
La1	4f	x	-	2/3	2/3
		y	-	1/3	1/3
		z	-	0,0008(6)	0,0021(8)
		$B_{iso}, \text{\AA}$	-	0,72(5)	0,72(8)
		G	-	0,051(3)	0,069(0)
Sr2	6h	x	0,2455(3)	0,2437(3)	0,2441(3)
		y	0,9890(3)	0,9893(3)	0,9896(4)
		z	1/4	1/4	1/4
		$B_{iso}, \text{\AA}$	0,80(5)	0,50(4)	0,44(6)
		G	1	0,984(3)	0,986(0)
La2	6h	x	-	0,2437(3)	0,2441(3)
		y	-	0,9893(3)	0,9896(3)
		z	-	1/4	1/4
		$B_{iso}, \text{\AA}$	-	0,50(4)	0,44(6)
		G	-	0,016(3)	0,014(0)
V	6h	x	0,3984(5)	0,4010(4)	0,4017(6)
		y	0,3666(5)	0,3698(4)	0,3696(6)
		z	1/4	1/4	1/4
		$B_{iso}, \text{\AA}$	0,73(9)	0,40(9)	0,54(13)
		G	1	1	1
O1	6h	x	0,325(2)	0,322(1)	0,322(2)
		y	0,486(2)	0,483(2)	0,480(2)
		z	1/4	1/4	1/4
		$B_{iso}, \text{\AA}$	2,8(5)	0,9(4)	0,5
		G	1	1	1
O2	6h	x	0,595(2)	0,590(1)	0,592(2)
		y	0,471(2)	0,472(1)	0,471(2)
		z	1/4	1/4	1/4
		$B_{iso}, \text{\AA}$	1,3(4)	0,6	0,3(4)
		G	1	1	1
O3	12i	x	0,343(1)	0,348(1)	0,347(1)
		y	0,262(1)	0,2586(9)	0,259(1)
		z	0,052(1)	0,057(1)	0,058(1)
		$B_{iso}, \text{\AA}$	0,9(3)	0,9(3)	0,5
		G	1	1	1
OH	4e	x	0	0	0
		y	0	0	0
		z	0,158(3)	0,168(3)	0,164(3)
		$B_{iso}, \text{\AA}$	1,8(6)	2,4(7)	2,5(9)
		G	0,5	0,425	0,41(0)
O4	4e	x	-	0	x
		y	-	0	y
		z	-	0,168(3)	z
		$B_{iso}, \text{\AA}$	-	2,4(7)	$B_{iso}, \text{\AA}$
		G	-	0,075	G

РЕЗЮМЕ

Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ спектроскопії досліджено ізоморфне заміщення іонів стронцію іонами лантану згідно зі схемою $Sr^{2+} + OH^- \rightarrow La^{3+} + O^{2-}$ у синтетичному гідроксіапатиті, що відповідає складу системи $Sr_{5-x}La_x(VO_4)_3(OH)_{1-x}O_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$), синтезованому при температурі 800°C. Встановлено, що тверді розчини на основі гідроксіапатиту стронцію утворюються в межах $x = 0 - 0,2$. Було також проведено уточнення кристалічної структури методом Рітвельда за рентгенівськими даними.

SUMMARY

Occurring under the scheme $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$, isomorphous substitution in the structure of hydroxyapatite has been investigated by X-ray powder diffraction and IR spectroscopy. The composition of the studied system corresponds to the following formula: $\text{Sr}_{5-x}\text{La}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$). All the samples were synthesized at temperature of 800°C . It was shown, that the based on strontium hydroxyapatite solid solutions are formed in the range of $x = 0 - 0,2$. The crystal structure were refined by Rietveld method using X-ray powder diffraction data.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – Киев: Наукова думка, 1998. – 298 с.
2. Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. / Гидроксиапатитная биокерамика // Журн. Всес. Хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1991. - №6. – с. 683-689.
3. Laura D. DeLoach, Stephen A. Payne, Bruce H.T. Chai, G. Loutts / Laser demonstration of neodymium-doped strontium chlorovanadate // Applied Physics Letters – 1994. – V. 65. - №10. – p. 1208-1210.
4. Payne et al. / Ytterbium- and neodymium-doped vanadate laser hose crystals having the apatite crystal structure // U.S.patent. – 1994. - № 5,341,389.
5. Гетьман Е.И., Арданова Л.И., Чагир Т.С., Марченко В.И. / Об изоморфном замещении кальция натрием и лантаном в ванадиевом гидроксиапатите.// Журн. неорг. химии. – 1999. – Т.44. - №12. – с.1975-1977.
6. Benmoussa H., Mikou M., Lacout J.L. / Synthesis and physicochemical study of new rare-earth-containing vanadocalcic oxyapatites.// Materials research bulletin – 1999. – 34. - №9. – p. 1429-1434.
7. Dong Z., White T.J., Wei B., Laursen K. / Model apatite systems for the stabilization of toxic metals: I, calcium lead vanadate.// J. of the American Ceramic Society – 2002. – V.85. - №10.
8. Марченко В.И., Гетьман Е.И., Парикина А.В. / Твердофазный синтез сполуки $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ та її взаємодія з $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$.//Укр. хим. журн. – 2003. – Т.69. - №12. – с.70-74.
9. Гетьман Е.И., Арданова Л.И., Марченко В.И., Чагир Т.С., Трачевский В.В./ Об изоморфном замещении кальция литием и лантаном в ванадиевом гидроксиапатите.// Журн. неорг. химии. – 1999. – Т.44. - №12. – с.1975-1977.
10. JSPDC № 32-504 (без ссылки).
11. Wilson R.M., Elliot J.C., Dowker S.E.P./ Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites.// American Mineralogist. – 1999. - №84. – p.1406-1414.
12. Fleet M.E., Liu X. / Site preference of rare earth elements in hydroxyapatite $[\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}]$.// J. Solid State Chem. – 2000. – 149. – p.391-398.
13. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – Москва:МГУ, 1977. – 175 с.
14. Engel G., Kife W.E. / Infrared spectra of the hydroxyl ions in various apatites.// J. Solid State Chem. – 1973. - №5. – p.28 – 34.

Надійшла до редакції 30.05.2005 р.

УДК 547.992:631.811.98

ПРИРОДНЫЕ ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА: ИСТОЧНИКИ, КОМПОНЕНТЫ И ИХ ФУНКЦИИ, ОБЩИЕ И ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА*А.В.Бутюгин, Ю.Н.Зубкова*

Как известно, природные гуминовые вещества содержатся в навозе, почве, сапропеле, торфе, бурых и окисленных каменных углях. Все они имеют близкие физико-химические свойства и обладают идентичной биологической активностью (обладают стимулирующими и адаптогенными свойствами) [1 - 7]. Основным отличием на сегодняшний день является только концентрации, при которых проявляется их стимулирующая биоактивность. Установлено, что в ряду навоз, почва, сапропель, торф, угли происходит увеличение биоактивности (оптимальные концентрации могут отличаться на 1-3 порядка) [8]. В этом же ряду происходит увеличение оптической плотности водных растворов гуминовых кислот, растет содержание систем полисопряжения и ароматических структур [6,7,9]. Для метаморфического ряда почв также установлено подобное изменение биоактивности и физико-химических свойств гуминовых веществ по мере созревания гумуса [7,10,11].

Исходным материалом всех гуминовых веществ являются растительные остатки, прошедшие биохимические превращения. В гуминовых веществах идентифицировано порядка 40 органических соединений различной природы, среди которых полиоксикетокислоты, карбоновые кислоты и их производные, фрагменты витаминов и аминокислот, фрагменты целлюлозы и лигнина [3,4,12]. Кроме того, в составе минеральной части гуминовых веществ обнаружено более 20 макро- и микроэлементов (вообще-то, например, в углях идентифицировано наличие более 70 химических элементов таблицы Менделеева) [13,14]. Все вышеперечисленные органические вещества и неорганические элементы, являющиеся жизненно важными для растений [15,16], в той или иной мере проявляют биологическую активность. Все они представляют стимулирующий комплекс гуминовых веществ. Не совсем ясно, почему наблюдается такое различие в биологической активности. С одной стороны, это может быть связано с качественно-количественным содержанием микроэлементов. Особенностью микроэлементов является то, что в микроколичествах они способны давать синергетический эффект [17]. С другой стороны, это может быть связано с исходным растительным материалом. Гуминовые вещества навоза и почв (степных черноземов) образовывались преимущественно из травянистых растений, которые отличаются от древесных растений другим соотношением, например, целлюлозы и лигнина. Гуминовые вещества торфов и углей образовывались преимущественно из древесных растений [3,4,6,18,19]. С третьей стороны, это может быть связано с микробиологическим компонентом: количество микробиологического компонента должно коррелироваться со временем гумификации. Понятно, что время гумификации возрастает в вышеуказанном ряду гуминовых веществ, а значит, растет количество микроорганизмов (и их остатков) на единицу субстрата. Можно выделить, по крайней мере, 4 вида гумификации органических растительных материалов:

- 1 – гумификация растительных материалов в желудке крупного рогатого скота (КРС)
- 2 – гумификация растительных материалов в природе определенными видами микрогрибов [20];
- 3 – гумификация растительных материалов в почве и в воде;
- 4 – гумификация торфяная (буроугольная – это углубление торфяной).

Гумификация в желудке КРС и в почве в принципе аналогична по процессам, но отличается в первую очередь длительностью и во вторую очередь количеством и разнообразием микрофлоры и микрофауны. Гумификация на торфяной стадии отличается условиями физико-химических процессов, значительной продолжительностью и количеством микроорганизмов (за счет длительности временной). Буроугольная стадия гумификации отличается воздействием температур, давлений, а также временной продолжительностью. И чисто физико-химическими процессами без биохимической составляющей (живой биомассы). Практически с начала изучения биоактивных свойств гуматов были сделаны попытки связать биоактивность с химическими и физико-химическими свойствами. Чаще всего биоактивность связывалась с содержанием функциональных групп [1,2,7]. И в первую очередь – кислородсодержащих групп. Было также достаточно четко установлено влияние гуматов на окислительно-восстановительные процессы в растениях (что связывалось с хиноидными структурами) и влияние их на гармоничном уровне [2]. Однако никаких четких закономерностей обнаружено не было, и в работах последнего времени все чаще говорят о том, что стимулирующее или биоактивное действие оказывает весь комплекс гуминовых веществ [21,22]. Проведенный нами анализ литературных и экспериментальных данных позволил выделить новые компоненты гуминового комплекса, которые могут отвечать за адаптогенные свойства и устойчивость растений к болезням и вредителям и которые ранее просто не принимались во внимание [23]. Такими веществами

являются хитин и хитозан или их производные. Ранее, в 50-60-х годах, отдельными исследователями изучалась гумификация хитина. Предполагалось, что продукты гумификации хитина – меланоидины – ответственны за окраску гуминовых веществ [3, 4]. В других аспектах хитин и хитозан не рассматривались. Но все внимание исследователей сосредоточено именно на растительном происхождении гуминовых веществ. Признавалось, правда, бактериальное происхождение фрагментов аминокислот и витаминов в гуминовых веществах [3-7]. И совершенно игнорировался тот факт, что оболочка бактерий и грибов, осуществляющих биохимическое превращение растительного материала, включает в себя хитин, который также должен присутствовать в гуминовых веществах. А количество бактерий и грибов в этих процессах исчисляется многими миллионами на единицу массы субстрата. Концентрация хитина в гумифицированной массе должна быть вполне вещественна: по некоторым данным масса микроорганизмов достигала 2% от массы торфа [3]. Хитин, как и целлюлоза, является полисахаридом, но в отличие от целлюлозы содержит в своем составе первичные аминогруппы [24,25]. Но хитин отсутствует в растениях. И хитин микроорганизмов при гумификации может химически (биохимически) преобразовываться, например, в хитозан, особенно в длительных геологических процессах (это более относится к ископаемым углям). Также хитозан может образовываться из хитина при щелочной экстракции гуматов – основном способе выделения гуминовых веществ из гуматсодержащего сырья. Хитозан – линейный полисахарид, полимерная цепь которого построена из β -1,4 –связанных остатков глюкозамина и небольшого количества N-ацетил-глюкозаминовых (хитиновых) звеньев. Как первичная, так и вторичная структура хитозана похожа на целлюлозу [26]. Очень вероятно, что часть гуминовых веществ, содержащая органический азот, как раз и представлена хитином и хитозаном. В последнее время (лет 20) обнаружена и активно исследуется биологическая активность хитина и его производного – хитозана – не только в отношении животных организмов, но и растений: под их влиянием происходит накопление антибиотических соединений, индукция PR-белков и ингибиторов протеиназ, стимуляция процесса лигнификации, роста растений и развития корневой системы [27-31]. В настоящее время хитозан и его производные относят к *элиситорам* – веществам, которые, имитируя контакт растения с фитопатогеном, провоцирует запуск защитных механизмов [32, 33]. В сравнительных исследованиях гуматов и препаратов хитозана показано, что они проявляют свойства индукторов иммунитета. В других исследованиях показано, что хитин и хитозан вызывают резкий рост активности пероксидазы у самых различных видов растений [30]. Повышение активности пероксидазы отмечено и в наших исследованиях по биологической активности бурогоугольных гуматов аммония [23]. Справедливости ради следует сказать, что повышение пероксидазной активности в растениях не является какой-то специфической реакцией на определенный фактор. В принципе, повышение пероксидазной активности наблюдается практически при всех стрессовых ситуациях. Кстати, одна из гипотез механизма действия стимуляторов (70-е годы XX века) предполагала, что стимуляторы действуют как мягкие стрессоры [34]. Это вполне обоснованное предположение, так как известно, что большинство стимуляторов в высоких концентрациях проявляют ингибирующее (или даже гербицидное) действие на растения [35]. В отличие от иммунной системы человека, защитная реакция растений имеет менее специфический и более общий характер. Таким образом, способность гуминовых веществ повышать устойчивость растений к болезням и микроскопическим паразитам, скорее всего, связана именно с хитин-хитозановой составляющей микробиологической компоненты.

Целью нашей работы было обобщение имеющихся данных о компонентах гуминового комплекса и проведение отдельных опытов по сравнению наиболее информативных физико-химических свойств гуматов из различных природных источников.

В связи с вышеизложенным, хотим рассмотреть известные на сегодняшний день компоненты стимулирующего комплекса гуминовых веществ под новым углом с акцентированием внимания на тех компонентах, которые по объективным причинам ускользали от внимания исследователей.

В таблице 1 представлены обобщенные данные об известных на сегодняшний день компонентах природных гуминовых комплексов различного происхождения. В таблице 2 представлены более детально компоненты стимулирующего комплекса гуминовых веществ и известные на сегодня их свойства и функции.

Следующим важным компонентом стимулирующего комплекса гуминовых веществ являются микроэлементы. На сегодня достоверно установлено уже около 10 микроэлементов, которые являются жизненно необходимым фактором [40-49]. Все эти микроэлементы распространены в земной коре и почве, а также накапливаются растениями. Так как источники гуминовых веществ изначально имеют растительное происхождение, то и микроэлементы в них содержатся в тех же пропорциях, которые были и в растениях. Особенно важным является то, что микроэлементы лишь при малых концентрациях оказывают синергетическое действие [17]. В таблице 3 представлены обобщенные данные о наиболее изученных в растениях микроэлементах (эти же микроэлементы присутствуют и в гуминовых веществах) и их функции в растениях.

Таблиця 1.

Природные источники гуминовых веществ и их характеристика

Источник	Компоненты гуминовых веществ	Примечание
Почвы	Фрагменты целлюлозы и лигнина травянистых культур и их производные. Остатки биологически активных веществ этих растений: стимуляторов, поли (олиго)сахаридов, витаминов, фитонцидов, стероидов, алкалоидов, липидов, гликозидов, ферментов и пр. Органические кислоты. Микроэлементы. Фрагменты микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности: хитин и его производные, витамины, гормоны, ферменты. А также, возможно, остатки «химического» оружия растений и микроорганизмов (растений – средства самозащиты, микроорганизмов – яды и вещества, подавляющие иммунитет растений). Почвы отличаются большим количеством видов микроорганизмов (до 5000), что и определяет разнообразие продуктов их жизнедеятельности. Особо, видимо, следует отметить микотоксины и антибиотикоподобные вещества.	При таком разнообразии состава гуминовые вещества почвы должны были бы обладать уникальными свойствами. Наличие в почве стрептомицетов,, способных разлагать хитин, приводит, вероятно, к обеднению его производными почвенных гуматов [36].
Навоз КРС	Во многом аналогичны гуматам почвы (отличие в составе кормов). Отличаются микробиологической компонентой и продуктами ее жизнедеятельности. В рубце КРС живет и размножается множество видов бактерий, инфузорий и грибов [37]: Инфузории – перерабатывают углеводы и белки кормов в собственные углеводы и белки. Бактерии – перерабатывают целлюлозу, гемицеллюлозу пектин до моносахаридов и уксуса. Грибки – расщепляют углеводы (обрабатывают сахара, в т.ч. и хитин, хитозан), синтезируют витамины и аминокислоты.	Отличается от гумуса почв временем гумификации
биогукус	Гуматы навоза + продукты жизнедеятельности земляных червей и их микрофауны. Если навоз солоmistый, то больше остатков фрагментов целлюлозы и лигнина соломы.	Обогащение гумуса микроорганизмами кишечнона червя [38].
Сапропели	Во многом аналогичны гуматам почвы. Отличие в качественном составе растительных организмов (низших и высших водных растений и животных).	
Торфы	Фрагменты целлюлозы и лигнина преимущественно древесных культур (отличаются от травянистых большей молекулярной массой и другим соотношением целлюлоза : лигнин) + травянистые и водные. Остатки биологически активных веществ этих растений: стимуляторов (реликтовые растения содержат большее количество стимуляторов), поли (олиго)сахаридов, витаминов, фитонцидов, стероидов, гормонов, алкалоидов, липидов, гликозидов, ферментов, полиизопренолов и пр. Органические кислоты. Смолы и воски. Микроэлементы. Фрагменты микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности: хитин и его производные, витамины, гормоны, ферменты (в количественно отношении их значительно больше, чем в почвенных гуматах, так как период биохимического цикла на стадии тофообразования гораздо больше)..	Масса микроорганизмов в торфе составляет 1-2%.
Бурый уголь	Продукты геохимической трансформации торфяных гуматов. Установлено наличие фрагментов целлюлозы и лигнинов, органических кислот. Соединения с сопряженными связями – вероятно все это и остатки или производные полиизопренолов. Отличаются от торфяных ГК и большей молекулярной массой.	Увеличение молекулярной массы гуминовых кислот ведет к увеличению их биологичности [39].

Таблица 2.

Компоненты гуминовых веществ, их функции и свойства

Компоненты	Функции и свойства
Остатки полисахаридов (олигосахаридов)	растительные – гормоноподобные соединения; микроорганизмов (хитин, хитозан) – элиситоры
Лигнин и его производные	мягкие стрессоры; антисептики; хиноны-гидрохиноны – регуляторы окислительно-восстановительных процессов.
Органические кислоты	неароматические (янтарная и т.п.) – стимуляторы роста и развития; ароматические – антисептики; элиситоры (салициловая, например)
Витамины и их производные	стимуляторы
Соединения с сопряженными связями	влияние на энергетические функции растений и повышение коэффициента использования солнечной энергии.
Остальные органические соединения	стимуляторы и/или элиситоры

Таблица 3.

Микроэлементы в растениях и гуминовых веществах и их функции [16,40-49].

Микроэлемент	Функции
Железо, кобальт, медь, цинк	компоненты ферментов
Бор, марганец, медь, цинк	регуляторы фитогормональной системы
Марганец, железо, хром, молибден, ванадий, титан	участники окислительно-восстановительных процессов
Бор, медь, молибден, цинк, кремний	регуляторы водного, углеводного, белкового, фосфорного, азотного, минерального обмена;
Бор, марганец, медь, молибден, титан, кобальт	регуляторы фотосинтеза (в синтезе хлоропластов);
Медь, цинк	регуляторы фенольного обмена;
Бор, медь	влияют на генеративные органы ;
Бор, германий, марганец, медь, кобальт, цинк, молибден	влияют на жаро -, засухо-и холодоустойчивость растений;
Медь	стимулируют выработку фитоалексинов (например, ризитина и любимины – в картофеле), фитонцидов и других защитных веществ.
Бор, марганец, медь, цинк, молибден, ванадий	стимулируют синтез жиров, масел, витаминов

Как видно из данных таблицы 3, наиболее важным элементом по количеству функций в растениях можно считать медь.

Особое внимание необходимо обратить на кремний и германий, биологическая роль которых до последнего времени не получала должной оценки.

КРЕМНИЙ И ГЕРМАНИЙ

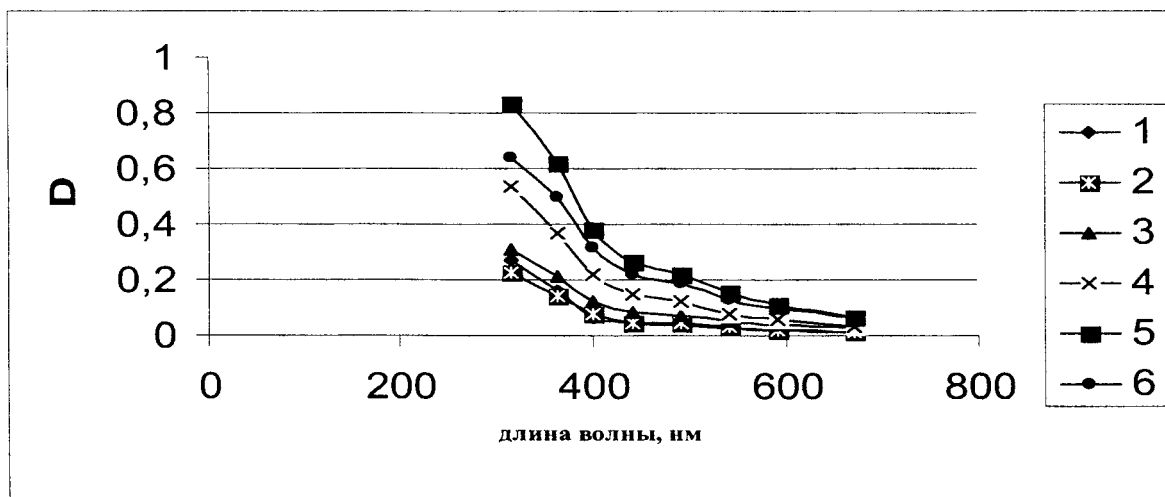
Соединения кремния присутствуют в почве и в составе растительности. Ель, пальма, бамбук, осока содержат довольно много кремния – 1,5-4% от веса сухого вещества, а рекордсменами по содержанию кремния являются древнейшие – споровые: хвощи, мхи и папоротники, которые содержат до 9% кремне-

зема [50]. Поэтому кремний присутствует во всех органических ископаемых осадках (сапропелях, торфах, углях). При выделении гуминовых веществ щелочами происходит одновременное выделение и солей кремниевой кислоты. Кремний очень трудно отделить от гуматов, так как он растворим в щелочах и не растворим в кислотах. Традиционно его отделяют от гуматов при охлаждении [2]. Кроме того, кремний входит в состав органических соединений растений: пектиновой, альгиновой, гиалуроновой кислот, кремнийорганических комплексов полифенолов и кетонов. Чем древнее по происхождению растения, тем больше в них содержится кремния [50]. Поэтому можно уверенно утверждать, что в бурогольных гуминовых веществах содержатся кремниевые соединения.

Кремний, как питательный и стимулирующий компонент, необходим многим культурам: зерновым, картофелю, моркови, огурцам, томатам, подсолнечнику, сахарному тростнику, свекле, табаку, луговым травам, тополи и др. Стимулирует рост, увеличивает озерненность, повышает массу зерен и урожай, устойчивость растений к полеганию, заболеваниям, засухе, морозам, повреждению насекомыми. Влияет на ассимиляцию растениями калия и магния. Регулирует водный режим растений (при его недостатке усиливается транспирация) [50].

Германий относится к редким и рассеянным химическим элементам. Содержание германия в земной коре – $7 \cdot 10^{-4}\%$. Он присутствует во многих минералах, водах (в минеральных водах в больших количествах, чем в морской и речной), в почве, ископаемых углях, растениях и животных. Очевидно, что в не эксплуатируемых почвах (лес, степь) германий может иметь повышенные концентрации в поверхностном слое (в лесу, так как растения поднимают германий с глубин) или постоянные (степь). Вот одна из причин повышенной концентрации германия в бурых углях и торфах. На эксплуатируемых почвах содержание германия меньше, так как он выносится с урожаем. Германий накапливают злаковые культуры и некоторые овощные (томаты, бобы, капуста, сельдерей, которые, как известно, обладают целебными свойствами). Во многих исследованных лекарственных растениях (женьшень, алоэ, чеснок, хлорелла, чайный лист) содержание германия выше, чем содержание в земной коре. Германий частично может устранять борную недостаточность на более поздних стадиях роста растений [51].

Для регистрации гуматов в водных растворах применяется их фотоколориметрическое определение в видимой области спектра [52,53]. Поэтому нами изучены спектры растворов гуматов аммония, выделенных из биогумуса (вермикомпоста КРС), чернозема обыкновенного (Волновахский район Донецкой области), двух видов торфа (верхового Житомирской области и низинного Черниговской области), исходного и окисленного землистого бурого угля (Александровское месторождение Кировоградской области). Гуматы аммония выделялись на одном оборудовании и при единстве всех параметров: концентрации аммиачной воды, скорости и времени перемешивания. Полученные гуматы отстаивались в течение одинакового времени, а затем центрифугировались при 2500 об/мин в течение 15 минут. Спектры, снятые на КФК-2-УХЛ-4.2 при концентрации гуматов аммония 10 мг/л (длина кюветы $l = 5$ см), представлены на рисунке 1.



сунке 1.

Рис. 1. Фотоколориметрический спектр гуматов аммония: 1 – биогумуса, 2 – чернозема, 3 – тофа низинного, 4- торфа верхового, 5 – окисленного бурого угля, 6 – исходного бурого угля

Как видно из рисунка 1, спектры всех гуматов аммония имеют практически идентичный характер. Отличие заключается только в оптической плотности: чем более зрелые гуматы, тем выше оптическая

плотность их растворов. А зрелость гуматов определяется их возрастом. Самые молодые гуматы – это навозные гуматы и биогумуса. Самые зрелые – это гуматы бурого угля. Увеличение же оптической плотности связано с увеличением электронной плотности в структуре гуминовых веществ, скорее всего за счет увеличения числа двойных сопряженных связей. Структура же компонентов гуматов не меняется.

ИК-спектры в этом плане менее информативны, так как они в основном показывают наличие тех или иных функциональных групп. На рисунке 2 приведены ИК-спектры растительного компонента – лигнина [54], а также бурого угля Александрийского месторождения и гуминовых кислот из него, снятых на спектрофотометре «75 IR» (таблетка KBr).

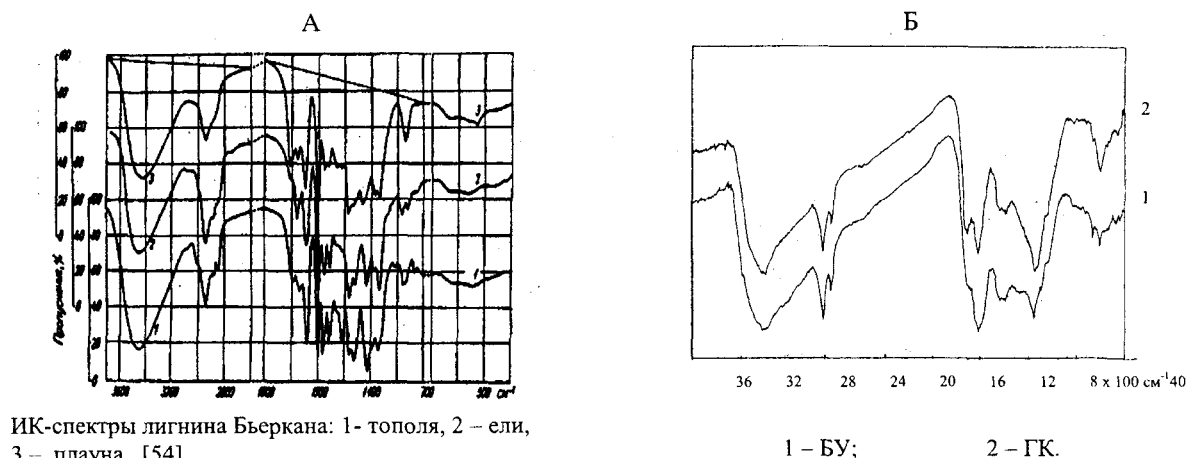


Рис. 2. ИК спектры лигнинов (А), бурого угля и гумата из него (Б)

Как видно на рис. 2, спектры бурого угля и гуматов из него практически идентичны спектрам лигнинов из трех видов высших растений, что подтверждает наше мнение о малой информативности ИК-спектроскопии при сравнительном анализе гуматов из различных источников.

Широкое разнообразие компонентного состава гуминового комплекса не может объяснить различия в концентрационной биоактивности гуматов из различных источников. Проблема в этом вопросе могла быть связана только с недостаточной исследовательской биоактивности различных гуматов при низких концентрациях. Публикации последних лет [7,10,11], кажется, подтверждают такой вывод: в них обнаружена биоактивность почвенных гуматов при концентрациях 10^{-4} %.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Правы те исследователи, которые утверждали, что биоактивные свойства гуминовых веществ связаны со всем комплексом их компонентов;
2. Все органические и неорганические компоненты гуминового комплекса обладают биологической активностью по отношению к растениям, так как они являются необходимыми элементами для растений и одновременно являются производными самих растений (реликтовых и современных), что делает их уникальными с экологической точки зрения.
3. Компоненты микроорганизмов и почвенных животных – хитин и хитозан, входящие в состав гуминового комплекса и сообщающие ему свойства элиситоров, ответственны за повышение адаптогенных и защитных свойств растений.
4. Гуминовые вещества из каждого источника могут представлять целый метаморфический ряд, что видно на примере почв: физико-химические и биоактивные свойства изменяются от незрелых почв к черноземам. Подобное можно отметить у торфов и бурых углей.
5. Почвенные, навозные, сапропелевые и биогумусные гуматы содержат больше витаминов, аминокислот и фрагментов целлюлозы, но меньше фрагментов или производных лигнина и хитина. Также они содержат больше фульвокислот и меньше ароматических фрагментов.
6. Торфяные и буроугольные гуматы содержат больше фрагментов и производных лигнина и хитина, а также ароматических и полисопряженных структур.
7. Именно такой богатый и разнообразный комплекс биологически активных веществ гуматов обеспечивает их высокую и стабильную эффективность в различных условиях.

Дальнейшие исследования могут идти в следующих направлениях: развития методов идентификации (анализа) компонентов гуминового комплекса и методов выделения их, что позволит получать новые препараты с дифференцированными свойствами, а также экспериментального изучения биоактивности гуматов из различного сырья при низких (10^{-4} и менее %) концентрациях.

РЕЗЮМЕ

Представлені узагальнені дані про компоненти, функції та властивості природних гумінових речовин. Показано, що усі компоненти гумінового комплексу мають біологічну активність та забезпечують високу стабільну ефективність гумінових препаратів в різних умовах. Вперше представлені нові компоненти гумінового комплексу – похідні хітину, кремній та германій.

SUMMARY

The generalized data of components, function and properties natural humic substances are submitted. It is shown, that all components of a humic complex have biological activity and provide high stable efficiency of humic preparations in various conditions. For the first time new components of a humic complex – derivatives of chitin, silicon and germanium are submitted.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч.2. – Киев: Урожай, 1962. – 631 с.
2. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч.3. – Киев: Урожай, 1968. – 387 с.
3. Органическое вещество современных ископаемых осадков и методы их изучения. – М.: Наука, 1974. – 242 с.
4. Органическое вещество современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1985. – 228 с.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. – М.: МГУ, 1974. – 331 с.
6. Горюва А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества: Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль. – Киев: Наук. думка, 1995. – 304 с.
7. Гуминовые вещества в биосфере: Труды 2 Международной конференции, Москва, 3-6 февраля 2003 г. – М.: Изд-во Московского университета, 2004. – 313 с.
8. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. – СПб.: С-Петер. ун-т, 2001. – 216 с.
9. Kovalevskii D.V., Perminova I.V., Permin A.B., Petrosyan V.S.. Изучение строения гуминовых веществ различного происхождения с применением ^{13}C ядерно-магнитного резонанса. Structural investigation of humic substances of different origin by ^{13}C NMR. // 16 Mendeleev Congress of General and Applied Chemistry. – Moscow, 1998. – Vol.3. Chemistry and Environmental Problems: Analysis and Control of the Environment, the Russian-American Workshop "Chemistry and Environmental Protection", Chemistry and the Problems of Megalopolises. – М., 1998. – С.116-117.
10. Митяшина С.Н. Воздействие гуминовых кислот различного происхождения на структуру урожая овса и ячменя. // Тезисы докладов международной студенческой конференции "Кризис почвенных ресурсов: причины и следствия", Санкт-Петербург, 15-19 дек. 1997. – СПб.: 1997. – С.78-79.
11. Назарова А.В., Вержук В.Г., Митяшина С.Н., Крякова Е.Н. Влияние регуляторов роста растений на устойчивость к холодовому стрессу // 4-й Съезд О-ва физиологов раст. России. Междунар. конф. "Физиол. раст. – наука 3-го тысячелетия", Москва, 4-9 окт., 1999: Тез. докл. – Т.2. – М.: 1999. – С.646-647.
12. Королев Ю.М., Гагарин С.Г. Рентгенографическое исследование преобразований целлюлозы и лигнина при углификации // Химия твердого топлива. – 2003. – №3. – С.13.
13. Панин М.С. и др. Выветрелые угли как источники микроэлементов // Вопросы экологии и охраны природы в лесостепной и степной зонах. – Самара, 1999. – С.122-125.
14. Основы химии и физики горючих ископаемых – Киев: Вища школа, 1987. – 359 с.
15. Уильямс Д. Металлы жизни. – М.: Мир. – 1975. – 253 с.
16. Химические элементы и аминокислоты в жизни растений, животных и человека. – Киев: Наук. Думка, 1979. – 278 с.
17. Микроэлементы: поступление, транспорт и физиологические функции в растениях. – Киев: Наукова думка, 1987. – 184 с.
18. Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых. – М.: АН СССР, 1955. – 424 с.
19. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. – М.: Недра, 1978. – 215 с.
20. Исаева Е.В. и др. Биоконверсия твердого остатка вегетативной части тополя и топианмбура // Химия растительного сырья. – 2002. – №2. – С.149-150.
21. Бямбагар Б., Кушнарв Д.Ф., Федорова Т.Е. и др. Взаимосвязь фрагментного состава гуминовых кислот с их физиологической активностью // Химия твердого топлива. – 2003. – №1. – С.83-90.
22. Наумова Г.В., Стригуцкий В.П., Жмакова Н.А. и др. Связь молекулярной структуры гуминовых кислот и их биологической активности // Химия твердого топлива, 2001. – №2. – С.3-13.
23. Бутюгин А.В., Рыктор И.А. О новом компоненте стимулирующего комплекса гуминовых веществ из бурого угля и других источников // Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки. – 2003. – Вип.2. – С.338.
24. Рябов С.В. Хімічна модифікація хітозану похідними ряду тетраглікозидолу // Доповіді НАНУ. – 2002. – №9. – С.148-152.
25. Чернецкий В.Н., Нифантьев Н.Э. Хитозан – вещество XXI века. Есть ли у него будущее в России? // Рос. хим. журнал. – 1997. – Т.41. – №1. – С.80.
26. Чирков С.Н., Ильина А.В., Сургучева Н.А. и др. Влияние хитозана на системную вирусную инфекцию и некоторые защитные реакции в растениях картофеля // Физиология растений. – 2001. – Т.48. – №6. – С.890-896.
27. Чирков С.Н. Противовирусная активность хитозана // Прикладная биохимия и микробиология. – 2002. – Т.38. – №1. – С.5-13.

28. Дмитриев А.П. Сигнальные молекулы растений для активации защитных реакций в ответ на биотический стресс // Физиология растений. – 2003. – Т.50. – №3. – С.465-474.
29. Трусевич А.В., Конова О.М. Индукторы иммунитета как элемент защиты овощных культур от болезней // Вестник РАСХН. – 2000. – №6. – С.47-49.
30. Хайруллин Р.М., Юсупова З.Р., Максимов И.В. Защитные реакции пшеницы при инфицировании грибными патогенами. 1. Взаимодействие анионных пероксидаз пшеницы с хитином, хитозаном и телиоспорами *Tilletia caries* // Физиология растений. – 2000. – Т.47. – №1. – С.108-113.
31. Васюкова Н.И., Зиновьева С.В., Ильинская Л.И. и др. Модулирование болезнеустойчивости растений с помощью водорастворимого хитозана // Прикладная биохимия и микробиология. – 2001. – Т.37. – №1. – С.115-122.
32. Озерецковская О.Л., Варламов В.П., Васюкова Н.И. и др. Воздействие системных сигнальных молекул на скорость распространения по тканям картофеля иммунизирующего эффекта элиситоров // Прикладная биохимия и микробиология. – 2004. – Т.40. – №2. – С.252-256.
33. Зиновьева С.В., Васюкова Н.И., Озерецковская О.Л. Биохимические аспекты взаимодействия растений с паразитическими нематодами (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. – 2004. – Т.40. – №2. – С.133.
34. Биоантиокислители в регуляции метаболизма в норме и патологии. – М.: Наука, 1982. – 290 с.
35. Курчий Б.А., Койдан Г.Н. Что регулируют регуляторы роста // Химия и жизнь. – 1985. – №2. – С.36-39.
36. Манучарова Н.А., Белова Э.В., Полянская Л.М. и др. Хинолитический актиномицетный комплекс чернозема // Микробиология. – 2004. – Т.73. – №1. – С.68-72.
37. Эрнст Л.К. Хвала короле // Химия и жизнь. – 1978. – №11. – С.10-15.
38. Игонин А.М. Дождевые черви – Ковров: «Маштакс», 2002. – 192 с.
39. Новикова Л.Н., Чеченина Т.Е., Яковлева Ю.Н. и др. Структурные особенности и биологическая активность гуминовых кислот углей // Почвоведение. – 2001. – №3. – С.333-337.
40. Физиологическая роль микроэлементов у растений. – Л.: Наука, 1970. – 222 с.
41. Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. – М.: Наука, 1974 – 438 с.
42. Биологическая роль микроэлементов. – М.: Наука, 1983. – 238 с.
43. Володько И.К. Микроэлементы и устойчивость растений к неблагоприятным факторам. – Минск: Наука и техника, 1983. – 192 с.
44. Удобрения и препараты с микроэлементами. – Киев: Наукова думка, 1975. – 200 с.
45. Чернавина И.А. Физиология и биохимия микроэлементов. – М.: ВШ, 1970. – 309 с.
46. Кабанов Ф.И. Микроэлементы и растения. – М.: Просвещение, 1977. – 136 с.
47. Битюцкий И.П. Микроэлементы и растение. – СПб.: СП гос. универ., 1999. – 230 с.
48. Аристархов А.Н. Эколого-агрохимическое обоснование оптимизации питания растений и комплексного применения макро- и микроудобрений в агроэкосистемах: Диссертация в виде научного доклада доктора биол. наук / МГУ им. Ломоносова. Факультет почвоведения. – М.: МГУ, 2000. – 88 с.
49. Протасова Н.А., Беляев А.Б. Химические элементы в жизни растений // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т.7. – №3. – С.25-33.
50. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. Кремний в живой природе. – Новосибирск: Наука, 1984. – 157 с.
51. Биологическая активность соединений германия. – Рига: Зинатне, 1990 – 191 с.
52. Уланкина А.В. Сравнительная характеристика фульвокислот, выделенных по методам Тюрина и Форсита: Автореф.: Дис. на соиск. уч. степ. канд. биол. наук. – М.: МГУ, 2002. – 24 с.
53. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П. Гумусовое вещество природных вод и их значение для водных экосистем // Гидробиологический журнал. – 2004. – Т.40. – №1. – С.81-99.
54. Гольман Л.П., Резников В.М. Поглощение метоксильных групп в ИК-спектрах лигнина. – Химия и использование лигнина. – Рига: Зинатне, 1974. – С.140-145.

Надійшла до редакції 20.05.2005 р.

Б І О Л О Г І Я

УДК 612.74+612.645.1

ЭНЕРГЕТИКА СКЕЛЕТНОЙ МЫШЦЫ БЕЛЫХ КРЫС ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ГИПОТИРЕОЗЕ

В.И.Соболев, Т.В.Москалец

Одним из важнейших направлений современной физиологии по-прежнему остается физиология нервно-мышечной системы, в частности скелетной мышцы [1,2]. Несмотря на ряд успехов, достигнутых в области изучения энергетики мышечного сокращения [3,4], многие аспекты данной проблемы остаются недостаточно исследованными. В первую очередь этот относится к вопросу о закономерностях гуморальной регуляции энергетической функции скелетной мышцы. В частности, к настоящему времени активно исследуется роль тиреоидных гормонов и катехоламинов как естественных физиологических регуляторов энергетики сокращающейся скелетной мышцы [2,3]. В ряде работ [4,5] установлено, что при экспериментальном гипертиреозе наступают существенные изменения в теплотворной функции скелетной мышцы, что выражается в повышении "выхода" тепла на единицу развиваемой силы либо выполненной работы. Так, в многочисленных публикациях [2,4-6] приводятся доказательства участия йодтиронинов в регуляции к.п.д. мышечного сокращения, силы мышечного сокращения, его мощности и работоспособности мышцы. Выявлен характер влияния различных моделей экспериментального гипертиреоза на энергетику мышечного сокращения. В частности, установлено, что при тяжелой степени выраженности тиреотоксикоза наступают явления полного угнетения сократительной функции мышцы, выражающиеся в снижении силы ее сокращения, способности к выполнению внешней работы и др. В то же время при легкой степени гипертиреоза отмечены факты повышения силы и мощности сокращения скелетной мышцы.

Таким образом, к настоящему времени в литературе сформировано мнение о неоднозначности эффекта характера влияния гипертиреоидного состояния на энергетику мышечного сокращения.

Большинство исследований, касающихся исследованию влияния гормонов щитовидной железы на энергетику мышечного сокращения, выполнены на экспериментальных моделях гипертиреоидного состояния, т.е. на патофизиологических моделях. Однако, на наш взгляд, более адекватной физиологической моделью при изучении характера влияния тиреоидных гормонов на энергетику сократительного акта может служить модель экспериментального гипотиреоза, поскольку в последнем случае из организма исключаются физиологические концентрации йодтиронинов. В связи с этим исследуется вклад физиологических концентраций тиреоидных гормонов в механизм регуляции энергетики мышечного сокращения.

Целью настоящей работы явилось изучение энергетики мышечного сокращения у белых крыс при экспериментальном гипотиреозе, достигаемого в результате полной тироедэктомии.

Материалы и методы исследования. Среди многочисленных методических приемов, используемых для создания модели гиподисфункционального состояния щитовидной железы, нами был применен наиболее радикальный метод – метод полного удаления железы (тироедэктомия). Операция проводилась на наркотизированных животных (эфир-хлороформ); время операции не превышало 20 мин. Животные после тироедэктомии в течение 30 суток содержались в условиях вивария при температуре 24...26°C. После окончания подготовительного периода животные взвешивались и использовались в эксперименте. В постоперационном периоде масса животных несколько возрастала (+21±3 г). После окончания каждого опыта животное вскрывалось и визуально "проверялось" на качество тироедэктомии. Всего в данной, опытной группе белых крыс (1-я группа, ТЭ-группа) было использовано 14 животных. Вторая группа (16 крыс) была контрольной (К-группа). После окончания подготовительного периода у животных всех групп изучалась энергетика мышечного сокращения в процессе развития утомления.

Среди многочисленных физиологических, биофизических и биохимических методологических подходов, с помощью которых возможно изучения энергетики сокращающейся скелетной мышцы, можно выделить два метода исследования: метод прямой и непрямой калориметрии.

Абсолютные значения теплопродукции мышцы и наиболее точные результаты с использованием физиологических методов исследования могут быть получены с помощью метода прямой калориметрии. В ряде работ такой метод широко применялся для измерения абсолютных величин теплопродукции сокращающейся мышцы лягушки [7], а также белой крысы [3,4,6]. Однако указывалось [4], что в отноше-

нии мышцы гомеотермного организма использование данного метода для решения ряда задач, связанных с энергетикой мышечного сокращения, наталкивается на значительные трудности, поскольку скелетная мышца в условиях *in vitro* быстро теряет свои физиологические функции.

Второй методический подход к изучению энергетики мышечного сокращения был впервые разработан Арчибалдом Хиллом [8]. Данный метод получил название миотермического, поскольку измерялась температура сокращающейся мышцы (использовалась батарея термопар). Суть его заключается в регистрации изменений температуры мышцы в разные фазы ее сокращения с последующим преобразованием данных температуры мышцы в ее теплопродукцию. Кроме того, следует учесть, что в методике А.Хилла предполагается измерение теплопродукции мышечного сокращения в условиях *in vitro*. Это обстоятельство в большой мере затрудняет применение данного метода при изучении мышечного термogenesis у гомеотермных животных [2,3,4]. С другой стороны, методические подходы, основанные на измерении параметров мышечного сокращения в условиях *in vitro*, имеют свои недостатки, поскольку не позволяют провести детальный анализ всех элементов сократительного акта [5,6]. В связи с этим среди многочисленных подходов, используемых при изучении биоэнергетики сокращения скелетных мышц, нами были выбран метод измерения так называемого температурного эффекта вызванного мышечного сокращения [3,9]. Суть метода состоит в сопоставлении прироста температуры сокращающейся мышцы в условиях *in situ* с развиваемой силой, либо выполненной внешней работой.

Установка состоит из двух измерительных каналов: термометрического и эргометрического. Первый из них представлен датчиком температуры (медь-константановая термопара), фотоусилителем типа Ф-116, цифровым вольтметром В7-21А с устройством преобразования относительных величин температуры термопары в абсолютные и компьютерным самописцем. Термопара выполнялась из тонкой проволоки диаметром 50 мкм и в ходе проведения опыта прошивалась через исследуемую переднюю большеберцовую мышцу. Разрешающая способность канала могла быть выбрана вплоть до значения 0.01°C путем предварительной калибровки канала в рабочем диапазоне температур и выбора коэффициента усиления сигнала термо-э.д.с. В случае повреждения термопары изготовлялся новый термодатчик, и проводилась соответствующая калибровка. Класс точности использованных для калибровки термопары устройств соответствовал классу 0.5. Сварка концов термопары электрическим током проводилась в насыщенном растворе хлористого натрия. В процессе изготовления экземпляр термопары испытывался на прочность путем растяжения грузом массой 20 г. При анализе результатов измерения температуры сокращающейся мышцы получали абсолютное значение показателя ($+\Delta T$ °C).

Эргометрический канал представлен тензодатчиком. В качестве тензодатчика использовалась тензометрическая установка. Сигнал разбаланса от системы датчика усиливался фотоусилителем типа Ф-359 и регистрировался на самописце параллельно с термограммой. Цифровая индикация измеряемого параметра проводилась вольтметром В7-21А. Калибровка силы сокращения проводилась путем имитации сокращения мышцы при растяжении датчика грузом массой 500 г. Линейность измерения силы в рабочем диапазоне обеспечивалась установкой упругости датчика на достаточном уровне. Сила сокращения выражалась в "Г". Параметры использованных датчиков силы, коэффициент усиления сигнала и компьютерный регистратор позволяли измерять исследуемый показатель силы сокращения в пределах от 10 до 500 Г с разрешающей способностью не менее 0.5 Г в наиболее чувствительном диапазоне измерения параметра.

Ход опыта был следующим. Животное наркотизировалось (этаминал натрия в/б в дозе 50 мг/кг внутривенно), а затем фиксировалось в станке установки. Далее отпрепаровывался малоберцовый нерв, который в дальнейшем помещался в погружной электрод. Без нарушения естественной теплоизоляции отсекалось дистальное сухожилие передней большеберцовой мышцы. Сухожилие жестко крепилось к тензодатчику. Во всех опытах величина электрического раздражения нервно-мышечного препарата (стимулятор ЭСЛ-1) выбиралась выше пороговой (1 В), что позволяло мышце сокращаться с предельной силой. Термопара вводилась в среднюю часть исследуемой мышцы с помощью прошивания мышцы инъекционной иглой с последующей протяжкой термопары вглубь мышцы. Мышца сокращалась в 1-секундном тетанусе. Всего наносилось 10 раздражений. Все эксперименты проводились при окружающей температуре 25-27 °C. В ходе обработки полученных данных вычислялась развиваемая сила (Г - граммы), величина прироста температуры мышцы ($+\Delta T$ °C), вызванная ее сокращением, и так называемый температурный коэффициент мышечного сокращения (ТКМС), численно равный отношению прироста температуры мышцы к развиваемой силе ($+\Delta T$ °C/Г). Данный метод широко использовался в работах ряда лабораторий - Института экспериментальной медицины СО АМН СССР [9], Института физиологии им. И.П.Павлова АН СССР [2] и Донецкого национального университета [3-6]. После окончания опыта животные умерщвлялись путем введения в сердце инъекции эфира. Полученные данные обрабатывались с помощью стандартных методов вариационной статистики.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты измерения основных параметров, характеризующих состояние энергетики мышечного сокращения, представлены в таблице. Как следует из приве-

денных данных, сила первого, начального сокращения переднеберцовой мышцы крыс контрольной группы составляла 150 ± 3 Г. В ходе последующих сократительных актов величина силы сокращения мышцы в первую фазу сначала увеличивалась и достигала к 4-му сокращению максимального в данных опытах значения 159 ± 3 Г, т.е. увеличивалась на 9 ± 4 Г. Такое явление объясняется эффектом вработывания мышцы. В последующем сила мышечного сокращения постепенно уменьшается и к концу опыта (10-е сокращение) снижается до 126 ± 3 Г. Как видно, в динамике работы мышцы при использованном режиме выделяются, по крайней мере, две фазы: вработывания и фаза развития утомления.

Таблица. Некоторые показатели энергетики мышечного сокращения у крыс контрольной и тиреоидэктомированной групп

группа	Показатель	Порядковый номер сокращения мышцы (число сокращений)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тиреоид-эктомия	Сила сокращения, Г	142 ± 2 (-8 ± 3) $P < 0.05$	145 ± 3 (-8 ± 3) $P < 0.05$	146 ± 2 (-9 ± 4) $P < 0.05$	153 ± 2 (-6 ± 3) $P < 0.05$	150 ± 2 (-3 ± 4) $P > 0.05$	138 ± 3 (-10 ± 4) $P < 0.05$	131 ± 3 (-9 ± 4) $P < 0.05$	121 ± 3 (-18 ± 4) $P < 0.05$	112 ± 4 (-20 ± 5) $P < 0.05$	103 ± 4 (-26 ± 5) $P < 0.05$
	Прирост температуры, $\Delta T^{\circ}C$	0.063 ± 0.0017 $+0.012 \pm 0.002$ $+23\%, P < 0.05$	0.057 ± 0.0012 $+0.009 \pm 0.002$ $+19\%, P < 0.05$	0.041 ± 0.0008 -0.004 ± 0.001 $-9\%, P > 0.05$	0.032 ± 0.0007 -0.009 ± 0.001 $-22\%, P < 0.05$	0.033 ± 0.0008 -0.015 ± 0.009 $-31\%, P < 0.05$	0.041 ± 0.0011 -0.009 ± 0.002 $-18\%, P < 0.05$	0.059 ± 0.0011 -0.003 ± 0.002 $-5\%, P > 0.05$	0.068 ± 0.0013 $+0.004 \pm 0.002$ $+6\%, P < 0.05$	0.072 ± 0.0017 $+0.006 \pm 0.002$ $+9\%, P < 0.05$	0.079 ± 0.0018 $+0.010 \pm 0.002$ $+14\%, P < 0.05$
	ТЭМС, $(\Delta T^{\circ}C/\Gamma) \cdot 10^{-5}$	44.4 ± 1.85 $+10.4 \pm 2.1$ $+31\%$ $P < 0.05$	39.6 ± 1.16 $+8.2 \pm 1.52$ $+26\%$ $P < 0.05$	28.3 ± 0.97 -0.7 ± 1.47 -2% $P > 0.05$	20.1 ± 0.91 -5.7 ± 1.22 -22% $P < 0.05$	21.6 ± 0.96 -9.8 ± 1.28 -31% $P < 0.05$	29.7 ± 1.24 -4.1 ± 1.60 -12% $P < 0.05$	45.0 ± 1.21 $+0.7 \pm 1.61$ $+2\%$ $P < 0.05$	56.2 ± 1.25 $+10.2 \pm 1.61$ $+22\%$ $P < 0.05$	64.3 ± 1.84 $+14.3 \pm 2.12$ $+29\%$ $P < 0.05$	76.6 ± 1.94 $+21.8 \pm 2.21$ $+39\%$ $P < 0.05$
	Сила сокращения, Г	150 ± 3	153 ± 2	155 ± 4	159 ± 2	153 ± 3	148 ± 2	140 ± 3	139 ± 3	132 ± 2	126 ± 3
Контроль	Прирост температуры, $\Delta T^{\circ}C$	0.051 ± 0.0012	0.048 ± 0.0011	0.045 ± 0.0009	0.041 ± 0.0009	0.048 ± 0.0009	0.050 ± 0.0011	0.062 ± 0.0013	0.064 ± 0.0012	0.066 ± 0.0014	0.069 ± 0.0012
	ТЭМС, $(\Delta T^{\circ}C/\Gamma) \cdot 10^{-5}$	34.0 ± 1.01	31.4 ± 0.98	29.0 ± 1.11	25.8 ± 0.81	31.4 ± 0.85	33.8 ± 1.01	44.3 ± 1.07	46.0 ± 1.02	50.0 ± 1.06	54.8 ± 1.05
	Сила сокращения, Г	150 ± 3	153 ± 2	155 ± 4	159 ± 2	153 ± 3	148 ± 2	140 ± 3	139 ± 3	132 ± 2	126 ± 3

Удаление щитовидной железы оказывало существенное влияние на важнейшие показатели, характеризующие энергетику мышечного сокращения. Прежде всего, обращает на себя внимание факт разной силы мышечного сокращений у крыс контрольной и опытной групп в начале эксперимента. Так, у животных тиреоидэктомированной группы сила 1-го сокращения составляла 142 ± 2 Г, т.е. была на 8 ± 3 Г меньше контрольного уровня.

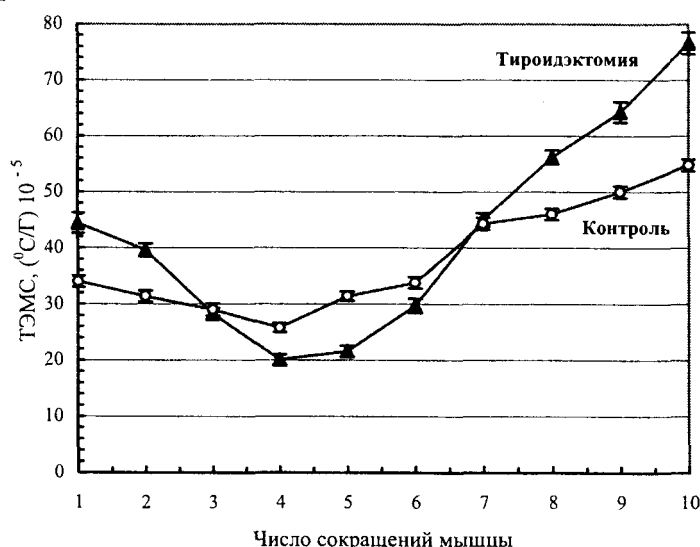


Рис. Значение температурного эффекта мышечного сокращения (ТЭМС) у крыс разных групп в динамике работы

В последующем, как и в случае контроля, в динамике опыта наблюдалась фаза вработывания мышцы. Действительно, к 4-му сокращению сила, развиваемая передней большеберцовой мышцей, у крыс тиреоидэктомированной группы достигала значения 153 ± 2 Г, или на 11 ± 4 Г больше исходной. Обращает на себя внимание факт совпадения времени наступления эффекта вработывания у крыс опытной и контрольной группы (4-е сокращение).

К окончанию опыта сила сокращения мышцы тиреоидэктомированных крыс значительно понижалась и достигала величины 103 ± 4 Г, т.е. уменьшалась на 27.5% ($P < 0.05$). Для сравнения у крыс контрольной группы степень падения силы сокращения мышцы за весь опыт составляла 16%.

Таким образом, исключение из гормональной системы белых крыс щитовидной железы существенно снижало силу сокращения передней большеберцовой мышцы и ее работоспособность.

Важнейшим показателем, характеризующим энергетику сократительного акта, является используемый в настоящей работе так называемый температурный коэффициент мышечного сокращения. Этот коэффициент численно равен отношению прироста температуры мышцы при ее сокращения к единице развиваемой при этом же сокращении силы [5,9]. Он характеризует, следовательно, энергетическую стоимость мышечного сокращения. Результаты опытов показали, что у крыс контрольной группы значение температурного эффекта мышечного сокращения (ТЭМС) при первом сократительном акте составляло $[(34.0 \pm 1.01) ^\circ\text{C}/\text{Г}] 10^{-5}$. С увеличением числа сокращений (Рис.) значение ТЭМС вначале падало, а затем повышалось до $[(54.8 \pm 1.05) ^\circ\text{C}/\text{Г}] 10^{-5}$. Такая динамика свидетельствует, что энергетическая стоимость изометрического мышечного сокращения даже в пределах одного опыта не является величиной постоянной. В частности, в фазу вработки мышцы она постепенно уменьшается, а при развитии утомления мышцы значительно возрастает.

Полученные данные позволяют говорить о существовании зависимости между функциональным состоянием скелетной мышцы и ее энерготратами: чем мышца функционально способна, тем меньше энергии требуется для развития единицы силы сокращения. Следует подчеркнуть, что данная закономерность получена на мышце, работающей в условиях *in situ*. Подобная закономерность до настоящего времени отмечалась только при исследовании энергетических затрат скелетной мускулатуры целостным организмом [10]. В последнем случае изменение энергетических затрат объяснялось преимущественно с точки зрения координации сократительного акта.

Полученные в наших экспериментах результаты свидетельствуют, что процесс хемомеханического сопряжения мышечного сокращения является, по-видимому, величиной регулируемой.

Исследование энергетической эффективности мышечного сокращения у крыс тироидэктомированной группы подтверждает описанную закономерность и, кроме того, раскрывает значение физиологических концентраций тиреоидных гормонов как факторов, регулирующих энергетику сократительного акта. Такой вывод базируется на следующих данных. Во-первых, исходная энергетическая стоимость мышечного сокращения у крыс тироидэктомированной группы (ТЭМС) была существенно выше ($+10.4 \pm 2.1 \%$), чем у крыс контрольной, эутиреоидной группы (см. табл. и рисунок). В ходе продолжающихся сократительных актов значение ТЭМС у крыс с экспериментальным гипотиреозом резко снижалось и достигало к 4-му сокращению $[(20.1 \pm 0.91) ^\circ\text{C}/\text{Г}] 10^{-5}$, т.е. снижалось по сравнению с исходным уровнем на 55% ($P < 0.05$). Отметим, что на 4-ом сокращении мышцы контрольных и гипотиреоидных крыс сокращались с максимальной силой. Кроме того, если у крыс тироидэктомированной группы в начале опыта (1-е сокращение) ТЭМС был на 23% больше контрольного уровня, то на пике силы сокращения (4-е сокращение) ТЭМС у тироидэктомированных крыс, наоборот – становился на 22% меньше контрольных значений. Как видно, происходила инверсия эффекта вработки – "гипотиреоидная" мышца в фазе состояния максимальной вработываемости тратила гораздо меньше энергии, чем мышца контрольных животных.

Развитие утомления в скелетной мышце тироидэктомированных крыс (с 6-го сокращения) вызывало постепенное повышение энергетических затрат на единицу развиваемой силы. Так, к концу опыта значение ТЭМС повышалось до $[(76.6 \pm 1.94) ^\circ\text{C}/\text{Г}] 10^{-5}$, т.е. становилось на 39% больше уровня контроля.

Рисунок иллюстрирует динамику изменения температурного эффекта мышечного сокращения в ходе опыта у крыс контрольной и тироидэктомированной группы.

Таким образом, результаты определения тепловой эффективности вызванного мышечного сокращения в условиях *in situ* свидетельствуют, что на разных фазах мышечной работы энергетические затраты на развитие изометрического сокращения равной силы претерпевают определенные фазы. Кроме того, удаление из организма белых крыс циркулирующих йодтиронинов также модулирует энергетическую стоимость сократительного акта. Подобное заключение приобретает особое значение, поскольку указывает на принципиальную возможность модуляции одной из основных фундаментальных биологических констант – хемомеханического сопряжения сократительного акта [1,11].

Выводы.

1. В процессе вработки мышцы энергетическая стоимость изометрического мышечного сокращения неуклонно снижается, а при развитии выраженного утомления наоборот – возрастает.

2. Тироидэктомия оказывает сложное влияние на тепловую эффективность изометрического мышечного сокращения: в начале работы энергетические затраты на единицу развиваемой силы на 10.4% превышают значения контроля, на высоте фазы вработки становятся на 22% меньше, а на фоне выраженного утомления мышцы вновь становятся на 39% выше контрольного уровня.

РЕЗЮМЕ

В експериментах на білих щурах контрольної і тироїдектомованої груп вивчався температурний ефект викликаного ізометричного м'язового скорочення. Показано, що в процесі впрацювання м'яза енергетична вартість ізометричного м'язового скорочення неухильно знижується, а при розвитку вираженого стомлення навпаки – зростає. Тироїдектомія суттєво впливає на теплову ефективність ізометричного м'язового скорочення: на початку роботи енергетичні витрати на одиницю сили, що розвивається, на 10.4% перевищують значення контролю, на висоті фази впрацювання стають на 22% менше, а на фоні вираженого стомлення м'яза енергетичні витрати знову стають на 39% вище контрольного рівня.

SUMMARY

In experiments on white rats the temperature effect of muscular contraction was studied. It is shown, that power cost of muscular contraction depends on the thyroid status and physiological condition of a muscle.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Болдырев А.А. Биологические мембраны и транспорт ионов. – М.: МГУ, 1985. – 207 с.
2. Иванов К.П. Основы энергетики организма: теоретические и практические аспекты. – Т.1. – Общая энергетика. Теплообмен и терморегуляция. – Л.: Наука, 1990. – 307 с.
3. Соболев В.И. Теплопродукция изолированной скелетной мышцы белой крысы при экспериментальном гипертиреозе // Физиол. журн. СССР. – 1978. – Т.64. – №2. – С.177-183.
4. Султанов Ф.Ф., Соболев В.И. Гормональные механизмы температурной адаптации. – Ашхабад: Ёлым, 1991. – 216 с.
5. Короткова Т.П., Соболев В.И. Влияние 2,4-динитрофенола на температурный эффект вызванного мышечного сокращения у белых крыс после многократных инъекций катехоламина изопропилнорадреналина // Вісник Донецького університету. – Сер. А: Природничі науки. – Вип.2. – 2002. – С.353-355.
6. Попова В.В., Соболев В.И. Влияние экспериментального гипертиреоза на величину работы мышцы и особенности развития утомления // Вісник проблем біології і медицини. – 2002. – Вип.4. – С.16-21.
7. Прудников В.М. Динаміка відновлення працездатності та відновної теплопродукції при стомленні скелетного м'яза жаби // Фізіол. журн. АН УРСР. – 1976. – 22. – №1. – С.61-64.
8. Гилл А. Работа мышцы. – М.-Л.: Госизд., 1929. – 136 с.
9. Якименко М.А. Метод исследования температурного эффекта мышечного сокращения // Физиол. журн. СССР. – 1970. – 56. – №12. – С.1861-1864.
10. Ганонг В.Ф. Фізіологія людини. – Львів: Бак, 2002. – 784 с.
11. Бендолл Дж. Мышцы, молекулы и движение. – М.: Мир, 1970. – 256 с.

Надійшла до редакції 22.03.2004 р.

УДК 616.441-008.61:615.217.22]-092.9

СОСТОЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ У БЕЛЫХ КРЫС В ПРОЦЕССЕ РАЗВИТИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ГИПЕРТИРЕОЗА

С.Г.Панфилова, В.И.Соболев

Введение. Способность к сохранению постоянства температуры тела является одним из фундаментальных явлений во многом определившим эволюцию животного мира. В исследованиях, касающихся проблем нейрогормональной регуляции физиологических функций, важное место отводится проблемам, связанным с изучением возможностей существования человека и животных в неблагоприятных условиях внешней среды. Одним из факторов, нарушающих состояние гомеостазиса организма, является фактор температуры.

В последние 10-20 лет в работах ряда исследователей [1,2,4,9] установлены основные закономерности реакции гомойотермного организма в ответ на нарушение температурного гомеостазиса. Однако многие аспекты данной проблемы остались малоизученными. В первую очередь это относится к механизмам гормональной регуляции температурного гомеостазиса, в частности роли тиреоидных гормонов в обеспечении постоянства температуры тела [7,8]. Однако такие аспекты названной проблемы, как зависимость холодовой устойчивости от характера и степени выраженности гипертиреоидного состояния организма остаются недостаточно исследованными.

Несмотря на высокую интенсивность исследований, проводимых в области тиреоидологии [8], одним из приоритетных направлений остается изучение механизмов действия тиреоидных гормонов, в частности их физиологических механизмов. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование состояния терморегуляции организма белых крыс, ее основных механизмов при развитии глубокой искусственной гипотермии, а также выяснение характера влияния на этот процесс экспериментальной модели гипертиреоза разной степени выраженности.

Материалы и методы исследования. В качестве предмета исследования в нашей работе была выбрана система физиологической терморегуляции белых крыс. Лабораторные животные данного вида широко используются при изучении механизмов поддержания постоянства температуры тела в условиях охлаждения, поскольку имеют эффективную систему теплообразования. Среди многочисленных методологических подходов, используемых при исследовании физиологических механизмов действия гормонов, в нашей работе был применен классический метод - метод создания модели гиперфункции щитовидной железы. Для решения задач, поставленных в нашей работе, наиболее приемлемым является метод экзогенного введения тиреоидного гормона, количество которого может быть легко контролируемым и дозированным [7].

Второй принципиально важный вопрос, возникший при определении методических подходов, используемых в нашей работе, был связан с выбором собственно модели формирования экспериментального гипертиреоза. В нашей работе была выбрана следующая модель формирования состояния экспериментального гипертиреоза: в течение 15 суток каждый день по одной подкожной инъекции трийодтиронина в физиологическом растворе объемом 0.3-0.4 мл в дозе 50 мкг/кг в сутки. Все эксперименты были проведены на взрослых белых крысах-самцах массой 250-300 г. Все животные первоначально были разделены на 16 групп. У крыс первой группы (10 животных) вызывался экспериментальный гипертиреоз путем подкожного введения водного раствора трийодтиронина (T_3) в дозе 50 мкг/кг в сутки (одна инъекция- $1T_3$ -группа). Вторая группа (10 крыс) получала 2 инъекции трийодтиронина ($2T_3$ -группа), третья группа (10 крыс) – 3 инъекции ($3T_3$ -группа), четвертая (10 крыс) – 4 инъекции ($4T_3$ -группа) и т.д. вплоть до животных группы " $15T_3$ ", получавших 15 инъекций гормона щитовидной железы. Животные контрольной группы (10 крыс) инъекции гормона не получали и совместно с опытными крысами содержались в условиях вивария при температуре 24-26 °С, получая стандартный корм.

У наркотизированных животных всех групп исследовалось состояние холодовой устойчивости, хронотропной функции сердца и скорости потребления кислорода. Регистрация исследуемых показателей проводилась при двух условиях: в термонеutralной зоне (30 °С) и в состоянии глубокой гипотермии, когда ректальная температура животных снижалась до 20 °С. Гипотермия достигалась путем охлаждения животных в индивидуальных клеточках при температуре -5 °С.

Ход опыта был следующим. Животное наркотизировалось (этамилал натрия, в/б, в дозе 50 мг/кг), после чего внутриванально вводился датчик электротермометра; ЭКГ-электроды накладывались в I-ом стандартном отведении. Затем крыса помещалась в экспериментальную камеру при температуре 30 °С с целью предотвращения развития гипотермии. После измерения ректальной температуры, частоты сердечных со-

кращений (ЧСС) и скорости потребления кислорода включалась система охлаждения камеры. Все исследуемые параметры регистрировались вновь по достижении ректальной температуры значения 20°C .

Для регистрации частоты сердечных сокращений использовался электрокардиограф и электронный кардиотаксметр, температура тела измерялась электротермометром-сопротивлением (термистор), скорость потребления кислорода газоанализатором фирмы "Radiometer". Хронотропная функция сердца оценивалась по частоте сердечных сокращений (уд/мин), скорость потребления кислорода выражалась в мл потребленного кислорода за одну минуту на кг массы тела животного (мл/кг мин). Ректальная температура измерялась с точностью 0.1°C . О холодовой устойчивости судили по времени, в течении которого ректальная температура достигала значения 20°C . В конце опыта животное умерщвлялось путем внутри-сердечного введения эфира.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Использованная в нашей работе модель формирования состояния экспериментального гипертиреоза, которую можно назвать прогрессирующей, позволила исследовать изучаемые показатели в ходе формирования состояния выраженного тиреотоксикоза. Известно, что важнейшими физиологическими показателями степени выраженности гипертиреоза является температура тела, скорость потребления кислорода, измеренная в термонеutralной зоне, и частота сердечных сокращений. Результаты изучения названных показателей приведены в таблице и иллюстрированы на рис.1.

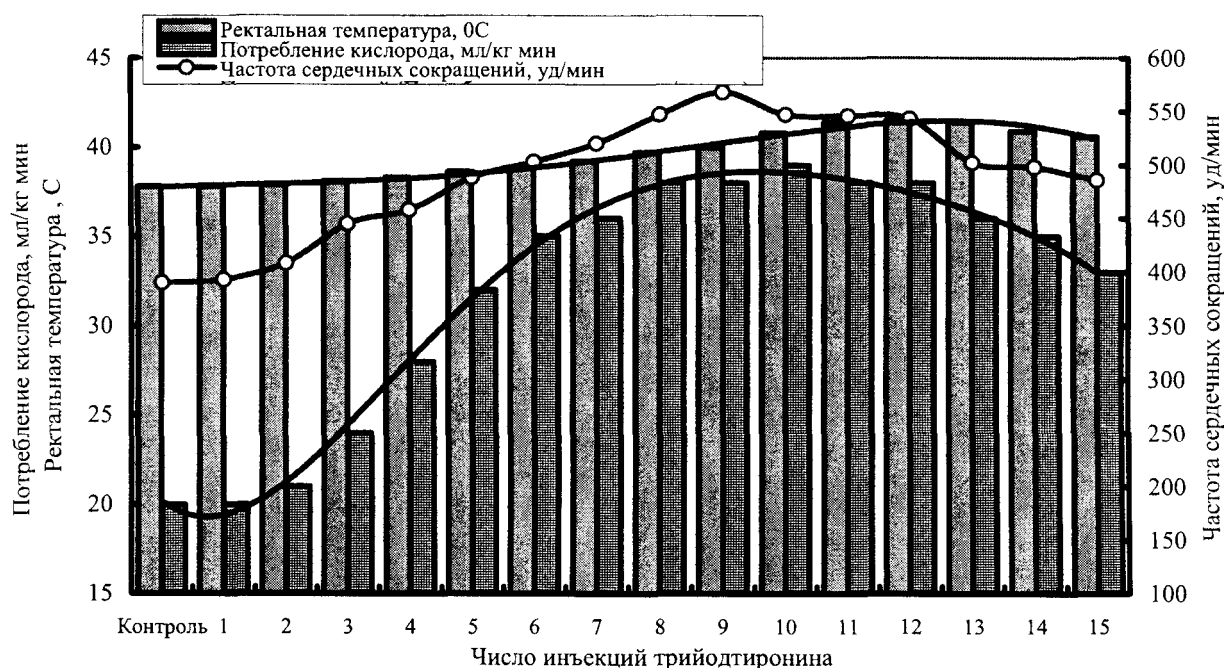


Рис.1. Значение некоторых физиологических показателей белых крыс в ходк формирования состояния экспериментального гипертиреоза

Прежде всего, представляет интерес анализ данных, касающихся температуры тела животных в ходе развития экспериментального гипертиреоза. Результаты опытов показали, что вместе с возрастанием числа инъекций трийодтиронина у животных наблюдается постепенное повышение температуры тела, показателем которой в наших экспериментах, служила ректальная температура. Так, по данным таблицы 1, видно, что величина ректальной температуры тела у крыс контрольной группы составляла $37.8 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. В ходе эксперимента вместе с увеличением числа инъекций гормона ректальная температура неуклонно возрастала. Однако статистически достоверный прирост температуры тела наблюдался только, начиная с третьей инъекции трийодтиронина, когда ректальная температура повысилась до $38.2 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, т.е. степень гипертермии составила $+0.3 \pm 0.14^{\circ}\text{C}$ ($P < 0.05$).

В дальнейшем степень гипертермии нарастала и, например, после 8-й инъекции, ректальная температура достигла $39.7 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$, т.е. увеличилась на $1.9 \pm 0.22^{\circ}\text{C}$ по сравнению с контролем. После введения максимального в наших экспериментах числа инъекции трийодтиронина (15-й инъекций) температура тела животных повысилась до $40.6 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$, т.е. возросла по сравнению с контролем на $2.8 \pm 0.31^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1. Значение некоторых физиологических показателей белых крыс в условиях термонеutralной зоны в ходе развития экспериментального гипертиреоза

Контроль	Число подкожных инъекций трийодтиронина														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Ректальная температура, °C															
37.8±0.1	37.8±0.1	37.9±0.1	38.1±0.1	38.3±0.1	38.6±0.1	38.8±0.1	39.2±0.2	39.7±0.2	40.0±0.2	40.3±0.2	41.4±0.2	41.5±0.2	41.4±0.2	40.9±0.2	40.6±0.3
Разница к контролю	0.0 ±0.14	+0.1 ±0.14	+0.3 ±0.14*	+0.4 ±0.14*	+0.8 ±0.14*	+1.0 ±0.14*	+1.4 ±0.14*	+1.9 ±0.22*	+2.2 ±0.22*	+2.5 ±0.22*	+3.6 ±0.22*	+3.7 ±0.22*	+3.6 ±0.22*	+3.1 ±0.22*	+2.8 ±0.31*
Скорость потребления кислорода, мл/кг мин															
20±0.1	20±0.2	21±0.3	24±0.3	28±0.4	32±0.4	35±0.3	36±0.3	38±0.3	38±0.5	39±0.3	38±0.3	38±0.4	36±0.4	35±0.3	33±0.4
Разница к контролю	0.0 ±0.23	+1 ±0.32	+4 ±0.32*	+8 ±0.41*	+12 ±0.41*	+15 ±0.32*	+16 ±0.32*	+18 ±0.32*	+18 ±0.32*	+19 ±0.32*	+19 ±0.32*	+18 ±0.41*	+16 ±0.41*	+15 ±0.32*	+13 ±0.41*
Частота сердечных сокращений, уд/мин															
390±3	393±4	408±5	445±6	458±7	488±6	503±7	520±6	547±8	568±8	547±7	546±8	513±9	502±8	498±9	486±10
Разница к контролю	+3 ±5	+18 ±6*	+55 ±7*	+68 ±7*	+98 ±7*	+113 ±8*	+130 ±7*	+157 ±9*	+178 ±9*	+157 ±8*	+156 ±9*	+123 ±9*	+112 ±9*	+108 ±9*	+96 ±10*

Примечание: * - различия статистически достоверны ($P < 0.05$)

Представляет интерес анализ характера зависимости ректальной температуры от числа инъекций трийодтиронина. Представление об этом можно получить из рис.1. Как видно, зависимости имеют вид параболы общего вида. Как указывалось в разделе методика, одним из важнейших показателей степени развития экспериментального гипертиреоза является скорость потребления кислорода, измеренная в условиях термонеutralной зоны (30°C). Данный симптом получил название симптома гиперметаболизма, поскольку указывает на интенсификацию общего энергетического обмена под влиянием гормона щитовидной железы трийодтиронина. Как видно из табл.1, скорость потребления кислорода у крыс контрольной группы составляла 20±0.1 мл/кг мин. После первой инъекции трийодтиронина (т.е. через 24 часа) величина потребления кислорода не изменилась, поскольку, по-видимому, механизмы гиперметаболизма были еще не активированы. Однако после второй инъекции гормона величина общего обмена начала возрастать, о чем свидетельствует повышение скорости потребления кислорода до 21±0.3 мл/кг мин, что было на 1±0.3 мл/кг мин больше контрольного уровня. При увеличении числа инъекций гормона степень гиперметаболизма начинала быстро нарастать. Например, после 5-й инъекции гормона величина потребления кислорода увеличилась уже на 12±0.41 мл/г мин, т.е. на 24% ($P < 0.05$). При введении максимального числа инъекций трийодтиронина (15) стимуляция общего обмена достигла значительной величины. Так, по данным таблицы видно, что к этому моменту величина потребления кислорода достигла значения 33±0.4 мл/кг мин, т.е. увеличилась на 13±0.41 мл/кг мин, что составило +65% в сравнении с контролем. Как видно, при использованной в наших экспериментах модели формирования экспериментального гипертиреоза возможна существенная стимуляция общего энергетического обмена организма гомойотермного животного.

Представляет интерес анализ характера развития данного симптома гипертиреоза. Представление об этом дает рис.1. Как видно из рисунка, скорость потребления кислорода у крыс опытных групп в ходе формирования гипертиреоза нарастала по определенному закону, который описывается уравнением параболы общего вида. При этом видно, что к 11-й инъекции гормона скорость нарастания степени гиперметаболизма замедлялась, что свидетельствует о максимальном включении данного патофизиологического механизма гипертиреоза.

Одним из важнейших симптомов гипертиреоза является хронотропная функция сердца, состояние которой отражает частота сердечных сокращений в условиях термонеutralной зоны. Данный симптом получил название гипертиреоидной тахикардии.

Результаты наших исследований показывают, что в процессе развития экспериментального гипертиреоза, вызываемого путем инъекций трийодтиронина, частота сердечных сокращений у животных неуклонно нарастает (табл.1).

Как видно из представленных данных, у крыс контрольной группы частота сердечных сокращений соответствовала значению 390±3 уд/мин. После первой инъекции гормона щитовидной железы трийодтиронина хронотропная функция сердца оставалась интактной, о чем свидетельствует отсутствие разли-

чий в частоте сердечных сокращений по сравнению с контролем. Однако после второй инъекции трийодтиронина частота сердечных сокращений возрастала до 445 ± 6 уд/мин, или становилась на 55 ± 7 уд/мин больше контрольного уровня ($P < 0.05$).

В дальнейшем вместе с увеличением числа проведенных инъекций трийодтиронина степень гипертиреоидной тахикардии неуклонно нарастала. Так, например, после 5-й инъекции частота сердечных сокращений составляла 488 ± 6 уд/мин, что было на 98 ± 7 уд/мин больше контроля ($P < 0.05$). Такой процесс продолжался вплоть до 11-й инъекции гормона, когда хронотропная функция сердца опытных крыс достигла значения 546 ± 8 уд/мин, или на 156 ± 9 уд/мин больше контрольного уровня. Дальнейшее увеличение продолжительности инъекций трийодтиронина уже не приводило к росту частоты сердечных сокращений. Так, у крыс, получивших 15 инъекций трийодтиронина, частота сердечных сокращений составила 486 ± 10 уд/мин, что статистически достоверно ниже значений для группы крыс, получивших 11 инъекций тиреоидного гормона. По-видимому, максимальная степень тахикардии гипертиреоидной этиологии для белых крыс находится в пределах частоты сердечных сокращений 570 уд/мин.

Представляет интерес анализ характера зависимости формирования гипертиреоидной тахикардии в зависимости от числа инъекций трийодтиронина. Представление об этом процессе можно получить, анализируя кривые рисунка 1. Зависимость частоты сердечных сокращений от числа инъекций трийодтиронина представлена параболой общего вида. Из представленного видно, что к концу периода введения трийодтиронина кривая зависимости выходит на плато.

На следующем этапе работы у наркотизированных крыс всех групп (контрольной и 15-ти опытных групп) определяли общую холодовую устойчивость при стандартном холодном тесте на выживание при температуре -5°C . Напомним, что с этой целью наркотизированные животные каждой группы последовательно помещались в холодную камеру, где находились до тех пор, пока ректальная температура не снижалась до уровня 20°C . В конце холодного теста у животных определялась скорость поглощения кислорода и измерялась частота сердечных сокращений.

На первом этапе анализа экспериментальных данных представляют интерес результаты оценки общей холодовой устойчивости белых крыс разных групп при проведении тестового охлаждения. Так, время, необходимое для падения ректальной температуры контрольных крыс до уровня 20°C , составило 132 ± 54 мин. Введение экспериментальным животным гормона щитовидной железы трийодтиронина оказывало разноплановый эффект на холодовую устойчивость животных. Так, после однократной инъекции гормона холодовая устойчивость животных не изменялась, о чем свидетельствует факт отсутствия статистически достоверной разницы в показателе "время достижения ректальной температуры 20°C ". Этот показатель составил 138 ± 6 мин (у контроля – 132 ± 4 мин, $P > 0.05$).

Таким образом, однократная инъекция трийодтиронина была еще неспособна сколько-нибудь повысить холодовую устойчивость экспериментальных животных.

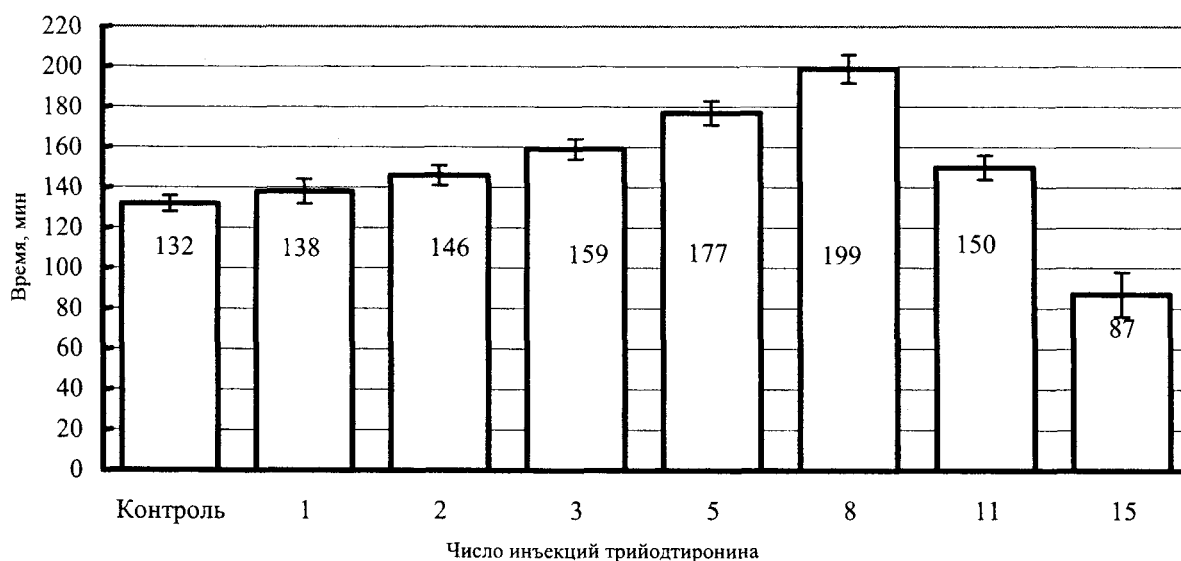


Рис. 2. Значение времени охлаждения, в течение которого температура тела белых крыс разных групп падала до уровня 20°C .

Увеличение числа инъекций гормона вызывало существенные изменения в состоянии показателя "время выживания" в условиях экстремального охлаждения. Действительно, уже после двух инъекций

трийодтиронина "время выживания" увеличивалось по сравнению с контролем на 14 ± 6 мин ($P < 0.05$) и составило 146 ± 5 мин.

Дальнейшее увеличение количества инъекций трийодтиронина еще более повышали общую холодовую устойчивость белых крыс. Так, после 3, 5 и 8 инъекций трийодтиронина "время выживания" белых крыс соответственно увеличивалось на 27 ± 6 , 45 ± 7 и 67 ± 8 мин. В последнем случае возрастание показателя было существенным ($+51\%$, $P < 0.05$), что не вызывает сомнений в отношении физиологической значимости данного эффекта трийодтиронина.

Однако следует отметить важную закономерность. Положительный эффект инъекций трийодтиронина на систему терморегуляции при экстремальном охлаждении в дальнейшем вместе с увеличением числа инъекций гормона постепенно исчезал. Так, при 11-кратной инъекции трийодтиронина "время выживания" было уже меньше (150 ± 6 мин), чем после 8-кратной инъекции гормона (199 ± 7 мин).

Еще большие различия наступали при увеличении числа инъекций трийодтиронина до 15. Так, у крыс, получивших указанное число инъекций трийодтиронина, холодовая устойчивость не только не возрастала, а, наоборот, – становилась меньше контрольного уровня (соответственно на 49 ± 12 мин меньше, $P < 0.05$). В процентном отношении это составило -66% . Следовательно, экспериментальный тиреотоксикоз, который сформировался к моменту 15-й инъекции, отрицательно отражался на способности экспериментальных животных противодействовать охлаждению в условиях действия экстремального охлаждения.

Характер постановки экспериментов позволяет рассчитать и другой параметр, отражающий холодовую устойчивость животных во время проведения теста на выживание. Таким показателем может выступить скорость охлаждения экспериментальных крыс. Результаты опытов показали, что у крыс контрольной группы скорость охлаждения при тесте "на выживание" составляла 8.1 ± 0.2 °C/час. Однократная инъекция трийодтиронина не оказывала положительного эффекта. Однако после увеличения числа инъекций гормона до 3, 5, 8 и 11 инъекций скорость охлаждения животных значительно снижалась. Наибольший положительный эффект на систему терморегуляции проявился после 11-й инъекции трийодтиронина. Так, у крыс данной экспериментальной группы скорость охлаждения составила 8.4 ± 0.4 °C/час, т.е. была на 27% меньше по сравнению с контролем.

Положительный эффект трийодтиронина на терморегуляторную систему исчезал при развитии выраженного тиреотоксикоза, когда число инъекций гормона достигло 15. В этом случае скорость охлаждения животных становилась выше контрольных значений, достигая значения 14.9 ± 1.2 °C/час (у контроля 8.1 ± 0.2 °C/час).

Таким образом, в процессе развития экспериментального гипертиреоза холодовая устойчивость белых крыс претерпевает ряд фаз: латентный период, фаза повышенной устойчивости и фаза истощения, когда способность к сохранению температурного гомеостаза во время охлаждения практически теряется.

Отмеченная в нашей работе фазность реакции системы терморегуляции гипертиреоидных белых крыс в условиях экстремального охлаждения позволяет предположить, что на разных этапах формирования экспериментального гипертиреоза интенсивность терморегуляторных механизмов животных претерпевает определенные колебания. Результаты экспериментов показали, что наибольшей интенсивности величина теплообразования достигала у крыс, получивших 8 инъекций трийодтиронина (51 ± 1.3 мл/кг мин), что было на 46% больше, чем у крыс контрольной группы (35 ± 1.1 мл/кг мин).

У животных, получивших максимальное в наших экспериментах число инъекций трийодтиронина (15), величина максимального потребления кислорода составила 36 ± 1.5 /кг мин, т.е. статистически достоверно не отличалась от уровня контроля (35 ± 1.1 мл/кг мин).

Таким образом, результаты измерения величины максимального потребления кислорода во время проведения теста на выживание показало, что наибольшим уровнем теплообразования (скоростью поглощения кислорода) обладали крыс, получившие 8 инъекций трийодтиронина, а наименьшим теплообразованием обладали животные 15T₃-группы.

Несмотря на существенные различия в уровне теплообразования у крыс в процессе развития экспериментального гипертиреоза, его конечное значение у животных всех групп статистически достоверно не различалось. Как видно, при глубокой гипотермии исчезают все признаки действия трийодтиронина на уровень обмена энергии.

Одной из задач нашей работы явилось исследование характера действия трийодтиронина на показатель хронотропной функции сердца в процессе развития глубокой гипотермии. Результаты наших исследований показали, что в ходе развития экспериментального гипертиреоза во время глубокой гипотермии исчезает такой симптом тиреотоксикоза, как эффект тахикардии. Так, в период "перед охлаждением" наибольшей величины частота сердечных сокращений достигала у крыс 15T₃-группы (568 ± 7 уд/мин). Это свидетельствует о выраженной степени тиреотоксикоза. Высокие значения хронотропной функции сердца отмечены и у других групп животных с экспериментальным гипертиреозом. Во время охлаждения, когда ректальная температура достигла значения 20 °C, частота сердечных сокращений у крыс всех групп

становилась статистически достоверно равной. Следовательно, при глубокой гипотермии исчезает такой симптом гипертиреоза как тахикардия.

Таким образом, результаты экспериментов по выяснению состояния ряда физиологических показателей системы терморегуляции организма при различной степени экспериментального гипертиреоза показали, что при глубокой гипотермии исчезают все основные симптомы тиреотоксикоза – гипертиреоидный гиперметаболизм и тахикардия. В то же время животные, получавшие предварительно инъекции трийодтиронина, обладали в целом более высоким уровнем теплообразования во время экстремального охлаждения, что объясняет более высокую их холодовую устойчивость. Однако такой эффект экспериментального гипертиреоза свойственен только для легкой степени гипертиреоза. При выраженном тиреотоксикозе (11 и 15 инъекций трийодтиронина) животные теряют способность к сохранению высокой холодовой устойчивости во время экстремального действия холода.

Обсуждая результаты наших исследований, можно сказать, что тиреоидный статус определяет возможности терморегуляторной системы организма при экстремальном холодовом воздействии: экспериментальный гипертиреоз легкой степени имитирует состояние холодовой адаптированности, а тиреотоксикоз наносит существенный ущерб терморегуляторной системе организма. В основе терморегуляторных эффектов трийодтиронина лежит способность модулировать все основные показатели химической терморегуляции (холодового калоригенеза).

Представляет интерес сравнение зависимостей между температурой тела во время охлаждения и соответствующим уровнем потребления кислорода. Из литературных данных известно [5,6], что существует зависимость между интенсивностью обмена веществ и температурой тела, которая описывается знаменитым правилом Вант-Гоффа: при снижении температуры тела на 10°C интенсивность обмен веществ падает в 2-3 раза. Однако результаты наших экспериментов показывают, что применение такого закона к гомойотермному организму в условиях *in vivo* невозможно.

Подобное отклонение от правила обусловлено включением во время охлаждения у гомойотермных животных механизмов химической терморегуляции, показателем которой и служит величина потребления кислорода [7,8,9].

Полученные в нашей работе экспериментальные данные позволяют говорить, что гормоны щитовидной железы являются мощным модулятором физиологическим механизмов терморегуляции. Наиболее важным, на наш взгляд, механизмом, обеспечивающим усиление калоригенеза под влиянием гормонов щитовидной железы является механизм снижения эффективности биологического окисления (с точки зрения биоэнергетики). Возможность функционирования такого механизма подтверждают работы многих исследователей [3,8,9 и др.]. Суть данной идеи состоит в том, что тиреоидные гормоны могут активировать так называемые механизмы диссипации энергии. В подобном случае та энергия окисления субстратов, которая ранее могла аккумулироваться в АТФ и др. веществах, начнет рассеиваться в виде тепла. В этом плане возможна активация многих процессов: разобщение дыхания и фосфорилирование, запуск так называемых "бесполезных" циклов типа "гидролиз-реэстерификация" триглицеридов, "окисление-ресинтез" жирных кислот, а также активация работы натрий-калиевого насоса. Следствием всех этих механизмов является процесс диссипации энергии, что внешне проявляется в усилении калоригенеза под влиянием тиреоидных гормонов, в частности во время действия холода.

Выводы. 1). В процессе развития экспериментального гипертиреоза использованной в нашей работе модели (путем подкожного введения трийодтиронина в дозе 50 мкг/кг ежедневно в течение от 1 до 15 дней) наблюдается закономерное формирование основных симптомов гипертиреоза – гипертермии, гиперметаболизма и тахикардии; формирование названных симптомов описывается уравнениями параболы общего вида. 2). В ходе развития экспериментального гипертиреоза холодовая устойчивость белых крыс в условиях экстремального охлаждения вначале повышается, а с появлением признаков тиреотоксикоза – резко падает; полученные результаты позволяют сделать вывод о фазном характере действия гормона щитовидной железы трийодтиронина на целостную систему терморегуляции экспериментальных животных. 3). Повышение холодовой устойчивости при экстремальном охлаждении обусловлено высоким уровнем термогенеза, проявляющегося в повышении максимальной величины скорости потребления кислорода; под влиянием трийодтиронина возможна существенная (+51%) стимуляция холодового калоригенеза. 4). В состоянии глубокой гипотермии при значении ректальной температуры белых крыс 20°C нивелируются все основные симптомы экспериментального гипертиреоза – гиперметаболизм и тахикардия.

РЕЗЮМЕ

В експериментах на білих щурах вивчався стан ряду фізіологічних показників в умовах нормо- і гіпотермії в ході розвитку експериментального тиреотоксикозу. Показано, що в процесі розвитку експериментального гіпертиреозу використаної в нашій роботі моделі (шляхом підшкірного введення трийодтироніну в дозі 50 мкг/кг щодоби на протязі від 1 до 15 днів) спостерігається закономірне формування основних симптомів гіпертиреозу – гіпертермії,

гіперметаболізму і тахікардії; формування названих симптомів описується рівняннями параболи загального вигляду. В ході розвитку експериментального гіпертиреозу холодова стійкість білих щурів в умовах екстремального охолодження спочатку підвищується, а з появою ознак тиреотоксикозу – різко падає; отримані результати дозволяють зробити висновок про фазний характер дії гормону щитовидної залози трийодтироніну на цілісну систему терморегуляції експериментальних тварин. Підвищення холодової стійкості при екстремальному охолодженні обумовлено високим рівнем термогенезу, що проявляється в підвищенні максимальної величини швидкості споживання кисню; під впливом трийодтироніну можлива істотна (+51%) стимуляція холодового калоригенезу. Робиться висновок, що в стані глибокої гіпотермії при значенні ректальної температури 20°C нівелюються всі основні симптоми експериментального гіпертиреозу – гіперметаболізм і тахікардія.

SUMMARY

In the experiments on the white rats the state of physiological indexes in the conditions of normo- and hypothermia during development of experimental hyperthyroidism was studied. It is shown, that during development of experimental hyperthyroidism the cold resistance of white rats in the conditions of the extreme cooling at first rises, and with appearance of signs of thyrotoxicosis – slumps; the got results allow to do a conclusion about the phase character of action of hormone of thyroid on the integral system of thermoregulation of experimental animals. Is drawn conclusion, that in a state of deep hypothermia at the value of body temperature of the white rats 20°C all basic symptoms of experimental hyperthyroidism are leveled.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Баженов Ю.И. Термогенез и мышечная деятельность. – Л.: Наука, 1981. – 104 с.
2. Гурин В.Н. Центральные механизмы терморегуляции. – Минск: Беларусь. – 1980. – 128 с.
3. Елсукова Е.И., Медведев Л.Н. Бурый жир – специализированный эффектор терморегуляции // Механизмы терморегуляции и биоэнергетики: взаимодействие функциональных систем: Тезисы Всероссийского симпозиума. Иваново, 2002. – С.21.
4. Иванов К.П. Основы энергетики организма: теоретические и практические аспекты. Том. 1. Общая энергетика. Теплообмен и терморегуляция. – Л.: Наука. – 1990. – 307 с.
5. Слоним А.Д. Животная теплота и ее регуляция в организма млекопитающих. – М.-Л.: Изд-во АН СССР. – 1952. – 327 с.
6. Слоним А.Д. Температура среды обитаний и эволюция температурного гомеостаза // Физиол. терморегуляции. Руководство по физиологии. – Л.: Наука. – 1984. – С.378-440.
7. Соболев В.И. О количественной оценке тиреоидной секреции у белых крыс при акклимации к холоду // Физиол. журн. СССР. – 1977. – Т.63. – №11. – С.1589-1597.
8. Султанов Ф.Ф., Соболев В.И. Гормональные механизмы температурной адаптации. – Ашхабад: Ылым, 1991. – 216 с.
9. Хаскин В.В. Биохимические механизмы адаптации к холоду // Физиол. терморегуляции. Руководство по физиологии. – Л.: Наука. – 1984. – С.237-266.

Надійшла до редакції 19.12.2004 р.

УДК 58.08+519.237

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЦЕНОФЛОР

И.В.Гончаренко

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Фитоценоз представляет собой относительно однородный контур растительности, образованный совокупностью видов со сходными требованиями к условиям экотопа, сочетающихся в определенных количественных соотношениях. Это сочетание динамично, носит в большей мере вероятностный характер, что связано с недетерминированностью ценологических систем. Однако каждой точке градиента соответствует некоторое равновесное состояние флористической композиции, сложенной видами, амплитуды которых перекрывают данный участок градиента. Назовем фитоценоз, состоящий из таких видов, *потенциальным*, поскольку реально в природе мы постоянно наблюдаем флуктуации видового состава действительных фитоценозов, приводящие к тому, что реальный видовой состав фитоценоза содержит некоторое количество т.н. "случайных" видов и отличен от потенциального. Говоря о "случайных" видах, геоботаник подразумевает виды, приуроченные к иным экотопам, иначе, со смещенной относительно условий данного фитоценоза амплитудой.

Понятие "потенциальной растительности" встречалось в ботанической литературе. Вероятно впервые этот термин был использован Р. Туксенем в 1953 г. для обозначения растительности, формирующейся в отсутствие антропогенного воздействия. В контексте "расчета потенциальной флоры биотопов" в зависимости от климатических факторов термин "потенциальная флора" упоминается также О.В. Смирновой [3]. В целом, понятие "потенциальной" растительности встречается в работах западноевропейских ученых, но трактовалось оно по-разному [4]. Таким образом в науке о растительном покрове уже встречались попытки сопоставить некоторое современное состояние растительного покрова с потенциальным, предполагаемым исходя из положения об отражении растительностью экологических условий территории и полного соответствия между ними.

В нашем понимании *потенциальный фитоценоз* - это абстрактный фитоценоз, состоящий из видов с наиболее близкими экологическими амплитудами, с одной стороны, "близкими" в сравнении этих видов друг с другом, с другой - "близкими" к условиям данного экотопа. Иначе говоря, это фитоценоз лишенный "случайных видов", некоторое рафинированное состояние экологической гомогенности видового состава, который представлен плеядой тесно ассоциированных видов. Заметим, что хотя выделение такой абстракции условно, но подобный процесс осуществляется всякий раз при классификации растительности, ведь в один синтаксон объединяют фитоценозы со сходным видовым составом. Поэтому рассматриваемый метод, который в дальнейшем мы назовем *фитоценологическим моделированием потенциальных ценофлор*, теснейшим образом связан с классификацией растительности, собственно говоря, он является самостоятельной надстройкой над классификацией, используя результаты последней ставит иную задачу: имея классификацию растительности, "рассчитать" видовой состав для любого экотопа, любой точки градиента. Подобная "надстройка" над классификацией столь же естественна, как единство анализа и синтеза в мыслительной деятельности. Ведь по сути вся классификация - это анализ, поиск закономерности в группировании видов, которым и заканчиваются исследования геоботаников в большинстве случаев. А вот методического и теоретического обоснования для использования созданной абстрактной модели растительности в расчетах "потенциального" видового состава предложено не было, хотя сама классификация по сути этот "потенциальный" видовой состав отражает, но только в тех точках градиента, где были выделены синтаксоны, а не в любой точке градиента, расположенной в том числе между синтаксонами.

Что представляет собой константность видов в том или ином синтаксоне, являющегося участком градиента? По сути два основных фактора определяют эту величину - взаимное положение амплитуды вида и центроида синтаксона, а также история формирования конкретной флоры, отложившая отпечаток на общей встречаемости вида на данной территории. В первом случае уместно говорить об экологической (топологической) дифференциации, определяющей отличия одного синтаксона от другого в пределах одной территории. Во втором случае следует говорить о флористической (исторической) дифференциации, определяющей отличия одного синтаксона от тождественного по экологии, но из другой конкретной флоры. Если же речь идет о сравнениях в пределах единой естественной территории, то мы имеем дело только с экологической дифференциацией, а константность видов можно уподобить величине ординат амплитуд видов вдоль оси ординации. Поэтому в дальнейшем мы будем говорить только об экологической дифференциации.

Итак задача данного метода состоит в проведении "среза" через амплитуды видов в выбранном участке градиента. Перпендикуляр, восстановленный в этом участке и определяющий линию среза, в за-

висимости от удаленности оптимума видов пересекает их амплитуды при разной величине ординаты. Если величину этой ординаты принять в качестве количественного критерия, определяющего степень тяготения вида к моделируемому фитоценозу, и отсортировать виды в порядке убывания этой ординаты, имеем право говорить о потенциальном фитоценозе для данной точки градиента. Поэтому потенциальный фитоценоз всегда имеет определенные координаты, собственно говоря, это избранная точка многомерного пространства экологических факторов. Он обладает лишь координатами в гиперпространстве осей флористической композиции (синтаксономическое пространство) или отдельных факторов (экологическое пространство), а видовой состав прогнозируется и определяется после отбора видов, тяготеющих к точке градиента с заданными координатами. Сам же потенциальный фитоценоз становится объектом моделирования, основанного на "разворачивании" информации, которая предварительно обобщалась и упрощалась при классификации с использованием выборочного метода исследования растительности, и использовании этой информации для определения промежуточных (переходных) состояний флористической композиции непрерывного и плавного градиента. Приняв исходные упрощения, что потенциальный фитоценоз зависит только от близости ценотического оптимума амплитуды отдельного вида точке, куда проектируется потенциальный фитоценоз, для расчетов нуждаемся только в двух составляющих. С одной стороны - координаты потенциального фитоценоза, это задаваемый аргумент, с другой - параметры амплитуд видов, являющихся "претендентами" на включение в состав потенциального фитоценоза.

Материалы и методы исследования

В качестве фактического материала для апробации данной методики использовались результаты геоботанического исследования, дополненные некоторыми данными по синтаксономии из литературных источников по составу ценофлор основных синтаксонов Левобережной Лесостепи и Полесья Украины. Синтаксономические таблицы классификации Браун-Бланке с рассчитанной константностью для всего списка видов представляют собой концентрированную форму данных о видовых амплитудах. Из более чем 750 геоботанических описаний для расчетов было выбрано 260 описаний, таким образом, чтобы они охватили в достаточной и приблизительно равной повторности все основных типы экотопов. При этом в описаниях оказалось почти 600 видов.

Общая блок-схема, поясняющая использование рассматриваемого здесь метода, показана на рис.1. В общем назовем эту структуру *анализатором*.

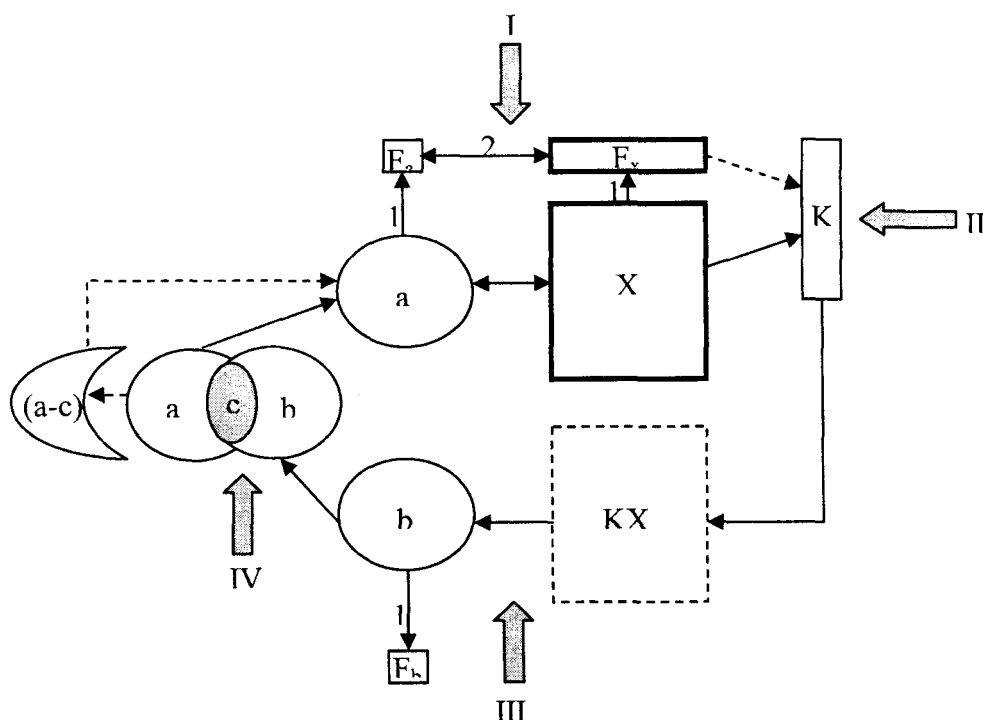


Рис. 1 Блок-схема фитоценотического анализатора.

Условные обозначения: а - действительный фитоценоз, b - соответствующий потенциальный фитоценоз, с - фитоценотическое ядро, (a-c) - атипичный элемент, F_a - массив фитоиндикационных оценок факторов, полученный для действительно фитоценоза, F_b - тоже для потенциального, X - постоянная часть анализатора, фитоценотическая матрица вида "вид-синтаксон-константность", F_x - массив усредненных фитоиндикационных оценок каждого из синтаксонов, K - массив коэффициентов сходства(расстояния) всех пар сравнения "фитоценоз-синтаксон", KX - отраженная матрица, получаемая поэлементным умножением $K \cdot X$. Этапы исследования: I - аналитический, II - распознавания, III - синтетический, IV - сравнения

Анализатор - вся совокупность необходимых данных и методов их преобразования, достаточность которых позволяет произвести замкнутый цикл следующих операций: определение расстояния потенциального фитоценоза к синтаксонам, расчет потенциального участия видов, подбор видов по степени близости их ценотических амплитуд, сравнение потенциального и действительного видового состава фитоценоза.

Анализатор способен "распознавать" входной информационный сигнал в виде массива a , содержащего данные о видовом составе некоторого действительного фитоценоза. При этом информация кодируется в альтернативном виде как последовательность (0-1), обозначая отсутствие-наличие вида. После применения описываемого далее алгоритма анализатор дает на выходе массив b , представляющий данные о потенциальном фитоценозе и содержащий список видов *потенциальной ценофлоры*. Каждый вид в массиве b снабжен ранговой характеристикой, показывающей степень этого тяготения. Путем сопоставления действительного и потенциального видового состава, устанавливаются общие виды для обоих фитоценозов (ядро фитоценоза) и присутствующие только в одном из них (ожидаемые и атипичные виды).

Стрелками, проведенными пунктиром, показаны факультативные пути анализатора, а объекты, обозначенные пунктиром (массив КХ), представляют вспомогательные данные. Все составляющие анализатора удобно разделить на *определяемые (входные)*, *постоянные и рассчитываемые (выходные)*. Определяемым является в первую очередь массив a , содержащий данные о текущем видовом составе действительного фитоценоза. Массив F_a может быть как определяемым, так и рассчитываемым, он получается в результате применения метода фитоиндикации [1]. Постоянной частью анализатора является массив X , содержащий данные о постоянстве видов в синтаксонах, которые являются, по сути, именованными участками комплексного градиента. Размерность массива X вдоль одной стороны определяется количеством видов в объединенном списке, вдоль другой - количеством синтаксонов, выделенных в ходе классификации растительности. Рассчитываемыми составляющими анализатора является массив K , содержащий коэффициенты сходства между текущим действительным фитоценозом a и каждым из синтаксонов массива X , промежуточный массив KX , а также массивы b и F_b , представляющие данные о видовом составе потенциального фитоценоза и рассчитанные для него фитоиндикационные показатели соответственно. Следует различать несколько этапов исследования.

Аналитический этап. Путем сопоставления видового состава текущего действительного фитоценоза и каждого из синтаксонов определяется его положение в конфигурации ординационного поля ассоциаций. При этом рассчитываются меры связи, причем число последних совпадает с размерностью массива X вдоль стороны, содержащей описания, и эти данные помещаются в динамически изменяемый массив K . Связь пары "фитоценоз-ассоциация" может быть рассчитана как через флористические параметры, так и по "экологическому расстоянию". Во втором случае имеем, с одной стороны, массив F_x , содержащий усредненные фитоиндикационные оценки синтаксонов, с другой - фитоиндикационные показатели, рассчитанные для действительного фитоценоза F_a . К данной паре сравнения применен дискриминантный анализ, здесь F_x - выступает эталонной обучающей выборкой в "обучении с учителем", как зачастую называют дискриминантный анализ. Количество дискриминантных переменных соответствует числу учтенных экофакторов, а получаемые значения классифицирующей функции заносятся в массив K .

Этап распознавания. Непосредственно следующий за аналитическим этап, в котором используются элементы массива K для определения синтаксона, к которому в наибольшей степени тяготеет действительный фитоценоз.

Синтетический этап. Наиболее важный этап, на котором с использованием интерпретатора определяется потенциальный видовой состав, где оценка вида зависит от постоянства в синтаксонах, ближайших к центроиду действительного фитоценоза.

Количественную оценку вида, определяющую вероятность его включения в потенциальный фитоценоз по теоретически рассчитанной ординате амплитуды в заданной точке градиента, называем *потенциальным участием* вида.

Интерпретатор - это правило, по которому определяется потенциальное участие вида, собственно это и есть механизм, "преломляющий" флористическую композицию моделируемого фитоценоза a через постоянную часть анализатора X , содержащую данные об экологической дифференциации растительности и перераспределении видов между синтаксонами.

Этап сравнения. На этом этапе сопоставляются массивы a и b , соответствующие действительному и потенциальному видовому составу фитоценоза. Выделяются три категории видов:

Фитоценотическое ядро - виды, общие для действительного и потенциального фитоценозов, гармонирующие со средой обитания, сопряженность которых обусловлена тяготением к заданному участку градиента, включающему центроид действительного фитоценоза. На рис. 1 они обозначены через c .

Атипичные виды - часть действительного видового состава, которая тем не менее слабо сопряжена с ядром сообщества, это виды, тяготеющие к иным местообитаниям, присутствие которых связано с действием факторов нарушения идеальности сообщества, в результате чего атипичные виды замещают ожи-

даемые. Атипичные виды присутствуют только в действительном фитоценозе. Факторами нарушения идеальности сообщества мы называем все влияния, которые приводят к появлению различий между потенциальным и действительным видовым составом. Преимущественно это факторы неэкотопической природы, в т.ч. популяционные механизмы, экосистемные взаимоотношения, время, ограничивающее окончательную дифференцировку ниш видов, случайность и т.д.

Ожидаемые виды - присутствуют лишь в потенциальном видовом составе, и сопряжены с фитоценотическим ядром, встречаются обычно на тождественных местообитаниях. В силу действия факторов нарушения идеальности сообщества они замещены атипичными видами и не представлены в действительном фитоценозе. Их число составляет (b-c) (рис. 1).

Перейдем к рассмотрению интерпретатора. Как отмечалось, интерпретатор - основное правило моделирования потенциальных ценофлор, по которому производится отбор и сортировка видов потенциального фитоценоза. Возможны два способа расчета близости исследуемого фитоценоза и каждого из известных синтаксонов.

Способ 1. Представим, что синтаксоны определенного региона упорядочены вдоль какого-либо градиента, будь-то градиент отдельного фактора или ось максимального варьирования растительности. В таком случае значения константности каждого вида в ряду этих синтаксонов представляют собой опорные точки амплитуд видов, нанесенные на градиенте на расстояниях, соответствующих сопряженности пары соседних синтаксонов. Обозначим последовательность этих величин (X_1, X_2, X_n), причем каждый вид характеризуется уникальным набором таких значений. Пусть имеем некоторый фитоценоз из видов А, Б, В, причем в некоторой ассоциации 1 они представлены с константностью [0:0,2:0,3], в ассоциации 2 - с константностью [0:0,1:0,1]. Учитывая, что каждый фитоценоз сравнивается с одинаковым числом синтаксонов, содержащихся в матрице X, вполне приемлемо взять наиболее простую меру связи "фитоценоз-ассоциация", а именно - сумму величин константности видов действительного фитоценоза по каждой из ассоциаций, в нашем случае 0,5 и 0,2 соответственно. Такие данные помещаются в рассчитываемый массив K, максимальная размерность которого соответствует числу синтаксонов, представленных в постоянной части анализатора.

Способ 2. Существует косвенный метод определения связи "фитоценоз-ассоциация" через экологические параметры, рассчитанные по методу фитоиндикации (на рис 1 такие участки анализатора помечены цифрами 1 и 2). Учитывается максимально возможное число факторов можно добиться высокой точности в определении места потенциального фитоценоза в ординационном поле. В нашем случае были учтены кислотность, солевой режим, содержание минерального азота и карбонатов в почве и влажность, а расчеты проведены по методу определения средневзвешенной напряженности фактора с использованием унифицированных аутоэкологических шкал [1]. В результате получен массив Fa, размерность которого зависит от числа учтенных факторов, а с другой стороны - массив усредненных фитоиндикационных оценок Fx для групп фитоценозов с известной синтаксономической принадлежностью. Как отмечалось, для их сравнения применен дискриминантный анализ, многомерный линейный метод, используемый для разработки правил классификации объектов по заданным параметрам относительно ранее определенных классов. Метод ранее использовался геоботаниками для проведения распознавания среды по растительному покрову, хотя и не приобрел такой популярности как кластерный или факторный анализ. Не останавливаясь в деталях на математических основах метода, заметим что в результате дискриминантного анализа получается система классифицирующих уравнений линейного вида, где аргументами являются экологические факторы (дискриминантные переменные), коэффициенты в уравнениях рассчитываются эмпирическим путем в ходе анализа, а значение дискриминантной функции и является критерием отнесения некоторого фитоценоза к определенной ассоциации. Нормированное значение классифицирующей функции принимается мерой связи "фитоценоз-ассоциация" по экологическим параметрам, а совокупность таких значений присваивается массиву K.

В отдельном исследовании нами было показано, что качество распознавания (способ 2) несколько меньше при использовании экологических параметров, но этот подход имеет и положительные стороны. Во-первых, значительно уменьшается размерность массивов Fa и Fx в сравнении с массивами, полученными по флористическим показателям, но гораздо важнее тот факт, что массив из рассчитываемого может превратиться в определяемый, иначе говоря исследователь может задавать экологические параметры, т.е. решать экологическую задачу подобно следующей: "Каков видовой состав фитоценоза, формируется при конкретных значениях кислотности? Каковы возможные изменения в видовом составе, если кислотность снизится, например, на 30% от исходной и т.п.". Аспекты решения такой задачи будут освещены нами в отдельном сообщении и имеют немаловажное практическое применение.

Итак в любом из двух указанных способов результатом является присвоение массиву K значений, характеризующих связь действительного фитоценоза с каждым из синтаксонов. В ординационной модели эти значения можно представить как расстояние между центром моделируемого фитоценоза и точками-

синтаксонами. Работа с массивом K является самостоятельной частью анализа на этапе распознавания. Наибольший элемент массива K соответствует наиболее близкому синтаксону, поэтому таким образом можно решить проблему распознавания синтаксономической принадлежности определенного фитоценоза не прибегая к стандартной процедуре классификации растительности.

Следующим является синтетический этап, задачей которого является ответ на вопрос: какова же вероятность вхождения в потенциальный фитоценоз конкретного вида? Рассмотрим упрощенную геометрическую модель, где A и B амплитуды двух видов, ординаты которых нам известны только в точках, соответствующих центроидам синтаксонов (рис. 2). Требуется найти величину ординаты h амплитуды в потенциальном фитоценозе O , занимающем такое положение на градиенте, что расстояние его до синтаксона 1 составляет l_1 , а до синтаксона 2 – l_2 . Обозначим $CA = x$, $AO = l_1$, $OB = l_2$, $AA_2 = h_1$, $OO_1 = h$, $BB_1 = h_2$. Если синтаксоны отстоят друг от друга на незначительное расстояние, отрезок CB_1 можно считать прямым. Из подобия треугольников $\triangle CAA_2$, $\triangle COO_1$, $\triangle CBB_1$ можно записать $h/h_1 = x/(x+l_1)$, $h_1/h_2 = x/(x+l_1+l_2)$, $h = (h_1 \cdot l_2 + h_2 \cdot l_1)/(l_1 + l_2)$. Множественность учета синтаксонов в расчете критерия в определенной степени снимает ограничения, связанные с принятыми. Каков же смысл критерия h ? Он показывает теоретически рассчитанную величину ординаты амплитуды вида в данной точке градиента, с другой стороны – это весовой критерий участия вида в потенциальном фитоценозе, иначе говоря, искомое. Эта величина зависит от постоянства вида в ряду близких синтаксонов, подобия между ними и положения амплитуды вида относительно центроида потенциального фитоценоза, и названа *потенциальным участием* вида. Чем ближе потенциальный фитоценоз некоторой ассоциации, тем больше потенциальное участие в нем видов высоконстантных в пределах этого синтаксона. Поэтому в общем виде можем записать:

$$h = (l_1 \cdot h_1 + l_2 \cdot h_2 + \dots + l_n \cdot h_n) / (l_1 + l_2 + \dots + l_n) \quad (1)$$

где h – искомое потенциальное участие вида в потенциальном фитоценозе, l_1, l_2, l_n – меры сходства (расстояния) всех пар “фитоценоз-синтаксон”, содержащее массива K (рис. 1), n – общее количество синтаксонов классификационной схемы, h_1, h_2, h_n – константность определенного вида в данном наборе синтаксонов, фитоценоцикл вида.

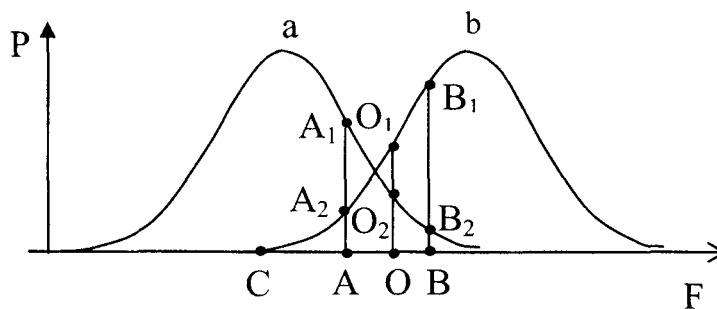


Рис. 2. Принципы расчета потенциального участия для видов a и b в потенциальном фитоценозе с координатой O на градиенте фактора F . Пояснения в тексте.

Собственно говоря, если использовать вместо абсолютных значений потенциального участия его ранговые величины, то для сравнимости потенциального и действительного видового состава, логично принять: потенциальный фитоценоз образуют виды, ранг потенциального участия которых не превышает видового богатства ближайшего действительного фитоценоза. Иначе говоря, если на вход анализатора “подается” фитоценоз, состоящий из 20 видов, то после сортировки общего списка видов в состав потенциального фитоценоза отбирается 20 видов, следующих друг за другом в порядке убывания ординат их амплитуд в данной точке градиента, т.е. в порядке убывания потенциального участия h (формула 1).

Подытожим весь алгоритм моделирования потенциальной ценофлоры.

1. На входе анализатора исследователь задает или выбирает видовой состав некоторого действительного фитоценоза, представленный массивом a альтернативных данных о наличии-отсутствии видов.
2. Видовой состав действительного фитоценоза используется для определения координат l_1, l_2, l_n потенциального фитоценоза, который имеет те же координаты, что и исследуемый действительный фитоценоз.

3. Поочередно в результате сопоставления видового состава (способ 1) или данных фитоиндикационных расчетов (способ 2) (см. ранее) для всех пар "фитоценоз-синтаксон" получаем пересчитываемый массив K связи в этих парах сравнений.
4. Согласно интерпретатору (формула 1) для отражения структуры синтаксономического пространства, иначе фитоценотической матрицы X , через массив связи K необходимо получить массив, получаемый поэлементным умножением $K \cdot X$, т.е. слагаемые в формуле 1.
5. Находим показатель, измеряющий "напряженность" отраженного пространства (поля) для каждого вида в заданной точке - потенциальное участие h .
6. Виды сортируются по убыванию ранга потенциального участия и отбирается n -первых видов, амплитуды которых наиболее близки к заданной точке градиента, где расположен потенциальный фитоценоз (n – соответствует видовому богатству исследуемого действительного фитоценоза). Эти виды и составляют потенциальную ценофлору для действительного фитоценоза, который использовался на входе анализатора.
7. Сравниваем потенциальную и действительную ценофлору и выделяем фитоценотическое ядро, атипичные и ожидаемые виды.

Поясним изложенное на нескольких количественных примерах. Рассмотрим произвольно взятый из выборки фитоценоз № 12, видовое богатство которого – 41 вид и принадлежащий к типу термофильных дубрав. После моделирования потенциальной ценофлоры для этого фитоценоза, т.е. для тех же экологических условий, получено, что его фитоценотическое ядро составляют 26 видов, остальные виды действительного фитоценоза (15 видов) являются атипичными. Не трудно заметить, что число ожидаемых видов равно числу атипичных видов, а соотношение между ними таково, что ожидаемые виды в большей степени соответствуют исследуемому фитоценозу по своей экологии, чем атипичные, но замещены последними в силу действия самых разнообразных факторов нарушения идеальности сообществ, причем сама атипичность, т.е. отклонение амплитуды, вида тем выше, чем больше ранг потенциального участия.

Фитоценотическое ядро (в скобках ранг потенциального участия) (авторы видов по [2]):

Melampyrum nemorosum (1), *Peucedanum oreoselinum* (2), *Betonica officinalis* (3), *Galium tinctorium* (4), *Melica nutans* (6), *Fragaria vesca* (7), *Campanula persicifolia* (8), *Vicia sepium* (9), *Coronilla varia* (12), *Clematis recta* (15), *Viola hirta* (17), *Convallaria majalis* (18), *Frangula alnus* (19), *Heracleum sibiricum* (21), *Anthericum ramosum* (22), *Veronica chamaedrys* (25), *Dianthus eugeniae* (27), *Pteridium aquilinum* (28), *Trifolium alpestre* (29), *Elytrigia repens* (30), *Galium mollugo* (31), *Milium effusum* (34), *Dactylis glomerata* (36), *Quercus robur* (37), *Astragalus glycyphyllos* (39), *Festuca rubra* (40).

Атипичные виды:

Ajuga genevensis (46), *Galium boreale* (51), *Agrostis tenuis* (58), *Calamagrostis epigeios* (59), *Carex leporina* (67), *Hieracium pratense* (68), *Geum urbanum* (72), *Scrophularia nodosa* (73), *Lilium martagon* (79), *Stenactis annua* (93), *Viola mirabilis* (113), *Poa pratensis* (117), *Deschampsia caespitosa* (119), *Ranunculus acris* (123), *Knautia arvensis* (141).

Ожидаемые виды:

Polygonatum odoratum (5), *Geranium sanguineum* (10), *Poa nemoralis* (11), *Acer tataricum* (13), *Silene nutans* (14), *Allium oleraceum* (16), *Sorbus aucuparia* (20), *Pyrethrum corymbosum* (23), *Genista tinctoria* (24), *Clinopodium vulgare* (26), *Campanula rotundifolia* (32), *Carex montana* (33), *Chamaecytisus ruthenicus* (35), *Origanum vulgare* (38), *Carex michelii* (41).

Поскольку ранг потенциального участия увеличивается по мере удаления амплитуды вида от условий произрастания данного фитоценоза, то справедливо утверждать, что, например, *Melampyrum nemorosum* (1), *Peucedanum oreoselinum* (2), *Betonica officinalis* (3) и т.д. ближе по экологии к данному фитоценозу, чем *Deschampsia caespitosa* (119), *Ranunculus acris* (123) и т.д. Т.е. значение 123 показывает, что в данной конкретной флоре специфика экологической дифференциации конкретной флоры такова, что существует по крайней мере не менее 122 видов, по своей экологии гораздо ближе условиям произрастания фитоценоза № 12, чем *Ranunculus acris*. С другой стороны, *Polygonatum odoratum* (5), *Geranium sanguineum* (10) и т.п. отнесены к ожидаемым видам по той причине, что они близки условиям данного экотопа, но отсутствуют в составе фитоценоза №12. Итак, фитоценотическое ядро и атипичные виды в совокупности и составляют действительный видовой состав, а фитоценотическое ядро и ожидаемые виды – потенциальный фитоценоз, находящийся в равновесии с условиями данного экотопа. Ранги ожидаемых видов, например, *Silene nutans* (14), *Allium oleraceum* (16), *Sorbus aucuparia* (20) и т.п. заполняют промежутки в порядке следования рангов видов фитоценотического ядра, но и у тех, и у других максимальный ранг не превышает 41, т.е. величины видового богатства фитоценоза №12. Каков же смысл полученных результатов? Теперь есть все основания причислять определенные виды в составе исследованного фитоценоза к "случайным", а на самом деле – к нетипичным. Кроме того, имеем объективные количественные оценки, позволяющие произвести искусственный подбор видов для потенциального равновесного фитоценоза, в котором достигается максимум эко-

логической гомогенности видового состава. Этим результаты не исчерпываются. Было также установлено, что исследуемый фитоценоз в наибольшей степени тяготеет к ассоциации *Galio tinctori-Quercetum roboris* Goncharenko 2003 союза *Potentillo albae-Quercion petraeae* Jakucs in Zólyomi & al. 67. Удельная доля фитоценотического ядра составила 0,47.

Появление атипичных видов в фитоценозе происходит под действием различных факторов, но в конце концов приводит к тому, что расчетные экологические показатели у действительного F_a и потенциального F_b (рис. 1) фитоценоза не совпадают. В нашем случае при использовании для действительного фитоценоза имеем: кислотность (Rc) – 7,63, солевой режим (Tr) – 6,84, содержание минерального азота (Nt) – 5,44, влажность (Hd) – 11,35, содержание карбонатов (Ca) – 6,36, в то время, как для потенциального – 7,58, 6,79, 5,33, 11,1, 6,46 соответственно. Таким образом относительное смещение экологического центра составляет 0,65%, 0,73%, 2,02%, 2,20%, -1,57%. Как видим максимальное отклонение, связанное с проникновением атипичных видов, наблюдаем по факторам содержания минерального азота и влажности – 2,02%, 2,20% соответственно. Иначе говоря, атипичные виды более требовательны к азоту и более влаголюбивы, чем виды, типичные для экотопа в месте описания фитоценоза №12.

Рассмотрим еще пример – фитоценоз № 25, с видовым богатством – 16 видов и относящийся к типу гипново-сфагновых болотных ценозов.

Фитоценотическое ядро составляют 8 видов, максимальный ранг которых, согласно логике метода не превышает 16:

Comarum palustre (1), *Naumburgia thyrsiflora* (4), *Sphagnum* spp. (5), *Salix cinerea* (8), *Calamagrostis canescens* (11), *Peucedanum palustre* (12), *Lysimachia vulgaris* (13), *Lythrum salicaria* (15).

Атипичными видами в составе фитоценоза № 25 оказались 8 видов:

Scutellaria galericulata (20), *Galium palustre* (30), *Juncus effusus* (32), *Glyceria fluitans* (40), *Lycopus europaeus* (46), *Carex nigra* (91), *Bidens tripartita* (116), *Agrostis canina* (126).

При этом указанные ранги хорошо согласуются с представлениями об экологии перечисленных видов: действительно самые нетипичные виды *Bidens tripartita* (116), *Agrostis canina* (126) имеют и ранги почти на порядок превышающие видовое богатство исследованного фитоценоза $n = 16$.

Напротив, на сходных местообитаниях обнаруживаются виды, включенные в состав ожидаемых (8 видов):

Carex elata (2), *Carex cinerea* (3), *Betula pubescens* (6), *Carex lasiocarpa* (7), *Typha latifolia* (9), *Salix aurita* (10), *Thelypteris palustris* (14), *Carex vesicaria* (16).

По результатам распознавания фитоценоз № 25 наиболее тяготеет к ассоциации *Sphagno recurvi-Caricetum lasiocarpae* Zolyomi 31 em. Соó 54 класса *Scheuchzerio-Caricetea fuscae* R. Tx. 37. Показательно, что малый удельный вес фитоценотического ядра согласуется с полученным низким показателем ассоциированности видового состава – всего 0,3. Отсюда же и значительные смещения в оценках экологических факторов. Для действительного фитоценоза оценки Rc, Tr, Nt, Hd, Ca составили – 6,36- 7,25, 6,75, 5,58, 15,49, 4,31, а для потенциального – 7,07, 6,39, 5,31, 15,87, 4,1, тогда относительные смещения – 2,48%, 5,33%, 4,83%, -2,45%, 4,87% соответственно.

И в заключение рассмотрим еще пример – фитоценоз № 81, состоящий из 31 вида и принадлежащий к типу суборей. Фитоценотическое ядро обширно и составляет более половины видового состава (18 видов):

Fragaria vesca (1), *Polygonatum odoratum* (2), *Melica nutans* (3), *Sorbus aucuparia* (4), *Peucedanum oreoselinum* (6), *Chelidonium majus* (7), *Poa nemoralis* (8), *Moehringia trinervia* (9), *Rubus idaeus* (12), *Convallaria majalis* (13), *Solidago virgaurea* (17), *Veronica officinalis* (18), *Rubus saxatilis* (20), *Pinus sylvestris* (22), *Pleurozium schreberi* (23), *Sambucus racemosa* (26), *Chamaecytisus ruthenicus* (28), *Dryopteris carthusiana* (30), *Silene nutans* (32).

Атипичные виды (13 видов) имеют в большинстве своем ранги незначительно превышающие видовое богатство фитоценоза, т.е. хотя и уклоняющиеся, но в незначительной мере от центра фитоценоза:

Frangula alnus (36), *Rumex acetosella* (40), *Campanula persicifolia* (41), *Calamagrostis epigeios* (44), *Genista tinctoria* (59), *Padus avium* (62), *Agrostis tenuis* (63), *Hieracium umbellatum* (73), *Sedum rupechii* (74), *Quercus robur* (98), *Galium mollugo* (101), *Festuca rubra* (126).

Ожидаемые виды также в количестве 13, среди них:

Campanula rotundifolia (5), *Roegneria canina* (10), *Mycelis muralis* (11), *Melampyrum nemorosum* (14), *Pteridium aquilinum* (15), *Galium tinctorium* (16), *Vicia sepium* (19), *Melandrium album* (21), *Rubus caesius* (24), *Geranium sanguineum* (25), *Orthilia secunda* (27), *Ulmus laevis* (29), *Betonica officinalis* (31).

Фитоценоз оказался наиболее близким к ассоциации *Peucedano-Pinetum* W. Mat. (62) 73, при значительном показателе ассоциированности – 0,6. Отсюда же незначительное отклонение действительного фитоценоза от потенциального по экологическим параметрам. Для действительного фитоценоза Rc, Tr, Nt, Hd, Ca составили 7,21, 6,5, 5,28, 11,43, 5,88, для потенциального фитоценоза – 7,27, 6,47, 5,35, 11,49, 5,91, и смещение – -0,83%, 0,46%, -1,32%, -0,52%, -0,51% соответственно.

Выводы

В данном сообщении мы рассмотрели метод, позволяющий использовать достаточно строгий критерий для исследования видового состава фитоценозов с использованием классификации растительности. По сути можно говорить о фитоценозах “рыхлых” с большим количеством атипичных видов и, напротив, “плотных” в которых значительную долю занимает фитоценотическое ядро. Вторые находятся гораздо ближе к состоянию равновесия с условиями экотопа. В конце концов, можно найти фитоценоз такого видового состава, в котором достигается наиболее плотное сочетание экологических амплитуд и достигается максимум экологической гомогенности видового состава – потенциальный фитоценоз. Но у каждого действительного фитоценоза есть его потенциальное состояние, потенциальная ценофлора, некоторое идеализированное состояние полного соответствия среды и растительности, в реальных условиях постоянно нарушаемое случайными факторами или разного рода флуктуациями. Поэтому метод моделирования потенциальных ценофлор, будучи надстройкой над классификацией растительности, позволяет воссоздавать промежуточные состояния флористической композиции на непрерывном градиенте, делать прогнозы изменения видового состава при изменении среды и моделировать видовой состав потенциального фитоценоза для заданной точки градиента, и все это при том, что создавая классификацию растительности исследователь прибегал к выборочному исследованию, изучив далеко не полную картину специфики дифференциации растительности региона.

РЕЗЮМЕ

Розглянут метод, дозволяючий посередньо оцінювати міру відповідності екології виду умовам зростання фітоценозу. Метод є самостійною надбудовою над класифікацією рослинності, використовуючи результати якої ставить задачу моделювання безперервного градієнту флористичної композиції. На прикладі рослинності Лівобережного Полісся та Лісостепу наведені результати моделювання видового складу декількох випадкових фітоценозів і зіставлення дійсної та потенційної ценофлор. Представлена схематична модель фітоценотичного аналізатора, дозволяючого прогнозувати видовий склад фітоценозу у визначеній точці градієнту.

SUMMARY

A method which allows indirectly estimate the measure of accordance of ecology of species to ecotope's conditions of locality of phytocoenose is discussed. A method may be considered as independent building on classification of vegetation, based on results of which, it solves the problem of modelling of continuous gradient of species composition. On the example of vegetation of Left-bank Ukrainian Poles'ya and Forest-steppe the results of modelling of specific composition of a few random phytocoenosis and comparison of actual and potential species composition was showed. The schematic model of phytocoenotical analyser aimed at forecast of specific composition of phytocoenose in the certain point of gradient is presented.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дідух Я.П., Плюта П.Г. Фітоіндикація екологічних факторів. – К.: Наук. думка, 1994. – 280 с.
2. Определитель высших растений Украины / Доброчаева Д.Н., Котов М.И., Прокудин Ю.Н. и др. – Киев: Наук. думка, 1987. – 548 с.
3. Смирнова О.В., Попадюк Р.В., Заугольнова Л.Б., Ханина Л.Г. Оценка потерь флористического разнообразия в лесной растительности (на примере заповедника “Калужские засеки”). – Лесоведение. – №2. – 1997. – С.27-41.
4. Brzeziecki B., Kienast F., Wildi O. A simulated map of the potential natural forest vegetation of Switzerland // J.Veget. Sci. – V.4. – 1993. – P.499-508.

Надійшла до редакції 05.03.2005 р.

УДК 577.353

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО СТРУКТУРНУ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНУ ОРГАНІЗАЦІЮ
СКОРОЧУВАЛЬНОГО АПАРАТА ГЛАДЕНЬКИХ М'ЯЗІВ

Т.Л.Давидовська, К.І.Богуцька

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Вступ. Скорочувальний апарат гладеньких м'язів складається з елементарних скорочувальних одиниць, які, розташовуючись паралельно головній вісі клітини, закручуються по спіралі навколо ядра, утворюючи чітко організовану в просторі та функціонально синхронізовану в часі динамічну сітку. Ця конструкція стабілізується іншою, яка також має сіткоподібну структуру проміжних філаментів та спільні з першою ланкою щільні цитоплазматичні та мембранні тільця [1]. Одержані за допомогою електронної мікроскопії уявлення про розташування в гладеньком'язових клітинах скорочувального апарата є загальноприйнятими та свідчать про їх подібність для всіх ссавців, хоча і дещо відрізняються за кількісним вмістом у скорочувальному апараті білків, які входять до його складу [2-4].

Елементарна скорочувальна одиниця гладеньких м'язів складається з тонких та товстих філаментів, які рухаються паралельно один одному. Напруження чи вкорочення філаментів зміщує від положення рівноваги щільне мембранне тільце, що супроводжується ви'ячуванням поверхні плазматичної мембрани. У проміжках між місцями прикріплення щільних мембранних тілець розташовуються колбоподібні інтрацелюлярні кавеоли [5, 6]. Щільні мембранні тільця оточують кавеолу та асоціюються з нею, занурюючись у плазматичну мембрану на глибину до 100 нм. Кавеоли, наповнені Ca^{2+} , охоплюють у вигляді сітки тубули субплазматичного саркоплазматичного ретикулула [7]. За допомогою імунологічних досліджень було показано, що в ділянці їх розміщення локалізуються рецептори, пов'язані з іонними каналами мембрани саркоплазматичного ретикулула та системою фосфоліпаза С-інозитол-1,4,5-трифосфат [8, 9].

Основний розділ. *Структурна та функціональна організація білків тонких філаментів гладеньких м'язів.* Тонкі філаменти гладеньком'язової клітини мають довжину 1,35 мкм, їх діаметр становить $(5-8) \cdot 10^{-3}$ мкм [10]. Вони складаються з актину та тропоміозину (7:1). З тонкими філаментами можуть асоціюватись різні білки: кальдесмон, кальпонін, кіназа легких ланцюгів міозину, α -актинін, філамін, лейотонін, білок-модулятор актину, вінкулін. Частина з них (філамін, білок-модулятор актину, вінкулін, α -актинін) локалізується переважно біля щільних цитоплазматичних тілець (деякі біля щільних мембранних тілець), забезпечуючи зв'язування з ними кінців тонких філаментів. У 2000 році Ремболд із співавт. вдалось виділити з гладеньких м'язів каротидних артерій свині ще один асоційований з тонкими філаментами білок – HSP20 (heat shock protein 20) [11].

Актин (F-актин) – фібрилярний білок. Він складається з двох лінійних полімерів G-актинових молекул (глобулярна форма білка), які утворюють подвійну суперспіраль з кроком $(3,6-3,8) \cdot 10^{-2}$ мкм. Відстань між центрами сусідніх глобул становить $5,8 \cdot 10^{-3}$ мкм. Молекулярна маса G-актину – 42,3 кДа. До його складу входить 375 (374) амінокислотних залишків [2, 12]. У молекулі актину N-кінцеві амінокислотні залишки 1–7, 18–24, 28–40 та C-кінцева її ділянка з амінокислотними залишками 358–373 утворюють субдомени 1 та 2. У порівнянні з названими вище формами актину, остання є найосновнішою. Є також активні зв'язуючі центри для конкуруючих між собою за місця зв'язування молекул міозину та кальдесмону. Інші літературні дані свідчать про те, що ділянкою для зв'язування головки міозину може бути C-кінцевий залишок актинової молекули, але з іншою амінокислотою послідовністю (326–355).

Тропоміозин гладеньких м'язів – асиметрична білкова молекула стрижнеподібної форми, довжиною 41–42 нм, майже повністю спіралізована і складається з двох субодиниць, які утворюють спіраль-спіральну конфігурацію з кроком $13,7 \cdot 10^{-3}$ мкм [13]. Розрізняють два типи тропоміозинів: α - (молекулярна маса 33 кДа) та β -тропоміозин (молекулярна маса 43 кДа). Відрізняються вони послідовністю амінокислот [14]. Припускають, що *in vivo* в гладеньких м'язах існує лише одна з двох форм тропоміозину. В експериментальних умовах у тонких філаментах гладеньких м'язів тропоміозин може бути замінений без змін їх функції на тропоміозин поперечносмугастих м'язів. Вважають, що тропоміозин повинен дисоціювати з тонкого філаменту гладеньких м'язів легше у порівнянні з поперечносмугастими. Тропоміозин гладеньких м'язів здатний підвищувати у 2-3 рази АТФ-азну активність реконструйованого актоміозину з цих м'язів при фосфорилуванні легких ланцюгів міозину [15]. АТФ-азна активність міозину активується актином тільки після досягнення певного ступеню фосфорилування легких ланцюгів міозину ($\approx 60\%$). У присутності тропоміозину АТФ-аза міозину активується актином вже при $\sim 10\%$ фосфорилування легких ланцюгів міозину. При цьому, тропоміозин знижує концентрацію Ca^{2+} , необхідну для активації актином АТФ-ази міозину [15].

Структура та функції білків, які асоціюються з актиновим філаментом. Кальдесмон – кальмодулін-зв'язуючий білок, який характеризується великою спорідненістю до актину [16]. Його параметри: довжина $\approx 7,6 \cdot 10^{-2}$ мкм, діаметр – $2 \cdot 10^{-3}$ мкм, молекулярна маса 150 кДа. Кальдесмон складається з чотирьох доменів [17]. Зв'язок кальдесмону (амінокислотні залишки 498–520) з актином забезпечується розташованим на ньому центром слабкого зв'язування. Інгібуючи актин-активовану АТФ-азу фосфорильованого міозину, кальдесмон конкурує з ним за загальний зв'язуючий центр на актиновій молекулі [18, 19]. Важливою умовою для зв'язування кальдесмону з тонким філаментом є присутність тропоміозину [20]. З комплексом актин-тропоміозин кальдесмон зв'язується зі спорідненістю у 5-10 разів більшою, ніж у випадку зв'язування з актином. Фосфорилування кальдесмону здійснюється специфічною Ca^{2+} -кальмодулін-залежною кіназою (або протеїнкіназою С, Ca^{2+} -кальмодулін-залежною протеїнкіназою II) [21].

Кальпонін – F-актин-асоційований еліпсоїдний білок (молекулярна маса 34 кДа), молекула якого має довжину $1,62 \cdot 10^{-2}$ мкм та розмір у поперечнику – $2,6 \cdot 10^{-3}$ мкм [22, 23]. Послідовність амінокислотних залишків кальпоніну 145–160 утворює актин-зв'язуючий центр [24, 25]. При взаємодії з актином кальпонін інгібує актин-активовану Mg^{2+} -АТФ-азу активність фосфорильованого міозину гладеньких м'язів [15]. Останнім часом за допомогою епітопного аналізу (на основі моноклональних антитіл) показано, що фосфорилування кальпоніну протеїнкіназою С супроводжується його конформаційними змінами, наслідком яких є зменшення константи зв'язування кальпоніну з актином і зняття його інгібуючого впливу на взаємодію останнього з міозином [26]. Фосфорилування кальпоніну може здійснюватись також кальмодулін-залежною протеїнкіназою II [27]. Комбінація коседиментації з флуоресцентним аналізом дозволила нещодавно описати зв'язуючі сайти кальпоніну на молекулі міозину [28, 29]. З'ясувалось, що ним є NH_2 -термінальний кінець 20-ти кДа легкого ланцюга. Зв'язування кальпоніну з міозиною головою посилює фосфорилування цього ланцюга Ca^{2+} -кальмодулін-залежною кіназою легких ланцюгів міозину. Деструкція у скоротливому апараті кальпоніну може бути причиною спазму судин мозку [30].

Філамін гладеньких м'язів – гомодимер (молекулярна маса 500 кДа), утворений двома стрижнеподібними субодиницями. Загальна його довжина $1,6 \cdot 10^{-1}$ мкм (субодиниці з'єднані “кінець до кінця”). Філамін може брати участь у формуванні тривимірної структури тонких філаментів, змінювати Mg^{2+} -АТФ-азу активність актоміозину [31].

Кіназа легких ланцюгів міозину складається з каталітичної субодиниці та кальмодуліну [32]. *In vivo* вони не утворюють стійкого комплексу. Зважаючи на це, у літературі під Ca^{2+} -кальмодулін-залежною кіназою легких ланцюгів міозину розуміють її каталітичну субодиницю. Кінази легких ланцюгів міозину різних типів гладеньких м'язів відрізняються між собою. У цитоплазмі гладеньком'язової клітини їх концентрація значно менша (4 мкМ) у порівнянні з кальмодуліном, концентрація якого у цитоплазмі – 30 мкмоль/л [33].

Кальмодулін – Ca^{2+} -зв'язуючий білок із молекулярною масою 16,5 кДа [10]. Збільшення $[\text{Ca}^{2+}]_i$ до мілімолярних рівнів призводить до зв'язування цього білка з кіназою легких ланцюгів міозину. Кальмодулін містить чотири катіон-зв'язуючі центри. Значні конформаційні зміни білка виникають вже при зв'язуванні Ca^{2+} двома з них [34]. Припускають, що вони супроводжуються відкриванням “гідрофобної кишені” на поверхні цього білка. Ця кишеня зв'язується з апоензимом, що і зумовлює наступну взаємодію кальмодуліна з каталітичною субодиницею кінрази легких ланцюгів міозину. Вона може бути субстратом не тільки для комплексу Ca^{2+} -кальмодулін, але й для цАМФ-залежної протеїнкінази. У присутності комплексу Ca^{2+} -кальмодулін відбувається фосфорилування тільки однієї ділянки у структурі кінрази легких ланцюгів міозину цАМФ-залежною протеїнкіназою, що не впливає на зміну активності ферменту. У відсутності вищезазначеного комплексу, цАМФ-залежна протеїнкіназа фосфорилує дві ділянки у структурі ферменту. Це призводить до інгібування її ферментативної активності. Як наслідок, відбувається зниження спорідненості каталітичної субодиниці до Ca^{2+} -кальмодуліну. Інактивація кінрази легких ланцюгів міозину може мати місце також у випадку, коли концентрація внутрішньоклітинного кальцію зменшується втричі від потрібної для зв'язування Ca^{2+} з кальмодуліном [35].

Лейотонін складається з двох білкових компонентів із молекулярними масами 18 та 20 кДа (лейотонін С та лейотонін А). Лейотонін А може зв'язуватись з кальмодуліном. Цей зв'язок не набагато міцніший, ніж зв'язок лейотоніну С з лейотоніном А. Молекулярне відношення лейотоніну до актину становить 1:100 [12].

HSP20 (heat shock protein 20) дозволив отримати нові уявлення щодо механізму регуляції скорочення–розслаблення гладеньких м'язів [11, 36]. На сьогодні відомо, що він є членом родини протеїнів, асоційованих із тонкими філаментами. Частина цього білка (амінокислотні залишки 110–121) за своїм складом ідентична скелетному тропоніну I, якою вона контактує з актин-зв'язаним білком тропоміозином. В певних концентраціях амінокислотна послідовність HSP20 110–121 зменшує активність актин-активованої АТФ-ази міозину. Фосфорильований цАМФ, збільшення концентрації якого у клітині можливе внаслідок дії на неї нітровоазодилатора нітрогліцерину, HSP20 здатний інгібувати циклічне утворення поперечних містків [11].

Білок-модулятор актину гладеньких м'язів має молекулярну масу 84 кДа. Він бере участь у полімеризації глобул G-актину та спричиняє роз'єднуючий вплив на F-актин. За певних умов здатний регулювати АТФ-азну активність реконструйованого актоміозину поперечносмугастих м'язів. Такий вплив білка-модулятора актину є Ca^{2+} -залежним [13].

Вінкулін – глобулярний білок діаметром близько 8,5 нм, молекулярною масою 120 кДа. Бере участь у приєднанні тонких філаментів до щільних мембранних та цитоплазматичних тілець [13].

α -актинін має стрижнеподібну форму. Його молекула складається з двох субодиниць з молекулярною масою 95 кДа. Загальна довжина молекули становить $3,7 \cdot 10^{-2}$ мкм. α -актинін, приблизно, у 70 разів менше, ніж актин. Він забезпечує прикріплення актинових ниток до щільних цитоплазматичних та частково до щільних мембранних тілець [37, 38].

Структурна та функціональна організація товстих філаментів гладеньких м'язів. Товсті філаменти складаються з міозину [4, 10]. У порівнянні з поперечносмугастими м'язами, структура та функція міозину гладеньких м'язів вивчена менше. До цього часу не отримані головки міозину гладеньких м'язів у кристалічному стані, а отже немає сподівання на проведення їх рентгеноструктурного аналізу. Це дозволило б поглибити уявлення про те, яким чином міозинова головка перетворює хімічну енергію гідролізу аденозинтрифосфornoї кислоти в направлений механічний рух. На сьогодні відомо, що молекула міозину гладеньких м'язів має вигляд фібрилярного стрижня, який закінчується двома глобулярними головками. Її довжина такого ж порядку, як і у поперечносмугастих м'язів (150–160 нм) [10, 39, 40]. До її складу входять два важких поліпептидних ланцюги (дві високомолекулярні субодиниці з молекулярною масою 200 кДа кожна), які у стрижневій частині міозинової молекули скручуючись, утворюють суперспіральну структуру з двох пар легких ланцюгів двох типів з молекулярною масою 20 (ЛЛМ₂₀) та 17 кДа (ЛЛМ₁₇), відповідно. ЛЛМ₂₀ – регуляторний ланцюг. Він відіграє важливу роль у регуляторному механізмі рухливості. ЛЛМ₁₇ – суттєвий (“лужний”). Він бере участь у стабілізації структури важкого ланцюга міозину. У поперечносмугастих м'язах ці низькомолекулярні субодиниці – 15 та 22 кДа. ЛЛМ₂₀ містить 171, а ЛЛМ₁₇ – 150 амінокислотних залишків. При обмеженому протеолізі міозинова молекула розщеплюється на фрагменти: легкий мероміозин, важкий мероміозин (субфрагмент С2) та дві головки (субфрагменти С1) довжиною 16 нм кожна. Головки з'єднуються зі стрижневою частиною міозину через неупорядковані структури, які відіграють роль шарніра та зумовлюють їхню значну просторову рухливість. Додаткова рухливість головок створюється у стрижневій частині між легким мероміозином та субфрагментом С2. На головках міозину локалізуються актинзв'язуючі центри, каталітичні центри для гідролізу аденозинтрифосфornoї кислоти, центри зв'язування з легкими ланцюгами міозину та двовалентними катіонами [41, 42]. Mg^{2+} -АТФ-азна активність очищеного міозину гладеньких м'язів такого ж порядку, як і міозину поперечносмугастих м'язів, і становить 2 нмоль $\text{P}_n \cdot \text{mg}^{-1}$ міозину $\cdot \text{хв}^{-1}$. Для активації Mg^{2+} -АТФ-ази міозину гладеньких м'язів у порівнянні з міозином поперечносмугастих м'язів, крім взаємодії з актином, необхідним є фосфорилування ЛЛМ₂₀ Ca^{2+} -кальмодулін-залежною кіназою легких ланцюгів міозину. У свою чергу, підвищення ферментативної активності міозину є стартовою позицією в активації скорочувального апарата та наступної генерації сили. В основі розвитку останньої лежить здатність “механохімічних ферментів”, взаємодіючи з актиновими філаментами, перетворювати хімічну енергію макроергічних зв'язків молекул АТФ у механічну роботу. Актинові філаменти незалежно від типу м'яза за допомогою міозинових моторів рухаються з однаковою швидкістю. Це свідчить про консервативність актинових глобул та про механічну унітарність актинових філаментів. Зміна типу міозинового мотору значно впливає на швидкість їх руху (V_0): для міозину гладеньких м'язів $V_0=0,7$ мкм/с, константа Міхаеліса $K_m=46$ мкмоль/л; для міозину скелетних м'язів $V_0=7,3$ мкм/с та $K_m=53$ мкмоль/л. Ці факти вказують на те, що механічні властивості скорочувального апарата м'язів повністю визначаються природою білкового мотора [43]. Механізми генерації сили білковими моторами поперечносмугастих м'язів, з точки зору біофізики, судячи з літературних джерел [44, 45], досить добре вивчені, тоді як для гладеньких м'язів це питання залишається відкритим. Тут переважають роботи в основному біохімічного напрямку, а останнім часом також спектральні методи досліджень у поєднанні з імунологічними [46, 47], присвячені з'ясуванню механізмів актин– чи міозинзв'язаної регуляції скорочення–розслаблення. До них відносяться: міозинзв'язані Ca^{2+} -залежні механізми; альтернативні та/або додаткові до фосфорилування міозину регуляторні механізми та механізм фосфорилування кіназою легких ланцюгів міозину [10, 33, 41, 48–52]. Останні дають можливість на субмолекулярному рівні сформулювати уявлення про механізми дії біологічно активних речовин та нейромедiatorів на механізми скорочення–розслаблення гладеньких м'язів.

Узагальнення. Таким чином, у статті узагальнено сучасні уявлення про просторово-функціональну організацію динамічної сітки елементарних скорочувальних одиниць скорочувального апарата гладеньких м'язів. Приведено фізико-хімічні параметри тонких, товстих філаментів та білків, з яких вони складаються, а також асоційованих з філаментами білків як модулаторів взаємодії актину з

міозином. Авторами аналізуються та приводяться розрахунки змін швидкості руху актинових філаментів в залежності від типу «міозинового мотору».

РЕЗЮМЕ

В статье обобщены современные представления о пространственно-функциональной организации динамической сетки элементарных сократительных единиц сократительного аппарата гладких мышц. Приведены физико-химические параметры тонких, толстых филаментов и белков как модуляторов взаимодействия актина с миозином. Проанализированы и приводятся расчеты изменений скорости движения актиновых филаментов в зависимости от типа «миозинового мотора».

SUMMARY

In the article are generalized the contemporary concepts about the three-dimensional-functional organization of the dynamic grid of the elementary contracting units of the contracting apparatus of smooth muscles. The physical and chemical parameters of thin, thick filaments and proteins as the modulators of interaction of actin with the myosin have been given. The calculations of changes in the velocity of motion of actin filaments in the dependence on the type of «myosin motor» have been analyzed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Dabrowska R., Hinssen H., Galazkiewicz B., Nowak E. Modulation of gelsolin-induced actin-filament severing by caldesmon and tropomyosin and the effect of these proteins on the actin activation of myosin Mg^{2+} -ATPase activity // *Biochem. J.* – 1996. – Vol.315. – Pt.3. – P.753-759.
2. Drew J.S., Murhy R.A. Actin isoform expression, cellular heterogeneity and contractile function in smooth muscle // *Can. J. Physiol. Pharmacol.* – 1997. – Vol.75. – №7. – P.869-877.
3. Szymanski P.T., Chacko T.K., Rovner A.S., Goyal R.K. Differences in contractile protein content and isoforms in phasic and tonic smooth muscles // *Am. J. Physiol.* – 1998. – Vol.275. – №3. – Pt.1. – P.C684-C692.
4. Somlyo A.V., Khromov A.S., Webb M.R., Ferenczi M.A., Trentham D.R., He Z.H., Sheng S., Shao Z., Somlyo A.P. Smooth muscle myosin: regulation and properties // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* – 2004. – Vol.359. – №1452. – P.1921-1930.
5. Song K.S., Scherer P.E., Tang Z., Okamoto T., Li S. Expression of caveolin-3 in skeletal, cardiac and smooth muscle cells. Caveolin-3 is a component of the sarcolemma and co-fractionates with dystrophin and dystrophin-associated glycoproteins // *J. Biol. Chem.* – 1996. – Vol.271. – №25. – P.15160-15165.
6. Tang Z., Scherer P.E., Okamoto T., Song K., Chu C. Molecular cloning of caveolin-3, a novel member of the caveolin gene family expressed predominantly in muscle // *J. Biol. Chem.* – 1996. – Vol.271. – №4. – P.2255-2261.
7. Volpe P., Martini A., Furlan S., Meldolesi J. Caldesmon is a component of smooth muscles: the skeletal- and cardiac-muscle isoforms are both present, although in highly variable amounts and ratios // *Biochem. J.* – 1994. – Vol.301. – Pt.2. – P.465-469.
8. Nixon G.F., Mignery G.A., Somlyo A.V. Immunogold localization of inositol 1,4,5-trisphosphate receptors and characterization of ultrastructural features of the sarcoplasmic reticulum in phasic and tonic smooth muscle // *J. Muscle Res. Cell Motil.* – 1994. – Vol.15. – №6. – P.682-700.
9. Villa A., Podini P., Panzeri M.C., Soling H.D., Volpe P., Meldolesi J. The endoplasmic-sarcoplasmic reticulum of smooth muscle: immunocytochemistry of vas deferens fibers reveals specialized subcompartments differently equipped for the control Ca^{2+} homeostasis // *J. Cell Biol.* – 1993. – Vol.121. – №5. – P.1041-1051.
10. Данилова В.М. Біохімічні механізми регуляції скорочення гладеньких м'язів // *Біополімери і клітина.* – 1996. – Т.12. – №4. – С.5-24.
11. Rembold C.M., Foster D.B., Strauss J.D., Wingard C.J., Eyk J.E. cGMP-mediated phosphorylation of heat shock protein 20 may cause smooth muscle relaxation without myosin light chain dephosphorylation in swine carotid artery // *J. Physiol.* – 2000. – Vol.524. – Pt.3. – P.865-878.
12. Hodgkinson J.L. Actin and the smooth muscle regulatory proteins: a structural perspective // *J. Muscle Res. Cell Motil.* – 2000. – Vol.21. – №2. – P.115-130.
13. Dominguez R. Actin-binding proteins - a unifying hypothesis // *Trends Biochem. Sci.* – 2004. – Vol.29. – №11. – P.572-578.
14. Bacchiocchi C., Graceffa P., Lehrer S.S. Myosin-induced movement of alphaalpha, alphabeta, and betabeta smooth muscle tropomyosin on actin observed by multisite // FRET. *Biophys. J.* – 2004. – Vol.86. – №4. – P.2295-2307.
15. Chen H., Tang Z.Y., Yang J.X., Wang X.M., Dai S.F., Lin Y. Effects of caldesmon, calponin, and tropomyosin on the Mg^{2+} -ATPase activities of smooth muscle myosin // *Chin. Med. Sci. J.* – 2004. – Vol.19. – №4. – P.286-299.
16. Данилова В.М., Куликова Н.В., Трегубов В.С. Кальдесмон – Ca^{2+} -регуляторная белковая компонента активных тонких филаментов гладких мышц аорты // *Биополімери і клітина.* – 1995. – Т.11. – №5. – С.28-36.
17. Shepherd C.M., van der Spoel D., Vogel H.J. Molecular dynamics simulations of peptides from the central domain of smooth muscle caldesmon // *J. Biomol. Struct. Dyn.* – 2004. – Vol.21. – №4. – P.555-566.
18. Kulikova N., Podlubnaya Z., Makuch R., Dabrowska R. Visualization of caldesmon binding to synthetic filaments of smooth muscle myosin // *J. Muscle Res. Cell Motil.* – 2003. – Vol.24. – №1. – P.7-13.
19. Foster D.B., Huang R., Hatch V., Craig R., Graceffa P., Lehman W., Wang C.L. Modes of caldesmon binding to actin: sites of caldesmon contact and modulation of interactions by phosphorylation // *J. Biol. Chem.* – 2004. – Vol.279. – №51. – P.53387-53394.

20. Graceffa P., Mazurkie A. Effect of caldesmon on the position and myosin-induced movement of smooth muscle tropomyosin bound to actin // *J. Biol. Chem.* – 2005. – Vol.280. – №6. – P.4135-4143.
21. Gorenne I., Su X., Moreland R.S. Caldesmon phosphorylation is catalyzed by two kinases in permeabilized and intact vascular smooth muscle // *J. Cell Physiol.* – 2004. – Vol.198. – №3. – P.461-469.
22. Kaneko T., Amano M., Maeda A., Goto H., Takachashi K., Ito M., Kaibuchi K. Identification of calponin as a novel substrate of Rho-kinase // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2000. – Vol.273. – №1. – P.110-116.
23. Czurylo E.A. Calponin: biological, chemical and structural properties // *Tsitologiya.* – 2000. – Vol.42. – №1. – P.7-18.
24. Mino T., Yuasa U., Nakamura F., Naka M., Tanaka T. Two distinct actin-binding sites of smooth muscle calponin // *Eur. J. Biochem. (Tokyo).* – 1998. – Vol.251. – №1-2. – P.262-268.
25. Bartegi A., Roustan C., Kassab R., Fattoum A. Fluorescence studies of the carboxyl-terminal domain of smooth muscle calponin effects of F-actin and salts // *Eur. J. Biochem.* – 1999. – Vol.262. – №2. – P.335-341.
26. Jin J.P., Walsh M.P., Sutherland C., Chen W. A role for serine-175 in modulating the molecular conformation of calponin // *Biochem. J.* – 2000. – Vol.350. – Pt.2. – P.579-588.
27. Yuasa U., Mino T., Naka M., Yada I., Tanaka T. Regulatory mechanisms of calponin phosphorylation in endothelin-1-induced contraction of porcine coronary artery // *J. Mol. Cell Cardiol.* – 1999. – Vol.31. – №6. – P.1281-1287.
28. Kolakowski J., Dabrowska R. Insight into the kinetics and the mode of the interaction between smooth muscle calponin and F-actin // *Acta Biochim. Pol.* – 2002. – Vol.49. – №2. – P.471-479.
29. Yang J.X., Feng X.H., Zhang Y., Lin Y. Influence of trace amount of calponin on smooth muscle myosin in different states // *Acta Biochim. Biophys. Sin.* – 2004. – Vol.36. – №8. – P.529-536.
30. Kim I., Leinweber B. D., Morgalla M., Butler W.E., Seto M., Sasaki Y., Peterson J.W. Thin and thick filament regulation of contractility in experimental cerebral vasospasm // *Neurosurgery.* – 2000. – Vol.46. – №2. – P.440-447.
31. Feng Y., Walsh C.A. The many faces of filamin: a versatile molecular scaffold for cell motility and signalling // *Nat. Cell Biol.* – 2004. – Vol.6. – №11. – P.1034-1038.
32. Yang C., Jas G.S., Kuczera K. Structure, dynamics and interaction with kinase targets: computer simulations of calmodulin // *Biochim. Biophys. Acta.* – 2004. – Vol.1697. – №1-2. – P.289-300.
33. Халчаев А.Ю., Ширинский В.П., Воронников А.В. Структура, свойства и регуляция белковых продуктов генетического локуса киназы легких цепей миозина // *Успехи биол. химии.* – 2003. – Т.43. – С.365-420.
34. Walsh M.P. Calmodulin and the regulation of smooth muscle contraction // *Mol. Cell. Biochem.* – 1994. – Vol.135. – №1-2. – P.21-41.
35. Szymanski P.T., Szymanska G., Goyal R.K. Differences in calmodulin and calmodulin-binding proteins in phasic and tonic smooth muscles // *Am. J. Physiol. Cell Physiol.* – 2002. – Vol.282. – №1. – P.C94-C104.
36. Bogatcheva N.V., Ma Y., Urosev D., Gusev N.B. Localization of calponin binding sites in the structure of 90 kDa heat shock protein (Hsp90) // *FEBS Lett.* – 1999. – Vol.457. – №3. – P.369-374.
37. Tang J., Taylor D.W., Taylor K.A. The three-dimensional structure of alpha-actinin obtained by cryoelectron microscopy suggests a model for Ca^{2+} -dependent actin binding // *J.Mol. Biol.* – 2001. – Vol.310. – №4. – P.845-858.
38. Leinweber B., Tang J.X., Stafford W.F., Chalovich J.M. Calponin interaction with alpha-actinin-actin: evidence for a structural role for calponin // *Biophys. J.* – 1999. – Vol.77. – №6. – P.3208-3217.
39. Saito K., Aoki T., Yanagida T. Movement of single myosin filaments and myosin step size on actin filament suspended in solution by a laser trap // *Biophys. J.* – 1994. – Vol.66. – №3. – P.769-777.
40. Barsotti R.J., Dantzig J.A., Goldman Y.E. Myosin isoforms show different strokes for different strokes // *Nature Struct. Biol.* – 1996. – Vol.3. – №9. – P.737-739.
41. Гусев Н.Б. Молекулярные механизмы мышечного сокращения // *Спорс. образов. журн.* – 2000. – Т.6. – №8. – С.24-31.
42. Fisher K., Smith C.A., Thoden J., Holden H.M., Rayment I. Structural studies of myosin nucleotide complexes: a revised model for the molecular basis of muscle contraction // *Biophys. J.* – 1995. – Vol.68. – №5. – P.19-28.
43. Зима В. Л. Белковые моторы: структура и генерация механической силы // *Укр. биохим. журн.* – 1998. – Т.70. – №3. – С.23-38.
44. Burmeister E.G., Roger C., Selvin P. R. Luminescence resonance energy transfer measurements in myosin // *Biophys. J.* – 1998. – Vol.74. – №5. – P.2451-2458.
45. Xu S., Gu J., Rhodes T., Belknap B., Rosenbaum G., White G.O.H., Yu C. The M-ADP-P_i state is required for helical order in the thick filaments of skeletal muscle // *Biophys. J.* – 1999. – Vol.77. – №5. – P.2665-2676.
46. Shirinskii V.P. Molecular mechanisms of regulation of the contractile apparatus of smooth muscle // *Russ. Fiziol. Zh.* – 1999. – Vol.85. – №6. – P.798-812.
47. Voronnikov A.V., Krymskii M.A., Khapchaev A.Iu., Serebrianaia D.V. Signaling regulatory mechanisms of the contractile activity of smooth muscle // *Russ. Fiziol. Zh.* – 2004. – Vol.90. – №6. – P.705-718.
48. Ratz P.H., Berg K.M., Urban N.H., Miner A.S. Regulation of smooth muscle calcium sensitivity: KCl as a calcium-sensitizing stimulus // *Am. J. Physiol. Cell Physiol.* – 2005. – Vol.288. – №4. – P.C769-C783.
49. Wang C.L. Caldesmon and smooth-muscle regulation // *Cell Biochem. Biophys.* – 2001. – Vol.35. – №3. – P.275-288.
50. Morgan K.G., Gangopadhyay S.S. Invited review: cross-bridge regulation by thin filament-associated proteins // *J.Appl. Physiol.* – 2001. – Vol.91. – №2. – P.953-962.
51. Garay R.P. Cellular mechanisms of smooth muscle contraction // *Rev. Mal. Respir.* – 2000. – Vol.17. – №2. – Pt.2. – P.531-533.
52. Webb R.C. Smooth muscle contraction and relaxation // *Adv. Physiol. Educ.* – 2003. – Vol.27. – №1-4. – P.201-206.

Надійшла до редакції 07.04.2005 р.

УДК 595.423 : 574.34

**ОРИБАТИДЫ (ACARIFORMES, ORIBATEI) МОДЕЛЬНЫХ УЧАСТКОВ ЗАПОВЕДНИКОВ
"ПРОВАЛЬСКАЯ СТЕПЬ", "СТРЕЛЬЦОВСКАЯ СТЕПЬ", "ХОМУТОВСКАЯ СТЕПЬ"
ДОНЕЦКОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА**

А.Д.Штирц, И.И.Богатиков

ВВЕДЕНИЕ

В Донецком ботаническом саду НАН Украины создание искусственных степных фитоценозов проводилось на экспериментальных участках в экспозиции "Степи Донбасса" (площадь – 8,5 га). Подробное описание этих участков приводится в работе Е.Н. Кондратюка и Т.Т. Чуприной [1]. Модельные степные участки расположены на водоразделе балки Богодуховская, на почти ровной территории, с незначительным уклоном к балке. Они создавались преимущественно посевом семян доминантов с посадкой отдельных видов растений и дернин. Предварительно описывались эталоны – естественные степные целины, затем велись заготовки посадочного материала: дернины, рассады и семена. Среди ежегодных посевов и посадок в экспозиции 50–90% составляли растения питомника. В искусственных фитоценозах экспозиции созданы модели двух типов: типовые (настоящие) разнотравно-типчаково-ковыльные и кустарниковые. В зависимости от увлажнения настоящие разнотравно-типчаково-ковыльные степи Донбасса представлены различными вариантами: 1 – надгигротическим, гигротическим, мезотическим, ксеротическим – на Донецком кряже; 2 – гигротическим и мезотическим – на южных отрогах Среднерусской возвышенности; 3 – ксеротическим – на Приазовской береговой равнине. При составлении плана экспозиции было намечено включить основные формации ковылей, создавая их модели, которые бы включали не всю флору, а только эдификаторы, основные доминанты, а также характерные и редкие виды для эталона, полезные растения.

В экспозиции "Степи Донбасса" созданы следующие варианты: некрасочная разнотравно-типчаково-ковыльная степь (127 видов) и надгигротический вариант красочной разнотравно-типчаково-ковыльной степи (241 вид) – эталон "Провальской степи" Луганского природного заповедника; гигротический (177 видов) и ксеротический (180 видов) варианты красочной разнотравно-типчаково-ковыльной степи – эталоны "Стрельцовой степи" Луганского природного заповедника и "Хомутовской степи" Украинского природного степного заповедника. Все формации по вариантам экспозиции "Степи Донбасса" формировали с аналогичным набором доминантных, редких, полезных видов, т.е. формировали общие их черты, но обязательно вводились виды, которые характерны для эталонных степей этого варианта. Например, в гигротическом варианте красочной разнотравно-типчаково-ковыльной степи введены наиболее характерные виды эталонной "Стрельцовой степи": *Betonika perauca*, *Bupleurum falcatum*, *Clematis integrifolia*, *Serratula tanaitica*, *Pedicularis kauffmannii*, *Bulbocodium versicolor*, *Artemisia armeniaca*, *Campanula altaica*, *Helictotrichon schellianum*, *Elytrigia stipifolia*, *Centaurea ruthenica*; в надгигротическом варианте – "Провальской степи": *Allium lineare*, *Trifolium montanum*, *Trifolium alpestre*, *Delphinium puniceum*, *Potentilla orientalis*, *Centaurea tanaitica*, *Alcea heldreichii*, *Echium maculatum*; а в ксеротическом варианте красочной разнотравно-типчаково-ковыльной степи – характерные виды эталонной "Хомутовской степи": *Salvia austriaca*, *Calophaca wolgarica*, *Crinitaria villosa*, *Paronychia cephalolotes*, *Haplophyllum ciliatum*, *Crambe tataria*, *Linum austriacum*, *Stipa asperella*, *Linum ozerniae*, *Linum tenuifolium*. Посадки дернин куртинами и диффузно (на расстоянии до 10–20 м) проводили только в первые годы создания экспозиции, когда растительный покров был разреженным, и только на свободных, вновь создаваемых участках. При создании вариантов искусственной степи вводились небольшие микрогруппировки, которые в дальнейшем являлись очагом размножения. Рассаду отдельных растений заготавливали в природе (20%) и в питомнике размножения (80%) Донецкого ботанического сада. В природе брали молодые вегетирующие особи, а в культуре – семенные растения второго года жизни или молодые вегетирующие особи. Так как формирование искусственных степей проводилось в зоне степей, природные экотопы не копировались, а создавались формации с учетом экологических особенностей эдификаторов и экотопа [1].

Фитоценоз – биологическая система, представляющая собой часть более сложной системы – биогеоценоза, поэтому при создании учитывались и другие компоненты, внутривидовые связи. При посадке дернин и рассады отдельных видов из природы вносились зачатки и семена других – сопутствующих видов растений, а также водоросли, грибы, микроорганизмы. Позвоночные и беспозвоночные животные появились с территориями степных целин, расположенных вблизи экспозиции "Степи Донбасса". В связи с тем, что искусственная степь находится в 500 м от пос. Калинкино, на этой территории периодически

выпасался крупный рогатый скот, проводились скашивания отдельных участков, редкие неорганизованные пожары и умеренное вытаптывание. Таким образом, все обменные процессы естественной степи, в основном, были восстановлены. Модельные участки степи развивались в условиях периодического выпаса, выжигания, выкашивания, т.е. антропогенные и пирогенные факторы не исключались [1].

Почвообитающие панцирные клещи или орибатиды являются важным и неотъемлемым компонентом зооценозов, входящего в состав степных биогеоценозов. Поэтому изучение видового состава и структуры их сообществ является достаточно актуальным направлением исследований степных биогеоценозов Донбасса.

Целью нашей работы было установление видового состава и структуры населения орибатид трёх модельных степных участков заповедников "Провальская степь", "Стрельцовская степь" и "Хомутовская степь" на территории Донецкого ботанического сада.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В конце мая 2003 г. на модельных участках "Провальской степи", "Стрельцовой степи" и "Хомутовской степи" было обнаружено 555 экземпляров панцирных клещей, относящихся к 41 виду.

Сбор материала проводился по общепринятой методике Е.М. Булановой-Захваткиной [2]. Обработка собранного материала проводилась в лаборатории акарологии кафедры зоологии ДонНУ. Выгонка панцирных клещей из почвы осуществлялась с помощью модифицированных термоэлектродов Тульгер-на-Берлезе в течение 5–7 дней. Собранный материал фиксировался в 70° спирте, и затем изготавливались постоянные микропрепараты с использованием жидкости Фора-Берлезе.

Идентификация клещей проводилась по следующим основным источникам: "Определитель обитающих в почве клещей. Sarcoptiformes" [3], монографиям Г.Д. Сергиенко "Фауна Украины. Низшие орибатиды" [4] и П.Г. Павличенко "Определитель цератозетоидных клещей (Oribatei, Ceratozetoidea) Украины" [5], а также по многочисленным первоописаниям видов и ревизиям семейств.

Для оценки экологического разнообразия панцирных клещей исследуемых степных участков использованы общепринятые индексы (Шеннона, Симпсона, Пиелу и др.) [6]. Расчёты проведены с помощью компьютерной программы "Stat-97" в Excel.

Структура доминирования орибатид приведена по системе Г. Энгельманна [7]. Адаптивные типы (жизненные формы) панцирных клещей приведены в соответствии с работами Д.А. Криволицкого [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных исследований отражены в таблице 1.

Таблица 1

Видовой состав, численность, индексы доминирования и экологического разнообразия панцирных клещей модельных участков заповедников "Провальская степь", "Стрельцовская степь", "Хомутовская степь" Донецкого ботанического сада НАН Украины (май 2003 г.)

№	Вид	ПС	СС	ХС
1	<i>Sphaerochthonius dilutus</i> Sergienko	17 / 10,63* SD	19 / 8,48 SD	6 / 3,51 R
2	<i>Liochthonius</i> sp.	-	1 / 0,45 SR	-
3	<i>Epilohmannia cylindrica cylindrica</i> (Berlese)	1 / 0,63 SR	1 / 0,45 SR	1 / 0,58 SR
4	<i>Nothrus biciliatus</i> C.L. Koch	-	2 / 0,89 SR	1 / 0,58 SR
5	<i>Allodamaeus rossicus</i> Bulanova-Zachvatkina	1 / 0,63 SR	-	1 / 0,58 SR
6	<i>Belba dubinini</i> Bulanova-Zachvatkina	1 / 0,63 SR	-	-
7	<i>Microzetes alcer</i> Piffel	-	1 / 0,45 SR	-
8	<i>Ctenobelba pilosella</i> Jeleva	-	-	1 / 0,58 SR
9	<i>Birstenius clavatus</i> Krivolutsky	-	2 / 0,89 SR	1 / 0,58 SR
10	<i>Birstenius perlongus</i> Krivolutsky	-	3 / 1,34 R	-
11	<i>Dorycranosus zachvatkini</i> (Kulijew)	-	1 / 0,45 SR	-
12	<i>Tectocephus velatus</i> (Michael)	47 / 29,38 D	68 / 30,36 D	54 / 31,58 D
13	<i>Graptoppia foveolata</i> (Paoli)	5 / 3,13 R	-	-
14	<i>Micropoppia minus</i> (Paoli)	2 / 1,25 SR	1 / 0,45 SR	-
15	<i>Medioppia obsoleta</i> (Paoli)	-	-	1 / 0,58 SR
16	<i>Medioppia tuberculata</i> (Bulanova-Zachvatkina)	1 / 0,63 SR	-	-
17	<i>Multioppia glabra</i> (Mihelčič)	2 / 1,25 SR	7 / 3,13 R	3 / 1,75 R
18	<i>Ramusella mihelcici</i> (Perez-Inigo)	18 / 11,25 SD	11 / 4,91 SD	2 / 1,17 SR
19	<i>Oppiella nova</i> (Oudemans)	1 / 0,63 SR	3 / 1,34 R	-
20	<i>Oppia</i> sp.	-	1 / 0,45 SR	1 / 0,58 SR
21	<i>Suctobelbella alloenasuta</i> Moritz	1 / 0,63 SR	-	-
22	<i>Oribatula angustolamellata</i> Iordansky	-	1 / 0,45 SR	13 / 7,60 SD
23	<i>Zygoribatula exarata</i> Berlese	10 / 6,25 SD	45 / 20,09 D	45 / 26,32 D

№	Вид	ПС	СС	ХС
24	<i>Zygorbata frisiae</i> (Oudemans)	3 / 1,88 R	2 / 0,89 SR	-
25	<i>Protoribates capucinus</i> (Berlese)	5 / 3,13 R	1 / 0,45 SR	-
26	<i>Protoribates divergens</i> Mihelčič	-	1 / 0,45 SR	-
27	<i>Protoribates elongatus</i> Mihelčič	3 / 1,88 R	1 / 0,45 SR	10 / 5,85 SD
28	<i>Protoribates longior</i> Berlese	-	1 / 0,45 SR	-
29	<i>Protoribates monodactylus</i> (Haller)	6 / 3,75 R	1 / 0,45 SR	1 / 0,58 SR
30	<i>Protoribates sp.</i>	3 / 1,88 R	2 / 0,89 SR	3 / 1,75 R
31	<i>Scheloribates fimbriatus</i> Thor	2 / 1,25 SR	1 / 0,45 SR	2 / 1,17 SR
32	<i>Scheloribates laevigatus</i> (C.L. Koch)	24 / 15,00 D	19 / 8,48 SD	1 / 0,58 SR
33	<i>Scheloribates pallidulus</i> (C.L. Koch)	2 / 1,25 SR	4 / 1,79 R	-
34	<i>Ceratozetes laticuspidatus</i> Menke	1 / 0,63 SR	1 / 0,45 SR	1 / 0,58 SR
35	<i>Ceratozetes sp.</i>	-	2 / 0,89 SR	-
36	<i>Ceresella venusta</i> Pavlitshenko	-	5 / 2,23 R	8 / 4,68 SD
37	<i>Punctoribates minimus</i> Shaladybina	3 / 1,88 R	8 / 3,57 R	11 / 6,43 SD
38	<i>Peloptulus phaenotus</i> (C.L. Koch)	-	-	1 / 0,58 SR
39	<i>Galumna lanceata</i> Oudemans	-	2 / 0,89 SR	1 / 0,58 SR
40	<i>Galumna sp.</i>	-	5 / 2,23 R	2 / 1,17 SR
41	<i>Pilogalumna allifera</i> (Oudemans)	1 / 0,63 SR	1 / 0,45 SR	-
Количество особей (экз.)		160	224	171
Количество видов		24	33	24
Средняя плотность (экз./м ²)		6400	8960	8560
H' (индекс Шеннона)		2,413	2,450	2,173
1/D (индекс Симпсона)		7,302	6,657	5,483
e (индекс Пиелу)		0,759	0,701	0,684
λ (индекс агрегированности)		6,282	6,103	6,354
1/d (индекс Бергера-Паркера)		3,401	3,289	3,165

Примечания:

1. ПС – "Провальская степь", СС – "Стрельцовская степь", ХС – "Хомутовская степь";
2. * – численность панцирных клещей (экз.) / индекс доминирования (%);
3. D – доминант (12,5–39,9%), SD – субдоминант (4,0–12,4%), R – рецедент (1,3–3,9%), SR – субрецедент (<1,3%) [7].

Впервые для территории юго-востока Украины указываются виды *Allodamaeus rossicus* Bulanova-Zachvatkina, 1967; *Birstenius perlongus* Krivolutsky, 1965; *Protoribates divergens* Mihelčič, 1955.

Максимальные показатели численности и видового богатства орибатид были отмечены на участке "Стрельцовой степи" (8960 экз./м² – 33 вида), минимальные – на участке "Провальской степи" (6400 экз./м² – 24 вида) (рис. 1). Среднее количество особей на пробу варьировало от 16,0 до 22,4.

Проанализировав показатели экологического разнообразия панцирных клещей исследуемых участков, следует отметить, что максимально выравненным по индексу Пиелу из всех трёх исследуемых участков оказалось население орибатид модельного участка "Провальской степи" (0,759), минимальный показатель индекса зарегистрирован на участке "Хомутовской степи" (0,684). В целом же население модельных заповедных участков характеризуется довольно высокой выравненностью распределения особей между видами. Высокие показатели видового разнообразия по индексу Шеннона отмечены для участков "Стрельцовой степи" и "Провальской степи" (2,450 и 2,413, соответственно); минимум – в "Хомутовской степи" (2,173). Индекс разнообразия Симпсона показал большую разницу между модельными участками заповедников, причём максимальная степень разнообразия была зарегистрирована в "Провальской степи" (7,302), для "Стрельцовой степи" этот показатель составил 6,103, а минимум также отмечен в "Хомутовской степи" (5,483). Индекс агрегированности практически не отличался на всех исследованных участках (6,354 – 6,103) и значительно превышал единицу, что свидетельствует о высокой агрегированности исследуемых сообществ панцирных клещей. Высокая степень доминирования вида *Tectocepheus velatus* на всех модельных участках отразился на показателях индекса Бергера-Паркера: максимум отмечен в "Провальской степи" (3,401), минимум – в "Хомутовской степи" (3,165) (см. табл.1).

При анализе распределения жизненных форм панцирных клещей исследуемых модельных участков степи можно отметить, что на всех трех участках наблюдалось значительное преобладание представителей неспециализированных форм. Значительно меньшую долю составляют обитатели мелких почвенных скважин. Остальные адаптивные типы орибатид представлены незначительно, и не вносят существенного вклада в общий характер распределения жизненных форм (рис. 2).

Анализируя структуру доминирования на модельном участке "Провальской степи" можно выделить два вида, преобладающих по численности, и отнесенных к доминантам: *Tectocephus velatus* (29,38%) и *Scheloribates laevigatus* (15,00%). 3 вида отнесены к субдоминантам (28,13%), группы рецедентов и субрецедентов составили соответственно 7 и 12 видов (17,49 и 10,00%) (см. табл. 1; рис. 3). Только на этом участке были отмечены такие виды как *Belba dubinini*, *Graptoppia foveolata*, *Medioppia tuberculata*, *Suctobelbella alloenasuta*.

На модельном участке "Стрельцовой степи" доминировали *Tectocephus velatus* (30,36%) и *Zygoribatula exarata* (20,09%). Группы субдоминантов составили 3 вида (21,87%), рецедентов – 7 видов (15,63%) и субрецедентов – 21 вид (12,05%) (см. табл. 1; рис. 4). Только для данного участка характерны *Microzetes alcer*, *Birstenius perlongus*, *Protoribates divergens*, *Protoribates longior*, *Ceratozetes sp.*

На участке "Хомутовской степи" доминировали те же виды, что и на предыдущем участке: *Tectocephus velatus* (31,58%) и *Zygoribatula exarata* (26,32%). К субдоминантам отнесены 4 вида (24,56%), к рецедентам – 3 вида (7,01%), к субрецедентам – 15 видов (10,53%) (см. табл. 1; рис. 5). Только на этом участке были обнаружены *Ctenobelba pilosella* и *Medioppia obsoleta*.

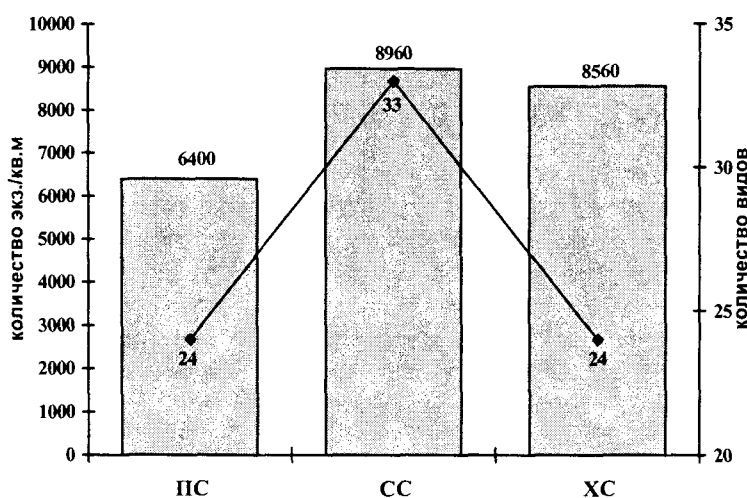


Рис. 1. Численность и видовое богатство панцирных клещей модельных степных участков Донецкого ботанического сада (май 2003 г.): ПС – "Провальской степи", СС – "Стрельцовой степи", ХС – "Хомутовской степи".

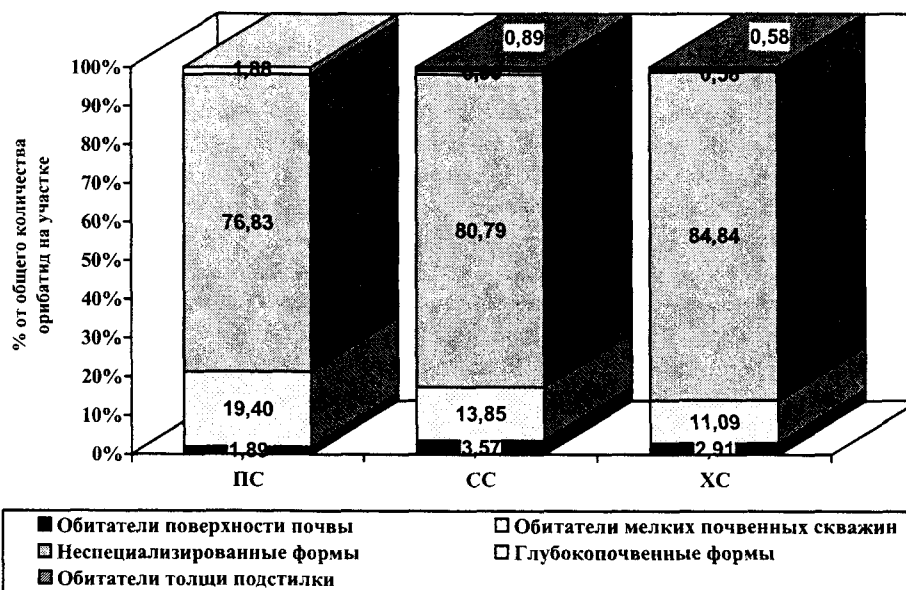


Рис. 2. Соотношение жизненных форм орибатид модельных степных участков Донецкого ботанического сада (май 2003 г.): ПС – "Провальской степи", СС – "Стрельцовой степи", ХС – "Хомутовской степи".

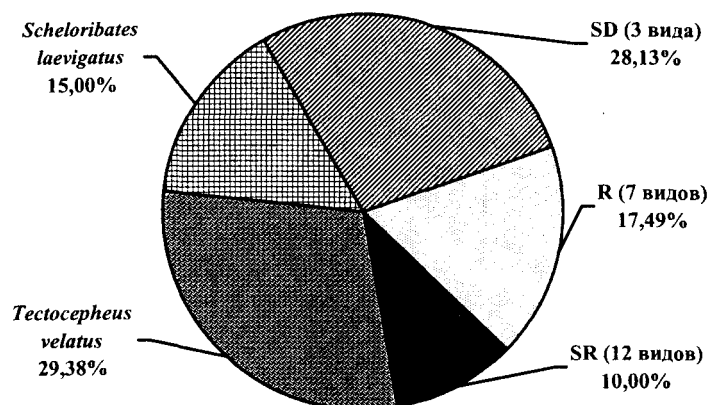


Рис. 3. Структура доминирования панцирных клещей модельного участка "Провальской степи" Донецкого ботанического сада (май 2003 г.).

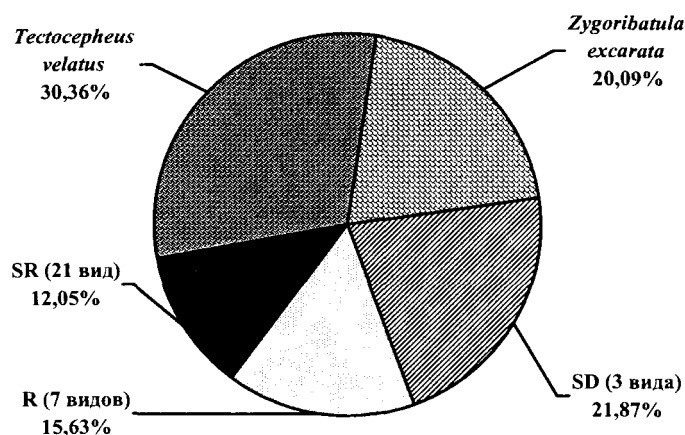


Рис. 4. Структура доминирования панцирных клещей модельного участка "Стрельцовой степи" Донецкого ботанического сада (май 2003 г.).

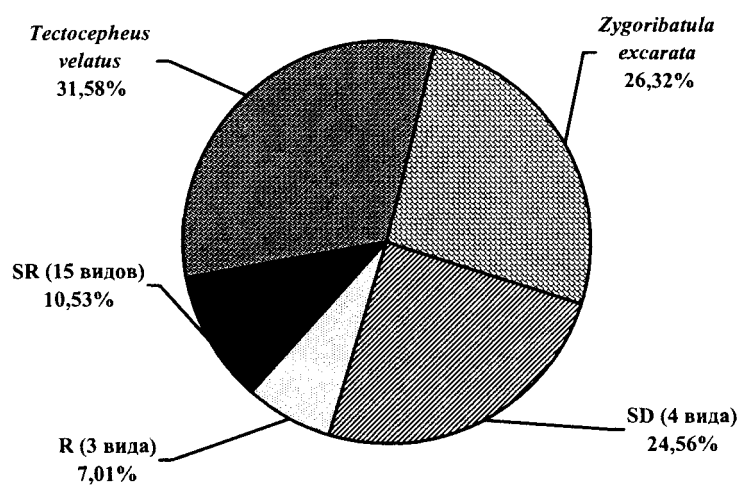


Рис. 5. Структура доминирования панцирных клещей модельного участка "Хомутовской степи" Донецкого ботанического сада (май 2003 г.).

ВЫВОДЫ

1. Впервые для территории юго-востока Украины указываются виды *Allodamaeus rossicus* Bulanova-Zachvatkina, 1967; *Birstenius perlongus* Krivolutsky, 1965; *Protoribates divergens* Mihelčič, 1955.

2. Максимальные показатели численности, видового богатства и экологического разнообразия панцирных клещей были отмечены на модельном участке "Стрельцовой степи".

3. На всех трёх участках доминировал вид *Tectocephus velatus*. К доминантам модельных участков "Провальской степи" также отнесён вид *Scheloribates laevigatus*, "Стрельцовой степи" и "Хомутовской степи" – *Zygoribatula exarata*.

4. Для всех модельных участков характерно значительное преобладание представителей неспециализированных форм, значительно меньшую долю составляют обитатели мелких почвенных скважин, а остальные жизненные формы оribатид представлены незначительно.

5. Для более детального анализа состава и структуры населения панцирных клещей модельных участков заповедников "Провальская степь", "Стрельцовская степь", "Хомутовская степь" на территории Донецкого ботанического сада необходимо проведение исследований на протяжении нескольких лет.

РЕЗЮМЕ

Наведено дані щодо складу та структури населення панцирних кліщів модельних степових ділянок заповідників "Провальський степ", "Стрільцівський степ", "Хомутовський степ", розташованих на території Донецького ботанічного саду. Вперше для Південного Сходу України вказуються види *Allodamaeus rossicus* Bulanov-Zachvatkina, 1967; *Birstenius perlongus* Krivolutsky, 1965; *Protoribates divergens* Mihelcic, 1955.

SUMMARY

The data on oribatid mites population structure of model steppe sites of reserves "Provalskaja steppe", "Streltsovskaja steppe" and "Chomutovskaja steppe" in territory of a Donetsk botanical garden are reduced. *Allodamaeus rossicus* Bulanov-Zachvatkina, 1967, *Birstenius perlongus* Krivolutsky, 1965, *Protoribates divergens* Mihelcic, 1955 for the first time for territory of a South-East Ukraine are given.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кондратюк Е.Н., Чуприна Т.Т. Опыт создания (моделирования) искусственных ковыльных степей / Ковыльные степи Донбасса. – К.: Наук. думка, 1992. – С. 74–113.
2. Буланова-Захваткина Е.М. Панцирные клещи – оribатиды. – М.: Выс. шк., 1967. – 254 с.
3. Определитель обитающих в почве клещей (Sarcoptiformes) / Е.М.Буланова-Захваткина, Б.А.Вайнштейн, В.И.Волгин и др. / Под ред. М.С.Гилярова. – М.: Наука, 1975. – 491 с.
4. Сергиенко Г.Д. Фауна Украины. Низшие оribатиды. – К.: Наук. думка, 1994. – Т. 25, вып. 21. – 203 с.
5. Павличенко П.Г. Определитель цератозетоидных клещей (Oribatei, Ceratozetoidea) Украины. – К.: Изд-во ИЗШК, 1994. – 143 с.
6. Мэгарран Э. Экологическое разнообразие и его измерение: Пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 184 с.
7. Engelmann H.-D. Zur Dominanzklassifizierung von Bodenartropoden // Pedobiologia. – 1978. – Bd. 18, Hf. 5/6. – S.378–380.
8. Криволицкий Д.А. Морфо-экологические типы панцирных клещей (Acariformes, Oribatei) // Зоол. журн. – 1965. – Т. 44, вып. 8. – С.1176–1189.
9. Панцирные клещи: морфология, развитие, филогения, экология, методы, исследования, характеристика модельного вида *Nothrus palustris* C.L. Koch, 1839 / Д.А.Криволицкий, Ф.Лебрен, М.Кунст и др. / Под ред. Д.А.Криволицкого. – М.: Наука, 1995. – 224 с.

Надійшла до редакції 05.05.2005 р.

ЕКОЛОГІЯ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

УДК 502.62 (477)

МЕСТО И ЗНАЧЕНИЕ РЕГИОНАЛЬНЫХ ЛАНДШАФТНЫХ ПАРКОВ В ПРОЦЕССЕ
ФОРМИРОВАНИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СЕТИ В УКРАИНЕ

А.А.Блакберн

Донецкий институт туристического бизнеса

Как было определено на Генеральной конференции ООН в Рио-де-Жанейро в 1992 г., посвященной глобальным проблемам человечества, в основе устойчивого развития мирового сообщества и каждого государства в отдельности лежит стабильное состояние биосферы как глобальной экологической системы. Общеизвестным считается, что наиболее эффективным способом поддержания биосферы в естественном состоянии является территориальная форма охраны природы в виде создания и функционирования особо охраняемых природных территорий (ООПТ). Однако последние экологические исследования показывают, что создание отдельных ООПТ, территориально и функционально не связанных между собой, в густонаселенных странах или регионах не способно обеспечивать долговременную сохранность природных комплексов даже при условии их строгой охраны. Это связано с закономерным процессом выравнивания биологического разнообразия природных участков и существенно превосходящих их по площади окружающих антропогенно преобразованных территорий, биологическое разнообразие которых несоизмеримо беднее, чем на природных участках. В силу этого обстоятельства Европейским сообществом была разработана концепция по формированию *Панъевропейской экологической сети*, которая должна представлять собой *всеобщую континентальную сеть физически связанных между собой (т.е. пространственно и функционально) природных и полуприродных территорий*, главная цель которой – *реализация Всеевропейской стратегии сохранения биологического и ландшафтного разнообразия континента*, утвержденной на конференции министров окружающей среды стран Европы в Софии в 1995 г. Украина стала первой страной содружества независимых государств, в которой создание *национальной экологической сети*, являющейся частью Панъевропейской, было возведено в ранг государственной политики, результатом которой было принятие в конце 2000 г. «Загальнодержавної програми формування національної екологічної мережі України на 2000–2015 роки» и самого Закона «Про екологічну мережу України» в июне 2004 г. [1,2].

Подписав соглашение о вхождении в Панъевропейскую экологическую сеть в качестве национальной экологической сети, Украина приняла на себя определенные обязательства перед Европейским сообществом. Прежде всего, это увеличение общей совокупной площади ООПТ до европейских стандартов (не менее 10 % от площади страны). Кроме того, необходимо привести существующие в Украине категории ООПТ в соответствие с международными категориями (согласно классификации Международного союза охраны природы (МСОП) все существующие в мире ООПТ подразделяются на семь основных категорий: I категория – строгий резерват (Ia – строгий природный резерват, Ib – участок дикой природы) – им соответствуют государственные природные заповедники и заповедные урочища по классификации ООПТ в Украине; II категория – национальный парк, аналогично и в Украине; III – охрана природных объектов – памятники природы в Украине; IV – территория активного управления экотопами и видами – заказники в Украине; V – территории охраны ландшафтов – ландшафтные (природные) парки в Украине; VI – территории охраны ресурсов – в Украине нет соответствующей ООПТ; IX – биосферные резерваты – биосферные заповедники в Украине) [3]. Самое же главное, необходима *реорганизация существующей в Украине сети ООПТ в единую систему национальной экосети*, где наиболее значимые и крупные по площади ООПТ – биосферные заповедники, национальные парки и государственные природные заповедники – выполняли бы функцию основных экологических ядер (ключевых природных территорий), заказники и памятники природы общегосударственного значения и региональные ландшафтные парки – второстепенных экологических ядер либо компонентов, связывающих между собой основные ядра, а более мелкие ООПТ местного значения – местные заказники, памятники природы, заповедные урочища – архитектурно бы вписывались в эту систему в виде экологических коридоров и буферных зон второго, третьего и т.д. порядков [4].

Основная проблема в формировании национальной экосети в Украине заключается в крайне неравномерном распределении существующих ООПТ по регионам страны, их незначительных площадях и, как следствие, сильной степени фрагментации на фоне антропогенно трансформированных ландшафтов [5]. Последнее обусловлено также дефицитом сохранившихся естественных и незначительно преобразо-

ванных человеческой деятельностью природных участков, которые соответствовали бы критериям ООПТ высокого ранга в Украине, особенно в густонаселенных и промышленно развитых ее регионах. В этом отношении Украина мало чем отличается от большинства европейских стран. В силу этого обстоятельства Всеевропейская стратегия сохранения биологического и ландшафтного разнообразия континента нацеливает правительства европейских государств на комплексное использование природных территорий с различной степенью их антропогенной трансформации, ведущая роль в котором отводится рекреации. Рекреационное использование природных территорий как специфический вид хозяйственной деятельности и компромиссная форма между собственно охраной природы и рациональным использованием природных ресурсов, на сегодняшний день является основой сохранения ландшафтного разнообразия любой территории и, как следствие, важным фактором устойчивого состояния окружающей среды. В странах и регионах с высокой степенью трансформации и фрагментации природных территорий это, пожалуй, и единственный способ сохранения хоть какой-то еще оставшейся дикой природы.

В Украине в соответствии с Законом «О природно-заповедном фонде Украины» [6] среди семи категорий ООПТ только две законодательно определены как природоохранные и рекреационные объекты – *национальные парки (НП)* и *региональные ландшафтные парки (РЛП)* [6]. Национальные парки – это ООПТ общегосударственного, национального значения, как правило, участки с большой площадью, со значительной долей (не менее 50 % по нормам МСОП) сохранившейся естественной или незначительно измененной дикой природой, которые являются «природоохранными, рекреационными, культурно-просветительскими, научно-исследовательскими учреждениями...» [6]. Региональные ландшафтные парки (в некоторых странах называются природными парками) – «являются природоохранными рекреационными учреждениями местного или регионального значения, которые создаются с целью сохранения в природном состоянии типичных или уникальных природных комплексов и объектов, а также обеспечения условий для организованного отдыха населения» (курсив мой) [6]. РЛП как менее значимые, чем национальные парки, в природоохранном отношении ООПТ наиболее приемлемы как раз в густонаселенных странах или регионах вследствие широкого спектра разнообразия территорий, которые могут входить в их состав (от абсолютно нетронутых природных комплексов до практически полностью преобразованного «окультуренного» ландшафта). Кроме того, как объекты рекреации местного значения, они предполагают создание определенной инфраструктуры для организованного, главным образом, местного туризма. Таким образом, на РЛП возлагаются функции по удовлетворению, в первую очередь, потребности в рекреации, главным образом, местного населения, которое не всегда может позволить себе отдых за пределами регионов своего проживания. С другой стороны, именно РЛП берут на себя основную тяжесть «общения человека с природой», предохраняя тем самым от излишней рекреационной нагрузки другие, более значимые в природоохранном плане объекты ООПТ и прочие ценные природные территории. И, наконец, РЛП, при наличии достаточно развитой рекреационной инфраструктуры, становясь потенциальными рекреационными предприятиями, предоставляют широкий спектр возможностей для трудовой занятости местного населения, а главное, являются условием для переориентации точки зрения местного населения в своем отношении к природе с позиции «брать как можно больше» на заинтересованность в сохранении природных участков региона как основы своего благополучия.

В мире на долю региональных ландшафтных (природных) парков и приравненных к ним территорий (V категория по классификации МСОП) приходится всего 8 % ООПТ, в тоже время в Европе на их долю приходится уже 56 % природоохранных территорий, что говорит о доминировании этой категории ООПТ в природоохранной политике большинства европейских стран [7]. Украина по количеству РЛП (36) занимает примерно среднее положение среди европейских государств, однако существенно уступает им по совокупным и относительным площадям данной категории ООПТ (табл.1).

Таблица 1.

Ландшафтные (природные) парки некоторых стран Европы и Российской Федерации (измененная по [7])

Страна / (площадь, тыс. км ²)	Кол-во РЛП	Общая площадь РЛП (га)	Средняя площадь РЛП (га)	% от площади страны
Германия (356,000)	83	6.758.800,0	81.431,3	19,0
Франция (551,000)	38	6.637.900,0	174.681,6	12,0
Польша (312,000)	120	2.532.036,0	21.100,3	8,1
Россия (17 075,000)	20	12.600.000,0	630.000,0	0,7
Украина (604,000)	36	465.500,0	12.930,6	0,8

Обращает на себя внимание тот факт, что при «среднеевропейской» норме количества РЛП Украина в несколько раз уступает другим европейским странам по общей и средней площади ландшафтных парков и на порядок в процентном отношении к площади страны.

Интересна в этом плане сравнительная характеристика Польши и Украины – стран в недавнем прошлом принадлежавших к одной общественно-экономической формации и примерно в одно время

вступивших на путь рыночной экономики. Польша, территория которой почти в два раза меньше Украины, имеет в 3 раза больше ландшафтных парков, в 5,4 раза большую их суммарную площадь и более чем в полтора раза среднюю их площадь, чем Украина. Суммарная площадь ландшафтных парков Польши составляет 8,1 % от площади страны, что более чем в 10 раз превышает аналогичный показатель для Украины. Кроме того, в Польше ландшафтные парки (Park krajobrazowy), как правило, окружены зонами охраны ландшафта (Obszar chronionego krajobrazu), площадь которых часто равна площади самих парков, что еще более увеличивает природоохранный фонд и рекреационный потенциал страны [7].

Таким образом, Украина обладает достаточным резервом для формирования *сети региональных ландшафтных парков* как составляющей части национальной экологической сети. Среди природно-заповедного фонда страны региональные ландшафтные парки занимают особое положение. Являясь ООПТ местного значения, они по их количеству, занимаемым общей и средней площадям вполне сопоставимы с ООПТ общегосударственного значения (биосферными и государственными природными заповедниками, национальными парками). С другой стороны, большое количество в Украине ООПТ местного значения (более 5600) – заказники и памятники природы местного значения, заповедные урочища – представляют собой весьма хаотичную картину пространственно разобщенных и зачастую условно охраняемых участков природы с мизерными площадями. Вследствие этого они часто также «выпадают» из системы рекреационного использования природных территорий, а точнее как раз попадают под пресс дикого, неорганизованного туризма, что еще более подрывает их природоохранную функцию. Объединение их в границах гораздо более обширных по площади РЛП в качестве заповедных ядер или зон позволило бы с одной стороны, действительно (а не на бумаге) повысить их природоохранный статус и функцию, а с другой – использовать их как основные аттрактивные объекты рекреационного использования всей территории РЛП. Самое же главное, именно такое территориальное объединение существующих и вновь создаваемых небольших по площади ООПТ в рамках региональных ландшафтных парков позволило бы *кардинально решить проблему создания национальной экологической сети*, особенно в густонаселенных регионах страны, - *в виде пространственно связанных через ландшафтную инфраструктуру природных и в различной степени антропогенно преобразованных территорий, где главной функцией, как основы устойчивости такой структуры, было бы рекреационное использование ландшафта в целом.*

Таким образом, создание в Украине сети региональных ландшафтных парков в качестве подсистемы национальной экологической сети является, по сути, тем компромиссом, позволяющим снять изначальное противостояние «охраны природы» и «рационального природопользования». Как в известной поговорке – «и овцы целы, и волки сыты», охраняемый комплекс природных территорий является, прежде всего, условием устойчивого социально-экономического развития общества как основа его жизнеобеспечения, и в тоже время базой для создания и развития рекреационной инфраструктуры и соответствующего менталитета населения как ведущей формы рационального природопользования.

Выводы.

1. В Украине в процессе формирования национальной экологической сети необходимо отдавать приоритет рекреационным ООПТ, прежде всего региональным ландшафтным паркам (РЛП).
2. Создание сети РЛП в качестве подсистемы национальной экосети должно быть основано на географическом принципе размещения ключевых природных территорий – г.о. заказников, памятников природы, заповедных урочищ, а в некоторых случаях и государственных природных заповедников в границах региональных ландшафтных парков, где последние выступали бы в качестве инфраструктуры всего природно-территориального комплекса и являлись бы основными структурными звеньями региональных экологических сетей.
3. Основной задачей создаваемых РЛП должно быть формирование и развитие соответствующей рекреационной инфраструктуры на их территории как необходимого условия устойчивого социально-экономического развития регионов и страны в целом.

РЕЗЮМЕ

Обґрунтовується необхідність формування регіональних екологічних мереж як підсистем національної екологічної мережі України, у яких ключову роль відіграють регіональні ландшафтні парки (РЛП). Робиться висновок, що природоохоронна політика в густозаселених регіонах України повинна базуватися на формуванні рекреаційної інфраструктури, де РЛП були б основними її структурними одиницями та фактором збереження навколишнього природного середовища та стійкого соціально-економічного розвитку регіонів.

SUMMARY

The necessity of formation of regional ecological network as subsystems of the National Ecological Network of Ukraine, where the key role is played by regional landscape parks (RLP) has been put forward. A conclusion has been made that politics of nature protection in the dense populated regions of Ukraine must be based on formation of recreational infra-

structure where RLP could be main structural units and factors of environmental protection and sustainable social-economic development of the regions.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Закон України “Про Загальнодержавну програму формування національної екологічної мережі України на 2000-2015 роки” // Відомості Верховної Ради України. – 2000. – №47. – Ст.405.
2. Закон України “Про екологічну мережу України” // Відомості Верховної Ради України. – 2004. – №45. – Ст.502.
3. Шеляг-Сосонко Ю.Р., Попович С.Ю. Науковий та методичний контекст концепції стратегії розвитку природно-заповідної справи // Заповідна справа в Україні. – Т.8. – Вип.1. – 2002. – С.1-14.
4. Розбудова екомережі України (Програма розвитку ООН. Проект “Екомережа”) / Наук. ред. Ю.Р.Шеляг-Сосонко. – Київ, 1997. – С.1-127.
5. Блэкберн А.А. Анализ территориальной структуры ООПТ высшего ранга ПЗФ Украины согласно биогеографическому районированию ее территории // Заповідна справа в Україні. – Т.8. – Вип.1. – 2-2. – С.13-18.
6. Закон України “Про природно-заповідний фонд України” // Відомості Верховної Ради України. – 1992. – №34. – Ст.502.
7. Цуканова Г.О. Регіональні ландшафтні (природні) парки в Європі та в Україні // Заповідна справа в Україні. – Т.8. – Вип.1. – 2002. – С.18-25.

Надійшла до редакції 10.05.2004 р.

УДК 541.135:541.183

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ
АККУМУЛЯТОРНЫХ ПЛАСТИН ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ***Н.В.Исаева, А.И.Сердюк**Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка*

В настоящее время, в связи с большими объемами образования и накопления отходов на территории индустриально развитых государств, одним из наиболее перспективных и приоритетных направлений технической экологии является разработка экологически чистых технологий утилизации опасных отходов. Одним из видов отходов, относящихся к высоко опасным, являются свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА).

В связи с отсутствием на Украине сырьевой базы свинца, переработка свинецсодержащих отходов производства и потребления становится единственным выходом сокращения дефицита в нем. Известно, что свинец в основном расходуется на производство автомобильных аккумуляторов. В 2002 году мировой рынок аккумуляторных батарей оценивался в \$ 28 млрд., при этом 80 % от этого рынка составляли свинцово-кислотные аккумуляторные батареи [1]. Поэтому, утилизация свинцово-кислотных аккумуляторов поможет решить две проблемы: обезвреживания опасных отходов и экономии природных ресурсов. Однако, на сегодняшний день не существует достаточно рационального (как с экономической, так и экологической точки зрения) метода их переработки. Применяемые в настоящее время пиро- и гидрометаллургический способы переработки дорогостоящи и, кроме того, их использование приводит к загрязнению окружающей среды, что требует дополнительных затрат на проведение природоохранных мероприятий и выплату экологических сборов, что, в свою очередь, приводит к увеличению стоимости переработки. В связи с этим, актуальной становится разработка и внедрение новой, более дешевой и экологически выгодной, технологии переработки аккумуляторов. Решением проблемы может стать электрохимическая технология переработки свинцово-кислотных аккумуляторов. Однако, несмотря на то, что некоторые разработки в данной области уже имеются [2, 3, 4, 5, 6], широкого применения в промышленности данная технология пока не нашла. На наш взгляд это может быть связано с тем, что на настоящий момент не существует в достаточной степени отработанного способа электрохимической переработки СКА, пригодного для промышленного применения, не изучены до конца процессы, протекающие в электрохимической системе, не оценены последствия влияния на окружающую среду жидких, твердых, газообразных отходов, образующихся в процессе переработки, не разработаны методы обезвреживания или утилизации этих отходов.

Проводившиеся в последнее время за рубежом исследования были направлены на разработку метода извлечения свинца из сульфатно-оксидной фракции путем взаимодействия ее с разбавленными растворами гидроксида натрия и переработки полученной десульфатированной массы в щелочном электролите электрохимическим методом [7, 8, 9]. В нашей стране проводились работы, направленные на подбор оптимальных условий и состава электролита для электрохимической переработки свинцово-кислотных аккумуляторов на основе борфтористоводородной кислоты [10, 11, 12]. Однако применение борфтористоводородной кислоты является достаточно дорогостоящим. Нами исследован электролит на основе кремнефтористоводородной кислоты, являющейся более дешевой, что позволяет сократить затраты на проведение процесса переработки свинцово-кислотных аккумуляторов. Работа отвечает следующим научным направлениям: «Сохранение окружающей среды и устойчивое развитие Донбасса», «Технопарк Украины», а также входит в план перспективного развития Донецкой области до 2004 года.

Целью нашей работы является разработка способа переработки свинцово-кислотных аккумуляторов в электролите на основе кремнефтористоводородной кислоты.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) разработка состава электролита для переработки аккумуляторов, являющегося наименее вредным и наиболее дешевым;
- 2) подбор оптимальных условий проведения процесса, т.е. таких условий, при которых его скорость будет максимально возможной, а вред, наносимый окружающей среде, сведен к минимуму.

Ранее нами было изучено влияние концентрации соли свинца в электролите на скорость проведения процесса переработки СКА [13], осуществлен подбор оптимального соотношения между концентрацией соли свинца и кремнефтористоводородной кислоты [14], исследовано влияние поверхностно-активных веществ на скорость осаждения свинца.

В данной статье отражены результаты изучения влияния поверхностно-активных веществ на процесс растворения аккумуляторных пластин при переработке свинцово-кислотных аккумуляторов. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются одним из компонентов электролита для получения свинцовых покрытий, без них невозможно получение качественных осадков свинца на катоде [15, 16]. В литературе имеются данные, посвященные влиянию ПАВ на осаждение свинца [17], однако практически нет данных, касающихся их влияния на растворение анодов, в качестве которых нами используются фрагменты аккумуляторных пластин.

Нами использовался электролит следующего состава, г/л: кремнефторид свинца – 100, кремнефтористоводородная кислота – 25, борная кислота – 5, ПАВ – 0,01 – 10. Свободная кремнефтористоводородная кислота добавляется для повышения электропроводности раствора, борная кислота – в качестве буфера для предотвращения подщелачивания прикатодного слоя электролита [18]. Электролит готовится следующим образом: углекислый свинец растворяется в кремнефтористоводородной кислоте, добавляется свободная кремнефтористоводородная кислота, борная кислота, растворенная при 50-60 °С, последним вводится поверхностно-активное вещество [19]. В качестве поверхностно-активных нами использовались следующие вещества и их композиции: техническая желатина (в концентрации 0,8 г/л), сульфитно-спиртовая барда (ССБ) (1 г/л), столярный клей (1 г/л), глицерин (1 г/л), полиакриламид (ПАА) (10 мг/л). Такие концентрации ПАВ, как было установлено ранее, являются оптимальными для процесса осаждения свинца на катодах. ССБ предварительно растворяется при температуре 50 °С, желатина, ПАА и столярный клей замачиваются в на 40-50 мин до набухания и растворяются при нагревании.

В качестве источника постоянного тока применяется выпрямитель с силой тока от 0,1 до 1,5 А. Допустимая плотность тока определяется по ячейке Хулла объемом 250 мл [20], параметры растворения аккумуляторных решеток – в прямоугольной электролитической ячейке из оргстекла с расстоянием между электродами 3-4 см. Температура электролита поддерживается на уровне 25 °С, применяется перемешивание электролита с помощью лабораторной магнитной мешалки. Увеличение температуры свыше 40 °С электролита не допустимо, т.к. приводит к распаду кремнефтористой кислоты и выделению продуктов распада (фтористого водорода HF и фтористого кремния SiF₄) в атмосферный воздух. В качестве катодов применяются свинцовые пластины толщиной 0,1 см, в качестве анодов – фрагменты аккумуляторных решеток с активной массой на них. Размер электродов варьируется в зависимости от требуемой плотности тока. Отношение площади катодов к площади анодов составляет 1-3:1. Катоды перед опытом высушиваются в сушильном шкафу до постоянной массы. Аккумуляторные решетки с активной массой предварительно активируются в растворе NaOH [8] в течение суток до нейтральной или слабо щелочной реакции, затем промываются дистиллированной водой и высушиваются в сушильном шкафу до постоянной массы. Аноды и катоды взвешиваются на аналитических весах до и после опыта. Электролит после опыта отфильтровывается, фильтр со шламом высушивается в сушильном шкафу. Для опытов применяются только катоды свинцовых аккумуляторов, т.к. аноды, в связи с сильной коррозией и оползанием активной массы, не пригодны для использования в качестве анодов при переработке. Контроль содержания свинца в электролите осуществляется комплексонометрическим методом [21].

Для контроля скорости растворения аккумуляторных пластин нами рассчитываются следующие параметры: анодный выход по току (Вта), скорость перехода свинца в раствор (μpp), скорость опадения не растворившихся свинцовых соединений активной массы и фрагментов аккумуляторных решеток на дно электролитической ячейки в виде шлама – далее по тексту скорость опадения шлама ($\mu\text{шл}$).

Анодный выход по току рассчитывается как отношение массы перешедшего в раствор свинца к изменению массы анода за время опыта, выраженное в %. Изменение массы анода рассчитывается по разнице в массе анода до и после опыта. Масса шлама определяется по разнице веса сухого фильтра и фильтра со шламом.

Скорость растворения аккумуляторных пластин равна количеству перешедшего в раствор свинца в единицу времени на единицу площади пластины.

Скорость опадения шлама рассчитывается как количество образовавшегося в единицу времени шлама на единицу площади пластины.

Известно, что скорость процесса электролиза зависит от плотности тока. Для того, чтобы выяснить, влияют ли ПАВ на скорость растворения аккумуляторных пластин, нами проведены опыты по определению скорости растворения пластин в электролитах с добавками ССБ, глицерина и ПАА при одинаковой силе тока, равной 0,3 А. Опыты показали, что скорость растворения в электролитах с разными ПАВ варьирует. Наибольшую скорость перехода свинца в электролит вызывает введение в электролит глицерина (7,9 г/час), выход по току при этом также является наибольшим (88,6%), т.е. скорость выпадения шлама невелика. Введение в электролит ССБ и ПАА вызывает меньший эффект, скорость перехода в раствор в таких электролитах 3,8 и 3,4 г/час соответственно, выход по току 65,7 и 52,1 %. Однако, в электролитах с добавлением глицерина и ПАА в качестве поверхностно-активных веществ допустимая плот-

ность тока значительно ниже, чем в электролитах с ССБ. Поэтому, при достижении близкой к допустимой плотности тока скорость растворения пластин в электролитах с ССБ будет превышать скорость растворения пластин в электролитах с глицерином и ПАА.

Результаты опыта по определению параметров растворения аккумуляторных пластин для разных ПАВ при максимально возможной плотности тока, равной 80 % допустимой, определенной для каждого поверхностно-активного вещества, представлены на рисунке 1.

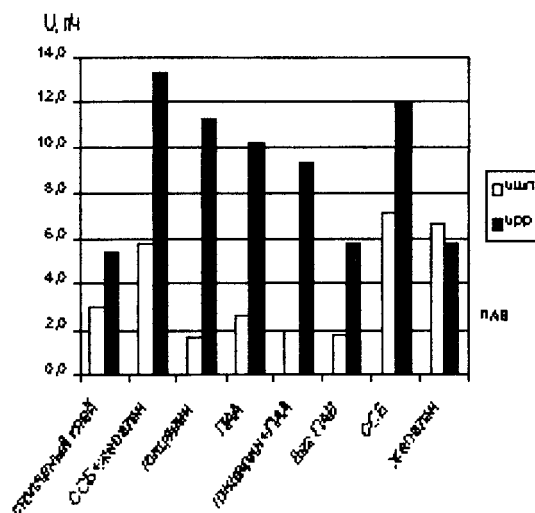


Рис. 1 Скорость растворения аккумуляторных пластин (upr) и скорость осаждения шлама (ushl) в электролитах с разными ПАВ

Из рис. 1 видно, что наибольшая скорость перехода свинца в раствор наблюдается в электролитах с композицией ССБ + желатина, ССБ и глицерином в качестве ПАВ (13,3, 12,0 и 11,3 г/час соответственно). Средняя скорость растворения свинца наблюдается в электролитах с ПАА и глицерин + ПАА – 10,2 и 9,4 г/час соответственно. Наименьшая скорость перехода свинца в электролит – в электролитах с желатиной (5,8 г/час), столярным клеем (5,4 г/час) и без добавления поверхностно-активных веществ (5,8 г/час).

Наименьшая скорость осаждения шлама наблюдается в электролитах с глицерином, глицерин + ПАА и без поверхностно-активных веществ (1,7, 1,9 и 1,8 г/час соответственно), наибольшая – в электролитах с желатиной и ССБ (6,7 и 7,2 г/час).

Соотношение между скоростью перехода свинца в электролит и скоростью осаждения шлама можно выразить величиной анодного выхода по току. Очевидно, что при анодном выходе по току, меньшем 50 %, проведение процесса растворения пластин нецелесообразно, т.к. большая часть свинца будет оседать в виде нерастворимых соединений и фрагментов пластин (шлама) на дне ячейки. Результаты расчета выхода по току для электролитов с разными ПАВ приведены на рис. 2.

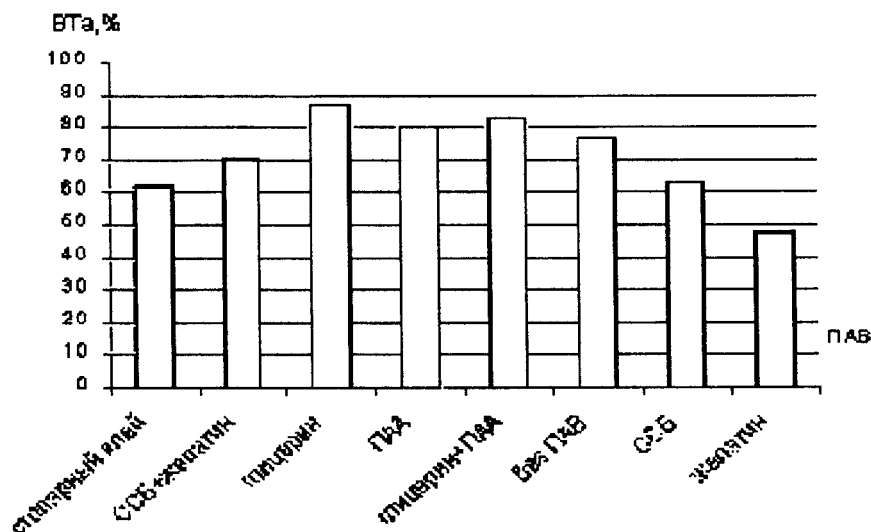


Рис. 2 Анодный выход по току в электролитах с разными ПАВ

Из рисунка 2 видно, что наибольший анодный выход по току достигается при введении в электролит глицерина – 86,4 %. Хороший эффект оказывает также добавление в электролит глицерин+ПАА и ПАА, анодный выход по току в таких электролитах составляет 82,6 и 80,0 % соответственно. Кроме того, введение в электролит ПАА приводит к флотации мелкого шлама и собиранию его в виде пены на поверхности электролита, что позволяет уменьшить попадание шлама в катодный осадок и тем самым улучшить качество осадка свинца на катоде. Меньший катодный выход по току дает введение в электролит ССБ+ желатина, ССБ и столярного клея (70,1, 62,8 и 62,1 %). Введение в электролит желатины оказалось наименее эффективным – анодный выход по току в таком электролите составляет 47,5 %.

Эффективность влияния глицерина на процесс растворения аккумуляторных пластин можно объяснить образованием комплексных соединений его с ионами свинца, что позволяет значительно увеличить предельную растворимость свинца [7]

В результате проведенных исследований установлено, что разные поверхностно-активные вещества в разной степени оказывают влияние на процесс растворения аккумуляторных пластин.

Влияние поверхностно-активных веществ на скорость процесса растворения аккумуляторных пластин при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов определяется двумя типами воздействий:

- 1) косвенное (опосредованное) – введение поверхностно-активных веществ позволяет повысить допустимую катодную плотность тока, а тем самым и рабочую плотность тока, повышение плотности тока приводит к увеличению скорости процесса растворения;
- 2) прямое – непосредственное влияние ПАВ на скорость растворения пластин, связанное, вероятно, с понижением поверхностного натяжения на границе раздела фаз жидкость - твердое тело поверхностно-активными веществами.

Оптимальная скорость растворения может быть достигнута в электролитах с ПАВ, дающими высокую скорость растворения при сохранении высокого анодного выхода по току (глицерин, ССБ + желатина, ССБ).

Дальнейшие исследования в данном направлении помогут разработать эффективную технологию электрохимической переработки свинцово-кислотных аккумуляторов, что позволит снизить загрязнение окружающей среды и уменьшить количество опасных отходов.

РЕЗЮМЕ

Вивчено вплив різних поверхнево-активних речовин на процес розчинення акумуляторних пластин при електрохімічній переробці свинцево-кислотних акумуляторів в електролітах на основі кремнефтористоводневої кислоти. Проаналізовано вплив різних поверхнево-активних речовин на такі параметри процесу розчинення акумуляторних пластин як анодний вихід по струму, швидкість переходу свинцю в електроліт, швидкість опадання шламу. Знайдено поверхнево-активні речовини, що дають найбільшу швидкість розчинення акумуляторних пластин при збереженні високого анодного виходу по струму (глицерин, ССБ+желатина, ССБ).

SUMMARY

It was studied the influence of various surfactants on process of the storage plates dissolution at electrochemical lead-acid accumulators processing in electrolytes on a basis siliconfluorinehydrogen acid. The analysis of influence of different surfactants on such parameters of the process of the storage plates dissolution as anode output on current, speed of the lead carrying in electrolyte, speed of the sludge falling is given. The surfactants giving the greatest speed of the dissolution of the storage plates at conservation of the high anode output on current (the glycerine, SAB+gelatine, SAB). are found.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Металлинформ. – 2004. – №1-2 (32-33). – С.11.
2. Пат. 4107007 США, МКИ С 25 С 1/18. Process for the recovery of lead from scrapped lead batteries: Пат. 4107007 США, МКИ С 25 С 1/18/ A.F. Gaumann (Швейцария); Feldmeilen, V. Dancilovic-Matulas (Швейцария), D.L. Paulson (Швейцария); Wettingen. – №795418; Заявл. 09.05.1977; Оpubл. 15.09.1978; НКИ 204/116. – 9 с.
3. Пат. 4229271 США, МКИ С 25 С 1/18. Method of recovering lead values from battery sludge: Пат. 4229271 США, МКИ С 25 С 1/18/ R.D. Prengaman; H.B. McDonald (США), RSR Corp. – №42158; Заявл. 24.05.1979; Оpubл. 21.10.1980; НКИ 204/114. – 9 с.
4. Пат. 4272340 США, МКИ С 25 D 3/34. Electrowinning of lead from H₂SiF₆ solution: Пат. 4272340 США, МКИ С 25 D 3/34/ E.R. Cole (США); Jr., A.Y. Lee (США), D.L. Paulson; Rolla. – №164759; Заявл. 30.06.1980; Оpubл. 9.06.1981; НКИ 204/114. – 3 с.
5. Заявка 94031735 МКИ С 25 D 3/36, С 25 F 5/00. Бор фтористоводневий електроліт для вилучення свинцю з відпрацьованих акумуляторних батарей та нанесення покриттів з свинцю: Заявка 94031735 МКИ С 25 D 3/36, С 25 F 5/00/Сердюк О.І., Халамез В.М., Червонцева Н.М., Погрібняк В.Г. (Укр.), Заявл. 31.01.94.

6. Морачевский А.Г. Новые направления в технологии переработки лома свинцовых аккумуляторов (обзор) // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т.70. – Вып.1. – С.3-15.
7. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Применение электрохимических методов в технологии производства вторичного свинца // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т.66. – Вып.1. – С.3-16.
8. Морачевский А.Г., Коган М.С., Демидов А.И., Вайсгант З.И. Взаимодействие сульфата свинца с расплавом гидроксида натрия при переработке вторичного свинцового сырья // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т.66. – Вып.8. – С.1871-1874.
9. Морачевский А.Г., Демидов А.И., Вайсгант З.И., Коган М.С. Переработка лома свинцовых аккумуляторов с применением щелочно-глицеринового электролита // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т.69. – Вып.3. – С.460-462.
10. Якимчук Д.П., Сердюк А.И., Червонцева Н.Н. Влияние ПАВ на процессы электрохимического осаждения свинца // Проблемы экологии. – 1999. – №2. – С.36-41.
11. Якимчук Д.П., Сердюк О.І., Червонцева Н.М. Вплив температури на параметри електрохімічного процесу вилучення свинцю з утилізованих акумуляторів // Вісник ДонДАБА. – 2001. – №2. – С.43-45.
12. Якимчук Д.П., Сердюк А.И., Червонцева Н.Н. Воздействие концентрации соли свинца на кинетику выделения свинца в электрохимической технологии переработки утильных аккумуляторов // Вестник ДонГАСА. – 2001. – №6. – С.59-62.
13. Исаева Н.В., Мосягин Д.В., Сердюк А.И. Подбор оптимальной концентрации свинца в электролите для переработки свинцово-кислотных аккумуляторов //Збірка доповідей III Міжнародної наукової конференції аспірантів та студентів “Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів”. – Том 1. – Донецьк. – 2004. – С.72-73.
14. Исаева Н.В., Дементьев Д.А., Сердюк А.И. Перспективы снижения загрязнения окружающей среды при переработке отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов //Збірка доповідей II Міжнародної наукової конференції аспірантів та студентів “Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів”. – Том 2. – Донецьк. – 2003. – С.75-76.
15. Байрачный Б.И., Орехова В.В., Харченко Э.П. и др. Справочник гальваника. – Харьков.: Прапор, 1988. – 173 с.
16. Прикладная электрохимия / Н.Г.Кудрявцев. – М.: Химия, 1975. – 552 с.
17. Орехова В.В., Байрачный Б.И. Теоретические основы гальваностегических процессов. – К.: Вища школа, 1988. – 207 с.
18. Блашук Е.Ф., Лаворко П.К. Гальванотехника. – М.К.: Гос. Научно-техническое изд-во машиностроительной литературы, 1961. – 246 с.
19. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. – Л.: Машиностроение, 1983. – 87 с.
20. Практикум по прикладной электрохимии/ Под ред. В.Н.Кудрявцева, В.Н.Варыпаева. – Л.: Химия, 1990. – 303 с.
21. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. – М.: Машиностроение, 1978. – С.115-122.

Надійшла до редакції 26.09.2004 р.

УДК 543

МОНИТОРИНГ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛОСАХ ЖИТЕЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕГИОНА

И.А.Шевчук, Е.М.Глушкова, Н.П.Шабанова

Постоянный мониторинг содержания макро- и микроэлементов в волосах человека позволяет прогнозировать состояние экологической среды в техногенном регионе, а также получать важную информацию для диагностики и лечения различных заболеваний. В нашей работе обобщены многочисленные результаты анализа волос жителей разных районов г.Донецка.

Методика исследования заключается в следующем. Пробы волос отбираются специалистом у людей, обратившихся за медицинской помощью. Волосы срезают с затылочной области головы у корней в нескольких местах. При этом учитывается, что волосы являются роговыми нитевидными производными кожи, которая участвует в обмене веществ и обновляется в среднем в течение 20 суток. Волосы являются наиболее надежным источником информации о содержании макро- и микроэлементов и отражают общий баланс элементов в организме человека.

Для проведения анализа пробу волос обрабатывают этиловым спиртом-ректификатом и раствором комплексона III при механическом встряхивании. После этого волосы промывают дистиллированной водой и высушивают при температуре 105-110 °С до постоянной массы. Для анализа берут на аналитических весах навеску волос массой 0,2-0,5 г и вскрывают ее концентрированной азотной кислотой с добавлением перекиси водорода. Параллельно основному определению проводят анализ «холостого» опыта. Измерения проводят на атомно-абсорбционном спектрометре «Сатурн-3» при условиях, описанных в работах [1, 2]. Оценку правильности проводят методом «введено-найденно», используя государственные стандартные образцы состава растворов ионов металлов производства СКТБ с ОП Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса. Также контроль правильности осуществляют сравнением результатов анализов с другими методами – фотометрическим и атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой.

При выборе условий определения и возможных пределов содержания элементов в волосах нами используются международные литературные данные [3, 4] (таблица 1). Следует отметить, что среднее содержание элементов в волосах продолжает уточняться [4].

Таблица 1. Среднее содержание элементов в волосах человека по международным данным

Элементы	Содержание, мг/20 г волос	
	[3]	[4]
Ca	64	—
Mg	1	—
Cu	0,31	0,15-1,6
Zn	5,2	2 – 5
Fe	0,6	0,1 – 1,0
Cr	0,076	0,002-0,040
Mn	0,025	0,002 – 0,020
Pb	—	0,002 – 0,1
Cd	0,001*	0,001 – 0,005

* Carlos G. Bruhn, Yose Y. Neira, Gonzalo D. Determination of Cd in hair and blood by tungsten coil electrothermal AAS with chemical modifiers // Talanta, 1999. – V.48, №3. – P.537-549.

В результате проведенных нами исследований выявлены некоторые закономерности распределения содержания макро- и микроэлементов в зависимости от их природы и происхождения. В ряде случаев обнаруживается взаимосвязь между содержанием элементов в волосах и в природных водах промышленного региона. Накопление элементов в волосах естественно связано с природным или техногенным происхождением элементов, а также с их формами нахождения в природе. В природе металлы находятся в растворимых и нерастворимых формах. Растворимые формы представляют собой ассоциаты, гидролизованные, коллоидные и псевдоколлоидные частицы, комплексные соединения с гуминовыми, фульвокислотами. Они являются источниками поступления металлов в воду, почву, пищу и организм человека.

Марганец. Марганец широко распространен в природе. По среднему содержанию в земной коре Mn превосходит все тяжелые металлы, уступая только железу. Ранее нами было показано, что содержание Mn в некоторых подземных и шахтных водах превышает ПДК в 2-25 раз [5]. В исследованных нами

пробах волос перевищення содержания ПДК в 1,1-4 раза по сравнению с международной нормой наблюдается у 20% обследованных.

Кальций. Среднее содержание Са в волосах по международным данным составляет 64 мг на 20 г волос. Проведенные нами исследования показали, что перевищення содержания Са в волосах наблюдается у 2% обследованных, а недостаток – у 75%. Недостаток Са колеблется в широких пределах и составляет от 1,5 до 30 раз.

Магний. По сравнению с Са, содержание Mg в волосах, в основном, превышает норму от 1,2 до 11 раз. Повышенное содержание Mg наблюдается у 80% обследованных, а недостаток – у 18%.

Железо. Определенное нами содержание Fe в волосах у 25% обследованных превышает норму в 1,2-3,5 раза, а у 40% ниже нормы в 1,2-6 раз.

Содержание микроэлементов, таких как Pb, Cu, Cr, Cd и др. может значительно изменяться во времени в окружающей среде, а, следовательно, и в организме человека. Поэтому исследования по мониторингу микроэлементов следует проводить систематически, накапливая информацию во времени.

Перевищення содержания микроэлементов в волосах наблюдается для Cu у 10% обследованных в 1,1-4 раза, для Pb – у 10% обследованных в 1,1-5 раз, для Cr – у 15% в 1,1-3 раза, для Cd – у 25% в 1,1-6 раз. Пониженное содержание обнаружено для Cu у 75% в 1,2-6 раз, для Cr – у 80% в 1,1-10 раз.

Такое содержание микроэлементов связано с экологической цепочкой вода → почва → пища → организм. Так, исследование отдельных источников воды в г. Донецке показывают, что наблюдается перевищення содержания ПДК для Cd в 1,2-2 раза, что в большей степени связано с промышленными факторами (таблица 2).

Содержание токсичных металлов (Pb, Cd) в волосах человека отражает содержание их во внутренних органах и может служить биологическим индикатором задержания их в организме. В связи с этим особенно следует отметить пониженное содержание Са и повышенное содержание Cd у 80% обследованных детей в возрасте до 10 лет. Этот вопрос заслуживает особого внимания и новых исследований.

Полученные нами данные используются как источник информации о содержании макро- и микроэлементов в волосах человека при оценке качества окружающей среды, для прогнозирования загрязнения окружающей среды токсичными металлами, а также для профилактики и диагностики заболеваний, вызванных дисбалансом элементов. Подобные исследования проводятся систематически, учитывая изменения содержания элементов в окружающей среде.

Таблица 2. Содержание Mn и Cd в некоторых водах в черте г. Донецка

Место отбора пробы	Содержание, мг/дм ³	
	Mn	Cd
Петровский р-н, колодец	0,03	0,002
Колодец в зоне влияния террикона	0,29	0,0012
Река Грузская	0,12	0,0012
Кировский р-н, балка Бабакова	0,73	0,00016
Кировский р-н, балка, шахта им. Горького	0,11	0,00068
ПДК в природной воде, мг/дм ³	0,1	0,001

РЕЗЮМЕ

Проведено моніторинг макро- та мікроелементів у волосі мешканців міста Донецька. Встановлено як підвищений, так і знижений вміст елементів у порівнянні з міжнародними нормами.

SUMMARY

Monitoring of macro- and microelements in hair of Donetsk inhabitants has been carried out. Heightened and loweened contents of elements were established in comparison with international norms.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скрининговые методы для выявления групп повышенного риска среди рабочих, контактирующих с токсичными химическими элементами. Методические рекомендации. – М., 1989. – 22 с.
2. Шевчук И.А., Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевченко Л.А., Глушкова Е.М., Рафалюк В.В., Шабанова Н.П., Романов С.Н. Определение макро- и микроэлементов в волосах человека // Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки. – 2002. – В.1. – С.301-302.
3. Человек. Медико-биологические данные (Публ. №23 Международной комиссии по радиологической защите). Коллектив авторов. – М.: Медицина, 1977. – 496 с.
4. Скальный А.В., Яцык Г.В., Одинаева Н.Д. Микроэлементозы у детей: распространенность и пути коррекции. Практическое пособие для врачей. – М., 2002. – 86 с.
5. Шевчук И.А., Алемасова А.С., Рокун А.Н., Глушкова Е.М., Шабанова Н.П. Определение тяжелых металлов в шахтных водах. Праці Міжнародного семінару „Мікродомішки у воді” / Київ, ІКХХВ НАН України, 2003. – 96 с.

Надійшла до редакції 22.07.2004 р.

УДК 551.557.5: 557.4

ВЛИЯНИЕ ВЫБРОСОВ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ГОРОДА ДОНЕЦКА СВИНЦОМ*А.Б.Ступин, Г.И.Жерякова, В.Н.Лозовой*

Выхлопные газы автомобильного транспорта - главный источник загрязнения окружающей среды свинцом. На него приходится 2/3 эмиссии этого металла [1,2]. За рубежом уже в первой половине прошлого века проводились исследования загрязнения почв, сельскохозяйственной продукции тяжелыми металлами, изучались закономерности распространения тяжелых металлов в воздухе в составе выбросов, осаждения их, поведение в почве, попадание в растения. Пик исследований загрязнения окружающей среды свинцом в результате работы автотранспорта за рубежом приходится на 70-80-е годы. В нашей стране лишь сравнительно недавно стали уделять внимание этой проблеме [3-5].

Повышенное внимание к загрязнению окружающей среды свинцом связано с тем, что почти все тяжелые металлы (ТМ) (например, Fe, Co, Mn, Cu, Mo, Zn) в небольших концентрациях являются микроэлементами с выраженной биологической ролью, то есть они необходимы для развития живых организмов и растений. Исключением являются свинец, кадмий и ртуть. Их относят к группе токсичных тяжелых металлов, которые негативно воздействуют не только на биоту, но и на физико-химические свойства почв.

Тетраэтилсвинец в количестве 400-500 мг/л добавляют к бензиновому топливу для повышения его устойчивости к детонации, увеличения КПД двигателя внутреннего сгорания. Приблизительно 75% свинца выделяется в атмосферу вместе с отработавшими газами автомобилей. Диаметр выделяющихся частиц варьирует от десятых долей до нескольких микрон. Наиболее крупные из них сразу оседают в непосредственной близости от автострад. В результате оседания более мелких частиц, находящихся во взвешенном состоянии, формируется вторая зона загрязнения. Большинство исследователей сходятся на том, что зона осязательного загрязнения свинцом простирается на 50-100 м от автомагистрали [2]. Ширина этой зоны зависит от интенсивности автомобильного движения, метеоусловий, топографических особенностей местности, наличия строений и других факторов. Изменения содержания вредных веществ в воздушном пространстве неравномерны, их распространение обусловлено закономерностями турбулентной диффузии. Среди метеофакторов особое значение имеют направление и скорость ветра, температурная стратификация атмосферы, влажность воздуха. Чем больше скорость ветра, тем интенсивнее перемешивание выброса и тем ниже, при прочих равных условиях, содержание вредных веществ. Высокие концентрации загрязнений обнаруживаются в безветренную погоду. С ростом влажности, особенно в период туманов, концентрация загрязнителей в воздухе возрастает (за исключением соединений, способных гидролизаться). При этом происходит конденсация влаги на частицах пыли, которые за счет этого утяжеляются, опускаются и концентрируются в более узком слое приземного воздуха. Газообразные вещества, растворяясь в конденсате этих частиц, также накапливаются в нижних слоях атмосферы.

Установлены количественные связи между содержанием тяжелых металлов в атмосферном воздухе и выпадением их на территории городов [6]. Для свинца существует очень высокая корреляция между содержанием его в атмосфере и почве, описываемая уравнением прямой с коэффициентом корреляции 0,99.

Попавший в почву с выбросами свинец включается в цикл физических, химических, физико-химических превращений. Вначале доминируют процессы механического перемещения и конвективной диффузии. Свинец мигрирует как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях с преобладанием второго процесса [2].

Почва обладает способностью связывать поступивший в нее техногенный свинец. Процесс сорбции включает несколько направлений: полный обмен с катионами поглощающего комплекса почв (неспецифическая адсорбция) и ряд реакций комплексообразования свинца с донорами почвенных компонентов (специфическая адсорбция). Выявлена большая роль гумусного вещества почвы в связывании Pb [7].

Пока не совсем ясно, в каких формах свинец доступен для растений, выявлены лишь общие закономерности поведения этого металла в почве.

Таким образом, Pb – самый малоподвижный металл из всех тяжелых металлов в системе почва – растение. В почве свинец находится чаще всего в связанном состоянии. Но в кислой среде, при низком содержании органического вещества, высоком уровне загрязнения он переходит в состояние, доступное для растений.

Для оценки распределения вредных выбросов от работы автомобильного транспорта по территории города, выявления наиболее загрязненных участков на данном этапе работы нами проведены фронтальные натурные исследования загрязнения почв города Донецка свинцом.

Придорожні ґрунти в місті Донецьку відрізняються багатоманітністю. В основному пахотні ґрунти – це чорнозем звичайний з вмістом гумусу 5-6%. Ґрунти, примикаючі до транспортних ліній, по-видимому, в зв'язі з проведенням різних дорожніх заходів (будівництво, ремонт, боротьба з гололедом), збагачені піском, глиною, шлаками і др.

Вибір проб ґрунту проводили восени в період інтенсивного випадіння дощів (через 1-2 дні після дощу) при температурі близько 20 °С, помірного вітру, підвищеної вологості повітря на відстані 1-5 м від проїзної частини дороги в місцях, де рослинний покрив відсутній. Для порівняння відбирали ґрунти від автодоріг – в глибині житлових районів, в зонах відпочинку, в огорожних ділянках. Вибір проб ґрунту проводили в відповідності з вимогами ГОСТ 17.4.4.02-84 і 17.4.3.01-83 на глибині 0-20 см. Частина проб відбирали послідовно на глибині 0-5 і 5-20 см, що рекомендується для контролю забруднення поверхнево розподіленими речовинами (зокрема, важкими металами). Всього відібрано більше 150 проб, 97 з них брали поблизу автодоріг (на відстані 1-5 м), 26 – на відстані 200 - 1500 м від доріг, інші – при послідовному виборі і дослідженні пахотних ґрунтів.

Підготовлені до зберігання проби ґрунту розкладали з допомогою кислот в відповідності з методичкими вказівками [8] для переведення присутніх сполук свинцю в рідку фазу і аналізували методом атомної абсорбції на спектрофотометрі С-115 ПКС в пламени ацетилен-повітря з використанням режиму компенсації неатомного поглинання. Визначали загальний вміст свинцю в ґрунтах.

Контроль забруднення ускладнюється існуючою високою просторовою мінливістю вмісту токсичних важких металів в ґрунтах. Для свинцю, наприклад, ця мінливість в середньому становить 20% [3]. Тому виділення антропогенного забруднення на фоні високої природної варіації вмісту ТМ в ґрунті ускладнено.

Для проведення гігієнічної оцінки забрудненості техногенних природних об'єктів в системі моніторингу навколишнього середовища важливу роль грають нормативи гранично-допустимого вмісту забруднень. Розробка цих нормативів є складним процесом, особливо для ґрунтів, внаслідок їх величезної різноманітності, труднощів при створенні стандартних зразків і др. В нашій країні державними службами використовуються затверджені ще в СРСР ПДК деяких важких металів в ґрунті. Для Рb величина санітарної норми допустимої концентрації в ґрунті (ПДК) становить 32 (або фон + 20) мг/кг ґрунту. Тобто на фоновий вміст свинцю в даній нормі приходиться 12 мг/кг ґрунту. В останнє час державними службами Донецької області при визначенні рівня забруднення ґрунтів промисловими підприємствами в якості фонових використовуються дані про вміст ТМ в ґрунтах, розташованих віддалено від джерел забруднення. Регіональний фон для чорноземів в Донбасі становить 18-20 мг/кг ґрунту.

В літературі часто обговорюється питання про нормативах ПДК важких металів в ґрунтах [9, 10]. Більшість авторів вважає, що існуючі в даний час державні ПДК потребують перегляду і уточнення. В Західній Європі широке поширення отримали ПДК, розроблені в 1980 році Клоке для великої кількості ТМ [11]. Вони знаходяться в більш коректній співвідношенні з фоновими концентраціями і з особливостями поведінки різних металів в системі ґрунт-рослина. Але і ці ПДК, на думку німецьких, англійських авторів, потрібно уточнювати.

Враховуючи вищеописані особливості поведінки свинцю в ґрунті, а також той факт, що придорожні ґрунти не використовуються для вирощування продуктів харчування, в даній роботі ми приймали як норматив для свинцю ПДК за Клоке – 100 мг/кг с.м. ґрунту.

Проведене нами послідовне вимірювання вмісту свинцю в ґрунтах показало, що він досить швидко мігрує з поверхні ґрунту вглиб. Приблизно в половині досліджуваних проб вміст свинцю вище в нижньому шарі (5-20 см). В основному ж ці величини близькі і відрізняються на 1-15%.

Більшість центральних вулиць Донецька є основними проїздами автомобільного транспорту. Для оцінки їх забрудненості вибір проб вздовж вулиць проводили, згідно ГОСТ, по можливості, через кожні 1-2 км. Крім того, досліджені придорожні ґрунти вулиць, не являючись основними проїздами, але розташовані в центральній частині міста. Вулиці Артема, Челюскінцев є основними проїздами лише частково, але досліджені повністю. Вздовж проспектів Павших Коммунарів і Дзержинського проби відбиралися тільки в частині основного проїзду. Отримані дані представлені в таблиці 1.

Високі значення вмісту Рb в придорожніх ґрунтах вулиці Університетської спостерігаються на всьому протязі вулиці. В результаті середнє значення перевищує ПДК (101,8 мг/кг с.м.). Найбільш забруднені ділянки: між пр. 25-ліття РККА і пр. Маяковського, а також в районі розташування ОБЛСТАТ.

Некілько більш низький вміст свинцю вздовж головної вулиці міста – ім. Артема. Виявлений діапазон концентрацій свинцю 49,8-85,1 мг/кг ґрунту. Більше забруднені ділянки між проспектами Лагутенко і 25-ліття РККА (85,1 мг/кг) і між вул. Россини і Шахтерською площею (76,3 мг/кг).

Сильно забруднені ґрунти по вулиці Щорса, особливо на ділянці, розташованій на території Ворошиловського району (середнє значення 105,8 мг/кг ґрунту), незважаючи на те, що тут дозволено

только одностороннее движение. Самая высокая степень загрязнения обнаружена в районе пересечения с Театральным проспектом (120,4 мг/кг). Такая высокая загрязненность может быть связана с плотной жилой застройкой при небольшой ширине улицы.

Таблица 1.

Загрязнение свинцом придорожных почв основных проездов в городе Донецке

Название проезда	К-во проб	Диапазон концентраций Pb, мг/кг с.м.	Среднее значение мг/кг с.м.
УЛИЦЫ			
Артема	6/0*	49,8 - 85,1	63,9
Университетская	4/1	85,9 - 123,7	101,8
Щорса	2/1	91,1 - 120,4	105,8
Челюскинцев	3/0	48,2 - 85,7	65,8
Р. Люксембург	2/0	45,6 - 61,2	53,4
Кирова	3/0	69,4 - 87,9	81,5
Югославская	2/2	116,2 - 362,5	239,4
Ткаченко	2/0	50,6 - 78,7	64,6
Куприна	3/1	64,5 - 118,1	83,8
Куйбышева	2/0	61,4 - 79,3	70,4
Левобережная	2/1	89,6 - 121,9	105,8
Одинцова	2/1	69,2 - 173,1	121,2
Светлого Пути	2/0	73,2 - 89,8	81,5
ПРОСПЕКТЫ			
Ленинский	5/1	43,5 - 112,8	65,4
Киевский	4/1	91,8 - 109,5	100,6
Б. Хмельницкого	2/0	39,2 - 66,7	53,0
Мира	3/1	56,2 - 168,5	95,9
Ильича	3/0	48,2 - 98,3	69,8
Павших Коммунаров	2/1	66,7 - 162,1	114,4
Панфилова	2/2	106,1 - 118,8	112,5
Дзержинского	2/0	67,2 - 81,4	74,3
Шведова	2/0	82,1 - 90,4	86,3
БУЛЬВАРЫ			
Пушкина	3/1	27,2 - 101,1	57,4
Шевченко	2/0	63,2 - 85,8	74,5
Шахтостроителей	2/0	61,6 - 73,4	67,5

* Цифра за чертой обозначает количество проб, содержащих свинец более ПДК

Ленинский проспект наиболее загрязнен свинцом в низинной части, в районе Мариупольской развилки (112,8 мг/кг).

Значительно загрязнен Киевский проспект практически на всем его протяжении (среднее содержание Pb 100,6 мг/кг почвы). Наибольшее загрязнение обнаружено в районе расположения завода ТОЧМАШ (109,5 мг/кг).

На проспекте Мира высокое загрязнение обнаружено в районе шахты им. Калинина (168,5 мг/кг). Среднее значение содержания свинца в почвах проспекта приближается к ПДК (95,9 мг/кг).

Проспект Ильича наиболее сильно загрязнен в районе дворца спорта «Дружба» (98,3 мг/кг).

Очаг высокого загрязнения свинцом обнаружен на проспекте Павших Коммунаров. Он расположен в центральной части проспекта, относящейся к основным проездам в городе, на участке между ул. Левобережная и площадью Коммунаров, в районе ул. Набережная (162,1 мг/кг). Высокая степень загрязнения придорожных почв наблюдается вдоль всей улицы Левобережная. Среднее значение содержания свинца выше ПДК (105,8 мг/кг). Особенно много свинца обнаружено в почве в районе мотодрома (121,9 мг/кг).

По проспекту Панфилова во всех отобранных пробах содержание свинца превышает ПДК.

Вдоль улицы Югославская вблизи Смоляниновского цеха КХЗ обнаружена область самого высокого в Донецке загрязнения свинцом – 362,5 мг/кг с.м. почвы. Возможно, к автотранспортным здесь присоединяются и промышленные выбросы. Однако на улицах, примыкающих к Рутченковскому КХЗ, ДМЗ, аномально высоких концентраций свинца не обнаружено.

По улице Одинцова очень высокое загрязнение свинцом обнаружено в пробе, взятой в самой низкой точке балки (173,1 мг/кг).

Превышение ПДК свинца в почве обнаружено вдоль улицы Куприна в районе Гормашзавода (118,1 мг/кг).

Много свинца содержится в придорожных почвах улиц Кирова, Куйбышева, Светлого Пути, проспектов Шведова, Дзержинского, бульвара Шевченко.

Анализ взятых проб показал довольно высокую степень загрязнения бульвара им. Пушкина (таблица 1). Вблизи проезжей части в начале бульвара (от проспекта 25-летия РККА) содержание Pb превышает ПДК (101,1 мг/кг), в пешеходной части загрязнение ниже (43,8 мг/кг), а в конце бульвара, в районе пересечения с бульваром Шевченко, оно составляет 27,2 мг/кг.

Остальные, не вошедшие в таблицу 1 проезды, загрязнены в меньшей степени. Содержание свинца в их придорожных почвах колеблется в диапазоне 40-70 мг/кг.

Данные о загрязненности свинцом придорожных почв в местах выезда (въезда) из города показали, что, по-видимому, разница в загруженности транспортом их не очень велика. Исследованы 10 выездов: Макеевское шоссе, Красноармейское шоссе, Ясиноватское шоссе, Мариупольское шоссе, улицы Кирова, Петровского, Пухова, Баумана, Прохоровская, Нижнекурганская. Содержание свинца в почвах колеблется от 43,5 (Ленинский проспект – Мариупольское шоссе) до 69,9 мг/кг (улица Баумана – Старобешеве). Наиболее загрязнены выезды в Старобешеве по ул. Баумана и Пухова (62,5 мг/кг), а также Красноармейское шоссе (58,1 мг/кг). Исключением является Макеевское шоссе. В двух отобранных пробах придорожных почв (в районе мотеля и пересечения с улицей Горностаевская) оказалось очень низкое содержание свинца – соответственно 26,1 и 25,3 мг/кг.

Анализ почв, отобранных вблизи вокзалов города показал, что наиболее чистыми являются почвы в районе аэропорта (22,4 мг/кг), железнодорожного вокзала – 36,0 мг/кг, автовокзала «Путиловский» – 34,8 мг/кг. Почва вблизи автовокзала «Южный» загрязнена в большей степени – 74,4 мг/кг, а автостанция «Центр» – значительно превышает ПДК (178,2 мг/кг). Вероятные причины такой высокой загрязненности: автостанция расположена в низком месте, вокруг достаточно плотная застройка, рядом проходят железнодорожные пути, по которым идут перевозки кокса для металлургического завода.

Необходимо отметить существенное влияние топографических факторов на загрязнение придорожных почв. В пробах, отобранных в самых низких точках дорог по улице Одинцова и проспекта Панфилова, содержание Pb превышает ПДК и составляет, соответственно, 173,3 и 118,8 мг/кг почвы. В районе Мариупольской развилки содержание свинца 112,8 мг/кг. Упомянутые ранее бульвар Пушкина (начало) и автостанция «Центр» также расположены в низких точках города.

Чтобы определить дальность влияния автомобильных выбросов на загрязненность почв свинцом, исследованы примыкающие к автодорогам пахотные почвы (таблица 2). Пробы отобраны в период, когда вспашка их уже была проведена.

Таблица 2.

Загрязненность пахотных почв свинцом в зависимости от расстояния до автомобильной дороги, мг/кг с.м.					
Расстояние от дороги	10 м	50 м	100 м	150 м	200 м
Мариупольское шоссе	26,6	26,1	24,5	24,9	24,0
Ул. Стратонавтов	35,9	29,5	25,3	24,0	23,4

Убыль величины содержания свинца в почве с увеличением расстояния от дороги свидетельствует о влиянии именно автотранспортных выбросов на загрязнение почв. Несколько более резкое падение содержания свинца в почве вблизи улицы Стратонавтов может быть связано с отсутствием зеленых насаждений вдоль дороги, на Мариупольском шоссе зеленая заградительная полоса есть.

С целью учета влияния промышленных выбросов было проведено исследование загрязнения свинцом почв, расположенных вдали от автомобильных дорог, на расстоянии 200-1500м. Это огороды, дачи, парки, скверы.

В огородах жилого частного сектора различных районов города было отобрано 10 проб. Загрязненность свинцом этих почв колеблется в пределах 22,7 – 36,3 мг/кг (таблица 3). Наименее загрязнены почвы в Кировском районе: садовое товарищество «Университет» - 22,7 мг/кг, микрорайон «Текстильщик» - 24,7 мг/кг; в Киевском (23,5 мг/кг и 24,8 мг/кг) и Пролетарском районах. Повышенные значения в Ленинском (36,3 мг/кг) и Куйбышевском (35,2 мг/кг) районах. В среднем величина загрязнения огородных почв свинцом по городу составляет 27,8 мг/кг и превышает региональные фоновые концентрации.

Исследованы почвы в местах отдыха горожан. В Горсаду на расстоянии примерно 200-250 м от улицы Университетская в почве содержится 41,2 мг/кг свинца; на таком же расстоянии от бульвара Шевченко перед Дворцом детей и юношества – 28,2 мг/кг. На территории детского сада в микрорайоне «Солнечный» содержание свинца составляет 32 мг/кг почвы. В районе ул. Прожекторная на территории школы – 22,4 мг/кг.

В почве парка им. Щербакова зафиксировано 33,9 мг/кг Pb на расстоянии примерно 1-1,2 км от автодорог; в парке им. Ленинского Комсомола загрязненность падает с увеличением расстояния от проспекта Мира и составляет 31,3 мг/кг на расстоянии 700 м и 25,0 мг/кг на расстоянии 2000 м.

Таким образом, содержание свинца в почвах зон отдыха горожан также превышает фоновые показатели.

Исследовано загрязнение почв свинцом в административных районах города. В левой части таблицы 3 приведены данные о содержании свинца в придорожных почвах всех типов проездов. Наиболее загрязнен Куйбышевский район города. Здесь более 45% отобранных проб почвы содержат свинца более ПДК. Однако даже поверхностное наблюдение позволяет утверждать, что транспортный поток по основным проездам Куйбышевского района не так интенсивен, как по центральным улицам города. В Куйбышевском районе сосредоточены предприятия химической промышленности: завод химических реактивов, участок коксохимического завода, ГНИИРеактивэлектрон и его опытное производство, АП «Донтехрезина» и другие. Известно, что существенный вклад в загрязнение окружающей среды свинцом вносят предприятия цветной и черной металлургии, коксохимии, химические производства. Свинец выделяется с дымовыми газами при сжигании угля, газа, мазута, солянки и других нефтепродуктов. Выбросы промышленных предприятий, котельных производятся на значительной высоте и распространяются на большие расстояния в соответствии с розой ветров. Все перечисленные предприятия есть на территории города Донецка и они оказывают негативное влияние на почвенный покров города. Однако на данном этапе работы мы не можем вычленивать эту составляющую загрязнения почв свинцом.

Вторым по загрязненности свинцом в соответствии с полученными нами данными является Ворошиловский район. Здесь отобрано и исследовано наибольшее количество проб. Диапазон обнаруженных концентраций свинца в почвах 34,3-178,2 мг/кг с.м. Большое количество свинца накоплено в почвах Калининского района. Значительно загрязнены Киевский и Ленинский районы. Наиболее чистыми, по нашим данным, можно считать придорожные почвы Пролетарского района.

В целом диапазон концентраций свинца в придорожных почвах города очень велик (26,1-362,5 мг/кг).

В почвах, удаленных от автомобильных дорог в городе (табл. 3), все приведенные величины содержания свинца превышают региональные фоновые концентрации. Наиболее загрязнены почвы Ворошиловского (диапазон концентраций 33,9 – 41,5 мг/кг почвы), Куйбышевского (24,5-35,2), Ленинского (23,9 – 36,3) районов. Меньше всего свинца содержится в почвах Пролетарского района.

Таким образом, полученные нами данные одноразового обследования позволяют ориентировочно судить о степени загрязнения почв города Донецка свинцом, определить районы наиболее сильного загрязнения, выбрать пункты наблюдения за транспортными потоками с привлечением в дальнейшем методов управления ими. Для получения более точных данных необходимы многолетние наблюдения в разные сезоны года.

Таблица 3.

Распределение загрязнения почв свинцом в административных районах города Донецка

Наименование района	Загрязнение почв на расстоянии 1 – 5 м от дороги				Загрязнение почв на расстоянии 200 – 1500 м от дороги			
	Кол-во проб	Кол-во проб > ПДК	Диапазон концентраций свинца в почвах, мг/кг с.м.	Среднее содержание, мг/кг с.м.	Кол-во проб	Кол-во проб > ПДК	Диапазон концентраций свинца в почвах, мг/кг с.м.	Среднее содержание мг/кг с.м.
Ворошиловский	24	5	34,3 - 178,2	85,5	3	0	33,9 - 41,5	34,2
Калининский	9	4	26,1 - 168,5	83,1	2	0	28,2 - 30,3	29,3
Киевский	18	3	30,5 - 109,5	67,4	4	0	23,5 - 31,3	26,2
Кировский	8	0	30,9 - 87,9	69,5	4	0	22,7 - 32,0	27,4
Ленинский	13	2	30,6 - 118,1	69,1	3	0	23,9 - 36,3	30,5
Куйбышевский	11	5	34,6 - 362,5	112,9	4	0	24,5 - 35,2	32,9
Буденновский	4	0	69,9 - 89,6	69,7	2	0	25,1 - 28,5	27,2
Пролетарский	5	0	42,1 - 55,6	48,9	2	0	22,4 - 24,6	23,5
Петровский	5	0	51,6 - 65,2	58,4	2	0	23,7 - 29,2	26,5
В целом по городу	97	19	26,1 - 362,5	73,8	26	0	22,4 - 41,5	28,5

Выводы.

1. Придорожные почвы в городе Донецке существенно загрязнены свинцом. Превышение ПДК свинца обнаружено в 20% отобранных проб почвы. С учетом проб, содержащих свинца более 90 мг/кг, то есть близко к ПДК, эта величина возрастает до 35%. Диапазон обнаруженных концентраций свинца в придорожных почвах города составляет 26,1-362,5 мг/кг.

2. Все без исключения пробы, отобранные вдали от автомобильных дорог, на расстоянии 200-1500 м, содержат свинец в количестве, превышающем фоновое его содержание, принятое для изучаемого региона. Диапазон концентраций свинца в этих почвах составляет 22,4 – 41,5 мг/кг.

3. Наиболее загрязнены свинцом центральные улицы города, являющиеся основными проездами автомобильного транспорта: Университетская, Щорса, Левобережная, Югославская, Куприна, Светлого Пути, Одинцова; проспекты Панфилова, Мира, Ильича, Павших Коммунаров, Киевский.

4. Самые загрязненные свинцом придорожные почвы в Куйбышевском, Ворошиловском, Калининском, Киевском и Ленинском районах. В остальных районах города превышение ПДК свинца в почвах не наблюдалось. Наименее загрязненным можно считать Пролетарский район.

5. Обнаружены очаги наиболее высокого накопления свинца в придорожных почвах: улица Юго-славская (ср. 239,4 мг/кг с.м.), проспект Панфилова (ср. 112,5 мг/кг с.м.), автостанция «Центр» (178,2 мг/кг с.м.), проспект Мира в районе шахты им. Калинина (168,5 мг/кг с.м.), участки улиц Университетская и Щорса, расположенные между бульваром Шевченко и проспектом 25-летия РККА, район автомотодрома (между пр. Павших Коммунаров и ул. Левобережная) и др.

РЕЗЮМЕ

Проведено фронтальне натурне дослідження розподілу шкідливих викидів від автомобільного транспорту по забрудненню ґрунтів міста Донецька свинцем. Виявлені найбільш забруднені ділянки в місті. Отримані дані дозволяють вибрати пункти спостереження за транспортними потоками з метою подальшого використання методів керування ними й зниження кількості шкідливих викидів від автомобільного транспорту в місті.

SUMMARY

Face-to-face natural research of distribution of harmful emissions from motor transport on pollution of ground of city of Donetsk by lead is carried out. The most polluted sites in city are revealed. The received data allow to choose points of supervision over transport streams with the purpose of further use of methods of management by them and reductions in quantity of harmful emissions from motor transport in city.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ровинский Ф.Я. и др. Тяжелые металлы: дальнейший перенос в атмосфере и выпадение с осадками // Метеорология и гидрология. – 1994. – №10. – С.5-13.
2. Покровская С.Ф. Регулирование поведения свинца и кадмия в системе почва-растение. – М.: НИИТЭИагропром. – 1995. – 52 с.
3. Экологическая безопасность транспортных потоков. Под ред. Дьякова А.Б. – М.: Транспорт. – 1989. – 128 с.
4. Хомяк Я.В., Скорченко В.Ф. Автомобильные дороги и окружающая среда. – Киев: Вища школа. – 1983. – 160 с.
5. Ступин А.Б., Жерякова Г.И., Лозовой В.Н. Экологические проблемы автотранспорта в Донецке и Донецкой области // Вісник Донецького університету. – 2004. – №1. – С.442-448.
6. Тютюнник Ю.Г. О зависимости содержания тяжелых металлов в городских почвах от уровня загрязнения атмосферы // Агрохимия. – 1992. – №7. – С.28-33.
7. Кирпичников Н.А., Черных Н.А., Черных И.Н. Влияние антропогенных факторов на распределение тяжелых металлов в почвах ландшафтов юга московской области // Агрохимия. – 1993. – №2. – С.93-101.
8. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных и продуктах растениеводства. – М.: ЦИНАО. – 1989. – 62 с.
9. Ильин В.Б. О надежности гигиенических нормативов содержания тяжелых металлов в почве // Агрохимия. – 1992. – №12. – С.78-85.
10. Большаков В.А., Борисочкина Т.И., Краснова Н.М. Нормирование загрязняющих веществ в почве // Химизация сельского хозяйства. – 1991. – №9. – С.10-14.
11. Kloke A. Richtwerte 80. Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente Kulturboden // Mitteilungen VDLUFA. – 1980. – H.1-3.

Надійшла до редакції 28.02.2005 р.

УДК 577.4:543.064

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ
С ПРОИЗВОДНЫМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Т.В.Петренко*, Т.А.Сморжевская, А.Б.Ступин

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

Взаимодействие водорастворимых высокомолекулярных соединений с катионами щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов вызывает постоянный неослабевающий интерес исследователей. Изучению комплексообразования макромолекул с солями металлов в растворах посвящено множество работ, однако практически все эти работы имеют четко выраженную узкую направленность – рассмотрение всевозможных прямых и косвенных доказательств существования взаимодействий в растворах субстрата и реагента [1]. Для этой цели применяются самые разнообразные физико-химические методы исследования – ИК, УФ спектроскопия, вискозиметрия, кондуктометрическое и потенциометрическое титрование и т.д. Очень много внимания уделяется стехиометрии взаимодействий в растворах и, практически, нет попыток использовать накопленный материал для исследования реальных возможностей селективного извлечения токсичных тяжелых металлов из сточных вод различных производств, из иловых полей и шламоотстойников с целью последующего их вторичного использования, для обезвреживания и очистки импактно загрязненных почв. Для этого необходимо исследование условий, при которых происходит образование прочных нерастворимых комплексных соединений, выпадающих в осадок, а не равномерно существующих в растворах. Следует отметить, что очень мало внимания исследователями уделяется изучению механизма взаимодействия между субстратом и реагентом, знание которого крайне необходимо для выбора способов очистки сточных вод и извлечения из них ценных компонентов для определенных типов производств.

В связи с этим нами была поставлена задача изучить осаждение из растворов катионов металлов с помощью водорастворимых полимеров, проследить зависимость процесса от природы металла и химической структуры полимера.

Для решения поставленной задачи был необходим достаточно обширный набор солей металлов, имеющих различную химическую природу, а также набор водорастворимых полимеров с различной структурой. С этой целью мы выбрали катионы цинка Zn^{2+} , меди Cu^{2+} , никеля Ni^{2+} и свинца Pb^{2+} . Соли этих металлов имеют достаточно широкую и разнообразную реакционную способность – катионы цинка, меди и свинца обладают амфотерными свойствами, их окислы проявляют не только основные, но и слабощелочные свойства. Первые три металла находятся с правой стороны переходного ряда, что говорит об их склонности к образованию комплексных соединений, более того, к хелатированию различными лигандами, в том числе полидентантными.

Исследование реакционной способности этих четырех катионов по отношению к функциональным группам макромолекул даст обширную информацию о механизме взаимодействий, о выборе оптимальных условий осаждения, позволит приблизиться к пониманию основополагающего влияния структуры соединения, в форме которого металл находится в растворе, на процесс.

Для сравнения характера взаимодействия различных по своей природе катионов металлов – Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} – с водорастворимыми высокомолекулярными соединениями в растворах был выбран один полимер – частично гидролизованный полиакриламид марки “Праестол” с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$ и степенью гидролиза 25%, являющийся полиэлектролитом и наиболее реакционноспособный из всей представленной выше группы реагентов. Особенности строения этого высокомолекулярного соединения – наличие в макромолекуле помимо диссоциирующих карбоксильных групп неионогенных участков с электронодонорными амидными группировками – позволяют надеяться на образование при взаимодействии его с ионами металлов металлохелатов – комплексных соединений, отличительным признаком которых является наличие одного или нескольких металлоциклов и повышенная устойчивость по сравнению с нехелатными аналогами [2]. Такие комплексы образуются лигандами, содержащими два и более донорных центра, которые по стерическим возможностям способны координировать один ион металла. Вышеупомянутый полимер отвечает основным требованиям, предъявляемым к хелатирующим макролигандам – он обладает полидентантными функциональными группами и является конформационно нежестким, что позволяет не учитывать при реакциях такое требование, как заведомое металлоциклообразующее расположение донорных центров, необходимое для получения плоскоквадратных (копланарных) или тетраэдрических пространственных конфигураций, в которых, как правило, существуют металлоциклы [3]. Однако полимерный лиганд в отличие от низкомолекулярного характеризуется рядом

таллоциклы [3]. Однако полимерный лиганд в отличие от низкомолекулярного характеризуется рядом особенностей, затрудняющих исследование его физико-химических свойств. Этим, видимо, и объясняется недостаточная изученность многих хелатирующих макролигандов на основе синтетических полимеров. Для них необходимо учитывать три уровня структурной организации:

- молекулярный, отражающий химическое строение звеньев полимера, их распределение в цепи и стехиометрическую структуру самих цепей;
- надмолекулярный, учитывающий межмолекулярные взаимодействия, степень упорядоченности и упаковки макромолекул;
- топологический, характеризующий связанность элементов структуры полимеров (молекулярно-массовое распределение, параметры трехмерной структуры и т.д.).

В определенных условиях влиянием того или иного уровня можно пренебречь, что позволяет детально исследовать каждый уровень организации полимера. В разбавленных растворах полимера (около 2% массовых) происходит полный распад межмолекулярных связей и в результате каждая молекула полимера оказывается окруженной слоем молекул растворителя. В этом случае можно не учитывать второй и третий уровни пространственной организации полимера, а рассматривать только молекулярный уровень. Очень важным для процессов комплексообразования и, в частности, хелатообразования, является вопрос о конформации макромолекул в растворе. Когда полимер растворяется в хорошо совместимом («хорошем») растворителе, он может принимать самые разнообразные конформации благодаря свободному вращению вокруг многих простых связей в полимерной цепи, причем не все из этих конформаций являются доступными для комплексообразования. Таким образом, растворенная полимерная молекула не имеет одной статической формы, а может непрерывно изменять конформацию, т.е. имеет усредненную форму. Линейная полимерная цепь обычно имеет конформацию статистического клубка, т.е. широкий набор конформаций, ни одна из которых не является предпочтительной. В зависимости от термодинамики взаимодействия «полимер-растворитель» клубок может быть плотно сжатым или очень рыхлым. Строго говоря, статистический клубок является структурой, которая может находиться под различными углами к соседнему. Совершенно статистическая структура не может существовать, поскольку связь не является полностью гибкой. Однако существует тенденция рассматривать макромолекулу как статистический клубок, если она является сравнительно гибкой и если отсутствуют силы притяжения или отталкивания между соседними звеньями. Наличие в полимерной цепи полярных заместителей – карбоксильных и амидных фрагментов – приводит к различным типам взаимодействий и возникновению стерических препятствий для свободного вращения. Правда, в данном конкретном случае, заместители не являются слишком громоздкими, что позволяет считать молекулу достаточно гибкой. О гибкости молекулы свидетельствует значение экспоненты α в уравнении Марка-Хувинка (1), равное 0,78:

$$[\eta] = kM^{\alpha} \quad (1)$$

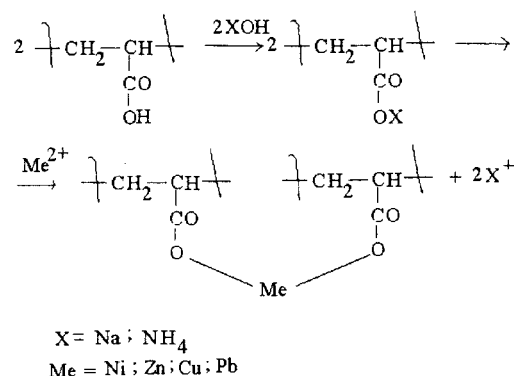
Известно [4], что в случае гибких макромолекул это значение близко к 0,8.

Таким образом, все вышесказанное в совокупности служит достаточным основанием для того, чтобы ожидать от гидролизованного полиакриламида разнообразных типов взаимодействий с электроноакцепторными катионами металлов.

Для исследований применяли исходные модельные растворы шестиводного нитрата никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$, пятиводного сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медного купороса), хлорида цинка $ZnCl_2$ в концентрациях 0,5 г/л в пересчете на металл и водный раствор полиакриламида с концентрацией 0,1%.

Гидролизированный полиакриламид – очень слабая органическая кислота, степень диссоциации ее крайне низка, а так как протекание обменной реакции катиона металла, которая, как мы полагаем, будет осуществляться в первую очередь лишь с кислыми группами, находящимися в ионизированном состоянии, то взаимодействие окажется возможным лишь с ничтожно малым количеством полимера. Мы предположили, что растворимые соли полиакриловых фрагментов полиакриламида со щелочными металлами или ионами аммония, являющиеся сильными электролитами и полностью диссоциирующие в растворах, будут эффективными реагентами для связывания ионов металлов.

Кроме того, при добавлении щелочного реагента, т.е. при увеличении pH раствора число электростатических зарядов возрастает, поэтому макроион начинает постепенно вытягиваться и при высокой плотности зарядов достигает нитеподобной структуры [5]. При этом играют роль два фактора: возрастание сил отталкивания между одинаково заряженными группами и возрастание сродства заряженных макромолекул к полярному растворителю. Это увеличивает стерическую доступность функциональных полярных групп для атаки акцептором и делает реакцию более вероятной:



Соответствующие растворы полиакрилатов натрия и аммония получали добавлением к 0,1%-ному раствору гидролизованного полиакриламида водных растворов NaOH или NH_4OH до pH=8.

Действительно, при проведении эксперимента по взаимодействию растворов солей вышеприведенных металлов с растворами полиакрилатов натрия и аммония было обнаружено, что во всех случаях происходит образование нерастворимых соединений, вероятнее всего отвечающих структуре полиакрилатов металлов по вышеприведенному химическому уравнению. При этом двухвалентные катионы исследуемых металлов должны связываться с двумя кислыми группами одной либо двух разных макромолекул растворимых полиакрилатов, сшивая отдельные участки макромолекул или разные макромолекулы, делая их более жесткими, что еще больше ухудшает растворимость и облегчает выпадение осадка.

Анализируя вышеприведенный химический процесс, не следует упускать из виду и возможность альтернативного протекания реакции образования нерастворимых соединений металлов – взаимодействие солей металлов с основаниями (с гидроокисью натрия или аммония) с образованием нерастворимых гидроокисей, выпадающих в осадок, осаждение которых стимулируется находящимся в реакционной смеси полиэлектролитом флокулянт по классической схеме:



В этом случае необходимо присутствие в реакционной среде стехиометрических количеств оснований. Полиакрилаты натрия и аммония были приготовлены, как описано выше, с остаточным значением рН реагента, равным 8. Известно [6], что $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Исходя из значения рН можно рассчитать концентрацию ионов OH^- , находящихся в растворе, пользуясь нижеприведенными зависимостями:

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \\ \text{pOH} &= 14 - \text{pH} \\ \text{pH} &= -\lg [\text{H}^+]; \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]; \\ \text{pOH} &= 14 - 8 = 6; \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-6} \text{ г-ион/л.} \end{aligned}$$

Таким образом, в растворах находится 10^{-6} г-ион/л свободных ионов OH^- . Как описано выше, для экспериментов были выбраны растворы солей металлов с концентрацией 0,5 г/л в пересчете на металл. Рассчитав концентрацию г-ионов соответствующих металлов в 1 л растворов их солей, получим значения, приведенные в табл. 1.

Таблица 1.

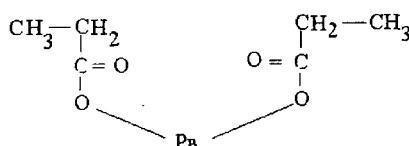
Me ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
С, г-ион/л	24*10 ⁻³	85*10 ⁻³	77*10 ⁻³	78*10 ⁻³

Как видно из данных табл. 1, концентрации солей металлов на несколько порядков превышают концентрацию ионов OH^- в используемых растворах полиакрилатов, что делает совершенно невозможным количественное выпадение осадка соответствующих гидроксидов.

Для подтверждения образования в растворах комплексов металлов нами были сняты УФ спектры разбавленных растворов реакционных смесей “полиакрилат-соль металла”. Полученные данные приведены на рис. 3. Наряду с УФ спектрами реакционных смесей были сняты для сравнения УФ спектры водных растворов гидролизованного полиакриламида и полиакрилатов натрия и аммония (рис. 1 и 2).

Как видно из рис. 1 УФ спектр гидролизованного полиакриламида характеризуется наличием интенсивного максимума поглощения при 202,6 нм, отвечающего $n \rightarrow \sigma^*$ переходам электронов карбонильной группы (ввиду близкого строения карбоксильной и амидной групп в УФ спектре образца нет расщепления максимума поглощения).

Как видно из рис. 3, УФ спектры реакционных смесей, содержащих равные объемы растворов полиакрилата натрия и солей металлов, также характеризуются наличием четко выраженных максимумов поглощения в интервале 240-265 нм, что свидетельствует о еще большем батохромном сдвиге и, соответственно, о другой природе окружения карбонильной группы. Чтобы проверить наше предположение о причине явления гипохромизма и батохромного сдвига в УФ спектрах реакционных смесей гидролизованного полиакриламида и солей металлов, мы провели модельный эксперимент на примере заведомо синтезированного пропионата свинца – модели элементарного звена фрагментов полиакриловой кислоты, связанной с катионом свинца:



На рис.4 приведен УФ спектр водного раствора пропионата свинца. Хорошо видно, что этот спектр характеризуется наличием точно такого же максимума поглощения как и на рис. 3 для случая реакционной смеси полиакрилата натрия и нитрата свинца.

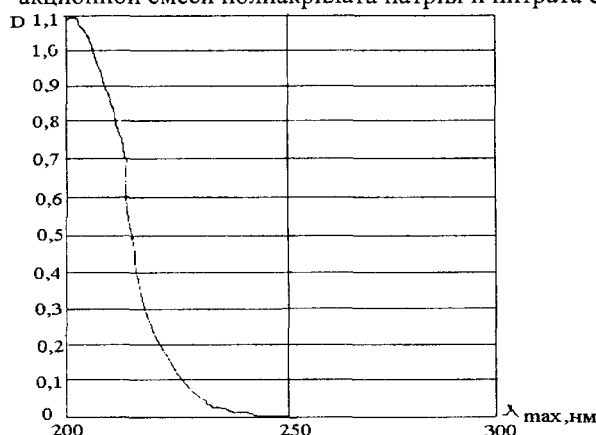


Рисунок 1. УФ спектр гидролизованного полиакриламида (C=0,005%)

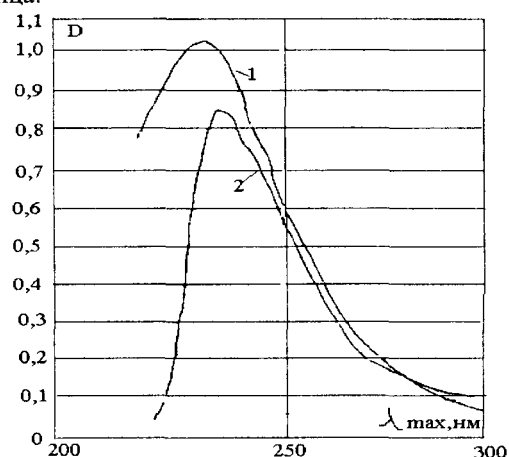


Рисунок 2. УФ спектры водных растворов:
1 – полиакрилата аммония;
2 – полиакрилата натрия (C = 0,0005 %)

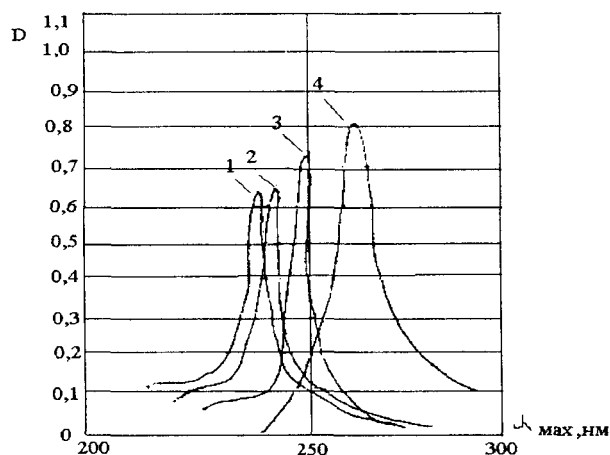


Рисунок 3. УФ спектры реакционных смесей:
1 – полиакрилат натрия + Zn^{2+} ; 2 – полиакрилат натрия + Cu^{2+} ; 3 – полиакрилат натрия + Ni^{2+} ; полиакрилат натрия + Pb^{2+} (C=0,0005%)

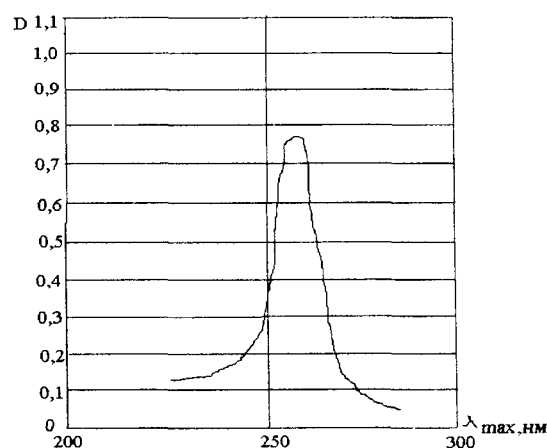


Рисунок 4. УФ спектр водного раствора пропионата свинца

УФ спектры же полиакрилатов натрия и аммония характеризуются наличием максимумов поглощения, соответствующих $n \rightarrow \sigma^*$ переходам электронов карбонильной группы, претерпевших довольно заметный bathochromic shift (т.н. "красное смещение") до 261,2 и 256,5 нм соответственно (рис. 2), что говорит об образовании нового соединения – натриевой и аммониевой соли полиакриловой кислоты, причем максимумы эти имеют более низкую интенсивность по сравнению с УФ спектром раствора полимера. Это явление носит название гипохромизма и характерно для групп, связанных в комплексы водородными либо другими связями. Таким образом, снижение интенсивности поглощения в растворе гидролизованного полиакриламида, содержащем гидроокиси натрия или аммония, по сравнению с индивидуальным раствором доказывает образование в нем соединений с ионами натрия и аммония.

Таким образом, вышеприведенные УФ спектральные исследования, на наш взгляд, убедительно доказывают факт обменной реакции между полиакрилатами щелочных металлов и аммония и солями тяжелых металлов. Приведенные выше эксперименты касаются качественной оценки взаимодействия между высокомолекулярным соединением и ионами тяжелых металлов, не затрагивая количественных аспектов реакции.

Нами изучены оптимальные соотношения реагента и субстрата, обеспечивающие максимальную степень осаждения. Для этого к постоянному объему субстрата (10 мл) добавлялись различные объемы реагентов, выпадающий осадок отфильтровывался и маточник постоянно анализировался на остаточное содержание в нем соответствующих катионов металлов. Полученные в результате экспериментов данные в молярных соотношениях «субстрат: реагент» приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Данные о молярном соотношении «субстрат: реагент» при взаимодействии полиакрилатов натрия и аммония с солями тяжелых металлов

Катион металла	К-во г-ионов металла в 10 мл раствора	К-во г-моль полимера для осаждения $\cdot 10^{-6}$	Молярное соотношение «субстрат: реагент»	Степень извлечения металла, %	
				полиакрилатом аммония	полиакрилатом натрия
Pb	0,000024	0,875	1:0,03	99,85	99,79
		2,625	1:0,11	99,95	99,86
		3,500	1:0,14	99,96	99,88
		7,000	1:0,29	99,93	99,82
		10,500	1:0,44	99,72	99,54
		14,000	1:0,58	99,53	99,30
		17,500	1:0,73	99,35	99,05
Ni	0,000085	1,750	1:0,02	99,59	99,50
		3,500	1:0,04	99,80	99,69
		7,000	1:0,08	99,75	99,64
		10,500	1:0,12	99,61	99,46
		14,000	1:0,16	99,42	99,15
		17,500	1:0,20	99,17	98,80
Zn	0,000077	0,175	1:0,002	97,70	97,48
		0,350	1:0,004	97,83	97,57
		2,100	1:0,02	98,56	98,21
		3,500	1:0,04	99,07	98,68
		4,550	1:0,06	98,92	98,45
		5,250	1:0,07	98,73	98,21
Cu	0,000078	1,750	1:0,02	99,19	99,41
		3,500	1:0,04	99,41	99,63
		5,250	1:0,07	99,59	99,79
		7,000	1:0,09	99,51	99,66
		10,500	1:0,13	99,32	99,40
		14,000	1:0,18	99,12	99,15

Как следует из данных табл. 2, для осаждения 1 г-иона свинца в оптимальном варианте необходимо всего лишь около 0,15 г-моль полимера, для осаждения 1 г-иона соответственно никеля, цинка и меди требуется 0,041, 0,045 и 0,067 г-моль полимера. Такое соотношение говорит о том, что механизм взаимодействия катионов металлов с полиакрилатами не сводится к чисто обменной реакции, а имеет более сложную природу. Скорее всего, такой результат можно объяснить мицеллярной структурой водных растворов полиакрилатов металлов: молекула высокомолекулярного полиакрилата является полиэлектролитом и представляет собой частицу, несущую на поверхности отрицательный заряд за счет ионизированных гидрофильных групп. Ионы щелочного металла и аммония переходят в раствор. При попадании в такую систему электролита происходит достройка агрегата (согласно терминологии Н.П. Пескова) с об-

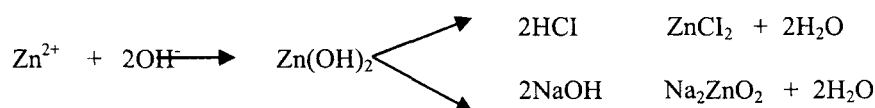
разованием двойного электрического слоя – образуется ядро мицеллы, вокруг которого формируется диффузный слой из противоионов [6].

Таким образом, благодаря мицеллярному структурообразованию молекула полиакрилата щелочно-го металла или аммония может связать многократное количество катионов тяжелого металла. Здесь скрыт большой практический смысл – очищаемая вода не загрязняется полимерным продуктом, так как полимеры берутся в недостатке. Выделяемый шлам обогащен металлом и является превосходным сырьем для дальнейшего металлургического передела или для самостоятельного использования после небольшой предварительной обработки.

Анализируя данные, представленные выше, можно отметить и ряд других любопытных закономерностей. Из всей приведенной группы металлов наиболее полно осаждается из растворов свинец. Причем, полиакрилат аммония является для осаждения свинца более эффективным реагентом по сравнению с полиакрилатом натрия. Это связано с амфотерным характером соединений свинца. В присутствии едких щелочей соединения свинца образуют водорастворимые плумбаты. Как правило, большинство солей свинца слабо-растворимы в воде, за исключением нитрата и ацетата и частично сульфата свинца. По всей вероятности, полиакрилат свинца также входит в число солей, крайне слабо растворимых в воде и поэтому обнаруживает хорошие результаты при осаждении. Близкими друг к другу являются результаты по осаждению солей никеля и меди из растворов. По своей химической природе соединения этих двух металлов очень близки между собой и проявляют свойства благородных металлов. Никель не обладает амфотерными свойствами и его соединения не растворяются в избытке едких щелочей. Медь, хотя и считается амфотерным элементом, ее гидроокись обладает очень слабыми кислотными свойствами и растворяется лишь в сильно щелочных растворах. Поэтому в данном случае слабоамфотерными свойствами соединений меди можно пренебречь. Большинство солей как никеля, так и меди, растворимо в воде, поэтому и полиакрилаты этих соединений обладают повышенной растворимостью по сравнению с полиакрилатом свинца, отсюда и несколько худшие результаты по осаждению катионов этих электролитов из растворов. Как соединения никеля, так и соединения меди обладают ярко выраженной способностью образовывать координационные соединения с различными молекулами или ионами-лигандами, обладающими свободными электронными парами (например, NH_3 ; H_2O и др.), поставляя свои вакантные энергетические уровни, в то время как лиганды предоставляют электроны [7]. Вокруг иона никеля может координироваться шесть лигандов, а вокруг меди – два или четыре. Благодаря этой способности соединения никеля и меди легко растворяются в водных растворах аммиака, образуя аммиакаты. Вероятно, способностью образовывать аммиакаты объясняются несколько худшие результаты осаждения ионов никеля и меди из растворов полиакрилата аммония по сравнению с полиакрилатом натрия.

Следует отметить еще одну особенность никеля и меди, состоящую в ярко выраженной склонности к образованию внутрикомплексных солей – хелатов. Атом никеля или меди, заместивший водород в кислотном фрагменте, связывается одновременно координационной связью с другим фрагментом – донором электронов. Хелатные комплексы никеля и меди отличаются крайне низкой растворимостью, что широко используется при их аналитическом контроле [7]. Макромолекулы гидролизованного полиакриламида в своей структуре помимо карбоксильных групп имеют и амидные фрагменты, атом азота которых обладает неподеленной электронной парой. Кроме того, карбонильные группы обоих фрагментов несут по две свободные электронные пары. Это делает их идеальными лигандами, могущими предоставлять свои электронные пары для координационных возможностей иона металла. По всей вероятности, ионы никеля и меди помимо обменной реакции с ионом водорода карбоксильной группы участвуют еще и в образовании донорно-акцепторных связей с лигандами макромолекул с получением сложных хелатных структур. Подобный процесс благотворно влияет на осаждение ионов никеля и меди из водных растворов, которое было бы не столь успешным без хелатообразования.

Переходя к извлечению катионов цинка из растворов его солей, мы наблюдаем несколько худший результат. Это связано с химической природой металла. Цинк намного более реакционноспособный элемент по сравнению с остальными металлами. Большинство его солей хорошо растворимы в воде. Соединения цинка амфотерны. Его гидроокись обладает как основными, так и кислотными свойствами, т.е. растворяется как в кислых, так и в щелочных растворах:



Помимо этого, соли цинка легко образуют комплексные соединения, в частности, аммиакаты с координационным числом 2,4 и 6, например:



Способностью вступать в реакцию как с раствором едких щелочей, так и с растворами аммиака объясняются близкие результаты, полученные при осаждении ионов цинка из раствора с помощью полиакрилатов натрия и аммония. Цинк также легко образует внутрикомплексные соли-хелаты, но они обладают более высокой растворимостью по сравнению с хелатами меди и никеля.

Таким образом, полиакрилаты щелочных металлов и аммония являются довольно эффективными реагентами для извлечения тяжелых металлов из растворов. В зависимости от природы извлекаемого металла необходимо в каждом конкретном случае тщательно подбирать реагент и условия его применения.

РЕЗЮМЕ

Виявлено, що при взаємодії гідролізованого поліакриламід в лужних розчинах з катіонами важких металів утворюються слабозчинні комплексні сполуки. Вони випадають в осад. В реакції бере участь на порядок менша кількість реагента в порівнянні з субстратом. Це дозволяє прогнозувати використання полімера в повному очищенні стічних вод від важких металів.

SUMMARY

In an interaction of hydrolyzed polyacrylamide in alkaline solutions with cations of heavy metals, poorly dissolved complex combinations are formed. They precipitate as sidement. In this reaction there is less reagent in comparison with substrat, allowing one to predict the effectiveness of polymers in removing heavy metals from waste water.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Shin M., Umebayashi Y., Kanzaki R., Ishiguro S. Formation of copper(II) thiocyanato and cadmium(II) iodo complexes in micelles of nonionic surfactants with varying poly(ethylene oxide) chain lengths// J. Colloid and Interface Sci. – 2000. – V.225. – №1. – P.112-118.
2. Amarasinghe K.D., Chowdhury S.K., Heeg M. Jane, Montgomery J. Structure of an η^1 nickel O-enolate: Mechanistic implications in catalytic enyne cyclizations// Organometallics. – 2001. – V.20. – №3. – P.370-372.
3. Буланов А.О., Лукьянов Б.С., Коган В.А., Станкевич Н.В., Луков В.В. Фото- и термохромные спирали. Новые металлохелаты на основе азометинов и гидразонов, содержащие спиропирановый фрагмент// Координац. химия. – 2002. – Т.28. – №1. – С.49-52.
4. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 256 с.
5. Колоїдна хімія з основами фізичної хімії високомолекулярних сполук: Підручник / О.О.Усков, Б.В.Еремечко, С.С.Перміщенко, В.В.Нижник. – К.: Вища школа, 1995. – 142 с.
6. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 487 с.
7. Bugella-Altamirano E., Gonzalez-Perez J. M., Sicilia-Zafra A. G., Niclos-Gutierrez J., Castineiras-Campos A. Metal chelates of N-carbamoylmethyl-iminodiacetate(2-) ion: Pap. 10th Italian-Spanish Conference on The modynamics of Metal Complexes (ISMEC'99), S. Martino al Cimino, June, 1999. Pt III. Synthesis, XRD structures and properties of N-carbamoylmethyl-iminodiacetic acid (H₂ADA) and cis-diaqua(N-carbamoylmethyl-iminodiacetato)nickel(II), $[\text{Ni(ADA)(H}_2\text{O)}_2]$ // Polyhedron. – 2000. – V.19. – №24-25. – P.2463-2471.
8. Sanli O., Asman G. Removal of Fe(III) ions from dilute aqueous solutions by alginic acid-enhanced ultrafiltration// J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – V.77. – №5. – P.1096-1101.

Надійшла до редакції 20.09.2004 р.

УДК 613.6

ТОКСИКОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА „ПРЕПАРАТУ 30-В” – ПРЕДСТАВНИКА НОВОГО ПОКОЛІННЯ ПЕСТИЦИДІВ НА ОСНОВІ МІНЕРАЛЬНИХ НАФТОВИХ МАСЕЛ*Н.І.Свояк, М.І.Веремей***Черкаський державний технологічний університет,***Національний медичний університет ім. О.О.Богомольця, м. Київ*

Вступ. Пестицидні властивості нафтових масел відомі вже давно, і вони одні з перших почали застосовуватися в сільському господарстві для боротьби зі шкідниками рослин і бур'янами. Так, сира нафта була застосована для захисту рослин від шкідників ще в 1778 році, а гас почав використовуватися з 1865 року як засіб для боротьби з щитівками на апельсинах [1-3]. Застосування мінеральних нафтових масел в сільському господарстві світової практики в якості інсекто-акарициду з оварицидною активністю розпочалося з 1922 року. Ці пестициди добре зарекомендували себе для боротьби з зимуючими формами шкідників (зокрема, з яйцями, що відкладаються на зиму) на фруктових деревах і виноградниках, цитрусових, оливах, бананах, парникових культурах. В США літні мінеральні масла є найбільш розповсюдженими акарицидами. Широко застосовуються нафтові мінеральні масла для боротьби з газонними і широколистяними бур'янами, а також в якості поверхнево-активних добавок і добавок, які посилюють гербіцидну дію пестицидів. Основним світовим виробником препаратів на основі нафтових масел є корпорація „BRITISH PETROLEUM”, продуктом якої є інсекто-акарицид „Actipron” [4-8]. Досить широке застосування знайшли нафтові мінеральні масла і в колишньому СРСР в 90-ті роки XX ст. як гербіциди, інсектициди і акарициди контактної дії. При обробці садів до початку вегетації в боротьбі зі щитівками і іншими видами коцид застосовувались Препарат 30 та його модифікації: 30а, 30м, 30с, 30сс (концентрати, виготовлені на основі сумішей мінеральних масел, що відрізнялися різним вмістом ароматичних і ненасичених вуглеводнів), що у подальшому повністю були вилучені зі списку дозволених для застосування. Причинами заборони цих препаратів була або висока токсичність їх для людини і ссавців, або тривала персистентність у продуктах харчування, ґрунті, воді та фітотоксичність [9-12].

Внаслідок заборони використання цієї групи пестицидів в останнє десятиріччя в Україні ранньовесняні обробки садів і виноградників фактично не проводились. Препарати, які використовуються для обприскування лише у літній період, не змогли забезпечити достатній захист садів і виноградників від шкідників. Це зумовлено їхньою низькою ефективністю та нетривалим збереженням інсекто-акарицидної активності. Наслідком цього було суттєве розмноження і розповсюдження в садово-ягідних господарствах України різних видів шкідників, що у свою чергу призвело до значних втрат врожаю та загибелі багатьох плодових насаджень.

Усе зазначене зумовило необхідність створення такого препарату, який би дозволив відновити у повному обсязі систему захисту садів і виноградників і був би безпечним для людини, тварин і навколишнього природного середовища.

Як перспективний препарат, що відповідає вищезазначеним вимогам, ТОВ „Агропромника” (м. Дніпропетровськ), був виготовлений і апробований „Препарат 30 – В”. Препарат пройшов державну реєстрацію (посвідчення – серія А № 00850 від 24.03.2004 р.). „Препарат 30 – В” - це інсекто-акарицид контактної дії, який є новою препаративною формою таких відомих препаратів як Препарати 30, 30а, 30м, 30с, 30сс і відрізняється від них тим, що в якості діючої речовини в ньому використовуються масла індустріальні І-8А або І-20А, які характеризуються низьким вмістом ароматичних (поліароматичних) вуглеводнів і середньою кінематичною в'язкістю 9-11 і 29-35 мм²/с (при 40°C), так звані, легкі або світлі масла. Ступінь очищення цих масел значно вище ніж мінеральних масел, які використовувались при виготовленні препаратів № 30, 30а, 30м, 30с, 30сс”. При подальшому глибокому очищенні з світлих індустріальних масел одержують так звані білі масла, до яких відноситься і медичне вазелінове масло, яке широко використовується при виготовленні лікувальних мазей та парфумерної продукції [7, 8].

Визначальним у токсикологічній характеристиці мінеральних нафтових масел є їхній вуглеводний склад, який являє собою суміш низько- та високомолекулярних (C₁₅-C₂₀) аліфатичних та ароматичних вуглеводнів, вміст яких залежить від природного походження сировини для виготовлення мінеральних масел, а також від ступеню їх очищення. Як правило, мінеральні масла вміщують 73-80% аліфатичних вуглеводнів (переважно алканів і циклоалканів з 1-6 кільцями); 11-15% моноароматичних вуглеводнів; 2-5% диароматичних і 4-8% поліароматичних вуглеводнів. Індустріальні масла І-8А та І-20А згідно з ГОСТ 20799-88 вміщують 85-90% нафтоених вуглеводнів - аліциклічних насичених вуглеводнів (циклопентану, циклогексану та їхніх алкілпохідних), а також вуглеводнів, що вміщують декілька п'яти- та шестичленних циклів (напри-

клад, декалін та ін.), 10-15% парафінових вуглеводнів і менше 1% ароматичних (поліароматичних) вуглеводнів [13]. Тобто вміст ароматичних вуглеводнів в індустріальних маслах І-8А та І-20А не перевищує 1%, у той час як у мінеральних маслах, що раніше використовувалися при виготовленні препаратів групи №30 він становить 17-28%. Як відомо, ароматичні вуглеводні є саме тими речовинами, які найбільше визначають ступінь небезпеки мінеральних масел для людини і об'єктів довкілля.

Вплив „Препарату 30 – В” на біологічні види визначає діюча речовина - мінеральне масло індустріальне. За рахунок цього захист рослин здійснюється фізичним методом - шляхом утворення плівки. Масло, потрапляючи на тіло комах, проникає в дихальця і закупорює їх „пробками”. Це призводить до ізоляції організму від зовнішнього повітря, порушенню транспірації і газообміну та гибелі від задухи (асфіксії).

Препарат виготовляють методом прямого механічного змішування компонентів в закритих герметичних змішувачах при температурі не більше 45°C і атмосферному тиску без використання розчинників, каталізаторів та ін.

Зовнішній вигляд „Препарату 30-В” - в'язка рідина консистенції „густих вершків” від світло-сірого до світло-коричневого кольору з запахом, властивий мінеральним нафтовим маслам. Гранична в'язкість по Енглєру - 1,5-1,8°. Густина препарату - 850-900 кг/м³ при 20 °С, рН 5%-ї водної емульсії - 4,5-7,5. Препарат у воді і жирах не розчиняється, розчиняється в органічних розчинниках. При змішуванні з водою утворює стійку емульсію. Переважаюча форма присутності в повітрі - аерозоль. Продукт при нормальних умовах мало леткий, можливе надходження у повітря незначної кількості вуглеводнів. При стандартних умовах виробництва та зберіганні препарат стійкий та не здатний до гідролізу, полімеризації, окислення, фотодеструкції. Гарантійний термін зберігання – 2 роки з дня виготовлення. „Препарат 30-В” стабільний при температурі навколишнього повітря і звичайних умов зберігання; при охолодженні протягом 2-х годин при мінус 20 °С і відтаюванні протягом 1 години при 18-20 °С препарат не змінює свої властивостей. Діюча основа препарату, належить до горючих продуктів з температурою спалаху не нижче 140 °С за ГОСТ 20799-83. Препарат вибухобезпечний [14-15].

Матеріали та методи дослідження. Для визначення основних токсикологічних характеристик “Препарату 30-В” в Національному медичному університеті ім. О.О.Богомольця (м. Київ) в гострих та підгострих експериментах на лабораторних тваринах були проведені його токсикологічні дослідження при різних шляхах надходження в організм (інгаляційний вплив, введення в шлунок, нанесення на шкіру, слизові оболонки очей). Досліди проводились з використанням загальноприйнятих в токсикології методів [16-19].

Результати та їх обговорення. Вивчення інгаляційної дії препарату показало, що при одноразовому інгаляційному впливі на білих мишей (насичуюча концентрація при 20°C) загибелі тварин і видимих клінічних ознак інтоксикації піддослідних тварин не спостерігалось в процесі інгаляції і протягом 2-х тижнів після її завершення.

Одноразове введення в шлунок білим щурам препарату у нативному вигляді в дозі 10 г/кг і білим мишам в дозі 15 г/кг не викликало загибелі тварин відразу після введення та протягом двох тижнів після нього. Видимих клінічних ознак отруєння також не спостерігалось. Тобто DL₅₀ “Препарату 30-В” перевищує 10 г/кг і відповідно до ГОСТ 12.1.007 він може бути віднесений до 4-го класу небезпеки (малонебезпечного).

Вивчення шкірно-резорбтивних властивостей препарату здійснювалось шляхом занурення хвостів мишей на 2/3 довжини в нативний продукт на 2-години протягом 2-х тижнів та шляхом повторних (20 – кратних) нанесень його на шкіру тварин (морських свинок і кроликів). Загибелі тварин і видимих клінічних ознак отруєння при цьому не спостерігалось. Тобто шкірно-резорбтивні властивості препарату не виявлені.

Подразнюючі властивості “Препарату 30-В” вивчалися при нанесенні на шкіру морських свинок і кроликів та внесенні в кон'юнктивальний мішок ока кроликів. Одноразове нанесення нативного препарату на шкіру кроликів і морських свинок не приводило до якихось видимих змін шкіри в місці аплікації. При здійсненні 20-кратних аплікацій слабка або помірна гіперемія шкіри виникала у піддослідних тварин лише після 5-6-го нанесення на шкіру нативного препарату. Після припинення нанесень протягом 3-5 діб вона повністю зникала. Одноразове внесення в кон'юнктивальний мішок ока кроликів 50 мг нативного препарату супроводжувалось виникненням незначної сльозотечі та помірної гіперемії кон'юнктиви. Гіперемія зникала протягом 7 діб. При внесенні препарату в кон'юнктивальний мішок ока кроликів в робочій концентрації (4%-й розчин препарату) виникала лише незначна гіперемія кон'юнктиви, яка зникала протягом 1-2 діб. Тобто встановлені слабо виражені подразнюючі властивості “Препарату 30-В”.

Вивчення кумулятивних властивостей “Препарату 30-В”, проведене за методом Ю.С.Кагана і В.В.Станкевича [16] показало, що кумулятивні властивості його не виражені.

Сенсибілізуючі властивості препарату, які досліджувались згідно з методичними рекомендаціями “Постановка досліджень по гігієнічному нормуванню промислових алергенів в повітрі робочої зони” (1980), не виявлені.

При експериментальному вивченні потенціальної мутагенної активності “Препарату 30” (близький аналог “Препарату 30-В”), проведеному в НДІ профілактичної токсикології та дезінфекції Держсанепід-

нагляду Російської Федерації [20], встановлена слабка потенційна мутагенна активність дослідженого ними препарату, яка виявляється лише на рівні субтоксичних доз і концентрацій. Цей препарат віднесений ними до речовин із слабкою мутагенною активністю, яка здатна проявлятися лише на рівні доз і концентрацій, практично не досяжних в умовах реального застосування. Що стосується “Препарату 30-В”, то даних щодо наявності мутагенних і канцерогенних властивостей у легких фракцій індустріальних масел, до яких відноситься діюча основа “Препарату 30 В” – індустріальне масло І-20А, в науковій літературі не знайдено [7, 8].

За результатами досліджень, проведених в Інституті гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзеева, концентрації бенз(а)пірену в індустріальних мінеральних маслах І - 8А, І - 20А (діюча основа „Препарату 30-В”) безпечні за транслокаційним показником (І - 8А – $0,228 \pm 0,001$ мкг/мг; І - 20А – $0,098 \pm 0,005$ мкг/мг).

У відповідності до гігієнічної класифікації пестицидів за ДСанПіН 8.8.11.002-98 “Препарат 30-В” та його діюча основа (масла індустріальні І-8А або І-20А) за своїми токсикологічними характеристиками при різних шляхах надходження в організм відносяться до малонебезпечних речовин (4-й клас небезпеки). Виходячи з цього новий представник пестицидів на основі мінеральних нафтових масел “Препарат 30-В” може бути рекомендований для використання за своїм призначенням.

Висновки:

1. Виготовлений ТОВ “Агропромника” (м. Дніпропетровськ) “Препарат 30-В” вигідно відрізняється від своїх попередніх заборонених для використання аналогів тим, що діючою основою в ньому є мінеральні масла І-8А або І-20А. Вони ретельніше очищені, ніж масла, що використовувались раніше в препаратах групи 30, і внаслідок цього вміщують мінімальну кількість небезпечних для людини, ссавців і об'єктів навколишнього середовища ароматичних вуглеводнів (менше 1%). Вміст ароматичних вуглеводнів в попередніх аналогах становив 17-28%.

2. За своїми токсикологічними характеристиками при різних шляхах надходження в організм “Препарат 30-В” відповідно до гігієнічної класифікації пестицидів за ДСанПіН 8.8.11.002-98 може бути віднесений до малонебезпечних речовин (4-й клас небезпеки).

3. З урахуванням токсичних властивостей “Препарату 30-В” та умов його застосування він може бути рекомендований для використання за своїм призначенням.

РЕЗЮМЕ

Проведены экспериментальные токсикологические исследования „Препарата 30 – В” - нового инсекто-акарицида на основе минерального масла (И - 8А или И - А20).

Полученные результаты являются основанием для рекомендации дальнейшего использования данного препарата за назначением.

SUMMARY

Experimental toxicological studies were conducted of the „Preparation 30 – В”, new insecto-acaricide on the basis of mineral oil І-8А or І-20А.

Results of toxicological studies are base for recommendation of next using this preparation as insecto-acaricide.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Берим Н.Г. Химическая защита растений / Изд. 2-е перераб. и доп. – Л.: Колос, 1972.
2. Буркацкая Е.Н., Иванова З.В., Лысина Г.Г. Медицинское обследование лиц, работающих с пестицидами. – К.: Здоров'я, 1978.
3. Гар К.А. Инсектициды в сельском хозяйстве. Изд. 2-е пере раб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1985.
4. Клисенко М.А., Александрова Л.Г., Демченко В.Ф., Макачук Т.Л. Аналітична хімія залишкових кількостей пестицидів: Навч. посібник. – К.: ЕКОГІНТОКС, 1999.
5. Кравцов А.А., Голышин Н.М. Химические и биологические средства защиты растений: Справочник. – М.: Агропромиздат, 1989.
6. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987.
7. Минеральные масла: Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Под ред. Н.Ф.Измерова. – М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1982.
8. Некоторые нефтепродукты. Гигиенические критерии состояния окружающей среды 20. Совместное издание Программы ООН по окружающей среде, Международной организации труда и Всемирной организации здравоохранения. Пер. с англ. – М.: Медицина, 1986.
9. Сосновик И.Я. Клиника и профилактика отравлений ядохимикатами. – М.: Медгиз, 1959.
10. Справочник по пестицидам. (Гигиена применения и токсикология). Изд. 3-е испр. и доп. Под ред. А.В.Павлова. – К.: Урожай, 1986.

11. Справочник по пестицидам. (Гигиена применения и токсикология). / Под ред. Л.И.Медведя. 2-е изд., испр. и доп. – К.: Урожай, 1977.
12. Химическая защита растений / Под. ред. Г.С.Груздева: изд. 3-е перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1987.
13. ГОСТ 20799-88. Масла индустриальные. Технические условия. Введен 01.01.88. – М.: Изд-во стандартов, 1988.
14. Токсиколого-гігієнічний паспорт емульсій нафто-масляних концентрованих / Національний медичний університет ім. О.О.Богомольця. – Київ, 2001.
15. Токсиколого-гігієнічний паспорт емульсії нафто-масляної концентрованої „Препарат 30-В” / Національний медичний університет ім. О.О.Богомольця. – Київ, 2002.
16. Методы определения токсичности и опасности химических веществ (токсикометрия). Под ред. проф. Саноцкого И.В. – М.: Медицина, 1970.
17. Рылова Л.И. Методы исследования действия вредных факторов в эксперименте. – М.: Медицина, 1964.
18. Рекомендации по статистической обработке результатов экспериментально-токсикологических исследований. Под ред. проф. Ноткина Е.Л. – М.: Медицина, 1965.
19. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов. Утв. от 13.03.87 № 4263-87. Сост. Е.А.Антонович, Ю.С.Каган, Е.И.Спыну и др. – Киев, 1988.
20. Отчет НИИ профилактической токсикологии и дезинфекции Госкомсанэпиднадзора по экспериментальному изучению потенциальной мутагенности препарата концентрированной минерально-масляной эмульсии №30. – М., 1997.

Надійшла до редакції 23.01.2005 р.

УДК 628.4

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ УГРОЗЫ СВАЛОК ТБО

М.Е.Краснянский, А.Бельгасем

Донецкий национальный технический университет

Полигоны (точнее, свалки - в нынешнем их виде) твёрдых бытовых отходов (ТБО) значительно ухудшают окружающую природную среду. Факторами отрицательного воздействия свалок ТБО на окружающую природную среду являются: выброс "свалочного" газа (биогаза), загрязнение подземных вод и почвы фильтрационными водами (особенно опасны содержащиеся в них тяжелые металлы), распространение болезнетворных бактерий, а также выброс пожарных газов при горении (тлении) свалок.

1. Расчет эмиссии биогаза

Основная эмиссия полигонов ТБО - это так называемый «свалочный газ», содержащий примерно 50-60% CH_4 и 50-40% CO_2 . (Однако в «свалочном газе» содержатся ещё до 1% водорода, 0,5%-1,5% сероводорода, до 0,5% аммиака, а также микроколичества - на уровне ppm или даже ppb - нескольких десятков очень токсичных ароматических и хлорированных углеводородов) [1].

Таблица 1.

Характеристики полигонов ТБО г.г. Донецка и Макеевки (на 1.01.2004)

Полигон	Сколько лет действует	Среднегодовой приём ТБО (т)	Площадь рабочего тела, га	Глубина, м (сред.)
Ларинский	11 (с 1993 г.)	135000	20	15
Чулковский	25 (с 1979 г.)	40000	3,1	6
Петровский	32 (с 1972 г.)	44000	3,5	10
Макеевский	42 (с 1962 г.)	112000	11	25

*Насыпная плотность поступающих ТБО принимается 0,25 т/м³

Эмиссия биогаза действующих свалок г.г. Донецка и Макеевки (V , м³/год) рассчитывалась по ранее предложенной нами формуле [2]:

$$V = \sum V_0 Q e^{-k \cdot t},$$

где

 V_0 – теоретический метанобразующий потенциал ТБО; Q – среднее количество поступающих на полигон ТБО, тонн/год; k – константа образования метана; t - время с момента открытия полигона, лет.

Данные, необходимые для расчета, сведены в таблицы 1 и 2. Что касается компонентного состава суточных карт полигонов, то он определен нашими многомесячными замерами и заметно отличается от состава "исходных" ТБО, поступающих в "дворовые" мусорные контейнеры (см. наши предыдущие исследования [3]).

Таблица 2.

Средний компонентный состав полигонов ТБО г. Донецка

Компоненты	мас. %	k	V_0 (ср.) м ³ /т ТБО
Пищевые отходы	26	0,35	250
Бумажные отходы	14	0,1	150
Дерево, ветки, листья	10	0,1	140
Металлы	4	-	-
Текстиль	3	0,05	100
Стекло	9	-	-
Пластмасса, кожа, резина	11	0,01	60
Камни	3	-	-
Отсев*	20	-	-

*) Около 1/3 отсева имеет органическую природу

Нами была измерена эмиссия "свалочного газа" из тела Макеевского полигона ТБО с помощью автоматического автономного газоанализатора "MX-21-Plus" (см. рис. 2).

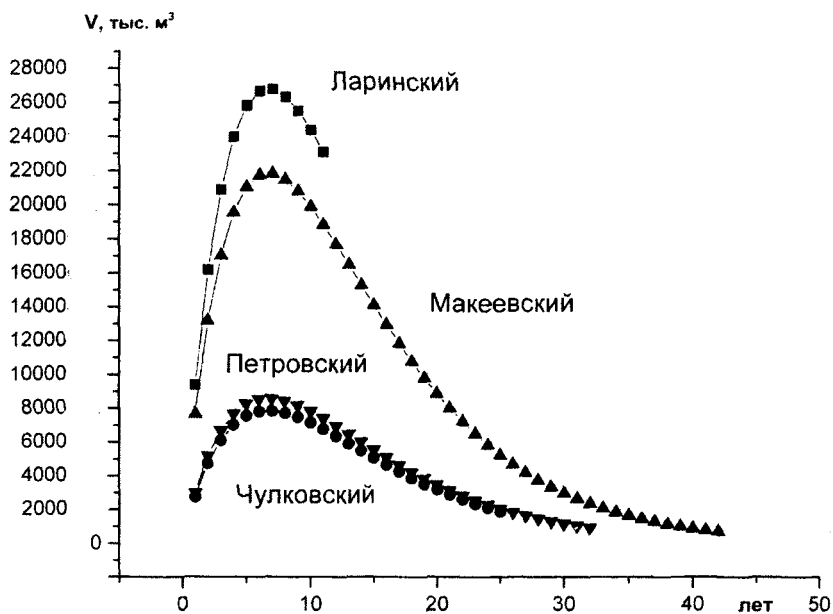


Рис. 1. Расчетная (теоретическая) динамика эмиссии «свалочного газа» для полигонов ТБО г. Донецк и Макеевка

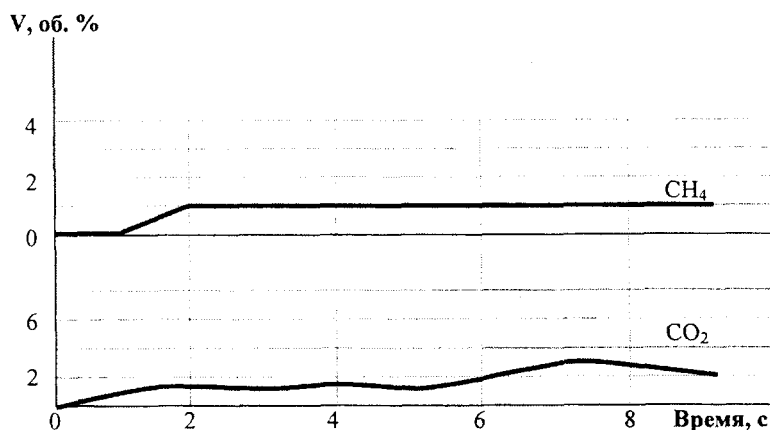


Рис. 2. Измерение эмиссии «свалочного газа» ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) из тела Макеевского полигона ТБО (возраст - 42 года)

Как видно из рис. 2, эмиссия «свалочного газа» невелика (что хорошо коррелирует с возрастом данного полигона), а его относительный состав следующий: CO_2 - 69%, CH_4 - 31%.

Были также отобраны образцы «остаточных» ТБО с нижних слоёв полигона, на глубине 20-25 м, что соответствует давности складирования данных слоёв ТБО в примерно 25-30 лет. В отобранных образцах были определены количества влаги (прогрев при 105°C) и органических компонентов (прокаливание при 700°C). Средний результат из трёх образцов таков: влажность - 5,1%, содержание органических компонентов - 13,5%. Таким образом, за 25-30 лет произошла глубокая минерализация ТБО, связанная с глубокой биодegradацией их органической части.

Для более детальных исследований газовой эмиссии ТБО мы создали искусственную «микросвалку ТБО»: в стеклянную банку диаметром 15 см закладывался слой ТБО 10 см (180 г сухих ТБО состава по табл. 1 + 20 г «затравки» из бактерий и грибов + 100 мл воды до «естественной» влажности ТБО около 30%), который сверху присыпался слоем земли (2 см); банка закрывалась полиэтиленовой крышкой (негерметичной), при этом над слоем земли (до крышки) оставался 20-см воздушный слой). ТБО имели компонентный состав в соответствии с табл. 2. Анализ газовых проб выполнялся с помощью хроматографа «Модель-3700» (з-д «Хроматограф», Москва, колонка дл. 2 м и диам. 3 мм. молекулярные сита), а также фотоэлектроколориметра КФК-2. Результаты приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, эмиссия газов из ТБО, обусловленных их биодegradацией, имеет сходный характер и проходит через максимум

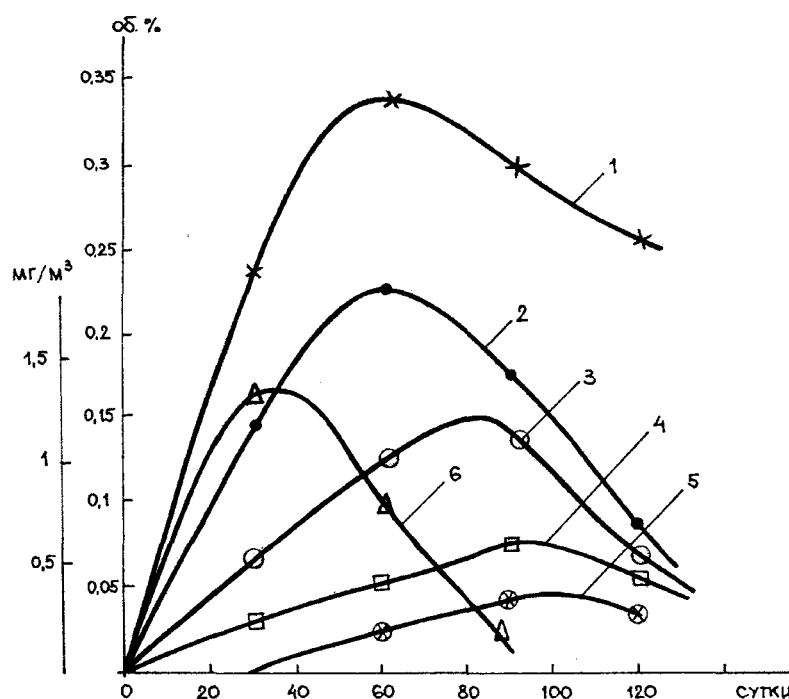


Рис. 3 - Динамика эмиссии токсичных и "парниковых" газов из тела свалки ТБО
1 - диоксид углерода (об.%); 2 - метан (об.%); 3 - аммиак (мг/м³); 4 - сероводород (мг/м³);
5 - хлористый водород (мг/м³); 6 - формальдегид (мг/м³).

2. Для изучения опасности превышения санитарных норм в воздухе рабочей зоны полигонов, а также опасности взрыва метана - нами проведен дополнительный расчет эмиссии биогаза; формула для расчета получена анализом и обобщением большого числа работ по этой проблеме:

$$G = 0,77 \cdot 1/3 \cdot [q \cdot 2(1 + 0,1h + 0,066\phi) / h],$$

где G - объемная концентрация биогаза в газовой смеси, %;

q - удельный выход биогаза с площади полигона, м³/сек·м²;

h - высота "расчетной точки" над поверхностью полигона, м;

φ - угол наклона прямой, находится из выражения: $\text{tg}(\phi/2) = 0,3h$;

Концентрация метана (C_м, %) в воздухе над поверхностью полигона находится по формуле

$$C_m = G \cdot D,$$

где D - доля метана в биогазе.

Расчет показал, что для полигонов гг. Донецка и Макеевки в годы их максимальной активности (см. рис. 1) выход биогаза с 1 м² поверхности полигона составлял примерно 0,15 м³/сутки, что создавало концентрацию метана на высоте 1 м от поверхности свалки около 200 мг/м³. Эта концентрация находится на границе допустимой с точки зрения санитарных норм. Величины ПДК по метану в Украине не утверждены, однако для стран СНГ имеется "ориентировочно-безопасный уровень воздействия" (ОБУВ) - 50 мг/м³ для воздуха населенных мест и 200 мг/м³ для воздуха рабочей зоны, в частности, для зоны свалки ТБО. Что касается опасности взрыва метано-воздушной смеси, то во взрывоопасную область 5-15 об.% расчетная концентрация метана (200 мг/м³) не попадает.

Кроме того, нами измерен "макросостав" атмосферы над реальными свалками ТБО (см. табл. 3). Как видно из табл. 3, в целом содержание вредных газов находится далеко за пределами нормы, а при наличии очагов горения (Петровская и Макеевская свалки) содержание в воздухе оксида углерода резко возрастает.

Таблиця 3.

Состав атмосферы над поверхностью (1 м) полигонов ТБО гг. Донецка и Макеевки, мг/м³ (весна 2004 г.)

Параметр	Ларинская	Петровская	Чулковская	Макеевская	ПДК с.с.
Пыль	0,3	0,5	0,6	0,8	0,15
H ₂ S	0,003	0,053	0,05	0,01	0,005
NH ₃	0,023	нет	0,04	0,013	0,04
NO ₂	0,052	0,05	0,06	0,09	0,04
SO ₂	0,018	0,05	0,012	0,14	0,05
CO	0,7	5,6 (тление)	1,6	6,1 (тление)	3,0

3. Количество фильтрата

Очевидно, что количество фильтрата V_{ϕ} , которое может образоваться в рабочем теле полигона (свалки), зависит, в основном, от суммы годовых атмосферных осадков (P) данного региона, их испаряемости (I) и поглощения воды рабочим телом полигона (W) (см., например, [1]); однако нами добавлено в эту формулу еще одно слагаемое - R :

$$V_{\phi} = [(P - I - W - F) \cdot S \cdot 10^{-3}] + R \text{ (м}^3/\text{год)},$$

где V_{ϕ} – количество фильтрата, м³/год; P – количество атмосферных осадков, мм/год-кв.м; I – испаряемость, мм/год-кв.м; W – поглощение воды рабочим телом свалки, мм/год-кв.м; F – количество стока, мм/год-кв.м; S – площадь рабочего тела полигона, м²; R – количество воды, образующееся внутри рабочего тела полигона при биодegradации ТБО, м³/год: на 1000 м³ естественной эмиссии биогаза образуется ~0,3 м³ (тонн) H₂O.

Для условий Донецка по данным облгидрометеослужбы можно принять:

Таблиця 4.

Характеристика атмосферных осадков для г. Донецка

Параметр	Величина (мм*)
P	500**
I	200
W	100
F	10

*1 мм = 10 т/га ;

**Среднегодовое для Донецка за 2000 - 2002 гг.

Из рис. 1 находим, что, например, для Чулковского полигона параметр R равен в среднем 1800 м³/год. Площадь Чулковского полигона - 3,1 га; тогда для него полный **объем фильтрата** равен:

$$V_{\phi} = [500 - 200 - 100 - 10] = 190 \times 3,1 \times 10^4 \times 10^{-3} = 5890 + 1800 = 7690 \text{ м}^3/\text{год}$$

К сожалению, ни на одном полигоне ТБО Донецкой обл. фильтрат не собирается (именно поэтому и по ряду других признаков это фактически не полигоны, а свалки).

4. Состояние подземных вод

Нами изучен состав подземных вод, отобранных из скважин в районах полигонов гг. Донецка и Макеевки - см. табл. 5-7. Глубина отбора из скважин составляла 10-15 м. Количественный анализ осуществлялся в соответствии с [4].

Таблиця 5.

Содержание неорганических и органических соединений в подземных водах в районе полигонов ТБО гг. Донецк и Макеевка, мг/дм³

Компоненты→ (в-ва и ионы)	NO ₃	NH ₄	NO ₂	PO ₄	Фенолы	Нефтепродукты	СПАВ*
ПДК→	45	2,0	3,3	3,5	0,1	0,3	0,01
Место отбора							
Петровский	19,4	1,8	1,1	1,6	0,01	0,1	0,03
Ларинский	2,2	1,9	0,9	*	0,01	0,1	0,03
Чулковский	18,6	2,6	9,4	2,6	0,01	0,15	0,01
Макеевский	81,5	4,8	2,1	2,1	0,03	0,2	0,02

*Синтетические поверхностно-активные вещества

Таблица 6.

Содержание неорганических анионов и катионов в подземных водах
в районе полигонов ТБО гг. Донецк и Макеевка, мг/дм³

Компо- нент→	Жест- кость, мг-экв	Взвеш. в-ва мг/дм ³	рН	БПК ₅ мг/ дм ³	НСО ₃ ⁻ мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ мг/ дм ³	СГ мг/ дм ³	Ca ²⁺ мг/ дм ³	Mg ²⁺ мг/ дм ³	Na ⁺ +K ⁺ мг/ дм ³	Сухой ост. мг/дм ³
ПДК→	10	11	6-9	15	нет	500	350	180	40	200	1000
Место отбора											
Ларинский											
Петровский	14,9	8,9	7,7	5,4	574,2	798,6	344,7	220,0	66,8	300,8	1890,6
Чулковский	16,1	11,1	8,0	26,6	408,8	887,8	180,0	177,2	88,9	284,5	2003,4
Макеевский	23,7	12,3	7,64	13,6	484,2	893,8	288,8	252,8	131,2	327,6	2385

Таблица 7.

Содержание металлов в подземных водах в районе полигонов ТБО гг. Донецк и Макеевка, мг/дм³

Металл→	Cr ⁺³	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Pb	Hg	Al	Cd
ПДК→	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	1,00	1,00	0,25	0,03	0,005	0,50	0,001
Место отбора												
Петровский	0,055	0,4	0,1	0,05	0,2	0,3	0,77	0,01	0,02	Нет	0,33	0,001
Ларинский	0,074	0,62	0,15	0,06	0,1	0,21	0,51	0,01	0,01	Нет	0,1	0,001
Чулковский	0,071	2,9	0,2	0,1	0,3	1,0	2,2	0,1	0,15	0,02	0,5	0,003
Макеевский	0,12	0,38	0,1	0,02	0,04	0,1	0,42	0,01	0,01	нет	0,3	0,001

Из табл. 5-7 следует, что загрязнение подземных вод весьма велико и по большинству показателей превышает ПДК.

5. Состояние грунтов

Как видно из табл. 5-7 наибольшее загрязнение подземных вод имеет место в районе Чулковского полигона (точнее, свалки) ТБО. Поэтому представляло интерес исследовать состояние почвы в пределах санитарно-защитной зоны (СЗЗ) именно Чулковского полигона ТБО (см. рис. 4).

Измерения выполнены на атомно-абсорбционном спектрофотометре "СПЕКТР-5" по методике "МВВ 081/12-0002-01", утверждённой Минэкологии 03.09.2002, № 336.

Как следует из рис. 4, засоленность почвы вокруг Чулковского полигона растёт, а содержание сероводорода и некоторых тяжёлых металлов (см. табл. 8) всё же уменьшается.

Таблица 8.

Содержание металлов в почве в районе полигонов ТБО г. Донецка, мг/кг

Год	N (NO ₃ ⁻)	N (NH ₄ ⁺)	СГ	H ₂ S	SO ₄ ²⁻	P	Pb	Cu
Ларино (СЗЗ = 500 м)								
1999	20	35	125	-	140	70	12	0,8
2001	13,5	65,7	71,0	0,50	67,9	77,9	10,1	3,2
2002	38,8	135,2	106,5	0,62	83,7	116,8	6,2	5,7
2003	38,8	83,6	113,6	0,54	130,2	116,8	11,2	4,4
Петровка (СЗЗ = 100 м)								
1999	23	83	70	-	125	54	1,3	0,5
2001	37	90	102	0,7	60	93	8,8	3,9
2002	32,8	118,3	85,2	0	60,9	116,8	3,8	4,9
2003	38,8	117	99	0,42	65	101,3	10	3,1
Норма	не норм	не норм	160	0,4	160	200	20	3

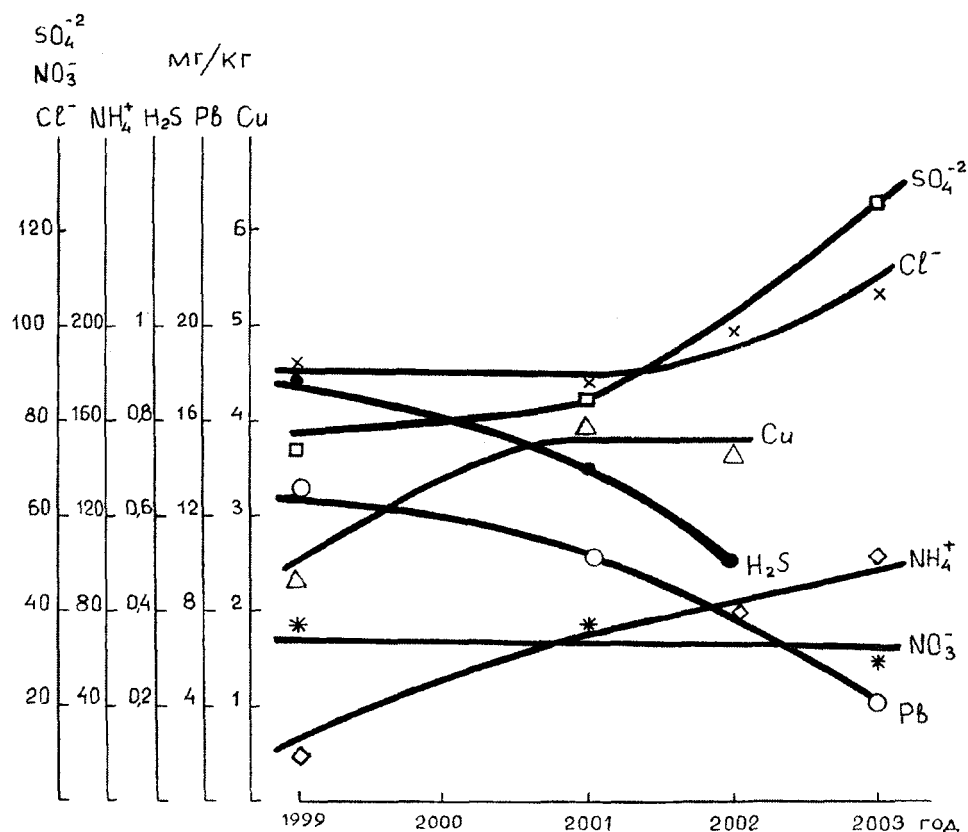


Рис. 4. Динамика содержания вредных металлов и ионов в почве на границе СЗЗ (500 м) Чулковского полигона ТБО г. Донецка

Таким образом, в нынешнем своём состоянии полигоны (точнее, свалки) ТБО гг. Донецка и Макеевки представляют существенную экологическую угрозу городской природной среде - атмосфере, подземным водам, и почве.

РЕЗЮМЕ

Полигоны (точніше, смітники - у нинішньому їхньому виді) твердих побутових відходів (ТПВ) значно погіршують навколишнє природне середовище. Факторами негативного впливу смітників ТПВ на навколишнє природне середовище є: викид "свалочного" газу (біогазу), забруднення підземних вод і ґрунту фільтраційними водами (особливо небезпечні важкі метали, що містяться в них), поширення хвороботворних бактерій, а також викид пожежних газів при горінні (тлінні) смітників.

Нами проведений розрахунок емісії біогазу і скидання щорічних обсягів фільтрату смітниками ТПВ міст Донецьк і Макіївка. Проведено кількісний аналіз забруднення токсичними компонентами фільтрату (у тому числі важкими металами) підземних вод і ґрунту поблизу смітників ТПВ. Також нами розраховане забруднення атмосфери внаслідок горіння (тління) смітників ТПВ.

SUMMARY

Landfill (is more exact, dumps of municipal solid waste - in their present condition) considerably worsen surrounding environment. Factors of negative influence of dumps MSW on surrounding environment are: emission biogas, pollution of underground waters and ground infiltrate waters (heavy metals contained in them are especially dangerous), distribution of pathogenic bacteria, and also emission of fire gases at burning of dumps.

We made calculation of issue of biogas and dump of annual volumes of a filtrate by dumps of the cities of Donetsk MSW and Makeyevka. The quantitative analysis of pollution by toxic components of a filtrate (including heavy metals) underground waters and ground near to dumps make. Also we calculated pollution of an atmosphere owing to burning of dumps MSW.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Gendebien A. and others. Landfill gas. - Commission of the European Communities. - Brussels, 1992. - 865 p.

2. М.Е. Краснянский, А. Бельгасем, О.Н. Калинихин. Свалка как биохимический реактор. Общая теория. - Вопросы химии и химической технологии (Сборник научных трудов ДонНТУ), № 1, 2004, с. 86-89.
3. Краснянский М.Е., Бельгасем А., Калинихин О.Н. Изучение потоков вторичного сырья в ТБО г. Донецка - "Людина і довкілля. Проблеми неоекології" (Збірник наукових праць Харківського національного університету), Харків, № 5, 2004, с. 36-41.
4. ГОСТ 24481-80, ГОСТ4151-72, ГОСТ18165-81, ГОСТ18294-81, ГОСТ4974-72, ГОСТ4388-72, ГОСТ 4152-81, ГОСТ 18826-73, ГОСТ4011-72, ГОСТ 18190-72, ГОСТ18309-72, ГОСТ18912-73, ГОСТ18293-72, ГОСТ18164-72, ГОСТ 4386-81, ГОСТ 4245-72, ГОСТ 18963-73, ГОСТ 4389-72, ГОСТ 4192-82.

Надійшла до редакції 14.05.2005 р.

УДК 628.4

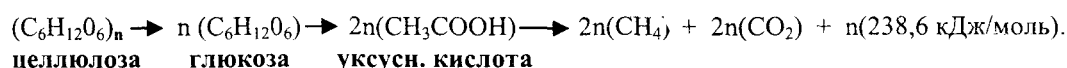
ПРОБЛЕМЫ САМОВОЗГРАНИЧЕНИЯ СВАЛОК ТБО

М.Е.Краснянский, А.Бельгасем

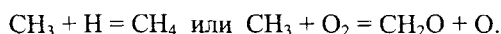
Донецкий национальный технический университет

1. Изучение роли микроорганизмов

Биодеградацию твёрдых бытовых отходов (ТБО) в теле полигона можно описать следующим суммарным уравнением:



В процессе биодеградации микроорганизмами разрушаются прежде всего С-С связи, в результате чего образуются высокоактивные радикалы типа радикалы CH_3 , которые способны участвовать в высокоэкзотермических реакциях (т.е. с выделением большого количества тепла) типа:



Известно [1], что в процессе биоразложения ТБО участвуют два основных типа бактерий: аэробные (в верхнем слое ТБО, где достаточно кислорода) и анаэробные (в глубинных слоях ТБО, где дефицит кислорода); кроме того, ограниченно участвуют плесневые грибы.

Для исследований мы создали искусственную "микросвалку ТБО": в стеклянную банку диаметром 15 см закладывался слой ТБО 10 см (180 г сухих ТБО состава по табл. 1 + 20 г "затравки" из бактерий и грибов + 100 мл воды до "естественной" влажности ТБО около 30%), который сверху присыпался слоем земли (2 см); банка закрывалась полиэтиленовой крышкой (негерметичной), при этом над слоем земли (до крышки) оставался 20-см воздушный слой). ТБО имели компонентный состав в соответствии с [2] (табл. 2).

Качественные исследования, проведенные нами, показали наличие в "искусственной свалке ТБО" следующих микроорганизмов: *Pseudomonas* (аэробные бактерии, которые извлекают из органической массы ТБО углерод, образуя CO_2); *Azotobacter* (аэробные бактерии, которые извлекают из органической массы ТБО азот); *Bacillus* (аэробные бактерии, которые разлагают белок с выделением аммиака); *Clostridium* (анаэробные бактерии, которые разлагают целлюлозу до кислот - уксусной, масляной и др.); *Methanococcus* (анаэробные бактерии, которые катализируют восстановление CO_2 водородом до метана) и некоторые др.

Для теоретического изучения динамики изменения численности колонии микроорганизмов в теле полигона нами была создана математическая модель, описываемая следующей системой уравнений:

$$dx/dt = k \cdot (a-x)N(t); \quad dN/dt = cN(t) - bNK(t); \quad dR/dt = dN(t),$$

где a - начальное количество органического вещества; x - количество органического вещества, которое приняло участие в реакции; $N(t)$ - количество активных бактерий в органической массе; $K(t)$ - функция "обратного катализа", т.е. сумма факторов, замедляющих рост (отравление продуктами жизнедеятельности, уменьшение количества пищи и др.); b, c, d - постоянные коэффициенты; t - время протекания процесса.

Количественные измерения были нами проведены только для "суммарного" состава микроорганизмов (так называемый "МАФМ" - мезофильные аэробные и факультативно анаэробные микроорганизмы). Подсчет проводился по следующей методике: проба ТБО высевается в мясо-пептонном агаре и выдерживается при температуре $37^\circ C$ в течение 24 час. После инкубации подсчитывают (с помощью микроскопа) выросшие колонии в пересчете на 1 г сухих ТБО (так наз. КОЕ - колонии образующихся единиц).

Как следует из рис. 1, развитие колонии микроорганизмов в толще ТБО проходит через максимум, причем теоретическая кривая (1) показывает, что этот максимум приходится на первую треть срока биодеградации свалки ТБО (т.е., если, положим, проектный срок работы свалки - 30 лет, то максимум эмиссии биогаза будет иметь место через 10 лет). Этот результат находится в хорошем согласии с дан-

ними [2] (рис. 1), где максимум эмиссии свалочного газа из тела полигона ТБО также приходится на первую четверть-треть проектного срока полигона.

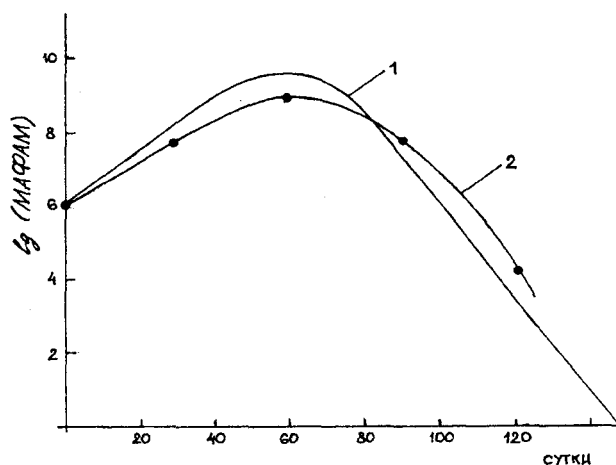


Рис. 1 - Динамика изменения численности колонии микроорганизмов
1 - теоретическая кривая; 2 - экспериментальная кривая.

2. Изучение процессов самовозгорания ТБО

Для изучения данных процессов нами создана лабораторная установка (см. рис. 2).

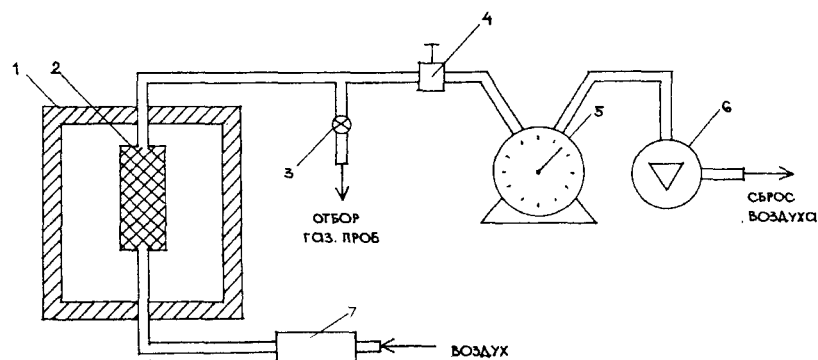


Рис. 2 - Лабораторная установка для изучения процессов самовозгорания ТБО
1 - термостат; 2 - реактор с ТБО; 3 - патрубок для отбора проб с краном; 4 - регулировочный вентиль;
5 - измеритель расхода газа ГСБ-400; 6 - побудитель расхода ПР-7; 7 - мембранный компрессор.

В реактор, представляющий собой алюминиевую пустотелую трубу диаметром 75 мм и длиной 2880 мм с подключениями с торцов подводящими и отводящими трубками, загружали образец ТБО, предварительно взвешенный на технических весах с точностью до 0,1 г. Реактор помещен в термостат; в этом качестве использован термостат хроматографа "модель-3700" вместе с его блоком регулировки температуры (точность - 0,5-1 °С). Воздух поступал во входной патрубок, подогревался в термостате хроматографа, затем просасывался с помощью побудителя расхода 7 через реактор; расход устанавливали с помощью вентилля 4 и контролировали с помощью секундомера и газового счетчика ГСБ-400 5. Отбор газовых проб для анализа производили из патрубка при открывании крана 3. Скорость подачи воздуха в реактор поддерживалась постоянной и составляла 1 л/мин.

Анализ газовых проб выполнялся с помощью хроматографа "Модель-3700" (з-д "Хроматограф", Москва, колонка длиной 2 м и диаметром 3 мм., молекулярные сита) и хроматографа горноспасательного "ПОИСК-2" (з-д "Хроматограф", Москва, две колонки по 1 м длины и 2 мм диам., активированный уголь и молекулярные сита), а также фотозлектроколориметра КФК-2.

Были проведены испытания температурах в термостате: +70° С, +120° С, +170° С, + 220° С и + 270° С (выше 300° С начиналось пламенное горение некоторых компонентов ТБО: например, температура самовоспламенения древесины с влажностью 15% - 290-310° С, а прессованной бумаги - 250° С).

Пример расчета

Исходные данные

Объем образца в реакторе $V = 1,23$ л
 Исходная масса образца ТБО $m_0 = 225$ г
 Конечная масса образца $m_k = 170$ г
 Потеря массы образца $\Delta m = 55$ г
 Время нагрева $\tau = 275$ мин

Насыпная плотность образца в реакторе: $\rho_n = \frac{0,225 \text{ кг}}{1,23 \text{ л}} = 0,183 \frac{\text{кг}}{\text{л}}$

Скорость продувки воздухом реактора с образцом ТБО - 1 л/мин.

Средняя скорость потери массы образца:

$$\frac{8 m}{8 \tau} = \frac{55 \text{ г}}{275 \text{ мин}} = 0,2 \text{ г / мин}$$

Средняя скорость потери массы, отнесенная к исходной массе:

$$\frac{0,2 \text{ г / мин}}{225 \text{ г}} \times 100 \% = 0,09 \% / \text{мин}$$

Скорость образования CO_2 при 170°C в пересчете на сухой воздух (температура измерения скорости продувки реактора с образцом $+18^\circ \text{C}$, относительная влажность -100%, абсолютная влажность - $15,2 \text{ г/м}^3$ при плотности воздуха $1,29 \text{ кг/м}^3$ и плотности паров воды $\frac{18}{29} \times 1,29 = 0,8 \text{ кг / м}^3$).

Скорость образования CO_2 в пересчете на исходную массу образца:

$$\frac{2,34 \times 10^{-2} \text{ г / мин}}{225 \text{ г}} \times 100 \% = 0,01 \% / \text{мин}$$

При температуре 220°C

$$\frac{14,7 \%}{100} \times 1 \text{ л / мин} \times 2 \text{ г / л} = 0,294 \text{ г / мин}$$

В пересчете на исходную массу образца

$$\frac{0,294}{225} \times 100 = 0,13 \% / \text{мин}$$

Относительная погрешность составляет $\frac{15,2 \text{ г / м}^3}{800 \text{ г / м}^3} \times 100 = 1,9 \%$.

Определим **энергию активации** процесса образования CO_2 в интервале температур $170-270^\circ \text{C}$. Расчет ведется по известной формуле аррениуса $[K=AT \cdot \exp(-E/RT)]$ (где A – предэкспоненциальный фактор; R - газовая постоянная; E - энергия активации; T - температура очага, $^\circ\text{K}$).

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2}; \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ отсюда } E = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1} \times R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Подставим полученные выше значения скорости образования CO_2 :

$$E = \frac{\ln \frac{0,13}{0,01} \times 8,314}{\frac{1}{443} - \frac{1}{493}} = \frac{2,5649 \times 8,314}{2,2573 \times 10^{-3} - 2,0284 \times 10^{-3}} = 93,16 \text{ Кдж / моль}$$

Дополнительно были измерены скорости для CO и H_2 при температуре 325°C ; они составили $6,1 \times 10^{-2}$ и $4,3 \times 10^{-3} \text{ мл/г-с}$ соответственно.

Из полученных данных следует, что в интервале температур $100-300^\circ \text{C}$ скорость образования основных газов, характерных для начальной стадии "беспламенного горения" (тления) возрастает (кроме формальдегида). Рассчитанные энергии активации позволяют сделать предварительный вывод, что, во-первых, реакции образования формальдегида имеет наибольшее значения "Е", т.е. её труднее всего "запустить", поэтому значительного ускорения образования формальдегида не наблюдается; во-вторых,

энергии активации водорода и оксида углерода практически одинаковы, поэтому эти газы (совместно), возможно, могут служить некоей характеристикой процесса тления

Таблица 1.

Кинетические параметры процесса тления ТБО

Температура опыта, °С	Скорость образования газов в очаге горения, мл/г-с						
	CO ₂	CO	H ₂	SO ₂	CH ₄	CH ₂ O	NO
70	$2,2 \times 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
120	$3,7 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-7}$	-	$1,2 \times 10^{-7}$	-	-
170	$8,7 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-5}$	$8,8 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$	-
220	$1,1 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-6}$	-
270	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-5}$	$7,4 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-7}$
Энергия активации, КДж/моль	93,16	69,1	70,0	50,4	68,5	178	-

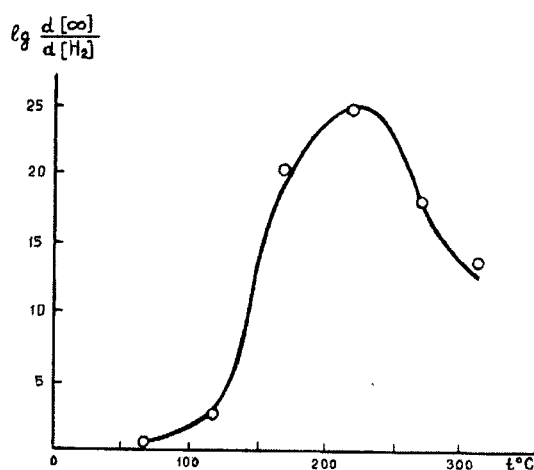


Рис. 3 - Динамика изменения соотношения скорости образования $d[CO]/d[H_2]$

Из рис. 3 видно, что при самонагревании свалки ТБО на отрезке 120-200 градусов резко возрастает соотношение скорости образования CO и H₂ - это может послужить основой предсказания развития процесса самонагревания в толще ТБО и угрозы пожара. После достижения температуры 300 град.С количество H₂ и скорость его образования начинают быстро возрастать; это обычное явление для процессов пиролиза органической массы - например, в коксовом газе (который является продуктом пиролиза угля) содержится от 25 до 40% водорода.

Следует отметить, что в угольной промышленности аналогичные соотношения (оксид углерода-водород, этилен-ацетилен и др.) используют для оценки опасности самовозгорания угольного пласта [4]).

3. Профилактика самовозгорания

Т.к. реакции биодеградации ТБО - экзотермические, то возможно самонагревание и самовозгорание свалки (что часто имеет место в реальности). Известно [3], что процесс самонагревания переходит в горение, когда теплоприход (+Q) от экзотермических реакций окисления превышает естественный теплоотвод (-Q) из реакционной зоны. Соотношение (+Q) > (-Q) часто имеет место в процессах естественной биодеградации ТБО, особенно в летнее время.

Тепловой баланс для единицы объема самонагревающегося участка полигона ТБО можно написать в виде следующего уравнения:

$$QK_{\kappa}Y = c\gamma \frac{dt}{d\tau} + \lambda \nabla^2 t + \alpha(t - t_0) + q\gamma \frac{dw}{d\tau} \quad (1)$$

где Q – удельный тепловой эффект реакций (на единицу объёма), K – константа скорости окисления (кислородом или бактериями), C_κ – концентрация кислорода (бактерий) в единице объёма, Y – насыпной

вес ТБО (т.е. выражение слева $QKC_{\kappa}Y$ – это и есть скорость теплоприхода); c – теплоемкость ТБО, γ – объемный вес, $\frac{dt}{d\tau}$ – скорость нагревания, λ – теплопроводность, $\nabla^2 t$ – оператор Лапласа (т.е. сумма вторых производных температур по трем координатам), α – коэффициент теплоотдачи, t – температура поверхности, t_0 – температура среды, S – площадь поверхности, q – удельная теплота испарения воды; $\frac{dw}{d\tau}$ – скорость испарения воды.

Т.е. 1-й член правой части баланса учитывает нагревание единицы объема ТБО в теле полигона, 2-й – отдачу тепла путем теплопроводности, 3-й – потери тепла с поверхности полигона, 4-й – расход тепла на испарение воды. Конвекционный вынос тепла из тела полигона воздухом считаем несущественным.

Из данного теплового баланса можно рассчитать время, по истечении которого самонагревание перейдет в возгорание (это произойдет тогда, когда накопится столько тепла, что температура достигнет критического значения). Для решения задачи надо в уравнение теплового баланса подставить $dt = t_k - t_0$, причем t_k и t_0 означают критическую и начальную температуры ($t_k = E/2R$, где E – усреднённая энергия активации реакций (1); R – газовая постоянная).

$$\tau = \frac{c\gamma(t_k - t_0)}{QKC_{\kappa}Y - \lambda\nabla^2 t - \alpha(t - t_0) \cdot S - q\gamma \frac{dw}{d\tau}} \quad (2)$$

Расчет предельно допустимого выброса Мпдв (г/с), т.е. количество вредного вещества, выделяемого источником в единицу времени, которое, рассеиваясь в атмосфере, при неблагоприятных погодных условиях будет создавать в приземном слое (на высоте 2 м от поверхности земли) концентрацию, равную предельно допустимой концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе $C_{пдк_{ав}}$ (с учетом фоновой концентрации $C_{ф}$), можно произвести по формуле:

$$M_{пдв} = \frac{(C_{пдк_{ав}} - C_{ф})H^2 \sqrt[3]{V_1 \Delta T}}{AFmn\eta} \quad (3)$$

где C_m – максимальная приземная концентрация вредных веществ при выбросе нагретой газовой смеси из одиночного (точечного) источника с устьем круглого сечения при неблагоприятных метеорологических условиях на расстоянии X (м) от источника (с учетом фоновой концентрации, создаваемой другими выбросами), $мг/м^3$; M – количество вредного вещества, выбрасываемого в атмосферу, г/с; A – коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы и определяющий условия вертикального и горизонтального рассеивания вредных веществ в атмосферном воздухе ($A = 140-250$ в зависимости от географического района расположения); F – безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседания вредных веществ в атмосферном воздухе для газов $F=1$, для аэрозолей $F = 2-3$; m, n – безразмерные коэффициенты, зависящие от условия истечения газовой смеси и формы устья источника выброса ($m = 0,8-1,4$, $n = 1-2$, причем, чем больше диаметр трубы, тем меньше m и n); η – коэффициент, учитывающий рельеф местности выброса (если он «спокойный», т.е. разность отметок на расстоянии 1 км от места выброса не превышает 50м, $\eta = 1$); H – высота источника выброса (трубы) над уровнем земли, м; V – объем газовой смеси, $м^3/с$; ΔT – разность температур выбрасываемой газовой смеси T_r и окружающего воздуха $T_{в}$, ($^{\circ}C$).

На Макеевском полигоне ТБО в 2004 г. пожар распространился на площади почти в полгектара, в результате чего пожарные газы проникли в находящиеся рядом с полигоном горные выработки шахты "Щегловская-Глубокая" (через воздухоподающий ствол шахты). Однако, когда на полигон приехали пожарные части, выяснилось, что и они не имеют ни соответствующих технологий, ни специального оборудования для тушения эндогенных пожаров на полигонах ТБО

Нами рассчитано (по формуле 3) рассеивание пожарных газов при наличии очагов горения (тления) на полигоне ТБО, сравнимых по масштабу с горением Макеевского полигона, при следующих допущениях:

- на полигоне (свалке) имеется семь источников горения средним размером 17,5х17,5 м каждый;
- дымовые газы выбрасываются в количествах согласно табл. 2.

Таблица 2.

– Объём вредных выбросов при сгорании 1м ³ ТБО	
Газ	Объём выбросов, м ³ /с на 1м ³ ТБО
Оксид углерода	0,000218
Оксид азота	0,0000087
Диоксид серы	0,0000032

Расчет осуществлён с помощью компьютерной программы. Как видно из рис. 4, на границе СЗЗ (линия с красным флажком) концентрация одного из самых токсичных компонентов пожарных газов - оксида азота - почти в 17 раз превышает ПДК: на линии 9 (т.е. уже за границей СЗЗ) концентрация оксида азота превышает ПДК в 13,5 раз.

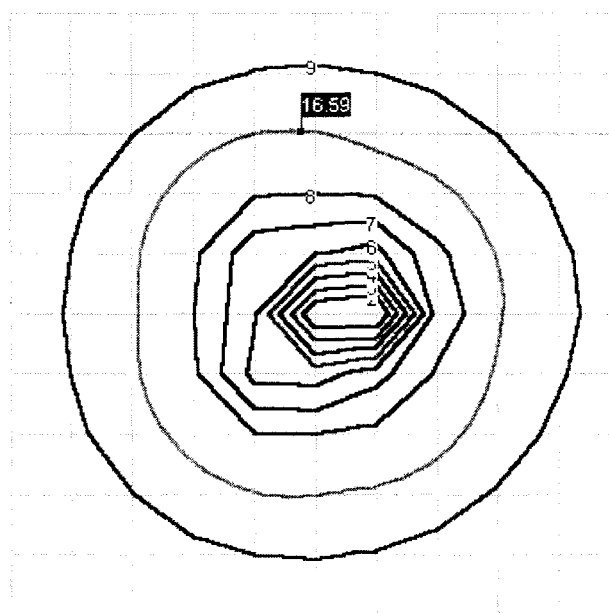


Рис. 4. Рассеивание пожарных газов (NO) в границах СЗЗ (500 м) при горении свалки ТБО
1 – 115 ПДК; 2 – 103 ПДК; 3 – 90 ПДК; 4 – 77 ПДК; 5 – 64 ПДК; 6 – 52 ПДК;
7 – 39 ПДК; 8 – 26 ПДК; 9 – 13,5 ПДК

Поэтому нами проведен поиск возможных технологий профилактики эндогенных пожаров ТБО. В качестве реагента мы остановили свой выбор на "известковом молоке", которое успешно используют в угольной промышленности для профилактики самовозгорания терриконников [5]. Для выяснения возможности использования суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для профилактики самовозгорания ТБО нами проведен эксперимент по обработке слоя ТБО 10%-ной суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в соотношении 0,1 объема суспензии на 1 объем ТБО. Как видно из рис. 5, через сутки после обработки численность МАФАМ стала нулевой - т.е. источник разогрева массива ТБО прекратил существование.

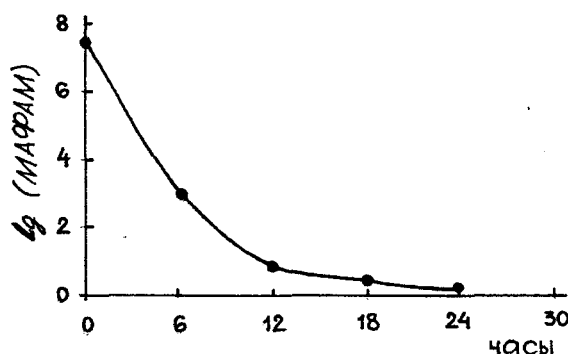


Рис. 5 - Динамика уменьшения численности МАФАМ после обработки ТБО суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Поэтому на каждом полигоне ТБО Донецкой обл. необходимо наладить регулярную (хотя бы раз в полгода) обработку (с помощью поливочных автомашин) поверхности ТБО 10%-ной суспензией "известкового молока" из расчета 0,05 м³ суспензии на 1 м² поверхности полигона.

Таким образом, самовозгорание ТБО в толще полигона загрязняет атмосферу токсичными пожарными газами. Предложенные нами методы прогнозирования и профилактики могут быть успешно внедрены на полигонах ТБО.

РЕЗЮМЕ

Теоретично й експериментально вивчена роль і динаміка мікроорганізмів у процесах біодеградації полігонів (смітників) ТПВ. Теоретично й експериментально вивчені процеси самозаймання маси ТПВ у тілі полігона, а також розраховане забруднення атмосфери пожежними газами. Показано можливості прогнозування небезпеки самозаймання ТПВ й способи профілактичної обробки поверхні полігона ТПВ з метою запобігання самозаймання.

SUMMARY

Theoretically and experimentally the role and dynamics of microorganisms during bio-degradation of a landfill are investigated. Theoretically and experimentally processes of self-ignition of MSW volume in landfill are investigated, and also pollution of an atmosphere by fire gases is designed. Opportunities of forecasting of danger of self-ignition MSW and ways of preventive processing of a surface landfill are shown with the purpose of prevention of self-ignition..

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gendebien A. and others. Landfill gas. - Comission of the European Communities. - Brussels, 1992. – 865 p.
2. Краснянский М.Е., Бельгасем А. Экологические угрозы свалок ТБО. Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки.— 2005 .— № 1, С. 162-168.
3. Основы практической теории горения. / Под ред. В.В. Померанцева - Л. Энергия, 1973, 261 с.
4. Игишев В.Г. Самовозгорание углей. - М.: Наука, 1972, 282 с.
5. М.П. Зборщик, В.В. Осокин. Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений. Донецк: ДонГТУ, 1996, 178 с.

Надійшла до редакції 14.05.2005 р.

УДК 691.002.8:678.4

РОЗРОБКА ПІРОЛІТИЧНОГО СПОСОБУ ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГУМОВИХ ШИН

*Т.В.Петренко, Ю.О.Новічков**Донбаська національна академія будівництва і архітектури, м. Макіївка*

Вступ

В місті Донецьку, як і практично в більшості міст регіону та України загалом, склався несприятливий стан із санітарним очищенням та прибиранням, завдяки забрудненню промисловими відходами різного класу небезпеки. Це пояснюється не тільки недостатністю або відсутністю коштів у промислових підприємств на організацію складування, утилізацію нагромаджених та знов утворених промислових відходів, не тільки відсутністю потреби у відходах в якості вторинних ресурсів та сировини, але й тим, що немає чіткої системи в організації сучасних методів поводження з промисловими відходами. Для цього потрібно вивчення та використання світового ринку з проблеми; дослідження ринку попиту вторинної сировини, яка є наслідком переробки відходів; залучення капіталу інвесторів недержавних форм власності; розробка проектів і пропозицій, що забезпечують інвестиційну привабливість за всіма напрямками поводження з відходами.

Рециклінг матеріалів та вторинне ресурсовикористання стало невід'ємною частиною політики збереження природних ресурсів у всіх промислово розвинутих країнах. Відповідний досвід накопичений в Україні, де наприкінці 80-тих років ресурси вторинного походження оцінювалися в 11...12% загального ресурсоспоживання [1]. На сьогоднішній день в законодавстві України передбачена можливість здійснення окремих заходів з державної підтримки та стимулювання діяльності відносно поводження з відходами. Маються на увазі Закони України "Про відходи", "Про внесення змін та додатків до деяких законодавчих актів України" та постанова Кабінету Міністрів України від 03.08.2000р. №1197, якою затверджений перелік окремих видів відходів як вторинної сировини, на збирання та заготівлю яких розповсюджується пільговий режим налогообкладення.

Згідно вказаним нормативно-правовим актам до даного переліку належать: макулатура, склобій, полімерні відходи, гумово-технічні відходи, серед яких провідне місце займають зношені гумові шини.

Відпрацьовані шини є одним з основних видів забруднювачів навколишнього середовища. Зростання кількості і інтенсивності експлуатації транспорту як у побуті, так і в промисловості, призвело до появи великої кількості таких шин. Вказані відходи специфічні, тому що не піддаються саморозкладенню, акумулюються, займаючи земельні площі, забруднюючи населені пункти, водойми, лісопосадки. При спалюванні вивільнюють отруйні гази, на звалищах є сприятливим середовищем для життєдіяльності хробаків, комах. Доцільність їх утилізації очевидна ще й тому, що вони зберігають достатній рівень технологічних властивостей для вторинної переробки і можуть розглядатися як вторинна сировина. Пневматичні покриття на основі гуми з металевим та текстильним кордом мають обмежений (до 3-х років) термін експлуатації, а рівень їх утилізації у всьому світі не перевищує 10% [2]. Зношені шини знаходять використання при будівлі різних парканів, збереження берегів річок від розмивання, але ці заходи мають обмежений, локальний характер.

У той же час зношені шини є джерелом цінної вуглецевої сировини, лому легіюваної сталі та текстильного матеріалу у вигляді природних та синтетичних волокнин. Тому проблема утилізації зношених шин та інших амортизованих резинотехнічних виробів актуальна з екологічного та економічного боку. З урахуванням цього у всьому світі ведуться дослідження, дослідно-конструкторські роботи із створення довершених способів рециклінгу зношених шин – багатотонажного компактного джерела вторинної сировини. Серед цих засобів можна назвати і спалювання шин як палива в печах виробництва цементу [3], і трансформування гуми шин у метанол і пілоподібну сажу, і механічне здрібнення шин з наступним вивільненням металевих кордів [4]. Проте кожен з цих способів має свої недоліки, які не дають можливості широкого їх впровадження.

В патентній та технічній літературі є велика кількість технічних розробок та технологічних схем так званої піролітичної переробки шин та гумових відходів взагалі [5, 6]. Така переробка передбачає досить багато напрямків і виглядає найбільш перспективною.

Вивчення процесу піролізу

Метою даної роботи є розробка технології переробки зношених автомобільних шин методом сухого безкисневого піролізу попередньо здрібненого відходу до фракції 1...3мм з утворенням багатокомпонентної парогазової суміші та твердого залишку.

Об'єктами дослідження були зношені гумові шини. Для роботи використовували гумові крихти фракції 1-3 мм. Відбір лабораторної проби проводився з розмолу масою 15 кг. В якості методики відбору та усереднення проби використовували рекомендації для штабелів вугілля. Маса порцій (M , кг), що складала об'єднану пробу, знаходили за формулою (1):

$$M = 0,06 \cdot D, \quad (1)$$

де D – максимальний розмір частинок.

З урахуванням того, що аналізу піддавався розмол з максимальним розміром частинок 3 мм, маса крапкової порції складає 0,18 кг. Маса зборної проби, з якою безпосередньо проводилися експерименти, складає 5 кг.

Методом термогравиметрії у тиглі без вільного доступу повітря до зразка визначений температурний інтервал розкладу гуми з автопокришки. Термічне розкладання починається при 260°C , максимуми розкладу – в області $375\ldots 400^{\circ}\text{C}$ і завершується процес при температурі 525°C . На базі одержаних даних термогравиметрії в лабораторних дослідках була обрана кінцева температура 500°C і час витримання при цій температурі. Він складає 1 годину.

Досліди з піролізу реалізовували в лабораторному реакторі – циліндричній трубці діаметром 30 мм і висотою 250 мм, що вертикально встановлюється в електричну пічку (рис. 1). З котла водяна пара, а з балону інертний газ аргон, вдуваються в реактор. Водяна пара перегрівається до $500\ldots 600^{\circ}\text{C}$. Утворені гази спрямовуються з реактору в холодильник та збірник конденсату. Температура шару контролюється хромель-алюмелевою термопарою. Реометрами вимірюються витрати аргону. Експерименти проводили в наступній послідовності. З початку реактор розігрівали до температури процесу, потім крізь нього на протязі кількох хвилин продували аргон. Подавання аргону припиняли і в реактор вдували водяну пару. Після засипання гумової крихти в реактор температура знижувалася до 380°C . Проте десь через $3\ldots 10$ хвилин гумова крихта нагрівалася до оптимальної температури процесу піролізу, яка підтримувалася постійною на протязі всієї операції. Після закінчення процесу подавання водяної пари припиняли, вуглецевий залишок охолоджували аргonom і проводили визначення усіх параметрів, що стосуються характеристики продуктів піролізу.

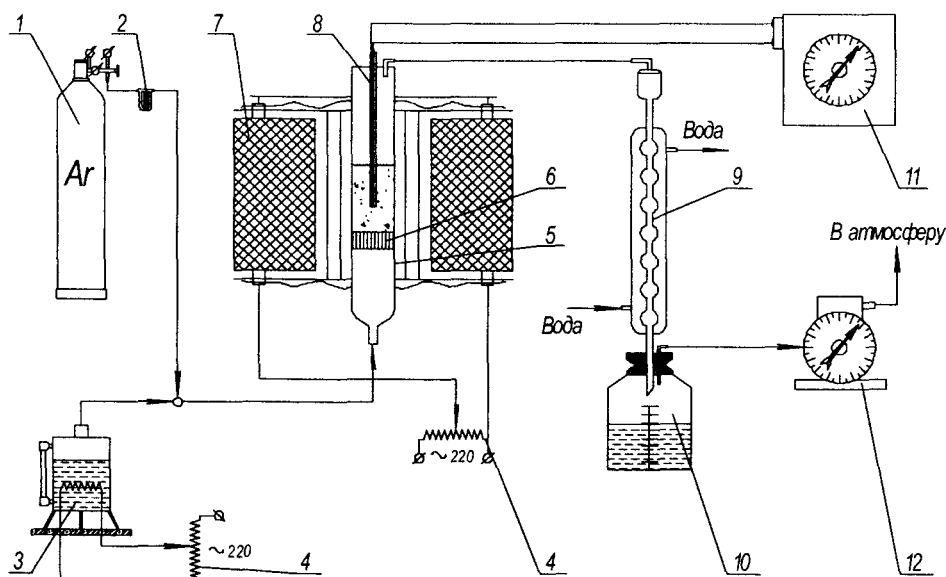


Рис. 1. Схема лабораторного пристрою для піролізу гумової крихти:

1 – балон Ar; 2 – реометр; 3 – паровий котел; 4 – лабораторний автотрансформатор; 5 – кварцевий реактор; 6 – ґрати; 7 – піч; 8 – термопара; 9 – холодильник; 10 – збірник конденсату; 11 – потенціометр; 12 – газовий годинник.

Вихід продуктів піролізу за результатами 4-х дослідів складає:

Газ – $7,6\ldots 8,0\%$

Смола + вода – $60,0\ldots 61,0\%$

Твердий залишок – $31,0\ldots 32,6\%$.

Гази, що виділяються на початковому етапі піролізу (до 300°C), наведені переважно азотом та діоксидом вуглецю. Після 300°C у відсутності кисню зростає вміст легких вуглеводневих газів, що не кон-

денсуються при температурі зворотнього холодильнику, і газ набуває горючих властивостей. Детального аналізу складу газу і його теплотворної здатності на даному етапі не передбачалося з-за незначності їх кількості в загальному балансі процесу.

Смола піролізу – це темно-коричнюва рідина з вмістом 2...2,5% води, яка не відшаровується при тривалому відстоюванні. Для смоли визначені наступні параметри:

Температура початку кипіння – 175°C

Теплота згоряння – 31 МДж/кг

Вміст аліфатичних сполук – 5,0%

Вміст ароматичних сполук – 93,5%

Вміст сірки – 1,1%.

Одержана смола може бути використана в якості дизпалива без додаткової обробки.

Твердий залишок – це крихка вуглецева маса із наступними параметрами:

Питома поверхня – 49,0 м²/г

Адсорбційна здатність за метиленовим блакитним – 58,9 м²/г

Вміст сірки – 2,1%

Теплота згоряння – 23,5 МДж/кг.

Твердий залишок може бути використаний в якості вихідного матеріалу для одержання активованого вугілля, піровугілля, а також в якості палива в спеціальних топкових пристроях.

Висновок

Отже, внаслідок проведених експериментів можна зробити висновок, що зношені гумові шини мають високоенергетичні характеристики і піддаючи їх високотемпературній глибокій деструкції без доступу кисню (піролізу), з них можна одержати нетрадиційні енергоносії у вигляді рідких, твердих та газоподібних палив.

РЕЗЮМЕ

В работе детально рассмотрены перспективы использования отработанных резиновых шин как вторичного топливного ресурса. В результате проведенных исследований установлено, что для получения высококачественного жидкого топлива из этого отхода, наиболее перспективным является процесс сухого безкислородного пиролиза. Найдены оптимальные параметры процесса и определены характеристики полученных продуктов.

SUMMARY

The paper analyzes in detail perspectives of the usage of worked-out rubber tyres as a secondary fuel resource. As a result of the research it has been found that the most perspective process for getting high quality liquid fuel out of this waste product is dry nonoxygen pyrolysis. Optimal parameters of the process are obtained and specified characteristics of the acquired products are determined.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Национальный доклад о состоянии окружающей природной среды Украины в 1999 году. Киев: Издательство Раевского, 2000 г. – С.53-56.
2. Некрасов В.Г. Изношенные автомобильные шины как вторичный энергоресурс // Промышленная энергетика, 1992. – №7. – С.42-45.
3. Лисовский В.А. Переработка утилизированных шин – энергоэффективное мероприятие // «Проблемы сбора, переработка и утилизация отходов»: Сб. научн. статей. – Одесса: ОЦНТЭИ, 2001. – С.150 - 154.
4. Рашевский Н.Д., Кроник В.С., Мороз В.А., Неелова И.П. Переработка изношенных автомобильных шин с металлокордом в товарный продукт // «Проблемы сбора, переработка и утилизация отходов»: Сб. научн. статей. – Одесса: ОЦНТЭИ, 2001. – С.290-295.
5. Патент США №3978199 «Получение технического углерода из отходов резины».
6. Патент США №5208404 «Процесс получения нефтяного топлива и газа крекингом отходов резины».

Надійшла до редакції 21.02.2005 р.

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ПРИМЕНЕНИЯ ИСПАРИТЕЛЬНЫХ ОХЛАДИТЕЛЕЙ
НЕПРЯМОГО И КОМБИНИРОВАННОГО ТИПОВ ДЛЯ СКВ***С.Н.Филипцов, А.Н.Горин, А.В.Дорошенко*, Ю.И.Демьяненко***Донецкий институт холодильной техники,***Одесская государственная академия холода*

Проблемы, свойственные парокомпрессионной холодильной технике и связанные с разработкой озононеразрушающих рабочих тел, вызвали значительный и все возрастающий интерес к возможностям испарительных методов охлаждения газов и жидкостей [1-7], использование которых обеспечивает создание нового поколения систем кондиционирования воздуха, отличающегося экологической чистотой и малым потреблением энергии.

Этому направлению в 2003 году был посвящен ряд докладов на состоявшемся в Вашингтоне 21-м международном Конгрессе по холоду [7-9]. Основными проблемами практического применения испарительного охлаждения в холодильной технике и СКВ являются необходимость снятия климатических ограничений применимости испарительных методов охлаждения (предварительное осушение воздуха и др. методы); снижение расхода свежей воды на подпитку испарительного контура охладителей; повышение эффективности испарительного охлаждения. Изучались также возможности использования полимерных материалов в конструкции испарительных охладителей [7-9].

Аппараты испарительного охлаждения основаны на прямом контактировании воздушного и водяного потоков (ПИО), либо на непрямом испарительном охлаждении «продуктового» потока воздуха (НИО). Поскольку, наряду с охлаждением воздуха в ПИО, он увлажняется, использование ПИО для обеспечения комфортных параметров воздуха затруднено и, преимущественно рассчитано на условия сухого и жаркого климата. Принцип действия испарительного охладителя непрямого типа (НИО) заключается в том, что полный воздушный поток, поступающий в испарительный охладитель, делится на два потока, основной и вспомогательный, первый из которых охлаждается бесконтактно, то есть при неизменном влагосодержании, а второй находится в непосредственном контакте с водяной пленкой и обеспечивает ее испарительное охлаждение (рисунок 1А). Охлажденная вода в свою очередь отводит тепло от основного воздушного потока. Насадка НИО выполнена, как правило, в виде чередующихся сухих и смоченных каналов, предназначенных для движения основного и вспомогательного воздушных потоков, соответственно. Каналы насадки образованы замкнутыми элементами, во внутренней полости которых движется основной воздушный поток, охлаждаемый при неизменном влагосодержании. В пространстве между элементами насадки движется вспомогательный воздушный поток в прямом контакте со стекающей по внешним поверхностям элементов водяной пленкой. При этом обеспечивается испарительное охлаждение воды, которая, в свою очередь, отводит тепло от основного воздушного потока через разделяющую каналы стенку. Принцип НИО позволяет получить охлажденный и не увлажненный воздушный поток, что делает его перспективным для СКВ, но ограничения на климатические условия применимости здесь сохраняются.

Наиболее перспективными для создания испарительных охладителей, используемых в холодильной технике и СКВ являются насадки пленочного типа с регулярной структурой каналов (РН) [3-9]. Основные требования к РН для испарительных охладителей: насадочный слой должен иметь малое аэродинамическое сопротивление для комплектации охладителей низконапорными вентиляторами; насадка должна обладать большой удельной поверхностью и коррозионной стойкостью в рабочих средах, отличаться простотой конструктивного исполнения и технологичностью; поскольку для многоканальной пленочной РН принципиально важен вопрос о качестве распределения жидкости, слой РН должен способствовать равномерному вводу жидкости и благоприятному ее перераспределению между соседними каналами. Плотность слоя выбирается с учетом явлений устоячивости в системе [4-5].

Выбор материала для изготовления насадки основан на результатах предварительных исследований [4-5]. Было отмечено, что РН из листов алюминиевой фольги и полистирола обеспечивают близкие результаты и несколько лучшие характеристики первой объясняются хорошей смачиваемостью материала. Изучалась возможность применения в конструкции пленочных ТМА полимерных материалов (ПМ). Был проведен анализ ПМ, которые могут быть использованы в конструкции ТМА и показано, что перспективным материалом является поликарбонат. Плита сотового поликарбоната представляет собой два параллельных листа с поперечными перегородками в цельной единой структуре. Температурный диапазон эксплуатации для поликарбоната составляет от -40 до +120 °С, что позволяет использовать его в «от-

крытых» системах, к которым относятся испарительные охладители. Максимальное термическое расширение (при $\Delta T = 80^\circ\text{C}$) составляет 2,5 мм/м. ПК устойчив ко многим химическим веществам, включая минеральные кислоты высокой концентрации, многим органическим кислотам, нейтральным и кислым растворам солей. Сотовые плиты из ПК отличаются высокими механическими характеристиками, такими, как твердость и стойкость к ударным воздействиям при длительном содержании на открытом воздухе.

Насадка разработанного бытового кондиционера воздуха БКВ (рисунок 1) представляет собой вертикально и эквидистантно установленные плиты из сотового поликарбоната, в каналах которых движется основной воздушный поток, а в межканальном пространстве - вспомогательный поток. Вода, рециркулирующая через насадку НИО поступает в верхний канал каждой плиты и из этого канала через продольные узкие щели стекает по внешним поверхностям плиты. Внешний профиль (поверхность) поликарбонатной многоканальной плиты имеет регулярную шероховатость, что способствует улучшению распределения стекающей водяной пленки и интенсификации процессов совместного теплообмена при испарительном охлаждении. На участке распределения жидкости используется покрытие из капиллярно-пористого материала.

Движение воздушных потоков обеспечивается единым вентилятором, расположенным на входе воздуха в НИО. Вспомогательный воздушный поток поступает вначале в пространство аппарата под насадкой и далее в насадочную часть аппарата. Разделение воздушного потока, поступающего в аппарат, на основной и вспомогательный происходит автоматически и определяется аэродинамическими сопротивлениями «сухой» и «мокрой» частей насадки и воздушных коммуникаций.

На рисунке 1Б приведен вариант БКВ с теплообменником на вспомогательном воздушном потоке, покидающем НИО, поскольку этот поток достаточно холодный, но увлажненный. Комбинированная двухступенчатая схема испарительного охладителя может быть реализована в составе модулей НИО/ПИО (рисунок 2В), или НИО/ГРД (градири, рисунок 2Г). Здесь вода в градири контактирует с предварительно охлажденным при неизменном влагосодержании воздухом, что существенно понижает естественный предел ее охлаждения.

Использование испарительного воздухоохладителя НИО в качестве первой ступени компрессионного кондиционера позволяет снять климатические ограничения применимости испарительных методов охлаждения и, таким образом, интегрировать достоинства методов естественного и искусственного охлаждения сред. Вспомогательный воздушный поток, покидающий НИО является достаточно холодным (но увлажненным) и может использоваться для охлаждения конденсатора ХМ. Схема такого двухступенчатого БКВ (рисунок 2) позволяет использовать единый вентилятор для организации движения воздуха в основных и вспомогательных каналах непрямого испарительного охладителя и далее через испаритель и конденсатор холодильной машины ХМ. Конденсатор и испаритель ХМ располагаются на выходе вспомогательного и основного потоков из НИО, соответственно. Образовавшийся в испарителе конденсат сливается в поддон НИО. Естественность компоновки и компактность — основные преимущества этой схемы.

На рисунке 3 приведены варианты испарительно-парокомпрессионного двухступенчатого БКВ с использованием воздушного потока, покидающего помещение (рециркуляционная схема СКВ) для предварительного охлаждения поступающего в БКВ наружного воздуха (3А), или в качестве вспомогательного воздушного потока в НИО (3Б). На рисунке 3И приведен вариант комбинированного охладителя на основе модулей НИО/ГРД.

На рисунке 4 представлены результаты предварительного изучения возможностей комбинированных охладителей [4-5] для параметров наружного воздуха - $t_f = 34^\circ\text{C}$ и $x_f = 23$ г/кг, заведомо выбранных для самых тяжелых, с точки зрения реализуемой задачи кондиционирования воздуха, районов земного шара, — таких городов, как Рио-де-Жанейро, Сингапур, Майами, Бангкок, Бахрейн.

Ход процессов на Н-Х диаграмме влажного воздуха на рисунке 4А: А-Е и А-Г линии изменения состояний основного и вспомогательного воздушных потоков в I ступени комбинированного охладителя (НИО); Е-В охлаждение воздуха во II ступени, в испарителе ХМ (Е-Н и Н-В — составляющие этого процесса); точка В характеризует состояние воздуха, поступающего в помещение, С — воздух в помещении с учетом ассимиляционных процессов, D — воздух, покидающий помещение (На Н-Х диаграмме выделена зона комфортных параметров воздуха).

Для схемы по рисунку 4Б процесс D-F выражает изменение состояния вспомогательного воздушного потока, в качестве которого здесь используется воздух, покидающий помещение, а процесс F-G это прохождение воздуха через конденсатор ХМ; изменение состояния основного воздушного потока в НИО благодаря этому протекает с его охлаждением и некоторым осушением (А-Н-Е).

Принципиально важна возможность возврата влаги (конденсата из испарителя ХМ) в контур НИО, причем для значений относительной влажности наружного воздуха выше 40%, может иметь место, как показывают предварительные расчеты, полный возврат жидкости, затраченной на процесс испарительного охлаждения в НИО, что дает возможность создания полностью замкнутого цикла.

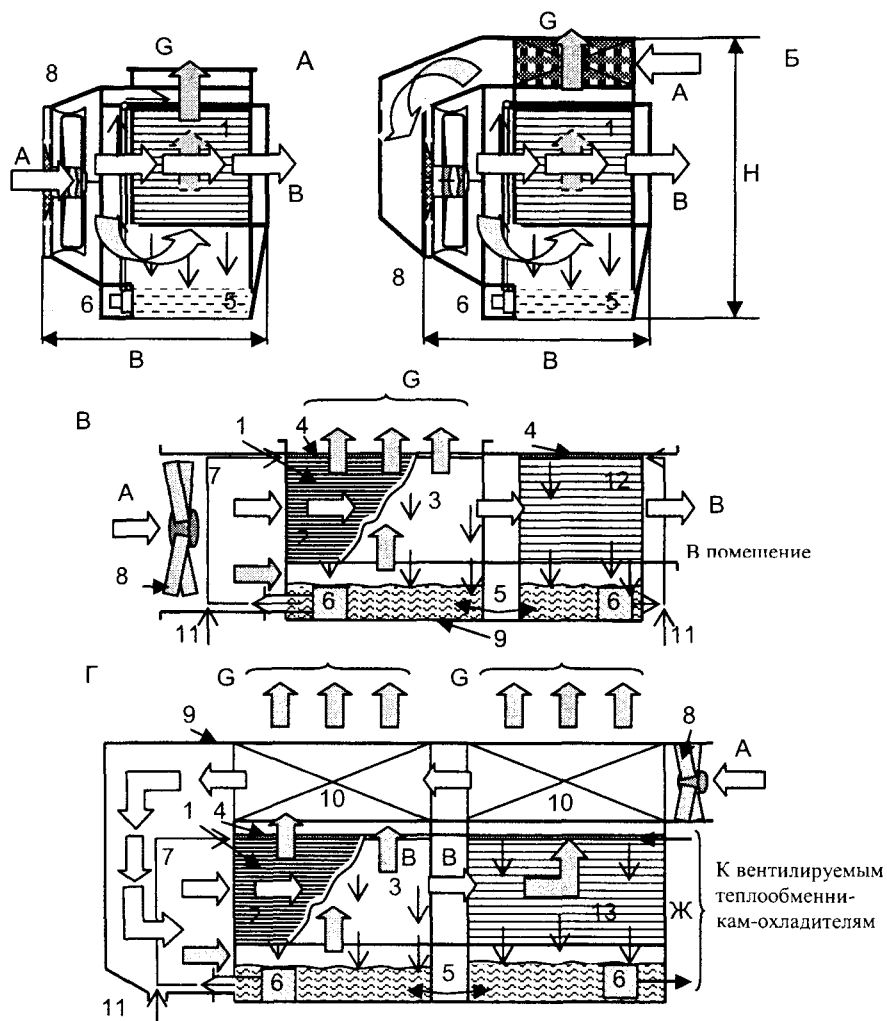


Рисунок 1. Принципиальні схеми установки БКВ на основе НИО (А – без теплообменника; Б – с теплообменником на потоке вспомогательного воздуха) и комбинированного испарительного охладителя в составе НИО/ПИО (В) и НИО/ТРД (Г). Обозначения: 1 – пакет насадки НИО; 2 – «сухая» часть НИО – каналы основного воздушного потока; 3 – «мокрая» часть НИО – каналы вспомогательного воздушного потока; 4 – распределитель жидкости; 5 – емкость для воды; 6 – насос; 7 – рециркуляционный водяной контур НИО; 8 – вентилятор; 9 – корпус; 10 – теплообменник; 11 – подпитка рециркуляционного водяного контура НИО; 12 – испарительный охладитель прямого типа; 13 – градирня; А, В, Г – полный, основной и вспомогательный воздушные потоки, соответственно; Ж – охлажденная вода.

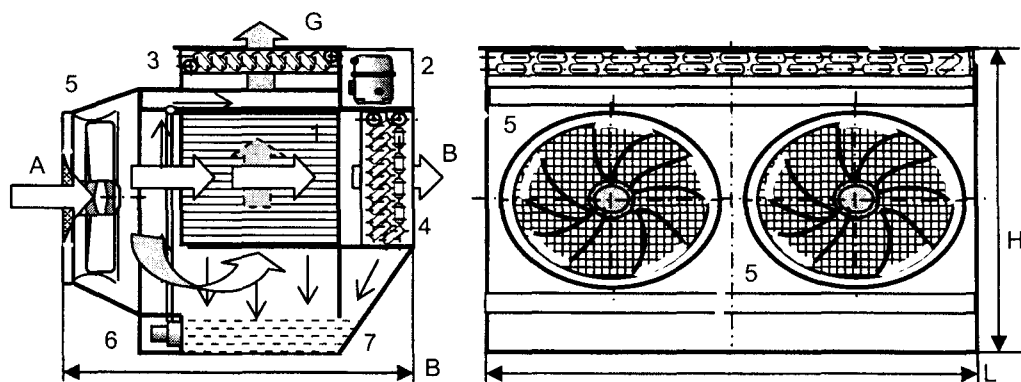


Рисунок 2. Общий вид комбинированной испарительно-парокомпрессионной холодильной установки на основе совместной работы непрямого испарительного охладителя (НИО) и холодильной машины (ХМ). Обозначения: 1 – насадка НИО; 2 – компрессор ХМ; 3 – конденсатор; 4 – испаритель; 5 – вентилятор; 6 – насос; 7 – емкость для воды; А, В, Г – полный, основной и вспомогательный воздушные потоки, соответственно.

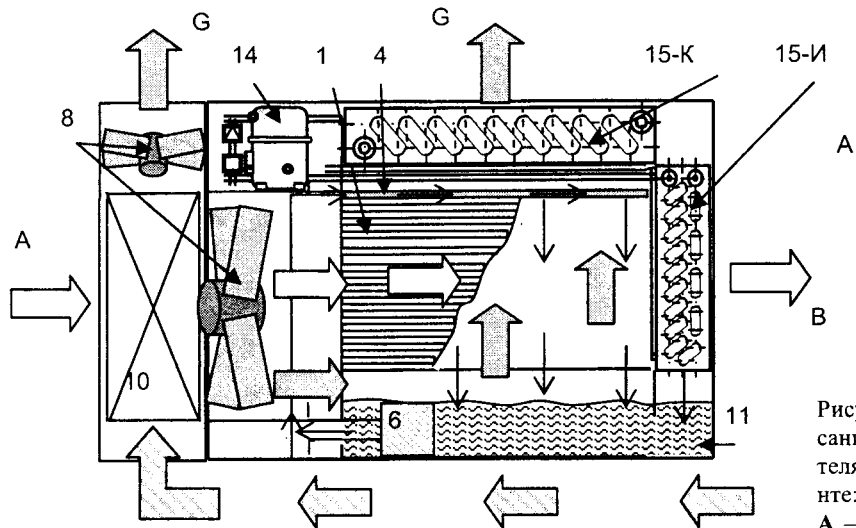
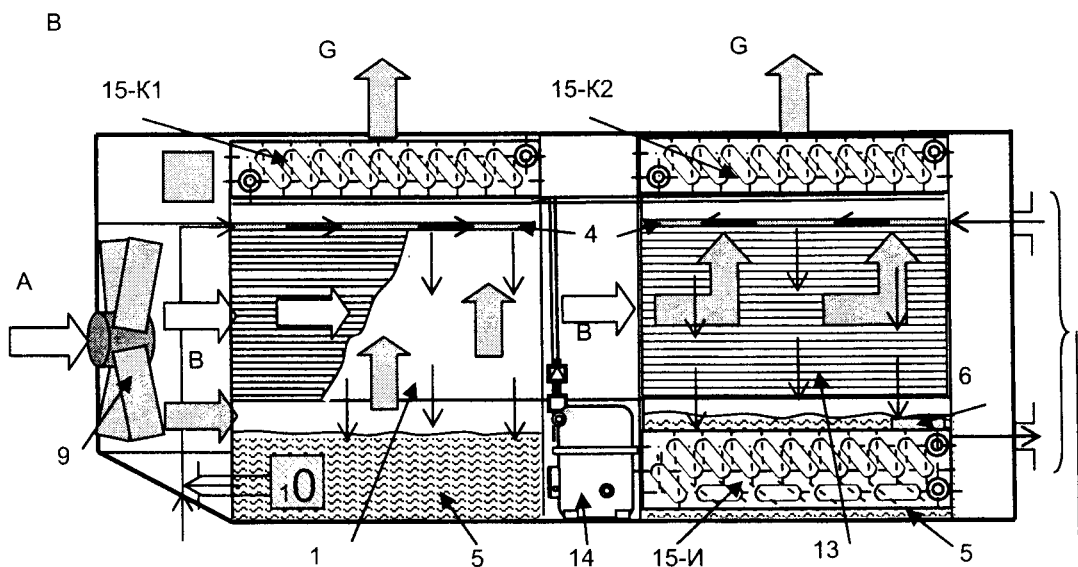
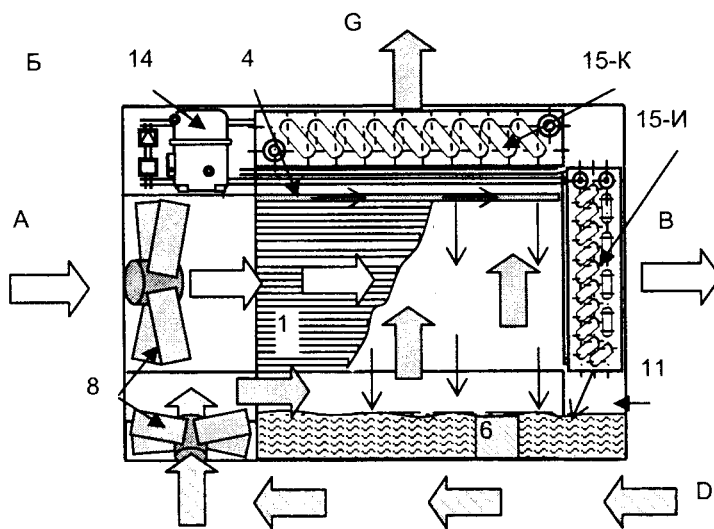


Рисунок 3. Схематическое описание комбинированного охладителя в рециркуляционном варианте:

А – с теплообменником на потоке поступающего воздуха; Б – с использованием рециркуляционного воздушного потока в качестве вспомогательного воздуха в ступени НИО. В – на основе НИО/ГРД и ХМ. Обозначения по рисунку 2. Дополнительно: 14 – компрессор; 15К, 15И конденсатор и испаритель; D – воздух из помещения.



К вентилируемым теплообменникам-охладителям

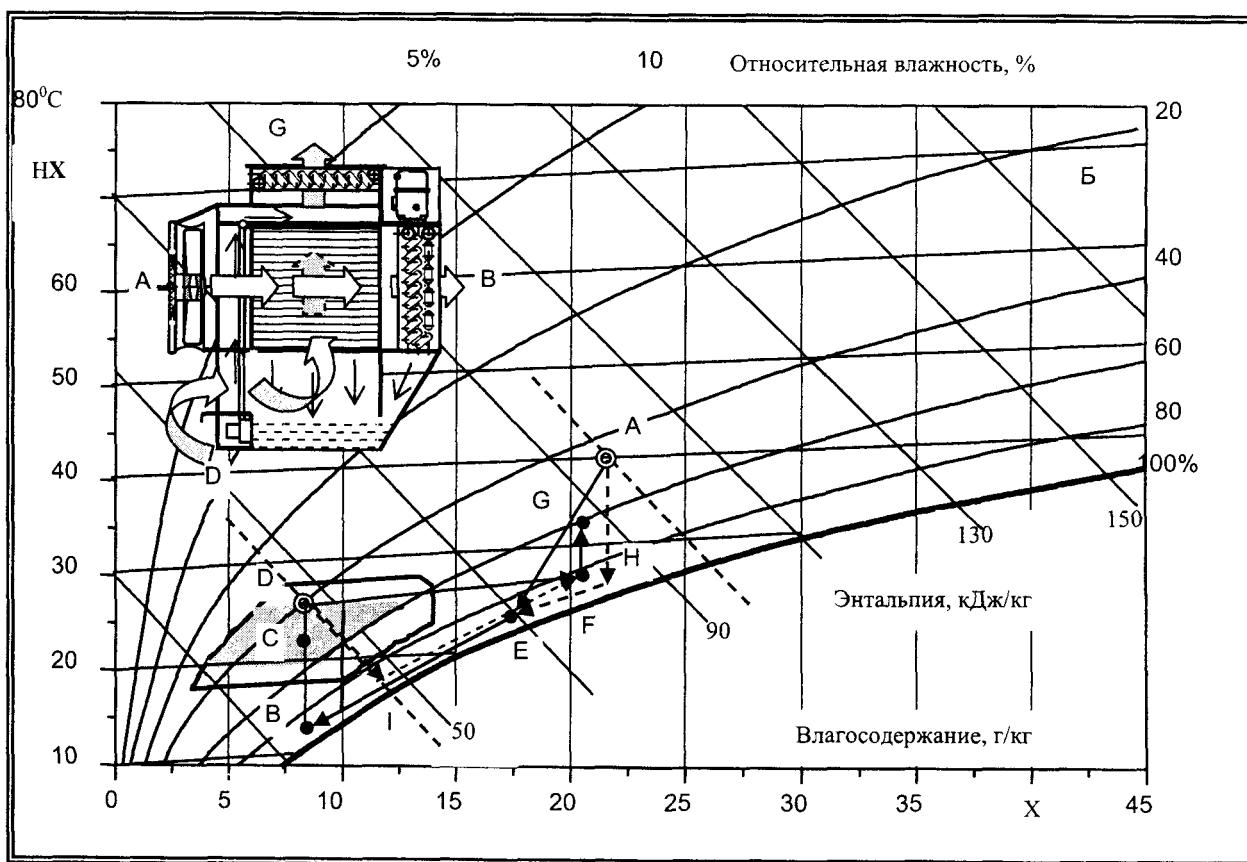
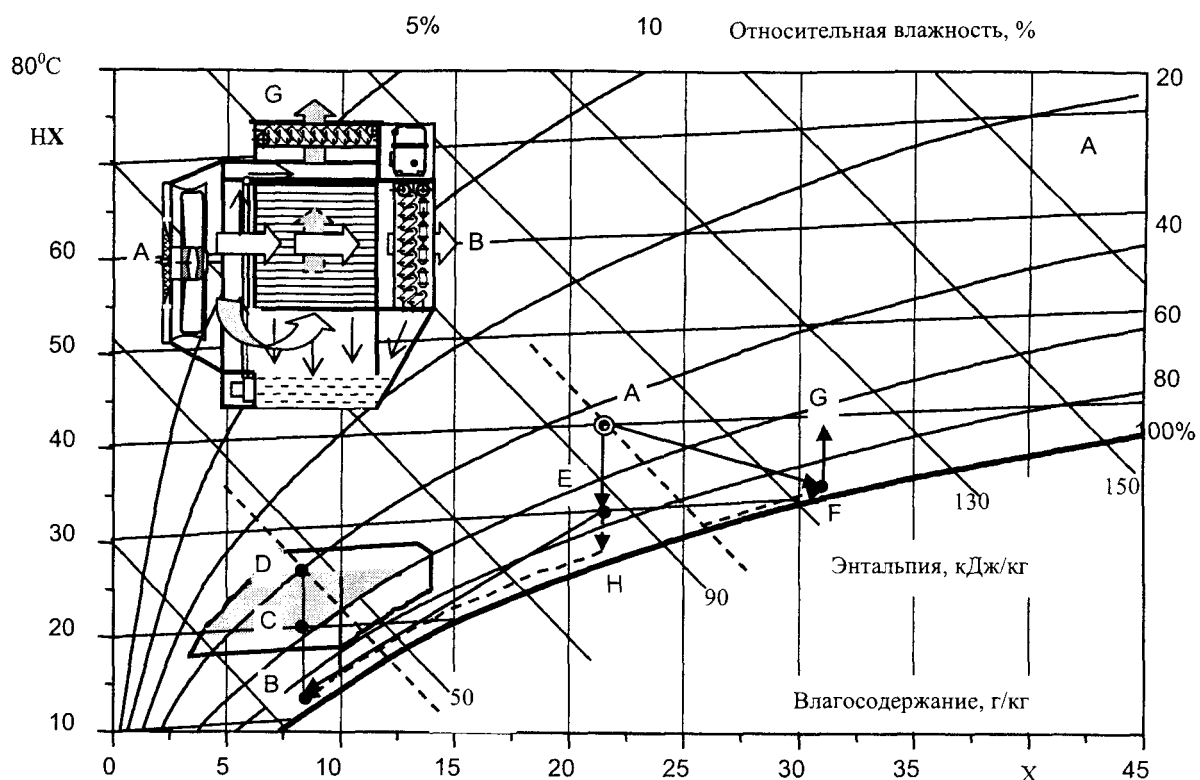


Рисунок 4. Ход процессов в комбинированной испарительно-парокомпрессионной системе и обозначения потоков теплоносителей соответственно схемам на рисунках 2 и 3.

Поскольку температура этой возвратной воды близка к температуре кипения в испарителе, это выгодно с термодинамической точки зрения и обеспечивает дополнительный рост холодопроизводительности комбинированного охладителя Q.

В таблице 1 приведены результаты анализа возможностей комбинированного охладителя на основе НИО и кондиционера, основанного на использовании комбинированной схемы (в первой ступени НИО и во второй крышный кондиционер СААЕ/САЕН – 31). Для сравнения взят крышный кондиционер СААЕ/САЕН – 51, так чтобы холодопроизводительность у сравниваемых вариантов кондиционеров была примерно одинаковой.

Таблица 1.

Характеристики	Крышный кондиционер СААЕ/САЕН - 51	Комбинированный кондиционер		
		I ступень НИО	II ступень СААЕ/САЕН - 31	Суммарные характеристики
Холодопроизводительность, кВт	16.8	5.23	11.3	16.53
Мощность, кВт:				
- компрессора	4.5	-	2.49	2.49
- вентилятора	0.515	0.46	0.245	0.59
- водяного насоса	-	0.102	-	0.102
Расход воздуха, м ³ /час	3042		2160	2160
Приведенная эффективность $E = \Sigma Q / \Sigma N$	3.35	11.37	4.13	5.2
Количество испарившейся (+), или сконденсировавшейся (-) влаги, кг	+11.25	-7.52	+8.04	+0.52

Комбинированная схема позволяет снизить установленную мощность компрессора ХМ с 16,8 до 11,3 кВт. Расположение конденсатора ХМ во вспомогательном воздушном потоке, покидающем НИО, обеспечивает понижение температуры конденсации в расчетном режиме от 45⁰С до 35⁰С и снижение расхода энергии на сжатие на 14%. Очевидна возможность полного возврата жидкости в испарительный контур.

Выводы

1. Испарительное охлаждение эффективно при влагосодержании наружного воздуха $x_f < 12$ г/кг, использование этого метода при больших значениях влагосодержания возможно в комбинированных схемных решениях, либо на основе предварительного осушения воздушного потока, либо в испарительно-парокомпрессионных охладителях.

2. Наиболее перспективным направлением развития пленочных охладителей испарительного типа, обеспечивающих высокую интенсивность рабочих процессов при низких энергозатратах, является разработка ТМА пленочного типа с многоканальной регулярной насадкой из полимерных материалов.

3. Разработаны схемные решения комбинированных охладителей на основе совместной работы испарительного охладителя непрямого типа (первая ступень охлаждения) и парокомпрессионного охладителя и показаны преимущества новых решений в энергетическом и экологическом отношении.

РЕЗЮМЕ

Розроблені нові схемні рішення випарних та комбінованих охолоджувачів середовищ на основі сумісної роботи випарного охолоджувача непрямого типу НВО та холодильної машини ХМ, які дозволяють зняти кліматичні обмеження застосування випарних методів охолодження і, таким чином, інтегрувати переваги методів природного та штучного охолодження середовищ. У конструкції тепломасообмінних апаратів використані полімерні матеріали.

SUMMARY

The new schematics of evaporative and combined chillers of mediums Are designed on the basis of a team working of the evaporative chiller of an indirect type IEC (the indirect evaporative cooler) and refrigerating machines RM, which one allow to remove climatic limitations of applicability of ablative methods of cooling and, thus, to integrate of advantage of methods natural and simulated cooling of mediums. In a design heat-mass-transfer apparatus the polymer stuffs utilized.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Steimle, F., Development in Air-Conditioning, International Conference of Research, Design and Conditioning Equipment in Eastern European Countries, September 10-13, Bucharest, Romania, IIF/IIR: p. 13-29.
2. Foster, R.E., Dijkstra, E., 1996, Evaporative air-conditioning fundamentals: environmental and economic benefits world wide, International Conference of Applications for Natural Refrigerants' 96, September 3-6, Aarhus, Denmark, IIF/IIR: p. 101-109.

3. Stoitchkov, N. J., Dimirov, G.J., 1998, Effectiveness of crossflow plate heat exchanger for indirect evaporative cooling, Int. J. Refrig., vol. 21, no. 6: p. 463-471.
4. Дорошенко, А., Ярмолович, Ю., 1987, Косвенно-испарительные охладители, Холодильная техника, №12, с. 23-27.
5. Лавренченко, Г., Дорошенко, А., 1988, Разработка косвенно-испарительных воздухоохладителей для систем кондиционирования, Холодильная техника, №10, с. 33 -38.
6. Watt, J.R., 1986, Evaporative Air Conditioning Handbook.
7. P.Koltun, S. Ramakrishnan, A. Doroshenko, M. Konsov. 2003, Life Cycle Assessment of a Conventional and Alternantive Air-Conditioning Systems. 21^h International Congress of Refrigeration IIR/IIF, Washington, D.C, ICR0140.
8. V.Maisotsenko, Lelland Gillan, M. 2003, The Maisotsenko Cycle for Air Desiccant Cooling 21^h International Congress of Refrigeration IIR/IIF, Washington, D.C.
9. JOHN L. McNAB, PAUL MCGREGOR/ 2003, Dual Indirect Cycle Air-Conditioner Uses Heat Concentrated Desiccant and Energy Recovery in a polymer Plate Heat Exchanger. 21^h International Congress of Refrigeration IIR/IIF, Washington, D.C, ICR0646.

Надійшла до редакції 13.05.2005 р.

УДК 613.15

ФОРМИРОВАНИЕ И РАСПОЗНАВАНИЕ ОЧАГОВ УЩЕРБА ОТ АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯНЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ ДОНЕЦКОЙ ОБЛАСТИ)

О.Л.Метлова, С.В.Беспалова

Йоханнесбургская декларация по устойчивому развитию [1] засвидетельствовала, что потери, наносимые окружающей природной среде, продолжают, а загрязнение воздуха лишает миллионы людей достойной жизни, что требует гармонизации экономического развития с окружающей средой. Это предполагает обоснование границ и глубины промышленного освоения территорий, что определяется состоянием биологических систем и здоровья населения [2, С.67]. В силу индивидуальности каждой территории, её экологических проблем и их динамики на первом этапе необходимо провести распознавание и оценку сформированной территориальной техногенной нагрузки. Такие исследования актуальны и целесообразны не только с точки зрения научных обобщений, но и практических выводов.

Из всех факторов среды загрязнение атмосферного воздуха является приоритетным в формировании первичной заболеваемости и экопатологий у населения [3]. Структура заболеваемости зависит от специфики загрязнения и качественного состава воздуха. Поэтому целью работы является выявление характерных параметров формирования очагов ущерба от атмосферного загрязнения и их распознавания посредством оценки экологического риска.

Донецкая область принадлежит к старопромышленным регионам Украины, который характеризуется значительной плотностью природоэксплуатирующих отраслей с преобладанием горнодобывающих, металлургических и машиностроительных предприятий, высокой плотностью населения и его концентрацией в городах, значительными объемами выбросов предприятий в атмосферу и их ростом (табл.1).

Таблица 1.

	Сравнительные данные по выбросам, тис. т [7]				d/a, %	d/b, %
	1990г.	2000г.	2002г.	2003г.		
	a	b	c	d		
Украина	15549,4	5908,6	6101,9	6097,5	39,2	103,2
Донецкая область	3090,1	1795,3	1792,6	1782,2	57,7	99,3
Уд. вес Дон. обл., %	19,9	30,4	29,4	29,2	x	x

Территорию промышленного региона с длительным сроком функционирования можно считать устоявшейся природно-промышленной системой. Её структура, внутренние и внешние связи формируются под влиянием территориального промышленного комплекса. Для регионов с высокой плотностью природоёмких предприятий границы влияющего действия каждого из них в большинстве случаев соприкасаются или накладываются, атмосферные загрязнители кумулируются. В этом случае перед исследователем стоит первоначальная задача - анализ или оценка воздействий, что предусматривает описание факторов и возможных последствий их влияния.

Оценка значимости воздействий Значимость воздействия непосредственно зависит от его вида или природы, физической величины и вероятности его возникновения [4]. Понятие величины подразумевает, интенсивность воздействия (например, превышение ПДК в воздухе); продолжительность; масштаб распространения (оценивается как размер площади территории, численности биологических объектов, наличия особо охраняемых территорий и т.д.), подвергающихся воздействию данного фактора. Воздействия, одинаковые по величине и вероятности, могут рассматриваться как более или менее влияющие в зависимости от того, где именно они имеют место, какая сложилась на территории фоновая ситуация, а также социальная обстановка (например, депрессивные территории).

Для оценки значимости существует множество методов: например, Н. Ли [4] описывает 24 метода. Наиболее простым и часто применяемым методом оценки значимости является сравнительный (с универсальными стандартами). Стандарты могут быть количественными (например, ПДК загрязняющих веществ) или носить характер качественных норм (например, ограничения на определенные виды хозяйственной деятельности в пределах особо охраняемой природной территории). Вместе с тем для оценки значимости существуют ограничения применимости стандартов по причинам отсутствия стандартов на многие виды воздействия; их приблизительности, что ограничивает область их применения; многие стандарты основаны на представлении о "пороговом воздействии", в то время как многие виды воздействия не имеют порогового значения и могут проявляться при сколь угодно малых величинах; стандарты не всегда годятся для учета непря-

мых, кумулятивных воздействий, синергетического действия нескольких факторов; стандарты редко применимы для учета уникальных условий, характерных для конкретной ситуации [4-6].

Для учета местной ситуации применяют метод оценки значимости, основанный на сравнении величины воздействия с усредненными значениями данного параметра для рассматриваемой местности (с фоновыми значениями). Сравнение величины воздействий со стандартами или с фоном является "объективным" методом оценки значимости воздействий (хотя стандарты, в какой-то мере, - субъективная величина). Анализ воздействий в рамках экологического мониторинга включает в себя два основных элемента: *прогноз их абсолютной физической величины и оценку их относительного вклада* [4]. Прогноз величины воздействий обычно осуществляется для различных компонент окружающей среды с применением специальных методов прогноза, таких, например, как математические модели. Точность применяемых методов должна соответствовать задачам экологической оценки.

Материалом для работы послужила совокупность классических экологических показателей промышленной деятельности предприятий [7], в частности, выбросы в атмосферу Донецкой области в интервале 1990-2003 гг..

Обсуждение результатов.

Несмотря на значительные общие выбросы в атмосферу области (табл.1) объём промышленных выбросов не может служить единственным оценочным показателем загрязнённости атмосферы как показано выше, однако является побудительным фактором. Проведенные расчеты показали существование значительного градиента загрязнённости территории и позволили выявить территориальные очаги и их вклад в эмиссионную нагрузку (табл.2). Наиболее наглядным способом представления такой информации, на наш взгляд, является позиционирование, что представлено на рис.1

Таблица 2

Вклад городов и районов в общий промышленный выброс								
№ п/п	Админ. единица	1998 г.	1999 г.	2000 г.	2001 г.	2002 г.	2003 г.	За 6 лет
		%						
1.	Мариуполь	20,8	19,9	21,4	22,9	23,4	25,5	22,3
2.	Донецк	13,4	12,8	12,4	10,4	10,6	10,2	11,6
3.	Марьинский р-н	6,5	8,3	7,4	11,4	7,9	6,6	8,0
4.	Старобешевский р-н	7,6	7,3	7,8	5,5	7,2	8,6	7,3
5.	Дебальцево	5,8	6,7	6,8	8,3	7,8	7,5	7,2
6.	Макеевка	5,4	5,6	6,5	6,5	6,9	7,1	6,4
7.	Енакиево	6,8	6,0	4,7	5,2	5,2	5,0	5,5
8.	Харцизск	5,3	5,2	5,6	4,4	4,2	4,3	4,8
9.	Горловка	3,9	3,5	3,2	2,8	2,6	3,1	3,2
10.	Авдеевка	2,3	2,3	2,4	2,2	2,0	2,1	2,2
11.	Кировское	2,7	2,4	2,2	2,2	1,6	1,3	2,1
12.	Димитров	1,0	2,5	2,4	2,1	2,1	1,8	2,0
13.	Дзержинск	2,1	2,1	2,0	1,9	1,8	1,5	1,9
14.	Красноармейск	1,5	1,4	1,4	1,3	2,5	2,5	1,8
15.	Ждановка	1,9	1,8	1,9	1,8	1,7	1,5	1,8
16.	Славянский р-н	0,03	0,05	2,1	1,7	2,6	2,9	1,6
17.	Угледар	1,5	1,5	1,5	1,1	1,8	1,3	1,4
18.	Доброполье	2,8	2,3	0,5	1,0	1,0	0,8	1,4

Около 85 % выбрасываемых в воздух области веществ составляют газообразные и жидкие соединения и, соответственно, 15% - твёрдые. Преобладание газообразных и жидких соединений наблюдается в выбросах почти всех городов и районов области, за исключением г. Докучаевска, Амвросиевского, Артёмовского и Волновахского районов. Основная масса загрязнителей поступала от промышленных предприятий, число которых на протяжении изучаемого периода возросло, из них 15% находится в Донецке; 7,5% - в Макеевке; 7% - в Горловке и 6,5% - в Мариуполе. Всего за 6 исследуемых лет предприятиями Донецкой области в атмосферу было выброшено 9 485 368 т загрязняющих веществ, больше всего - в 2000г. затем - медленный спад объёма промышленных выбросов. Плотность выбросов в расчёте на 1 км² составляет в среднем 67 т, что существенно выше средне украинского показателя и на порядок превышает выбросы в относительно чистых регионах Украины. Удельный выброс на душу населения на протяжении исследуемого периода постоянно возрастал от 350,8 кг на человека в 1998г. до 375,4 кг на человека в 2003г. Это связано также и с неуклонным сокращением численности населения области. Основной объём

промышленных выбросов приходится на гг. Мариуполь, Донецк, Марьинский и Старобешевский районы. Здесь выбрасывается около 50 % общего объёма поллютантов, причём 22 % приходится на г. Мариуполь. В табл. 2 представлены вклады городов и районов в объёмы промышленных выбросов в атмосферу области (здесь и далее приведены только те города и районы, чей вклад составляет более 1%).

ДОНЕЦКАЯ ОБЛАСТЬ

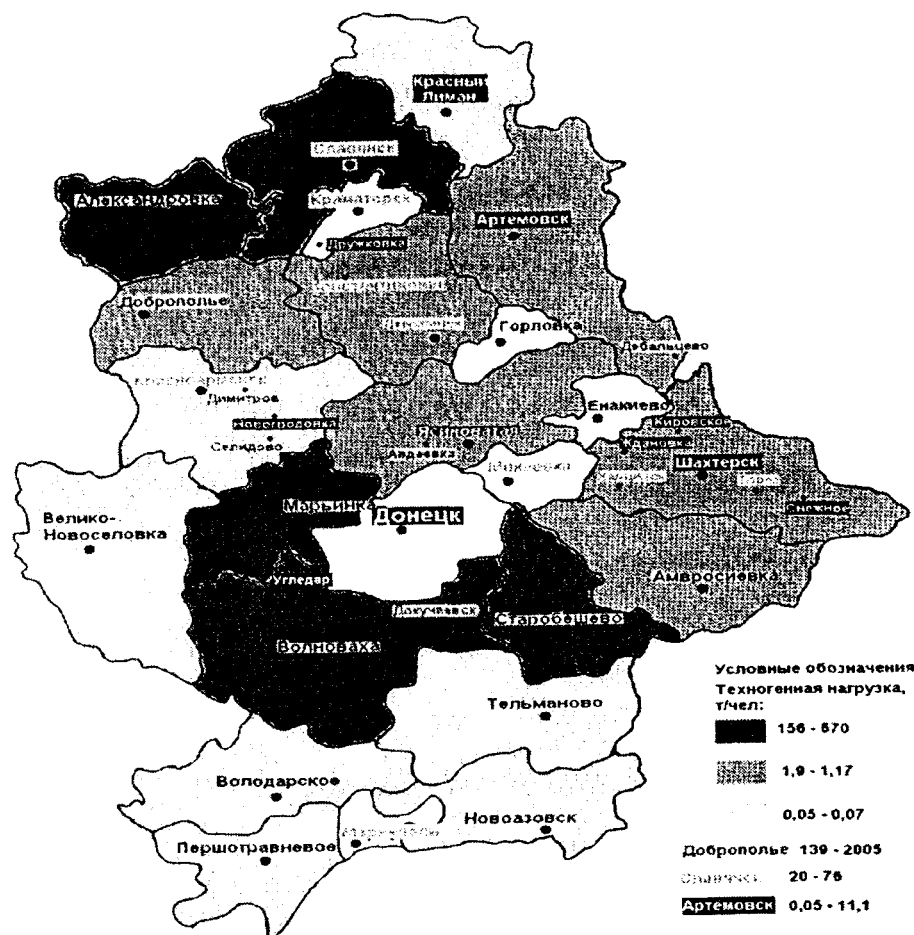


Рис. 1. Позиционное представление техногенной нагрузки территории Донецкой области в результате атмосферных загрязнений на 01.01.2004г.

Структура выбросов от передвижных источников в данной работе не рассматривалась, т.к. их вклад в общее количество выбросов за исследуемый период в среднем по области составлял не более 12 %. Причём в главных регионах-загрязнителях атмосферы вклад передвижных источников составлял 2-8 % от общего количества выбросов в атмосферу. В сумму выбросов от передвижных источников наибольший вклад вносят гг. Донецк, Мариуполь, Макеевка, Горловка и Краматорск. Эти города дают более 50% всех выбросов от передвижных источников в Донецкой области.

Распределение атмосферной нагрузки в пределах области является неравномерным. Можно выделить территории с относительно чистой атмосферой; территории со специфической направленностью промышленной деятельности, формирующие определённый состав атмосферного воздуха и территории с комплексным загрязнением атмосферы, имеющие предприятия различной промышленной направленности (рис. 1).

Все загрязнители атмосферы можно разделить на классические, которые выбрасываются практически любым промышленным предприятием, и специфические. К классическим загрязнителям относятся: сернистый ангидрид (SO_2), оксид углерода (CO) и оксиды азота (NO_x).

Для характеристики загрязнения и оценки его влияния имеет значение структура загрязнения, наличие опасных и особо опасных веществ, которые даже в ничтожных количествах при воздействии на орга-

низ могут приводить к возникновению различных патологий. Поэтому используется понятие «токсичность вещества» T (1), которая вычисляется исходя из валового выброса вещества и его ПДК в атмосфере.

$$T = \frac{B}{ПДК_{cc}}, \quad (1)$$

где B – валовой выброс вещества предприятием, городом или районом (в зависимости от того, для чего вычисляется токсичность), т/год; $ПДК_{cc}$ – среднесуточное значение ПДК, при его отсутствии для данного вещества можно использовать ПДК максимально разовую или ОБУВ (ориентировочно безопасный уровень воздействия), мг/м³.

Классические загрязнители.

К сожалению, ведение статистики выбросов классических загрязнителей по городам и районам Донецкой области началось лишь с 2000 г., что ограничило интервал исследования. За этот период вклад SO_2 в общее количество выбросов от стационарных источников колебался в пределах 21-24%, общий объём его выбросов за 6 лет увеличился на 12 %. Данные представлены в табл.3.

Таблица 3.

Территориальное распределение по выбросам SO_2

№ п/п	Город, район	2000 г.	2001 г.	2002 г.	2003 г.	За 4 года
		%				
1.	Дебальцево	19,6	25,4	26,6	26,8	24,6
2.	Марьинский р-н	18,8	22,2	15,1	13,1	17,3
3.	Старобешевский р-н	17,1	12,7	16,5	19,5	16,5
4.	Харцизск	13,8	10,5	11,0	10,4	11,4
5.	Мариуполь	6,8	6,7	6,9	6,9	6,8
6.	Славянский р-н	5,5	4,4	7,4	7,2	6,1
7.	Авдеевка	2,9	3,4	2,8	2,8	3,0
8.	Макеевка	2,4	2,7	3,1	3,3	2,9
9.	Донецк	2,9	2,8	3,0	2,5	2,8
10.	Енакиево	1,2	1,6	1,8	2,1	1,7

Объемы NO_x в изучаемом периоде составили 5-6% общего выброса от стационарных источников (главным загрязнителем атмосферы NO_x является автотранспорт). Основными источниками выбросов NO_x в атмосферу являются ТЭС, где используется местный уголь. Табл. 4 иллюстрирует вклад городов и районов в выбросы NO_x предприятиями области.

Выбросы CO составляют в среднем 28%, хотя на протяжении исследуемого периода происходили колебания его объёма. Больше всего CO – 62% всех его выбросов по области за 4 года – приходится на г. Мариуполь (табл. 5), что вполне закономерно, т.к. это характерно для металлургических предприятий.

Вклад основных загрязнителей представлен на рис.3

Таблица 4.

Динамика выбросов NO_x

№ п/п	Город, район	2000 г.	2001 г.	2002 г.	2003 г.	За 4 года
		%				
1.	Мариуполь	24,0	28,5	28,9	29,8	27,9
2.	Дебальцево	20,8	24,8	15,3	7,1	16,8
3.	Марьинский р-н	7,9	9,0	8,6	8,5	8,5
4.	Донецк	7,2	6,5	8,1	8,3	7,5
5.	Старобешевский р-н	7,7	5,2	6,3	10,2	7,4
6.	Харцизск	6,9	6,4	6,6	7,3	6,8
7.	Макеевка	5,5	7,0	5,6	5,7	5,9
8.	Славянский р-н	6,1	0,1	7,6	8,6	5,6
9.	Горловка	2,8	2,7	2,3	2,5	2,6
10.	Краматорск	2,0	2,2	1,7	1,8	1,9
11.	Енакиево	2,0	1,5	1,8	1,6	1,7
12.	Авдеевка	0,1	0,1	2,6	3,5	1,6

Специфические загрязнители.

Доля учитываемых статистикой веществ составляет в среднем 9% всех выбросов от стационарных источников. Именно эти 9% веществ мы и называем специфическими загрязнителями.

Величина вклада загрязнителей в объёмы промышленных выбросов и в токсичность области существенно различается. Динамика приведена на рис.2. Точно также вклад города или района в токсичность атмосферного воздуха области будет отличаться от его вклада в объёмы выбросов загрязняющих веществ.

Таблица 5.

Вклад специфических загрязнителей в выброс

Вещество	1998 г.	1999 г.	2000 г.	2001 г.	2002 г.	2003 г.	За 6 лет
	%						
Угольная зола ТЭС с содержанием СаО 35-40%	76,0	82,1	82,4	84,9	83,2	85,1	82,5
СаО (негашеная известь)	4,5	4,1	3,9	3,6	3,7	4,3	4,0
Пыль неорганическая с содержанием SiO ₂ в (%)>70	7,1	3,4	3,0	3,2	3,1	1,4	3,5
Сероводород	3,5	3,0	2,6	2,0	1,8	1,8	2,4
Сажа	1,7	1,3	1,8	1,5	1,7	1,9	1,7
Аммиак	1,6	1,4	1,3	1,1	1,1	1,1	1,2

Таким образом, к характерным параметрам формирования очагов ущерба от атмосферного загрязнения относятся: содержание SO₂, NO_x, CO, пыль (рис.3, табл.6). Они и формируют очаги токсичности (табл.7). Суммарная доля этих загрязнителей от стационарных источников составляет около 43%.

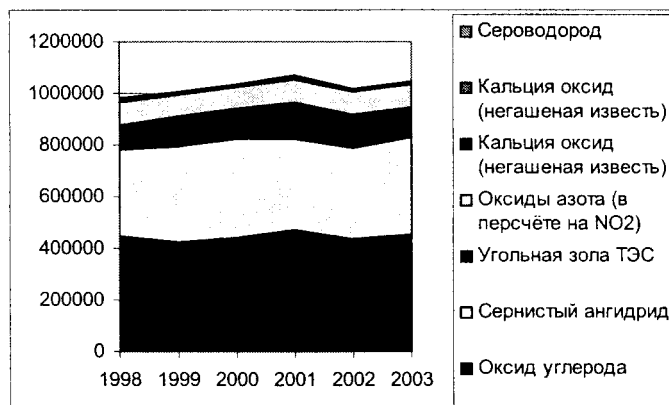


Рис. 2. Изменение вклада загрязнителей атмосферного воздуха Донецкой области в объёмы выбросов.

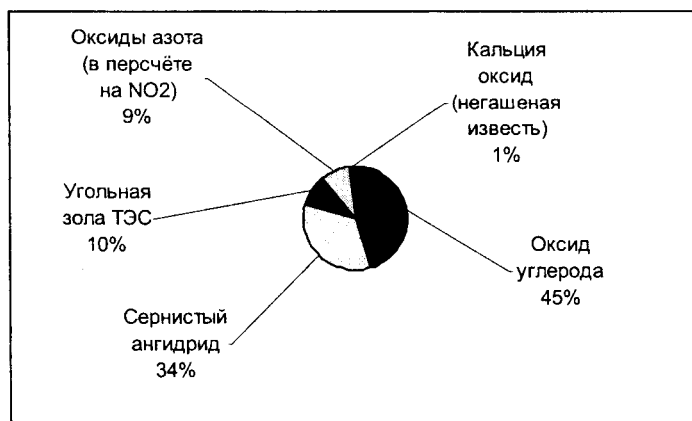


Рис. 3. Вклад основных загрязнителей в атмосферный воздух Донецкой области.

В табл. 7 представлены данные по токсичности воздуха в городах и районах, вычисленная как сумма величин токсичности всех выбрасываемых в загрязнителей. Представленные города и районы являются основными загрязнителями атмосферного воздуха Донецкой области. Можно ожидать, что именно в этих регионах будет отмечена повышенная заболеваемость населения, хотя вредные вещества, поступающие в воздух в этих регионах, могут воздействовать в зависимости от климатической картины и рельефа и на соседние регионы, вызывая повышение заболеваемости или другие биологические эффекты.

Таблица 6.

Вклад выбрасываемых в атмосферу загрязнителей в токсичность воздуха.

№ п/п	Вещество	1998г.	1999г.	2000г.	2001г.	2002г.	2003г.	За 6 лет
		%						
1.	SO ₂	40,8	42,3	42,4	38,1	38,8	41,7	40,7
2.	Угольная зола ТЭС с содержанием CaO 35-40%	29,7	32,7	32,8	37,4	36,0	33,4	33,8
3.	Оксиды азота (в пересчёте на NO ₂)	13,5	11,7	11,8	11,7	12,3	12,4	12,2
4.	CO	2,8	2,4	2,5	2,5	2,4	2,5	2,5
5.	H ₂ S	3,4	2,9	2,6	2,2	1,9	1,8	2,5
6.	Нафталин	2,5	2,1	2,2	2,3	2,3	2,3	2,3
7.	Марганец и его соединения (в пересчёте на MnO ₂)	1,8	1,7	1,5	1,6	1,6	1,7	1,7

Таблица 7.

Территориальная динамика токсичности.

№ п/п	Город, район	2000 г.	2001 г.	2002 г.	2003 г.	За 4 года
		%				
1.	Марьинский р-н	19,4	32,6	23,8	19,4	23,9
2.	Старобешевский р-н	21,9	14,8	19,8	23,6	20,0
3.	Дебальцево	13,5	15,3	14,9	14,4	14,6
4.	Мариуполь	9,8	9,9	10,6	10,4	10,2
5.	Харцизск	10,1	4,8	6,9	6,9	7,2
6.	Славянский р-н	4,8	3,6	6,0	6,7	5,2
7.	Авдеевка	3,9	3,9	3,9	4,3	4,0
8.	Макеевка	3,4	2,9	2,8	3,0	3,0
9.	Донецк	3,0	2,7	3,0	3,0	2,9
10.	Енакиево	1,4	2,0	2,7	2,4	2,1

В последнее время широко обсуждается проблема выброса в атмосферу CO₂ как компонента парникового эффекта. Здесь следует отметить, что CO₂ является компонентом глобального круговорота углерода, ведущего в процессах самоорганизации Природы, участника процесса фотосинтеза. Его объемы в атмосфере регулирует сама Природа. Наиболее поражающим фактором для всего живого является дефицит кислорода, главного компонента атмосферы. Он образуется только в процессе фотосинтеза, но при этом активно расходуется в промышленных процессах горения, что создает локальные кислороддефицитные очаги в крупных промышленных центрах в условиях специфического микроклимата городских поселений вблизи крупных предприятий. Другой компонент промышленного горения – вода, в которую переходит половина атмосферного кислорода, способствует парниковому эффекту.

Структура заболеваемости населения в том или ином регионе существенно зависит и от направленности биологического действия его атмосферных загрязнителей. Это действие может быть рефлекторным или резорбтивным. Под рефлекторным воздействием понимается появление реакции рецепторов верхних дыхательных путей: ошущения запаха, раздражения слизистых оболочек, задержки дыхания. Эти реакции могут появляться даже после кратковременного воздействия токсиканта, например, NO (раздражающее действие), H₂S (раздражающее остротоксическое действие), нафталина (общетоксическое действие). Резорбтивное действие обусловлено попаданием вещества в кровь с возможностью развития через определённый промежуток времени общетоксических, гонадотоксических, эмбриотоксических, мутагенных, канцерогенных и других эффектов. Таким образом воздействуют на человека угольная зола ТЭС (фиброгенное действие), CO

(общетоксическое действие), Мп и его соединения (поражение нервной системы). Некоторые вещества обладают суммационным эффектом воздействия на организм человека, например SO₂ (раздражающее + общетоксическое действие), NO₂ (раздражающее + остротоксическое действие).

Многокомпонентный характер реальных потоков загрязнений затрудняет выявление влияния индивидуальных ингредиентов, поэтому очевидна проблемы оценки комбинированного действия факторов. Эффект совместного действия n факторов можно рассчитать, используя выражение [4]:

$$y = a_0 + a_1x_1 + \dots + a_nx_n + a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + \dots + a_{1n}x_1x_n + a_{22}x_2^2 + a_{23}x_2x_3 + \dots, \quad (2)$$

Для этого требуется, как минимум, матрица коэффициентов парного взаимодействия a_{ij} факторов x_i и x_j . Практическая оценка синергизма факторов требует определения формализованного (или интегрального) показателя. Интегральный показатель качества среды должен адекватно отражать комплексный фактор воздействия с учетом суммарного, синергетического или антагонистического взаимодействия всех компонентов, что пока не возможно на уровне существующих знаний о взаимосвязях Природы. В качестве критерия оценки эффективности действия совокупности факторов, исходя из точки зрения о том, что действие суммы факторов несколько меньше, чем сумма эффектов всех факторов, но несколько больше эффекта независимого действия каждого фактора в отдельности, предлагается [4] комплексный показатель загрязнения атмосферного воздуха: $\Xi_n = \sqrt{\sum \Xi_i^2} / n$. Этот показатель лучше учитывает воздействие, чем принятый показатель

$$\Xi_n = \sum_{i=1}^n C \ln$$

Вследствие исторического формирования промышленных комплексов жилища людей во многих случаях находятся вблизи экологически опасных предприятий, и население подвергается воздействию широкого спектра неблагоприятных факторов в условиях недостатка кислорода. Анализ или оценка их воздействия приведена в работе как описание факторов и предусматривает в продолжение исследований анализ вызванных изменений. Именно информация об изменениях является существенной и определяет уровни риска.

Риск оценивается как произведение тяжести последствий опасного события на величину вероятности его осуществления. Вероятность негативного влияния факторов среды на людей, проживающих на техногенно преобразованных территориях, существует, как показано выше, длительное время. Многообразие неблагоприятных факторов зависит от природных и техногенных условий, разнообразие и сочетания которых, скорее всего и определяют тяжесть последствий.

Увеличение хронических патологий, среди которых доля болезней органов дыхания значительна, и занимает первое место в структуре первичной заболеваемости населения, указывает на источники угроз и их характер. Поэтому целесообразно считать факторами риска весь состав атмосферного воздуха, а также погодноклиматические условия; присутствие токсичных элементов; естественный гамма-фон, радон и торон, дочерние продукты их распада, присутствие которых характерно для территорий влияния угольных предприятий.

Важным критерием определения уровня экологического риска является средняя ожидаемая продолжительность предстоящей жизни (СОПЖ) человека, которая находится в прямой зависимости от экологических факторов [8]. В этом случае величина экологического риска определяется как функциональная зависимость между СОПЖ и фактической продолжительностью риска, минимальная допустимая величина которой носит научно обоснованное и оправданное в социально-экономическом отношении значение [9]. Влияние негативных экологических факторов на здоровье можно выразить через величину экологического риска следующим образом:

$$R = P_{c.э.} \cdot F_k, \quad (3)$$

где R – экологический риск, $P_{c.э.}$ – вероятность негативного совместного влияния токсикантов атмосферы, F_k – величина кумулятивного эффекта.

Таким образом, определены основные устоявшиеся техногенно преобразованные территории (очаги риска) как источники поступления токсичных веществ в атмосферу области. Учет и прогноз экологической опасности подразумевает количественное определение величины экологического риска, что позволит избежать значительных компенсационных затрат, связанных с потерей здоровья и трудоспособности, и требует углубления исследований.

РЕЗЮМЕ

Виявлені характерні параметри формування очагів збитку від атмосферного забруднення в регіоні високого техногенного тиску, пропонується спосіб їх розпознавання за допомогою оцінки екологічного ризику.

SUMMARY

Revealing of characteristic parameters of formation of the centers of damage from atmospheric pollution and their recognition by means of an estimation of ecological risk.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Йоганнесбургська декларація із сталого розвитку //Вісник сталого розвитку: економіка, екологія, суспільство. /Інститут сталого розвитку. –Київ. – 2004. – 49с.
2. Дорогунцов С., Федоришева А. Экологические аспекты развития и размещения производительных сил Украины // Экономика Украины. – 2002. - №10. – С. 65-70.
3. Гергалова Г.Л. Анализ медико-демографической ситуации Донецкого региона//Довкілля та здоров'я.-2003.- №4 (27). – С. 12-14.
4. Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации. – Тольятти: ИЭБВ РАН, 2003. – 436 с.
5. Экогеохимия городских ландшафтов /под ред. проф. Н.С. Касимова, - М.: МГУ-1995.-328с.
6. Odum H.T. Environmental Accounting: Energy and Environmental Decision Making. - New York: John Wiley & Sons, INC., 1996. - 370p.
7. Статистичний щорічник Донецької області за 2003 рік/ Держкомстат України. Головне управління статистики у Донецькій області. – Донецьк, 2004.- 376 с.
8. Ваганов П.А. Применение концепции экологического риска в природоохранном законодательстве США // Известия вузов. «Правоведение». – 2001. - № 5. – С. 84-94.
9. Давыдова Р.Г. Понятие, признаки, критерии, виды и особенности экологических рисков.// Управление риском, 2002, №3. – С. 36-45.

Надійшла до редакції 01.06.2005 р.

УДК 504.064.4:658.576.1

СОРЕБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ, ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ТА ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ*І.Б.Пономарьова, Л.Г.Шараніна, В.Л.Басенкова, В.І.Подмарков, М.З.Плевако*

Вивчено сорбційне очищення води від суміші катіонів важких металів, особливо токсичних металів-кадмію та свинцю з одночасним їх концентруванням на сорбентах для подальшої утилізації, а також від органічних забруднень. Ця проблема актуальна для очищення вод на підприємствах кольорової, металургійної, хімічної промисловості для витягу і концентрування іонів кольорових металів, заліза після реагентного очищення. Вуглецевомінеральні сорбенти, використані для цієї цілі отримані на основі відходів непаливної переробки бурого вугілля.

Відомі способи витягу іонів важких металів з питних і стічних вод методом сорбційного концентрування на природних цеолітах [1]. Таким способом адсорбують з води іони цинку, міді, кадмію, свинцю, що заміщають у кристалічних ґратах адсорбенту іони калію, натрію, кальцію, магнію. Однак же, природні цеоліти досить важко доступний матеріал і в даний час можливість його широкого промислового використання для цілей водоочищення вкрай обмежена, а ступінь очищення недостатньо висока. Відомо також очищення стічних вод від іонів важких металів за допомогою динамічної сорбції, де в якості адсорбенту використовують модифікований цеоліт, що одержують обробкою природного цеоліту розчином щавлевої кислоти, концентрацією 0,05-0,1 моль/дм³ при pH 1-2 [2]. Спосіб дає гарні результати у випадку сорбційного доочищення стічних вод від іонів важких металів (Cu (II), Fe (II, III), Cr (VI, III)) при їхніх невеликих концентраціях у межах 1,7-5,2 мг/дм³. Недоліком є те, що при попередній модифікації цеоліту витрачається додаткова щавлева кислота, сорбція іонів важких металів здійснюється в кислому середовищі (pH 1-3). Залишок щавелевої кислоти потрібно нейтралізувати. Усе це ускладнює технологію і приводить до подорожання процесу очищення.

Для сорбційної очистки також використовують вуглецевмісний адсорбент, що представляє собою мінеральну основу з природної глини чи оксиду алюмінію, на яку нанесене покриття з активованого вуглецю. Вилучення з води важких металів проводимо способами статичної і динамічної сорбції. Величина статичної рівноважної питомої сорбції (при контакті розчину з адсорбентом у продовж 20 год.) складає 5 мг Fe /г сорбенту, ступінь очищення знаходиться в межах 82,0-98,0%. У способі [3] для очищення застосовують вуглецево-мінеральний сорбент, що представляє собою гранульовану мінеральну основу ($D = 0,4-1,5$ мм), виготовлену з природної глини чи оксиду алюмінію, покрити активованим вугіллям, що вимагає досить складної технології виготовлення: високих температур, специфічних умов активації, витрати реагентів, похідних глини, оксиду алюмінію, високих енерговитрат.

Авторами створено спосіб очищення води від іонів важких металів, у якому завдяки використанню вуглецевомінерального сорбенту, отриманого на основі відходів непаливної переробки бурого вугілля. При цьому забезпечується ефективна адсорбція комплексу іонів важких металів, підвищується величина питомої адсорбції при скороченні часу статичної сорбції і забезпечується утилізація відходів виробництва.

Як сорбент використовують вуглецевомінеральні сорбенти, отримані на основі відходів непаливної переробки викопного бурого вугілля, для комплексного очищення від суміші іонів важких металів, контактування ведуть протягом 0,25-1,0 год. при масовому співвідношенні вода: сорбент рівному 100-1:5.

Вуглецевомінеральний сорбент одержали за наступною методикою. Залишкове буре вугілля (ЗБВ), дисперсністю 0-100 мкм, отримане як відходи після непаливної переробки бурого вугілля (БВ) Олександрійського родовища за технологією витягу з нього гуматів амонію [4]. Відходи у стані поставки містять вологу $W^a = 63,6\%$. ЗБВ і цемент (Ц) марки М-400 змішують у співвідношенні ЗБВ : Ц = 10 : 1, перемішують у змішувачі до одержання однорідної маси, яку продавлюють через фал'єри та гранулюють. Завдяки цьому засобу обробки одержують гранули діаметром 1,5-2,0 мм, потім сушать у природних умовах на повітрі. Вихід гранульованого сорбенту складає 94,0-95,3% на суху масу вихідних, насипна щільність 0,35-0,37 г/см, зміст вуглецю 21,0-22,7%.

Отриманий за вищенаведеною методикою вуглецевомінеральний сорбент використовували для очищення води від суміші іонів важких металів, що включає іони міді, цинку, свинцю, заліза, в умовах статичної сорбції. Вихідну і залишкову концентрацію іонів важких металів визначали полярографічно на полярографі марки ПУ-1 за стандартною методикою.

Загальна методика (наприклад). Вихідну воду, яка містить суміш іонів важких металів концентрацією (мг/дм³): Cu (II)-98,57; Zn (II)-98,70; Pb (II)-91,42; Fe (III)-99,00; сумарна концентрація іонів – 387,69, поміщують у конічну колбу додають 1,0 г вуглецевомінерального сорбенту, співвідношення розчину іонів важких металів адсорбент дорівнює 100:1, і перемішують на механічному струшувачі протягом 0,5 год. По завер-

шенні 0,5 год. очищений водний розчин відокремлюють декантуванням від твердої фази – сорбенту і порогографічно визначають залишкову концентрацію іонів важких металів, що складає мг/дм³: *Cu*(II)-3,73; *Zn*(II)-17,1; *Pb*(II)-сліди менше 0,01; *Fe*(III)-4,8; сумарно – 25,64. Питома сорбція суміші з чотирьох іонів визначається як сума іонів, що були поглинуті з випробуваного розчину дорівнює 36,23 мг/дм³. Ступінь очищення по окремим іонам, %: (мг/дм³): *Cu*(II)-96,22; *Zn*(II)-82,68; *Pb*(II)-99,00; *Fe*(III)-95,15; ступінь сумарного очищення від чотирьох іонів важких металів складає – 93,44%.

Дані по концентрації іонів важких металів після сорбції, а також інші характеристики (*S* пит., *pH*, співвідношення вода : сорбент) приведені в табл. 1, також для порівняння зазначені параметри, що характеризують результати очищення води в статичних умовах сорбції по відомому способу [3], табл. 2. При порівнянні результатів сорбційного очищення (табл. 1) очевидні наступні закономірності. Оптимальним часом сорбції є 0,5 год., тоді як зменшення часу контакту до 0,25 год. знижує ступінь очищення, хоча і незначно, а збільшення часу контакту до 1,0 год. практично не збільшує (№№ 1, 3, 2). Ступінь очищення запропонованим способом стабільна в межах 93,03-98,8%, нижній показник істотно найбільш (на 11%) у порівнянні зі способом [3]. Співвідношення вода:сорбент у розробленому способі складає 100:1-5 (№№1-6), що істотно вище 5 : 1 ніж відомого (№№А-Г), відповідно в 9-2 рази вище питома адсорбція. Спосіб дозволяє здійснити комплексне очищення від іонів важких металів.

Таблиця № 1

Сорбційна очистка води від суміші іонів важких металів вуглецевимінеральним сорбентом

№ п/п	Концентрація іонів важких металів, мг/дм ³					Питома сорбція суміші іонів, S _{пит.} , мг/г сорбенту	рН розчинів	Відношення вода : сорбент	Тривалість сорбції, год.	Загальна ступінь сорбційної очистки суміші, %
	Cu (II)	Zn (II)	Pb (II)	Fe (III)	Загальна					
Вихідна вода										
	98,57	98,70	91,42	99,00	387,69	-	6,40	-	-	-
Після сорбційної очистки										
1	3,73	17,10	<0,01	4,80	25,64	36,23	5,80	100:1	0,5	93,44
2	3,70	17,15	<0,01	4,45	25,61	36,21	5,75	100:1	1,0	93,39
3	3,90	18,20	<0,01	4,90	27,01	36,07	6,15	100:1	0,25	93,03
4	1,80	8,40	<0,01	2,15	12,36	18,77	5,95	100:2	0,5	96,90
5	0,72	3,50	<0,01	0,93	5,18	9,56	6,80	100:4	0,5	98,66
6	0,51	3,00	<0,01	0,83	4,49	7,66	6,90	100:5	0,5	98,84

Таблиця № 2

Сорбційна очистка води від іонів заліза за відомим способом [3]

№ п/п	Концентрація іонів заліза, мг/дм ³		Питома сорбція суміші іонів, <i>S</i> _{пит.} , мг/г сорбенту	Відношення вода : сорбент	Тривалість сорбції, год.	Загальна ступінь сорбційної очистки суміші, %
	у вихідній воді	Після очистки				
А	100	1,2	0,49	5:1	20,0	98,80
Б	200	4,5	0,96	5:1	20,0	97,75
В	500	0,83	2,1	5:1	20,0	83,40
Г	1000	180,0	4,2	5:1	20,0	82,00

Отриманий сорбент перспективний також для очистки вод від іонів кадмію та свинцю, які входять, поряд зі ртуттю до групи найнебезпечніших токсикантів. Ці речовини, потрапляючи в оточуюче середовище, надовго затримуються в ґрунті, поступово сорбуючись рослинами, або із вітром, дощами, водами розповсюджуючись на тисячі кілометрів від місця надходження. З водою, повітрям, їжею вони надходять в організм людини, тварин. В результаті цього виникає ряд негативних наслідків: гострі отруєння з летальним кінцем; поступове накопичення токсикантів в організмі, виявляється через роки, погіршення генофонду людини, що проявляється у народженні дітей з відхиленням від психічної та фізичної норми. У людей із хронічною токсикацією свинцем з'являються мігрені, запаморочення, підвищення втомлюваності, дратівливість, порушення сну, погіршення пам'яті, м'язова гіпотонія. Кадмій викликає ракові захворювання. Рак легень – результат тривалого впливу аерозолію оксиду кадмію. Припустима добова доза кадмію 70 мкг. Реальне надходження в організмі – 150 мкг/добу. Джерела надходження свинцю, кадмію в навколишнє середовище загальні – це ТЕС, заводи по переробці поліметалічних руд, двигуни внутрішнього згорання. Крім того утилізація кадмію важлива виходячи із обмеженості його в природі. Сполук кадмію у земній корі дуже мало – 8·10⁻⁶%. Не існує покладів кадмію, він входить малою часткою (0,1%) в поліметалічні руди *Pb*, *Cu*, *Zn*. Встановлені гранично допустимі концентрації (ГДК) у воді: ГДК_{*Pb*} – 0,03,

ГДК_{Cd} – 0,001 мг/дм³, лімітуючий показник шкідливості – клас небезпечності – 2 для обох іонів. Спосіб очистки включає контактування води з вуглецевим сорбентом в статичних умовах. В якості сорбенту (М-II) використовують модифіковане залишкове буре вугілля (ЗБВ), отримане з відходів непаливної переробки вугілля у результаті термомодифікації в м'яких умовах і активації. Сорбент М-II має дисперсність 1,0-2,0 мм, питому поверхню $S_{\text{пит}}$ – 294,0-300 м²/г. Очищення ведуть протягом 0,1-1,0 год, рН 6,50-7,50. Проведення очищення від іонів важких металів Cd(II), Pb(II) на сорбенті М-II у статичних умовах дозволяє забезпечити ефективне очищення в стабільно високих, практично кількісних межах – 95,00-99,98 %. Початкова концентрація іонів важких металів в похідній воді була у межах 50-100 мг/дм³, після очищення – 0,001-5,0 мг/дм³; при початковій концентрації 5 мг/дм³ після сорбції іонів важких металів у воді не знайдено, таблиця 3.

Таблиця 3

Очищення водних розчинів від токсичних металів кадмію (II), свинцю (II) на сорбенті М-II

№ п/п	Концентрація іонів токсичних металів у воді, мг/дм ³		Маса сорбенту, г	Тривалість очищення, год	pH очищеної води	Ступінь очищення, %
	Вихідна	Після очищення				
Очищення від іонів кадмію (II)						
1	100	0,020	1,0	0,25	7,55	99,98
2	100	10,000	1,0	0,10	6,20	90,00
3	100	0,020	1,0	1,00	7,70	99,98
4	100	5,000	0,5	0,25	6,50	95,00
5	50	0,010	1,0	0,25	6,68	99,99
6	5	Не знайдено	1,0	0,25	6,31	100,00
Очищення від іонів свинцю (II)						
7	100	0,022	1,0	0,25	7,50	99,98
8	50	0,011	1,0	0,25	7,30	99,98
9	5	Не знайдено	1,0	0,25	6,45	100,00

Поряд з очищенням води вирішуються екологічні проблеми утилізації важких металів для подальшої переробки; розширюється номенклатура вуглецевих сорбентів; скорочується тривалість і спрощується технологія процесу водоочищення.

Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених питанням очищення води від органічних речовин, насамперед фенолів, нафти, нафтопродуктів, проблема ця залишається однією з найбільш актуальних. Найбільша питома вага серед відомих займають способи фізико-хімічного очищення стічних вод методом адсорбції. Адсорбція використовується, головним чином, як стадія процесу очищення, тобто для доочищення вод до норм ГДК. При цьому звичайно використовують адсорбційну систему з нерухомим шаром адсорбенту, у якості якого застосовують різні матеріали (глину, торф, тирса, хімічні волокна, антрацит, вугілля різної стадії метаморфізму).

Відомі способи очищення води від нафти нафтопродуктів з використанням у якості сорбенту активного вугілля (АВ) [5, 6]. Технологія одержання АВ з природного вугілля вимагає спеціальної апаратури, високих енерговитрат, є складним багатоступінчастим процесом, що вимагає значних капітальних вкладень. Сутність способу очищення полягає в сорбційному поглинанні гранульованим активованим вугіллям (ГАВ) або порошкоподібним активованим вугіллям (ПАВ) нафтопродуктів з водних розчинів у статичному чи динамічному режимі. Недолік у тому, що досягається недостатньо висока ступінь очищення.

Так, при доочищенні стічних вод від органічної сполуки (нафтопродуктів у кількості 1 мг/дм³, феноли – 0,3 мг/дм³) у динамічному режимі сорбції при об'ємному відношенні води до вугілля 1:0,9-2,5 ступінь очищення складає по нафтопродуктах 85 - 98%, по фенолу 57 - 68% [7]. Найбільшою сорбційною здатністю володіють активовані вугілля, але вони вимагають згодом регенерації, що також є технологічно складним і дорогим процесом. Раніше авторами були виконані роботи з використанням різних вуглецевмістовних сорбентів, композиційних сумішей з їхнім включенням для очищення поверхні вод від нафти і нафтопродуктів [8, 9]. У продовження цих робіт були вивчені закономірності очищення води від нафти, гасу, фенолу при сорбційному контактуванні у динамічному режимі з модифікованими вуглецевмістовними сорбентами. Останні були отримані при термохімічній переробці в режимі невисоких температур без доступу повітря з відходом землістих бурих вугілей Олександрійського родовища. Отриманий сорбент низькотемпературний карбонізат має яскраво виражені гідрофобні властивості, виявляє велику спорідненість до органічних сполук. Установлено, що механізм адсорбції, що визначає характер витягу фенолів і алканів, – це сорбція у вигляді моношару на зовнішній поверхні і на стінках мікропор сорбенту. Визначальним характером витягу даної групи органічних сполук з розведених розчинів є не обсяг мікропор, а поверхня даного сорбенту на відміну від механізму селективної адсорбції з концентрованих розчинів. У цьому випадку процес адсорбції

не обмежується моношаром, а протікає шляхом об'ємного заповнення мікропор. Ступінь очищення від органічних домішок отриманими нами сорбентами знаходиться в межах 90,0 – 99,5%.

Результат наукової праці – вивчення закономірності процесу сорбції іонів важких і токсичних металів, органічних сполук. З іншого боку, практичний результат роботи це розроблений спосіб одержання дешевих і досить ефективних сорбентів з вуглецевмістовних відходів виробництва. Сорбенти дозволяють здійснювати очищення від органічних токсикантів на малогабаритних установках з використанням типового устаткування. Адсорбційне очищення сорбентами даного типу, є доступними й ефективними, не потребуючої наступної регенерації може бути використана в локальних очисних спорудженнях на підприємствах хімічної, коксохімічної, машинобудівної, металургійної промисловості. Розроблена технологія дозволяє здійснити замкнутий цикл, забезпечуючи одночасно й утилізацію відходів вуглехімічного виробництва, і доочищення вод від токсичних неорганічних і органічних домішок.

РЕЗЮМЕ

Показана перспективность использования углеродминеральных сорбентов в процессах комплексной очистки вод от ионов тяжелых, токсичных металлов, органических веществ – нефти, нефтепродуктов, фенолов. Сорбенты получены на основе отходов нетопливной переработки бурых углей.

SUMMARY

It was shown perspectivity the using of carbon-minerales sorbents for complex clearing waters from ionies of heavy, toxic metals and organic substances – oil, mineral oil, phenols. This sorbents was received from waste of not-fuel processing brown coals.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Тарасевич Ю.І. Природні сорбенти в процесах очищення води. – Київ: Наукова думка, 1981. – С.172.
2. Пат Ru №2051112, МКУ С 02 F 1/28. Опубл. 27.12.95. Бюл. №36.
3. Пат Ru №2046102, МКУ С 02 F 1/8, 1/64 Опубл. 20.10.95. Бюл. №29.
4. Пат РФ №2015951, МКИ 02 F 1/8. Опубл. 15.07.94. Бюл. №13.
5. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – С.249-255.
6. Пат. SU № 1835389, С 02 F 1/28. Оубл. 23.08.93. Бюл. №31.
7. Способ очистки воды / Тарнопольская Н.Г. RU № 2041168, МКИ С 02F1/28. Опубл. 09.08.95. Бюл. №22.
8. Пат. України № 35159, МКИ С 02F1/28. Опубл. 15.03.01. Бюл. №2.
9. Пономарева И.Б., Шаранина Л.Г. Сорбционное извлечение органических соединений из вод химических производств // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 1. – С.48-52.

Надійшла до редакції 20.05.2005 р.

УДК 622.243:541.183.5

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ ГУМАТОВ АММОНИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ЦЕЛЬЮ ОХРАНЫ БИОСФЕРЫ*В.Л.Басенкова, Ю.Н.Зубкова*

Одним из главных направлений в решении экологических задач очистки сточных вод является поиск новых эффективных способов предотвращения загрязнения водоёмов токсическими веществами.

Перспективным способом является сорбционная очистка сточных вод [1-3], в частности ионный обмен. Последовательное пропускание сточных вод через катионит и анионит наиболее пригодно для очистки вод от металлов, но для больших объёмов метод не пригоден, поскольку фильтры слишком дороги и дефицитны [4]. Наряду с этим применяют выделение металлов в виде гидроксидов, которые потом отделяют флотацией растворённым воздухом в присутствии коллектора [5]. Основным недостатком метода является большой расход гидроксидов. Выделяют металлы экстракцией [6], но метод не находит широкого применения из-за токсичности экстрагентов (канцерогенные оксиды и ароматические углеводороды).

В связи с этим необходимо изыскание новых дешёвых, экономически выгодных и экологически безопасных способов. С этой целью применяют гуминовые вещества, выделенные из бурых углей [7]. В литературе описаны случаи применения гуминовых препаратов для извлечения тяжёлых металлов из растворов. Авторами [8] был исследован гумат натрия и его модификация – сульфогумат для очистки сточных вод предприятия «Химпром» (г.Первомайск) от ионов меди. Очистку вод проводили путём введения в них растворов гуматов, при этом выпадал осадок гумата меди, который выводили сепарированием. Ионов меди в очищенной воде не обнаруживали. Ионообменная способность сульфированного гумата примерно в два раза выше, чем у обычного. Авторами показано, что сорбционная ёмкость гуматов по отношению к железу (III) в 4 раза выше по сравнению с медью (II). Как видно, гуматы обнаруживают высокую селективную способность к поливалентным катионам и достаточно высокую обменную ёмкость. Катионообменные реакции гуминовых кислот представляют большой интерес для исследователей. Обменные реакции гуматов изучали Камнева [7, 9, 11], Гамаюнов [10]. Авторами установлено, что за реакции обмена ионов металлов на ион водорода гуминовых кислот торфа полностью отвечают карбоксильные группы. Камневой изучено количественное определение железа в гуминовых кислотах и формы связи его с их органической массой [11]. Установлено наличие комплексно- связанного железа в водорастворимых продуктах бурого угля. Это подтверждает существующее представление о том, что водорастворимые фульвокислоты по сравнению с гуминовыми обладают более высокой способностью связывать минеральные компоненты, в том числе тяжёлые металлы.

Авторами [12-14] изучена сорбция самих гуминовых соединений солевыми формами ионитов. Авторы, также как и Камнева, предлагают три механизма сорбции: ионный обмен, необменная сорбция (растворение сорбтива в фазе ионита), смешанный механизм. Наряду с этим имеет место комплексобразование, благодаря чему идёт концентрирование ионов тяжёлых металлов гуминовыми веществами [15].

Сточные воды объектов чёрной металлургии, гальванических цехов, шахтные воды, воды обогатительных фабрик, коксохимических и других заводов содержат большое количество (до 800 мг/дм³) соединений тяжёлых металлов. Выделение их из вод промышленных объектов основано на концентрировании их различными пористыми сорбентами с последующим элюированием и повторным использованием очищенной воды. Наиболее перспективной в этом плане является ионообменная очистка вод. Этот метод универсален, поскольку одновременно с очисткой происходит концентрирование тяжёлых металлов сорбентами из вод, которые затем могут быть извлечены и пущены в переработку.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение сорбционной способности самих гуматов для концентрирования ими тяжёлых металлов из промстоков.

В качестве гуматосодержащих сорбентов испытаны остаточные бурые угли ОБУ-I, ОБУ-II, ОБУ-III, твёрдые гуматы натрия, аммония и жидкий гумат аммония, а также промышленный образец – гумат натрия в виде дисперсного порошка. Твёрдые образцы гуматов получены путём высушивания растворов гумата натрия, калия и аммония в сушильном шкафу при температуре 105°C.

Сорбционная способность таких сорбентов как гуматы в основном обусловлена большим количеством функциональных групп, способных к обмену на ионы тяжёлых металлов. Содержание карбоксильных групп в гуминовых кислотах определяется по реакции с уксуснокислым кальцием, а содержание гидроксильных групп – по реакции ацетилирования [16]. Чаще прибегают к методикам определения суммарного содержания кислотных групп. Наиболее простой и достаточно точный метод – баритовый [16], но ввиду длительности определения мало используется, поэтому чаще других используют метод потенцио-

метрического титрования [17-18]. Общее количество кислых групп определяется по разности между пиками на дифференциальных кривых ($\Delta pH/\Delta V-V$). Изменение pH фиксировали на pH-метре 340. Суммарное содержание кислых групп ($COOH+OH$) в гуматосодержащих сорбентах приведено в табл.1.

Таблица 1.

Суммарное содержание кислых групп, мг-экв/г

Сорбент	ОБУ-I	ОБУ-II	ОБУ-III	Г-Na	Г-NH ₄	Пром. гумат Na
$\Sigma/COOH+OH/$	3,84	3,62	3,02	1,24	1,40	1,84

В таблице 2 приведена обменная ёмкость сорбентов, определённая по методикам [17-18].

Таблица 2.

Обменная ёмкость сорбентов (мг-экв /г) в зависимости от условий

Сорбент	Условия	Е, мг-экв/г
Катионит КУ-2	статические	3,07
	динамические	2,72
ОБУ-I	статические	4,22
	динамические	2,28
ОБУ-II	статические	2,95
	динамические	3,46
ОБУ-III	статические	4,19
	динамические	3,89
Г-Na	статические	1,05
Г-NH ₄	статические	1,39
Г-Na-промышленный	статические	2,00

Для проверки правильности методики определяли обменную ёмкость катионита КУ-2, справочная величина составляет 3,17 мг-экв/г.

Как видим из таблиц 1 и 2 обменная ёмкость исследуемых сорбентов практически полностью обусловлена наличием функциональных протогенных групп ($COOH+OH$). Модельные растворы готовили из сернокислых солей железа (III), меди (II), кобальта (II) марки «хч» с концентрацией 0,1; 0,5 и 1,0 г/л.

Метод извлечения тяжёлых металлов из вод основан на контактном взаимодействии дисперсионной среды, содержащей соединения железа, меди и кобальта с дисперсной фазой – сорбентом. Навеску твёрдого сорбента (0,5 или 1,0 г) помещали в коническую колбу на 250,0 мл, заливали раствором, перемешивали в течение двух часов, после чего отфильтровывали и анализировали остаточные концентрации меди (II), железа (III) и кобальта (II) фотометрически [20].

Извлечение соединений тяжёлых металлов проводили в различных условиях: соотношение жидкой и твёрдой фаз (Ж:Т) варьировали в пределах от 10:1 до 100:1; значение pH системы меняли в интервале 3,0-7,0.

Об эффективности концентрирования соединений тяжёлых металлов гуминовыми веществами судили по степени их извлечения из растворов: $\alpha = [(C_0 - C)/C_0]$, % [21]. Результаты по концентрированию соединений Fe^{3+} твёрдыми образцами гуматосодержащих сорбентов приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Степень концентрирования соединений железа из растворов $[Fe^{3+}] = 0,1$ мг/л, pH=6-7

Сорбент	КУ-2	ОБУ-I	ОБУ-II	ОБУ-III	Г-Na	Г-NH ₄	Г-Na промышленный
α , %	68,0	70,0	75,0	78,0	81,7	68,3	83,5

Максимальную сорбционную способность проявляет промышленный образец гумата натрия. Соединения меди и кобальта практически не сорбируются твёрдыми гуматами. Соотношение фаз (Ж:Т) существенного влияния на степень концентрирования не оказывает.

Наряду с твёрдыми образцами для концентрирования тяжёлых металлов был испытан жидкий гумат аммония различной концентрации от 1,0 до 3,0%. Соотношение (ГNH₄:Me) гумат:металл в этом случае меняли от 1:1 до 60:1. В раствор с постоянным содержанием Me^{n+} вводили различные количества гумата аммония (от 1,0 до 10,0 мл).

Таблица 4

Концентрирование соединений Fe (III) 3%-ным раствором гумата аммония

ГNH ₄ :Me	6:1	15:1	30:1	40:1	50:1	60:1
α , %	88,5	89,0	91,1	99,4	99,2	98,3

Из таблицы 4 видно, что увеличение доли гумата незначительно повышает степень извлечения (~ на 10%). Изучено влияние pH на концентрирование соединений железа (III) с целью осаждения гумата железа. Изменение pH растворов путём их подкисления 0,1 М раствором соляной кислоты показало, что

для 3% растворов гуматов рН существенного влияния на степень концентрирования соединений железа (III) не оказывает, таблица 5.

Таблица 5.

Влияние рН на концентрирование соединений Fe (III) при соотношении $\text{ГНН}_4\text{:Me} = 6:1$

Концентрация ГНН_4 , %	Степень концентрирования (α), % при различных значениях рН			
	3,0	4,0	5,0	6,0-7,0
1,0	47,5	—	—	91,9
2,0	77,1	63,9	97,1	96,7
3,0	96,7	97,2	95,1	98,5

Как видно из таблицы подкисление растворов уменьшает степень извлечения Fe (III) для 1% и для 2 % гумата аммония. Степень извлечения 3% гуматом аммония практически не зависит от рН.

При изучении условий концентрирования соединений меди (II) отмечено, что максимальное концентрирование ($\alpha \sim 100\%$) достигается при соотношении $\text{ГНН}_4\text{:Me} = 60:1$; при уменьшении доли гумата в смеси а резко падает, таблица 6.

Таблица 6.

Концентрирование соединений меди (II) 3%-ным гуматом аммония $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1\text{мг/л}$; $\text{pH} = 3,0-4,0$

Степень концентрирования (α), % при различном соотношении $\text{ГНН}_4\text{:Me}$					
6:1	15:1	30:1	40:1	50:1	60:1
15,7	22,4	34,0	34,2	71,0	100,0

Что касается соединений кобальта, то максимальная степень извлечения ($\alpha \sim 83\%$) наблюдается при значительном избытке гумата аммония, таблица 7.

Таблица 7.

Концентрирование соединений кобальта (II) 3%-ным гуматом аммония $[\text{Co}^{2+}] = 0,1\text{мг/л}$

Соотношение Г:Me	Степень концентрирования (α), % при различных значениях рН			
	3,0	4,0	5,0	6,0-7,0
1:1	—	—	—	52,1
2:1	59,2	42,3	44,7	47,7
3:1	—	—	—	—
4:1	55,4	57,7	—	65,4
6:1	47,7	54,6	55,8	69,6
15:1	61,2	67,1	70,6	82,0
20:1	60,0	73,0	63,0	73,0
60:1	—	—	—	83,0

Подкисление системы с целью осаждения гумата кобальта не оказывает заметного влияния на повышение степени концентрирования. Оптимальным является соотношение $\text{ГНН}_4\text{:Me} = 15:1$.

Из полученных данных следует, что твердые и жидкие гуматы аммония в качестве сорбентов соединений тяжелых металлов одинаково эффективны при концентрировании Fe (III). Концентрирование Cu (II) и Co(II) идет преимущественно жидким гуматом аммония. Применение жидких гуматов позволяет увеличить степень концентрирования соединений металлов очевидно за счёт ионного обмена и комплексообразования. С подкислением эти механизмы усиливаются, поскольку гуминовые вещества в кислых растворах имеют тенденцию участвовать не только в реакциях обмена и комплексообразования, но и агрегирования, т.е. образования мицелл: волокнистых или в виде пучков.

Уменьшение степени извлечения соединений металлов при соотношении $\text{ГНН}_4\text{:Me}$ до 1:1 и увеличение при соотношении выше, чем 6:1 связано, очевидно, в первом случае с недостатком гумата, во втором – со стабилизацией суспензии.

Оптимальным является соотношение 6:1. Самые прочные комплексы образуются с Fe (III): $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Co}$.

Уменьшение концентрации гумата аммония до 1% почти не снижает степень извлечения соединений железа, таблица 8.

Таблица 8.

Зависимость степени концентрирования α , % соединений Fe (III) от концентрации гумата аммония, $\text{ГНН}_4\text{:Me} = 6:1$, $\text{pH} = 6,0-7,0$

ГНН_4 , %	1,0	1,5	2,0	3,0
α , %	91,7	95,9	96,7	98,5

Эффективность применения гуматов для концентрирования соединений железа обусловлена ещё и тем, что наряду с осаждением гумата железа идёт осаждение гидроксида железа, особенно с подкислением (рН полного осаждения ~3,5). Наряду с этим степень очистки усиливается и за счёт мицеллообразования :



Таким образом, исследование гуматосодержащих сорбентов (ОБУ и гуматов аммония) является перспективным и требует продолжения работ в этом направлении с целью увеличения гаммы извлекаемых металлов и отработки оптимальных условий (уменьшение расхода гумата и увеличение концентрации извлекаемых металлов).

РЕЗЮМЕ

Вивчене сорбційне концентрування сполук заліза (III) і кобальту (II), твердими та рідкими гуматами амонію. Ефективність застосування рідкого гумата амонію обумовлена складним механізмом концентрування. Встановлено, що поряд з іонним обміном та комплексоутворенням йде співосадження важких металів осадом гуматів, що утворюються.

SUMMARY

The sorptional concentration of Fe (III) and Co (II) compounds with liquid humates of ammonium. Efficiency of application liquid humate ammonium is caused by the difficult mechanism of concentration. The ionic exchange and formation of complexes are accompanied with the co-precipitation of heavy metals with the precipitates of humates.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Смирнов А.Л. Сорбционная очистка воды. – Л: Химия, 1983. – 313 с.
2. Когановский А.М., Клименко И.А. и др. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. – М: Химия, 1983. – 264 с.
3. Кунцева Т.Н. Очистка сточных вод. Методы, оборудование. – М.: ГАНТБ. – 1992. – 99 с.
4. АС ЧСР №24960 МК Ж.С01с-45/20, с опубл. 01.11.88. Выделение солей каталитически активных металлов (кобальт, никель, железо, марганец).
5. Патент СССР №94262 МК.С027 1/24/С0271/62 опубл 20.05.88. Способ рекуперации Со(II) из сточных вод.
6. Chanrovotty V., Dagh K.C, Lix 84 как экстрагент для урана (6), тория (4), кобальта (2), молибдена (2). 4-7. – 1989.
7. Камнева А.И. Химия твёрдых горючих ископаемых. – М.: Химия, 1974. – 320 с.
8. Любченко В.И., Думбай И.Н., Губанова Е.Н. Комплексообразующие свойства поливалентных катионов с гуматами бурого угля // ХТТ, 1994. – №47. – С.28-32.
9. Григорьева З.В. Камнева А.И., Ларина И.К. Физико-химические исследования взаимодействия гуминовых кислот с солями металлов // ХТТ, 1967. – №2. – С.70-76.
10. Гамаюнов Н.И., Геращенко О.А. Изучение механизма поглощения ионов кальция гуминовыми кислотами // ХТТ, 1972. – №5. – С.142-145.
11. Камнева А.И., Власова С.Г. Обнаружение комплексно связанного железа в водорастворимых органо-минеральных соединениях бурых углей // ХТТ, 1973. – №3. – С.47-50.
12. Мамченко А.В. Сорбция гумусовых соединений ионитами // ХТВ, 1993. – №4. – С.270-294.
13. Мамченко А.В., Вайнман А.Б., Пилипенко И.В. и др. Механизм сорбции гумусовых веществ слабоосновными анионитами // ХТВ, 1997. – №5. – С.488-493.
14. Мамченко А.В., Новоженюк М.С. Сорбция гумусовых веществ ионитами при умягчении воды // ХТВ, 1997. – №3. – С.242-254.
15. Нифантьева Т.И., Фёдорова О.В., Спиваков Б.Л. Определение констант устойчивости комплексов цинка с гуминовыми веществами природных вод методом ультрафильтрации // ЖАХ, 1998. – №7. – С.734-737.
16. Ольшанова К.М., Потапова М.А. Практикум по хроматографическому анализу. – М.: МХТИ, 1970. – С.154-165.
17. Камнева А.И., Колорев Ю.П. Лабораторный анализ по химии топлива. – М: МХТИ, 1969. – 122 с.
18. Августевич И.В. Метод ионообменного титрования гуминовой кислоты / УХТТ, 1969. – С.12-19.
19. Августевич. И.В., Караваев Н.М. О хемосорбционных методах определения кислых групп в гуминовых кислотах и углях // ДАН СССР. – 1965. – В.2. – №163. – С.161-163.
20. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – Л.: Химия, 1984. – 448 с.
21. Химия промышленных сточных вод // Под ред. А.Рубана. – М.: Химия, 1983. – С.262-287.
22. Алексеев И.Е. О кинетике обмена разновалентных катионов на угольных сорбентах на основе бурого угля // ХТТ, 1972. – №5. – С.111-115.
23. Григорьева В.В., Королёва Р.П., Ларина Н.К. и др. Физико-химические исследования взаимодействия гуминовых кислот с солями металлов // ХТТ, 1967. – №2. – С.70-76.

Надійшла до редакції 20.05.2005 р.

СИСТЕМИ ТА ПРОЦЕСИ КЕРУВАННЯ

УДК 681.3(06)

СПОСОБ ПРИЕМА/ПЕРЕДАЧИ БИТА ИНФОРМАЦИИ ПО ЛОКАЛЬНОЙ СЕТИ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫМ ПРОЦЕССОМ

А.Р.Арутюнян

Донецкий национальный технический университет

Введение

За все годы развития автоматизации систем контроля и управления производственным процессом было разработано огромное количество промышленных контроллеров и систем управления [2,4,9]. Но, несмотря на это, развитие сетевых технологий в микроконтроллерной сфере дало толчок развитию направления «умных датчиков» [2,6]. «Умный датчик» - представляет собой обычный датчик, оснащенный микроконтроллером, который осуществляет контроль или контроль и управление измеряемым параметром. Порождение «умных датчиков» вызвало необходимость анализа и выбора протоколов обмена между «умными датчиками» [2,6].

Одной из наиболее удобных и эффективных в построении систем автоматизации является однопроводная шина [1,2,4]. Удобство использования однопроводной шины обосновано следующими ее свойствами:

- передача данных асинхронная и полудуплексная;
- все устройства в сети считаются ведомыми, в то время как управляющий сетью компьютер или микропроцессорный блок считается ведущим;
- кроме того, выходной каскад устройств построен на основе транзистора с открытым стоком, позволяют разрешить все конфликты, связанные с одновременной работой на шине нескольких ведомых устройств;
- логические уровни устройств сети лежат в следующем диапазоне: логический ноль соответствует напряжению ниже 2.2 В, а логическая единица от 2.2 до 12 В;
- длина сегмента сети при одном ведомом может быть более 50 м.

Несмотря на все выше перечисленные достоинства, однопроводная шина имеет недостатки, решение которых является не маловажной задачей. Можно выделить следующие недостатки [1,2,9]:

- низкая помехоустойчивость;
- небольшая скорость обмена;
- потеря бита в связи с пропуском фронта синхронизации;
- необходимость посылки повторного запроса для подтверждения правильности переданных данных.

Перечисленные недостатки можно устранить путем доработки стандартных циклов приема и передачи и вводом дополнительного цикла одновременного приема и передачи.

Способ приема/передачи бита информации

Предложенный способ позволяет осуществлять обмен информацией между контроллерами, управляющими технологическим процессом, так же осуществлять прием и передачу одного бита данных за один цикл обмена информацией.

Данный способ приема передачи заключается в следующем. На шине в момент отсутствия передачи присутствует высокий уровень совместимый с ТТЛ уровнем. Передачу инициализирует ведущий сети переключением шины в низкий уровень. Низкий уровень должен присутствовать на шине 20 мкс, данная задержка позволяет ведомому правильно определить начало передачи, даже в том случае если он в некоторые моменты времени он не производит анализ шины, допустимый временной интервал в который не производится анализ шины зависит от многих параметров, таких как паразитная емкость, индуктивность и паразитное сопротивление среды передачи, от времени определения «нуля» на шине, для длины кабеля 130 м и времени определения «нуля» 1 мкс, данный интервал составляет порядка 10 мкс, что вполне достаточно для определения состояния некоторых внешних устройств или их опроса.

Рассмотрим временную диаграмму передачи бита информации от ведущего к ведомому приведенную на рис. 1. В нулевой момент времени ведущий инициализирует передачу, выставляя на шину сигнал низкого уровня, низкий уровень должен присутствовать на шине время $t_1=20$ мкс, если ведущий фиксирует на шине сигнал низкого уровня, то этот сигнал расценивается, как начало цикла приема одного бита.

После окончания времени t_1 ведущий выставляет на шину значения передаваемого бита, после времени t_6 , передаваемый бит должен быть установлен на шине, и держаться $t_1+t_2-t_6 = 45$ мкс, т.е. освобождение шины ведущим происходит по окончании промежутка времени равного $t_1+t_2 = t_5+t_4 = 85$ мкс от начала инициализации цикла передачи. После определения ведомым начала цикла приема бита данных, он производит опрос шины через время $t_6 \leq t_o \leq t_5$, т.к. ведущий фиксирует начало передачи не по заднему фронту, а по уровню сигнала на шине, то определение им начала цикла приема может произойти в конце интервала t_1 , следовательно, опрос шины ведомым может произойти в конце интервала t_1+t_5 , для предотвращения ошибок передачи вводится задержка t_4 . Интервалы $t_1=t_4$ позволяют ведомому производить опрос шины через промежутки времени равные $t_1=t_4$ и менее, данный факт позволяет ведомому производить вычисления которые нельзя прерывать циклами приема передачи бит данных.

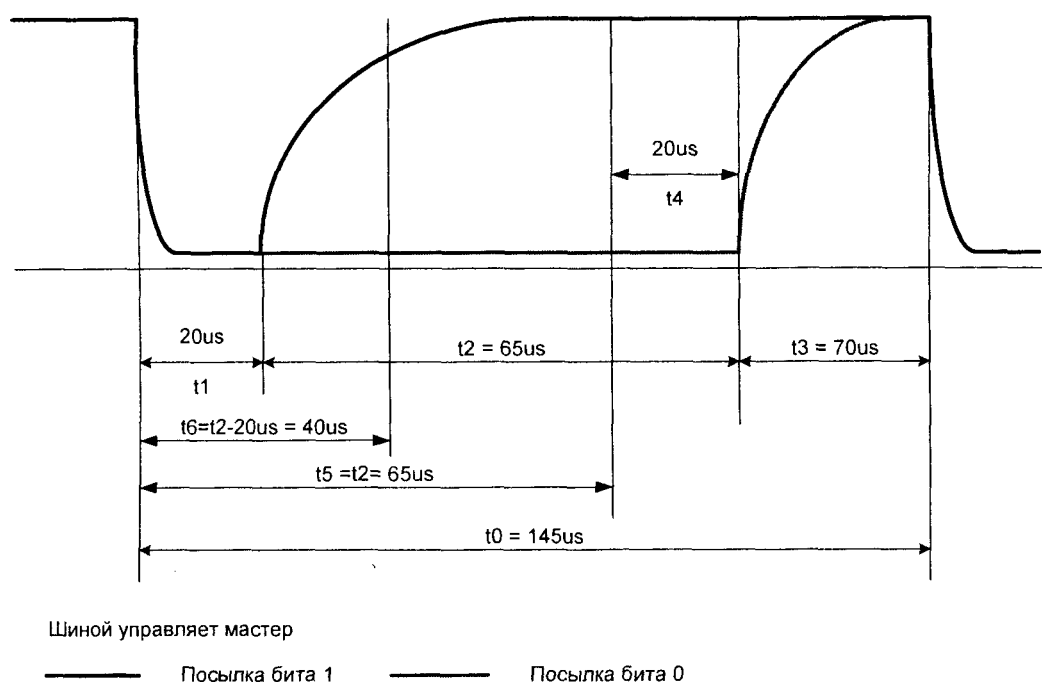


Рис. 1. Цикл передачи бита информации

Цикл приема бита информации показан на рис. 2 и аналогичен циклу посылки, за исключением длительности цикла. Интервал времени t_6 увеличен на 140 мкс, следовательно, времена t_2 , t_5 , t_0 увеличились на 140 мкс. Данная временная задержка позволяет построить алгоритм обработки принятых данных на базе конечного автомата, что позволяет упростить алгоритм работы обработки принятых данных, данная задержка при необходимости может быть уменьшена и считается по формуле

$$t_2 = T_u(C_{ch}, R_{ch}, U_L, U_H) + t_{s\max}, (1)$$

где

$T_u(C_{ch}, R_{ch}, U_L, U_H)$ - функция времени перехода шины из низкого состояния в высокое,

$t_{s\max}$ - максимальное время подготовки бита для передачи.

Цикл одновременного приема/передачи приведен на рис. 3. Первая часть цикла длительностью t_1+t_2 полностью аналогична циклу передачи бита от ведущего к ведомому. Передача во второй части цикла осуществляется следующим образом. Ведомый после приема бита выставляет на шину значение бита для передачи и держит его до момента времени t_5+t_9 , после данного момента времени ведомый передает управление шиной мастеру. Как было сказано выше, ведомый определяет цикл приема и передачи информации по уровню, т.е. в худшем случае ведомый выставит значение на шину в момент времени t_1+t_2 и передаст управление шиной мастеру в момент времени $t_1+t_2+t_9$, т.е. ведомый полностью будет управлять шиной с момента времени t_1+t_2 до $t_1+t_2+t_9$, соответственно мастер должен производить чтение шины в этом промежутке времени, но, желательно, как можно ближе к концу промежутка, для того, чтобы было как можно больше времени на перезарядку паразитных емкостей кабеля и входных каскадов управления шиной.

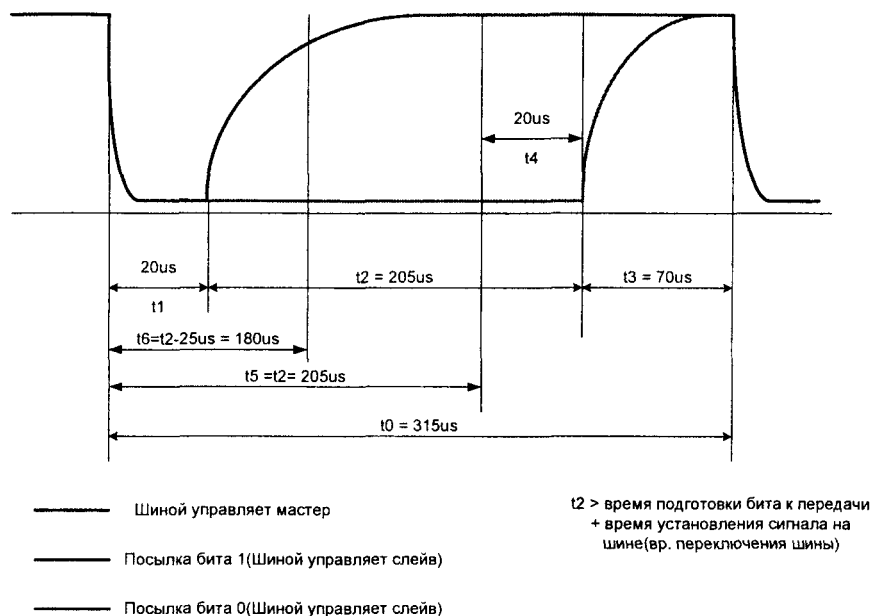


Рис. 2. Цикл приема бита информации

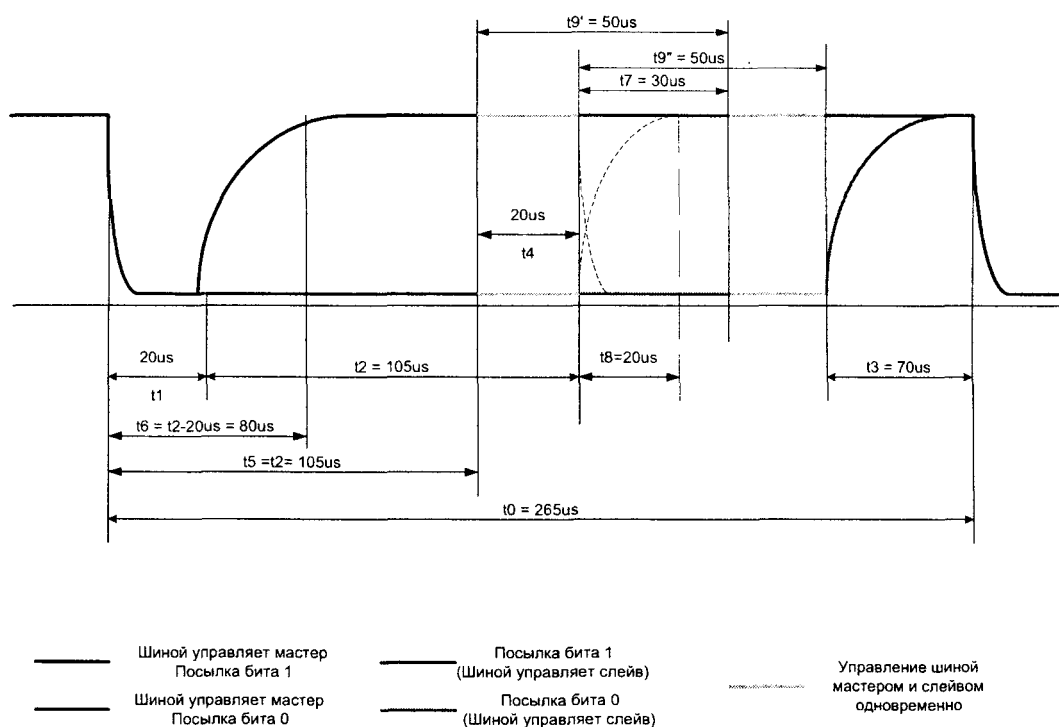


Рис. 3. Цикл приема - передачи бита информации

Заключение.

Описанный способ может быть использован при построении локальных сетей автоматизированных систем обработки информации и управления.

Использование задержки t_1 и срабатывания ведомого по уровню позволяет использовать данный способ для передачи данных в системах автоматизации и управления, а также маневрирование задержкой t_2 , позволяет обрабатывать команду, передаваемую ведомому параллельно с циклами приема/передачи, используя принцип конечных автоматов в основе метода декодирования команды.

Использование цикла одновременной передачи и приема позволяет одновременно записать и прочитать определенное количество информации для подтверждения корректной передачи и приема, данный факт позволяет значительно увеличить производительность сети.

РЕЗЮМЕ

У статті описаний алгоритм, що дозволяє підвищити ефективність і завадостійкості 1-но провідній мережі. Приведено описи циклів прийому біта, передачі і одночасної прийому-передачі. Даний алгоритм дозволяє використовувати 1-но провідну мережу при побудові мереж промислової автоматизації і керування.

SUMMARY

In this article described algorithm which allow to increase efficient of 1-wire network, show cycles of transmit, receive bit of information, and both transmit-receive cycle. Algorithm allow used 1-wire interface for construction industrial area networks.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров М. Сети MicroLAN, «Додэка». – Выпуск 2. – 1999.
2. Карначев А., Белошенко В., Титиевский В. Микролокальные сети. – Донецк, 2000.
3. Бернард Склэр. Цифровая связь. Теоретические основы и практическое применение. – М.: Вильямс, 2003.
4. С.А. Третьяков. Локальные сети микроконтроллеров. «Электроника», №9 и №10/99. – Минск, Беларусь.
5. PRAXIS Profile: Controller Area Network, Vogel-Verlag, 1998.
6. CANopen Communication Profile for Industrial Systems based on CAL, CiA DS 301, Ver. 3.93, 1998
7. Мальцева Р.В., Коротин Ю.Э., Арутюнян А.Р. Выбор и построение оптимальной топологии для MicroLan сетей. / Машиностроение и техносфера XXI века//сб. трудов медунар. науч.-тех. конф. в г. Севастополе 8-14 сент. 2003 г. в 3-х томах. – Донецк ДонНТУ, 2003. – Т.2. – С.204-209.
8. Ракович Н.Н. Выбор сети для коммуникации и управления // Chip News. – 2000. – №5. – С.25-27.
9. Николайчук О. Системы малой автоматизации. М:САЛОН-Пресс, 2003. – 256 с.

Надійшла до редакції 06.03.2005 р.

УДК 681.3(06)

ДИАЛоговые алгоритмы управления воздухораспределением в шахтной вентиляционной сети

А.Л.Масюк

Донецкий национальный технический университет

Введение

Основные проблемы при проектировании шахтных вентиляционных сетей (ШВС), разработки систем автоматического управления проветриванием (САУП) и оперативного принятия решений по безопасности возникают из-за недостатка соответствующей модельной поддержки. Для реализации сложных моделей ШВС необходимо применять параллельные и распределенные вычислительные ресурсы в рамках проблемно-ориентированных моделирующих сред (ПОМС) с активной диалоговой поддержкой разработки, отладки и использования параллельных моделей [1-4]. Переход от отдельных моделей к комплексному модельному обеспечению в рамках моделирующего сервисного центра (МСЦ) актуализирует комплексное построение средств активного взаимодействия разработчиков и пользователей параллельных моделей с разноплановыми ресурсами центра [5]. К функциям МСЦ наряду с непосредственно моделированием относится поддержка САУП шахт, которая решает задачи оптимального безопасного проветривания (ОБУ) [6,7]. Одной из важных компонент алгоритма управления является ведение диалога, без которого невозможна реализация диспетчерского и автоматизированного управления, а также контрольного наблюдения за объектом «шахта» (ОШ). Анализ различных источников (литературные, электронные и интернет-издания) в данной области показывают, что данная проблема решена только частично [3,5,8,9]. Диалоговая поддержка большинства средств управления шахтной вентиляцией не отвечает современным требованиям. Исходя из этого, данная статья посвящена формулированию основных требований к диалоговым средствам между пользователем (диспетчером) и системой управления на базе ЭВМ и разработке диалоговых алгоритмов, позволяющих эффективно реализовать предложенные ранее и используемые в настоящее время алгоритмы управления воздухораспределением.

Разработка математических алгоритмов автоматического управления проветриванием основана на решении дифференциальных уравнений, описывающих переходные аэрогазодинамические процессы [6,10]. Данные уравнения являются составляющей частью математического описания ШВС и могут быть получены непосредственно из топологического описания графа ШВС и физических параметров элементов, его составляющих (ветви, вентиляторы и регулирующие органы). Для описания ШВС как объекта управления используются следующие средства [2,4-8].

1. Массив кодировки топологии сети:

$$NU_j, KU_j, Q_i, P_i, \quad (1)$$

где NU_j, KU_j – номера начальных и конечных узлов ориентированных ветвей; Q_i – номера ветвей, P_i – параметры ветвей.

2. Уравнения динамики воздухораспределения.

Для сетевых объектов с сосредоточенными параметрами узловые уравнения неразрывности имеют вид:

$$AQ = 0, \quad (2)$$

где A – матрица инцидентий, Q – вектор расходов воздуха.

Матрица инцидентий:

$$A = F_a(NU_j, KU_j, Q_i) \quad (3)$$

Матрица контуров:

$$S = F_s(NU_j, KU_j, Q_i) \quad (4)$$

Контурные уравнения для вентиляционной сети произвольной топологии имеют вид:

$$SK \frac{dQ}{dt} + SRZ = SH, \quad (5)$$

где S – матрица контуров; R, K – диагональные матрицы аэродинамических параметров, Z – вектор элементов типа Q_i ; H – вектор депрессий вентиляторов (элементы этого вектора могут быть нелинейными функциями $H_i(Q_i)$).

3. Алгоритмы формирования матриц параметров, которые необходимы для представления уравнений переходных аэрогазодинамических процессов.

$$U = S_y K_y - S_x K_x W, \quad (6)$$

$$D = U^{-1} S \quad (7)$$

4. Уравнения переходных аэрогазодинамических процессов в сети.

$$\left. \begin{aligned} X &= -WY \\ \frac{dY}{dt} &= D[H(Q, \beta) + H_e + \Delta H(t)] - DRZ - DR'(t)Z - D\Delta R(t)Z \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_l}{dt} &= V_l^{-1} Q_{ml}(t) - V_l^{-1} [Q_l + Q_{ml}(t)] C_l \\ \frac{dQ_m}{dt} &= V_n^{-1} \frac{V_n Q_m}{q} \frac{dq}{dt} - V_n^{-1} (Q_m - Q_{om}) q \\ \frac{dC}{dt} &= V^{-1} Q_{m\Sigma} - V^{-1} (Q_{\Sigma} + Q_{m\Sigma}) C \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

В уравнениях (5 – 8):

$$W = A_x^{-1} A_y, \quad (10)$$

где A_x и A_y – соответственно подматрицы матрицы инцидентий A , описывающие «дерево» и «антидерево», A_x^{-1} – матрица, обратная A_x ; S_x и S_y – соответственно подматрицы матрицы контуров S , описывающие «дерево» и «антидерево»; U^{-1} – матрица, обратная матрице U ;

R – диагональная матрица сопротивлений ветвей;

$$R = \begin{pmatrix} R_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & R_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & R_m \end{pmatrix} \quad (11)$$

R' – диагональная матрица сопротивлений регулирующих органов;

$$R' = \begin{pmatrix} R'_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & R'_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & R'_m \end{pmatrix} \quad (12)$$

K – диагональная матрица коэффициентов инерционности потоков.

$$K = \begin{pmatrix} K_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & K_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & K_m \end{pmatrix} \quad (13)$$

В системе уравнений (9):

V_l, V_n, V – диагональные матрицы объемов лав, выработанных пространств и вентиляционных штреков; C_l – вектор концентрации метана в лавах; Q_m – вектор дебита метана из выработанных пространств; $Q_{m\Sigma}$ – вектор дебитов метана, поступающих в вентиляционные штреки из лав и выработанных пространств; C – вектор концентрации метана в исходящих струях участков; $Q_l + Q_{ml}$ – диагональная матрица с числом элементов в диагонали, равным числу лав шахты; $Q_m + Q_{om}$ – диагональная матрица дебитов метана с числом элементов в диагонали, равным числу выработанных пространств; $Q_{\Sigma} + Q_{m\Sigma}$ – диагональная матрица суммарных расходов и дебитов метана, поступающих в вентиляционные штреки

из лав и выработанных пространств; q – вектор утечек, элементы которого имеются в векторе Q сети ($q \in Q$); $\frac{V_n Q_m}{q}$ – диагональная матрица, элементы которой составлены из соответствующих элементов матрицы V_n и векторов Q_m и q ; H_e – депрессия естественной тяги; $\Delta H(t)$ – отклонения депрессий; $\Delta R(t)$ – отклонения аэродинамических сопротивлений.

Подсистема диалога (ПД) является неотъемлемой составляющей ПОМС, функционирующей на базе МСЦ и предоставляет экспертам предметной области все необходимые средства для эффективного визуального построения и отладки моделей шахтных объектов. Топологический анализ и генерирование систем уравнений, описывающих ШВС, также входят в задачи программного обеспечения ПОМС. На рис. 1 приведена схема взаимодействия между различными компонентами ПОМС.

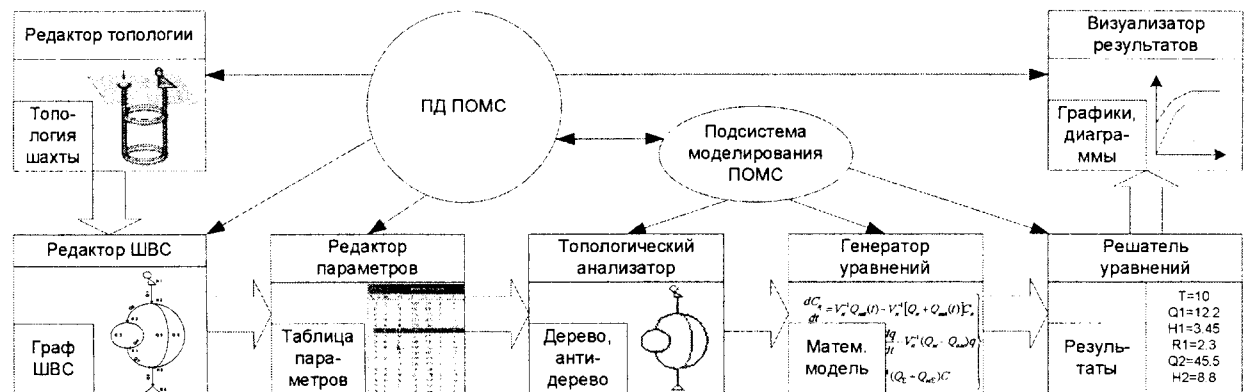


Рисунок 1 – Схема взаимодействия компонентов ПОМС

Средства ПД ПОМС включают: редактор топологии для получения топологической модели шахты; редактор ШВС, с помощью которого создаются графы сетей вентиляции и генерируются массивы (1); редактор параметров, позволяющий задавать физические параметры объектов; визуализатор результатов моделирования (в графическом, табличном, либо схематическом представлении). Подсистему моделирования составляют: топологический анализатор, создающий «дерево» и «антидерево» (матрицы инцидентий (3) и контуров (4)) по графу ШВС; генератор уравнений, формирующий математическое описание ШВС по результатам топологического анализа; решатель уравнений, являющийся основой подсистемы и выполняющий численное решение сгенерированных уравнений (2, 5-8) с использованием заданных ранее параметров (как статически, так и в реальном времени). В результате взаимодействия перечисленных компонентов мы имеем полный цикл модельной поддержки – от создания модели до ее отработки и получения результатов.

Модели, полученные и отлаженные в условиях МСЦ, могут быть использованы непосредственно в системе управления проветриванием на реальном шахтном объекте. Рисунок 2 иллюстрирует взаимодействие отдельных подсистем САУП (в том числе ПД) с применением топологической и математической моделей ОШ. Топологическое (схемное) представление объекта (целиком либо отдельных участков) должно применяться при визуализации текущего состояния (значений, получаемых от датчиков температуры, концентрации метана, расхода воздуха, а также дыма и огня), при контроле аварий, а также при реализации диалогового диспетчерского управления посредством пользовательского интерфейса. Математическая модель используется при прогнозе изменения состояния на объекте и выдаче рекомендаций по выбору режима управления в случае необходимости, и при выполнении алгоритмов автоматизированного (либо автоматического) управления. При этом наиболее важной и трудоемкой задачей является реализация алгоритма оптимального безопасного управления проветриванием (ОБУ).

Задачу ОБУ сформулируем следующим образом. В многосвязном объекте управления, топология которого задана массивом (1), алгоритмами, описанными уравнениями (2-7), и уравнениями переходных аэрогазодинамических процессов (8,9), необходимо обеспечить в установившихся и переходных режимах требуемый расчетный вектор расходов воздуха $Q_m(X_m, Y_m)$ при соблюдении критериев оптимальности (14-21) и ограничений, определяемых уравнениями ШВС (8,9), а также порядком отработки управляющих воздействий $R'(t)$, расположенных на разных уровнях управления.

Из соображений безопасности главными критериями ОБУ следует принять:

– критерий обеспеченности воздухом объектов проветривания;

– быстродействие перевода отдельных схем проветривания участков из опасного в безопасное состояние.

Для оценки критерия обеспеченности расходами воздуха всех l объектов сети с заданными расходами воздуха Q по условиям безопасности применяется формула:

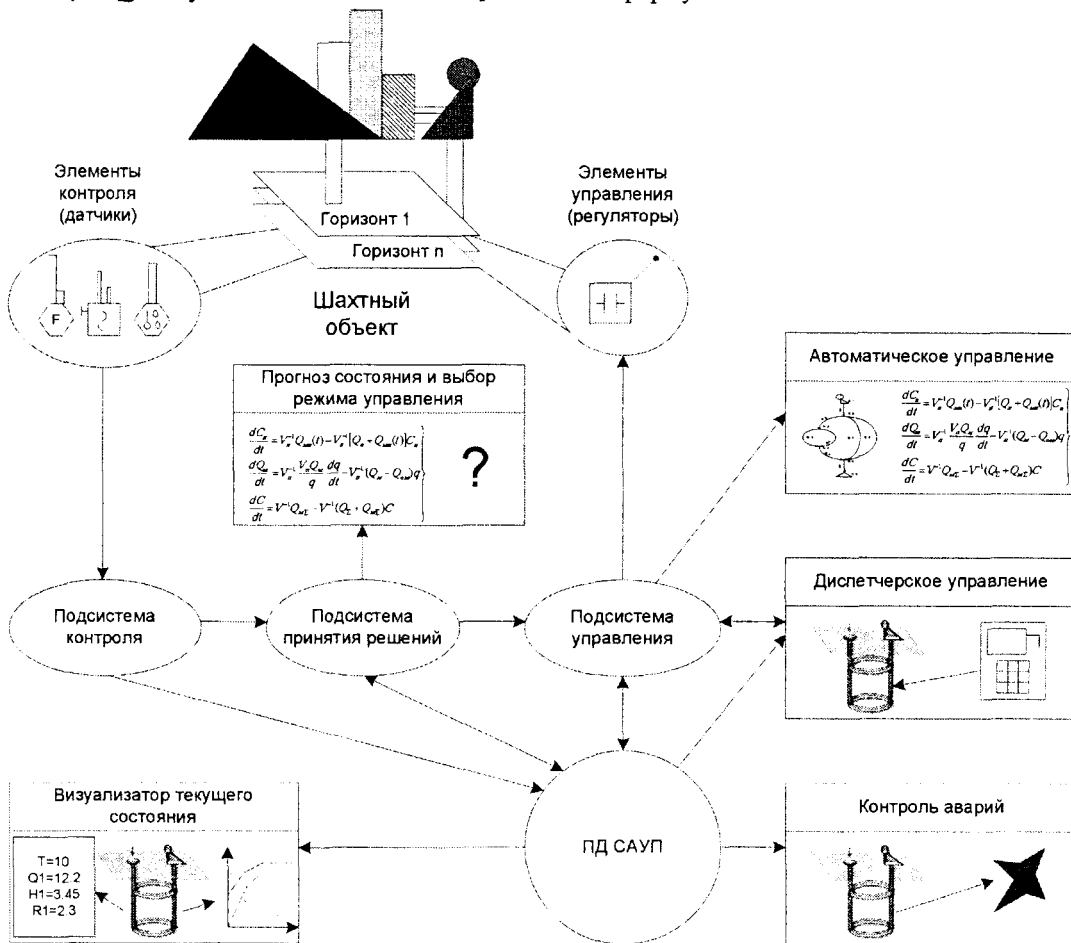


Рисунок 2 – Схема взаимодействия компонентов САУП

$$L = \bigwedge_{i=j}^l (KK_{yj} \leq \varepsilon), \quad (14)$$

где KK – вектор модулей коэффициентов управления KK_y с элементами

$$KK_{yi} = \frac{|Q_i - Q_{it}|}{Q_{it}} \leq \varepsilon, \quad (15)$$

$Q_i(X_i, Y_i)$ – фактический расход в i -м объекте проветривания, ε – допустимое относительное отклонение Q от Q_m .

Данный критерий является основным для оптимального управления.

Второй по значимости – критерий быстродействия перевода отдельных схем проветривания участков из опасного состояния $Q_j(t_0), C_j(t_0)$ в безопасное состояние $Q_j(t), C_j(t)$:

$$t - t_0 \rightarrow \min. \quad (16)$$

При этом управление считается безопасным, если выполняются следующие требования правил безопасности:

$$C_j \leq C_{дон}, \quad (17)$$

$$Q_{\min} \leq Q_j \leq Q_{\max}, \quad (18)$$

$$R'_{\min} \leq R'_j \leq R'_{\max}, \quad (19)$$

$$H_i \in H_{идоп}, \quad (20)$$

где C_j, Q_j, R_j – соответственно концентрации метана, расходы воздуха и регулирующие сопротивления на выемочных участках и прочих объектах проветривания ($j = 1, 2, \dots, l$); $H_{\text{доп}}$ – область допустимых депрессий (область промышленного использования) i -го вентилятора главного проветривания (ВГП) ($i = 1, 2, \dots, NS$).

Экономичность работы ВГП при соблюдении критериев (15,16) характеризуется следующими критериями:

$$N = \sum_{i=1}^{NS} N_i \rightarrow \min, \quad (21)$$

$$\eta_i \rightarrow \max,$$

где N – суммарная мощность NS вентиляторов, затрачиваемая на проветривание, η_i – коэффициент полезного действия i -го вентилятора.

При реализации ОБУ, САУП функционирует согласно базового алгоритма (рис.3). Каждый из блоков может быть дополнен соответствующим диалоговым алгоритмом работы ПД САУП на данном этапе. Рассмотрим задачи и функции диалога на всех этапах управления.

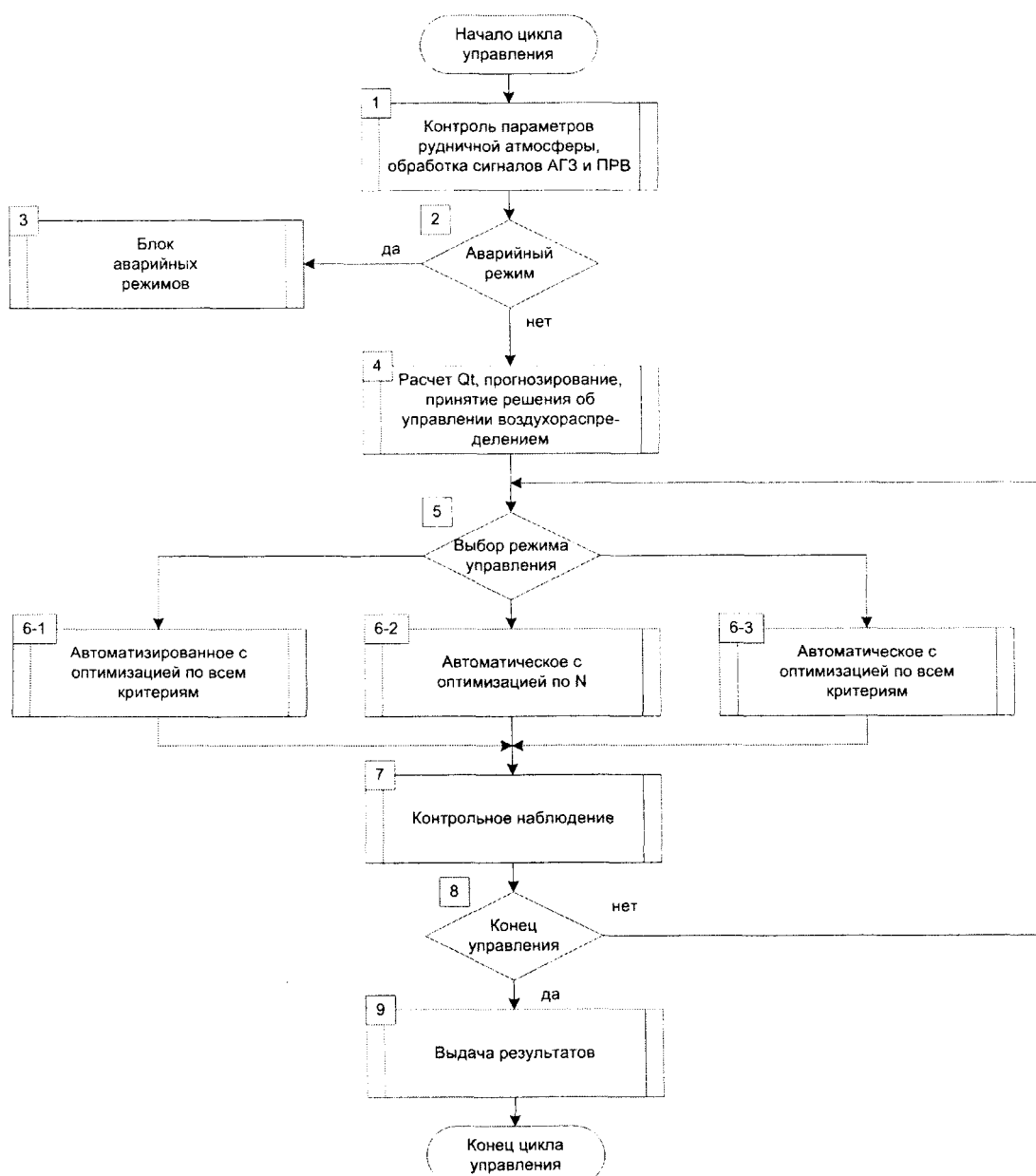


Рисунок 3 – Базовый алгоритм управления проветриванием

В блоке 1 выполняется контроль и обработка параметров рудничной атмосферы, ввод и обработка сигналов автоматической газовой защиты (АГЗ) и сигналов от пульта ручного ввода (ПРВ) информации. Здесь присутствует два вида диалога: машинный (прием управляющей ЭВМ информации от датчиков состояния на объекте и АГЗ) и человеко-машинный (прием информации от ПРВ). Таким образом, задачи ПД, реализуемые в пределах данного блока, следующие:

- визуализация текущего состояния на объекте в цифровом либо графическом виде (возможно с привязкой к реальной топологии объекта);
- обеспечение интерфейса пользователя для ввода значений с ПРВ, которым в данном случае является терминал ПК.

В блоке 2 выполняется анализ на аварийность. В случае аварии, производится переход к блоку 3 аварийных режимов; при этом ПД должна обеспечить:

- немедленное оповещение оператора о наличии аварийной ситуации на объекте;
- отображение характера и места аварии (с привязкой к реальной топологии);
- выдачу информации о причинах аварии, текущем состоянии, уровне опасности;
- информирование оператора о возможных путях устранения неисправности;
- в случае критической ситуации должно быть принято решение об автоматическом устранении неисправности (и экстренной эвакуации персонала, который может находиться в аварийной зоне). Данное решение принимается подсистемой обработки аварийных ситуаций при непосредственном контроле оператора, но оповещение о его принятии и дальнейшие действия, связанные с поиском безопасного маршрута и т.д. должны выполняться в тесной связи со средствами ПД.

При нормальном состоянии на объекте выполняется блок 4, в котором производится расчет вектора требуемых расходов воздуха Q_m , выполняется прогнозирование газовой обстановки, а также принимается решение о необходимости управления. Расчет расходов и прогнозирование должно выполняться средствами подсистемы моделирования. ПД обязана:

- отобразить текущий прогноз по газо-воздушной обстановке на объекте;
- в случае отклонения от нормы, выдать рекомендации о необходимости управления и обеспечить в блоке 5 выбор режима (либо по инициативе оператора, либо, в случае прогнозируемой экстренной ситуации, по инициативе системы).

После окончания цикла управления, в блоке 7 оценивается качество управления по отклонению фактического воздухораспределения и концентраций метана от требуемых значений. Аналогично блоку 1, считывается информация от объекта, далее в блоке 8 принимается решение о повторении цикла управления по отдельным участкам, на которых нарушен критерий (14). ПД должна обеспечить:

- визуализацию текущего состояния на объекте (аналогично блоку 1);
- отображение изменений на участках вследствие управления с указанием того, насколько удачно прошло управление на отдельных участках;
- выделение участков, на которых были нарушены критерии оптимальности и безопасности;
- коррекцию параметров управления оператором (при необходимости);
- запрос подтверждения от оператора на повторный цикл управления.

Переход к блоку 9 осуществляется после удачного (либо принудительного) завершения управления. ПД в данном блоке обеспечивает:

- выдачу статистических результатов управления, к которым относятся: суммарное время нахождения системы в режиме управления, количество произведенных циклов управления, динамика соблюдения основных критериев, динамика перемещения регулирующих органов и прочая информация;
- архивирование данных результатов для дальнейшего анализа.

Исходя из требований, выдвигаемых к ПД на каждом из этапов данного алгоритма, выделим следующие основные подзадачи, требующие первоочередного решения:

- визуализация текущего состояния датчиков (блоки 1, 3, 4, 7);
- визуализация текущего состояния регулирующих органов (блоки 3, 7);
- непосредственное управление регуляторами (блоки 6-1 – 6-3).

Для того, чтобы оператор имел возможность непосредственного наблюдения и контроля, так, как будто он работает через ПД напрямую с шахтным объектом, необходимо в процессе визуализации обеспечить привязку объектов графического интерфейса, отображаемых на экране ЭВМ, к топологии реального ОШ. Это может быть достигнуто применением на этапах контроля и управления модели объекта, созданной средствами ПД на этапе редактирования. Данная идея является новой применительно к организации процесса управления шахтным объектом. Таким образом, в отличие от ранее применявшихся диалоговых средств, где отображение информации выполняется таблично-цифровым способом, что требует от оператора дополнительного сопоставления данных с физическим участком-источником, предлагается ввести оператора в

контур ШВС посредством диалоговых алгоритмов ПД, что позволит ему иметь абсолютное представление о состоянии на отдельных участках объекта. То же самое касается процесса управления.

Полная модель описывает физическую топологию ОШ с указанием всех физических параметров составляющих его подобъектов. Модель представляется в универсальном формате, который позволяет генерировать необходимое множество подмоделей. Соответственно, алгоритмы диалогового управления должны базироваться на подмоделях, описывающих реальную топологию объекта, ШВС и различные схематические представления отдельных участков.

Таким образом, для обеспечения непосредственного визуального контроля и управления, необходимо средствами ПД создать подмодель представления ШВС для системы управления вентиляцией и расположить на ней регулирующие и измерительные элементы, соответственно их физическому размещению на объекте. Для этого должна быть создана модельная предметная область (МПО), содержащая примитивы для отображения соответствующих элементов.

Для апробации предложенных диалоговых алгоритмов было разработано специальное программное обеспечение, обеспечивающее подготовку и проведение модельного эксперимента по управлению воздухораспределением. Исследования проводились в лабораторных условиях на кафедре ЭВМ ДонНТУ. На начальном этапе эксперимента в программе, разработанной автором статьи, была построена модель ШВС гипотетического шахтного объекта, состоящая из 8 ветвей, 5 узлов и 1 ВГП (рис. 4). Каждая из ветвей при этом определяется одной из следующих моделей: ветвь без элементов управления, утечка, ветвь с регулятором расхода воздуха (РРВ) и ветвь с групповым РРВ (ГРРВ). Физические параметры ветвей и ВГП также визуальным образом были заданы средствами ПД.

После построения графа ШВС и его компиляции встроенным компилятором, был выполнен топологический анализ и генерирование матриц (3,4) [11]. Далее модуль генератора уравнений создал соответствующий набор уравнений (1-9).

На следующем этапе эксперимента использовались подсистема динамического моделирования и подсистема управления. Эти подсистемы связаны обратной связью с ПД, основанной на диалоговом программном обеспечении. Перед запуском систем, им была передана ранее созданная модель ШВС и полученные уравнения с константными параметрами (топология, длины и площади ветвей и т.д.). В ходе моделирования в реальном времени на каждом временном шаге выполнялось решение системы уравнений, в которую передавались текущие параметры, полученные на предыдущем шаге (расход воздуха, депрессия в ветвях), а также текущее и требуемое состояние регулирующих органов (устанавливаемое визуальным образом с помощью диалоговых средств ПД). Полученные результаты каждого шага фиксировались на экране ЭВМ в виде соответствующих отметок на модели и графиков, а также сохранялись в файл для дальнейшего анализа.

Сопоставление полученных результатов с результатами аналогового моделирования, выполненными ранее на кафедре [6], доказало их достоверность. Благодаря применению диалоговых средств, значительно сократилось время, затрачиваемое на построение моделей ШВС, и упростился процесс контроля и диспетчерского управления воздухораспределением.

Заключение

В статье приведен базовый алгоритм функционирования системы автоматизированного управления проветриванием. На его основе сформулированы функции диалоговых алгоритмов, обеспечивающих диалоговую поддержку этапа управления шахтным объектом. Для более эффективной реализации данных алгоритмов, предложено на этапе управления применять подмодель ШВС, содержащую представления регулирующих и измерительных элементов. Разработан редактор построения подмоделей ШВС, позволяющий строить граф ШВС и задавать физические параметры объектов, входящие в его структуру. Редактор тесно взаимосвязан с другими компонентами единой системы моделирования и управления.

В ходе модельного эксперимента была построена модель ШВС, на основе которой была предпринята попытка диалогового управления гипотетическим объектом, при этом применялись методы математического моделирования динамических систем и мультиплатформенные средства компьютерной графики. Эксперимент доказал эффективность приведенных диалоговых алгоритмов при подготовке модели, при контроле параметров и при диспетчерском (ручном) управлении объектом.

В настоящее время ведется разработка системы управления воздухораспределением, основанной на приведенных в статье диалоговых алгоритмах для подсистем прогноза газовой обстановки, принятия решения об управлении и автоматическом (автоматизированном) управлении проветриванием. Планируется проведение модельных экспериментов на ШВС реальных шахтных объектов и внедрение системы в программный комплекс МСЦ.

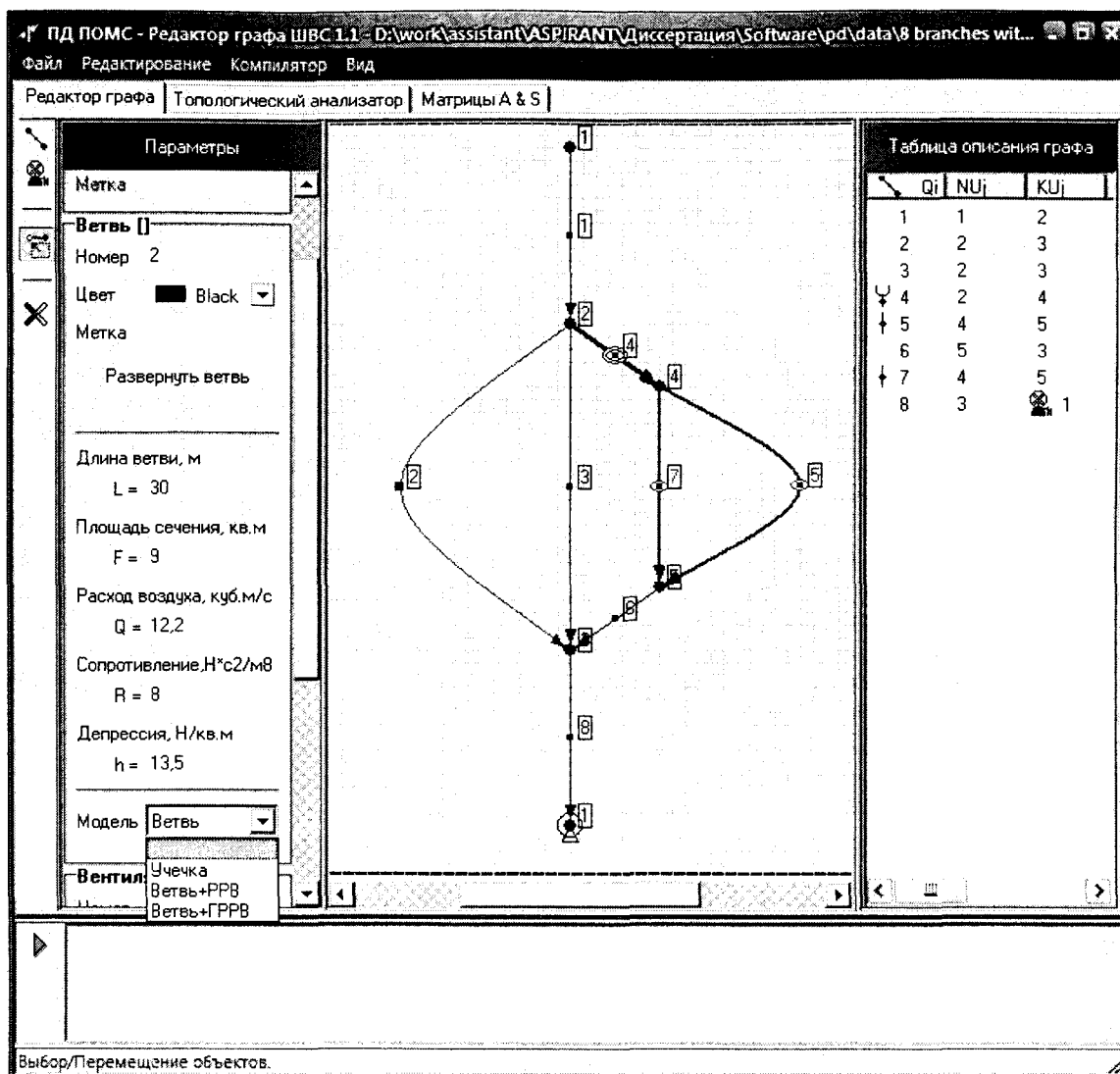


Рисунок 4 – Редактор графа модели ШВС с элементами управления

РЕЗЮМЕ

Приведено базовий алгоритм функціонування системи автоматизованого керування провітрюванням. Сформульовані функції діалогових алгоритмів, що забезпечують діалогову підтримку етапу керування шахтним об'єктом. Для більш ефективної реалізації цих алгоритмів, запропоновано на етапі керування застосовувати підмодель ШВМ, яка містить регулюючі та вимірювальні елементи. Розроблено редактор підмоделей ШВМ, який дозволяє будувати граф ШВМ та задавати фізичні параметри об'єктів, що утворюють його структуру.

Під час проведення модельного експерименту було побудовано модель ШВМ та здійснено спробу діалогового керування, при цьому застосовувались методи математичного моделювання динамічних систем та мультиплатформенні засоби комп'ютерної графіки. Експеримент довів ефективність запропонованих діалогових алгоритмів під час підготування моделі, контролю параметрів та диспетчерського (ручного) керування об'єктом.

SUMMARY

The base algorithm of functioning of automated airing management system is given. Functions of the dialogue algorithms providing dialogue support at the mine object management stage are formulated. For more effective realization of the given algorithms, it is offered to apply MVN submodel which contains regulating and measuring elements at the management stage. MVN submodel editor is developed, allowing to design MVN graphs and to set the physical parameters of objects included in its structure.

During modeling experiment, MVN model has been constructed, and attempt of dialogue management was undertaken, thus methods of mathematical modeling of dynamic systems and multiplatform computer graphics were applied. The experiment has proved efficiency of the dialogue algorithms while preparation of the model, control of parameters and dispatching (manual) management of object.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Святний В.А.: Проблеми паралельного моделювання складних динамічних систем / Наукові праці ДонДТУ, Серія ІКОТ. – Вип.6. – 1999. – С.6-14.
2. Hanf G.: Modellierung und Simulation des Instationärer Grubenbewetterung auf verteilten Rechnerarchitekturen. / Fortschr. – Ber. VDI Reihe 10 Nr.699. – Dusseldorf: VDI Verlag, 2002.
3. Herdcastle S.G., Dasys A., Leung E.: Integrated mine ventilation management system. / In Ramani R.V., editor, Proc. of the 6th international mine ventilation congress, Pittsburgh, Pennsylvania, May 1997. – P.19-24.
4. W.Bär, R.A.Galasov, V.V.Lapko, A.A.Pererva, D.S.Rasinkov, V.A.Svjatnyj.: Parallele Simulation von industriellen Grubenbewetterungsnetzen / Simulationstechnik 13. Symposium in Weimar, September 1999. – S.343-348.
5. R.A.Galasov, V.V.Lapko, O.V.Moldovanova, A.A.Pererva, D.S.Rasinkov, V.A.Svjatnyj, W.Bär.: Das Simulations- und Service-Zentrum für automatisierte Grubenbewetterungsnetze / Simulationstechnik 14. Symposium in Hamburg, September 2000. – S.223-228.
6. Святний В.А. Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук (на правах рукописи). – Донецк, ДПИ, 1986.
7. Абрамов Ф.А., Фельдман Л.П., Святний В.А.: Моделирование динамических процессов рудничной аэрологии. – Киев, Наукова думка, 1981. – 283 с.
8. Руководство по проектированию вентиляции угольных шахт / МакНИИ, ДонУГИ, НИИОМШС, ИГТМ АН Украины, институт «Донгипрошахт». – Киев, 1994. – 312 с.
9. Левицкий Д.А., Оголубченко А.С. Обоснование структуры автоматизированной системы управления проветриванием горных выработок шахт. // 3 международная научно-техническая конференция аспирантов и студентов "Автоматизация технологических объектов и процессов. Поиск молодых". – Донецк 14-15 мая 2003 г.
10. Пучков Л.А., Бахвалов Л.А. Методы и алгоритмы автоматического управления проветриванием угольных шахт. – М.: Недра, 1992. – 399 с.
11. Святний В.А., Смагин О.М., Солонін О.М.: Методи розпаралелювання вирішувача рівнянь MIMD-моделі мережного динамічного об'єкта / Наукові праці ДонДТУ. – Серія ІКОТ, 2002.

Надійшла до редакції 23.02.2005 р.

УДК 004.82+004.934

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЗНАНИЙ ГИБРИДНОЙ МОДЕЛЬЮ ДЛЯ СИСТЕМ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО ПОИСКА

А.И.Парамонов

Введение.

Стремительное развитие информационных технологий ведет к заметному росту объемов цифровой информации и увеличению интеграции компьютерных систем в производственные процессы и процессы жизнедеятельности человека. Соответственно возрастают требования к сервисам, предоставляемым этими системами. Одним из таких сервисов является поиск требуемой информации среди доступных ресурсов, в том числе в сети Интернет. Чем больше данных накапливается в сети Интернете, тем сложнее задачи ставятся перед системами поиска. Существующие системы поиска по ключу уже не могут в полной мере удовлетворять требованиям, предъявляемым к современным поисковым машинам. Трудоемкость данного процесса влечет к большим временным и техническим затратам. К тому же в результате работы таких систем все еще большая ответственность ложится на пользователя. Человеку приходится делать «дополнительный» ручной поиск необходимого материала в предоставленной ему информации, так как не все найденные ссылки отвечают смысловому содержанию запроса. В тоже время часть потенциально запрашиваемой информации не попадает в результат. Для усовершенствования поисковых систем ведутся многочисленные исследования в разных направлениях. Одним из перспективных считается использование интеллектуального поиска по смыслу, основанного на моделях понимания естественного языка (ЕЯ).

Проблему понимания ЕЯ будем рассматривать как три самостоятельные проблемы в области искусственного интеллекта (ИИ). Это извлечение, представление и обработка знаний. Решение проблемы представления знаний является основной темой данной статьи.

Существуют теории, объясняющие отдельные аспекты проблемы на основе хорошо разработанных моделей.

Одной из таких теорий решения означенной проблемы можно считать работы Р. Шенка. В них описаны основные (примитивные) семантические категории – «концепты», а также правила, на основе которых могут строиться новые концепты произвольной сложности. Для определения базовых единиц выделен концептуальный уровень, который «соотносит слова друг с другом». Таким образом, формируется теория концептуальной зависимости (ТКЗ). В ТКЗ автор использует класс элементарных действий (концептов), которые названы АКТаами. Р. Шенк вводит определение актов: «акт представляет собой нечто такое, что один объект, способный действовать, может осуществлять по отношению к другому объекту» [1].

Проблеме представления знаний посвящено немало работ в области когнитивной психологии. В работах Дж. Андерсона и Р. Солсо обобщены и структурированы последние теоретические исследования указанной проблемы [2, 3]. Психологи подходят к решению этой задачи, используя разные методы: семантические сети (СС), схемы, фреймы, пропозициональные сети и т.д. Для представления информации общепризнанным становится использование СС. Однако не выработано какого-либо единого способа представления. Анализ существующих СС и специализированных языков представления смыслов убеждает в многообразии возможных способов представления информации и их произвольности. Немало последователей имеет теория представления связанного текста в виде пропозиций (пропозициональные сети). Наиболее полно она раскрыта в работах Дж. Андерсона [3].

Представление знаний гибридной моделью.

Проблема моделирования понимания ЕЯ решается на стыке когнитивной психологии и ИИ. Для её решения в статье предлагается комплексный подход на основе гибридной модели представления и обработки знаний. Гибридная модель должна включать СС для представления знаний об объектах, СС для представления знаний о действиях, пропозициональную сеть для представления знаний о событиях. В указанных сетях представлены уникальные знания о прототипах объектов, действий и событий, соответственно. Узлы семантических сетей объектов и действий выступают в качестве элементов узлов пропозициональной сети. Обработка знаний в гибридной сетевой модели должна осуществляться на основе теории логотона Мортонна.

Введём элементы описания модели представления текстовой информации: объект, действие и событие.

Объектом назовём модель сущности некоторого реального мира. Объект характеризуется набором свойств. Каждый объект может быть описан через другие объекты. Для конкретного «окружения» известно множество базовых объектов, которые выступают в роли элементарных. Эти единицы должны быть определены на концептуальном уровне, описанном у Р. Шенка [1].

Аналогично базовым объектам будем считать известным множество базовых (элементарных) действий, названные актами. Определение актов взято из работ Р. Шенка. На основе актов формируется понятие действие произвольного уровня обобщения. Действие какой-либо концептуализации есть абстракция, которая объединяет множество последовательных действий, рассматриваемых как его часть. Все действия в качестве обязательных аргументов имеют два объекта: объект и субъект действия, а также ряд вспомогательных аргументов.

Под объектом действия (реципиентом) понимается объект, над которым производится данное действие. В качестве субъекта действия выступает объект, совершающий это действие. К вспомогательным аргументам относятся данные, при необходимости, дополнительно описывающие ситуацию: место, время, инструменты.

Объекты и действия определены как рабочие элементы гибридной модели (РЭГМ).

Рабочие элементы организовываем в виде СС. За базовую выбрана модель сравнительных семантических признаков [2]. Связи в СС носят характер "is_a". Признаками объектов являются привычные для представления данные о них – их свойства. Признаками действий выступают элементарные акты. Делается предположение, что слово представляет собой набор семантических признаков. Широкий набор признаков, связываемых с каждым словом, меняется в непрерывном диапазоне от исключительно важного до тривиального. Разная степень принадлежности определенного признака понятию дает возможность определить каждый узел сети как нечеткое подмножество признаков [4]:

$$P = \{(x | \mu(x))\}; \quad (1)$$

$$X = \{x_i\}; \quad (2)$$

$$M = \{0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots, 1\}, \quad (3)$$

где x_i – признак РЭГМ, X – множество всех признаков, $\mu(x)$ – функция принадлежности признака узлу P , M – множество возможных значений функции принадлежностей.

Сети в гибридной модели представляем подграфами вида:

$$N(V, A), \quad (4)$$

где V – множество узлов сетей (множество подмножеств P), A – множество дуг сетей (связи между РЭГМ) [5].

$$V = \mathfrak{R}(X) = \{P_i\}; \quad (5)$$

В описанных подграфах множество узлов сетей делим на три подмножества: V^+ , V^- и V^0 , где V^+ – источники (элементарные РЭГМ), V^- – стоки (абстрактные или обобщенные РЭГМ) и V^0 – звенья (остальные узлы).

Все узлы V^0 в сети имеют входящие и исходящие дуги. Источники имеют только исходящие дуги, а стоки соответственно только входящие.

Среди множества дуг A выделяем две категории: тип «parent», описывающий дуги, указывающие на узлы-родители для данного узла, и тип «child», содержащий множество дуг, указывающих на узлы, для которых текущий является родителем. Соответственно, V^+ не имеют дуг типа «child», а узлы V^- – дуг типа «parent». Следует отметить, что введенное деление на категории «parent» и «child» несколько абстрактно и зависит от знаний в базовой модели.

В сети вводим понятие потока. Поток в сети N названо нечеткое множество Γ .

$$\Gamma = \{a_{ij} | \varphi(a_{ij})\}; \quad (6)$$

Число $\varphi(a_{ij}) \in [0,1]$ называется потоком по дуге из узла i в узел j .

Событием назовём некоторое действие, описывающие отношения определенных объектов (рис.1). Сопоставление на концептуальном уровне физического действия с элементами описания «действие» или «событие» зависит от выбранного уровня абстракции.

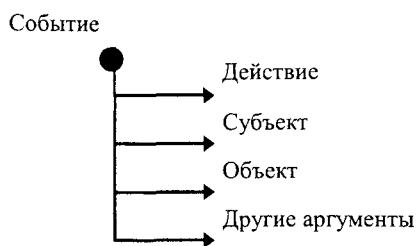


Рис. 1 – Представление пропозиции (события)

Цепочки событий организованы в виде пропозициональной сети. Определение пропозиций взято из работ Дж. Андерсона [3]. Узлы пропозициональной сети или эпизоды — это события, которые объединены пропозициональными связями. Выделено три типа связей: отношение затем, ведущее к новому событию, отношение во время (или в то время как), позволяющее соединять текущие события с новым событием, и отношение время, позволяющее соединять события с неопределенным временным порядком.

Узел нечеткого подграфа пропозициональной сети есть множество S .

$$S = \{ \underset{\sim}{P_i^o}, \underset{\sim}{P_i^c}, \underset{\sim}{P_i^d} \}, \quad (7)$$

где $\underset{\sim}{P_i^o}, \underset{\sim}{P_i^c}$ – узлы семантической сети объектов (объект и субъект), $\underset{\sim}{P_i^d}$ – узел семантической сети действий.

Пропозициональная сеть описана нечетким подграфом вида:

$$N(U, B), \quad (8)$$

где U – множество узлов сети или пропозиций (9) и B – множество дуг сетей (пропозициональные связи).

$$U = \mathcal{R}(V) = \{S_i\}; \quad (9)$$

На множестве дуг B вводим понятие потока. Помимо значения потока все дуги несут информацию о типе пропозициональной связи. Каждый элемент из множества узлов в такой подсети имеет хотя бы одну исходящую дугу, т.е. описанный граф является связным.

На сетях гибридной модели вводим понятие прототипа, представленное в виде когнитивных схем (схемы для сетей объектов, скрипты для сетей действий). Прототипом назовём обобщенное представление, в котором воспроизведен набор общих и детализированных признаков типичного объекта или действия и которое выступает в качестве основы для идентификации любого нового понятия. Набор общих признаков назовём абсолютными атрибутами или основой понятия. Модель в базе знаний представляется пропозициональной сетью, элементами которой являются прототипы. Таким образом, делается попытка отразить индивидуальные знания об окружении.

Обработка текста.

Фрагмент текста в модели представляется последовательностью входных событий.

Фрагмент текстовой информации интерпретируется с учетом контекстных знаний. Контекстные знания представляют собой активный подграф модели. Обработка фрагмента текста заключается в определении подграфа, который выделяется на основе нечеткой активности узлов. Нечеткая активность узла i определяется как нечеткое множество $\underset{\sim}{J}_i$, представленное L-R функциями (10). Уровень активности – базовое универ-

сальное множество, введенное на шкале $[0, 1]$, на котором задается нечеткая активность (рис.2)

$$J = \{x | \mu(x)\}, x \in [0, 1]. \quad (10)$$

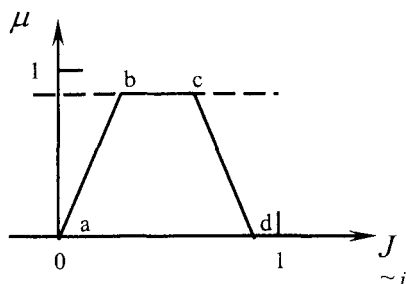


Рис. 2 – Пример значения нечёткого множества активность

Значение активности узла при обработке каждого события фрагмента текста рассчитываем с учетом трех факторов: m -го события фрагмента текста; активности узла, полученной при обработке $m-1, m-2, \dots, m-k$ событий фрагмента текста; контекстных знаний. Поступающая в модель информация, в виде соответствующего события, активизирует адекватные ему узлы сети. С каждым узлом связываем память глубиной k , где хранятся k значений активности, полученных на предыдущих тапах обработки текста. Введение глубины памяти при вычислении активности узла дает возможность для выделения наиболее важных моментов обрабатываемой информации и удаления из контекста незначимых узлов.

В качестве механизма расчета уровня активности узла используем логотен Мортон [3, 6]. Начальное состояние задается нечетким множеством, характеризующим первоначальное отсутствие активности. Входом логотена является последовательность нечетких множеств, описывающих отображение m -го события фрагмента текста в активность узла и уровень активности узла в контекстной памяти. Выходом является активность рассматриваемого узла после активизации его поступившим из текста событием.

В качестве операции накопления активности предлагается использовать

$$CF' = CF + y - CF \times y, \quad (11)$$

где CF - накопленная ранее активность узла, а y - априорное значение активности вновь поступившего свидетельства [6].

Изменение уровня активности узла активизирует его дуги, по которым активность передается на все смежные с ним узлы. Распространение активности по узлам наиболее полно отражает смысл контекстных знаний. Так как активизация узлов, на которые не отобразился обрабатываемый текст, позволяет оперировать понятиями неявно участвующими в рассматриваемых событиях.

Расчет активности узлов, активированных соответствующими дугами сети, производится аналогично по формуле (11). В данном случае входом логотена является последовательность нечетких множеств, описывающих уровень активности узла в контекстной памяти и воздействие на него активности смежных узлов.

После нескольких итераций волна распространения активности затухает. При обработке следующего события вычисления повторяются.

Для выделения существенных активных узлов и дуг введем понятие α -уровень активности. Полученный активный подграф описывает контекстные знания в терминах предлагаемой модели.

Для организации интеллектуального поиска на основе предложенной гибридной модели запрос в форме текста отображается в активный подграф модели. Затем при реализации непосредственно поиска подграф запроса нечетко сопоставляется с активными подграфами обрабатываемых фрагментов текста. Мера близости позволяет судить о смысловом соответствии обработанного текста запросу.

Пример представления знаний гибридной моделью.

В предлагаемой модели существует два уровня представления знаний. Это представление знаний о предметной области и представление обрабатываемого фрагмента текстовой информации. Во втором случае это будут некие несвязные подграфы уже сформированных полных графов о знаниях предметной области.

На приведенном ниже рисунке 3 изображены фрагменты семантических сетей объектов и действий. Для удобства представления узлы сетей проиндексированы как: $O_1, O_2, \dots, O_n$; $A_1, A_2, \dots, A_k$, где O_i - некий объект предметной области ($i \in [1, n]$), а A_j - некоторое действие в данной предметной области ($j \in [1, k]$). Семантические сети РЭГМ одинаковы в своей структуре. С учетом существующих знаний экспертов на основе описанных семантических сетей РЭГМ строится пропозициональная сеть возмож-

ных событий. На рисунке 4 представлен фрагмент представления цепочки из двух событий. Представление знаний о предметной области предложенным образом позволяет оперировать всеми аспектами контекстных знаний.

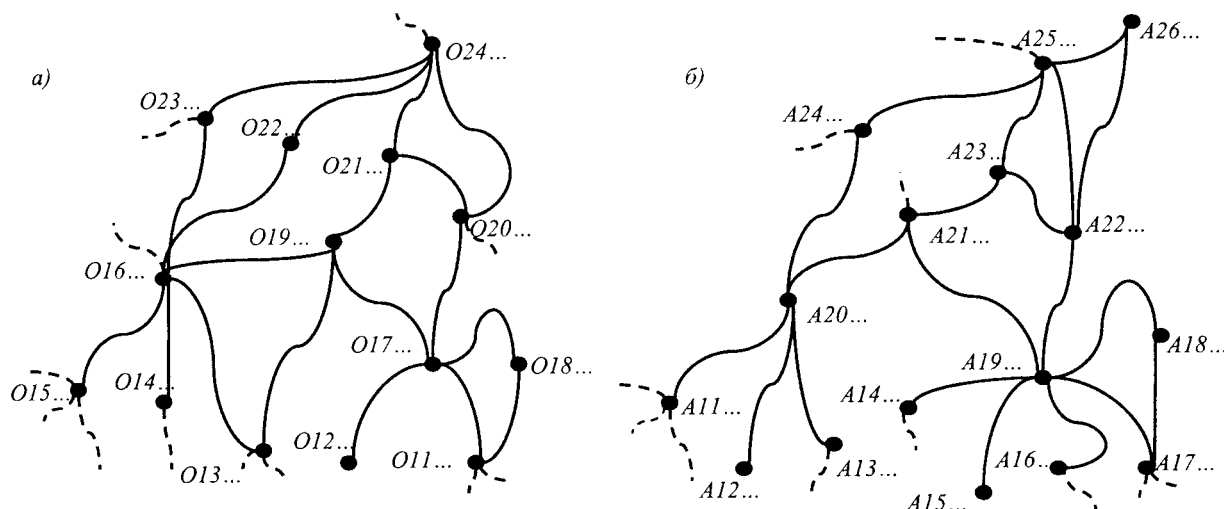


Рис. 3. Фрагменты семантических сетей: а) объектов, б) действий

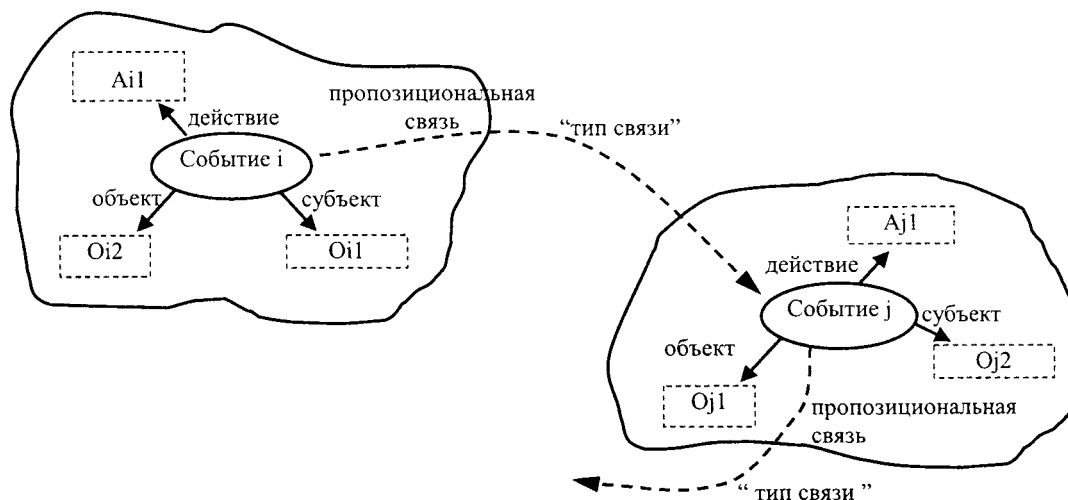


Рис. 4. Фрагмент пропозициональной сети (цепочка событий)

В качестве примера представления текстовой информации гибридной моделью возьмем минимальный фрагмент текста из одного простого предложения: “Пользователь отключил принтер”.

Разобранное предложение поступит на вход модели в виде элементов этой модели: объектов (пользователь; принтер) и действия (отключение периферии ПК). После завершения этапа обработки получаем некий активный подграф модели, описывающий контекстные знания поступившего текста (рис.5).

Для демонстрации активного подграфа его узлы на рисунке полностью закрашены. В подграф входят соответственно и все дуги, соединяющие выделенные узлы.

Из примера видно, что активный подграф текстового фрагмента содержит помимо явно указанных знаний еще и неявно указанные знания (контекст).

Результаты проведенного эксперимента над текстом из простых аналогичных предложений подтверждает возможность представления текста предложенной гибридной моделью.

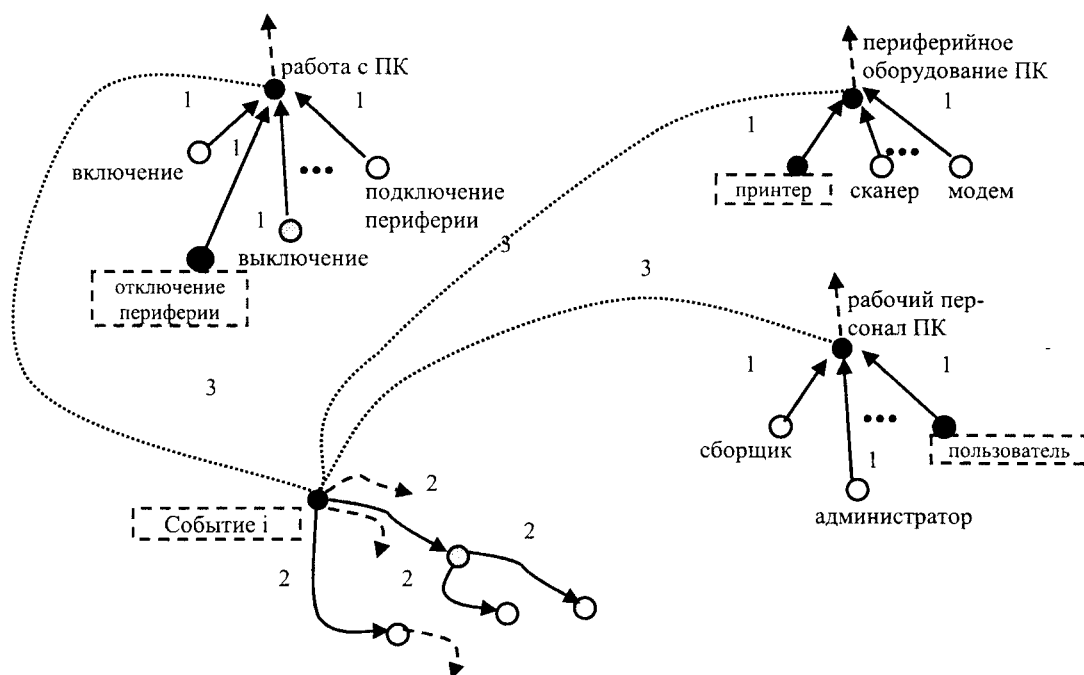


Рис. 5. Представление фрагмента текста гибридной моделью (закрашенные узлы формируют активный подграф модели). Типы дуг на рисунке: 1 – отношения между РЭГМ; 2 – пропозициональные связи; 3 – связь события с соответствующими ему РЭГМ.

Выводы.

Представление произвольной текстовой информации в виде рассмотренной выше гибридной модели представления знаний позволяет моделировать «понимание» текста и организовывать интеллектуальные машины поиска информации по смыслу.

РЕЗЮМЕ

Розглянута проблема моделювання розуміння природної мови. Проведено аналіз існуючих підходів. Пропонується модель для представлення концептуальної інформації. Описано методику побудови моделі. Виділено поняття контекстних знань. Описано механізм обробки текстової інформації на основі логотену Мортон. Запропоновано приклад представлення знань гібридною моделлю.

SUMMARY

The problem of natural language understanding modelling is considered. The analysis of existing approaches is lead. The hybrid indistinct model for conceptual information representation is offered. The technique of model construction is described. The concept of contextual knowledge is allocated. The mechanism of text information processing on the base of Morton's logogen theory is described. The example of knowledge representation is offered by hybrid model.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шенк Р. «Обработка концептуальной информации» / Пер. с англ. Г.В.Сенина – М.: Энергия, 1980. – 360 с., ил.
2. Андерсон Дж. «Когнитивная психология. 5-е изд.» – СПб.: Питер, 2002. – 496с.: ил. – Серия «Мастера психологии»
3. Солсо Р. «Когнитивная психология» – СПб.: Питер, 2002. – 592с.: ил. – (Серия «Мастера психологии»).
4. Кофман А. «Введение в теорию нечетких множеств»: пер. с франц. – М.: Радио и связь, 1982. – 432 с., ил.
5. Басакер Р., Саати Т. «Конечные графы и сети» – М.: Наука. – Гл. ред. физ.-мат. лит., 1973. – 368 с., ил.
6. Каргин А.А., Ломонос Я.Г. «Исследование метода интерпретации аудиальных данных с учетом контекста» – вестник Херсонского государственного технического университета №1(19) – 2004 г.

Надійшла до редакції 17.03.2005 р.

УДК 519.61

О РЕШЕНИИ НЕЯВНО ЗАДАНЫХ СИСТЕМ УРАВНЕНИЙ ВЫСОКОЙ РАЗМЕРНОСТИ

В.К.Толстых, Г.В.Пашенко

Системы линейных и нелинейных уравнений очень часто встречаются в задачах прикладной математики. Значительная часть разнообразных вычислительных задач включает в себя решение таких систем как одну из подзадач общего алгоритма. При этом оказывается неизвестным аналитический вид получаемой системы уравнений, что затрудняет применение классических методов решения.

При решении неявно заданных систем всегда возникает вопрос о выборе наиболее эффективного и экономичного численного алгоритма, особенно, если система имеет высокую размерность – десятки, сотни и даже тысячи уравнений. Данная статья посвящена сравнительному тестированию численных методов решения неявно заданных систем уравнений высокой размерности и рекомендациям по их применению.

Необходимо найти вектор $x_* \in R^n$ неявно заданной системы уравнений

$$f(x_*) = 0 \in R^n, \quad (1)$$

где n – большое число. Неявные функции $f(x)$ могут быть линейными и нелинейными. Решение подобной задачи ищется итерационно:

$$x^{k+1} = x^k + \alpha^k p^k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (2)$$

где $p^k \equiv p(f^k)$ – вектор коррекции решения x , зависящий от невязки $f^k \equiv f(x^k)$, число α^k – шаг коррекции. Для нелинейных задач рекомендуют брать α^k из решения задачи одномерной минимизации:

$$\alpha^k = \arg \min_{\alpha} \|f(x^k + \alpha p^k)\|^2, \quad (3)$$

В работе рассматриваются следующие наиболее известные методы расчета вектора p^k : Ньютона [1,2], Бройдена [3] и метод сопряженных градиентов (МСГ) [4,5]. Кроме того, предлагается некоторая модернизация МСГ.

В методе Ньютона значение p^k находят из решения линейной системы уравнений:

$$J^k p^k = -f^k, \quad (4)$$

где $J^k = df(x)/dx|_{x^k}$ – Якобиан в точке x^k . Для линейной задачи (1) принимают $\alpha^k = 1$.

В методе Бройдена используют аппроксимацию Якобиана – матрицу B , не требующую вычисления производных. Здесь условие (4) принимает вид:

$$B^k p^k = -f^k, \quad (5)$$

$$B^{k+1} = B^k + \frac{\langle y^k - B^k p^k, p^k \rangle}{\langle p^k, p^k \rangle}, \quad y^k = f^{k+1} - f^k, \quad B^0 = E.$$

Иногда единичную матрицу B^0 заменяют Якобианом $J(x^0)$.

Если известно, что задача (1) – линейная, то можно использовать МСГ с шагом $\alpha^k = \frac{\langle f^k, f^k \rangle}{\langle p^k, J^k p^k \rangle}$:

$$p^k = -f^k + \beta^k p^{k-1}, \quad \beta^k = \frac{\langle f^k, f^k \rangle}{\langle f^{k-1}, f^{k-1} \rangle}, \quad p^0 = -f^0. \quad (6)$$

Якобиан J , присутствующий во всех алгоритмах (4)-(6), для неявной задачи (1) может быть найден численным дифференцированием. При этом элементы Якобиана

$$J_{ij}^k \approx \frac{f_i(x^k + h^k e_j) - f_i(x^k)}{h^k}, \quad h^k = \|f^k\| h^0,$$

где e_j – это j -компонента орта $e \in R^n$, h^k – шаг дифференцирования.

Для решения вспомогательных линейных задач Ньютона (4) и Бройдена (5) в работе применялись: метод Гаусса [6], итерационный метод Якоби [4] и МСГ [4,5], аналогичный (6).

В последнем случае на каждой итерации k алгоритма (2) организуются внутренние подытерации s для определения p^k :

$$p^{k_{s+1}} = p^{ks} + \tau^s d^s, \quad s = 0, 1, 2, \dots, \\ p^{k0} = 0, \quad d^0 = -r^0 = -f^k, \quad d^s = -r^s + \beta^s d^{s-1}, \quad \beta^s = \frac{\langle r^s, r^s \rangle}{\langle r^{s-1}, r^{s-1} \rangle}. \quad (7)$$

Невязка $r^{s+1} = r^s + \tau^s J^k d^s$, шаг $\tau^s = \frac{\langle r^s, r^s \rangle}{\langle d^s, J^k d^s \rangle}$. Внутренние подытерации s выполняются без расчета Якобиана, с приблизительным вычислением произведения $J^k d^s$ через конечно-разностную производную от f^k по направлению d^s [4,5]:

$$J^k d^s \approx \frac{f(x^k + h^s d^s) - f(x^k)}{h^s}, \quad h^s = \|d^s\| h^0.$$

Метод (7) решения задачи (1) называется приблизительным методом Ньютона с сопряженными градиентами (Ньютон–СГ) без Якобиана.

В работе также предлагается модернизация МСГ (мМСГ) (6), не требующая вычисления Якобиана. Здесь шаг α^k рассчитывается приблизительно, из условия сжимаемости шагов:

$$\|x^{k+1} - x^k\| \leq q \|x^k - x^{k-1}\|, \quad q \in (0, 1), \quad k \geq 1.$$

Примем $q \approx 1$ и обозначим $\Delta x^1 = \|x^1 - x^0\|$. При этом условие сжимаемости можно записать в виде:

$$\|x^{k+1} - x^k\| \leq \Delta x^1, \quad k \geq 1. \quad (8)$$

В случае нарушения условия (8) будем циклически уменьшать шаг α^k при $p^k = -f^k$ на текущей итерации до удовлетворения (8):

$$\alpha^k \leftarrow c\alpha^k, \quad c \in (0,1). \quad (9)$$

Начальное значение α^0 , строго говоря, необходимо выбирать из условия $\left\| f^1(x^0 + \alpha f^0) \right\|^2 \rightarrow \min_{\alpha}$.

Данную оптимизационную подзадачу мы решаем упрощенным алгоритмом. Задаём начальный шаг, например, $\alpha^0 \approx 1.5 \left\| x^0 - x_* \right\| / \left\| f^0 \right\|$, далее уменьшаем его по схеме (9) пока $\left\| f^1 \right\| > \left\| f^0 \right\|$.

Уточним параметры всех методов, для которых проводилось сравнительное тестирование. Задача одномерной минимизации по α в методах (4), (5), (7) реализовывалась методом Вульфа [5] с кубической интерполяцией и коэффициентами $c_1 = 10^{-4}$, $c_2 = 0.1$. Подытерации метода Якоби заканчивались при

условии $\left\| p^{k_s+1} \right\| - \left\| p^{k_s} \right\| / \left\| p^{k_s} \right\| \leq 0.01$ или $s > 20$, а в приближительном методе Ньютона (Ньютон-СГ) – при $\left\| r^{s+1} \right\| \leq \eta^s \left\| f^k \right\|$, где $\eta^s = \min \left(c_3, \sqrt{\left\| f^k \right\|} \right)$, $c_3 = 0.1$. Все численное дифференцирование

реализовывалось при $h^0 = 10^{-7}$. В мМСГ принимался коэффициент $c = 0.6$. Условие завершения итераций (2) при тестировании всех методов задавалось в виде $\left\| x^k - x_* \right\| / \left\| x^0 - x_* \right\| = 0.01$.

Для построения тестовых задач были выбраны системы уравнений со следующими функциями (линейные F_a , F_b , F_c [7] и нелинейные F_d , F_e , F_f [1]) и с соответствующими начальными приближениями:

$$F_a: \quad f_i(x) = 2 \sum_{j=1}^n \frac{x_j}{i+j-1}; \quad x^0 = 1; \quad (\text{Hilbert})$$

$$F_b: \quad \begin{cases} f_1(x) = 2\gamma\delta(\delta x_1 - 1) - 4\beta(-\beta x_1 + \alpha x_2) \\ f_i(x) = 2\alpha i(-\beta x_{i-1} + \alpha x_i) - 2\beta(i+1)(-\beta x_i + \alpha x_{i+1}), \\ f_n(x) = 2\alpha n(-\beta x_1 + \alpha x_n) \end{cases} \quad x^0 = 1; \quad (\text{Tridia})$$

$$F_c: \quad \begin{cases} f_1(x) = 2(x_1 - 1) \\ f_i(x) = 2(x_i - x_{i+1}) - 2(x_{i-1} - x_i), \\ f_n(x) = 2(x_n - 1) \end{cases} \quad x^0 = 0.5; \quad (\text{Dixon3dq})$$

$$F_d: \quad \begin{cases} f_{2i-1}(x) = 10(x_{2i} - x_{2i-1}^2), \\ f_{2i}(x) = 1 - x_{2i-1}; \end{cases} \quad x^0 = (-1.2, 1, \dots, -1.2, 1); \quad (\text{Розенброк})$$

$$F_e: \quad \begin{cases} f_{4i-3}(x) = x_{4i-3} + 10x_{4i-2}, \\ f_{4i-2}(x) = \sqrt{5}(x_{4i-1} + x_{4i}), \\ f_{4i-1}(x) = (x_{4i-2} - 2x_{4i-1})^2, \\ f_{4i}(x) = \sqrt{10}(x_{4i-3} - x_{4i})^2; \end{cases} \quad x^0 = (3, -1, 0, 1, \dots, 3, -1, 0, 1); \quad (\text{Пауэлл})$$

$$F_f: \quad f_i(x) = n - \sum_{j=1}^n (\cos x_j + i(1 - \cos x_i) - \sin x_i); \quad x^0 = 1/n.$$

Результаты решения тестовых задач для линейных и нелинейных систем уравнений приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Количество итераций/вычислений системы уравнений, в линейных задачах

Система:	F_a			F_b			F_c		
n Метод	20	100	1000	20	100	1000	20	100	1000
Ньютон – Гаусс	–	–	–	1/ 24	1/ 104	1/ 1004	1/ 24	1/ 104	1/ 1004
Ньютон – Якоби	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ньютон – СГ	1208/ 6041	1382/ 6911	1894/ 9471	293/ 1466	998/ 4991	–	321/ 1606	8921/ 44606	–
Бройден – Гаусс– $J(x^0)$	–	–	–	1/ 23	1/ 103	1/ 1003	1/ 23	1/ 103	1/ 1003
Бройден – Гаусс– E	10/10	14/14	–	36/36	193/193	–	17/17	89/89	–
МСГ	5/ 116	9/ 928	12/ 12037	18/ 415	49/ 5048	1517/ 521552	–	–	–
мМСГ	142/ 145	172/ 175	233/ 236	54/ 57	100/ 103	–	39/ 42	222/ 225	–

Таблица 2.

Количество итераций/вычислений системы уравнений, в нелинейных задачах

Система:	F_d			F_e			F_f		
n Метод	20	100	1000	20	100	1000	20	100	1000
Ньютон – Гаусс	2/ 47	2/ 207	2/ 2007	7/ 162	7/ 722	7/ 7022	–	–	–
С оптимальным шагом (3)	15/ 435	15/ 1637	15/ 15133	7/ 183	7/ 743	7/ 7043	4/ 133	5/ 581	–
Ньютон – Якоби	2/ 47	2/ 207	2/ 2007	–	–	–	–	–	–
С оптимальным шагом (3)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ньютон – СГ	–	–	–	–	–	–	3/10	3/10	3/10
С оптимальным шагом (3)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Бройден – Гаусс– $J(x^0)$	3/ 25	3/ 105	3/ 1005	9/ 31	9/ 111	9/ 1011	–	–	–
С оптимальным шагом (3)	–	–	–	9/ 58	9/ 138	9/ 1038	–	–	–
Бройден – Гаусс– E	10/10	–	–	–	–	–	–	–	–
С оптимальным шагом (3)	–	–	–	–	–	–	3/ 34	3/ 36	3/ 36
МСГ	–	–	–	–	–	–	6/ 139	7/ 722	7/ 7022
мМСГ	–	–	–	–	–	–	4/7	4/7	4/7

Из таблицы 1 видно, что при решении линейных тестовых систем наиболее надежными оказались три метода – это приближенный метод Ньютона с сопряженными градиентами, метод Бroyдена с методом Гаусса и $B^0 = E$, а также модернизированный метод сопряженных градиентов. Отметим, что последний метод является наиболее эффективным с точки зрения вычислительных (см. таблицу 3) и программистских затрат. Традиционный метод Ньютона показал наилучшие результаты среди всех методов для систем F_b и F_c , однако на системе F_a при $n \geq 20$ он вообще отказался работать.

Из таблицы 2 видно, что при решении нелинейных тестовых систем наиболее надежным оказался метод Ньютона с методом Гаусса и выбором оптимального шага. К сожалению, он является и одним из наиболее требовательных к вычислительным ресурсам и сложным в реализации методом. Следует отметить, что вычисление оптимального шага не всегда улучшало работоспособность всех алгоритмов. Наблюдалась и обратная ситуация, когда алгоритмы теряли свою сходимость к точному решению. Они «застревали» в локальных минимумах задачи (3).

Таблица 3.

Объем необходимой памяти и среднее время вычислений (Intel Pentium 4, 1.4 ГГц)
одной итерации при $n = 1000$

Метод	Объем памяти	Время, с
Ньютон – Гаусс	$n^2 + 6n$	65
Ньютон – Якоби	$n^2 + 5n$	31
Ньютон – СГ	$6n$	менее 1
Бройден – Гаусс – $J(x^0)$	$2n^2 + 7n$	64
Бройден – Гаусс – E	$2n^2 + 7n$	14
МСГ	$n^2 + 3n$	2
мМСГ	$4n$	менее 1

Таким образом, для решения линейных неявно заданных систем уравнений можно рекомендовать модернизированный метод сопряженных градиентов, а для нелинейных – метод Ньютона с методом Гаусса и, возможно, с оптимальным шагом, а также можно использовать метод Бroyдена с методом Гаусса, где $B^0 = J(x^0)$ и, опять-таки, возможно, с оптимальным шагом. Эти алгоритмы с наибольшей вероятностью могут дать решение нелинейной задачи.

РЕЗЮМЕ

Для розв'язання неявно заданих лінійних та нелінійних систем рівнянь високої розмірності розглядаються наступні найвідоміші ітераційні методи: Ньютона, Бroyдена, спряжених градієнтів та різні їх модифікації. Пропонується нова модифікація методу спряжених градієнтів. Порівняльне тестування методів здійснюється на класичних тестових задачах для лінійних та нелінійних систем. Даються рекомендації по вживанню методів. Зокрема, для лінійних систем, запропонована модифікація методу зв'язаних градієнтів, показала найкращі результати.

SUMMARY

To resolve the implicit systems of linear and nonlinear equations of high dimension the following most known iterative methods are considered: Newton, Broyden, conjugate gradient method. A new modification of conjugate gradient method is offered. The comparative testing of methods is carried out on classic test problems for the linear and nonlinear systems. Recommendations on application of methods are given. In particular, for linear systems, the offered modification of conjugate gradient method showed the best results.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Dennis J.E., Schnabel Jr. Robert B. Optimization and nonlinear equations. – Englewood Cliffs, N.Y.: Prentice – Hall, 1996, – 472 p.
2. Ортега Дж., Рейнболдт В. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными. – М.: Мир, 1975. – 558 с.

3. Dennis J. E., Jr., Walker H. F. Convergence theorems for least – change secant update methods // SIAM J. Numer. Anal. 18 (1981), pp. 949– 987, 19, p. 443.
4. Kelley C.T. Iterative methods for linear and nonlinear equations. – Philadelphia: SIAM, 1995. – 166 p.
5. Nocedal J., Wright Stephen J. Numerical Optimization. – Springer-Verlag: New York, 1999, 636 p.
6. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. – М.: Наука, 1989. – 430 с.
7. I.Bongartz, A.R. Conn, N.I.M. Gould, and P.L.Toint CUTE: Constrained and unconstrained testing environment. – Research Report, IBM T.J. Watson Research Center, YorktownHeights: NY, 1993. – 232 p.

Надійшла до редакції 22.03.2005 р.

УДК 681.3.068

О НЕЧЁТКОЙ ИМПЛИКАЦИИ И СТЕПЕНИ НЕЧЁТКОГО ВХОЖДЕНИЯ ОДНОГО НЕЧЁТКОГО МНОЖЕСТВА В ДРУГОЕ

А.В.Григорьев

Введение.

Одним из стандартных подходов, используемых при проектировании прикладных нечётких систем для решения задачи интерпретации образов, является совмещение нечёткого моделирования и нечёткого сравнения с эталоном. В [1] представлен пример применения данного подхода к задачам поиска неизвестного лица в БД по фотопортрету. Также актуальна задача поиска в неизвестного лица в БД по словесному описанию. Данное приложение, кроме оперативно-розыскной деятельности правоохранительных органов может найти применение как в ИНТЕРНЕТ при организации интеллектуальных поисковых машин, работающих со зрительной информацией – фронтальными фотоизображениями человеческих лиц.

Суть рассматриваемой проблемы состоит в следующем. В базе данных хранятся образы-эталон в виде нечётких моделей $\hat{S} = f_1(\hat{\Omega}_1, \dots, \hat{\Omega}_n)$, а интерпретируемый образ-запрос представлен моделью

$S = f_2(\Omega_1, \dots, \Omega_n)$, где $\hat{\Omega}_1 \subset \Omega_1, \dots, \hat{\Omega}_n \subset \Omega_n, \Omega_1 \subset \Omega_1, \dots, \Omega_n \subset \Omega_n$ – нечёткие множества, выражающие признаки описываемых объектов, а f_1 и f_2 представляют структуры моделей. Задача интерпретации сводится к поиску степеней соответствия между моделями эталонов, хранящихся в БД, моделью интерпретируемого объекта.

При выборе процедуры сравнения моделей учитывают как связи f_1 и f_2 между признаками, так и значения признаков $\hat{\Omega}_1, \dots, \hat{\Omega}_n, \Omega_1, \dots, \Omega_n$. На практике решение данной задачи, как правило, проводят в два этапа: на первом этапе получают степени соответствия между отдельными признаками $\delta_i = \delta(\Omega_i, \hat{\Omega}_i)$, $i = \overline{1, n}$; на втором – на основе полученных δ_i с учётом структур f_1, f_2 используемых моделей находят степень соответствия эталона запросу, в целом $\Delta(S, \hat{S})$.

В данной статье рассматриваются вопросы, связанные с первой подзадачей – степени соответствия по отдельным признакам. Рассматривая данную подзадачу, можно выделить два аспекта.

Для задачи первого рода, примером которой является задача поиска неизвестного лица по фотопортрету, нечёткие множества Ω_i и $\hat{\Omega}_i$ характеризуют однородные по смыслу объекты и необходимо ответить на вопрос, насколько *похожи* два множества. Как правило, для данной подзадачи используют инверсию какого-либо нечёткого расстояния между множествами Ω_i и $\hat{\Omega}_i$ – например, относительного расстояния Хэмминга или Евклида.

Для задачи второго рода одно из множеств, скажем, множество Ω_i , представляет более общее понятие, нежели $\hat{\Omega}_i$, и, следовательно, имеет смысл говорить не о степени *сходства* двух множеств, а о степени нечёткого *вхождения* одного множества в другое. Примером задачи второго рода является поиск неизвестного лица в БД по показаниям свидетеля на основе методики словесного портрета [1].

В работе [2] степень нечёткого вхождения представлена нечёткой импликацией Гёделя, объединённой нечётким квантором всеобщности, однако, как будет показано при помощи контр-примеров, данное выражение не вполне логично выражает степень нечёткого вхождения.

Цель данной статьи:

- 1) на примере задачи поиска лица в БД по нечёткому запросу, методом контрпримера показать, что предложенная в [2] степень нечёткого вхождения не вполне адекватна для сопоставления элементов нечёткой модели в задачах второго рода;

- 2) предложить и обосновать новую степень нечёткого вхождения одного нечёткого множества в другое.

Степень нечёткого вхождения: классический подход.

Классический подход к решению данной проблемы, описанный в [2], предполагает представление степени нечёткого вхождения множества $\hat{\Omega}_i$ в Ω_i выражением

$$v(\Omega_i, \hat{\Omega}_i) = \bigwedge_{a \in \Omega_i} [\mu_{\Omega \Rightarrow \hat{\Omega}}(a)]; \quad (1)$$

с нечёткой импликацией Гёделя $x \Rightarrow y \equiv \bar{x} \vee y$.

Данный подход предложено называть логическим, а логика выражения (1) вполне очевидна, и является расширением определения обыкновенного подмножества обыкновенного множества, и может быть сформулирована следующим образом: если элемент a принадлежит множеству Ω_i , то он также

должен принадлежать и множеству $\hat{\Omega}_i$, или математическим языком:

$$v(\Omega_i, \hat{\Omega}_i) \equiv \forall a \in \Omega_i : (a \in \Omega_i) \Rightarrow (a \in \hat{\Omega}_i) \equiv \forall a \in \Omega_i : \mu_{\Omega}(a) \Rightarrow \mu_{\hat{\Omega}}(a); \quad (2)$$

С другой стороны, есть классическое определение нечёткого множества, являющегося нечётким подмножеством другого нечёткого множества, согласно которому

$$\hat{\Omega}_i \subseteq \Omega_i \Leftrightarrow \forall a \in \Omega_i : \mu_{\hat{\Omega}}(a) \leq \mu_{\Omega}(a). \quad (3)$$

Методом контр-примеров можно показать, что выражение (1) с импликации Гёделя не вполне адекватно выражает степень нечёткого вхождения в смысле определения (3).

Пусть в модели описания внешности значение признака «величина лба» представлено нечётким множеством $\hat{\Omega} = \{\text{малый} \mid 0,5; \text{средний} \mid 0,5\}$. Далее рассмотрим два случая:

- 1) значение признака «величина лба» в модели показаний свидетеля представлено множеством $\Omega = \{\text{малый} \mid 0,5; \text{средний} \mid 0,5\}$;
- 2) значение признака «величина лба» в модели показаний свидетеля представлено множеством $\Omega = \{\text{большой} \mid 1\}$.

Согласно определению (3), Используя для степени вхождения выражение (1) как в первом, так и во втором случае получим $v(\Omega, \hat{\Omega}) = 0,5$; однако если опираться на здравый смысл, то вполне очевидно, что

рассмотренные случаи абсолютно неравнозначны: в первом случае модель внешности полностью соответствует показанию свидетеля, во втором случае – нет.

В связи с обнаруженным противоречием предложен новый подход, названный метрическим.

Метрический подход к заданию степени нечёткого вхождения.

В основе данного подхода лежит определение (3). Основная идея состоит в том, чтобы для двух множеств $X, Y \subset E$ степень вхождения множества X в Y задавалась была равна 1 при $X \subset Y$, а при невыполнении данного условия – была равна нечёткому расстоянию между X и некоторым множеством $A \subset E : A \subset Y$. Формально данную идею можно выразить следующим образом.

Обозначим через $R(E)$ пространство всех нечётких подмножеств множества E . Тогда, согласно определению (3), пространство $R(E)$ можно разделить относительно нечёткого множества $\hat{Y}$ на два

подпространства: $R_1^Y(E) = \{A | A \subset Y\}$ и $R_2^Y(E) = R(E) \setminus R_1^Y(E)$, а степень нечёткого вхождения $v(X, Y)$ можно представить в виде близости X и $R_1^Y(E)$:

$$v(X, Y) = \sup_{A \in R_1^Y(E)} [1 - \delta(X, A)]; \quad (4)$$

где δ - нечёткое расстояние, принимающее значение из интервала $[0, 1]$.
Для метрик, представимых в виде:

$$\delta(A, B) = G(A \ominus B); \quad (5)$$

где G - нечёткая мера (квазимера), удовлетворяющая аксиомам ограниченности, монотонности и непрерывности; $A \ominus B$ - некоторая нечёткая операция различия нечётких множеств с функцией принадлежности $\mu_{A \ominus B}(a) = \mu_A(a) \ominus \mu_B(a)$, с одномерной метрикой $x \ominus y$, удовлетворяющей кроме аксиом метрики условиям:

$$0 \leq x \ominus y \leq 1, \forall x, y \in [0, 1]; \quad (6)$$

$$x \geq y \geq z \Rightarrow x \ominus y \geq x \ominus z; \quad (7)$$

выполнена следующая теорема.

Теорема 1. Пусть на $R(E)$ задана метрика $\delta(A, B)$, представимая в виде (5). Тогда для

$$A, B \in R(E) \text{ справедливо: } \delta(A, R_1^B(E)) = \delta(A, A \cap B).$$

Доказательство. Условие теоремы можно перефразировать следующим образом: Ближайшим к A нечётким множеством в классе $R_1^B(E)$ является нечёткое множество $C = A \cap B$. Предположим, что можно изменить функцию принадлежности множества C таким образом, чтобы с одной стороны уменьшилась мера различия данного множества к множеству A ; а с другой стороны – множество C осталось в классе $R_1^B(E)$. Добавление новых элементов в множество C , очевидно, не приведёт к уменьшению нечёткой меры (по аксиоме монотонности) при добавлении подмножества B , либо к выходу из класса $R_1^B(E)$. Изменение функции принадлежности на элементах носителя C также не приведёт к желательному результату: увеличение функции принадлежности на носителе $C \setminus (B \setminus C)$ выведет C за пределы $R_1^B(E)$; уменьшение же функции принадлежности на носителе $C \setminus (B \setminus C)$ или изменение в любую сторону на носителе $C \setminus B$ не приведёт к уменьшению меры различия (по свойству (7) и аксиоме монотонности). Таким образом, предположение о возможности уменьшения меры различия оказалось ложным. Теорема доказана.

Теорема 1 при использовании метрик вида (5) позволяет выражение (4) представить в виде:

$$v(A, B) = \delta(A, R_1^B(E)) = \overline{\delta(A, A \cap B)} = \overline{G(A \ominus (A \cap B))}; \quad (8)$$

Нетрудно заметить, что при использовании в (8) качестве меры G операции $\max$ (меры Чебышева) после применения закона де Моргана, выражение (8) сводится к (1) с импликацией вида (9), являющейся обоб-

щением импликаций Лукасевича [3] при $x \Theta y = |x - y|$ и обобщением импликации Гогена [3] при $x \Theta y = |x - y| \setminus (x \vee y)$.

$$x \Rightarrow y \equiv \overline{x \Theta (x \wedge y)}; \quad (9)$$

Анализ литературных источников показал, что импликация (9) ранее не описана, а, следовательно, можно говорить о введении новой нечёткой импликации, отличной от уже известных.

Возвращаясь к приведенному в разделе «Степень нечёткого вхождения: классический подход» примеру, покажем, что на нём предложенная степень нечёткого вхождения работает более логично. Так, для первого случая, который интерпретируется как полное соответствие показаниям свидетеля, степень любая степень вхождения, найденная при помощи метрического подхода, даст значение $v(\Omega, \hat{\Omega}) = 1$.

Во втором случае: для v заданной в виде (1) с импликацией Гогена или Лукасевича получаем

$$v(\Omega, \hat{\Omega}) = 0; \text{ а для } v \text{ представленной в виде (4) с относительной евклидовой метрикой получим}$$

$$v(\Omega, \hat{\Omega}) = 0,5.$$

Выводы.

В статье на примере поиска неизвестного лица в БД по описанию свидетеля, рассмотрена задача сравнения двух нечётких моделей на основе нечёткой операции, задающей степень нечёткого вхождения одного нечёткого множества в другое. Методом контрпримера показано, что описанная в [2] операция нечёткого вхождения, базирующаяся на нечёткой импликации Гёделя, не вполне адекватно реализует степень нечёткого вхождения для класса задач второго рода, названных задачами второго рода – для которых сравниваемые объекты соотносятся как «множество - подмножество» (например, модель внешности – модель описания свидетеля).

Предложен новый подход к поиску степени нечёткого вхождения одного нечёткого множества в другое (4), и введена новая нечёткая импликация (9), являющаяся обобщением импликации Лукасевича и импликации Гогена. Полученный в результате применения нового подхода класс степеней вхождения на приведенных контр-примерах показал более логичный по сравнению с классическим подходом результат.

РЕЗЮМЕ

Дана публікація присвячена нечіткій логіці. Методом контр-прикладу доведено, що нечітка імплікація Гьоделя, агрегована нечітким квантором загальності не може адекватно виражати ступінь нечіткого входження однієї нечіткої множини до іншої. Запропонований новий підхід до визначення супені нечіткого входження. Крім того, запропонована нова нечітка імплікація, яка є узагальненням імплікацій Гогена та Лукасевича.

SUMMARY

The publication has a deal with the fuzzy logic. By the method of counter-example is proofed that Gödel implication aggregated by fuzzy universal quantifier is not valid to represent the fuzzy measure of the intromission of one fuzzy set to another. New approach to specifying this fuzzy measure is offered. Also promoted new fuzzy implication which is generalized Gogen & Lukasiewicz implications.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев А.В. Методика нечёткого словесного портрета. Вестник Херсонского государственного технического университета N1 (19) – 2004 г.
2. Мелихов А.Н., Бернштейн Л.С., Коровин С.Я. Ситуационные советующие системы с нечеткой логикой. – М., Наука, 1990.
3. Леоненков А.В. Нечёткое моделирование в среде MATLAB и fuzzyTECH. – СПб.: БХВ-Петербург, 2003. – 736 с.: ил.

Надійшла до редакції 16.03.2005 р.

УДК 681.3.068

ЗАДАЧИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ РЕГУЛЯТОРОВ ПРИ УПРАВЛЕНИИ
ТРАНСПОРТНЫМИ СИСТЕМАМИ

В.В.Мирошниченко, С.А.Шибкой

Введение.

При транспортировке жидких и газообразных материалов возникает необходимость изменения объемов подач конечному потребителю. С этой целью предусмотрены различные способы управления объемами транспортировки, такие как изменение частоты тока электродвигателя насосного агрегата или регулирование направляющего аппарата насоса.

В работах Мацелюка Е.М. [1], Мирошниченко В.В. [2] рассмотрены эти и другие методы но для случаев «ручного» управления регуляторами. Такое управления не может быть применено при оперативном вычислении искомых параметров регулятора и установки нужных подач.

В статье предлагаются математические модели и способы их получения, которые могут быть использованы в оптимальном оперативном управлении.

Задача определения параметра регулятора подачи центробежного насосного агрегата направляющим аппаратом.

Подачи насосных установок большой мощности, 6000-7000 КВт нельзя регулировать путем отключения-включения. Для удовлетворения требований эксплуатации в части частичного управления подачами разработаны и применяются на практике направляющие аппараты. Конструктивно направляющий аппарат представляет собой металлический обод диаметром равным диаметру всасывающего патрубка насоса. Внутри обода по всей окружности вмонтированы лопатки. Каждая лопатка может вращаться вокруг своей оси во втулке, закрепленной в неподвижном ободе. Приводной механизм устроен так, что поворот всех лопаток осуществляется синхронно на один и тот же угол, относительно нулевого угла. При угле $\alpha = 0$ все лопатки устанавливаются так, что они обтекаются потоком жидкости, поступающим из внешней среды во всасывающий патрубок насоса. При изменении угла α , скажем, на 10° , все лопатки изменяют движение жидкости. Получается так, что общий поток, разделенный лопатками отклоняется от оси движения жидкости во всасывающий подвод. Чем больше угол установки лопаток относительно своего нулевого положения, тем больше закручивается поток жидкости, что приводит к уменьшению его напора и подачи в трубопровод.

Перед оператором стоит задача в определении такой величины α , при которой была бы обеспечена настройка работающего агрегата на подачу жидкости, заданную, например, суточным графиком подач, или затребованная потребителем.

Для определения параметров частотного регулятора или направляющим аппаратом, необходимо процесс регулирования описать математическими зависимостями. Для их представления потребовалось использовать законы пропорциональности [3], напорные характеристики центробежных гидравлических машин, представленных в графическом виде [4]. Далее выбирается аналитический вид матмодели и осуществляется поиск её коэффициентов. Таким образом, данную задачу можно поставить как задачу идентификации.

На рис.1 показано семейство индивидуальных характеристик $H(Q)$, $N(Q)$, $\eta(Q)$ в графическом виде при разных фиксированных углах установки лопаток направляющего аппарата, далее будем называть его регулятором подачи. Индивидуальные характеристики построены по данным, полученным при стендовых испытаниях физической модели насоса. Они даются заводом-изготовителем в графическом представлении [4].

В данной статье рассмотрены задачи по определению аналитически представленных функций характеристик насосного агрегата с дискретным регулированием лопаток направляющего механизма $\forall \alpha \in \{-10^\circ, 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ\}$, а также с непрерывным регулированием угла поворота лопаток $\forall \alpha \in [-10^\circ, 50^\circ]$. Такие задачи ставятся по той причине, что использование графического или табличного представления характеристик и определение по ним параметра регулятора может привести к некорректному управлению, а в следствии, к грубым ошибкам в работе системы.

Для решения первой задачи необходимо построить семейство функций $H(Q)$, $\forall \alpha \in \{-10^\circ, 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ\}$, $Q \in [4.5, 8] \text{ м}^3/\text{с}$, для решения второй задачи необходимо построить функцию от двух переменных $H(Q, \alpha)$, $\forall \alpha \in [-10^\circ, 50^\circ]$, $Q \in [4.5, 8] \text{ м}^3/\text{с}$. Построение описанных функций будет выполнено методом наименьших квадратов с использованием данных, представленных в табл.1. Суть и работа метода раскрыты ниже.

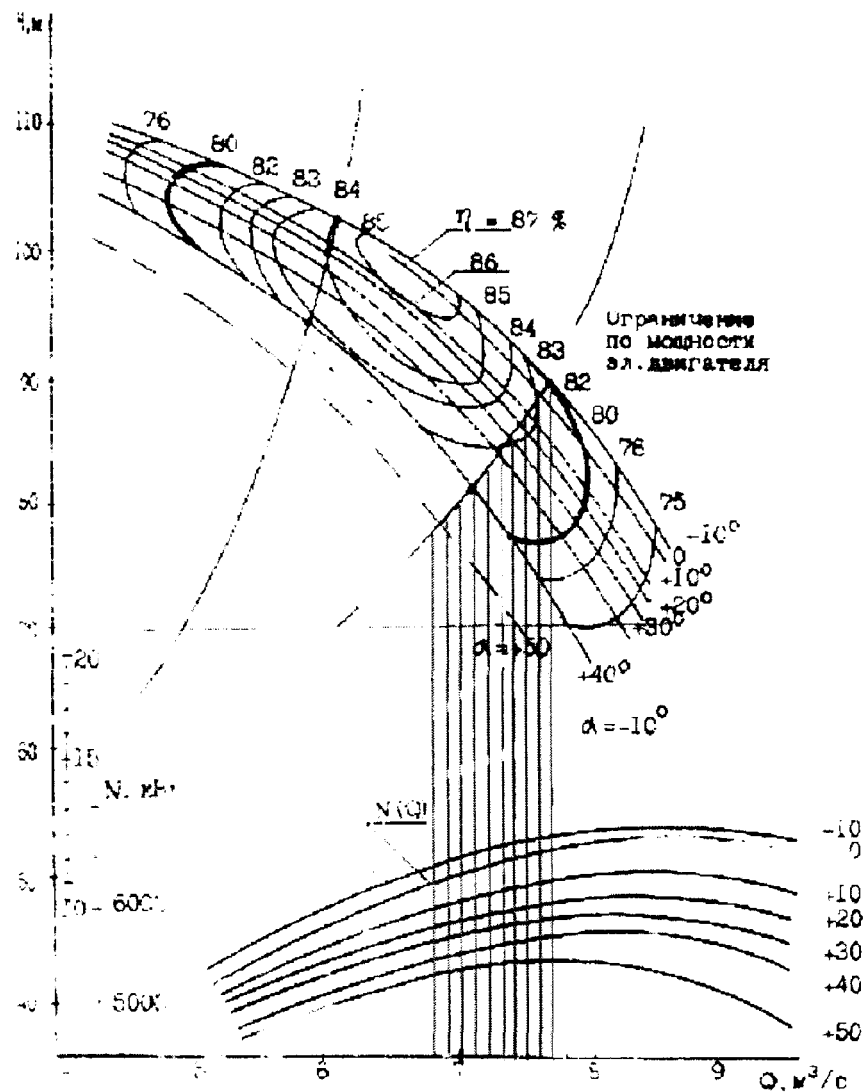


Рис.1. Семейство характеристик насосного агрегата $H(Q)$, $N(Q)$, $\eta(Q)$ при $\alpha = \text{const}$.

Таблица 1.

Характеристики $H(Q)$ при фиксированных параметрах регулятора ($\alpha = \text{const}$)

$\alpha \backslash Q \text{ м}^3/\text{с}$	4.5	5	5.5	6	6.5	7	7.5	8
-10	110	108	106	104.5	100	95	91.5	86
0	109.1	107.3	105.2	103	99	94.3	90	83.9
10	108.9	106.1	104.1	101.8	97.3	93	87.5	81
20	108.1	106	103.8	100.4	97	92	86.1	79.2
30	107.2	105	102.7	99	95	90	84.5	77.1
40	106	103.2	100.5	97.1	93.2	88	82	74.5
50	104	100.5	97.3	94	89.2	84	76.1	68

Для решения задачи по нахождению параметра регулятора, характеристику $H(Q)$ необходимо задать аналитически для всех α .

Исходя из оценки характера кривых (рис.1), можно предположить, что структура аналитического выражения будет иметь такой приближенный вид:

$$P(Q) = a_0 + a_1 Q + a_2 Q^2 \quad (1)$$

$$Q_{\min} \leq Q \leq Q_{\max},$$

$$\alpha \in \{-10^\circ, 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ\}$$

Таким образом, получим 7 аналитических уравнений для всех возможных углов поворота лопаток регулятора. Для отыскания коэффициентов a_0, a_1, a_2 воспользуемся методом наименьших квадратов [5]. Суть метода заключается в том, чтобы сумма квадратов отклонений многочлена $P(Q)$ от функции $H(Q)$ в узлах интерполяции была наименьшей.

$$\sum_{i=0}^n [H(Q_i) - P(Q_i)]^2 = \min \quad (2)$$

Рассматриваемые в уравнении $P(Q, a_0, a_1, a_2)$ (1) коэффициенты – независимые переменные и, приравняв к нулю частные производные от левой части по этим переменным, получим в точности 3 уравнения с тремя неизвестными [5].

В качестве значений функции $H(Q)$ в узлах интерполирования возьмем данные из табл.1. теперь перепишем уравнение меры отклонения σ :

$$\sigma = \sum_{i=0}^{10} [H(Q_i) - (a_0 + a_1 Q_i + a_2 Q_i^2)]^2 \quad (3)$$

Частные производные по переменным a_0, a_1, a_2 равны:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial a_0} = \sum_{i=0}^{10} [H(Q_i) - (a_0 + a_1 Q_i + a_2 Q_i^2)] = 0$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial a_1} = \sum_{i=0}^{10} [H(Q_i) - (a_0 + a_1 Q_i + a_2 Q_i^2)] \cdot Q_i = 0 \quad (4)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial a_2} = \sum_{i=0}^{10} [H(Q_i) - (a_0 + a_1 Q_i + a_2 Q_i^2)] \cdot Q_i^2 = 0$$

Раскрыв суммы и перегруппировав члены, приходим к системе уравнений:

$$8a_0 + a_1 \sum_{i=1}^8 Q_i + a_2 \sum_{i=1}^8 Q_i^2 = \sum_{i=1}^8 H(Q_i),$$

$$a_0 \sum_{i=1}^8 Q_i + a_1 \sum_{i=1}^8 Q_i^2 + a_2 \sum_{i=1}^8 Q_i^3 = \sum_{i=1}^8 Q_i \cdot H(Q_i), \quad (5)$$

$$a_0 \sum_{i=1}^8 Q_i^2 + a_1 \sum_{i=1}^8 Q_i^3 + a_2 \sum_{i=1}^8 Q_i^4 = \sum_{i=1}^8 Q_i^2 \cdot H(Q_i)$$

Подставив поочередно значение из табл.1 для заданных α получим:

$$\begin{aligned} \text{для } \alpha = -10^\circ: & P_1(Q) = 94.4644 + 9.2083 \cdot Q - 1.2852 \cdot Q^2; \\ \text{для } \alpha = 0^\circ: & P_2(Q) = 84.9412 + 12.2238 \cdot Q - 1.54 \cdot Q^2; \\ \text{для } \alpha = 10^\circ: & P_3(Q) = 88.5554 + 11.2536 \cdot Q - 1.5214 \cdot Q^2; \\ \text{для } \alpha = 20^\circ: & P_4(Q) = 83.2643 + 13.0810 \cdot Q - 1.6952 \cdot Q^2; \\ \text{для } \alpha = 30^\circ: & P_5(Q) = 86.3661 + 11.9274 \cdot Q - 1.6310 \cdot Q^2; \\ \text{для } \alpha = 40^\circ: & P_6(Q) = 86.4388 + 11.5619 \cdot Q - 1.6257 \cdot Q^2; \\ \text{для } \alpha = 50^\circ: & P_7(Q) = 80.1685 + 13.6321 \cdot Q - 1.8881 \cdot Q^2; \end{aligned} \quad (6)$$

Графики полученных кривых и соответствующих узлов интерполирования представлены на рис.2.

После получения аналитических функции (6), укрупненный алгоритм определения параметров регулятора при дискретном регулировании сводится к следующему.

Шаг 1. Пусть подача, на которую необходимо зарегулировать насосный агрегат, задана суточным графиком работы насосной станции и равна $Q_{\text{задн}}$. Используя характеристику трубопроводной сети:

$$h = h_z + bq^2 \quad (7)$$

определяем напор, который должен создать насосный агрегат, чтобы обеспечить заданный объем транспортировки жидкости. В этом случае $q = Q_{задн}$. При известной величине h_z определяется величина требуемого напора h по приведенной выше формуле (7).

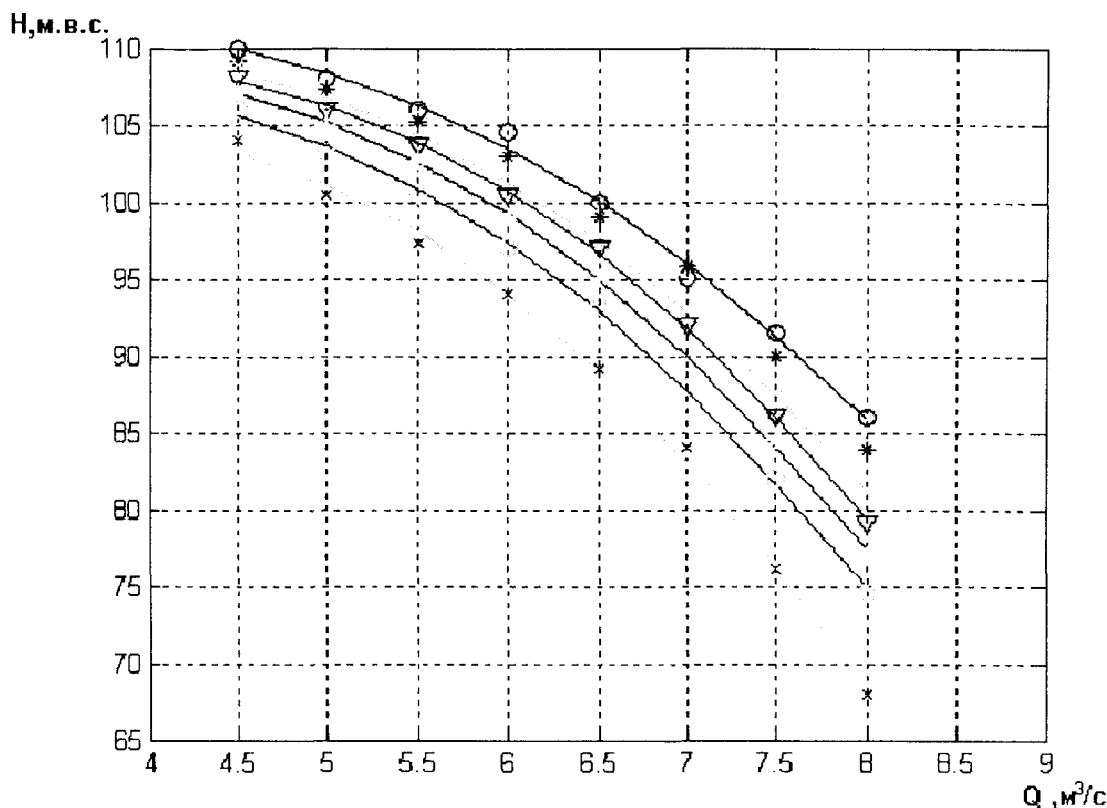


Рис.2 Полученные графики семейства кривых $H(Q)$

Шаг 2. Находим угол установки лопаток φ . Для этого решим систему (6) путем подстановки $Q_{задн}$ в уравнения. Результатом решения системы будут числа $P_1(Q_{задн}), P_2(Q_{задн}), P_3(Q_{задн}), P_4(Q_{задн}), P_5(Q_{задн}), P_6(Q_{задн}), P_7(Q_{задн})$. Далее выпишем следующие выражения:

$$\begin{aligned} P_1(Q_{задн}) - h &= \Delta h_1, \\ P_2(Q_{задн}) - h &= \Delta h_2, \\ P_3(Q_{задн}) - h &= \Delta h_3, \\ P_4(Q_{задн}) - h &= \Delta h_4, \\ P_5(Q_{задн}) - h &= \Delta h_5, \\ P_6(Q_{задн}) - h &= \Delta h_6, \\ P_7(Q_{задн}) - h &= \Delta h_7, \end{aligned}$$

которые характеризуют отклонение $P(Q_{задн})$ для каждого угла поворота лопаток от рабочей точки.

Шаг 3. Находим $\min \Delta h_i = \min(\Delta h_1, \dots, \Delta h_7), i=1..7$. Найденное Δh_i ставим в соответствие:

$$\min \Delta h_i \rightarrow P_i(Q) \rightarrow \alpha_i$$

Этот угол и будет искомым параметром регулятора.

В том случае, если величина параметра α является непрерывной и может изменяться в пределах $\alpha_{min} \leq \alpha \leq \alpha_{max}$ (для рассматриваемого случая $-10^\circ \leq \alpha \leq 50^\circ$), необходимо построить аналитическое выражение $\varphi = \varphi(Q, H)$. Для его получения в явном виде был применен метод, описанный выше. Задача получения аналитической зависимости включала два этапа: выбор вида уравнения регрессии и определение коэффициентов уравнения. Вид уравнения задавался исходя из поверхности, которую можно построить в трехмерном пространстве. Ее вид нетрудно представить по графикам (рис.1). Анализ показал, что приближенный вид аналитического уравнения криволинейной поверхности будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}\varphi(Q, H) &= a_0 + a_1 Q + a_2 H + a_3 Q \cdot H + a_4 Q^2 + a_5 H^2 \\ Q_{\min} &\leq Q \leq Q_{\max}, \\ H_{\min} &\leq H \leq H_{\max}\end{aligned}\quad (8)$$

Из этого выражения путем подстановки величин $Q_{\text{задн}}$ и h , вычисленное из (7), находим параметр регулятора φ .

Разработка математической модели для управления подачами насоса путем изменения числа оборотов двигателя.

Наиболее выгодным способом регулирования подач жидкости крупных центробежных насосных агрегатов считается изменение числа оборотов двигателя. При этом обороты синхронного двигателя изменяются путем уменьшения частоты тока питающей сети ниже 50 Гц. Преобразователи частоты на мощности до 6000 КВт выпускаются промышленностью, поэтому технического ограничения на такой способ регулирования не будет. При регулировании подачи насоса числом оборотов перед оператором насосной станции возникает задача определения частоты тока, при котором число оборотов насоса обеспечит плановую подачу жидкости. В практике объем транспортировки жидкости может изменяться в течение суток несколько раз, например, в связи с суточным неравномерным графиком ее потребления из сети. Задача нахождения числа оборотов при заданных параметрах гидравлической сети и количества подаваемой в нее жидкости в единицу времени, является непростой. Она требует применения вычислительной техники, тем более, что величина установки регулятора должна определяться оперативно.

Чтобы изложить суть задачи и методику определения параметров регулятора остановимся на простой технологической схеме. В гидравлическую трубопроводную сеть с постоянными заданными параметрами подается жидкость насосным агрегатом. Пределы изменения оборотов двигателя заданы от номинальных (максимальных) n_0 до минимальных n_k . Конечное (минимальное) число оборотов принимается исходя из экономически целесообразных коэффициентов полезного действия или по другим критериям, но оно известно. Заданы индивидуальные характеристики насосной установки при числе оборотов n_0 : напорная $H(Q)$, мощностная $N(Q)$ и коэффициент полезного действия $\eta(Q)$. Требуется, пусть несколько раз в течение суток, вычислять число оборотов n , чтобы обеспечить заданную подачу Q . По найденному количеству оборотов потребуются вычислить частоту тока, которую нужно задать преобразователю частоты.

В основу математической модели задачи, обеспечивающей вычисление числа оборотов регулируемого насоса под заданную подачу, положены законы пропорциональности [3]:

$$\begin{aligned}\frac{Q_0}{Q_1} &= \frac{n_0}{n_1}, \\ \frac{H_0}{H_1} &= \left(\frac{n_0}{n_1}\right)^2, \\ \frac{N_0}{N_1} &= \left(\frac{n_0}{n_1}\right)^3,\end{aligned}\quad (9)$$

где Q_0, H_0, N_0 - соответственно подача, напор, потребляемая мощность при номинальном числе оборотов n_0 ;

Q_1, H_1, N_1 - соответственно подача, напор и мощность насоса, регулируемого до числа оборотов n_1 .

Из законов пропорциональности вытекает, что при изменении числа оборотов двигателя от n_0 до n_k получают семейство напорных характеристик, на которых параметры Q и H , отвечающие законам пропорциональности, располагаются на параболе с вершиной в начале координат и проходящей через произвольно указанную точку $Q-H$ на материнской напорной характеристике $H(Q)$. Уравнение параболы нетрудно получить из первых двух законов пропорциональности, приведенных выше:

$$H_1 = \frac{H_0}{Q_0^2} Q_1^2, \quad (10)$$

где H_0 и Q_0 – параметры точки, прилежащей материнской характеристике $H(Q)$, т.е. построенной при номинальных оборотах двигателя.

Для более глубокого раскрытия смысла законов пропорциональности поясним суть последнего выражения на графиках:

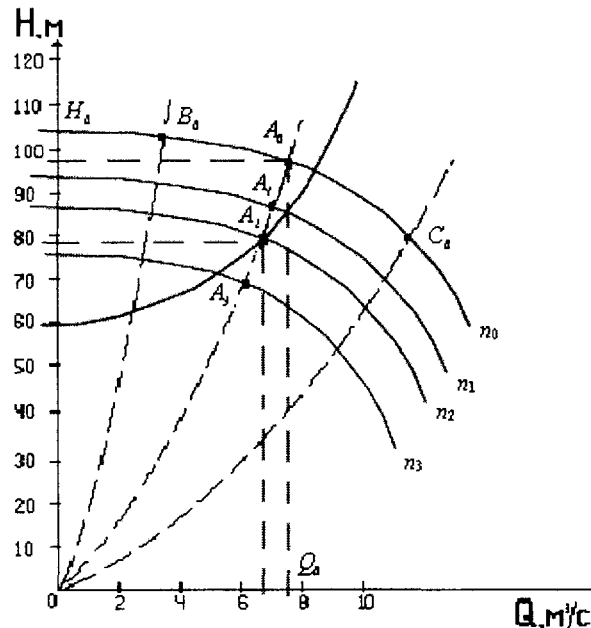


Рис.3. Семейство напорных характеристик насоса для разного количества оборотов вала ($n_0 > n_1 > n_2 > n_3$)

Пусть на характеристике $H(Q)$, соответствующей числу оборотов n_0 , выбрана точка A_0 с параметрами H_0 , Q_0 . Если зарегулировать число оборотов до n_1 , а затем до n_2 , то точки, подчиняющиеся закону пропорциональности, будут располагаться на параболе, представленной пунктирной линией с точками A_0 , A_1 , A_2 , A_3 . Для примера на рисунке показаны еще две параболы, отражающие закон пропорциональности, и соответствующие точкам B_0 , C_0 , указанным на напорной характеристике при $n=n_0$. Из сказанного становится ясно, что каждой точке, взятой на характеристике $H(Q)$ при $n=n_0$ будет соответствовать семейство точек, расположенных на параболе:

$$H = cQ^2, \quad c = \frac{H_0}{Q_0^2}. \quad (11)$$

Точки будут одновременно принадлежать зарегулированным напорным характеристикам $H(Q)$ соответственно при $n=n_1$, $n=n_2$ и параболе, отражающей закон пропорциональности.

Нанесем на этот график кривую, представляющую характеристику трубопроводной сети:

$$h = h_2 + bq^2, \quad (12)$$

где h_2 – геодезическая (вертикальная) высота подъема жидкости;

q – расход жидкости по трубопроводу;

b – коэффициент, характеризующий геометрические и гидравлические параметры трубопровода.

Кривая $h(q)$ является параболой с вершиной на оси ординат в точке h_2 . Пусть кривая проходит через точку пропорциональности A_2 . Точка A_0 кроме того принадлежит характеристике $H(Q)$ зарегулированного насоса от числа оборотов n_0 до n_2 . Ее параметры как точки принадлежащей характеристике $H(Q)$ при $n=n_2$ обозначим через H_{A2} , Q_{A2} . Укажем для определенности, что $Q_{A2} = 6 \text{ м}^3/\text{с}$, $H_{A2} = 90 \text{ м.в.с.}$ Пусть Q_{A2} принято из графика суточной подачи. По заданной характеристике трубопровода можно определить величину напора, который должен создать насос, для транспортировки объема Q_{A2} . Он в рассматриваемом примере составит 90 м.в.с.

Напомним, что оператору насосной станции, чтобы обеспечить указанную подачу Q_{A2} , необходимо знать частоту тока, которую нужно задать на выходе преобразователя частоты, чтобы получить n_2 - число оборотов насосного агрегата. Алгоритм определения числа оборотов n_2 и частоты сводится к следующему.

Шаг 1. Используя заданную подачу, определяют необходимый напор из уравнения

$$h = h_z + bq^2.$$

Шаг 2. Так как $H_2 = h$ и $Q_2 = q$, то находят параметры точки A_0 , принадлежащей кривой пропорциональности, на которой лежит точка A_2 . Точка A_0 одновременно принадлежит напорной характеристике $H(Q)$ при $n=n_0$, уравнение которой задано. Параметры H_0 , Q_0 точки A_0 определяются из совместного решения двух уравнений выражения, полученного из законов пропорциональности

$$H = \frac{H_{A2}}{Q_{A2}^2} Q^2 \quad (13)$$

и характеристики насоса

$$H = a_0 + a_1 Q + a_2 Q^2. \quad (14)$$

В приведенных уравнениях величины H_{A2} , Q_{A2} , a_0 , a_1 , a_2 указаны в числовом выражении. Неизвестными являются H и Q , которые находятся из совместного решения: $H = H_{A0}$, $Q = Q_{A0}$.

Шаг 3. Опираясь на законы пропорциональности, вычисляется параметр регулятора n_2 :

$$n_2 = \frac{n_0 Q_{A2}}{Q_{A0}}. \quad (15)$$

Шаг 4. Число оборотов синхронного двигателя определяется частотой подаваемого тока по формуле:

РЕЗЮМЕ

Дана публікація присвячена проблемі пошуку параметрів регуляторів при керуванні транспортними системами рідини. Дан опис розробки математичних моделей, які використовуються для обчислення параметрів регуляторів, що керують подачами транспортування рідких річовин у великих системах. У роботі викладен опис математичних моделей двох типів регуляторів: регулювання зміною частоти обертів двигуна та зміною кута поворота лопаток спрямовуючого апарату. Обидва типи використовуються у промислових умовах. Були запропоновані алгоритми для знаходження параметрів регуляторів в автоматизованих підсистемах керування великими транспортними системами рідини.

SUMMARY

The publication is devoted to a problem of definition of parameters of regulators at management of transport systems of a liquid. There was described a development of the mathematical models used for calculation parameters of regulators, managing by submissions of transportation of liquid materials in large systems. In work the description of mathematical models of two types of regulators is stated: regulation by change of frequency of rotation of the engine and change a corner of turn of blade directing device. Both types are used in industrial conditions. Also promoted algorithms for a finding parameters of regulators in the automated subsystem control of large transport systems of a liquid.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мацелюк Е.М. «Оптимизация режимов работы каскада перекачивающих станций при автоматическом регулировании водоподдачи». //Разработка и внедрение АСУ водоохранным комплексом. (АСУ ВК). – К., 1981 г.
2. Мирошниченко В.В. «Задача об оптимальном суточном плане работы магистрального канала». // ДонГУ, 1983 г. – Деп в ЦНТИ Информэнерго №1382 эн. – Д83.
3. Турк В.И., Минаев А.В. и др. «Насосы и насосные станции». – М.: Стройиздат, 1976.
4. Канал Днепр-Донбасс. Автоматизированная система управления. // Гидопроект им. С.Я.Жукова.
5. Гутер Р.С., Овчинский Б.В. «Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта.» – М., «Наука», 1970.

Надійшла до редакції 20.03.2005 р.

УДК 681.324

ОПТИМИЗАЦИЯ АВТОМАТА МИЛИ С ДЕКОДИРОВАНИЕМ СИСТЕМЫ МИКРООПЕРАЦИЙ

А.А.Баркалов*, А.Ф.Буковец*, Р.М.Бабаков

*University Zelenogursky Institution of Informatics and Electronics, Poland
Донецкий национальный технический университет

Введение

Устройство управления (УУ) любой цифровой системы может быть реализовано как микропрограммный автомат (МПА) Мили [1]. Программируемые логические устройства (ПЛУ) такие как PLA, PAL, CPLD и FPGA широко используются для реализации схем МПА [2, 3]. Высокая стоимость ПЛУ требует разработки методов оптимизации логических схем. Одним из известных путей решения этой задачи является применение методов структурной редукции (увеличение числа уровней в схеме) и гетерогенной реализации (применение различного элементного базиса для реализации различных уровней схемы) [4]. Применение метода кодирования полей совместимых микроопераций [5] приводит к минимальной цене схемы формирования микроопераций. С другой стороны этот метод приводит к увеличению числа выходов схемы, формирующей коды множеств микроопераций. В статье предлагается метод проектирования, соединяющий кодирование полей совместимых микроопераций, максимальное кодирование наборов микроопераций и нестандартное представление термов системы функций возбуждения памяти МПА в виде пар <микрокоманда в исходном состоянии, микрокоманда в состоянии перехода> [6]. Такой подход позволяет уменьшить стоимость схемы МПА по сравнению с МПА, использующим только принцип кодирования полей совместимых микроопераций.

1. Основная идея метода

Пусть МПА Мили представлен прямой структурной таблицей (ПСТ) со столбцами [1]: $a_m, K(a_m), a_s, K(a_s), X_h, Y_h, \Phi_h, h$. Здесь a_m – исходное состояние МПА, $a_m \in A$ где $A = \{a_1, \dots, a_M\}$ – множество внутренних состояний МПА; $K(a_m)$ – двоичный код состояния $a_m \in A$, для кодирования состояний используются внутренние переменные $T_r \in T = \{T_1, \dots, T_R\}$, где $R = \lfloor \log_2 M \rfloor$; a_s – состояние перехода, $a_s \in A$; $K(a_s)$ – код состояния $a_s \in A$; X_h – конъюнкция некоторых элементов множества логических условий $X = \{x_1, \dots, x_L\}$, определяющая переход $\langle a_m, a_s \rangle$; Y_h – набор микроопераций (микрокоманда), формируемый на переходе $\langle a_m, a_s \rangle$, $Y_h \subseteq Y = \{y_1, \dots, y_N\}$; Φ_h – набор функций возбуждения памяти, которые принимают единичное значение для переключения памяти МПА из $K(a_m)$ в $K(a_s)$, $\Phi_h \subseteq \Phi = \{\phi_1, \dots, \phi_R\}$; h – номер строки ПСТ ($h = 1, \dots, H$).

Эта таблица является основой для проектирования одноуровневой схемы МПА Мили (Рис. 1). Для обозначения этой структуры используем символ U_1 .

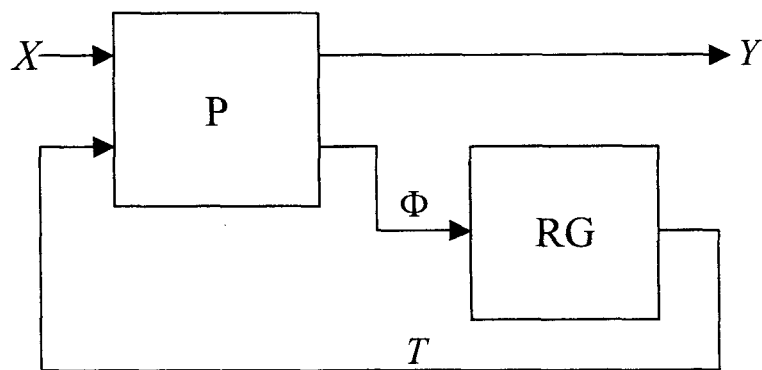


Рис. 1. Структурная схема одноуровневой реализации МПА Мили

Здесь подсхема Р реализует системы функций

$$Y = Y(T, X), \quad (1)$$

$$\Phi = \Phi(T, X). \quad (2)$$

Обе системы формируются по ПСТ. Память МПА реализована на регистре RG, имеющем информационные входы типа D. Автомат U_1 обладает максимальным быстродействием среди всех возможных реализаций схемы МПА, но это связано с максимальной ценой этой схемы. Такая высокая цена связана с тем фактом, что подсхема Р имеет максимально возможное число выходов: $t_1 = R + N$.

Для уменьшения стоимости подсхемы Р может быть использован метод кодирования полей совместимых микроопераций (КПСМО) [5]. Микрооперации $y_i, y_j \in Y$ называются совместимыми микрооперациями при выполнении условия

$$y_i \in Y_q \rightarrow y_j \notin Y_q \quad (q = 1, \dots, Q). \quad (3)$$

Здесь $Y_q \subseteq Y$ - микрокоманда, соответствующая набору микроопераций из h^{th} строки ПСТ ($Q \leq H$). Множество Y делится на минимальное число классов совместимых микроопераций Y^i ($i = 1, \dots, I$) и микрооперация $y_n \in Y^i$ кодируется двоичным кодом $K(y_n^i)$, имеющим $R_i = \lceil \log_2 N_i \rceil$ разрядов, где $N_i = |Y^i| + 1$ [5]. Такой подход приводит к МПА U_2 (Рис. 2). Здесь подсхема Р формирует функции (2) и переменные

$$W = W(T, X), \quad (4)$$

используемые для кодирования микроопераций $y_n \in Y$, $W = \{w_1, \dots, w_{G_0}\}$, причем

$$G_0 = \sum_{i=1}^I R_i. \quad (5)$$

Подсхема D состоит из I дешифраторов $DC_1, \dots, DC_I$, причем дешифратор DC_i формирует микрооперации $y_n \in Y^i$ ($i = 1, \dots, I$).

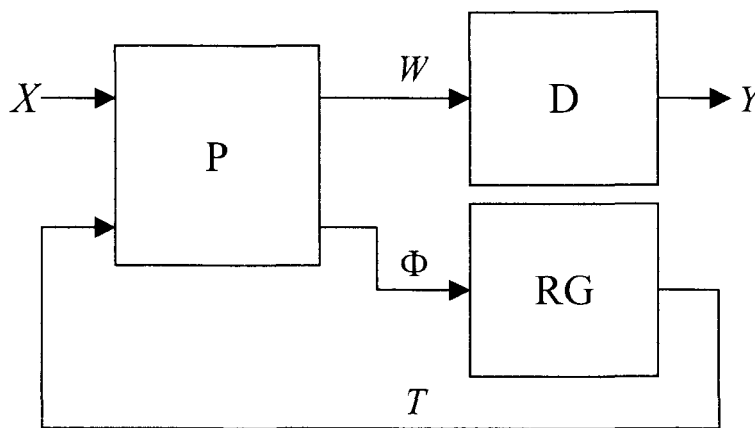


Рис. 2. Структурная схема МПА Мили U_2

В этом случае подсхема Р имеет $t_2 = R + G_0$ выходов ($t_1 < t_2$) и это число превосходит число выходов при максимальном кодировании микроопераций [5].

При использовании метода КПСМО каждая микрокоманда $Y_q \subseteq Y$ представляется кодом

$$C(Y_q) = K(y_n^1) * \dots * K(y_n^I), \quad (6)$$

где $*$ является знаком конкатенации. Основная идея данной статьи заключается в формировании кода $C(Y_q)$ на основе максимального кода $K(Y_q)$ микрокоманды $Y_q \subseteq Y$ и в использовании кода $K(Y_q)$ для представления термов системы функций возбуждения памяти МПА [6].

Закодируем каждую микрокоманду $Y_q \subseteq Y$ двоичным кодом $K(Y_q)$, имеющим G разрядов (число G будет определено немного позже). Используем переменные $z_q \in Z = \{z_1, \dots, z_G\}$ для кодирования микрокоманд $Y_h \subseteq Y$. Представим каждый терм E_h , соответствующий h^{th} строке исходной ПСТ, в виде пары

$$E_h = \langle K(Y_q^m), K(Y_q^s) \rangle \quad (h = 1, \dots, H). \quad (7)$$

Здесь Y_q^m - микрокоманда, формируемая при переходе в исходное состояние $a_m \in A$, Y_q^s - микрокоманда, формируемая при переходе в состояние перехода $a_s \in A$ для h^{th} строки исходной ПСТ ($h = 1, \dots, H$). Очевидно, что для кодирования микрокоманд Y_q^m и Y_q^s должны быть использованы различные переменные.

Структурная схема предлагаемого в данной статье МПА Мили U_3 показана на рис. 3.

Здесь подсхема Римеет только $t_3 = G$ выхода и формирует систему функций

$$Z = Z(T, X). \quad (8)$$

Преобразователь кода СС реализует преобразование $K(Y_q) \rightarrow C(Y_q)$ и формирует функции системы $W = W(Z)$. (9)

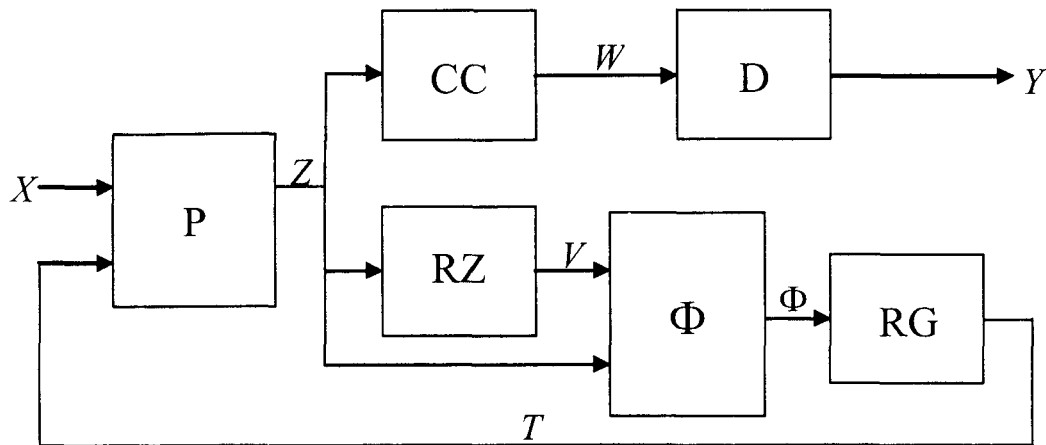


Рис. 3. Структурная схема МПА Мили U_3

Регистр RZ используется для хранения кода $K(Y_q^m)$ микрокоманды, формируемой при переходе в исходное состояние автомата. Этот код представляется переменными $v_g \in V = \{v_1, \dots, v_G\}$. Подсхема Φ реализует систему функций возбуждения памяти МПА

$$\Phi = \Phi(Z, V), \quad (10)$$

а подсхема D формирует микрооперации

$$Y = Y(W). \quad (11)$$

Такой подход позволяет уменьшить число выходов подсхемы P по сравнению с автоматами FSMs U_1 и U_2 , естественно он имеет смысл только в случае, если суммарная стоимость подсхем P, CC и Φ в МПА U_3 будет меньше, чем стоимость подсхемы P автомата U_2 . Время такта МПА U_3 больше времени такта МПА U_2 , причем разница определяется временем задержки срабатывания подсхемы CC. Таким образом, предлагаемый подход может быть применен только в случае, если критерием эффективности является минимальная стоимость схемы.

2. Метод синтеза автомата U_3 и пример его применения

Предлагаемый метод синтеза иллюстрируется на примере МПА Мили S_1 (Табл. 1).

1. Кодирование полей совместимых микроопераций. Разобьем множество Y на минимальное число классов совместимых микроопераций [5] и закодируем микрооперации $y_n^i \in Y^i$ ($i = 1, \dots, L$). При этом коды (6) формируются как результат кодирования микроопераций.

Таблица 1

Прямая структурная таблица МПА Мили S_1							
a_m	$K(a_m)$	a_s	$K(a_s)$	X_h	Y_h	Φ_h	h
a_1	00	a_2	01	x_1	$y_1 y_2$	D_2	1
		a_3	10	$\sim x_1 x_3$	$y_3 y_6$	D_1	2
		a_4	11	$\sim x_1 \sim x_3$	$y_1 y_2$	$D_1 D_2$	3
		a_3	10	x_2	$y_4 y_5$	D_1	4
a_2	01	a_4	11	$\sim x_2$	$y_1 y_2$	$D_1 D_2$	5
		a_2	01	$x_3 \sim x_4$	$y_4 y_5$	D_2	6
a_3	10	a_3	10	$x_3 x_4$	$y_4 y_5$	D_1	7
		a_4	11	$\sim x_3$	$y_3 y_5$	$D_1 D_2$	8
a_4	11	a_1	00	1	-	-	9

В нашем случае $Y = Y^1 \cup Y^2$, $Y^1 = \{y_1, y_3, y_5\}$, $Y^2 = \{y_2, y_4, y_6\}$, $R_1 = R_2 = 2$, $G_0 = 4$, $W = \{w_1, \dots, w_4\}$. Закодируем микрооперации $y_n \in Y$ так, как показано в табл. 2. Исходная ПСТ содержит $Q = 5$ микрокоманд:

$Y_1 = \{y_1, y_2\}$, $Y_2 = \{y_3, y_6\}$, $Y_3 = \{y_4, y_5\}$, $Y_4 = \{y_2, y_5\}$, $Y_5 = \emptyset$. Эти микрокоманды имеют следующие коды $C(Y_q)$: $C(Y_1) = K(y_1^1) * K(y_2^2) = 0101$, $C(Y_2) = 1011$, $C(Y_3) = 1110$, $C(Y_4) = 1011$, $C(Y_5) = 0000$.

Таблица 2

Кодирование совместимых микроопераций					
y_n^1	$K(y_n^1)$		y_n^2	$K(y_n^2)$	
	w_1	w_2		w_3	w_4
$\emptyset$	0	0	$\emptyset$	0	0
y_1	0	1	y_2	0	1
y_3	1	0	y_4	1	0
y_5	1	1	y_6	1	1

2. **Формирование множества микрокоманд.** Очевидно, что пара $\langle Y_q^m, Y_q^s \rangle$ должна однозначно соответствовать паре $\langle a_m, a_s \rangle$ из h^{th} строки ПСТ ($h = 1, \dots, H$). Если микрокоманда $Y_q \subseteq Y$ формируется при переходе в состояния $a_i, a_j \in A$, то две идентичные микрокоманды $Y_q^i = Y_q^j$ с различными кодами $K(Y_q^i) \neq K(Y_q^j)$ должны соответствовать микрокоманде $Y_q \subseteq Y$. Пусть $A(Y_q)$ – множество состояний, таких что микрокоманда $Y_q \subseteq Y$ формируется при переходах в состояние $a_m \in A(Y_q)$, $|A(Y_q)| = m_q$. Следовательно, микрокоманда $Y_q \subseteq Y$ соответствует m_q идентичным микрокомандам с различными кодами. Следовательно, множество микрокоманд $Y(U_3)$ автомата Мили U_3 должно соответствовать микрокомандам $Y_1^1, \dots, Y_1^{m_1}, \dots, Y_Q^1, \dots, Y_Q^{m_Q}$ и его мощность определяется как

$$Q_1 = \sum_{q=1}^Q m_q. \quad (12)$$

В нашем примере $A(Y_1) = \{a_2, a_4\}$, $A(Y_2) = \{a_3\}$, $A(Y_3) = \{a_2, a_3\}$, $A(Y_4) = \{a_4\}$, $A(Y_5) = \{a_1\}$, $m_1 = m_3 = 2$, $m_2 = m_4 = m_5 = 1$, $Q_1 = 7$. Это означает, что $Y(U_3) = \{Y_1^1, Y_1^2, Y_2^1, Y_3^1, Y_3^2, Y_4^1, Y_5^1\}$, где верхний индекс соответствует индексу состояния $a_m \in A(Y_q)$. Для кодирования микрокоманд $Y_q^m \in Y(U_3)$ достаточно

$$G = \lceil \log_2 Q_1 \rceil \quad (13)$$

переменных. В нашем случае $G = 3$, $|Z| = |V| = 3$.

3. **Оптимальное кодирование микрокоманд.** Из представления (7) очевидно, что функции возбуждения памяти $\varphi_r \in \Phi$ зависят от всех микрокоманд $Y_q^m \in Y(U_2)$. Следовательно, если исходное состояние state $a_m \in A$ записано в h^{th} строке ПСТ, то эта строка соответствует $K_m = |Y(A_m)|$ термам $E_{h_1}, \dots, E_{h_{K_m}}$ ($h = \overline{1, H}, m = \overline{1, M}$). Здесь $Y(A_m)$ – множество микроопераций, формируемых при переходе в состояние $a_m \in A$. Итак, дизъюнктивные нормальные формы функций $\varphi_r \in \Phi$ должны включать дизъюнкцию

$$\bigvee_{k=1}^{k_m} V_k^m Z_q^s, \quad (14)$$

где V_k^m – конъюнкция переменных $v_g \in V$, соответствующая коду $K(Y_k^m)$ ($k = 1, \dots, k_m$), Z_q^s – конъюнкция переменных $z_g \in Z$, соответствующая коду $K(Y_q^s)$ микрокоманды, формируемой при переходе в состояние $a_s \in A$ из h^{th} строки ПСТ ($h = 1, \dots, H$). Если коды $K(Y_k^m)$ ($k = 1, \dots, k_m$) принадлежат одному обобщенному интервалу G -мерного булевого пространства, то выражение (14) соответствует конъюнкции

$$\left(\bigwedge_{g=1}^G v_g^{l_{mg}} \right) \left(\bigwedge_{g=1}^G z_g^{l_{sg}} \right). \quad (15)$$

Здесь $l_{mg} \in \{0, 1, *\}$ – значение g^{th} разряда кода $K(Y_k^m)$, $s_g^0 = \sim v_g$, $s_g^1 = v_g$, $s_g^* = 1$, $l_{sg} \in \{0, 1\}$ – значение g^{th} разряда кода $K(Y_q^s)$, $z_g^0 = \sim z_g$, $z_g^1 = z_g$ ($g = 1, \dots, G$).

Итак, для оптимизации системы (10) коды микрокоманд с одинаковыми верхними индексами должны принадлежать одному обобщенному интервалу G -мерного булевого пространства. Такое кодирование микрокоманд для МПА Мили S_1 показано на рис. 4.

Теперь, например, состояние $a_2 \in A$ соответствует кодам $K(Y_1^2) = 001$ и $K(Y_3^2) = 101$ из интервала $C(a_2) = *01$. Аналогично, $C(a_1) = *00$, $C(a_3) = 01*$, $C(a_4) = 11*$. Если состояние $a_m \in A$ соответствует $I_m \leq K_m$ различным обобщенным интервалам $C(a_m)_1, \dots, C(a_m)_{I_m}$, то подтаблица исходной ПСТ, соответствующая состоянию $a_m \in A$, соответствует I_m идентичным подтаблицам с различными кодами $C(a_m)_i$ ($i = 1, \dots, I_m$).

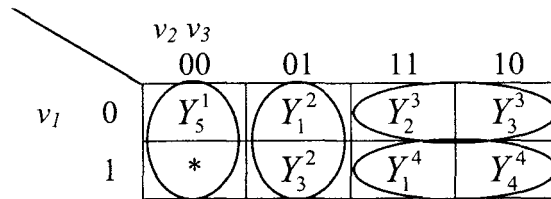


Рис. 4. Оптимальное кодирование микрокоманд автомата Мили S_1

4. Формирование преобразованной ПСТ. Эта таблица является основой для формирования системы (8). Она формируется по исходной ПСТ путем удаления столбцов a_s , $K(a_s)$, Φ_h , и замены столбца Y_h столбцами Y_q^s , $K(Y_q^s)$, Z_h . Столбец Z_h содержит переменные $z_g \in Z$, равные 1 в коде $K(Y_q^s)$ микрокоманды из h^{th} строки ПСТ. Преобразованная ПСТ МПА Мили S_1 показана в табл. 3.

Таблица 3

Преобразованная ПСТ МПА Мили S_1						
a_m	$K(a_m)$	X_h	Y_q^s	$K(Y_q^s)$	Z_h	h
a_1	00	x_1	Y_1^2	001	z_3	1
		$\sim x_1 x_3$	Y_2^3	011	$z_2 z_3$	2
		$\sim x_1 \sim x_3$	Y_1^4	111	$z_1 z_2 z_3$	3
a_2	01	x_2	Y_3^3	010	z_2	4
		$\sim x_2$	Y_1^4	111	$z_1 z_2 z_3$	5
a_3	10	$x_3 \sim x_4$	Y_3^2	101	$z_1 z_3$	6
		$x_3 x_4$	Y_3^3	010	z_2	7
		$\sim x_3$	Y_4^4	110	$z_1 z_2$	8
a_4	11	1	Y_5^1	000	-	9

По этой таблице может быть сформирована система (8), например:

$$z_1 = \overline{T_1} T_2 x_1 x_2 \vee \overline{T_1} T_2 \overline{x_2} \vee T_1 \overline{T_2} x_3 \overline{x_4} \vee T_1 T_2 x_3.$$

5. Формирование таблицы преобразователя кодов. Эта таблица является основой для формирования системы (9). Она включает столбцы Y_q^s , $K(Y_q^s)$, $C(Y_q)$, W_q , q . Здесь столбец W_q содержит переменные $w_g \in W$, равные 1 в коде $C(Y_q)$, q -номер строки таблицы ($q = 1, \dots, Q_1$).

Для автомата Мили S_1 эта таблица содержит $Q_1 = 7$ строк (Таблица 4).

6. Формирование таблицы функций возбуждения МПА. Эта таблица является основой для формирования системы (10) и включает столбцы: a_m , $C(a_m)_i$, Y_q , $K(Y_q^s)$, Φ_h , h . Подтаблица исходной ПСТ для состояния $a_m \in A$ повторяется I_m раз, причем в каждой подтаблице содержится разный код $C(a_m)_i$ ($i = 1, \dots, I_m$).

В общем случае эта таблица включает

$$H_1 = \sum_{m=1}^M I_m H_m \quad (16)$$

Таблица 4

Таблица преобразователя кодов МПА Мили S_1				
Y_q^s	$K(Y_q^s)$	$C(Y_q)$	W_q	q
Y_1^2	001	0101	$w_2 w_4$	1
Y_1^4	111	0101	$w_2 w_4$	2
Y_2^3	011	1011	$w_1 w_3 w_4$	3
Y_3^2	101	1110	$w_1 w_2 w_3$	4
Y_3^3	010	1110	$w_1 w_2 w_3$	5
Y_4^4	110	1101	$w_1 w_2 w_4$	6
Y_5^1	000	0000	-	7

строк, где H_m – число переходов из состояния $a_m \in A$. В нашем случае эта таблица имеет $H_1 = H = 9$ строк (Таблица 5), так как благодаря оптимальному кодированию микрокоманд (Рис. 4) мы имеем $I_m = 1$ ($i = 1, \dots, 4$).

Из этой таблицы, например, имеем

$$D_1 = E_2 \vee E_3 \vee \dots \vee E_7 \vee E_8 = \overline{v_2} v_3 z_1 z_2 z_3 \vee \dots \vee v_1 v_2 z_1 z_2 z_3.$$

Здесь E_h – терм (7), соответствующий h^{th} строке таблицы функций возбуждения памяти.

Таблица 5

Таблица функций возбуждения памяти МПА Мили S_1					
a_m	$C(a_m)_i$	Y_q^s	$K(Y_q^s)$	Φ_h	h
a_1	*00	Y_1^2	001	D_2	1
		Y_2^3	011	D_1	2
		Y_1^4	111	$D_1 D_2$	3
a_2	*01	Y_3^3	010	D_1	4
		Y_1^4	111	$D_1 D_2$	5
		Y_3^2	101	D_2	6
a_3	01*	Y_3^3	010	D_1	7
		Y_4^4	110	$D_1 D_2$	8
		Y_5^1	000	-	9
a_4	11*				

7. Разработка функциональной схемы МПА Мили U_3 . Подсхема Р реализуется по системе (8) на ПЛУ, схема СС реализуется на ППЗУ, подсхема Ф реализуется по системе (10) на ПЛУ. Для реализации подсхемы D используются дешифраторы, функции (11) формируются, используя результаты кодирования полей совместимых микроопераций. Дешифратор DC_i соответствует классу Y^i , коды $K(y_n^i)$ являются входами дешифратора DC_i , микрооперации $y_n \in Y^i$ являются выходами дешифратора DC_i ($i = 1, \dots, l$).

Функциональная схема МПА Мили S_1 показана на рис. 5. Проблемы проектирования подобных схем рассмотрены в [2, 3] и в данной статье они не рассматриваются.

Здесь сигнал *start* используется для формирования кода $K(a_1) = 00$ в регистре RG и кода $K(Y_5^1) = 000$ в регистре RZ. Содержимое обоих регистров изменяется одновременно по сигналу *clock*.

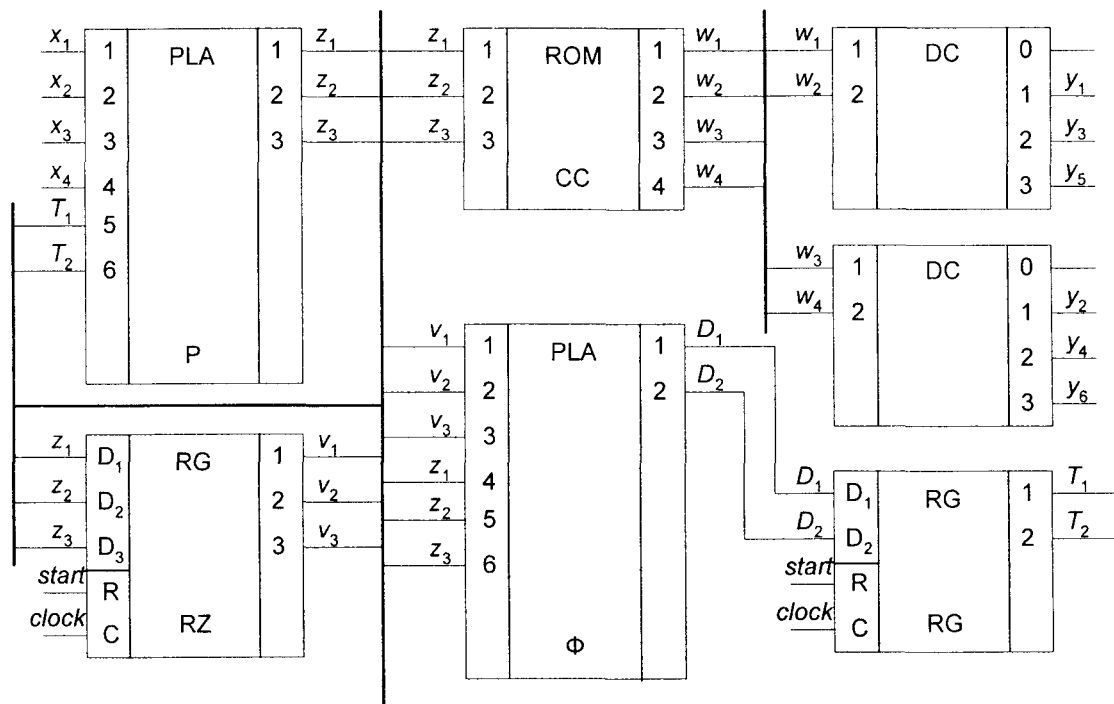


Рис. 5. Функциональная схема автомата Мили S_1

Выводы

Предложенный метод позволяет уменьшить стоимость схемы МПА при использовании метода кодирования полей совместимых микроопераций. Применение нестандартного представления термов функций возбуждения памяти МПА позволяет уменьшить число выходов подсхемы Р. Эта подсхема является наиболее дорогостоящей среди всех блоков, входящих в МПА Мили. Оптимальное кодирование микрокоманд позволяет уменьшить число термов системы функций возбуждения памяти до числа строк исходной прямой структурной таблицы. Предлагаемый метод приводит к схеме, обладающей меньшим быстродействием, чем двухуровневая схема автомата Мили, использующая принцип кодирования полей совместимых микроопераций. Следовательно, применение предлагаемого метода целесообразно, если

критерием эффективности проектируемой схемы МПА является минимум ее стоимости. Исследования авторов показали, что стоимость предлагаемой схемы всегда меньше, чем стоимость двухуровневой схемы и выигрыш может достигать 14-16%.

РЕЗЮМЕ

Запропонован метод мінімізації апаратних витрат у логічній схемі мікропрограмного автомата Мілі. Метод базується на трансформації максимальних кодів мікрокоманд у коди полів совместних мікрооперацій та предствленню термов системи функцій збудження пам'яті як пари <мікрокоманда в початковому стані, мікрокоманда в стані переходу>. Розглянуті метод синтезу та приклад його використання.

SUMMARY

The method of hardware minimization of the circuit of Mealy finite-state-machine is proposed. The method is based on transformation of the maximal codes of microinstructions in the codes of the fields of compatible microoperations and representation of the terms of excitation functions as the pair <microinstruction in initial state, microinstruction in the state of transaction>. The method of design of Mealy FSM with proposed structure and example of its application is shown.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baranov S. Logic Synthesis for Control Automata. – Kluwer Academic Publishers, 1994. – 312 p.
2. Соловьев В.В. Проектирование цифровых систем с использованием программируемых логических интегральных схем. – Москва: Горячая линия - Телеком, 2001. – 636 с.
3. Грушницкий Р.И., Мурсаев А.Х., Угрюмов Е.П. Проектирование систем, использующих микросхемы программируемой логики. – Петербург: БХВ, 2002. – 636 с.
4. Баркалов А.А. Синтез устройств управления на программируемых логических устройствах. – Донецк: ДНТУ, 2002. – 262 с.
5. Баркалов А.А., Палагин А.В. Синтез микропрограммных устройств управления. – Киев: ИК НАН Украины, 1997. – 136 с.
6. Баркалов А.А. Структуры многоуровневых схем микропрограммных автоматов на ПЛМ // Кибернетика и системный анализ. – 1994. – №4. – С.22-29.

Надійшла до редакції 08.04.2004 р.

УДК 004.932.721

ANTHROPOCENTRIC AND TECHNOCENTRIC SYSTEMS FOR INTELLECTUAL CONTROLLING

S.K.Ahmed Kamal, Jugal Krishna Das*, Md. Nasim Akhtar**

Department of Applied Physics and Electronics, Rajshahi University, Bangladesh

*Department of Computer Science and Engineering, Jahangirnagar University, Bangladesh

**Department of Computer Science and Engineering, Dhaka University of Engineering and Technology, Gazipur, Bangladesh

Introduction: Under anthropocentric system (Anthr/system) it is understood materially incorporated hardware - functional integration consisting of:

- a) the mobile onboard measuring and functional equipments providing interaction with the environment;
- b) networks of onboard computers;
- c) onboard algorithmic and indicator maintenance;
- d) information-control field of workplaces of crew of operators;
- e) algorithms of activity of the crew, materialized in instructions on application of system, in semantic elements, skills and the conceptual models of activity of members of crew received by them during the target oriented training.

In anthropocentric systems the predominating role is allocated to one person or to a group of people (crew).

As characteristic representatives of Anthr/systems can be mentioned the transport means controlled by group of people (operators) in real time, technological complexes in power, petroleum, chemical and other manufactures including critical technologies. Recently new information technologies for remote control of technical and technological complexes through a global network the INTERNET are intensively developing. Global anthropocentric systems of monitoring and the controls covering enormous territories including intercontinental are created. It is necessary to mention about the industry of game appendices though this topic in the scientific literature practically is not brightly focused. Modern computer games are the bright representative of Anthr/systems designing of which is impossible without use of technologies of creation of human-machine system with artificial intelligence (AI).

In anthropocentric intellectual systems the following distribution of functions between the person and AI takes place. The solution of problems of the top level – goal formation – is assigned to the person – operator who leans on information model of external and internal conditions. The formation of a definite purpose of functioning of Anthr/system is concretized by a choice of one from a predefined set of concrete situations. The analysis of probable ways of achievement of the goal and the choice of the most preferable one from them is assigned to intellectual algorithms of middle level. The third bottom level is realized as F-systems or A – systems /1/.

Under *technocentric system* it is understood a system in which formation of the goals of control is incorporated beforehand its designing, and the choice of a specific goal from the given set is carried out without participation of any person – operator. While choosing the ways of achievement of the goal the techno/system uses the information about a situation, and also the methods of ИИ. Thus, essentially the techno/system differs from anthr/system in the realization of the third level of control. However, it would be erroneous to consider, that techno/systems have a higher level of intellectuality. The necessity of automation of the formation of goals entails the big works on ordering the environment of functioning of techno/system with the purpose of restriction of the unforeseen situations breaking the plan of achievement of the goals incorporated beforehand. As a limiting case we can consider the example of the factory of the automatic devices functioning under the rigid program (cyclogram).

As examples of Techno/systems may serve of intellectual machines like the robotized module of assembly / welding explosive-proof environments of the equipment of mining automatics, the flexible asynchronous automatic conveyer line of galvanization and solely automatic site of galvanization.

For example, the flexible asynchronous automatic conveyer line of galvanization (ACG) is designed so, that simultaneously it may carry out without readjustment processing of machine parts of $n=12$ different technological processes (simultaneously before the system may be put up to 12 goals of control). Submission of a suspension bracket with machine parts on a position of loading ACG is accompanied by formation of the goal of control. Processing of machine parts by the given technology may be carried out through various technological routes: there are some positions carrying out one and the same technological operation, parameters of technological operation may vary depending on the situation. At the coordination level in real time a decision is made for the following position on which the next technological operation is going to take place and about values of the parameters depending on a situation on the basis of its knowledge. The accepted decision is transferred to the

following sublevel of the coordination level depending on which acts the transport robot which is carrying out capture (hold) of container with machine parts on an initial position, transportation of the machine parts to the planned position and unloading of the carriage at this position if the technology demands, removal of the transport robot from the position of halt.

Planning is carried out in real time in view of the formed situation (states of transport robots - up to six, value of parameters of technological positions - more than forty, stages of processing the machine parts simultaneously processing on a conveyer line - up to thirty) and changes of process with use of the methods of AI. At the bottom execution level realization of separate phases of movement of transport robots is carried out by systems which take into consideration both local, and a global situation [2].

Thus, in the intellectual machine of the type techno/system at middle and bottom levels of the control the tasks are solved with application of technologies AI.

Synthesis Of The System Of Intellectual Control Based On Production Rules:

Production models of representation of knowledge are devoid of the lacks peculiar for formal logic systems. In the beginning we shall consider knowledge base (KB) of the intellectual machine with an example of the robot technological complex (RTC) for the stamping job on the basis of the robot of cyclic type which serves a press. In pic.1 are shown two positions of the robot - initial and loaded. In general, the robot may be in the following positions: **right or left** (in pic.1.a it is represented **left**, and in pic.1.b - **right**, **bottom or top**, **hands withdrawn or extended** (in pic.1.a is given position with the withdrawn hands), holder is open or closed. Algorithm of functioning RTC is the following. At the moment of receipt of a signal from press about the end of operation, the robot if it was not placed beforehand, is placed in the starting position: **left, bottom, hands withdrawn, holder is open**. At receipt of a signal from the sensor of the feeder about the presence of the object, the robot extends hands, and passes to the new position, distinguished from previous one when the holder was closed. After receipt of a signal from the sensor of compression holder the command **upwards** is given out. It transfers the robot to new position: (**left, top, extended, closed**). In this condition the command given out to **withdraw** hands and after its realization - follows the command **to right**. Then, in a condition (**right, top, extended, closed**) commands **downwards** and **to open** are given out. It results in a situation when the object is placed in the working position. At this moment the sensor sends signal that the object is in the working position and allows the robot to withdraw hand. At the same time signal showing the readiness of the press and the RTC starts processing in the initial position.

Intellectual machine RTC is designed as production system of real time in direct connection with object. The facts in database are represented by model

$$S(t) = \begin{cases} s_i, & \text{if } x_i = 1 \\ \bar{s}_i, & \text{if } x_i = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Where $s_i \in S$ - i-th element of set S:

$S = \{ \text{left, right, bottom, top, withdrawn, extended, open, closed, fin_oper_press, fin_oper_feeder, pres_obj_work_pos ready, pres_obj_holder_left, pres_obj_holder_right, pres_part_cont} \}$.

In the formula (1) record $\bar{s}_i$ means absence of the fact in model of a situation and is registered in the form e.g. *not_left* for the fact *left*. The model of situation S (condition DB) is represented by set of the facts formed on the basis of indications of binary discrete sensors by the mechanism.

The set of control signals consists of the elements:

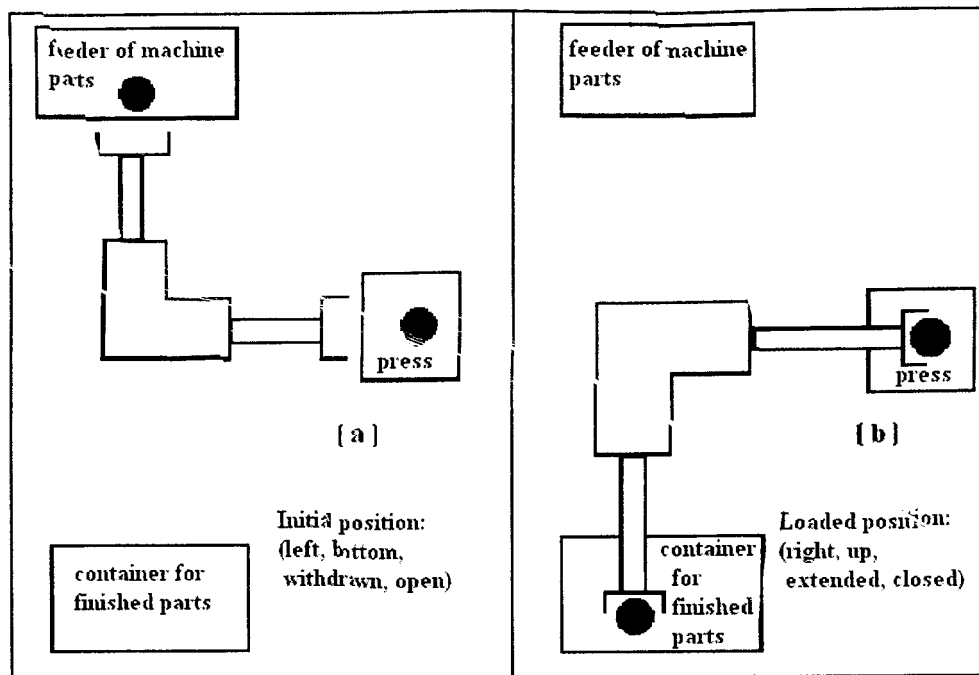
$U = \{ \text{to_left, to_right, downwards, upwards, withdraw, to_extend, to_open, to_close} \}$.

The example of model of a situation appropriate to a starting position looks like

$S(t) = \{ \text{left, bottom, withdrawn, open, fin_oper_press, fin_oper_feeder, pres_obj_work_pos, not_pres_obj_holder_left, not_pres_obj_holder_right} \}$.

The decision of task of control (carrying the parts from press to container) for an initial condition

$S_0 = \{ \text{left, not_right, bottom, not_top, not_withdrawn, extended, open, not_closed, fin_oper_press, fin_oper_feeder, pres_obj_work_pos, not_pres_obj_holder_left, not_pres_obj_holder_right, pres_parts_cont, not_ready, not_to_left, not_to_right, not_downwards, not_upwards, not_withdraw, not_to_extend, not_to_open, not_to_ckose} \}$.



Pic. 1. Circuit diagram of punching RTC.

In absence of indignations the sequence of states is conveniently expressed through situations:

$S_1 = \{left, bottom, extended, closed, not_pres_obj_work_pos, pres_obj_holder_left, not_pres_obj_holder_right\};$

$S_2 = \{... left, not_bottom, top, extended, closed...\};$

$S_3 = \{... left, not_bottom, top, withdrawn, not_extended, closed...\};$

$S_4 = \{... not_left, right, top, withdrawn, closed...\};$

$S_5 = \{... right, top, not_withdrawn, extended, closed...\};$

$S_6 = \{... right, bottom, not_top, extended, closed...\};$

$S_7 = \{... right, bottom, extended, open, not_closed, pres_obj_work_pos, pres_obj_holder_left, pres_obj_holder_right, pres_parts_cont, ...\}.$

The knowledge base (KB) includes production rules :

Π_1 : IF {left, bottom, extended, open, fin_oper_press, fin_oper_feeder, pres_obj_work_pos} THEN {to_close};

Π_2 : IF {left, bottom, extended, closed, fin_oper_press, fin_oper_feeder, pres_obj_holder_left, pres_obj_holder_right} THEN {upwards};

Π_3 : IF {left, top, extended, closed, fin_oper_press, fin_oper_feeder, pres_obj_holder_left, pres_obj_holder_right} THEN {withdraw};

Π_4 : IF {left, top, withdrawn, closed, , fin_oper_press, fin_oper_feeder, pres_obj_holder_left, pres_obj_holder_right} THEN {to right};

Π_5 : IF { right, top, withdraw, closed, , fin_oper_press, pres_obj_holder_left, pres_obj_holder_right } THEN {to_extend};

Π_6 : IF { right, top, extended, closed, , fin_oper_press, pres_obj_holder_left, pres_obj_holder_right } THEN {downwards};

Π_7 : IF { right, bottom, extended, closed, fin_oper_press} THEN {to open}

Π_8 : IF { right, bottom, extended, open, pres_obj_work_pos, pres_obj_parts_cont } THEN {withdraw, ready}

The mechanism of a conclusion by application of rules $\Pi_1 - \Pi_8$ from KB gives the decision of the task of control as a sequence of situations $S_0, S_1, \dots, S_7$, created in reality. At absence of indignations the system is designed so, that each step of a conclusion there is only one variant of the decision of a task (on each step of a conclusion one situation takes place, for example, S_i to which only one rule from KB is applied. In the case of real industrial indignations the KB needs to be extended. With the purpose of simplification of the further records we shall designate

$Y = \{y_1 = \{\text{left}\}, y_2 = \{\text{bottom}\}, y_3 = \{\text{extended}\}, y_4 = \{\text{to_open}\}, y_5 = \{\text{fin_oper_press}, \text{fin_oper_feed}, \text{pres_obj_work_pos}\}$. Examples of the rules eliminating indignations, with the purpose of creation of a situation S_0 (transferring the robot from any position to initial position) are given below.

Π_{11} : IF {no_left, withdrawn, y_5 } THEN {to left};

Π_{12} : IF {not_bottom, withdrawn, y_5 } THEN {downwards};

Π_{13} : IF {left, bottom, open, not_extended, y_5 } THEN {withdraw};

Π_{14} : IF {withdrawn, not_open, y_5 } THEN {to open};

Let us notice, if we needed to take into account unreliability of holder and transportation of machine parts in holders, then conditions of applicability of rules $\Pi_2 - \Pi_6$ could be broken and in KB for its correctness it would be necessary to introduce rules which would realize attempt of repeated capture(hold). For example, for a rule Π_2 , we have in KB

Π_{21} : IF {left, bottom, extended, fin_oper_press, fin_oper_feeder, not_pres_obj_holder_left} THEN {to_open};

Π_{22} : IF {left, bottom, extended, closed, fin_oper_press, fin_oper_feeder, not_pres_obj_holder_right} THEN {to_open};

The mechanism will transform the decision as control signal U, given out on executive mechanisms of the equipment. KB Π_2 is given at an assumption, that control, for example, to_right will be transformed by the mechanism to binary signal switching on the motor to turn to right and control circuit of the robot of cyclic type automatically sets this signal in operation on transformation of the sensor to the position **right**.

Let's consider a special case of the determined environment when machine parts arrive in the feeder rhythmically with periodicity T and there are no revolting production factors. Synchronization of events of receipt of machine parts and its capture are realized with a time delay Δt , which forms, for example, relay - delay by sending a signal "delay_ Δt ". For this case we shall write down set of control rules:

Π'_1 : IF {delay_yes} THEN {to close, phase_1, not_phase_0};

Π'_2 : IF {closed, phase_1} THEN {upwards, phase_2, not_phase_1};

Π'_3 : IF {top, phase_2} THEN {withdraw, phase_3, not_phase_2};

Π'_4 : IF {withdrawn, phase_3} THEN {to right, phase_4, not_phase_3};

Π'_5 : IF {right, phase_4} THEN {to extend, phase_5, not_phase_4};

Π'_6 : IF {extended, phase_5} THEN {downwards, phase_6, not_phase_5};

Π'_7 : IF {bottom, phase_6} THEN {to open, phase_7, not_phase_6};

Π'_8 : IF {open, phase_7} THEN {withdraw, phase_8, not_phase_7};

Π'_9 : IF {withdrawn, phase_8} THEN {to left, phase_9, not_phase_8};

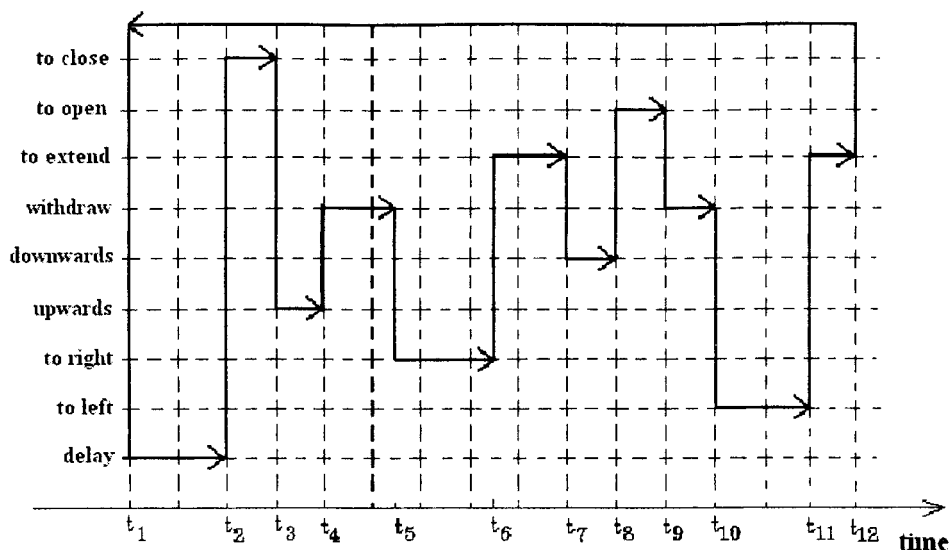
Π'_{10} : IF {left, phase_9} THEN {to extend, phase_0, not_phase_9};

Π'_{11} : IF {withdrawn, phase_0} THEN {delay_ Δt , not_phase_0}.

The trajectory of control on this knowledge base will represent cyclogram, given in pic.2 from which it becomes clear, having analysed rules $\Pi'_1 - \Pi'_{11}$.

In the rules are reflected signals of feedback which are used in cyclic control systems of the equipment. It is not hard to be convinced about the identity of trajectories of the control received as a result of the decision of task on the knowledge base $\Pi'_1 - \Pi'_{11}$ and $\Pi_1 - \Pi_8, \Pi_{11} - \Pi_{14}$. Really, if the stream of machine parts in the feeder

is rhythmical, with periodicity T ($T = t_{12} - t_2$) the state of environment changes (element fin_oper_feeder). By this time the robot will be in the initial state (execute rules $\Pi_{11} - \Pi_{14}$). Control by rules $\Pi_1 - \Pi_8$ in this situation will give a trajectory represented in the set of control commands, as shown in pic.2.



Pic 2. Functional Cyclogram of punching RTC.

Conclusion: We come to the conclusion, that:

Firstly, in the determined environment intellectual control may be organized on the set of feedback signals which are used in traditional cyclic systems. Thus, the control trajectory precisely corresponds to the diagram according to which the cyclic systems work.

Secondly, in determined rhythmical receipt of machine parts, the production system on full set of controllable signals fulfils the cyclic trajectory of control which identically corresponds to the cyclic diagram.

РЕЗЮМЕ

У даній статті проаналізовані інтелектуальні машини модельного типу, заснованого на антропоцентричних та техноцентричних системах. Розглянутою моделлю реалізований синтез системи інтелектуального керування, заснований на продукційних правилах на прикладі робото-технологічного комплексу.

РЕЗЮМЕ

В данной статье проанализированы интеллектуальные машины модельного типа, основанного на антропоцентрических и техноцентрических системах. Рассматриваемой моделью реализован синтез системы интеллектуального управления, основанный на продукционных правилах на примере робото-технологического комплекса.

SUMMARY

In this article the intellectual machines of the modeling type based on anthropocentric and technocentric systems are analyzed. The considered model realizes synthesis of the system of intellectual control based on production rules on an example of a robot technological complex.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Васильев С.Н., Жерлов А.К., Федосов Е.А., Федунев Б.Е. Интеллектуальное Управление Динамическими Системами. – Москва: Физматлит, 2000.
2. Petrenko T.G. Intellectual Machines: from fuzzy regulators to situational control system// Donetsk National University Studies. Series A. Natural Science. – Donetsk, DonNU, 1998. – №2. – P.164-172.

Надійшла до редакції 30.11.2004 р.

УДК 004.932.721

FINGERPRINT VERIFICATION SYSTEM USING MINIMUM DISTANCE ERROR RATE BACK PROPAGATION ALGORITHM

A.K.M. Akhtar Hossain, S.K. Ahmed Kamal*

Department of Computer Science and Engineering, Rajshahi University, Bangladesh

*Department of Applied Physics and Electronics, Rajshahi University, Bangladesh

1. INTRODUCTION

Fingerprint recognition is a biometric security method that provides a way to identify a person. In this research work, we need to ensure the identification of the fingerprints of only the right people. There are many commercial systems designed for person identification. The most popular systems are based on fingerprint, facial image, retina colour and signature recognition techniques [1, 11] etc. Fingerprint is the rigid and furrow patterns on the tip of a finger (Fig.-1). It is a distinctive feature and remains invariant over a person's lifetime, excepts for cuts and bruises. The fingerprints are permanent and unique. Fingerprint authentication requires acquiring and digitizing a fingerprint image. The digital image of the fingerprint includes several unique features in terms of rigid bifurcation and rigid ending, collectively referred to as minutiae [3,10].



Fig. 1.

According to the method of acquisition of fingerprint data, there are two types of fingerprint verification system (i) On-line and (ii) Off-line. In the *on-line fingerprint verification system*, the fingerprints are collected as a function of time by using on-line fingerprint scanner (i.e., *live-scan*). In the *off-line fingerprint verification system*, the fingerprints are collected from the *static scanned image*. In this system, we consider only the *Off-line Fingerprints*. The objective of this work is to investigate the fingerprints of criminals.

2. FINGERPRINT VERIFICATION SYSTEM:

The design of a fingerprint verification system consists two-stage (1) Enrollment Phase and (2) Verification Phase. Each phase has four steps: (i) fingerprint collection, (ii) preprocessing, (iii) feature extraction, and (iv) training or matching as shown in Fig. 2. At first the static image of a fingerprint is applied to the input of the system. The image of the fingerprint is preprocessed and fingerprint features are extracted. The network is trained by using backpropagation neural network algorithm. A reference database is used to store the acquired knowledge and used to verify unknown fingerprint images.

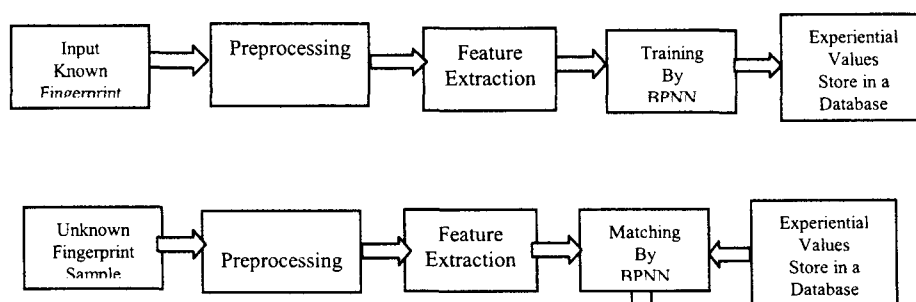


Fig. 2.

2.1 Fingerprint Collection:

The fingerprint image acquired by the off-line process is known as the “inked” fingerprints while the image acquired by the on-line process is known as “live-scan” fingerprints. In the inked fingerprint acquisition method, ink is applied to the finger and then pressed onto a paper to form an impression. The paper is then scanned at 500-dpi resolution by a standard grayscale scanner. A live-scan fingerprint is obtained directly from the finger without the intermediate use of paper. Typically, live-scan sensors capture a series of dab fingerprints when a fingertip is pressed on the sensor surface. For the present research work, fingerprints are collected from different persons by using the “inked” fingerprint method.

2.2 Fingerprint Preprocessing:

The system deals with the static scanned image of the fingerprints [11, 12]. Unwanted images i.e. noises may be included during the production of fingerprint images on paper or during the scanning process of the fingerprint. The preprocessing of fingerprint image is related to the removal of noises, detecting edges and image scaling. To remove noises and enhance the fingerprint rigid patterns, the images are preprocessed by using the filtering feature of a graphics editor. An algorithm is developed to detect the boundary of the fingerprint image and scaled to 300X380-pixel image (Fig.-3).

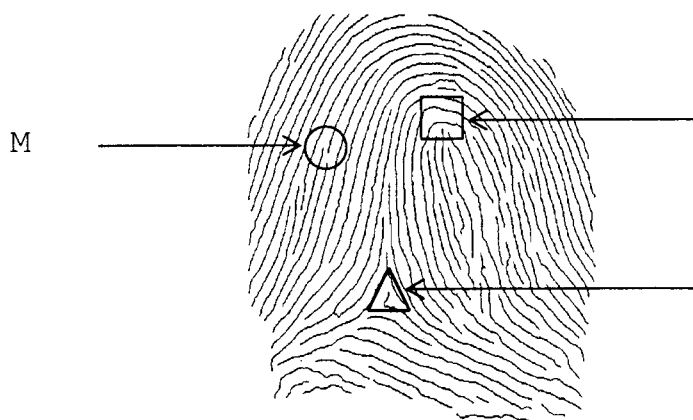


Fig-3: Features of a fingerprint.

2.3 Feature Extraction:

In the present Fingerprint verification system we consider only the minutiae features of a fingerprint. In this research the most common features such as rigid endings, rigid bifurcations, dots and bridges are considered. Other minutiae types such as island, enclosures, trifurcations, etc. are very rare. In order to extract fingerprint features, noise is eliminated from the fingerprint image by using a graphics editor. Then the fingerprint image is transformed to 480X360-pixel image by using image-scaling process. An extraction algorithm is used to extract the minutiae from the gray scale fingerprint image by examining the neighborhood pixels around each pixel of the thinned ridges. At the same time the minutiae points are located (Fig.-4) and these locations of the *minutiae* are preserved for fingerprint matching purpose [1,11].

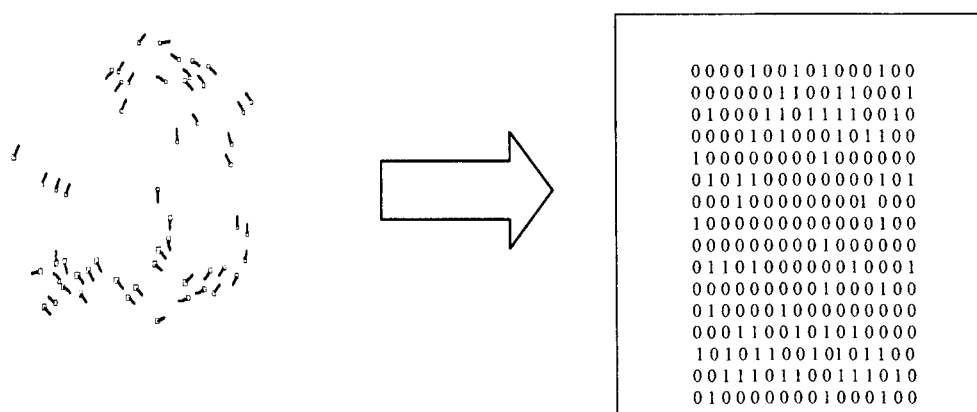


Fig- 4: Minutiae extraction from a sample fingerprint image of 16 X 16 Feature Matrixes.

3 BACKPROPAGATION ALGORITHM:

The *BackPropagation Algorithm* or *BackPropagation Neural Network* (BPNN) is a multi-layered, feed-forward neural network that is fully interconnected by layers. Thus, there are no connections that bypass one layer to go directly to a later layer. The BPNN is called a mapping network because it is able to compute some functional relationship between its input and output [5, 8, 10]. Fig. (5) shows the three-layer BPNN architecture.

The input vector is represented by $X[a][i]$. Where a is the fingerprint of a person and i is the pattern matrixes, i.e., 16X16 array ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, 255$). The target output is represented by $T[a][i]$. Where a is the fingerprint of a person (in this research, we consider fingerprints of 20 persons, i.e., $a = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots, 18, 19$) and i is the output target output pattern matrices of a person ID, i.e., $i = 0, 1, 2, 3, 4$).

Target of a person's Fingerprint:

<u>/*Person One*/</u>	<u>/*Person Two*/</u>	<u>.....</u>	<u>/*Person Twenty*/</u>
$T[0][0]=0;$	$T[1][0]=0;$		$T[19][0]=1;$
$T[0][1]=0;$	$T[1][1]=0;$		$T[19][1]=1;$
$T[0][2]=0;$	$T[1][2]=0;$		$T[19][2]=0;$
$T[0][3]=0;$	$T[1][3]=0;$		$T[19][3]=0;$
$T[0][4]=0;$	$T[1][4]=1;$		$T[19][4]=1;$

The learning of this network has been accomplished by error Back Propagation Neural Network. The way this learning rule is used to train the network, has been described below.

The weight vectors W_{ij} and W_{jk} and the threshold values for each Processing Element (PE) in the network are to be initialized with random numbers. The network is provided with the input patterns and also the desired respective output patterns. The input patterns are connected to hidden (PEs) through the weights W_{ij} . In the hidden layer, each PE computed the weighted sum according to the equation, which is given by [3]

$$net_{aj} = \sum W_{ij} O_{ai} \quad (1)$$

where O_{ai} is the input of unit i for pattern number a . The threshold of each PE is then added to its weighted sum to obtain the activation $active_j$ of that PE i.e.,

$$active_j = net_{aj} + uh_j \quad (2)$$

where uh_j is the hidden threshold weight for j th PEs. This activation determines whether the output of the respective PE is either 1 or 0 (fires or not) by using a sigmoid function,

$$O_{aj} = \frac{1}{1 + e^{-k_1 * active_j}} \quad (3)$$

where k_1 is called the spread factors, these O_{aj} are then serve as the input to the output computation. Signal O_{aj} are then fan out to the output layer according to the relation,

$$net_{ak} = \sum W_{jk} O_{aj} \quad (4)$$

and the output threshold weight uo_k for k -th output PEs is added to it to find out the activation $active_k$

$$active_k = net_{ak} + uo_k \quad (5)$$

The actual output O_{ak} is computed using the same sigmoid function,

$$O_{ak} = \frac{1}{1 + e^{-k_2 * active_k}} \quad (6)$$

Here another spread factor k_2 has been employed for the output units.

In the second stage, after completing the *feed-forward propagation*, an error is computed by comparing the output O_{ak} with the respective target t_{ak} , i.e

$$\text{Tolerance/error} = \text{Target output} - \text{Output} = 0.01 \quad (7)$$

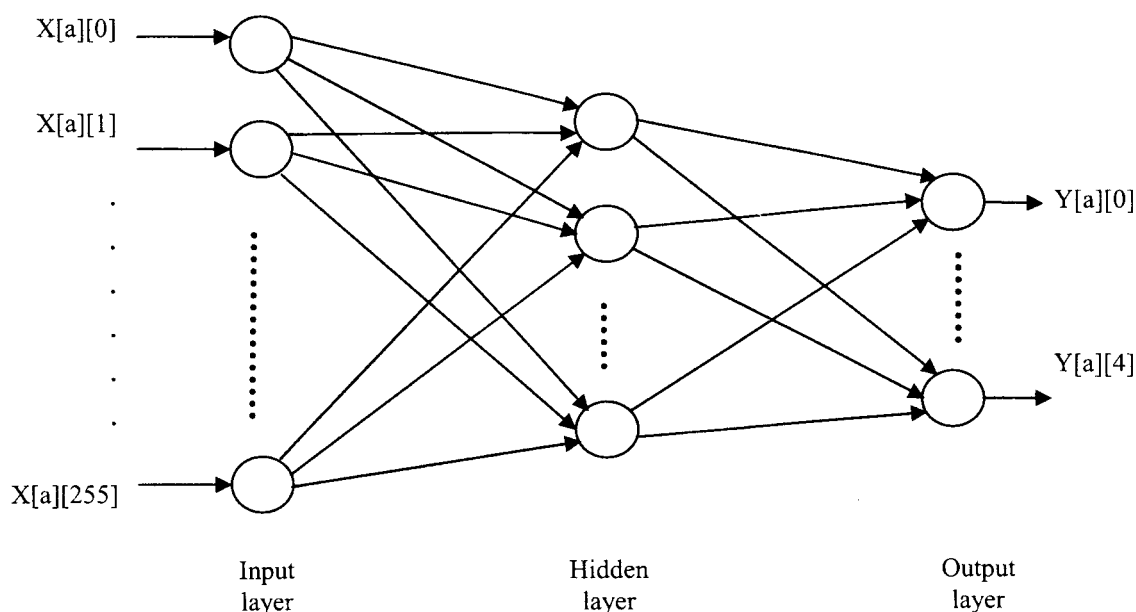


Fig-5: Three- Layer Neural Network.

This error is then used to adjust the weight vector W_{jk} using the equation [3],

$$\Delta W_{jk} = \eta_2 k_2 \delta_{ak} O_{aj} O_{ak} (1 - O_{ak}) \quad (8)$$

where, $\int'(\text{activeo}_k) = k_2 O_{ak} (1 - O_{ak})$ the derivation of sigmoid function.

The weight vector W_{jk} is then adjusted to $W_{jk} + \Delta W_{jk}$. For the threshold weight of the output PE, similar equation is applied,

$$\Delta uo_k = \eta_2 k_2 \delta_{ak} O_{ak} (1 - O_{ak}) \quad (9)$$

and the new threshold weight equaled $uo_k + \Delta uo_k$.

In the next step, this error and the adjusted weight vector W_{jk} are feedback to the hidden layer to adjust the weight vector W_{ij} and threshold weight uh_j . In this layer change in weight vector W_{ij} is computed by using equation,

$$\Delta W_{ij} = \eta_1 k_1 O_{ai} O_{aj} (1 - O_{aj}) \sum \delta_{ak} W_{jk} \quad (10)$$

where, $\int'(\text{activeh}_j) = k_1 O_{aj} (1 - O_{aj})$. The weight vector W_{ij} is then adjusted to $W_{ij} + \Delta W_{ij}$. For the threshold weights of the hidden PEs, similar equation is applied

$$\Delta uh_j = \eta_1 k_1 (1 - O_{aj}) \sum \delta_{ak} W_{jk} \quad (11)$$

and new threshold weights are calculated $uh_j + \Delta uh_j$.

The properties of sum-squared error equation dictate that as output approaches its maximum or minimum value, adjustments to individual weights become less pronounced. This is a testament to the stability of the BackPropagation algorithm. The significance of the training process is that, as the network trains, the nodes in

the intermediate layers organize themselves such that different nodes learn to recognize different features of the total input space.

4. MINIMUM DISTANCE ERROR RATE (MDER) CALCULATION:

In this works, the fingerprints are tested and the program is applied for verification. Either it corresponds to the correctly recognized fingerprint of a person or it fails. The technique used for this purpose is the expression for Euclidean error-distance calculation is given below [8]:

$$d(T, Y)_{\text{euc}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (T_i - Y_i)^2} \quad (12)$$

where, T and Y are the two vectors, target and output respectively;

$d(T, Y)_{\text{euc}}$ is the error-distance between the two vectors;

n is the dimensionality of the vectors.

In this case, T_i is the target vector of all the fingerprints and Y_i is the output of one particular fingerprint of a person. If the fingerprint is corresponding to the minimum error-distance, then it is recognized.

5. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION:

To test the fingerprint verification system, fingerprints are taken from 20 different people. For each person, 5 fingerprints of a finger (Thumb) are collected. From the fingerprint file each fingerprint is separated from its neighbors to produce a fingerprint database. After extracting the features from each fingerprint, the feature matrix is applied to the input of backpropagation neural network for training purpose. The learning rate of the network is set to $\eta_1 = \eta_2 = 0.5$ and spread factor is $\kappa_1 = \kappa_2 = 0.6$.

During the recognition period, the error tolerance level is set to 0.001. After completing the training, the updated weights and threshold values are stored in a file, which are then used in the fingerprint verification process. To verify fingerprint, new fingerprint image is taken from a person and features are extracted to form a feature matrix. The feature matrix is then applied to the input of the backpropagation neural network to observe whether the system recognizes the fingerprint or not or shows false recognition. The result of fingerprint recognition is shown in Table-1.

$$\% \text{ of Accuracy of the system} = \frac{\text{Total No. of Recognized Fingerprint Samples}}{\text{Total No. of Fingerprint Samples}} \times 100$$

Table-1: Experimental data of fingerprint verification system.

No. of person	No. of fingerprint samples from each person	Total no. of fingerprint samples	No. of recognized samples	No. of unrecognized samples	No. of false recognized samples	Accuracy of the system
20	5	100	94	3	3	94%

6. CONCLUSION:

This study accomplished that the off-line fingerprint verification system is not difficult it is not distorted, however, it is not easy to detect distorted fingerprint exactly. The proposed *MDER* calculation method gives an acceptable accuracy in off-line fingerprint verification. Several factors are responsible for correct result of neural computing. The convergence of the solution depends heavily on initialization with random numbers and accuracy of the results depends on (i) spread factors (ii) learning rates and (iii) iterations number.

РЕЗЮМЕ

В данной статье идет речь о системе проверки отпечатка пальца, использующей минимальный шаг отклонения ошибки алгоритма обратного распространения. Используются мелкие особенности отпечатка пальца, чтобы идентифицировать человека. Цифровые значения этих особенностей (мелочей, окончания бугорков и впадин) подаются на вход нейронной сети, с целью обучения используя алгоритм обратного распространения с учетом минимального шага отклонения ошибки вычисленного при помощи Евклидова шага ошибки.

РЕЗЮМЕ

У даній статті мова йде про систему перевірки відбитка пальця, що використовує мінімальний крок відхилення помилки алгоритму зворотного поширення. Використовуються дрібні особливості відбитка пальця, щоб ідентифікувати людину. Цифрові значення цих особливостей (дріб'язків, закінчення горбків і западин) подаються на вхід нейронної сітки, з метою навчання використовуючи алгоритм зворотного поширення з урахуванням мінімального кроку відхилення помилки обчисленого за допомогою Евклідового кроку помилки.

SUMMARY

This paper deals with fingerprint verification system using Minimum Distance Error Rate BackPropagation Algorithm. The Minutiae-features of a fingerprint are used to identify a person. The digital values of these features (Minutiae, ridge ending and bifurcation) are applied to the input of the neural network for training purpose using BackPropagation algorithm with the consideration of minimum distance error rate with the help of Euclidean error-distance calculation.

REFERENCE

1. A. K. Jain, L. Hong, S. Pankanti and Ruud Bolle, "An Identity Authentication System Using Fingerprints", Proceedings of the IEEE, Vol. 85, No. 9, pp. 1365-1388, 1997.
2. L. Chung and G. Sulong, "Finger Classification Approach", Proceedings of the ISSPA, Vol. 1, pp.13-16, August, 2001.
3. R. Beale and T. Jacson, "Neural Computing: An Introduction", PP-68-75, IOP Publishing Ltd. 1990. ISBN: 0-85274-262-2.
4. D. Maio and D. Maltoni, "Direct Gray-Scale Minutiae Detection in Fingerprints", IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, Vol. 19, No. 1, pp.27-40, 1997.
5. R. Adhami and P. Meenen, "Fingerprints for security", IEEE Potentials, Vol. 20, No. 3, pp.33-38, 2001.
6. J. A. Freeman and D. M. Skapura, "Neural Networks", Addison-Wesley Longman Inc, California, pp.89-124, 1991.
7. X. Jaing and W. Y. Yau, "Fingerprint Minutiae Matching Based on the Local and Global Structures", Proceedings of the 15th International Conference on Pattern Recognition, Vol. 2, pp.1042-1045, Barcelona, Spain, September 2000.
8. S. Prabhakar, "Fingerprint Classification and Matching Using a Filterbank", Ph.D. Thesis, Michigan State University, USA, 2001.
9. R. C. Debnath and A. K. M. Akhtar Hossain, "Pattern Classification by Neural Networks", Rajshahi University Studies, Journal of Science, Part-B, Vol. 27, pp.21-34, 1999, ISSN 1681-0708.
10. A.K.M. Akhtar Hossain, Md. Geaur Rahman, R. C. Debnath, "Comparative Study of Signature Verification System Using Supervised (BPNN) and Unsupervised (HMM) Models". 6th ICCIT-2003, Vol.2 pp. 732 -737, J.U. Dhaka-1342, Bangladesh, ISBN 984-584-005-1.
11. A.K.M. Akhtar Hossain, Md. Nazmul Huda, Md. Rokanujjaman, R. C. Debnath, "Off-line Fingerprint Verification Using Supervised Neural Network". 6th ICCIT-2003, Vol.2 pp. 586-589, J. U., Dhaka-1342, Bangladesh, PP-586-589. ISBN 984-584-005-1.
12. A.K.M. Akhtar Hossain, Md. Nazmul Huda, Asif Zaman, R. C. Debnath, "ART-2 Based Fingerprint Verification System". 7th ICCIT-2004, BRAC University, Dhaka, Bangladesh. PP-838-842, ISBN: 984-32-1836-1
13. A.K.M. Akhtar Hossain, Md. Nazmul Huda, R. C. Debnath, "Off-line Signature Verification System Using Adaptive Resonance Theory-1 (ART-1) Network". 7th ICCIT-2004, BRAC University, Dhaka, Bangladesh. PP-843-847, ISBN: 984-32-1836-1.

Надійшла до редакції 30.05.2005 р.

УДК 681.5.015

**К ВОПРОСУ О СЕГМЕНТАЦИИ ИЗОБРАЖЕНИЙ КАК ДЕКОМПОЗИЦИИ ЗНАКОВ
НА ДИСКРЕТНОМ МНОЖЕСТВЕ АТОМАРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ***С.В.Мышко, Д.В.Шевцов***Введение**

Сегментация изображений как множеств точек на плоскости при распознавании зрительных образов предопределяет необходимость введения субъективно-статистически определенных параметров. Указанный фактор обуславливает снижение эффективности процедур сегментации и, как следствие, качества функционирования систем распознавания. В данной работе предложен подход к решению проблемы сегментации путем декомпозиции знаков, заданных на дискретном множестве атомарных элементов и являющихся образами изображений. Обосновано множество и свойства элементарных составляющих модели знака, формируемой в результате его декомпозиции, и определены принципы автоматического моделирования знаков безотносительно к свойствам анализируемых изображений, а, следовательно, к априорному заданию параметров процедур сегментации.

1. Проблема сегментации при автоматической обработке изображений с целью их распознавания

Под изображением в системах автоматического распознавания понимают, как правило, множество точек на плоскости [1-3]. Распознавание изображений предполагает изначально решение задачи сегментации [2, 3], которая состоит в выявлении на указанном множестве точек фрагментов, соответствующих элементам алфавита $V = \{b_i\}_{i=1}^n$. Элементы множества V задаются априорно исходя из специфики обрабатываемых изображений и предметной области решаемой задачи [3]. Вследствие этого множество V включает либо изображения, трактуемые как эталоны, либо характеристические вектора признаков некоторых изображений с учетом регистрации субъективно установленного многообразия их значений. Эталоны изображений часто называют непроеизводными элементами [3], которые, в частности, могут быть заданы аналитически (например, отрезок прямой).

Следствием формирования множества V является необходимость разработки метода сегментации, учитывающего специфику элементов алфавита V , так как «универсального метода сегментации изображений на фрагменты не существует» [3].

В результате реализации метода сегментации обрабатываемому изображению ставится в соответствие подмножество элементов множества V , которое формирует модель объекта распознавания, то есть изображения (например, «иерархическую структурную информацию об изображении» [3]).

Основные подходы к выявлению на изображении элементов алфавита V предполагают: расчет значений признаков на субъективно назначаемых фрагментах изображения, которые в общем случае не являются денотатно-завершенными в смысле представления элементов множества V ; непосредственное сравнение масштабируемых непроеизводных элементов с различными фрагментами изображения с целью поиска таких его частей, которые в выбранной метрике отличаются на величину, не превосходящую субъективно-статистически заданный порог; интерполяцию фрагментов изображения непроеизводными элементами, определенными аналитически во всюду плотных множествах, с критериально заданной точностью.

Разработка методов сегментации в идеологии указанных подходов показала, в частности, что «существенная трудность состоит в выборе значения порога» [2, 3]. Кроме того, возникают сложности с определением границ каждого из указанных фрагментов на этапе их обнаружения на изображении. Используемый при этом дискриминантный подход к распознаванию фрагментов изображения и определению их границ предполагает задание множества признаков каждого из непроеизводных элементов [2, 3].

Множество V элементов, подлежащих выявлению на изображении, указанные различительные признаки и пороговые величины, а также критерии «близости» объектов и их эталонов, как было отмечено, назначаются эмпирически на основании статистических исследований обрабатываемых изображений и личного опыта [2, 3]. Таким образом, при сегментации изображений реализуются методы, которые соответствуют решению своеобразных задач распознавания элементов алфавита V и основаны на параметрах, определенных субъективно-статистически. Кроме того, множества непроеизводных элементов и множества признаков конечны, что предопределяет возможность их использования в рамках решения конкретной, как правило, достаточно узко специализированной задачи анализа изображений, не всегда предполагающей обобщения.

Перечисленные факторы существенно снижают эффективность процедур сегментации и, как следствие, качество функционирования систем анализа изображений в целом.

Многообразие подходов к сегментации, представленных в литературных источниках, не ограничивается вышеизложенными. Однако указанные недостатки обобщают практически все методы сегментации. Основопологающей причиной данного обстоятельства является ориентация на достаточно консервативное множество элементов B , характеризующее обрабатываемое изображение, при разработке прикладных систем распознавания в рамках общей проблемы обработки изображений. Специфика элементов алфавита B предопределяет локальную значимость разрабатываемого подхода к моделированию изображений, результирующему сегментации. Следовательно, разработку унифицированного метода сегментации необходимо осуществлять без учета априорного, субъективно-статистически задаваемого множества B . То есть сегментацию необходимо осуществлять безотносительно к анализу множества обрабатываемых системой распознавания изображений.

Следствием данного вывода является, в частности, тот факт, что необходима генерация нового подхода к моделированию изображений, не предполагающего реализацию иллюзорно доминирующего семантического содержания термина «сегментация» как расчленения исходного изображения на фрагменты, однозначно сопоставимые с элементами выбранного алфавита.

Таким образом, безотносительно к предметной области анализируемого изображения и без априорного задания элементов множества B в анализируемом объекте необходимо определить такие его составляющие, совокупность которых с учетом их свойств и анализа взаимного расположения представляют модель, на основе которой возможна генерация нового изображения, тождественно совпадающего по имени с исходным.

Рассмотрим возможность определения искомым элементарных составляющих образов изображений как связанных множеств атомарных элементов (АЭ) [4, 5].

2. Кратчайший путь как модель локально-глобального направления движения в представлении произвольных изображений на множестве АЭ

Пусть образом распознаваемого изображения является связанное множество АЭ, которое в дальнейшем будем называть знаком. Предположим, что анализируемый знак представим в виде множества путей как упорядоченных последовательностей связанных связок [5].

Каждая из связок типов s_1, s_2, s_3, s_4 (рис. 1, а), составляющих пути, характеризует единичный направленный переход от одного АЭ к связанному с ним [4, 5]. Следовательно, каждый путь моделирует последовательность единичных направленных переходов, результирующую переход из начального АЭ в конечный. На рис. 1 приведены примеры путей, обладающих различными метрическими свойствами на множестве АЭ, и соответствующих, следовательно, различным способам перехода между парой фиксированных АЭ.

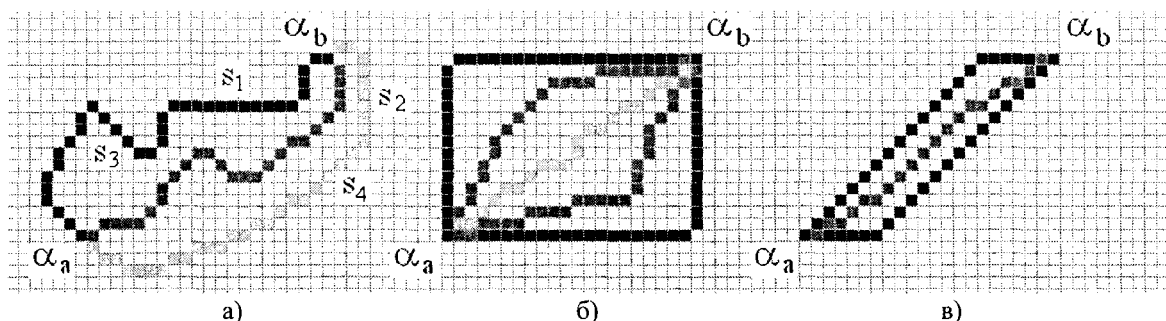


Рис. 1. Пути множеств $\mathfrak{Z}(\alpha_a, \alpha_b)$ (а), $\mathfrak{Z}_1(\alpha_a, \alpha_b)$ (б) и $\mathfrak{Z}_2(\alpha_a, \alpha_b)$ (в)

Как установлено в [4], пути множества $\mathfrak{Z}_1(\alpha_a, \alpha_b)$ (рис. 1, б) минимизируют суммарный «вес» единичных переходов (мера μ_1), осуществленных между АЭ α_a и α_b по путям множества $\mathfrak{Z}(\alpha_a, \alpha_b)$ (рис. 1, а). Пути множества $\mathfrak{Z}_2(\alpha_a, \alpha_b)$ (рис. 1, в) минимизируют количество связок (мера μ_2) на множестве путей $\mathfrak{Z}_1(\alpha_a, \alpha_b)$, и, согласно [4], могут содержать связки определенных типов (направлений переходов) при фиксированных АЭ α_a, α_b . Таким образом, при заданных АЭ α_a, α_b переход между ними по кратчайшим путям (КП) множества $\mathfrak{Z}_2(\alpha_a, \alpha_b)$ характеризуется минимумом по каждой из вышеупомянутых мер μ_1 и μ_2 .

Поскольку множество КП между парой фиксированных АЭ α_a, α_b содержит D-отрезок [5], моделирующий на множестве АЭ неизменное глобальное направление движения, то каждый путь из $\mathfrak{Z}_2(\alpha_a, \alpha_b)$ моделирует то же глобальное направление, поскольку количества и типы связок всех путей данного множества одинаковы.

Таким образом, всякий выявленный на знаке КП, характеризуемый наибольшим значением меры μ_2 , будучи рассмотренным вне знака характеризует глобальное направление движения, которое на мно-

жестве всех КП знака является локально-глобальным направлением (ЛГН). Такие КП будем называть денотатно-завершенными фрагментами (ДЗФ) знака.

Для проведения дальнейших рассуждений с целью установления предметности денотатной завершенности КП исходное изображение будем отождествлять с прообразом знака, а изображение, восстановленное по модели знака – с его образом.

Рассмотрим пример образа знака распознаваемого изображения треугольника, нарисованного «от руки» (рис. 2, а), с целью определения таких его фрагментов, которые соответствуют прообразам выявленных на знаке КП (рис. 2, б).

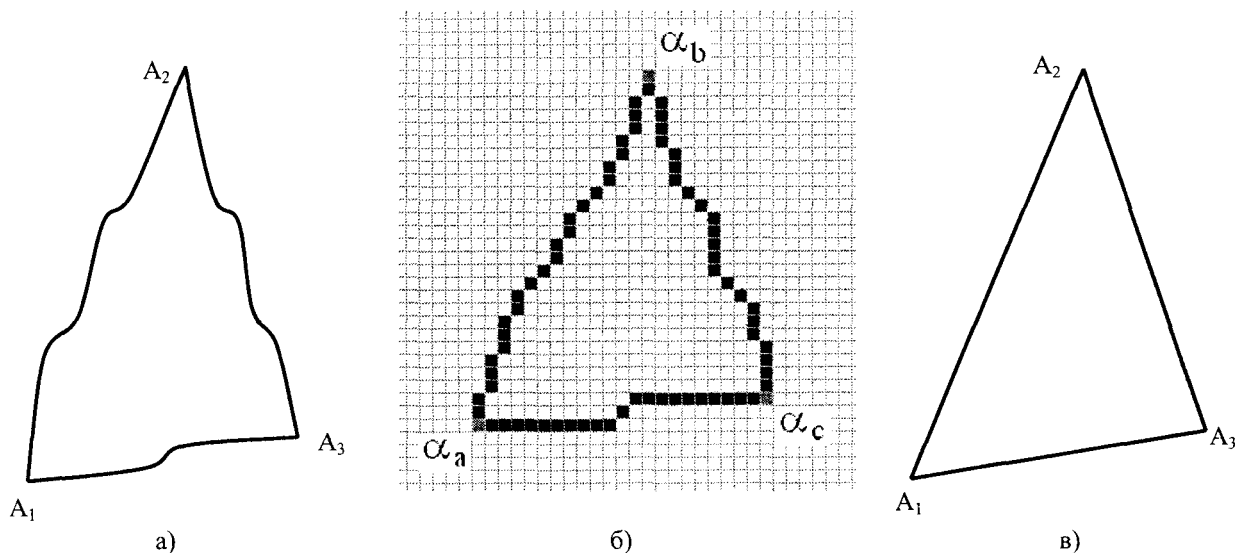


Рис. 2. Исходное изображение (а), множество выявленных КП (б) и результат моделирования ДЗФ рассматриваемого знака D-отрезками (в)

В приведенном примере выявленным на знаке КП $L(\alpha_a, \alpha_b)$, $L(\alpha_b, \alpha_c)$, $L(\alpha_a, \alpha_c)$ (рис. 2, б) соответствуют фрагменты исходного изображения, крайними точками которых являются точки A_1 и A_2 ; A_2 и A_3 ; A_1 и A_3 соответственно (рис. 2, а).

Таким образом, в результате описанного представления знака множеством КП на исходном изображении устанавливается конечное множество фрагментов, каждый из которых характеризуется сохранением ЛГН движения. При этом следствием реализации и регистрации совокупности указанных движений явилась генерация прообраза данного знака.

В соответствии с проведенными рассуждениями каждый КП, выявленный на знаке и характеризующийся, с учетом типов составляющих его связей, наибольшим значением меры μ_2 , является ДЗФ знака в смысле представления образа такого фрагмента изображения, при генерации которого движение осуществляется без изменения ЛГН.

Движения, сохраняющие ЛГН в процессе генерации фрагментов изображения (прообразы КП), (например, осуществляемые под управлением моторных программ), в соответствии с особенностями их реализации могут приводить, в частности, к усложнению изображений ЛГН, о чем свидетельствует сравнение рисунков 2, а) и 2, в).

В силу того, что указанные движения осуществляются с целью сохранения ЛГН, соответствующие фрагменты изображений следует моделировать отрезками прямых, аналогами которых на дискретном множестве АЭ являются D-отрезки. Например, на основании моделирования ДЗФ рассматриваемого знака (рис. 2, б) D-отрезками может быть сгенерирован его образ – новое изображение, представленное на рис. 2, в). Заметим, что для приведенного примера имена прообраза и образа рассматриваемого знака совпадают – «треугольник».

Следовательно, при моделировании ЛГН множествами КП существует возможность их замены D-отрезками с целью последующей генерации нового изображения как образа знака, тождественно совпадающего по имени с исходным.

Таким образом, сегментация изображений может быть сведена к декомпозиции, заключающейся в выявлении на соответствующих знаках множеств КП, характеризующихся наибольшими значениями меры

μ_2 с учетом типов связей, составляющих каждый путь. Однако, кроме указанного значения меры μ_2 , КП характеризуются также взаимным расположением связей, типы и порядок следования которых в пути определяются моделируемым ЛГН, что необходимо учитывать при описании элементов модели знака.

Так, на рис. 3, а) приведен пример исходного изображения, моделирование которого по описанным правилам множеством КП (рис. 3, б) с последующей их заменой D-отрезками приводит к генерации изображения, которое не может быть поименовано так же, как исходное (рис. 3, в).

Таким образом, замена D-отрезками выявленных на произвольном знаке КП не всегда возможна, то есть при построении модели знака необходимо учитывать как типы связей, составляющих КП, и их последовательности, так и меру μ_2 кратчайших путей.

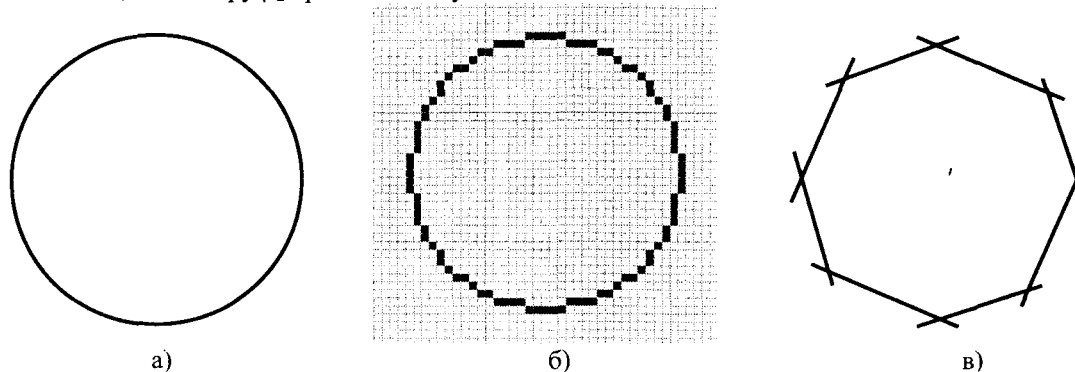


Рис. 3. Исходное изображение (а), его образ на множестве АЭ (б) и сгенерированное по модели изображение (в)

Следует заметить, что моделирование знака не ограничивается моделированием выявленных на знаке КП, поскольку необходимо учитывать также взаимное расположение КП, соответствующих ЛГН движения. В противном случае полученная модель не всегда будет отображать свойства ЛГН, рассмотренных в совокупности.

Проведенные рассуждения свидетельствуют о том, что представление знака в виде множества КП, описывающих элементарные движения, осуществленные при генерации исходного изображения с сохранением ЛГН, моделью знака не является, однако содержит составляющие модели, для которых необходимо проводить дополнительные исследования.

В соответствии с изложенным рассмотрим подход к автоматическому моделированию образов изображений, заданных на дискретном множестве АЭ.

3. Сегментация изображений как декомпозиция знаков, представленных на множестве АЭ

Как следует из проведенных в п. 1 рассуждений, проблему сегментации проблематично решать, выявляя на изображении элементы заданного априорно алфавита В. Согласно п. 2, определение минимальных составляющих элементов, подлежащих моделированию и характеризующих ЛГН, возможно осуществлять на знаках, представленных на дискретном множестве АЭ и соответствующих образам обрабатываемых изображений. При этом знак необходимо представить как множество КП, имеющих наибольшую меру μ_2 , то есть таких путей, каждый из которых, являясь денотатно-завершенным фрагментом, соответствует элементарному движению наибольшей протяженности, осуществленному с сохранением ЛГН.

Рассмотрим пример представлений знака (рис. 4, а) различными множествами КП (рис. 4, б, в). Заметим, что каждый из выявленных на знаке (рис. 4, а) КП имеет наибольшую меру μ_2 с учетом сохранения типов составляющих его связей.

Следовательно, в общем случае произвольный знак в результате выявления на нем КП возможно представить в виде множества множеств кратчайших путей одинаковой мощности. При этом каждое из таких множеств содержит минимальное количество КП, имеющих наибольшую меру μ_2 , и удовлетворяет тому условию, что объединение множеств АЭ, составляющих указанные пути, совпадает с множеством АЭ знака.

Как следует из п. 2, для кратчайших путей каждого из указанных множеств необходимо разработать их модели, учитывающие количество и типы связей, формирующих КП; порядок следования связей в структуре пути; взаимное расположение КП в знаке.

Таким образом, проблема сегментации может быть сведена к решению задачи декомпозиции знаков на множестве АЭ, которая состоит в следующем. Пусть на множестве АЭ задан знак как образ изображения, сгенерированного вследствие реализации элементарных движений, сохраняющих ЛГН. Необходимо представить знак в виде множества множеств КП так, чтобы объединение АЭ путей каждого множества совпадало с множеством АЭ знака; для каждого множества КП разработать его модель, учитыва-

ящую для каждого КП количество связей, типы и порядок их следования, а также взаимное расположение КП в фиксированном множестве. Разработанная модель предполагает генерацию изображения знака, тождественно совпадающего по имени с исходным изображением.

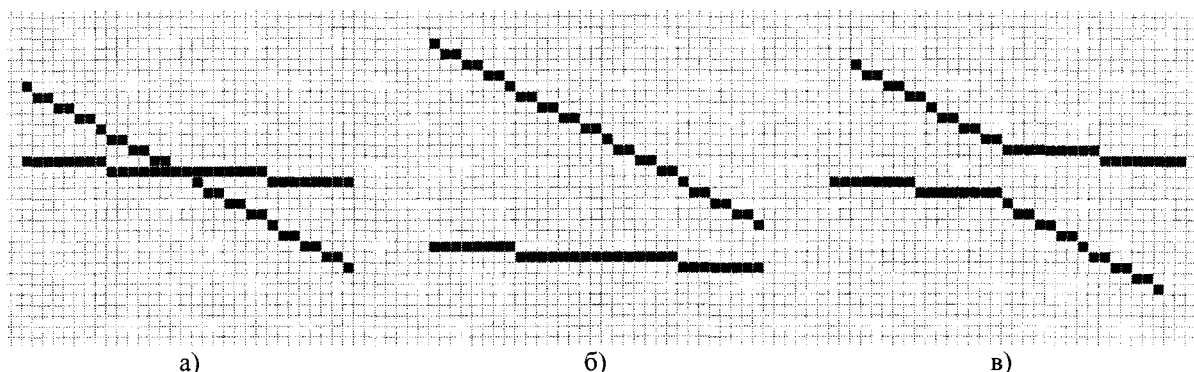


Рис. 4. Знак (а) и различные способы выявления на нем КП (б, в)

Представление знака в виде множества множеств КП и формирование искомых моделей осуществляется на основании изучения свойств дискретных множеств АЭ и путей, определенных на нем.

РЕЗЮМЕ

Актуальність проблеми сегментації зображень визначила розробку нового підходу до автоматичного моделювання їх образів. Обґрунтовано, що сегментацію необхідно здійснювати безвідносно до апріорно задаваних множин зображень, їх еталонів, непохідних елементів, а також суб'єктивно-статистично призначених ознак зображень або їх фрагментів. Проблему сегментації запропоновано розглядати як задачу декомпозиції знаків – образів зображень, заданих на дискретній множині.

SUMMARY

Actuality of the problem of images segmentation has predetermined a development of the new approach to the automatic modeling of their patterns. It was proved that the segmentation is to be carrying out regardless to a priori preset of the images sets, their templates, primitives, and also subjectively - statistically nominated attributes of the images or their fragments. It was offered to consider the problem of segmentation as the task of a decomposition of signs - patterns of the images that were appointed on the discrete set of atomic elements.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Козлов В.Н. О распознавании аффинно-разных дискретных изображений // Интеллектуальные системы. – М.: Изд-во Моск. ун-та. – 1998. – Т. 3. – Вып. 3-4. – С. 95-122.
2. Ту Дж., Гонсалес Р. Принципы распознавания образов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 416 с.
3. Фу К. Структурные методы в распознавании образов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 319 с.
4. Мышко С.В., Шевцов Д.В. Определение кратчайших путей на множестве атомарных элементов в системах автоматического опознавания изображений // Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. – Донецьк: Вид-во ДонНУ. – 2001. – №2. – С. 334-341.
5. Мышко С.В., Шевцов Д.В. К определению отрезка прямой на дискретном множестве атомарных элементов // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Информатика, кибернетика и вычислительная техника (ИКВТ-2002). Выпуск 39. – Донецк: Изд-во ДонНТУ. – 2002. – С. 154-159

Надійшла до редакції 30.05.2005 р.

УДК 658.012.011.56

**ОБЗОР МЕТОДОВ ИДЕНТИФИКАЦИИ АУДИО МАТЕРИАЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АУДИО ОТПЕЧАТКОВ***С.В.Билобров, А.А.Каргин*

Введение. В настоящее время аудио и видео материалы в основном распространяются и хранятся в цифровом виде. Цифровое представление данных позволяет значительно улучшить качество изображения и звука при передаче данных по существующим каналам связи. Вместе с тем цифровое представление данных упрощает процессы создания копий, которые практически не отличаются от оригинала. Доступные коммерческие методы защиты аудио и видео информации не являются серьезным препятствием для создания несанкционированных копий. В настоящее время существует огромное количество программных и технических средств, которые позволяют обойти практически все используемые коммерческие средства защиты от копирования авторских материалов. Простота процесса создания нелегальных копий и наличие скоростных каналов связи привели к тому, что в Интернете можно найти практически любой фильм или музыкальное произведение. Новый импульс для пиратства был дан широким распространением файлообменных P2P сетей.

Международная Федерация Фонографической Индустрии (International Federation of the Phonographic Industry, IFPI) и Ассоциация Записывающих Компаний Америки (Recording Industry Association of America, RIAA) представляющие крупнейшие звукозаписывающие компании мира объявили о поиске, а затем и запуске в эксплуатацию системы идентификации аудио файлов, распространяемых через Интернет 1.

Существуют многочисленные способы контроля над содержимым и активностью файлообменных сетей. Они включают сканирование открытых портов для идентификации работающих P2P программ, контроль превышения объема трафика, проходящего через узлы Интернет провайдеров, запрет на передачу определенных файлов и административные меры (вплоть до отключения компьютеров от сети Интернет).

Одним из наиболее эффективных способов идентификации аудио файлов на основе их содержимого является метод, широко известный как технология аудио отпечатков, названная по аналогии с методом идентификации человека по его отпечаткам пальцев 2. В последнее время технология аудио отпечатков получила широкое распространение не только для мониторинга P2P сетей, но и для контроля программ радио- и телепередач, мониторинга рекламы и контроля авторских отчислений. Технология аудио отпечатков лежит в основе ряда международных стандартов, включая MPEG-7 3. Значительный интерес к технологии проявляют многочисленные компании [4-13]. Следует отметить, что аудио канал играет также существенную роль в восприятии видео и зачастую является его неотъемлемой частью. Несмотря на то, что методы идентификации видео последовательностей основаны на других алгоритмах, рассмотрение которых выходит за рамки данной публикации, аудио алгоритмы в так же могут быть использованы для идентификации видео фрагментов. В статье рассматриваются современные методы идентификации аудио материалов, основанные на технологии аудио отпечатков.

Идея метода. Аудио отпечаток представляет собой цифровую последовательность, которая описывает характерные и наиболее важные с точки зрения психоакустики компоненты аудио сигнала и имеет относительно небольшой размер (по сравнению с размером исходного сигнала).

Следует отметить, что изначально понятие отпечатка применительно к аудио информации было использовано как определение специального случая идентификации материалов, основанного на использовании так называемых водяных знаков – специальных закодированных сигналов, которые, будучи добавлены в оригинальный сигнал, практически не заметны для человека, но которые затем могут быть извлечены и декодированы. В этом случае различные водяные знаки могут быть добавлены в разные версии одного и того же аудио материала и в дальнейшем использованы для определения источника нелегальных копий. Хотя помеченные водяными знаками версии будут звучать практически одинаково, но анализ водяных знаков позволит определить какой конкретный вариант использовался для создания копии [14-15]. Этот подход, в частности, используется Secure Digital Music Initiative (SDMI) [16]. Однако на практике оказалось, что такие маркеры имеют ряд недостатков и их применение ограничено. Было установлено, что трудно, а иногда и невозможно получить маркеры, которые действительно не слышны человеком при прослушивании высококачественного оригинала, но в то же время достаточно устойчивы к различным искажениям, включая сжатие. Кроме того, этот подход не может быть использован для идентификации материалов, которые были созданы и выпущены ранее и не содержат никаких маркеров.

В дальнейшем понятие аудио отпечаток стали использовать для названия новой технологии, которая позволяет для данного аудио фрагмента получить цифровую последовательность, позволяющую од-

нозначно идентифицировать этот сигнал без его модификации 18.

Основным важным свойством аудио отпечатка является возможность его использования для эффективной классификации и сравнения аудио сигналов, исходя из их перцептуального сходства. Этот подход позволяет заменить сравнение двух обычно больших по объему и возможно значительно искаженных сигналов, на сравнение соответствующих более компактных и устойчивых к искажениям отпечатков. В процессе обработки исходный аудио сигнал разбивается на последовательные фрагменты, для каждого из которых генерируется отпечаток. Полученные отпечатки обычно хранятся в базе данных вместе с информацией об аудио фрагменте и могут быть использованы как индекс для поиска метаданных. Использование отпечатков вместо исходных аудио сигналов имеет существенные преимущества, в частности предъявляет меньшие требования к размеру необходимой памяти и хранилища данных и позволяет производить более эффективный поиск в базе данных. Существенной особенностью аудио отпечатков является возможность использования их для сравнения аудио сигналов подверженных искажениям и содержащих шумы. В частности, одним из применений является определение степени искажений и целостности аудио для выявления модификаций и манипуляций, произведенных над исходным сигналом 19. К методам получения и анализа аудио отпечатков предъявляются следующие требования:

1. Отпечаток должен содержать максимум акустически значимой (слышимой человеком) информации. Этот же отпечаток должен быть достаточно уникален для того, чтобы быть отличным при поиске в базе данных, содержащей большое количество отпечатков (обычно исчисляемое миллиардами).

2. Нечувствительность к различным искажениям. Отпечатки, полученные при анализе одного и того же сигнала из разных источников, подвергнутых цифровым (сжатие с потерями, фильтрация) и аналоговым (запись на магнитную ленту, микрофон, реверберация) искажениям, а также при наличии шума должны быть максимально похожи.

3. Компактность, надежность и простота вычислений.

Исходя из вышеизложенного, система обработки аудио отпечатков должна состоять из двух компонентов: алгоритма для вычисления отпечатков аудио сигнала и алгоритма для эффективного поиска соответствующего отпечатка в базе данных. При разработке алгоритмов и их реализации в обоих случаях одним из основных требований является скорость, причем зачастую вычисление отпечатков может быть осуществлено на портативных устройствах в процессе записи сигнала в реальном масштабе времени, например на сотовый телефон. Созданный отпечаток, имеющий относительно небольшой размер, затем передается от клиента на сервер, где производится поиск соответствующих данных, которые могут быть обратно переданы клиенту.

Методы получения аудио отпечатков. Простейшим способом получения отпечатка аудио файла могло бы быть прямое сравнение цифровых последовательностей. Эффективная реализация этого метода состоит в вычислении хэш-функции, например MD5 (Message Digest), SHA-1 (Secure Hash Algorithm) или CRC (Cyclic Redundancy Checking) для получения компактного представления файла. Полученный таким образом отпечаток описывает формат, в котором хранятся данные и не может служить критерием для идентификации собственно содержимого аудио файла. Этот способ не может быть использован для идентификации даже незначительно искаженных аудио сигналов.

Существует ряд методов идентификации аудио материалов на основании их содержимого. E. Wold et al. (Muscle Fish) 20 описал систему для сравнения и нахождения сходных звуков. Эта система выделяет основные перцепционные параметры звука такие, как громкость, тональность, тембр, полоса частот, ритм, темп и анализирует, как они изменяются во времени. Для каждого из этих параметров вычисляется среднее значение, дисперсия и автокорреляция. При сравнении музыкальных фрагментов в качестве критерия сходства используется расстояние между полученными векторами в евклидовом пространстве (Euclidean distance) 21. В дальнейшем, на этой основе была создана технология, которая успешно используется компанией Audible Magic 10, однако по причине явной коммерческой ориентации продукта конкретные детали реализации алгоритма недоступны.

Несколько иной подход был использован в технологии, названной АудиоДНК (AudioDNA), по аналогии с терминами, используемыми в биологии и генной инженерии, в частности при анализе генома²². Авторы предложили рассматривать музыкальные фрагменты как последовательности акустических событий, названных "аудио генами". Процедура получения АудиоДНК в основном базируется на анализе спектральных характеристик сигнала. Требуемые спектральные параметры вычисляются с использованием Фурье анализа, с последующим применением дополнительных преобразований, часто используемых для распознавания речи, в частности Mel-частотных кепструм коэффициентов (Mel-Frequency Cepstral Coefficients, MFCC). Для вычисления MFCC спектр Фурье, сглаживается и разбивается на частотные диапазоны, расположенные согласно так называемой Mel-шкале. Mel-шкала была разработана для моделирования способности человеческого уха распознавать различные тоны и является линейной для частот менее 1000 Гц и логарифмической для более высоких частот. На следующем этапе производится вычис-

ление амплитуды сигнала в каждом диапазоне с последующим логарифмированием амплитуды и частотным преобразованием полученных коэффициентов. В качестве частотного преобразования обычно используется дискретное косинусное преобразование (DCT), применение которого позволяет сконцентрировать спектральные данные в области коэффициентов с низкими частотами²³.

Каждый индивидуальный “Аудио Ген” представляется в виде скрытой Марковской модели (Hidden Markov Model, HMM)²⁵ и на окончательном этапе наиболее вероятная последовательность АудиоГенов определяется с помощью алгоритма Витерби (Viterbi)²⁷.

Скрытые Марковские модели широко используются в алгоритмах распознавания образов и речи. В основе лежит понятие Марковской цепи. Марковская цепь состоит из ряда состояний, связанных возможными переходами между ними. Каждому переходу соответствует определенная вероятность, а каждому состоянию – генерируемый код (символ). Понятие скрытой Марковской модели базируется на Марковской цепи, но отличается от нее тем, что генерация кода (символа) при переходе в новое состояние так же является вероятностным событием.

В силу вероятностного построения модели, однозначно восстановить последовательность переходов по сгенерированной последовательности символов невозможно. Определенная вероятность существует для практически любой последовательности состояний той же длины. Наиболее вероятная для данной последовательности полученных символов последовательность состояний может быть получена с помощью алгоритма Витерби.

Приведенные выше алгоритмы требуют значительных вычислительных ресурсов. Одним из методов, которые не требуют большого количества вычислений, является метод предложенный J.A. Haitsma (Philips)²⁹. Отпечаток для аудио фрагмента длиной 3 секунды состоит из 256 последовательных 32-битные суб-отпечатков, генерируемых с интервалом в 11.7 миллисекунд. Для вычисления суб-отпечатков сигнал разбивается на перекрывающиеся фрагменты длиной 0.37 секунд и фактором перекрытия 31/32 и преобразуются во временно-частотное представление (спектрограмму), используя преобразование Фурье (FFT). Диапазон частот от 300 Гц до 2000 Гц разделяется на 33 неперекрывающихся участка с логарифмическим распределением для того, чтобы частотное разделение соответствовало свойствам аудиторной системы человека. Авторами было показано, что знак изменения энергии в каждом диапазоне одновременно во времени и по частоте является уникальной и устойчивой к искажениям характеристикой любого аудио сигнала.

Если мы обозначим энергию сигнала диапазона m фрагмента n как $E(n, m)$ и m -ный бит суб-отпечатка фрагмента n как $F(n, m)$, то биты суб-отпечатка могут быть определены следующим образом:

$$F(n, m) = \begin{cases} 1 & \text{if } E(n, m) - E(n, m+1) - (E(n-1, m) - E(n-1, m+1)) > 0 \\ 0 & \text{if } E(n, m) - E(n, m+1) - (E(n-1, m) - E(n-1, m+1)) \leq 0 \end{cases} \quad (1)$$

Если представить спектрограмму как матрицу M размерности 33×256 , приведенная выше операция соответствует фильтрации спектрограммы с помощью 2-х мерного фильтра, с ядром равным

$$F_{\omega, t} = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Для анализа сходства двух отпечатков используется критерий, основанный на количестве битовых отличий (Hamming distance). Отпечатки считаются похожими, если количество битовых отличий лежит ниже предела T , который определяет соотношение правильно и неправильно идентифицированных отпечатков. Для того, чтобы выбрать предел T предположим, что процесс генерации отпечатков дает случайную последовательность битов. В этом случае количество битовых ошибок будет иметь биномиальное распределение (n, p) , где n равно количеству полученных битов и p ($=0.5$) является вероятностью того, что полученные значения равны ‘0’ или ‘1’. Так, как количество битов довольно велико, то биномиальное распределение может быть аппроксимировано нормальным распределением со средним $\mu = np$ и стандартной девиацией $\sigma = \sqrt{np(1-p)}$. Однако на практике последовательные суб-отпечатки имеют высокую корреляцию за счет того, что аудио фрагменты, используемые для их вычисления, имеют значительное перекрытие. Высокая корреляция между суб-отпечатками приводит к большему значению стандартной девиации. В результате экспериментов с использованием базы данных содержащих 10000 песен было установлено, что стандартная девиация распределения коэффициента битовых ошибок составляет 0.0148, что примерно в 3 раза выше, чем значение 0.0055 ожидаемое в случае случайного распределения. С учетом этого была модифицирована формула расчетов и получена вероятность ложных (ошибочных) совпадений 8192-битных последовательностей (3 секунды аудио). Она составляет

$$\operatorname{erfc}(6.4)/2 = 3.6 \cdot 10^{-20}.$$

Одним из недостатков описанного выше метода является его высокая чувствительность к изменениям скорости проигрывания аудио материалов. Увеличение (уменьшение) скорости вызывает сжатие (растяжение) спектрограммы, как во времени, так и по частоте. Например, увеличение скорости на 2% приводит к смещению 255-го суб-отпечатка в позицию 250-го суб-отпечатка. Гораздо большей является проблема рассогласования по частоте. Так как биты суб-отпечатков вычисляются на основании разницы в энергии соседних частотных диапазонах, то при масштабировании спектра аудио сигнала вероятность получения ошибочных значений значительно увеличивается.

Для компенсации эффектов, связанных с масштабированием спектра сигнала при его сжатии/растяжении во времени была предложена модификация описанного выше метода, основанная на получении отпечатков в масштабно-инвариантном пространстве используя преобразование Фурье-Меллина (Fourier-Mellin)³⁰.

Измененный алгоритм включает дополнительное частотное логарифмическое масштабирование спектра мощности с последующим преобразованием Фурье (FFT). Смена системы координат на логарифмическую позволяет заменить сжатие спектра сигнала, вызванное изменениями скорости, на линейный сдвиг спектральных коэффициентов по частоте. Последующее преобразование Фурье приводит к тому, что линейный сдвиг переходит в фазовый, что в свою очередь исключает его влияние на амплитуду полученного спектра. Дополнительно авторы использовали локальную нормализацию спектра для уменьшения влияния частотных искажений.

Применение преобразования Фурье к спектру мощности в логарифмической частотной системе координат делает приведенный выше алгоритм устойчивым к масштабированию сигнала во времени. Аналогичные результаты были получены при замене преобразования Фурье на автокорреляцию³¹. Инвариантность автокорреляции к сдвигу следует из соотношения автокорреляции и преобразования Фурье и, соответственно, последний метод с можно рассматривать как разновидность методов, к которому также относится приведенный выше метод, основанный на преобразовании Меллина. Косвенным подтверждением этому является тот факт, что в ходе экспериментов в обоих случаях были получены практически идентичные результаты.

Оригинальный подход, к решению задачи идентификации искаженных аудио сигналов был представлен в ³². Авторы использовали методы, широко используемые для распознавания графических образов, в частности для распознавания лица человека. Особенностью данного подхода является представление спектрограммы аудио сигнала в виде графического изображения. Данный подход широко используется для визуализации и исследования аудио сигналов с помощью различных компьютерных программ, но в данной работе впервые были предложен метод фильтрации изображения спектрограммы с последующим извлечением ее характеристик с целью идентификации сигнала. Конкретная реализация данного метода представляет собой модифицированный метод предложенный J.A. Naitsma ²⁹, в котором вместо единственного фильтра используется набор из нескольких Хаар фильтров. Хотя данная работа еще официально не опубликована, предварительные результаты доступные в Интернете позволяют считать, что предложенный метод значительно превосходит все другие доступные в данное время методы по скорости поиска и возможности распознавания и идентификации сильно искаженных аудио сигналов.

Заключение. В настоящей работе были рассмотрены различные методы получения и использования новой технологии, известной как “аудио отпечаток”. На примере рассмотренных технологий было показано, что существующие алгоритмы обладают достаточной надежностью и позволяют распознавать даже сильно искаженные аудио фрагменты. Использование аудио отпечатков позволяет практически гарантированно идентифицировать музыкальные фрагменты, что может быть использовано в системах защиты и контроля распространения аудио информации.

РЕЗЮМЕ

Идентифікація аудіо є першим і, звичайно, найбільш технічно важким етапом контролю за розповсюдженням аудіо матеріалів й захисту авторських прав. Наведено, що методи аудіо відбитків можуть бути ефективно застосовані до ідентифікації аудіо. Технологія аудіо відбитків застосована на створенні математичного опису деяких унікальних рис аудіо сигналу. Відбитки що знаходяться у базі даних на сервері й можуть бути використані для порівняння й ідентифікації невідомих аудіо фрагментів. В роботі розглянуті проблеми, пов'язані із захистом аудіо матеріалів з представленням результатів оцінки існуючих методів ідентифікації аудіо сигналів і використанням аудіо відбитків і їх порівняння з методами водяних знаків.

SUMMARY

Content identification is the first and usually the most challenging step in the process of control of media distribution and copyright protection. It has been proven that audio fingerprinting techniques might be effectively used for content recognition. Audio fingerprinting is based on creating a mathematical description of some of the unique features of audio

signal such as speech or music. The fingerprints are stored on a server and may be used for comparison and identification of unknown audio sequence. In this paper we discuss some of the technical issues relating to the audio content protection and present results of evaluation of a method of content identification through the use of digital audio fingerprints and brief comparison with audio watermarking techniques.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. RIAA-IFPI. Request for information on audio fingerprinting technologies, 2001. <http://www.ifpi.org/site-content/press/20010615.html>
2. P. Shrestha, K. Ton, "Audio Fingerprinting In Peer-to-peer Networks," SMIR, 2004
3. E. Allamanche, "Content-based Identification of Audio Material Using MPEG-7 Low Level Description," ISMIR, 2001
4. Philips Audio Fingerprinting technology. <<http://www.research.philips.com/initiatives/contentid/audiofp.html>>
5. Microsoft, Redmond. Communication, Collaboration, and Signal Processing <<http://research.microsoft.com/research/ccsp/>>
6. Fraunhofer Institute, Erlangen. <<http://www.iis.fraunhofer.de/amm/download/audioid.pdf>>
7. University of Washington, Seattle. <http://www.ee.washington.edu/research/projects/proj_modulation_frequency.html>
8. Auditude website <<http://www.auditude.com>>
9. Relatable website <<http://www.relatable.com>>
10. Audible Magic website <<http://www.audiblemagic.com>>
11. Shazam website <<http://www.shazamentertainment.com>>
12. Moodlogic website <<http://www.moodlogic.com>>
13. Yacast website <<http://www.yacast.com>>
14. S.A. Craver, Wu. M, and B. Liu, "What Can We Reasonably Expect from Watermarks?," *Proceedings of the IEEE Workshop on Applications of Signal Processing to Audio and Acoustics*, New Paltz, NY, Oct. 2001.
15. Sai Ho Kwok, Christopher C. Yang, Kar Yan Tam: Intellectual Property Protection for Electronic Commerce Applications. *J. Electron. Commerce Res.* 5(1): pp. 1-13 (2004)
16. Secure Digital Music Initiative, "SDMI - Home," <<http://www.sdmi.org/>>, Sep. 2002.
17. M.D. Swanson *et al.*, "Current State of the Art, Challenges and Future Directions for Audio Watermarking," *IEEE International Conference on Multimedia Computing and Systems*, vol. 1, pp. 19-24, July 1999.
18. P. Cano, E. Gómez, E. Batlle, L. Gomes, M. Bonnet, "Audio Fingerprinting: Concepts and Applications," *Proceedings of 2002 International Conference on Fuzzy Systems Knowledge Discovery*, Singapore.
19. E. Gómez, P. Cano, L. de C.T. Gomes, E. Batlle, and M. Bonnet, "Mixed Watermarking-Fingerprinting Approach for Integrity Verification of Audio Recordings," *Proceedings of the International Telecommunications Symposium*, Natal, Brazil, Sept. 2002.
20. E.Wold, T.Blum, D. Keislar, J. Wheaton. Content-Based Classification, Search, and Retrieval of Audio. *IEEE Multimedia*, Vol. 3, No.3, 1996, pp. 27-36.
21. T.Blum, D. Keislar, J. Wheaton, E. Wold, "Method and article of manufacture for content-based analysis, storage, retrieval, and segmentation of audio information", US patent 5,918,223.
22. H. Neuschmied, H. Mayer, and E. Batlle. "Content-based identification of audio titles on the internet". *International Conference on Web Delivering of Music* 2001, 2001.
23. B. Logan, "Mel Frequency Cepstral Coefficients for Music Modelling," in *Proceedings International Symposium on Music Information Retrieval 2000*, Plymouth, USA, Oct. 2000.
24. E. Allamanche, J. Herre, O. Helmuth, B. Fröba, T. Kasten, and M. Cremer, "Content-Based Identification of Audio Material Using MPEG-7 Low Level Description," in *Proceedings of the International Symposium of Music Information Retrieval* (2001).
25. L. R. Rabiner, "A Tutorial on Hidden Markov Models and Selected Applications in Speech Recognition," in *Proceedings of the IEEE*, Vol.77, No.2, pp. 257-286 (1989).
26. E. Batlle, C. Nadeu, and J. Fonollosa, "Feature Decorrelation Methods in Speech Recognition. A Comparative Study," in *Proceedings of International Conference on Speech and Language Processing*, Sydney, Australia, pp. 951-954 (1998).
27. A. J. Viterbi, "Error Bounds for Convolutional Codes and an Asymptotically Optimum Decoding Algorithm," *IEEE Transactions on Informational Theory*, vol. 13, no. 2, pp. 260-269, (2001).
28. Algorithmics group at the Max Planck Institute for Molecular Genetics. The General Hidden Markov Model LGPL-ed library (GHMM), <<http://ghmm.org/>>
29. J. Haitsma, and T. Kalker, "A Highly Robust Audio Fingerprinting System", *Proc. of the 3rd Int. Symposium on Music Information Retrieval*, pp. 144-148, Oct. 2002.
30. Sd Jin Soo Seo, J. Haitsma, T. Kalker, "Linear speed-change resilient audio fingerprinting", *Proc. IEEE Benelux Workshop on Model based Processing and Coding of Audio (MPCA-2002)*, Leuven, Belgium, November 15, 2002
31. J. Haitsma and T. Kalker. Speed-change resistant audio fingerprinting using auto-correlation. *Conf. on Acoustics, Speech and Signal Processing, IEEE ICASSP*, Vol.4, pp.728-731, 2003.
32. Yan Ke, Derek Hoiem, Rahul Sukthankar, "Computer Vision for Music Identification", *Proceedings of Computer Vision and Pattern Recognition*, 2005. (to appear).

Надійшла до редакції 20.06.2005 р.

КОРОТКІ ПОВІДОМЛЕННЯ

УДК 641.18:581.526.42

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БУРОУГОЛЬНЫХ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ДРЕВЕСНО-КУСТАРНИКОВЫЕ ПОРОДЫ СООБЩЕНИЕ 1. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГУМАТОВ АММОНИЯ И ОСТАТОЧНЫХ УГЛЕЙ НА СЕМЕНА, СЕЯНЦЫ И САЖЕНЦЫ ЛЕСНЫХ КУЛЬТУР

В.А.Бородавка, Т.Н.Короткова*, Н.Г.Пизюк*, Ю.Н.Зубкова, А.В.Бутюгин, В.А.Булли, И.А.Рыктор*

** Мариупольская лесная научно-исследовательская станция*

В последние десятилетия в лесоводственной практике возросла потребность в посадочном материале и повысились требования к его качеству. Решить эти задачи можно путем интенсификации получения посадочного материала. Одним из возможных путей реализации этой задачи является широкое применение ростовых веществ. На предприятиях лесного хозяйства применяется ряд ростовых веществ (гетероауксин, янтарная кислота, индолилмасляная кислота и др.), прошедших производственные испытания. Обзор публикаций последних лет показывает, что чаще всего находят применение ауксины при вегетативном размножении декоративных пород и интродуцентов. Основные цели, которые достигаются при использовании стимуляторов: повышение всхожести семян, стимуляция прорастания семян, стимуляция корнеобразования и укоренения, повышение приживаемости черенков, саженцев и сеянцев, регуляция плодоношения, акклиматизация растений и т.д.

Фундаментальные работы по вопросу изучения природы действия ауксинов принадлежат Ф.В. Венту и Н.Г. Холодному. Авторы исследовали влияние регуляторов роста на морфогенез у растений (30-ые годы). Несколько позже над этим вопросом продолжительное время работал Н.А. Любинский, который исследовал влияние α -нафтилуксусной кислоты (НУК) на укоренение черенков дуба черешчатого [1].

Большая работа по изучению генеративной способности (около 200 пород) проведена в Государственном Ботаническом Саду АН России, где для предпосадочной обработки черенков применялись индолилмасляная кислота (ИМК), индолилуксусная кислота (ИУК), янтарная кислота [2]. В работах М.И. Докучаева приведены данные, которые свидетельствуют о положительном влиянии стимуляторов роста, используемых при вегетативном размножении хвойных пород. Представлены данные по применению гуматов натрия при вегетативном размножении кустарников (калины обыкновенной, кизильника блестящего, сирени обыкновенной, снежноягодника кистевого, таволги иволистной). Результаты по укореняемости черенков в случае их предпосадочной обработки ИУК и ИМК превышают эффективность действия гумата натрия [3].

В качестве добавок в растворы практикуется введение сульфата аммония, сахарозы, марганцевокислового калия. Положительные результаты получены для ряда различных видов [4].

В Центральном Ботаническом Саду АН Беларуси освоена технология зеленого черенкования облепихи крушиновой. Наряду с изучением влияния на ризогенез внешних условий среды, сроков черенкования и других факторов, испытаны и стимуляторы роста – ИМК (50 мг/л), ИУК (100 мг/л), НУК (50 мг/л), KMnO_4 (0,01%), аскорбиновая кислота (1,5%). Из вышеуказанных ростовых веществ наиболее эффективное влияние на ризогенез оказывают ИМК и ИУК. Кроме того, в качестве ростовых веществ испытаны эскулитин, кофейная кислота, смеси эскулитина с ИУК, ИМК, НУК, смеси кофейной кислоты с ИМК и НУК [5].

Выполнены обширные научно-производственные опыты с ИУК и калийной солью гетероауксина (ГКС) на базе Западно-Сибирской зональной почвенно-климатической лаборатории (1980-1986 гг.). Применяли 0,002%-ные растворы стимуляторов для обмакивания корневых систем. Результаты показали, что испытанные вещества способствуют приживаемости сеянцев кедра, сосны и ели в первые два года повсеместно на 5-10%. Положительное влияние ростовых веществ на растения прослеживалось и в последующие годы [6].

Интересные результаты получены при изучении новых стимуляторов: нортиола и агростелина. Экспериментальные данные свидетельствуют о преимуществе препарата агростелина в сравнении с ИМК и ИУК для укоренения зеленых черенков калины обыкновенной [7].

Обширные исследования в области применения регуляторов роста для прорастания семян, стимуляции корнеобразования, укоренения, регуляции плодоношения, акклиматизации растений выполнены Т.В. Лихолотом [8].

Однако, стимуляторы роста в лесном хозяйстве используются чаще в научных целях и не получили широкого распространения на практике по ряду причин, основной из которых является недостаточное финансирование исследований по применению и внедрению стимуляторов в данной области. Таким образом, в настоящее время остается неразрешенной проблема внедрения в лесоводственную практику доступных и экологических стимуляторов и адаптогенов. Ожидаемый результат: сокращение сроков дости-

жения сеянцами стандартных размеров, повышение всхожести семян и укореняемости черенков, увеличение процента приживаемости и сохранности культур, что позволит увеличить выход посадочного материала без задействования новых площадей и повысить качество выполнения лесокультурных работ.

Особую актуальность приобретает использование биостимуляторов гуматного типа – эффективных и экономичных физиологически активных веществ (ФАВ). В ряду используемых ФАВ, гуматы выгодно отличаются простотой применения, хорошей отзывчивостью к ним культур и видов древесно-кустарниковых пород, низкой ценой. В связи с вышеизложенным, НИО «Нетопливное использование углей и утилизация отходов энергетической промышленности» Донецкого национального университета проведена научно-исследовательская работа по применению гумата аммония и остаточных бурых углей в качестве ростовых веществ в лесном хозяйстве на базе Мариупольской ЛНИС в период с 1989 г. по 1993г. Основные цели исследований:

- определение степени отзывчивости семян древесно-кустарниковых пород на предпосевную обработку;
- испытание обработки корневых систем сеянцев и саженцев при посадке с целью уменьшения послепосадочной депрессии и лучшей приживаемости и сохранности культур;
- изучение реакции сеянцев и саженцев на внекорневую подкормку водными растворами препаратов;
- стимулирование регенерационной способности черенков путем предпосадочной обработки.

МЕТОДИКА

В связи с отсутствием фундаментальных исследований в области применения гумата аммония и остаточных углей, работа носила поисковый характер и базировалась на данных, полученных при работе с вышеуказанными препаратами в смежных областях. В процессе выполнения работ опытным путем определены оптимальные концентрации гумата аммония и остаточных углей для тех или иных древесно-кустарниковых пород и оптимальные способы обработки семенного и растительного материала.

Применяли разбавленные растворы гумата аммония следующих концентраций в %: в 1991 г. – $2,5 \cdot 10^{-6}$; $2,5 \cdot 10^{-5}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-3}$; в 1992 - 1993 гг. – $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$; $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$; $3,0 \cdot 10^{-6}$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$. Остаточные угли использовали для приготовления болтушки с концентрацией 0,25 и 0,50 %.

На растительных объектах использовали различные методики обработки указанными препаратами семян, сеянцев и саженцев.

По способу обработки семян опыты заложены по трем вариантам:

- обработка полусухим способом по промышленному образцу;
- кратковременная обработка с последующей сушкой;
- замачивание семян.

В первом варианте навеску семян тщательно перемешивали с рабочим раствором из расчета 10 мг стимулятора на 1 кг семян, при этом стимулятор адсорбируется на поверхности оболочки. Второй вариант обработки: семена погружали в емкость с раствором, после чего просушивали и высевали в грунт. В третьем варианте семена замачивали в растворе в течение 24 ч, просушивали до состояния сыпучести и высевали вручную с соблюдением норм посева и глубины заделки.

Внекорневую обработку сеянцев и саженцев проводили двукратно в период активного роста ручным опрыскивателем. Рабочие растворы готовили непосредственно перед работой. Во избежание ожогов листьев и хвои мероприятия проводили в нежаркое время суток.

Намачивание корневых систем сеянцев и саженцев в растворах гумата аммония и остаточных углей осуществляли за 24 часа до посадки. Для этого на основе стимулятора готовили болтушку.

При проведении инвентаризаций определены основные показатели: приживаемость, сохранность, высота, процент укоренения, величина прироста согласно общепринятым методикам [9]. Полученные данные обработаны методом вариационной статистики [10,11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В период 1990 - 1993 гг. выполнены экспериментальные исследования по изучению воздействия гумата аммония на морфогенез сеянцев при проведении предпосевной обработки семян. Семенное размножение – наиболее распространенный способ получения посадочного материала на данном этапе развития лесохозяйственного производства. У семян древесно-кустарниковых пород в процессе эволюции выработалась способность прорастать при определенных условиях внешней среды. Существует несколько групп, которые включают породы, имеющие различный вид семенного покоя. Для некоторых пород (сосна, ель, лиственница, ильмовые и др.) достаточно создать необходимый комплекс внешних условий среды, чтобы обеспечить дружное появление всходов. Это так называемый, вынужденный покой семян, не вызванный особенностями внутреннего строения зародыша и особенностями наружной оболочки семян. Другая форма – органический покой - обусловлена следующими причинами: твердость околоплодника, недоразвитие зародыша, определенное состояние эндосперма, непроницаемость покровов семян и т. д. В связи с этим возникает необходимость сократить период органического покоя. Для этого применяют ряд

способов: стратификация семян, скарификация семян, намачивание, обработка микроэлементами, гидро-термическое воздействие, обработка стимуляторами роста.

Опыты по испытанию гумата аммония на семенном материале были заложены для следующих пород:

- 1) осенью 1990 г. высеяны орех грецкий (*Juglans regia* L.), лещина обыкновенная (*Corylus avellana* L.), облепиха крушиновая (*Hippophae rhamnoides* L.);
- 2) весной 1991 г.: шелковица белая (*Morus alba* L.);
- 3) весной 1992 г.: лиственница сибирская (*Larix sibirica* Ledeb.);
- 4) осенью 1992 г.: клен татарский (*Acer tataricum* L.), клен ясенелистный (*Acer negundo* L.);
- 5) весной 1993 г.: лох узколистный (*Elaeagnus angustifolia* L.), туя западная (*Thuja occidentalis* L.), черемуха позднецветная (*Padus serotina* (Ehrh.) Ag.), бундук канадский (*Gymnocladus canadensis* Lam.), акация белая (*Robinia pseudoacacia* L.).

В ходе трехлетних исследований получен богатый экспериментальный материал для оценки физиологической активности гумата аммония при использовании его в предпосевной обработке семян различными вышеуказанными способами. Результаты приведены в таблицах 1,2,3. В некоторых случаях трактовка результатов была осложнена совокупностью взаимодействующих факторов: внешняя среда, сроки посадки, агротехнические мероприятия, специфические особенности различных культур. Например, сеянцы облепихи крушиновой (семена получены из совхоза «Радужный» Челябинской области) после появления массовых всходов начали усыхать как на контрольных, так и на опытных участках в 1990 г. Наиболее вероятная причина гибели сеянцев – специфические особенности реакции данной культуры на климатические условия.

В 1991 г. получены положительные результаты действия гумата аммония на шелковицу белую. Данные по обследованию посевов культуры приведены в таблице 1. Во всех вариантах опыта выявлено ростостимулирующее влияние гумата аммония на сеянцы. При кратковременном замачивании с последующей просушкой семян рост сеянцев был меньше контрольных лишь при использовании раствора концентрации $2,5 \cdot 10^{-3}$ %. В остальных вариантах высоты превышают контрольную высоту в 1,2-2,8 раза. Амплитуда колебания значений диаметров менее выражена, лишь при концентрации $2,5 \cdot 10^{-6}$ % она гораздо больше контрольной (2,5-4,1 мм).

При полусухом способе обработки по промышленному образцу и замачивании семян высоты и диаметры сеянцев значительно превышают контрольные. Наибольшие приросты получены в случае применения полусухого способа обработки раствором $2,5 \cdot 10^{-4}$ % (211,4% - прирост; 311,4% - абсолютные значения). Какая-либо вертикальная закономерность относительно величины диаметров и высот, с одной стороны, и концентрации рабочего раствора, с другой стороны, при всех способах обработки не выявлена. Однако, это могло быть результатом влияния на сеянцы случайных негативных факторов возделывания на конкретном земельном участке (уменьшение площади питания из-за сорной растительности, частичное притенение).

В апреле 1992 г. семена лиственницы сибирской обработаны гуматом аммония. Использованы два различных концентрата с исходными концентрациями 1% и 3%. Рабочие растворы готовили разбавлением до концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ % и $3 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ %; замачивали семена на 24 часа, контроль – вода. Первые всходы появились через 25 дней после посева во всех вариантах. Однако, массовые всходы в вариантах варьировали по срокам. Наиболее ранние соответствовали вариантам с использованием низких концентраций ($1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ %; $3 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-5}$ %).

После соответствующей обработки (замачивания семян на 24 часа в растворах гумата аммония концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ %; $2,5 \cdot 10^{-6}$ - $2,5 \cdot 10^{-3}$ %), осенью 1992 г. были высеяны семена кленов, весной 1993 г. – семена лоха узколистного, туй западной, черемухи позднецветной, бундука канадского, акации белой. Кроме обработки стимуляторами, семена бундука и лоха подвергались гидротермическому воздействию для размягчения оболочек. На основании проведенных работ получены ценные практические результаты. Данные инвентаризаций посевов сеянцев и дендрометрических обмеров представлены в таблице 2.

У опытных растений сокращаются периоды появления массовых всходов (до 5 дней) по сравнению с контролем, что в дальнейшем играет определенную роль в получении большего количества стандартных сеянцев; повышаются таксационные показатели; понижается коэффициент вариации (высоты сеянцев не различаются более, чем на 3-5 %).

Таблица 1.

Таксационные показатели сеянцев шелковицы белой в зависимости от предпосевной обработки семян гуматом аммония

Способ обработки семян	Концентрация раствора гумата, %	Высота, см			Диаметр, мм		
		X	X _{min} - X _{max}	% к контролю	Y	Y _{min} - Y _{max}	% к контролю
Контроль	-	7,2	6,6 - 7,9	100,0	2,3	2,1 - 2,5	100,0

Обработка с последующей сушкой	$2,5 \cdot 10^{-6}$	20,4	18,6 – 22,4	283,3	4,1	3,4 – 4,5	178,3
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	8,8	7,9 – 9,6	121,8	2,1	1,9 – 2,3	91,3
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	11,2	12,2 – 10,2	155,6	2,3	2,6 – 2,8	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,9	7,7 – 8,1	95,8	1,8	1,9 – 1,7	78,3
Обработка полусухим способом	$2,5 \cdot 10^{-6}$	17,4	15,9 – 18,1	236,6	3,4	3,8 – 2,9	147,8
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	18,0	16,8 – 19,2	250,0	3,8	4,3 – 3,5	167,8
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	22,4	20,7 – 24,9	311,1	3,9	3,7 – 4,3	173,5
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	19,6	18,3 – 20,9	272,2	3,5	2,9 – 4,0	152,2
Замачивание семян	$2,5 \cdot 10^{-6}$	15,3	14,4 – 16,2	212,8	3,2	2,9 – 3,5	139,1
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	21,4	19,5 – 23,2	296,8	3,4	3,0 – 3,8	147,8
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	14,9	13,9 – 15,9	207,0	3,9	3,7 – 4,3	173,5
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	21,7	20,0 – 23,4	301,2	3,2	2,9 – 3,4	138,7

Таблица 2.

Таксационные показатели сеянцев древесных пород в зависимости от предпосевной обработки семян гуматом аммония

Порода	Концентрация раствора гумата, %	Сроки появления массовых всходов (дни)	Сохранность, %	Высота		Диаметр	
				Средняя, см	% к контролю	Средний, мм	% к контролю
Клен татарский	Контроль	5	98	15,7±1,33	100	1,9 ± 0,33	100
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	5	98	16,3±1,67	104	1,9 ± 0,98	100
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5	100	18,3±1,22	117	2,1 ± 0,73	108
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	90	17,8±1,03	113	2,1 ± 0,65	110
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	10	90	13,6±1,23	87	1,6 ± 0,76	84
Клен татарский	$2,5 \cdot 10^{-6}$	5	98	16,8 ± 1,00	107	2,0 ± 0,54	103
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	5	96	17,1 ± 1,22	109	2,0 ± 0,33	105
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	8	95	15,5 ± 1,01	99	1,8 ± 0,34	95
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	10	92	14,6 ± 1,17	93	1,7 ± 0,55	89
Клен ясенелистный	Контроль	8	92	28,0 ± 1,03	100	3,3 ± 0,27	100
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	6	92	28,3 ± 1,22	101	3,5 ± 0,12	106
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	6	92	28,9 ± 1,34	103	3,5 ± 0,77	106
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	92	27,8 ± 1,12	99	3,1 ± 0,88	94
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	7	90	23,1 ± 1,89	93	3,1 ± 0,55	92
Клен ясенелистный	$2,5 \cdot 10^{-6}$	7	95	28,3 ± 1,00	101	3,4 ± 0,65	103
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	6	96	29,6 ± 1,07	106	3,5 ± 0,77	106
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	6	98	30,3 ± 1,56	108	3,4 ± 0,56	103
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	6	95	25,6 ± 1,67	91	3,2 ± 0,43	97
Туя западная	Контроль	15	66	2,9 ± 0,56	100	Не определяли	
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	15	61	3,1 ± 0,29	107		
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	8	72	3,6 ± 0,69	124		
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	12	68	3,0 ± 0,25	103		
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	15	65	2,8 ± 0,56	93		
Туя западная	$2,5 \cdot 10^{-6}$	8	70	4,1 ± 0,56	141	Не определяли	
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	8	68	3,7 ± 0,55	127		
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	10	66	2,9 ± 0,67	100		
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	12	95	2,7 ± 0,45	91		
Лох узколистный	Контроль	14	70	18,3 ± 1,76	100	2,1 ± 0,87	100
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	12	72	18,0 ± 1,45	98	2,0 ± 0,31	95
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	8	75	20,5 ± 1,03	112	2,4 ± 0,67	114
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	10	72	19,5 ± 1,32	107	2,1 ± 0,57	100
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	14	70	15,9 ± 1,22	97	1,9 ± 0,23	90
Бундук канадский	Контроль	18	100	15,8 ± 1,89	100	2,6 ± 1,65	100
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	15	100	20,9 ± 1,85	132	3,0 ± 1,29	115
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	15	100	20,1 ± 1,78	127	3,2 ± 1,77	123
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	18	100	15,9 ± 1,56	101	2,7 ± 1,34	104
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	21	100	15,3 ± 1,78	97	2,5 ± 1,13	96

Акация белая	Контроль	8	61	13,3 ± 1,89	100	Не определяли	
	2,5·10 ⁻⁶	6	65	16,2 ± 2,12	122		
	2,5·10 ⁻⁵	6	62	15,7 ± 1,89	118		
	2,5·10 ⁻⁴	8	50	10,9 ± 2,12	82		
	2,5·10 ⁻³	8	56	9,7 ± 1,34	73		
Черемуха позднecвет-ная	Контроль	14	75	32,3 ± 1,15	100	2,3 ± 1,07	100
	1,0·10 ⁻⁶	14	75	31,7 ± 1,28	98	2,2 ± 1,01	97
	1,0·10 ⁻⁵	10	80	38,6 ± 2,02	120	2,9 ± 1,17	126
	1,0·10 ⁻⁴	12	80	36,6 ± 1,19	113	2,1 ± 0,56	91
	1,0·10 ⁻³	17	78	27,3 ± 2,56	85	2,1 ± 0,98	91

Совокупная оценка проявленных биоактивных свойств гумата аммония на различных древесно-кустарниковых культурах при замачивании семян показала, что максимально эффективными в ряду исследованных являются концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ % и $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ %. На основании результатов предыдущих лет целесообразно включить в этот ряд концентрации $3 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ %.

Биоактивные свойства гумата аммония и остаточных углей были также изучены в опыте с использованием предпосадочного намачивания корневых систем сеянцев и саженцев древесных и кустарниковых пород. В то же время на практике доказана эффективность его действия при стимуляции развития корневой системы. Это, в свою очередь, способствует лучшему росту, приживаемости, преодолению послепосадочной депрессии сеянцев и саженцев. Способ заключается в предпосадочном намачивании корневых систем в течение 10-24 часов в растворах ростовых веществ. При этом применяют такую же концентрацию растворов, как и для предпосевной обработки семян или внекорневой обработки растений.

Гуматы аммония и остаточные угли являются эффективными адаптогенами, поэтому были рекомендованы как средства для преодоления послепосадочной депрессии сеянцев, саженцев и корневых отпрысков при создании лесных культур на техногенных землях. оптимизации техногенных ландшафтов методом биологической рекультивации. В связи с вышесказанным Мариупольской ЛНИС при проработке темы «Оптимизация техногенных ландшафтов методом биологической рекультивации» использован способ обработки растворами гумата аммония и растворами на основе остаточных углей корневых систем сеянцев и саженцев при создании насаждений на внешних отвалах горнопромышленных выработок (ОАО «Новотроицкое РУ») и при посадке ели обыкновенной в питомнике.

Были использованы растворы гумата аммония с концентрацией в пределах $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ % ; $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ % и остаточные угли в виде 0,1 %, 0,25 % и 0,5 % растворов для предпосадочной обработки корневых систем (экспозиция – 24ч). В опыте задействованы следующие породы: акация белая, шиповник, снежноягодник кистевой, облепиха. Оценено влияние гуминовых препаратов на приживаемость, рост и развитие древесно-кустарниковых пород при создании лесных культур на рекультивируемых площадях. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Приживаемость, рост и сохранность растений в лесных культурах на отвале «Ольгинский» ОАО «Новотроицкое РУ» при обработке растворами гумата аммония и остаточных углей

Порода	Концентрация препарата, %	Приживаемость, %	Высота, см	Сохранность, %
Посадка 1991 года				
Обработка остаточным углем				
Акация белая	Контроль	-	190,5±3,89	80
	0,25	-	194,3±4,93	81
	0,50	-	187,0±4,52	76
Шиповник	Контроль	-	107,9±2,67	57
	0,25	-	121,5±3,56	61
	0,50	-	117,3±2,89	59
Посадка 1992 года				
Обработка остаточным углем				
Акация белая	Контроль	78	69,3±3,41	70
	0,10	90	97,4±3,45	82
	0,25	92	79,3±3,45	83
	0,50	87	87,3±2,76	82
Снежноягодник	Контроль	92	61,7±1,23	72
	0,50	70	58,7±2,56	65
Посадка 1993 года				
Обработка остаточным углем				
Акация белая	Контроль	62	35,8±1,23	58
	0,10	72	41,3±2,13	69

	0,25	67	37,6±2,34	65
	0,50	56	30,3±0,55	52
Обработка гуматом аммония				
Акация белая	Контроль	76	30,9±1,67	62
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	81	40,2±1,89	65
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	80	37,6±3,17	65
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	75	29,6±1,13	72
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	79	27,3±1,23	70
Облепиха	Контроль	69	17,3±2,13	58
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	70	19,8±1,56	69
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	71	20,1±2,13	68
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	72	19,6±1,37	69
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	76	15,7±1,24	59

Полученные результаты показывают, что низкие концентрации остаточных углей в ряду исследованных (0,1%, 0,25%) способствовали увеличению сохранности культур и приросту растений в высоту. Обработка корневых систем раствором концентрации 0,5% оказывает угнетающее действие на развитие всех опытных пород. В плане видовой чувствительности выявлено следующее: больший прирост по высоте соответствует концентрациям $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ %, но максимальные показатели сохранности семян соответствуют концентрациям $2,5 \cdot 10^{-4}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ %. Для семян облепихи лучшие показатели получены для концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ % - выше процент сохранности и высота в сравнении с контролем.

В целом, обработка стимуляторами роста гуматного типа (гумат аммония и остаточные угли) благотворно влияет на растения при использовании растворов гумата аммония с концентрациями $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ %; $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ % и болтушек остаточных углей – 0,1 % и 0,25 % при создании лесных культур на техногенных землях. Эффективность действия гуматов на растения увеличивается в неблагоприятных условиях произрастания, обусловленных микроклиматом объекта – низкой влажностью корнеобитаемого слоя, бедностью почвенных условий, незащищенностью от воздействия ветров возвышенных территорий.

Обработка корневых систем семян ели растворами гумата аммония с концентрациями $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-4}$ % с последующим выращиванием в питомнике дала положительные результаты. Увеличивалась приживаемость на 12-15 %. Применение болтушек остаточных углей с концентрациями 0,1 % и 0,25 % увеличивало приживаемость, процент сохранности и прироста по высоте семян. Повышение концентрации до 0,5 % оказывало угнетающее действие. Анализ данных позволяет заключить, что наиболее благотворное влияние гуминовых препаратов наблюдается при использовании низких концентраций в ряду исследованных.

Актуальность данной работы не утрачена в связи необходимостью увеличения лесонасаждений в Украине и в связи с комплексом уникальных свойств гуминовых стимуляторов-адаптогенов (многосторонность воздействия на растения, высокая эффективность и дешевизна при наличии отечественного сырья). Это подтверждается и работами российских ученых последних лет [12-15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования по применению гумата аммония и остаточных углей в качестве стимуляторов и адаптогенов в лесоводственной практике подтвердили целесообразность использования и высокую эффективность указанных препаратов.

Практическую ценность представляет то, что определена степень отзывчивости семян различных древесно-кустарниковых пород на предпосевную обработку разбавленными растворами гумата аммония с концентрациями от $1 \cdot 10^{-6}$ % до $3 \cdot 10^{-3}$ %. Во-вторых, установлены оптимальные для различных пород концентрационные пределы гуминовых веществ в составе растворов гумата аммония.

Установлено, что обработка растворами гумата аммония и болтушкой остаточных углей корневых систем семян и саженцев лесных пород, используемых для рекультивации техногенных ландшафтов, уменьшает послепосадочную депрессию и стимулирует приживаемость и сохранность культур.

Буроугольные гуминовые препараты являются наиболее перспективными для использования в лесном хозяйстве.

РЕЗЮМЕ

Вивчено вплив гуматів амонію з бурого вугілля та залишкового вугілля на насіння, сіянці та садженці лісових культур. Приведені результати дослідів. Встановлено стимулююча дія цих препаратів на ріст та розвиток рослин.

SUMMARY

Influence humates of ammonium from brown coal and residual coals on seeds, nurselings and seedlings forest cultures is investigated. Results of experiments were given. Stimulating action of these preparations on growth and development of plants is established.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Любинский Н.А. Физиологические основы вегетативного размножения растений. Киев: Из-во АН УССР.- 1957.- 222 с.
2. Балабушка В.К. О вегетативном размножении древесных интродуцентов с помощью стимуляторов роста// Лесное хозяйство.-1987- № 8.-С. 57 – 58.
3. Докучаев М.И. Вегетативное размножение хвойных пород.-М.: Лесная промышленность.-1967- 102 с.
4. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения // Под ред. Л.П. Христовой – Днепропетровск: Днепропетр. с.-х. ин-т.-1980- 307 с.
5. Гаранович И.М. Особенности вегетативного размножения облепихи при интродукции в Белорусии //Лесное хозяйство.-1984-№ 2.-С. 27 – 29.
6. Попивший И.И. Отзывчивость саженцев сосны и ели на действие регуляторов роста и микроэлементов // Лесное хозяйство.-1986- № 12.-С. 15 – 16.
7. Кісілевський І.Р., Мороз П.А. Вплив агростеїну на обкорінювання живців калини звичайної // Лісове господарство. Лісова, паперова і деревообробна промисловість.- 1989- № 2.-С. 11.
8. Лихолат Т.В. Регуляторы роста древесных растений. – М.: Лесная промышленность. – 1983. – 238 с.
9. Редько Г.И., Родин А.Р., Трещевский И.В. Лесные культуры. – М.: Лесная промышленность. – 1980. – 368 с.
10. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. – М.: Агропромиздат. – 1985. – 345 с.
11. Зайцев Г.Н. Математика в экспериментальной ботанике. – М.: Наука. – 1990. – 296 с.
12. Мухамедшин К.Д. и др Эффективность применения адаптогена – гумата калия – при совместном применении с гербицидом и удобрениями при выращивании сеянцев сосны обыкновенной в питомниках // Научн.тр. Моск.гос.ун-та леса.- 1999.- Вып.297.- С.62-66.
13. Раздайковин А.Н. и др. Адаптогенное действие эпина и гумата на проростки семян ели и сосны при воздействии гербицидов // Научн. тр. Моск.гос.ун-та леса.- 1999.- Вып.297.- С.56-61.
14. Пентелькин С.К., Пентелькина Н.В. Применение Агата-25К в лесном хозяйстве // Лесное хозяйство.-2001.- №2.- с. 41-43
15. Попова В.К., Маслов И.К. Размножение березы зелеными черенками // Вестник Центр.-Чернозем. Региональн. отд. наук о лесе Рос. Акад. естеств. наук Воронеж гос. Лесотехн. Академ.- 2000.-Вып. 3. – с. 14-17.

Надійшла до редакції 22.06.2005 р.