

УДК 531.38

О НОВОМ КЛАССЕ ПОЛИНОМИАЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ ГИРОСТАТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА БАРНЕТТА-ЛОНДОНА

А.В.Зыза

Введение. Актуальность построения решений в динамике твердого тела в квадратурах объясняется двумя причинами. Первая причина – возможность исследования свойств движения гиростата в построенных решениях; вторая причина – изучение интегрального многообразия уравнений движения в окрестности построенного решения.

Полиномиальные решения уравнений движения гиростата в различных силовых полях представляют особый интерес, поскольку их аналоги построены в классической задаче о движении тяжелого твердого тела известными учеными В.А.Стекловым, Н.Ковалевским, Д.Н.Горячевым (см. обзор [1]). Полиномиальные решения для уравнений Кирхгофа-Пуассона класса Стеклова-Ковалевского-Горячева подробно исследованы в [2], а класса Докшевича в работе [3].

Так как правые части уравнений движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона при определенных условиях аналогичны правым частям уравнений Кирхгофа, то оказалось возможным построение полиномиальных решений и уравнений движения гиростата в магнитном поле [4, 5]. При этом последние работы посвящены построению решений класса Стеклова-Ковалевского-Горячева. Следовательно, представляет большой интерес и исследование условий существования полиномиальных решений класса Докшевича [6] в рассматриваемой задаче.

Постановка задачи. Преобразование уравнений движения. Рассмотрим движение гиростата с неподвижной точкой в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Эффект Барнетта-Лондона состоит в том, что первоначально ненамагниченные и сверхпроводящие твердые тела при движении в магнитном поле намагничиваются вдоль оси вращения. Возникающая при вращении намагниченность линейно зависит от угловой скорости тела [7]. Магнитный момент тела при взаимодействии с внешним магнитным полем будет стремиться к направлению вектора напряженности магнитного поля. При этом взаимодействие вызванной вращением тела намагниченности с внешним магнитным полем приводит к прецессии вектора кинетического момента тела вокруг вектора поля [8].

Следуя работам [9, 10], запишем уравнения движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона

$$A\dot{\omega} = (A\omega + \lambda) \times \omega + B\omega \times \nu + \nu \times (C\nu - s), \quad \dot{\nu} = \nu \times \omega. \quad (1)$$

Первые интегралы уравнений (1) таковы

$$\nu \cdot \nu = 1, \quad (A\omega + \lambda) \cdot \nu = k. \quad (2)$$

Изменение полной энергии гиростата определяется соотношением

$$\left[\frac{1}{2}(A\omega \cdot \omega) - (s \cdot \nu) + \frac{1}{2}(C\nu \cdot \nu) \right]^{\bullet} = (B\omega \times \nu) \cdot \omega, \quad (3)$$

поэтому уравнения (1) не имеют интеграла энергии.

В уравнениях (1)–(3) приняты обозначения: A – тензор инерции гиростата; ω – угловая скорость гиростата; ν – единичный вектор, характеризующий направление магнитного поля; λ – гиростатический момент; s – вектор обобщенного центра масс; B и C – симметричные матрицы третьего порядка; k – постоянная интеграла; точка над переменными обозначает относительную производную.

Поскольку для уравнений (1) в общем случае допустимы только два первых интеграла (2), то для этих дифференциальных уравнений неприменима теория последнего множителя Якоби [1].

Если же для динамического уравнения из (1) имеет место равенство $B = \alpha E$ (E – единичная матрица), то из соотношения (3) вытекает интеграл энергии для уравнений (1). Тогда уравнения (1) будут описывать задачу о движении гиростата в поле потенциальных и гироскопических сил.

Пусть в (1), (2) матрицы A, B, C имеют диагональную структуру, $\omega = (p, q, r)$, $\nu = (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$, $s = (s_1, s_2, 0)$, $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, 0)$.

Поставим задачу об исследовании условий существования у уравнений (1) решений вида [6]

$$q = Q(p) = \sum_{k=0}^n b_k p^k, \quad r^2 = R(p) = \sum_{i=0}^m c_i p^i, \quad v_1 = \varphi(p) = \sum_{j=0}^l a_j p^j, \quad (4)$$

$$v_2 = \psi(p) = \sum_{i=0}^{n_1} g_i p^i, \quad v_3 = r\kappa(p), \quad \kappa(p) = \sum_{j=0}^{m_1} f_j p^j,$$

где n, m, l, n_1, m_1 – натуральные числа или нули; b_k, c_i, a_j, g_i, f_j – постоянные, подлежащие определению.

Известно, что в задаче о движении тяжелого гиристора (B, C – нулевые матрицы) указанным классом полиномов можно описать решение А.И.Докшевича [6].

Подставим выражения (4) в скалярные уравнения, вытекающие из (1) и геометрический интеграл из (2)

$$\dot{p} = (\varphi'(p))^{-1} (\psi(p) - Q(p)\kappa(p)) \sqrt{R(p)}; \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi'(p)(\psi(p) - Q(p)\kappa(p)) &= \varphi'(p)(p\kappa(p) - \varphi(p)), \\ (R(p)\kappa^2(p))' (p\kappa(p) - \varphi(p)) &= 2\psi'(p)\kappa(p)(Q(p)\varphi(p) - p\psi(p)); \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} A_1(p\kappa(p) - \varphi(p)) &= \psi'(p)[Q(p)((A_2 - A_3) + B_2\kappa(p)) + \\ &+ \psi(p)((C_3 - C_2)\kappa(p) - B_3) + s_2\kappa(p) + \lambda_2]; \end{aligned} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} A_2Q'(p)(p\kappa(p) - \varphi(p)) &= \psi'(p)[(C_1 - C_3)\kappa(p)\varphi(p) + B_3\varphi(p) - \\ &- B_1p\kappa(p) - s_1\kappa(p) + (A_3 - A_1)p - \lambda_1], \\ A_3R'(p)(p\kappa(p) - \varphi(p)) &= 2\psi'(p)[(C_2 - C_1)\varphi(p)\psi(p) + B_1\psi(p)p - \\ &- B_2Q(p)\varphi(p) + (A_1 - A_2)pQ(p) + \lambda_1Q(p) - \lambda_2p + s_1\psi(p) - s_2\varphi(p)]; \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\varphi^2(p) + \psi^2(p) + \kappa^2(p)R(p) = 1. \quad (9)$$

Здесь A_i, B_i, C_i ($i = \overline{1,3}$) – диагональные элементы матриц A, B, C ; штрихом обозначена производная по вспомогательной переменной p . Уравнение (5) устанавливает зависимость p от времени t .

Одно новое частное решение класса А.И.Докшевича. Рассмотрим случай $n = 2, m = 4, l = 2, n_1 = 2, m_1 = 0$. Тогда полиномы из (4) примут вид

$$q = Q(p) = b_2 p^2 + b_1 p + b_0, \quad r^2 = R(p) = c_4 p^4 + c_3 p^3 + c_2 p^2 + c_1 p + c_0, \quad (10)$$

$$v_1 = \varphi(p) = a_2 p^2 + a_1 p + a_0, \quad v_2 = \psi(p) = g_2 p^2 + g_1 p + g_0, \quad \kappa(p) = f_0.$$

Подставим полиномы из (10) в уравнение (7). Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях многочленов, стоящих в левых и правых частях уравнения, заключаем, что тождество по p может быть только при выполнении условия

$$((C_3 - C_2)f_0 - B_3)g_2 + (B_2f_0 + (A_2 - A_3))b_2 = 0. \quad (11)$$

С учетом равенства (11) первое динамическое уравнение (7) упрощается

$$(p\kappa(p) - \varphi(p)) = A_1^{-1}\psi'(p)(d_1 p + d_0), \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} d_1 &= ((C_3 - C_2)f_0 - B_3)g_1 + (B_2f_0 + (A_2 - A_3))b_1, \\ d_0 &= ((C_3 - C_2)f_0 - B_3)g_0 + (B_2f_0 + (A_2 - A_3))b_0 + \lambda_2 + s_2f_0. \end{aligned} \quad (13)$$

Исключим из уравнений (6), (8) разность $(p\kappa(p) - \varphi(p))$ с помощью (12). Подставим в полученные уравнения и уравнения (9), (12) значения для компонент векторов ω и ν из (10), и потребуем их выполнения при всех p . Получим систему условий на параметры задачи и решения

$$2g_2d_1 + A_1a_2 = 0, \quad (1-k)f_0A_1 - (2g_2d_0 + g_1d_1) = 0, \quad \text{где } k = \frac{a_1}{f_0},$$

$$\begin{aligned}
 g_1 d_0 + A_1 a_0 &= 0, \quad g_2 - b_2 f_0 - 2a_2 d_1 A_1^{-1} = 0, \quad 2A_1^{-1} f_0 d_1 c_4 - b_2 a_2 = 0, \\
 g_1 - b_1 f_0 - (2a_2 d_0 + k f_0 d_1) A_1^{-1} &= 0, \quad g_0 - b_0 f_0 - k f_0 d_0 A_1^{-1} = 0, \\
 f_0 A_1^{-1} (3c_3 d_1 + 4c_4 d_0) - 2(kb_2 f_0 + b_1 a_2 - g_2) &= 0, \\
 f_0 A_1^{-1} (2c_2 d_1 + 3c_3 d_0) - 2(b_2 a_0 + kb_1 f_0 + b_0 a_2 - g_1) &= 0, \\
 f_0 A_1^{-1} (c_1 d_1 + 2c_2 d_0) - 2(b_1 a_0 + kb_0 f_0 - g_0) &= 0, \\
 2A_2 A_1^{-1} b_2 d_1 - a_2 ((C_1 - C_3) f_0 + B_3) &= 0, \quad f_0 A_1^{-1} c_1 d_0 - 2b_0 a_0 = 0, \\
 A_2 A_1^{-1} (2b_2 d_0 + b_1 d_1) - ((C_1 - C_3) k f_0^2 - B_1 f_0 + B_3 k f_0 + A_3 - A_1) &= 0, \\
 A_2 A_1^{-1} b_1 d_0 - ((C_1 - C_3) f_0 a_0 - s_1 f_0 + B_3 a_0 - \lambda_1) &= 0, \\
 2A_3 A_1^{-1} c_4 d_1 - ((C_2 - C_1) g_2 - B_2 b_2) a_2 &= 0, \\
 A_3 A_1^{-1} (4c_4 d_0 + 3c_3 d_1) - 2[((C_2 - C_1) g_1 - B_2 b_1) a_2 + ((C_2 - C_1) g_2 - B_2 b_2) k f_0 + \\
 + B_1 g_2 + (A_1 - A_2) b_2] &= 0, \\
 A_3 A_1^{-1} (3c_3 d_0 + 2c_2 d_1) - 2[(C_2 - C_1) (g_2 a_0 + k f_0 g_1 + g_0 a_2) - \\
 - B_2 (b_2 a_0 + kb_1 f_0 + b_0 a_2) - s_2 a_2 + B_1 g_1 + s_1 g_2 + (A_1 - A_2) b_1 + \lambda_1 b_2] &= 0, \\
 A_3 A_1^{-1} (2c_2 d_0 + c_1 d_1) - 2[(C_2 - C_1) (g_1 a_0 + k f_0 g_0) - B_2 (b_1 a_0 + kb_0 f_0) - \\
 - k f_0 s_2 + B_1 g_0 + s_1 g_1 + (A_1 - A_2) b_0 + \lambda_1 b_1 - \lambda_2] &= 0, \\
 A_3 A_1^{-1} c_1 d_0 - 2[(C_2 - C_1) g_0 a_0 - B_2 b_0 a_0 - s_2 a_0 + s_1 g_0 + \lambda_1 b_0] &= 0, \\
 a_0^2 + g_0^2 + c_0 f_0^2 - 1 &= 0.
 \end{aligned} \tag{14}$$

Система условий (11), (13), (14) разрешима относительно параметров $A_1, A_3, B_1, B_2, B_3, b_2, b_0$, например для случая $d_0 = 0$. При этом имеем

$$\begin{aligned}
 A_2 &= A_3, \quad k = 2(2A_3 - A_1) A_3^{-1}, \quad f_0 = A_1 A_3 (2(4A_3 - 3A_1) B_2)^{-1}, \\
 (C_3 - C_2) &= -\frac{2}{3} \frac{B_2 [24A_3^2 (B_2 - B_3) + A_1 A_3 (30B_3 - 38B_2 - B_1) + 3A_1^2 (5B_2 - 3B_3)]}{(2A_3 - A_1) A_1 A_3}, \\
 (C_2 - C_1) &= \frac{2}{3} \frac{B_2 [-8A_1 A_3^2 (B_1 + 53B_2) + 5A_1^2 A_3 (B_1 + 62B_2) + 3B_2 (64A_3^3 - 25A_1^3)]}{A_1^2 A_3 (2A_3 - A_1)}, \\
 d_1 &= \sqrt{3} A_1 \gamma (6B_2 (2A_3 - A_1) (4A_3 - 3A_1)^{-1}), \\
 c_4 &= -3B_2 b_2^2 (2A_3 - A_1) (4A_3 - 3A_1) \gamma_1^{-1}, \\
 c_3 &= 4\sqrt{3} B_2 (2A_3 - A_1)^2 (4A_3 - 3A_1) b_2 [B_2 (4A_3 - 3A_1) (9A_3 - 8A_1) - A_1 A_3 B_1] (A_3 \gamma \gamma_2)^{-1}, \\
 c_2 &= -(2A_3 - A_1) \cdot [3b_2 b_0 A_1 A_3^2 B_2 (4A_3 - 3A_1) (2B_2 (4A_3 - 3A_1) + A_3 B_1) + \\
 + 2[-B_2^2 (4A_3 - 3A_1)^2 (6A_3 - 5A_1) (27A_3^2 - 40A_1 A_3 + 14A_1^2) + B_1^2 A_1^2 A_3^2 (A_1 - 2A_3) + \\
 + B_1 B_2 A_1 A_3 (A_1 A_3 (244A_1 - 341A_3) + 3(52A_3^3 - 19A_1^3))]] \cdot \{A_1 A_3^2 (2B_2 (4A_3 - 3A_1) + A_3 B_1) \gamma_1\}^{-1},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_1 &= 4\sqrt{3}B_2(2A_3 - A_1)(4A_3 - 3A_1)(3A_3 - 2A_1)b_0(A_3\gamma)^{-1}, \\
c_0 &= \left[(2B_2(4A_3 - 3A_1))^2 - (b_0A_1A_3)^2 \right] (A_1A_3)^{-2}, \\
g_2 &= 3A_1A_3(2A_3 - A_1)b_2(2\gamma_1)^{-1}, \quad g_1 = \sqrt{3}A_1(3A_3 - 2A_1)(A_1 - 2A_3)\gamma^{-1}, \\
g_0 &= A_1A_3b_0(2(4A_3 - 3A_1)B_2)^{-1}, \\
b_1 &= \sqrt{3}(A_1 - 2A_3) \left[6B_2(12A_3^2 + 7A_1^2) - A_1A_3(110B_2 + B_1) \right] (3A_3\gamma)^{-1}, \\
a_2 &= \sqrt{3}A_1A_3b_2\gamma(2B_2(3A_1 - 4A_3)\gamma_1)^{-1}, \quad a_0 = 0, \\
a_1 &= (2A_3 - A_1)A_1B_2^{-1}(4A_3 - 3A_1)^{-1}, \\
\lambda_1 &= \sqrt{3} \left[A_1A_3^2(4A_3 - 3A_1)b_2b_0(2B_2(4A_3 - 3A_1) + A_3B_1) + 4(A_3 - A_1)(2A_3 - A_1)(3A_3 - 2A_1)\gamma_2 \right] \cdot \\
&\quad \cdot (6(A_1 - A_3)A_3b_2\gamma)^{-1}, \\
\lambda_2 &= \left(A_1A_3^2b_2b_0[2B_2(4A_3 - 3A_1) + A_3B_1] + 4(A_3 - A_1)(2A_3 - A_1)\gamma_2 \right) \cdot \\
&\quad \cdot (6A_3B_2b_2(A_1 - A_3)(4A_3 - 3A_1))^{-1}, \\
s_1 &= \sqrt{3}(4A_3 - 3A_1)B_2 \left[A_1A_3^2(4A_3 - 3A_1)b_2b_0(2B_2(4A_3 - 3A_1) + A_3B_1) + \right. \\
&\quad \left. + 4(A_3 - A_1)(2A_3 - A_1)(3A_3 - 2A_1)\gamma_2 \right] (3(A_3 - A_1)A_1A_3^2b_2\gamma)^{-1}, \\
s_2 &= \left[A_1A_3^2b_2b_0(4A_1^2 - 11A_1A_3 + 8A_3^2)(2B_2(4A_3 - 3A_1) + A_3B_1) + \right. \\
&\quad \left. + 4(A_3 - A_1)(2A_3 - A_1)^2(4A_3 - 3A_1)\gamma_2 \right] (3A_1A_3^2(A_3 - A_1)(2A_3 - A_1)(4A_3 - 3A_1)b_2)^{-1}.
\end{aligned} \tag{15}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
\gamma &= \sqrt{A_1B_2(2A_3 - A_1)(4A_3 - 3A_1)(2B_2(3A_1 - 4A_3) - A_3B_1)}, \\
\gamma_1 &= 2B_2A_3(12A_3 - 19A_1) + A_1(15A_1B_2 - A_3B_1), \\
\gamma_2 &= B_2(4A_3 - 3A_1)(6A_3 - 5A_1) - B_1A_1A_3.
\end{aligned}$$

Одним из условий действительности решения (10), (15) является система неравенств

$$|2B_2(4A_3 - 3A_1)| > |b_0A_1A_3|, \quad A_1B_2(2A_3 - A_1)(4A_3 - 3A_1)(2B_2(3A_1 - 4A_3) - A_3B_1) > 0. \tag{16}$$

Пример действительности решения (10) уравнений (5)-(8) при условиях (15), (16) таков: $A_1 = a$,

$$A_3 = \frac{5}{4}a, \quad B_1 = 9b, \quad B_2 = -b, \quad B_3 = 2b, \quad b_2 = d, \quad b_0 = \frac{b}{a} \quad (a > 0, \quad b > 0, \quad d \neq 0).$$

Тогда параметры рассматриваемой задачи и решение (4) имеют вид

$$\begin{aligned}
(C_3 - C_2) &= -\frac{548}{45} \frac{b^2}{a}, \quad (C_2 - C_1) = \frac{260}{9} \frac{b^2}{a}, \\
\lambda_1 &= \frac{(273a - 145bd)\sqrt{29}}{174d}, \quad s_1 = \frac{8\sqrt{29}(273a - 145bd)b}{435ad},
\end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned}
\lambda_2 &= \frac{145bd - 312a}{48d}, \quad s_2 = \frac{(1595bd - 3744a)b}{180ad}; \\
q &= dp^2 + \frac{113\sqrt{29}}{145}p + \frac{b}{a},
\end{aligned} \tag{18}$$

$$r^2 = -\frac{36}{65}d^2p^4 - \frac{10224\sqrt{29}}{9425}dp^3 - \frac{72(2028a+145bd)}{9425a}p^2 - \frac{168\sqrt{29}}{145}\frac{b}{a}p + \frac{231}{25}\frac{b^2}{a^2},$$

$$v_1 = -\frac{3\sqrt{29}}{104}\frac{ad}{b}p^2 - \frac{3}{4}\frac{a}{b}p, \quad v_2 = -\frac{9}{52}\frac{ad}{b}p^2 - \frac{21\sqrt{29}}{116}\frac{a}{b}p - \frac{5}{16},$$

$$v_3 = -\frac{5}{16}\frac{a}{b}r, \quad \dot{p} = -\frac{\sqrt{29}}{12}pr.$$

Решение (17), (18) выражается через ультроэллиптические функции времени и характеризуется тремя линейными инвариантными соотношениями

$$p = \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2, \quad q = \beta_1 v_1 + \beta_2 v_2, \quad r = \sigma_0 v_3.$$

При сопоставлении структуры решений А.И.Докшевича [6] и решения (18) приходим к выводу: порядок полиномов для $q = q(p)$, $r^2 = r^2(p)$, $v_1 = v_1(p)$ – одинаков; порядок полиномов $v_2 = v_2(p)$, $v_3 = v_3(p)$ меньше на единицу порядка решения [6].

РЕЗЮМЕ

У роботі отримано новий клас поліноміальних розв'язків рівнянь руху гіростата у магнітному полі. Умови існування цього класу виражені у вигляді системи алгебраїчних рівнянь на параметри задачі і розв'язку. Показано, що новий розв'язок залежить від семи незалежних параметрів.

SUMMARY

The present paper is devoted to the conditions of the existence of one class of polynomial solutions of the task on the gyrostat movement in the magnetic field. One new special solution of the examining class has been discovered and it depends on seven independent parameters.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Харламов П.В. Лекции по динамике твердого тела/ П.В. Харламов. – Новосибирск: Изд-во Новосибир. ун-та, 1965. – 221 с.
2. Горр Г.В. Полиномиальные решения в одной задаче о движении гиростата с неподвижной точкой / Г.В.Горр, А.В.Зыза // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 1998. - №6. – С.12-21.
3. Зыза А.В. Об одном классе полиномиальных решений уравнений Кирхгофа / А.В.Зыза // Вісник Донецького університету. Сер.А: Природничі науки. – 2006. – Вип.1. – С.40-46.
4. Миронова Е.Н. О решении уравнений движения тела в магнитном поле на основе полиномиальных решений / Е.Н.Миронова // Прикл.механика. – 2001. – Т.37, вып.2. – С. 105-113.
5. Зыза А.В. О полиномиальных решениях уравнений движения гиростата в магнитном поле / А.В.Зыза // Механика твердого тела. – 2003. – Вип.33. – С.61-70.
6. Докшевич А.И. Новое частное решение уравнений движения гиростата, имеющего неподвижную точку / А.И.Докшевич // Механика твердого тела. – 1970. – Вип.2. – С.12-15.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела/ Ч. Киттель. – М.: Физмат-гиз, 1963. – 696 с.
8. Урман Ю.Н. Динамические эффекты, обусловленные вращательным движением сверхпроводника в магнитном подвесе/ Ю.Н.Урман// Докл. АН СССР. – 1984. – Т.276, №6. – С.1402-1404.
9. Козлов В.В. К задаче о вращении твердого тела в магнитном поле / В.В.Козлов // Изв.РАН. Механика твердого тела. – 1985. – №6. – С.28-33.
10. Самсонов В.А. О вращении твердого тела в магнитном поле / В.А.Самсонов // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 1984. – №4. – С.32-34.

Поступила в редакцию 26.04.2010 г..

ИНДУЦИРОВАННОЕ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В НЕДОДОПИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

*А.А.Завгородний, Р.В.Вовк, А.В.Самойлов, М.А.Оболенский,
Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина*

Введение. Важной особенностью ВТСП-соединений системы 1-2-3 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re}=\text{Y}$ или другой редкоземельный ион) является возможность реализации в них неравновесного состояния при определенной степени дефицита кислорода [1-3], которое может быть индуцировано посредством внешних воздействий, например температуры [1] или высокого давления [3]. Это состояние сопровождается процессами перераспределения лабильного кислорода и структурной релаксации, что, в свою очередь, оказывает значительное влияние на электротранспортные параметры системы [1,3]. Важную роль при этом играет замена иттрия его изoeлектронными редкоземельными аналогами. Особый интерес, в этом аспекте, представляет замена иттрия на гольмий, имеющий достаточно большой (более $10 \mu_B$) магнитный момент [4], что обеспечивает парамагнетизм соединения в нормальном состоянии. Тем не менее, как и в случае других редкоземельных элементов, при осуществлении замены Y на парамагнитные ионы $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Dy}$ сверхпроводящие свойства оптимально допированных кислородом соединений $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $\delta \leq 0.1$, не меняются существенным образом [4]. По видимому это связано с локализацией таких ионов вдали от сверхпроводящих плоскостей, что, в свою очередь, препятствует образованию дальнего магнитного порядка. В то же время известно, что в образцах ВТСП-системы 1-2-3, нестехиометрического по кислороду состава, редкоземельный ион может служить в качестве датчика, чувствительного к локальной симметрии его окружения и распределения плотности заряда, поскольку их изменение влияет на кристаллическое поле, формирующее электронную структуру такого иона [5]. Характерной особенностью образцов с дефицитом кислорода $\delta \geq 0.3$ является уширение их резистивных переходов в сверхпроводящее состояние под давлением [3,6,7]. Причина такого поведения к настоящему времени окончательно не установлена. Следует также отметить, что, несмотря на достаточно значительное число работ, посвященных исследованиям релаксационных процессов в системе 1-2-3 в условиях приложения высокого давления, многие аспекты этого явления, например, такие как перенос заряда и характер перераспределения вакансионной подсистемы, остаются все еще окончательно невыясненными. Очевидно, определенную роль здесь играет тот факт, что существенная часть экспериментального материала была получена на керамических и поликристаллических образцах с высоким содержанием межгранулярных связей [2,6,7]. В случае монокристаллических образцов дополнительную сложность создает наличие границ двойникования (ДГ) [3] влияние которых на транспортные свойства в нормальном состоянии недостаточно изучено, что связано с экспериментальными трудностями, возникающими при определении вклада этих дефектов. Учитывая вышесказанное, в настоящей работе были проведены исследования влияния высокого гидростатического давления до 5 кбар на электротранспортные характеристики и структурную релаксацию в ab -плоскости монокристаллических образцов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с пониженным содержанием кислорода, при различной геометрии протекания транспортного тока: $\parallel \text{ДГ}$, когда влияние двойников на процессы рассеяния носителей минимизировано, а также когда угол между $\mathbf{I}$ и ДГ составлял 45° .

Экспериментальные методики. Монокристаллы $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ выращивали раствор-расплавным методом в золотом тигле по технологии аналогичной технологии синтеза монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1,3]. Для насыщения кристаллов кислородом до оптимальной концентрации $\delta \leq 0.15$ производился их отжиг в потоке кислорода при температуре $370\div 410^\circ\text{C}$ в течение пяти суток. Как известно [3], такая процедура сопровождается образованием развитой системы двойниковых границ, минимизирующих упругую энергию кристаллической решетки при тетра-орто переходе. Для проведения резистивных измерений из одной ростовой партии были отобраны монокристаллы размером: K1 – $1.7 \times 1.2 \times 0.2 \text{ мм}^3$ и K2 – $1.9 \times 1.5 \times 0.3 \text{ мм}^3$ (наименьший размер соответствовал направлению вдоль оси c), у которых имелись участки с однонаправленной системой двойниковых границ. Изготовленные из отобранных монокристаллов экспериментальные образцы отличались ориентацией плоскостей двойникования относительно направления транспортного тока в ab -плоскости ($\parallel \text{ДГ}$ для K1 и 45° для кристалла K2). Геометрия эксперимента показана на соответствующих вставках к рис.1 (а) и (б). Для уменьшения содержания кислорода образцы отжигали в течение трех – пяти суток в потоке кислорода при более высоких температурах. Электрические контакты изготавливали из серебряных проводников, которые подсоединяли к кристаллам с помощью серебряной пасты. Электросопротивление в ab -плоскости измеряли на постоянном токе до 10

мА при двух противоположных направлениях тока по стандартной четырехконтактной методике. Гидростатическое давление создавали в автономной камере типа поршень-цилиндр [3]. Величину давления измеряли с помощью манганинового манометра, температуру – медь-константановой термопарой, вмонтированной в наружную поверхность камеры на уровне положения образца. Для определения степени влияния структурной релаксации проводили измерения по истечении нескольких суток после приложения-снятия давления, по мере завершения релаксационных процессов.

Результаты и обсуждение. На рис.1 (а) и (б) показаны температурные зависимости электросопротивления в базисной ab -плоскости $\rho_{ab}(T)$ образцов K1 и K2, измеренные после приложения-снятия высокого гидростатического давления. Часть кривых на этом и следующих рисунках не приведена, чтобы не усложнять общую картину. Резистивные переходы в сверхпроводящее состояние показаны на соответствующих вставках к рис.1 (а) и (б). Анализ кривых 1, измеренных до приложения высокого давления, показывает, что уменьшение содержания кислорода помимо понижения критической температуры приводит к возрастанию ширины резистивного перехода в сверхпроводящее состояние более чем в 10 раз по сравнению с исходным образцом (от $\Delta T_c \leq 0.3\text{ K}$ до $\Delta T_c \approx 3.5\text{ K}$), а сам СП-переход приобретает ступенчатую форму. Это, видимо, свидетельствует о появлении в образце как минимум двух фаз, имеющих, соответственно, различные критические температуры (T_{c1} и T_{c2}) перехода в сверхпроводящее состояние [1,3]. Уменьшение содержания кислорода в обоих кристаллах также привело к переходу от квазиметаллического поведения кривых $\rho_{ab}(T)$ [1,3] к появлению зависимостей с характерным термоактивационным прогибом.

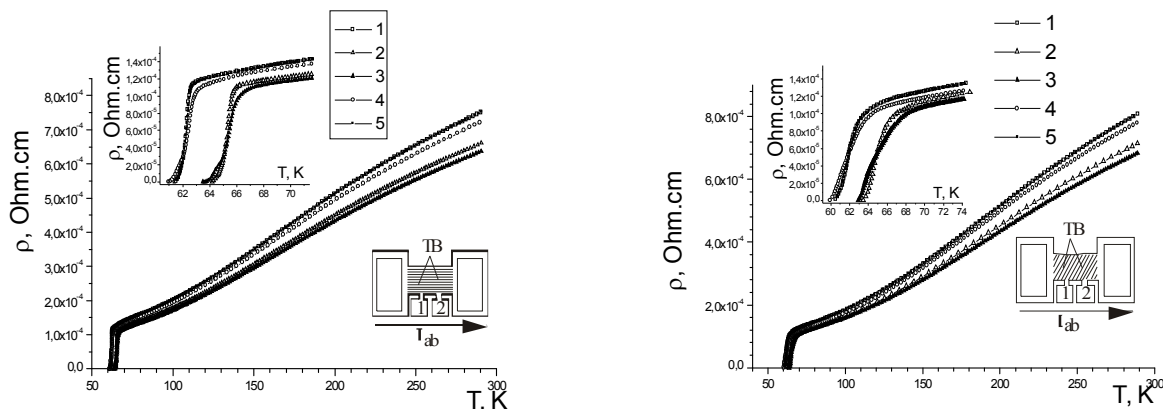


Рис.1. Зависимости $\rho_{ab}(T)$ при различном давлении. Кривая 1 – зависимость измеренная до приложения давления; кривая 2 измерена непосредственно после приложения давления 4.8 кбар; кривая 3 – после выдержки образца при комнатной температуре под давлением 4.8 кбар в течение недели; кривая 4 – непосредственно после снятия давления и кривая 5 была измерена после выдержки образца при нулевом давлении на протяжении трех суток. На соответствующих вставках показаны геометрия эксперимента и резистивные переходы в сверхпроводящее состояние

Приложение давления приводит к понижению электросопротивления и росту T_c со скоростью $dT_c/dP \approx 0.7\text{ K.kbar}^{-1}$, что качественно согласуется с литературными данными [3,6-8], полученными для образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с пониженным содержанием кислорода. При этом важно отметить, что уменьшение величины электросопротивления происходит не только в результате воздействия гидростатического давления, но и в процессе изобарической выдержки образца при комнатной температуре непосредственно после приложения высокого давления. Так, например, на рис.1 (а) и (б) кривым 2 и 3 отвечают зависимости, измеренные для образцов K1 и K2 непосредственно после приложения давления в 4.8 кбар, а также после изобарической выдержки образца при этом же давлении при комнатной температуре в течении пяти суток, соответственно. Видно, что такая выдержка приводит к дополнительному уменьшению электросопротивления на $\approx 4\div 5\%$.

Качественно подобное поведение кривых $\rho_{ab}(T)$ наблюдалось и после снятия высокого давления. Так, на этом же рисунке кривым 1 и 4 отвечают зависимости, измеренные до приложения и непосредственно после снятия давления. Сравнение этих кривых показывает, что результаты измерений существенно зависят от времени выдержки образца при комнатной температуре. Так, непосредственно после снятия давления, значение электросопротивления образца при комнатной температуре составило величину приблизительно на 4 % меньше, чем измеренная до приложения давления и в дальнейшем релаксировало на протяжении примерно трех суток к равновесному значению. После этого значение $\rho_{ab}(290\text{ K})$ выходило на насыщение, а зависимости $\rho_{ab}(T)$

для обеих кристаллов практически полностью совпадали с исходными кривыми, измеренными до приложения высокого давления. Это свидетельствует об обратимости процесса.

Как видно из рис.2, на котором показаны резистивные переходы в сверхпроводящее состояние в координатах $d\rho_{ab}/dT$ - T , выдержка образца при комнатных температурах в процессе приложения-снятия высокого давления оказывает существенное влияние на ширину и форму сверхпроводящего перехода. Характерной особенностью влияния такой выдержки на протяжении 3-5 суток является существенное, до $\Delta T_c \approx 0.5 \div 1.5$ K, смещение пика на зависимостях $d\rho_{ab}(T)/dT$ (согласно [9], температура, отвечающая этому максимуму равняется T_c) вверх-вниз по температуре, которое указывает на изменение путей протекания транспортного тока. Это, в свою очередь, возможно в случае усиления фазового расслоения нестехиометрических по кислороду образцов. Последнее требует диффузионного перемещения кислорода между фазами с различными T_c .

На рис. 2 кривая 1 отвечает зависимости измеренной до приложения давления, кривая 2 была измерена непосредственно после приложения давления в 4.8 кбар, кривая 3 – после выдержки образца при комнатной температуре под давлением 4.8 кбар в течение пяти суток; кривая 4 получена непосредственно после снятия давления и кривая 5 – после выдержки образца при атмосферном давлении на протяжении трех суток. Как следует из рисунка, выдержка образца при комнатной температуре в процессе приложения-снятия давления кроме абсолютного изменения величины T_c приводит к существенным качественным изменениям ширины и формы сверхпроводящего перехода. Сравнение кривых 2 и 3 показывает, что после выдержки образца под давлением в течение недели абсолютная величина производной $d\rho_{ab}(T)/dT$ уменьшается более чем в 1.5 раза, а сам переход значительно уширяется. На зависимости измеренной непосредственно после снятия давления (кривая 4), изменяется только абсолютное значение T_c , а ширина перехода и величина $d\rho_{ab}(T)/dT$ остаются практически неизменными. Сравнение же кривых 4 и 5 показывает, что после выдержки образца при атмосферном давлении на протяжении трех суток при комнатной температуре ширина и форма перехода практически полностью восстанавливаются до начальных значений. Это дает нам основание предположить, что при увеличении давления часть кислорода из фазы с более малой T_c , мигрирует в фазу с большей критической температурой, а при уменьшении давления происходит обратное перераспределение. Подобное явление возможно, например, в случае реализации процесса восходящей диффузии [10], суть которого заключается в том, что в неоднородном поле механических напряжений, (в частности в результате внешнего сжатия) в результате разницы объемов атомов примесей и собственных атомов кристаллической решетки, на примесные атомы действует сила пропорциональная этой разнице. В результате этого атомы с большим ионным радиусом диффундируют в область растяжения и наоборот, атомы меньшего объема – в область сжатия. Согласно с существующими представлениями, в процессе восходящей диффузии могут принимать участие и собственные дефекты [10], в нашем случае – кислородные вакансии. Важная особенность этого эффекта – его обратимость. Так, например, при снятии внешнего воздействия должно происходить обратное выравнивание концентрации точечных дефектов в объеме образца, что наблюдалось и в нашем случае.

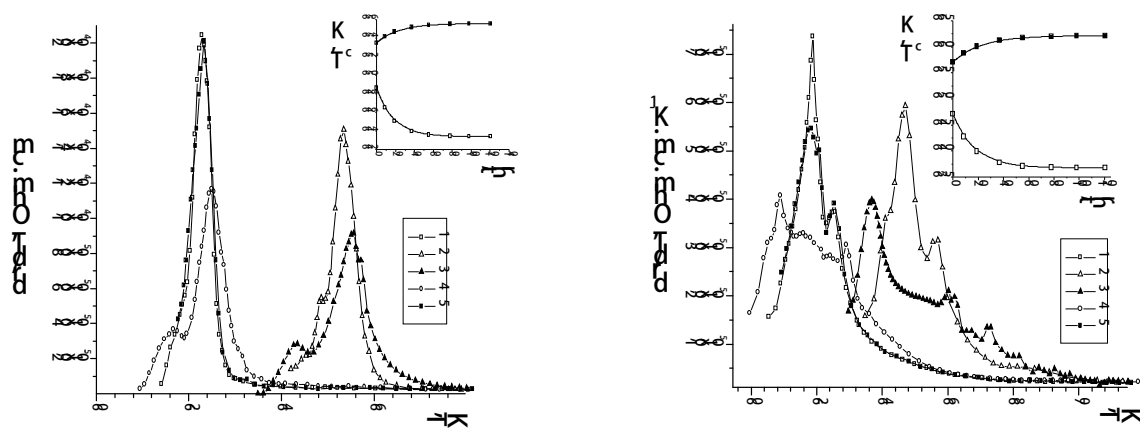


Рис.2. Зависимости $d\rho_{ab}(T)/dT$ в области сверхпроводящего перехода. Обозначение кривых на отвечает нумерации на рис. 1

На вставках к рис.2 (а) и (б) представлены результаты измерений временных зависимостей изобарической релаксации $T_c(t)$ высоко- и низкотемпературных фаз (темные и светлые символы, соответственно) для обеих образцов, полученные в процессе поэтапного отжига при комнатной температуре после

приложения давления 4.8 кбар. Сплошными линиями показаны результаты аппроксимации экспериментальных кривых, согласно методике [11]:

$$T_c(t) = T_c(\infty) + [T_c(0) - T_c(\infty)] \exp[-(t/\tau)^{1/2}], \quad (1)$$

где $T_c(\infty)$ и $T_c(0)$ – равновесное и начальное значение критической температуры, соответственно; τ – характерное время релаксационного процесса. Расчеты, проведенные согласно (1), показали, что достижение равновесного значения $T_c(\infty)$ в процессе поэтапного отжига достигается в течении 8-10 часов для фаз с различной T_c . Используя значения τ , полученные согласно (1) из наших экспериментальных данных, мы можем определить энергию активации релаксационного процесса [8] в наших образцах при помощи закона Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где $\tau_0 = 1.4 \cdot 10^{-12}$ с – характерный период [2], который, согласно [8], не зависит от давления. Полученные из наших данных значения $E_A \approx 0.94$ eV несколько ниже характерных значений для соединений $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ с пониженным содержанием кислорода [12]. Здесь также необходимо отметить, что все характерные изменения формы температурных зависимостей электросопротивления и абсолютных значений резистивных параметров, которые наблюдались в процессе изобарического отжига образцов при комнатных температурах в случае соединений $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ носили гораздо более ярко выраженный характер по сравнению с образцами $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Видимо, в случае образцов соединения $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ определенную роль на структурный порядок в системе играет замена иттрия на гольмий, имеющий гораздо больший ионный радиус, что, в свою очередь, приводит к изменению взаимодействия ионов кислорода в CuO -плоскостях. Действительно, как известно из литературы [5], при замене иттрия на другие редкоземельные элементы с большим ионным радиусом происходят значительные качественные изменения в зависимостях $T_c(\delta)$. При этом характерная для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ зависимость $T_c(\delta)$ с двумя плато при 60 и 90 K вырождается в гораздо более резкую монотонную зависимость [5]. Таким образом, можно предположить, что в случае отклонения от стехиометрии по кислороду соединение $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ должно характеризоваться гораздо более разупорядоченной кислородной сверхструктурой по сравнению с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Согласно [13,14], величина критической температуры в соединении $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ связана с числом носителей в плоскости CuO_2 с посредством универсальной параболической зависимости:

$$T_c = T_c^{\max} \left[1 - 82.6(n - n_{opt})^2 \right], \quad (3)$$

где $T_{c\max}$ – максимальная критическая температура, а $n_{opt} = 0.25$ – оптимальное значение числа дырок на плоскость для этого соединения. Расчеты, проведенные с учетом этого соотношения, показывают, что с увеличением давления, в процессе выдержки при комнатной температуре, число носителей для низкотемпературной фазы уменьшается приблизительно на 2-3 %, тогда как для высокотемпературной фазы происходит обратный процесс увеличения их количества. Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что приложение высокого гидростатического давления приводит к диффузионному перемещению лабильной компоненты из фазы с более низкой T_c в высокотемпературную фазу, что также может служить дополнительным подтверждением взаимосвязи структурных и электротранспортных аномалий в системе.

В нашем случае одной из возможных причин фазового расслоения может служить зарождение низкотемпературной фазы на границах двойников. Действительно, эксперименты по декорированию вихревой структуры [15,16] показали, что плотность вихрей на ДГ повышена по сравнению с их плотностью в объеме сверхпроводника, что свидетельствует о подавлении на ДГ параметра порядка. Это, в свою очередь, может быть обусловлено пониженным содержанием кислорода в плоскости ДГ, которые могут служить эффективными центрами стока кислородных вакансий [17], как следствие возникновения механических напряжений, создающих сильнодействующие поля типа притяжения для вакансий (то есть поля отталкивания для атомов кислорода).

В пользу последнего предположения могут служить различия формы сверхпроводящих переходов полученных при геометрии эксперимента **I** || ДГ и когда угол между **I** и ДГ составлял 45° . Из рис.2 видно, что в первом случае высота пика на зависимости $d\rho_{ab}(T)/dT$, соответствующего низкотемпературной фазе оказывается существенно почти в 3 раза ниже высоты пика, соответствующего низкотемпературной фазе. При этом низкотемпературный пик является гораздо менее выраженным. При переходе ко второй геометрии эксперимента происходит фактически инверсия формы зависимости $d\rho_{ab}(T)/dT$, в результате чего более ярко выраженным становится максимум, соответствующий низкотемпературной фазе. Кроме этого СП-переход при геометрии эксперимента, когда угол между **I** и ДГ составлял 45° оказывается почти в 2 раза шире и гораздо более расплывчатым, чем в случае **I** || ДГ (см. вставку к рис.1). Очевидно, что во втором случае существует достаточно высокая вероятность наличия перколяционных путей протекания тока

по высокотемпературной фазе. В то же время, когда ДГ-плоскости ориентированы под углом 45° по отношению к вектору транспортного тока (при измерении электросопротивления монокристалла K2) перколяционные пути протекания тока по высокотемпературной сверхпроводящей фазе, видимо, отсутствуют. Таким образом интенсивность рассеяния носителей тока должна быть минимальна при геометрии эксперимента $I \parallel \text{ДГ}$, что отражается в трансформации формы соответствующих зависимостей $\rho_{ab}(T)/dT$ и $\rho_{ab}(T)$. Последнее предположение косвенно подтверждается и различием в абсолютной величине удельного электросопротивления при комнатной температуре, которая оказывается примерно на 7 % меньше в случае геометрии эксперимента $I \parallel \text{ДГ}$ по сравнению со случаем, когда угол между I и ДГ составлял 45° .

Необходимо отметить, что окончательный вывод о характере влияния ДГ на фазовое расслоение в монокристаллах $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ требует дополнительных экспериментальных исследований. Представляется логичным проведение измерений сверхпроводящих переходов в несдвойникованных и сдвойникованных монокристаллах со специфическим распределением ДГ-плоскостей: в одной из частей кристалла вектор транспортного тока должен быть ориентирован параллельно, а в другой – перпендикулярно плоскости ДГ. В последнем случае транспортный ток неизбежно пересекает плоскости ДГ в одной из частей монокристалла (когда $I \perp \text{ДГ}$) и может протекать по объему сверхпроводника, минуя плоскости ДГ в другой части монокристалла (когда $I \parallel \text{ДГ}$). Измерения же на несдвойникованных кристаллах дадут информацию о существовании (или отсутствии) ступенчатой формы сверхпроводящего перехода и разности ($T_{c1}-T_{c2}$) в отсутствие плоских дефектов в образце.

Выводы. В заключение кратко просуммируем основные результаты, полученные в данной работе. Двойниковые границы являются эффективными центрами рассеяния нормальных носителей тока в соединениях $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Понижение степени допирования кислородом монокристаллов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ приводит к неравномерному распределению кислорода по объему кристалла и образованию фаз с различными критическими температурами. При этом замена иттрия на гольмий существенно влияет на распределение заряда и эффективное взаимодействие в CuO -плоскостях, тем самым, стимулируя разупорядочение в кислородной подсистеме. Индуцируемое высоким давлением перераспределение лабильного кислорода приводит к усилению фазового расслоения в объеме монокристаллов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с дефицитом кислорода и стимуляции в них процессов восходящей диффузии между сверхпроводящими фазами с различной степенью отклонения от кислородной стехиометрии.

РЕЗЮМЕ

В работе исследовано влияние высокого гидростатического давления на электросопротивление в ab -плоскости монокристаллов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с недостатком кислорода. Установлено, что индуцируемое высоким давлением перераспределение лабильного кислорода приводит к усилению фазового расслоения, что сопровождается процессами структурной релаксации и восходящей диффузии в объеме экспериментального образца. Высказано предположение о том, что зарождение низкотемпературной (обедненной кислородом) фазы может происходить на границах двойников.

SUMMARY

The effect of high hydrostatic pressure on the electric resistance in the ab -plane of the oxygen deficient $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals is investigated. It is shown that the pressure induced redistribution of the labile oxygen results to the strengthening of the phase immiscibility in layers. This process is accompanied with structural relaxation and ascending diffusion processes within the volume of the experimental sample. Supposition is outspoken that the origin of low temperature (oxygen deficient) phase can take a place on the twin boundaries.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Vovk R.V. Structural relaxation, metal-to-insulator transition and pseudo-gap in oxygen deficient $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals [Текст] / R.V.Vovk, M.A.Obolenskii, A.A.Zavgorodniy, I.L.Goulatis, V.I.Beletskii, A.Chroneos // Physica C. – 2009. – V.469. – P.203-206.
2. Veal B.W. Time-dependent superconducting behavior of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: Possible annealing of oxygen vacancies at 300 K [Текст] / B.W.Veal, H.You, A.P.Paulicas et al. (6 auth.) // Phys. Rev. B. – 1990. – V.42, № 3. – P.4770-4773.
3. Vovk R.V. Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals [Текст] / R.V.Vovk, M.A.Obolenskii, A.A.Zavgorodniy, A.V.Bondarenko, I.L.Goulatis, A.V.Samoilov, A.I.Chroneos // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V.453. – P.69-74.
4. Гинзберг Д.М. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников [Текст] / Д.М.Гинзберг. – М.: Мир, 1991. – С.543.

5. Lutgemeier H.A different type of oxygen order in $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ HT_c superconductors with different Re ionic radii [Текст] / H.Lutgemeier, S.Schmenn, P.Meuffels, O.Storz, R.Schollhorn, C.Niedermayer, I.Heinmaa, Y.Baikov // Physica C. – 1996. – V.267. – P.191-203.
6. Driessen A. Pressure dependence of the T_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ to 170kbar [Текст] / A. Driessen, R. Griessen, N Koeman, E.Salomons, R.Brouwer, D.G. de Groot, K.Heeck, H.Hemmes, J.Rector // Phys. Rev., B36 (1987), 5602-5607.
7. Borges H.A. Pressure study of the paraconductivity of high T_c superconductors [Текст] / H.A.Borges, M.A.Continentino // Solid State Commun. -1991. – V.80. – P.197-199.
8. Sadewasser S. Pressure dependence of T_c to 17 GPa with and without relaxation effects in superconducting $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Текст] / S.Sadewasser, J.S. Schilling, A.P.Paulikas, B.M. Veal // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61, №1. – P.741-749.
9. Mendonca Ferreira L. Effect of pressure on the fluctuation conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [Текст] / Ferreira L. Mendonca, P. Pureur, H.A. Borges, P. Lejay // Phys. Rev. B. -2004. – V.69. -P.212505.
10. Косевич А.М. Как течет кристалл [Текст] / А. М. Косевич // Усп. Физ. Наук. -1974. –114, 3. – С.509-532 .
11. Jorgensen J.D. Time-dependent structural phenomena at room temperature in quenched $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$ [Текст] / J.D.Jorgensen, P.Shyyou, P.Lightfoot, H.Shi, A.P.Paulikas, B.M.W. Veal // Physica C. -1990. -V.167, №3,4. -P.571-578.
12. Chroneos A.I. Oxygen transport in perovskite oxides: A brief review / A.I.Chroneos, R.V.Vovk, I.L.Goulatis, L.I.Goulatis. // Journal of Alloys and Compounds 494 (2010) p.190-195.
13. Presland M.R. General trends in oxygen stoichiometry effects on T_c in Bi and Tl superconductors [Текст] / M.R.Presland, J.L.Tallon, R.G.Buckley, R.S.Liu, N.E.Flower // Physica C -1991. – V.176. Iss.1-3. – P.95-105
14. Tallon J.L. Generic superconducting phase behavior in high-T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [Текст] / J.L.Tallon, C.Berhnaard, Snaked H., R.L.Hitterman, J.D.Jorgensen // Phys. Rev. – 1995. – V.51. –P.12911-12914.
15. Vinnikov L.Y. Direct observation of the lattice of Abrikosov vortices in high-T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ single crystal [Текст] / L.Y. Vinnikov, L.A. Gurevich, G.A. Yemelchenko, Y.A. Ossipyan // Solid State Commun. – 1988. – V.67, №4. – P.421-423.
16. Duran C. Real-time imaging of the magnetic flux distribution in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [Текст] / C.Duran, P.L.Gammel, R.Wolfe //Nature 357 (1992) 474-477.
17. Blatter G. Vortices in high-temperature superconductors [Текст] / G.Blatter, M.V.Feigel'man, V.B.Geshkenbein, A.I.Larkin, V.M.Vinokur // Rev. Mod. Phys. – 1994. – V.66. – P.1125-1388.

Поступила в редакцию 07.05.2010 г.

ЭЛЕКТРОВИХРЕВЫЕ ПОЛЯ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧАХ ПОСТОЯННОГО ТОКА С ПОДОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

О.В.Казак, А.Н.Семко

Введение. На современном этапе развития численное моделирование является наиболее актуальным и стремительно развивающимся направлением в физике. Численное моделирование позволяет с одной стороны получить относительно точное решение задач, не имеющих аналитического решения, а с другой стороны обойтись без проведения сложных и дорогостоящих, а порой просто невозможных натурных экспериментов. Одной из таких задач является изучение движения расплава в электросталеплавильных печах постоянного тока с подовым электродом во время приготовления стали. Особенностью печей этого типа является возникновение вихревого движения расплава при пропускании постоянного электрического тока. Изучение характера движения расплава крайне важно для повышения качества выплавляемой стали, уменьшения стоимости и времени приготовления металла, повышения надежности электросталеплавильных печей. Непосредственное изучение движения расплава во время работы печи невозможно по причине высокой температуры расплава и химической агрессивности среды. Проведение натурного моделирования – дорогостоящая и сложная задача. Единственным оптимальным решением остается численное моделирование процессов, протекающих в расплаве.

Наиболее сложной задачей в численном моделировании является построение корректной, адекватно отображающей реальные процессы физической модели. Для построения такой модели необходима оценка всей совокупности многообразия физических процессов протекающих в реальной установке, их оценка и выявление определяющих физических процессов. Корректно построенная физическая модель позволяет получить наиболее точный результат расчетов и обойтись без затруднительной верификации полученных результатов.

Существует много работ по изучению физических процессов в токопроводящих средах, связанных с возникновением электровихревых течений в расплавах металла под действием собственного магнитного поля в частности [1-5]. Наиболее полно теоретические и экспериментальные исследования электровихревых движений жидких металлов рассмотрены в работе [1].

Смежной к рассматриваемой задаче является задача изучения физических процессов в электролизерах для приготовления алюминия и сплавов. В одном из примеров моделирования электромагнитных и гидродинамических процессов в электролизерах приводится физическая и математическая модель, а также результаты моделирования, полученные при помощи пакета прикладных программ ANSYS [2,3].

Известен целый ряд современных работ, содержащих собственную разработку программного обеспечения с предшествующей разработкой физической и математической модели процессов протекающих в печи [4,5]. Однако в этих работах отсутствует анализ размеров расчетной области, граничных условий, а разработанный авторами программный продукт имеет целый ряд существенных ограничений на производимые в нем расчеты.

В связи с чрезвычайной сложностью моделирования всей совокупности физических процессов рассматриваемая задача до сих пор не имеет наиболее точной физической и математической модели протекающих в печи процессов и является актуальной.

Физические процессы в расплаве металла. Для выплавки стали широкое распространение получили электрические печи с подовым электродом, работающие на постоянном токе. Примерная схема такой печи с двумя электродами приведена на рис. 1. Здесь 1 – огнеупорная футеровка, 2 – жидкий металл, 3 – электроды, 4 – электрическая дуга между верхним электродом и поверхностью металла, 5 – шлак на поверхности металла. Будем считать, что печь имеет осесимметричную форму и круглые электроды так же расположены осесимметрично. Так как вся конструкция имеет осевую симметрию, то и протекающие в ней физические процессы будут обладать осевой симметрией.

Рассмотрим гидродинамические и электромагнитные процессы, протекающие в такой печи. Предположим, что металл в печи уже расплавлен и на электроды подано некоторое постоянное напряжение, положительное на нижний и отрицательное на верхний электрод. На

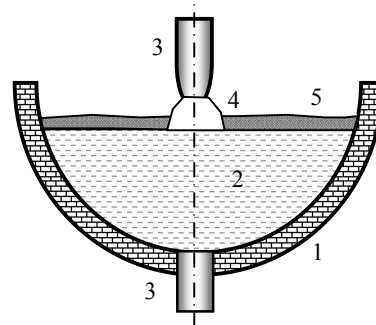


Рис. 1

электроды подается напряжение $U = 500 - 1000$ В. Под действием приложенного к электродам напряжения, в жидком металле потечет ток (рис. 2). Линии электрического тока, отмеченные символом $\vec{j}$, будут лежать в меридиональных сечениях, как показано на рис. 2. Из закона полного тока для любого поперечного сечения печи $I = \oint_S \vec{j} d\vec{S} = \text{const}$, где S – площадь

поперечного сечения печи, и хода линий тока, можно сделать вывод, что плотность тока должна убывать при удалении от оси симметрии.

Этот ток создает осесимметричное магнитное поле, вектор магнитной индукции которого будет лежать в плоскости, перпендикулярной оси симметрии, т.е. в горизонтальной плоскости. Линии магнитной индукции (они отмечены символом $\vec{B}$) будут концентрическими окружностями, перпендикулярными линиям плотности тока.

На проводник с током в магнитном поле действует сила Ампера с объемной плотностью $\vec{f}_e = [\vec{j}, \vec{B}]$. Эта сила перпендикулярна плотности тока $\vec{j}$ и вектору магнитной индукции $\vec{B}$, а ее направление согласовано с направлением этих векторов по правилу правого винта. Для рассматриваемой схемы сила $\vec{f}_e$ направлена к оси симметрии, лежит в меридиональной плоскости и имеет две составляющие: радиальную и осевую. Радиальная составляющая направлена к оси симметрии, а меридиональная – к противоположному электроду. Радиальная составляющая вызывает поперечное сжатие проводника, так называемый пинч-эффект.

Выделим небольшой кусочек жидкого проводника вдоль линии тока слева от электрода (рис. 3). На разные части этого кусочка будет действовать разная удельная сила, уменьшающаяся при удалении от оси симметрии ($f_1 < f_2 < f_3$). Эта сила сообщает выделенному элементу поступательное и вращательное движение, так как создает вращающий момент. Под действием этой силы элемент будет перемещаться как целое к оси симметрии и поворачиваться против часовой стрелки. Но так как проводник жидкий, то в нем возникнет вихревое течение, как указано на рис. 3. Необходимым условием возникновения вихревого течения ($\text{rot } \vec{v} \neq 0$) является вихревой характер электромагнитной силы $\vec{f}_e$: необходимо, чтобы $\text{rot } \vec{f}_e \neq 0$. Такой характер течения как раз и наблюдается при пространственной неоднородности электрического тока.

В данном примере, как и во многих других подобных случаях, вихревое течение жидкости возникает при подводе электрического тока к проводящей жидкости в отсутствии внешних магнитных полей при пространственной неоднородности электрического тока. Электрический ток в жидкости создает собственное магнитное поле, которое при определенных условиях вызывает вихревое движение жидкости.

Оценка электромагнитных эффектов в расплаве металла. Метал, в расплавленном состоянии, имеет целый ряд особенностей, отличных от твердого состояния. Структура жидких металлов, в отличие от кристаллической структуры, имеет статистический характер. В соответствии с этим следует брать за основу все параметры расплава, усредненные по большому времени и объему расплава [6].

В рассматриваемой задаче имеет место целый ряд физических эффектов связанных с пропусканием электрического тока через сложную систему проводников в сталеплавильной печи. Рассмотрим наиболее распространенные эффекты и оценим возможное влияние каждого из них. В системе протекают как термоэлектрические эффекты, так и гальваномагнитные эффекты. К термоэлектрическим эффектам относятся совокупность физических явлений, обусловленных взаимосвязью между тепловыми и электрическими процессами в металлах и полупроводниках. К этим эффектам относятся эффект Зеебека, эффект Пельтье и эффект Томсона. В некоторой степени все эти эффекты одинаковы, поскольку причина всех термоэлектрических явлений – нарушение теплового равновесия в потоке носителей (то есть отличие средней энергии электронов в потоке от энергии Ферми) [7].

Эффект Зеебека состоит в том, что в замкнутой цепи, состоящей из разнородных проводников, возникает ЭДС (термоэдс), если места контактов поддерживают при разных температурах. Цепь, которая состоит только из двух различных проводников называется термоэлементом или термопарой. Для соеди-

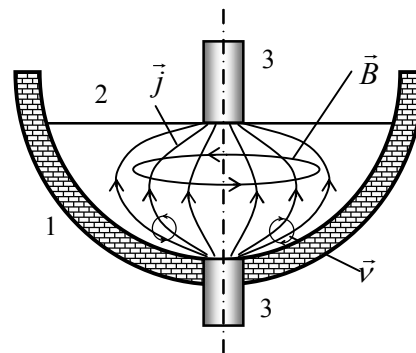


Рис. 2

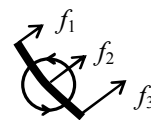


Рис. 3

нений меди и железа в местах контакта электродов эффект составит $23,6 \cdot 10^{-6}$ В/град, что ничтожно мало в сравнении с током проводимости.

Эффект Пельтье – процесс выделения или поглощения тепла при прохождении электрического тока через контакт двух разнородных проводников. Величина выделяемого тепла и его знак зависят от вида контактирующих веществ, силы тока и времени прохождения тока, то есть количество выделяемого тепла пропорционально количеству прошедшего через контакт заряда. Для контактов электродов составит 22,2 Дж, что много меньше тепла выделяемого по закону Джоуля-Ленца.

Эффект Томсона – одно из термоэлектрических явлений, заключающееся в том, что если в проводнике с током существует перепад температур, то дополнительно к теплоте, выделяемой в соответствии с законом Джоуля-Ленца, в объёме проводника будет выделяться или поглощаться дополнительная теплота Томсона. Численно эффект составит 84,2 Дж/с, что также ничтожно мало в сравнении с джоулевым теплом

Гальваномагнитные эффекты – совокупность эффектов, связанных с воздействием магнитного поля на электрические свойства проводников (металлов и полупроводников), по которым течёт ток. Наиболее существенны гальваномагнитные эффекты в магнитном поле, которое направленно перпендикулярно току. К гальваномагнитным эффектам относятся: эффект Холла, магнетосопротивление, эффект Эттингсгаузена, гигантское магнитное сопротивление [7]. Для рассматриваемой системы наибольшее значение имеет эффект Холла, все остальные эффекты на несколько порядков меньше.

Эффект Холла – явление возникновения поперечной разности потенциалов (называемой также холловским напряжением) при помещении проводника с постоянным током в магнитное поле. Однако влияние этого эффекта ничтожно мало в сравнении с током проводимости.

Подводя итоги оценки влияния различных эффектов на рассматриваемую систему можно сделать вывод о незначительном вкладе каждого из них в сравнении с током проводимости и выделением тепла согласно закону Джоуля-Ленца, а также магнитным полем, создаваемым неравномерным распределением тока проводимости.

Рассмотрим основные допущения, принятые для упрощения описания процессов в электрической сталеплавильной печи:

- среда считается немагнитной (ее магнитная проницаемость мало отличается от единицы; известно, что ферромагнетики имеют точку Кюри, при нагревании выше которой они становятся парамагнетиками; для железа точка Кюри составляет 760°C);

- среда является хорошим проводником и ее диэлектрической проницаемостью можно пренебречь;

- при небольших частотах переменного тока можно пренебречь током смещения, процесс считать квазистационарным. Условия квазистационарности:

1) $T \gg l/c$, T – характерное время процесса, l – длина электрической цепи, c – скорость света;

2) $j \gg \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} \rightarrow \bar{j} = \sigma \bar{E}$, $\bar{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \bar{E} \rightarrow T \gg \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sigma}$, ε – относительная диэлектрическая проницаемость вещества, σ – проводимость;

3) σ, ε, μ – не зависят от частоты $\rightarrow T \gg \lambda/V$, V и λ – средняя длина и средняя скорость электронов конвективным током, вызванным движением среды, по сравнению с током проводимости можно пренебречь $\rho_{cv} \cdot \bar{V}$ – конвективный ток, ρ_{cv} – плотность свободных зарядов, $\bar{V}$ – скорость движения зарядов

- физические характеристики среды (проводимость, коэффициенты вязкости и теплопроводности и т.д.) предполагаются однородными и изотропными и не зависят от температуры и давления;

- химические реакции не учитываются.

Математическая постановка задачи. Система уравнений, описывающих электромагнитные процессы в расплаве для принятых допущений, имеет вид: уравнения Максвелла

$$\nabla \bar{B} = 0; [\nabla, \bar{H}] = \bar{j}; \quad (1)$$

$$[\nabla, \bar{E}] = 0; \nabla \bar{D} = \rho_e; \quad (2)$$

уравнение Ома для движущейся среды

$$\bar{j} = \sigma (\bar{E} + [\bar{v}, \bar{B}]); \quad (3)$$

закон сохранения заряда

$$\nabla \bar{j} = 0; \quad (4)$$

где $\vec{v}$ – скорость жидкости, $\vec{j}$ – плотность тока, $\vec{E}$ – напряженность электрического поля, $\vec{B}$ – индукция магнитного поля, σ – удельная проводимость среды.

Поставленная задача решается при соответствующих граничных условиях для электромагнитного поля: для электрического поля

$$E_{\tau 1} = E_{\tau 2}, D_{n1} = D_{n2}; \quad (5)$$

для магнитного поля

$$B_{n1} = B_{n2}, \vec{n} \times \vec{B} = \vec{n} \times (B_n \vec{n} + B_\tau \vec{\tau}) = B_\tau = 0; \quad (6)$$

Для плотности тока

на поверхности футеровки (изолятора)

$$j_n = 0, \quad (7)$$

на торце электродов

$$j_n = j_0 = I/S. \quad (8)$$

На границах расчетной области используют искусственные неотражающие граничные условия [8].

Алгоритм решения задачи в рамках пакета ANSYS. Рассматриваемая задача не имеет аналитического решения и поэтому решается численно. По результатам анализа численных методов решения был выбран метод конечных элементов [9] и пакет ANSYS. По терминологии пакета ANSYS задача относится к классу мультифизических и стратегия решения такой задачи состоит из следующих этапов:

1-й этап – моделирование электромагнитных полей;

2-й этап – моделирование электровихревых течений;

3-й этап – моделирование электровихревых течений с учетом теплообмена и конвекции.

Такая последовательность в решении задачи обусловлена особенностями решения задач мультифизики в рамках пакета ANSYS. Результатом моделирования электромагнитных полей является значения электромагнитной силы и других электромагнитных параметров, полученные для каждой узловой точки по объему расплава. Кроме того, результатом решения 1-го этапа является определение количества Джоулева тепла на единицу объема, полученное в каждой узловой точке. Значения этой теплоты можно использовать как начальные данные для решения задачи с учетом теплообмена и конвекции. Задавая распределения электромагнитной силы в виде начальной нагрузки на 2-м этапе можно рассчитать скорость движения расплава, вызванное электромагнитным воздействием. На следующем 3-м этапе используя распределение Джоулева тепла, а также тепла образованного в области пятна электрической дуги можно получить распределение скоростей расплава с учетом теплообмена и конвекции. Далее необходима проверка влияния движения расплава на распределение как электромагнитных параметров так и распределение тепла по объему. Учитывая все эти факторы и повторяя эту последовательность до получения сходимости результатов, получаем распределение скоростей по объему расплава максимально приближенное к промышленным электросталеплавильным печам.

В настоящей работе представлены результаты решения 1-го этапа сопряженной задачи – проведено моделирование электромагнитных полей. Для нахождения распределения электромагнитных полей задача разбивается на две подзадачи: на первом этапе решается задача определения плотности тока во всех токопроводящих элементах, включая расплав, второй этап состоит в определении магнитного поля в объеме расплава. Для первого этапа выполняется решение системы уравнений Максвелла (1-2) методом скалярного потенциала на основании соотношения

$$\vec{E} = -grad\varphi,$$

где φ – электрический потенциал. Искомая плотность тока определяется из уравнения (3). В качестве граничных условий для получения однозначного решения, задается распределение тока на границе. При решении используется конечный элемент PLANE 121.

На втором этапе были рассчитаны распределения электромагнитных полей для электросталеплавильной печи постоянного тока с подовым электродом. Поскольку в модели имеются ферромагнитные области, образующие замкнутые контуры (защитный слой футеровки), то для решения используется обобщенный метод скалярного магнитного потенциала – метод GSP (General Scalar Potential). В этом случае искомый вектор напряженности магнитного поля $\vec{H}$ представляется в виде суммы двух составляющих:

$$\vec{H} = \vec{H}_g - grad\Psi,$$

где $\vec{H}_g$ – некоторое приближенное значение напряженности поля (оно всегда удовлетворяет условию (1)), а Ψ – обобщенный магнитный потенциал. Подставляя это уравнение в уравнение связи $\vec{B} = \mu\mu_0\vec{H}$ получаем уравнение вида

$$\operatorname{div}(\mu\operatorname{grad}\Psi) - \operatorname{div}(\mu\vec{H}_g) = 0.$$

Пространственная область, Ω в которой имеется магнитное поле подразделяется на множество областей, не содержащих ферромагнитных частей Ω_A , и множество ферромагнитных областей Ω_F .

Метод GPS предполагает четырех шаговую процедуру поиска решения. На первом шаге во всей области Ω по закону Био-Савара рассчитывается значения напряженности $\vec{H}_S$, обусловленные протекающими в системе токами:

$$\vec{H}_S(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{[\vec{j} \times \vec{r}]}{r^3} dV.$$

Здесь интеграл берется по объему токоведущей части, $\vec{r}$ – радиус вектор от этой части до текущей точки области Ω .

На втором шаге решения расчет выполняется только для ферромагнитных элементов, то есть в Ω_F . Принимая, что в Ω_F

$$\vec{H}_g = \vec{H}_S,$$

уравнение Био-Савара решается с условием

$$\vec{n} \cdot \mu(\vec{H}_g - \operatorname{grad}\Psi) = 0$$

на границе $\partial\Omega_F$ области Ω_F (здесь $\vec{n}$ – вектор внешней нормали к поверхности области). В результате находится новое приближение для напряженности магнитного поля в области Ω_F :

$$\vec{H}_F = \vec{H}_S - \operatorname{grad}\Psi.$$

На третьем шаге решение уравнения Био-Савара выполняется в области Ω_A с подстановкой

$$\vec{H}_g = \vec{H}_S$$

и с граничными условиями $\vec{n} \cdot \vec{H}_g = \vec{n} \cdot \vec{H}_F$ на $\partial\Omega_F$ и $\lim_{r \rightarrow \infty} H_g(\vec{r}) = 0$.

В результате новое приближение для поля в неферромагнитной части Ω_A имеет вид

$$\vec{H}_A = \vec{H}_S - \operatorname{grad}\Psi.$$

На последнем, четвертом шаге область Ω рассчитывается целиком, при этом полученные ранее векторы напряженности $\vec{H}_F$ и $\vec{H}_A$ используются в качестве начальных приближений:

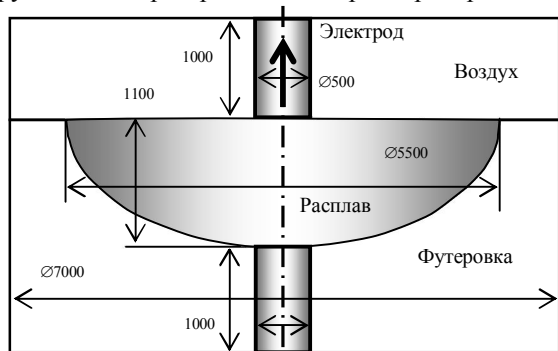
$$\vec{H}_g = \begin{cases} \vec{H}_F \in \Omega_A \\ \vec{H}_A \in \Omega_F \end{cases}.$$

На основании найденного из решения уравнения закона Био-Савара значения потенциала Ψ определяется окончательное значение напряженности магнитного поля во всей расчетной области Ω :

$$\vec{H} = \vec{H}_g - \operatorname{grad}\Psi.$$

При решении для защитного ферромагнитного слоя футеровки зависимость магнитной проницаемости от напряженности поля $\mu(H)$ определяется в программе ANSYS на основании вводимой аппроксимации для кривой намагниченности $B(H)$, которая была взята из работы [5]. При решении применялся конечный элемент PLANE 13.

Определение оптимальной модели для численного моделирования электромагнитных параметров. Для уточнения размеров расчетной области было проведено несколько тестовых расчетов при различных размерах расчетной области и граничных условиях. На первом этапе за расчетную область был выбран расплав металла, область футеровки, электроды такой длины, чтобы в них установилась необходимая плотность тока и его распределение по поперечному сечению электродов, а также область окружающего пространства. Все размеры приведены на рис. 4.



емкость печи $m - 100$ т
 диаметр печи $D - 5500$ мм
 глубина ванны h с жидкой сталью $- 1100$ мм
 ток постоянный
 сила тока $I = 80 - 100$ кА
 напряжение между электродами $U = 500 - 1000$ В
 мощность потребляемого тока $N - 40 - 100$ МВт
 полярность электродов: «+» на подовом электроде
 диаметр электрода $d - 500$ мм
 толщина футеровки $\Delta h_f - 650$ мм

Рис. 4. Модель электроплавильной печи и первоначальная расчетная область

За основу для модели возьмем следующие исходные данные, максимально соответствующие промышленной электроплавильной печи. В силу осевой симметрии расчетная область составляет половину реальной области. Исходные данные для проведения расчетов следующие: сила тока $I = 80$ кА, проводимость металла $\sigma_1 = 0,9 \cdot 10^6$ (Ом·м) $^{-1}$, проводимость электродов $\sigma_2 = 0,2 \cdot 10^6$ (Ом·м) $^{-1}$, относительная магнитная и диэлектрическая проницаемость металла $\mu = 1$, $\varepsilon = 1$.

Для проверки влияния на параметры в центральной зоне граничных условий на искусственной границе расчетной области были рассмотрены неотражающие граничные условия и условия магнитной изоляции. Выяснено незначительное влияние изменения граничных условий с магнитной изоляцией по сравнению с неотражающими граничными условиями, и составило порядка 0,7-0,9 % от значений всех электромагнитных параметров в центральной зоне.

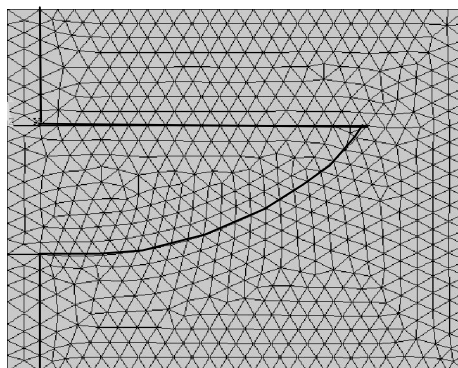


Рис. 5. Расчетная область и конечноэлементная сетка

На втором этапе за расчетную область был выбран расплав, электроды и защитный слой футеровки (рис. 6). На границе футеровки использовались не отражающие граничные условия. Отклонение значений в сравнении с предыдущей расчетной областью составила порядка 0,1 %. При использовании граничных условий магнитной изоляции отклонение составило 3-4 %. Из этого следует, что в данной постановке необходимо использовать неотражающие граничные условия.

Нижче приведені деякі результати розрахунків, отримані для модельної задачі з використанням оброблених методів розрахунку. На рис. 7 зображені розподіли густоти струму по всій моделі і навколо анода, а також розподіли сили Лоренца в області підового електрода, яке дозволяє оцінити інтенсивність сил, викликають вихрове рух розплаву навколо анода. Сила Лоренца складала 30 % від об'ємної сили тяжесті, що дозволяє розглядати дію сили Лоренца як визначаючу при виникненні вихрового руху розплаву

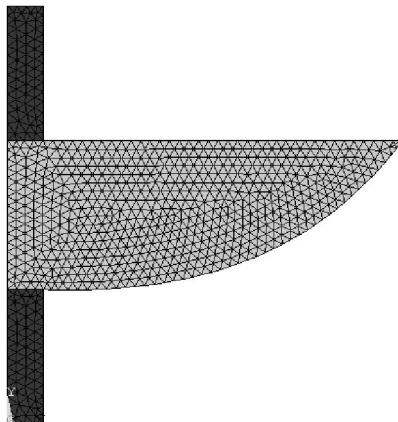


Рис. 6. Расчетная область и конечноэлементная сетка

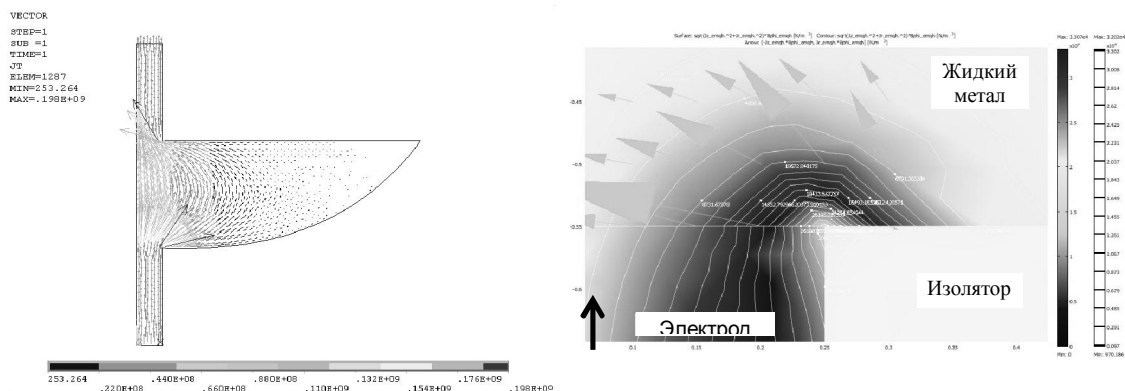


Рис. 7. Геометрическая модель электросталеплавильной печи и первоначальная расчетная область и расчетная конечноэлементная сетка

Результаты расчетов подтверждают факт, что сила Лоренца в таких печах является определяющей при возникновении электровихревого течения. Данные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (повышенный износ футеровки).

Выводы. Рассмотрены физические процессы протекающие в электросталеплавильных печах постоянного тока с подовым электродом. Построена физическая и математическая модель, произведена подробная оценка всех электромагнитных процессов и эффектов, протекающих в печи. Показано, что пространственное распределение тока в печи приводит к электровихровому движению расплавленного металла. Для описания процессов в электросталеплавильной печи адаптирована модель магнитной гидродинамики, которая учитывает пространственное распределение тока, электрического и магнитного полей, силу Лоренца. Разработана стратегия решения поставленной сопряженной задачи. В осесимметричной постановке поставлена и решена модельная задача, на которой отработаны методы расчета электромагнитных полей в рамках пакета ANSYS. Произведена оценка размеров расчетной области, граничных условий на искусственной границе расчетной области, оценено влияние условий на границах расчетной области на параметры в центральной зоне. Выяснено, что за расчетную область целесообразно выбрать расплав металла и защитный слой футеровки, а также токоподводящие электроды с не отражающими граничными условиями. По результатам расчетов определен оптимальный тип конечных элементов, размеры сетки и вид анализа. Результаты расчетов в ANSYS сравнивались с аналитическими предположениями.

ми, експериментальними даними. Хорошее совпадение расчетов разными методами говорит о надежности методов и достоверности полученных результатов.

Из проведенных расчетов можно сделать следующие выводы. Предложенные модели и методы позволяют рассчитать электромагнитные и силовые поля для модели электрической печи. Установлено, что максимальные градиенты значений индукции магнитного поля, плотности тока и силы Лоренца локализованы в непосредственной близости анода (подового электрода) на расстояниях порядка радиуса электрода. При удалении от анода эти величины быстро убывают. По оценкам объемная плотность силы Лоренца составляет около 30% силы тяжести.

РЕЗЮМЕ

Робота присвячена моделюванню електровихрових полів в обмежених об'ємах металу на прикладі металургійних печей. Наводиться постановка задачі, фізична та математична модель процесів що протікають. Розроблений алгоритм розв'язання та отримані результати електромагнітних полів у розплаві сталі, за допомогою програмно-обчислювального комплексу ANSYS.

SUMMARY

Work is devoted to modelling electrovortical field in limit volume of liquid steel case study on electric furnaces. Statement of a problem, physical and mathematical model of proceeding processes is resulted. The algorithm of the decision of a problem is developed and a result, of electromagnetic fields in molten metal, executed by programmatic-calculable complex ANSYS is received.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бояревич В.В. Электровихревые течения / В.В. Бояревич, Я.Ж. Фрейберг, Е.И. Шилова и др. – Рига: Зинатие, 1985. – 315 с.
2. Будилов И.Н. Моделирование магнитно-гидродинамических процессов в промышленных электролизерах в ANSYS / И.Н. Будилов, Ю.В. Лукашук // ANSYS Solutions. Русская редакция. Инженерно-технический журнал. – 2007, Осень. – С. 13-18.
3. Калужский Н.А. Исследование магнитных свойств ферромагнитных элементов конструкций алюминиевых электролизеров / Калужский Н.А., Скворцов А.П. Павлов А.В. и др. // Техничко-економический вестник Брянского авто. завода. –2002, № 5. – С. 57-60.
4. Манагаров В.Н. Моделирование электромагнитных процессов в ванне расплава дуговой печи постоянного тока / И.М. Ячиков, В.Н. Манагаров // Програмные продукты и системы. – 2008, №3. – С. 81-83
5. Манагаров В.Н. Моделирование объемных электромагнитных сил в ванне расплава ДППТ / И.М. Ячиков, В.Н. Манагаров // Вестник Ижевского гос. тех. университета. – 2008, №4. – С. 192-195
6. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
7. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
8. Ryaben'kii V.S. Global discrete artificial boundary conditions for time-dependent wave propagation / V.S. Ryaben'kii, S.V. Tsynkov, V.I. Turchaninov // Journal of Computational Physics. – 2002, №174 – P. 712-758
9. Trif D. Basics of fluid mechanics and introduction to computational fluid dynamics / D. Trif, T. Petrila. – Boston: Springer Science Business Media Inc, 2005. – 438 p.

Поступила в редакцию 29.04.2010 г.

УДК 538.911

УПРУГАЯ ЭНЕРГИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ В ВОЛОКНИСТОМ НАНОКОМПОЗИТЕ

Р.И.Коштовный, С.М.Орел,

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины

Введение. Волокнистые композиты имеют большое практическое значение [1,2], так как могут, например, иметь высокую электропроводность в сочетании с механической прочностью. В формировании механических и физических свойств нанокompозитов существенную роль играют размерные эффекты, что проявляется, в частности, в характере деформационного упрочнения [3,4,5]. Аномальное поведение упругих свойств волокнистого композита наблюдалось при достижении диаметров волокон ~ 10 нм [5,6].

При описании таких материалов нельзя пренебречь взаимодействием между составляющими композит компонентами, которое может давать существенный вклад в формирование его упругих свойств [6]. Физически малый объем, используемый для теоретического описания механических свойств [7,8], должен теперь содержать обе компоненты композита так, чтобы усредненные упругие свойства этого элемента были применимы ко всему композиту. Естественным образом можно выделить минимальный структурный элемент, если композит обладает трансляционной симметрией. В этом случае можно использовать циклические граничные условия и рассчитывать упругие свойства, при приемлемых затратах машинного времени, фрагментов материала, содержащих несколько тысяч атомов.

В процессе изготовления материал подвергается значительным деформациям, что обуславливает появление внутренних напряжений, а значит и увеличение упругой энергии. Термодинамическому описанию процессов, протекающих в материале при интенсивных пластических деформациях, посвящено значительное число работ [3,9-13]. В формировании стационарного состояния системы важную роль играет флуктуационное рождение вакансий и их перемещение в объеме твердого тела [14,13]. В композиционных материалах важно также учитывать взаимную диффузию атомов веществ, составляющих композит. Целью настоящей работы является расчет упругой энергии композита и определение возможности ее понижения за счет образования точечных дефектов замещения. Для описания упругих свойств используется модельный потенциал взаимодействия, соответствующий случаю низких температур. Не рассматривается также вклад в энергию нулевых колебаний.

Зависимости упругой энергии нанокompозита с упорядоченным расположением волокон от размеров и относительных долей компонент. Для расчета упругих свойств волокнистого нанокompозита с периодическим расположением волокон рассмотрим его идеальную гипотетическую модель. Предположим, что вещества, составляющие композит, – металлы с объемно центрированной кубической решеткой, постоянные которых отличаются незначительно. Структура композита обладает трансляционной симметрией. Элементарная ячейка получается заменой части ионов вещества матрицы ионами включения. Пример одной из простейших ячеек приведен на рис.1.

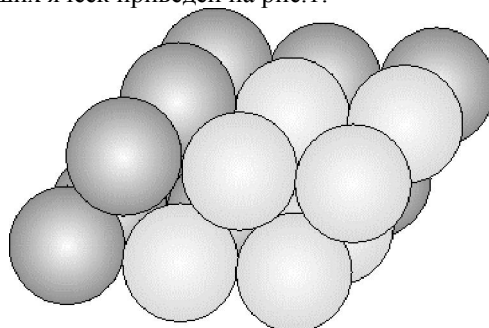


Рис.1. Элементарная ячейка

Изменение числа ионов, образующих элементарную ячейку, позволяет исследовать зависимость упругих свойств композита от размеров его компонент и площади границы раздела. Моделирование различных допустимых сочетаний параметров, характеризующих взаимодействие между ионами вещества матрицы и волокна и свободными электронами, дает информацию об общих закономерностях формирования свойств нанокompозита.

Основными структурными элементами металлов служат положительные ионы остова и электроны проводимости. Силы притяжения обусловлены кулоновским взаимодействием свободных электронов с

положительными ионами, а также обменной энергией между свободными электронами. Отталкивание в металлах обусловлено кулоновским взаимодействием ионов остова и перекрытием электронных оболочек. Учет указанных взаимодействий позволяет записать потенциальную энергию металла в виде [15]:

$$E = A \exp[B(1-x)] - C/x, \quad x = (V/V_0)^{1/3}, \quad (1)$$

где A, B, C – постоянные, которые определяются с помощью экспериментальных данных; V_0 – объем единицы массы вещества при нормальных условиях; $V \sim r^3$, r – расстояние между ионами.

Уравнение (1) позволяет выбрать величины безразмерных параметров модели и соотношения между ними, близкие к возможным в ОЦК – металлах (за исключением щелочных металлов, для которых потенциальная энергия имеет другой вид [15]). Для модельных расчетов удобно использовать потенциал взаимодействия в виде:

$$\varphi = a \exp(-by) - a/(1+y), \quad (2)$$

где $y = r/r_0 - 1$ – характеризует отклонение иона от равновесного положения в идеальном кристалле. Величина коэффициента a зависит от выбора системы единиц, и в проведенных расчетах для всех потенциалов полагалась равной единице. Упругие свойства веществ и величины их постоянных решеток можно изменять в широких пределах, варьируя величины параметров b и r_0 . Во всех расчетах отличие между однотипными величинами, определяющими упругие свойства разных веществ, составляющих композит, не превосходило 10%. Аналогично моделируется взаимодействие между ионами разных веществ. Равновесные положения ионов во всех случаях определяются из условия минимума полной энергии всех ионов, составляющих элементарную ячейку, при циклических граничных условиях.

Выбор близких значений величин, определяющих взаимодействие ионов, позволил воспользоваться разложением потенциальной энергии иона в ряд по смещениям относительно положений равновесия и вычислять силы, действующие на него, в линейном приближении. Это привело к существенному сокращению затрат машинного времени.

Состояние каждого иона удобно характеризовать той избыточной энергией, которой он обладает в композите, по сравнению с его энергией в однородном веществе. Типичная зависимость распределения энергии в плоскости, перпендикулярной оси волокна, приведена на рис.2а. Линии равной энергии получены экстраполяцией. На рис.2б приведены зависимости избыточной энергии иона от его положения вдоль линии, проходящей через центры боковых сторон (кривая 1 – параллельно $[1\ 0\ 0]$), и вдоль диагонали основания $[1\ 1\ 0]$ (кривая 2). Элементарная ячейка выбрана так, что номера ионов $n_x = n_y = 7, 20$ соответствуют граничным ионам матрицы, а номера $n_x = n_y = 8, 19$ – граничным ионам волокна.

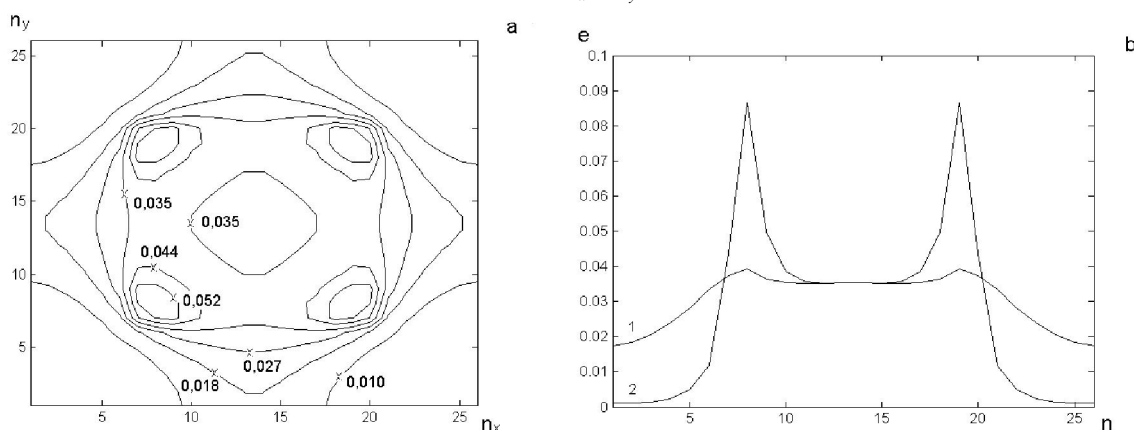


Рис.2. Распределение энергии в плоскости, перпендикулярной оси волокна

Поскольку в качестве координат используются значения n_x и n_y , рис. 2 не отражает искажений, обусловленных деформациями. Направление смещения и форма границы раздела диктуются постоянными решеток веществ. Если постоянная решетки вещества матрицы меньше, чем у вещества волокна, наблюдается смещение ионов волокна к его оси. Эти смещения распределены так, что волокно стремится приобрести форму цилиндра. Если вещества поменять местами, смещения изменяют направление, а боковые грани волокна становятся вогнутыми. В обоих случаях распределение энергии по сечению композита качественно совпадает: в матрице это распределение всюду неоднородно, в волокне же существует

область практически однородного распределения энергии (рис. 2). Это значит, что внутренняя часть волокна находится в условиях однородного бокового сжатия (растяжения).

Значительная часть избыточной энергии приходится на приграничные ионы (рис. 2b). Величина их вклада в энергию определяется не только потенциалами взаимодействия, но и постоянными решеток веществ. Если постоянные решеток совпадают, этот вклад определяется только потенциалом взаимодействия между ионами матрицы и волокна.

Модельный потенциал (2) позволяет описывать множество сочетаний свойств веществ, составляющих матрицу и волокно. Получающиеся композиты, в свою очередь, можно классифицировать по подобию поведения их упругих свойств. В дальнейшем рассматриваются такие сочетания потенциалов, для которых вещество волокна имеет большую жесткость и большую постоянную решетки, чем вещество матрицы. Такое соотношение постоянных решеток позволяет моделировать одно из возможных напряженных состояний композита.

В связи со сложным распределением деформаций и напряжений в композите целесообразно роль границы раздела оценивать по величине средней энергии e , приходящейся на ион. Зависимость e от $n = [(N_m + N_w) / 2]^{1/2}$ (N_m, N_w – количество ионов матрицы и волокна в одной из плоскостей элементарной ячейки) при неизменном отношении N_m / N_w приведена на рис.3. Как показывает анализ, такой монотонный рост e с увеличением n в основном обусловлен неоднородными деформациями в приграничных областях и матрице. С ростом n распределение деформаций в матрице становится более однородным, а изменение e – пропорциональным изменению площади границы раздела. В центральной части волокна при больших величинах n деформации малы, а энергия иона волокна в этой области практически становится равной его энергии в исходном веществе.

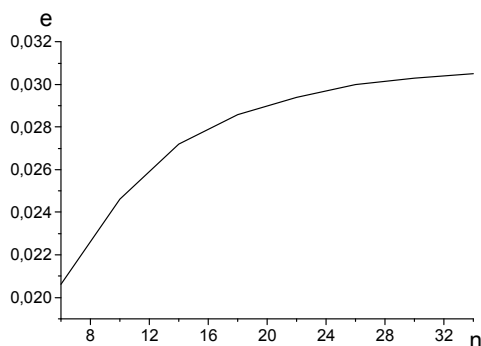


Рис.3. Зависимость энергии от числа ионов в элементарной ячейке

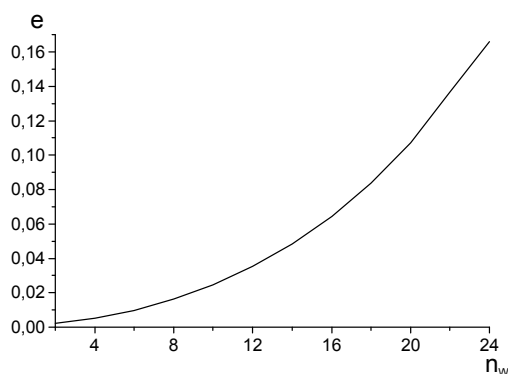


Рис.4. Зависимость упругой энергии от поперечных размеров волокна

На рис.4 представлена зависимость e от $n_w = (N_w / 2)^{1/2}$ при $n = const$. Нелинейная при малом числе ионов волокна, эта зависимость (при значениях n , приближающихся к линейному участку $\varepsilon(n)$, рис.3) становится прямо пропорциональной изменению площади границы раздела.

Следовательно, при величинах n , составляющих несколько десятков, можно считать, что увеличение энергии композита происходит в основном за счет увеличения площади границы раздела матрица – волокно. Величина e зависит как от потенциала взаимодействия между ионами матрицы и волокна, так и от того, насколько сильно отличаются их постоянные решеток.

Зависимости упругой энергии от положений точечного дефекта относительно границы раздела. Расчет упругой энергии «идеального» композита позволил выделить вклад в нее, обусловленный появлением точечного дефекта замещения. Такими дефектами были вакансии, атом вещества волокна в матрице и, соответственно, атом вещества матрицы в волокне. Следует отметить, что при вычислении изменения энергии нанокompозита, обусловленного дефектом замещения, не учитывается энергия образования иона из свободного атома.

Поскольку наличие точечного дефекта в элементарной ячейке нарушает трансляционную симметрию, при расчете энергии используются иные граничные условия. Вокруг дефекта выделяется область, на границах которой можно считать положения ионов такими же, как в бездефектном композите. Благодаря

возможности варьирования соотношений между постоянными решеток исходных веществ, удается выбрать такие потенциалы и размеры области, при которых достигается точность вычислений, достаточная для определения вклада в энергию от дефекта замещения. Наибольшие трудности возникают при расчетах изменений энергии, обусловленных вакансией. Вносимое вакансией возмущение носит «дальнодействующий» характер, что, в частности, проявляется в увеличении энергии композита при наличии вакансии внутри волокна.

В качестве примера рассмотрим изменение энергии нанокompозита с $n = 26$ (рис.5, кривая 1. $n_x = 7$ и 8 – пограничные атомы матрицы и волокна). Наибольший выигрыш в энергии получается при удалении одного из приграничных атомов. При перемещении вакансии в матрицу небольшой локальный максимум сменяется незначительным приростом энергии по сравнению с «идеальным» композитом. Смещение же вакансии внутрь волокна сопровождается резким возрастанием энергии. Это обусловлено появлением значительных неоднородных деформаций в той части волокна, состояние которой было близко к состоянию однородно напряженного вещества (рис.2).

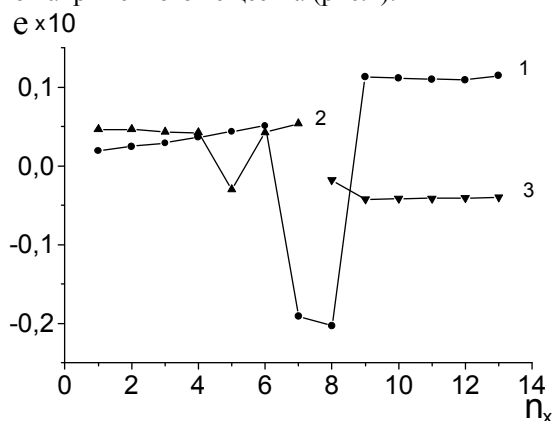


Рис.5. Изменение вклада в энергию, вносимого точечным дефектом, в зависимости от его положения

Замещение иона волокна меньшим по размеру ионом матрицы приводит к понижению энергии независимо от положения дефекта (кривая 3 на рис.5). Сопоставление кривых 1 и 3 позволяет сделать вывод, что замена иона волокна ионом, размер которого меньше некоторого критического, становится энергетически невыгодным. Уменьшение упругой энергии, при определенных соотношениях радиусов ионов матрицы и волокна, может приводить к увеличению растворимости вещества матрицы в веществе волокна. Эта тенденция усиливается по мере пропорционального уменьшения числа ионов в элементарной ячейке.

Выбор потенциалов взаимодействия и количества ионов в элементарной ячейке проводился из условия обеспечения такой точности вычислений, которая позволяла определить изменение энергии, вызванное дефектом замещения. Необходимость выполнения этого условия накладывает ограничения на размер элементарной ячейки, на соотношение ионных радиусов веществ. С другой стороны, для использования при вычислении сил, действующих на ион, линейного приближения, необходимо обеспечить достаточно близкие значения постоянных решеток.

При максимально допустимом отличии постоянных решеток, замещение иона матрицы на ион волокна приводит к незначительному повышению энергии композита всюду (кривая 2 на рис.5) за исключением одного положения, в котором имеется локальный минимум. Появление этого минимума обусловлено некоторым понижением энергии ближайших приграничных ионов по сравнению с «идеальным» композитом.

Использование различных сочетаний потенциалов показало, что исходный нанокompозит неустойчив по отношению к образованию вакансии на месте приграничного атома в широком диапазоне изменений ионных радиусов. Энергия же ионов замещения зависит от потенциалов взаимодействия, поэтому приведенные на рис.5 зависимости (кривые 2,3) относятся только к случаю относительно большого отличия постоянных решеток веществ.

«Взаимодействие» точечных дефектов. При наличии в элементарной ячейке нескольких дефектов замещения, создаваемое каждым из них поле деформаций изменяет энергию остальных. Таким образом, появляется дополнительный вклад в энергию, обусловленный косвенным взаимодействием между точечными дефектами. Расчет энергии нанокompозита существенно усложняется из-за увеличения облас-

ти, в которой проявляются упругие деформации, создаваемые этими дефектами. В случае двух точечных дефектов задача может быть упрощена, если симметрия системы остается достаточно высокой. Одной из возможных является ситуация, когда оба дефекта замещения расположены на одной линии, проходящей через центры боковых сторон элементарной ячейки.

Зависимости изменения энергии композита от взаимного положения двух вакансий могут быть разбиты на три группы. Типичные представители каждой из них приведены на рис.6. Координате n_x одной из вакансий отвечает наличие символа на графике, отсутствие символа обозначает положение другой.

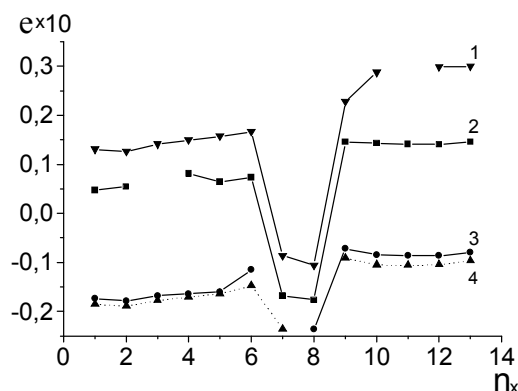


Рис.6. Изменение энергии нанокompозита с двумя вакансиями в элементарной ячейке

Если одна из вакансий находится внутри волокна, полученные значения энергии оказываются близкими к указанным на кривой 1, если внутри матрицы – к изображенным на кривой 2. Зависимости 3, 4 образуют третью группу: одна из вакансий расположена на месте иона, который принадлежит границе раздела. При любых взаимных положениях вакансий, относящихся к этой группе, энергия композита понижается. Абсолютный минимум энергии достигается при удалении ионов матрицы и волокна, принадлежащих границе. Соответствующие значения энергии оказываются меньше, чем в случае одного дефекта, что свидетельствует в пользу образования нескольких вакансий на границе раздела компонент в пределах одной элементарной ячейки.

Значительнее всего дальнедействующий характер косвенного взаимодействия между точечными дефектами проявляется при наличии в элементарной ячейке атома замещения и вакансии. На рис.7 представлены значения энергии для некоторых вариантов взаимного расположения этих дефектов: рис.7а – вакансии находятся в матрице, рис.7б – в волокне. Энергия понижается, если отсутствует один из атомов границы (кривая 3), при любых положениях атома замещения, за исключением $n_x = 6$ (рис.7а) и $n_x = 7$ (рис.7б). Расчеты показывают, что существуют такие положения вакансии, при которых равновесные значения энергии могут быть определены при любых положениях атома замещения (кривая 2). Однако имеются и такие положения вакансии, при которых, в рамках сделанных приближений, определить равновесную энергию невозможно. Анализ показал, что в этом случае перестройка структуры оказывается существенной, и ее эволюция в равновесное состояние не может быть описана при помощи статического метода. Общим для всех таких ситуаций является положение атома замещения, указанное на кривой 1 рис.7 знаком вопроса. Этому положению ($n_x = 5$) одиночного иона волокна в матрице отвечает локальный минимум энергии (см. рис.5 кривая 2).

На основании полученных зависимостей можно сделать вывод: образование вакансии на месте одного из ионов границы благоприятствует замещению иона внутри волокна на ион матрицы. Таким образом, процесс выхода вакансии из волокна может сопровождаться поглощением волокном иона матрицы. Такой же процесс в матрице при участии иона волокна дает меньший выигрыш в энергии.

Изменение энергии композита с двумя атомами замещения (рис.8) во многом подобно тому, что имеет место при одном атоме замещения (рис.5). Однако локальный минимум при $n_x = 5$ пропадает, а абсолютный минимум достигается в системе с двумя атомами замещения внутри волокна. Перестановка двух разнородных атомов границы практически не изменяет энергию нанокompозита.

Вся совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Реализация рассмотренного идеального композита невозможна: на границе раздела должны существовать вакансии. Однако ни волокно, ни матрица не будут содержать вакансий. Выход вакансии из волокна на границу раздела может сопровождаться поглощением иона другого вещества. Приграничные ионы могут меняться местами. Все это должно по меньшей мере, приводить к образованию неупорядоченного слоя между матрицей и волокном.

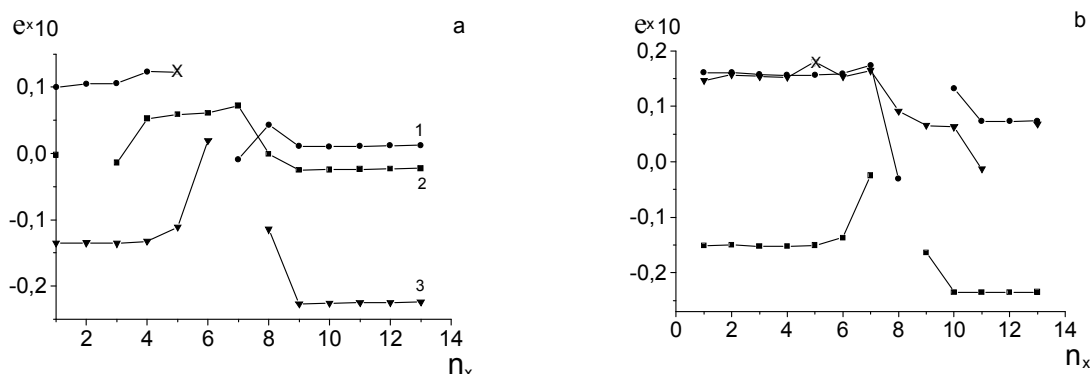


Рис.7. Изменение энергии нанокompозита при наличии атома замещения и вакансии в элементарной ячейке

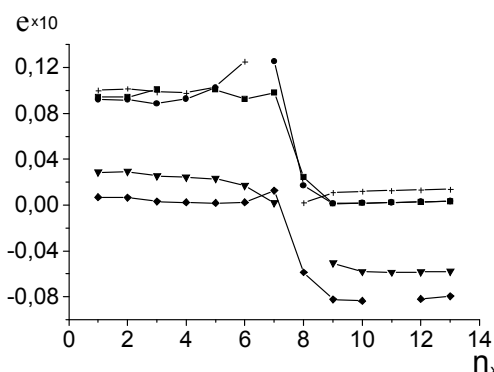


Рис.8. Изменение энергии нанокompозита с двумя атомами замещения в элементарной ячейке

Заключение. Расчеты энергии точечных дефектов замещения в модели идеального волокнистого нанокompозита показали, что это идеальное состояние не устойчиво. Одним из механизмов разрушения такой структуры является образование вакансий на границах раздела компонент, что сопровождается понижением полной энергии композита. Другим механизмом разрушения может быть потеря устойчивости системы при определенных относительных положениях атома замещения и вакансии. Эти явления, вероятно, играют важную роль в формировании межкристаллитной границы в наноматериалах: существование дефектов внутри зерна энергетически не выгодно.

РЕЗЮМЕ

Розрахунки енергій точкових дефектів заміщення в моделі ідеального волокнистого нанокompозиту показали, що його стан є не стійкий. Одним з механізмів руйнування такої структури є утворення вакансій на границях розподілу компонент, що супроводжується зниженням повної енергії композиту. Іншим механізмом руйнування може бути втрата стійкості системи при визначених відносних положеннях атома заміщення і вакансії. Ці явища, вірогідно, відіграють важливу роль у формуванні міжкристалітної границі в наноматеріалах: існування дефектів у середині зерна енергетично не вигідно.

SUMMARY

The calculations of point substitutional defect energy for ideal fibrous nanocomposite showed it state instability. One of the destruction mechanisms for this system is vacancy formation on the boundaries between components. This leads to total composite energy reduction. Another destruction mechanism also may be realized. It consists of system stability drop in case of specified relative substitutional atom and vacancy positions. These phenomena probably play important role in intercrystalline boundary formation in nanomaterials because the substitutional defects existence inside the grain is unfavorable in terms of energy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Heremans G. Fiber composites combined with matched high strength Cu-Nb microfilament conductors for high performance pulsed / G.Heremans, L.Bockstal, A.Nikulin et al. // 13-th Int.Conf. on Magnet Technology (MT-13). Victoria, Canada. 1993/ IEEE Trans. Magn. 1994. v.30, №4. P.2180-2183.

2. Verhoeven J.D. The receptivity and microstructure of heavily draw Cu-Ni alloys / J.D.Verhoeven, N.L.Downing, L.S. Chumbley at al. // J. Appl. Phys. 1989. v.55, №3. – P. 1293-1301.
3. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З.Валиев, И.В.Александров. – М.: Логос, 2000. – 271 с.
4. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах / Р.А.Андриевский, А.М.Глезер // ФММ. – 2000. – Т.89, №1. – С. 91-112.
5. Матросов Н.И. Упрочнение ниобий – титанового волокна и развитие структуры при больших пластических деформациях / Н.И.Матросов, Е.А.Павловская, Л.Ф.Сенникова и др. – ФТВД. 1999. т.96, №3. – С.46-50.
6. Матросов Н.И. Влияние взаимодействия компонентов на прочность волокнистого композита медь – ниобий – титан / Н.И.Матросов, А.Б.Дугадко, Е.А.Павловская и др. // ФТВД. – 1999. – Т.9, №4. – С.63-66.
7. Шермегор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред / Т.Д. Шермегор. – М.: Наука. 1977. – 399 с.
8. Канаун С.К. Метод эффективного поля в механике композитных материалов / С.К.Канаун, В.М.Левин. – Петрозаводск, 1993. – 598 с.
9. Сегал В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М.Сегал, В.И.Резников, В.И.Копылов. – Минск: Наука и техника, 1994. – 232 с.
10. Герасименко В.И. Аналитическая модель жесткой релаксации межзеренных границ в металлах / В.И.Герасименко, Т.И.Мазилова, М.И.Михайловский // ФММ. – 91: – № 4: 15 (2001).
11. Kharchenko D.O. Nonequilibrium phase transitions in stochastic systems with colored fluctuations / D.O.Kharchenko, A.I.Olemskoi, I.A.Knyaz // Condensed Matter Physics. – 9: 1(45): 15 (2006).
12. Mikhailovskij I.M. The structure of the lateral twin boundary in tungsten / I.M.Mikhailovskij, N.Wanderka, V.A.Ksenofontov, T.I.Mazilova, E.V.Sadanov, A.A.Mazilov // Phil. Mag. Letters. – 87: № 10: 743 (2007).
13. Метлов Л.С. Мезоскопическая неравновесная термодинамика твердых тел / Л.С.Метлов // Вісник Донецького університету, сер. А, Природничі науки, в. 1, 250 (2008).
14. Метлов Л.С. Структурная перестройка твердых тел / Л.С. Метлов // Вісник Донецького університету, сер. А, Природничі науки, в. 1, 219 (2009).
15. Жуков В.Н. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах / В.Н.Жуков, В.А.Калинин – М.: Наука. 1968. – 312 с.

Поступила в редакцию 02.12.2009 г.

УДК 621.375.4

СРАВНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СВЧ УСИЛИТЕЛЕЙ С СУММИРОВАНИЕМ МОЩНОСТИ НА ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРАХ С БАРЬЕРОМ ШОТКИ

А.С.Прилипская, Д.Г.Макаров, В.Г.Крыжановский

Введение. Развитие информационных технологий и систем связи в настоящее время обуславливает интерес разработчиков электронных устройств к изучению и внедрению новых конструкций одних из основных узлов практически любой системы связи – усилителей мощности (УМ). Разрабатываются транзисторы, позволяющие работать с высокими уровнями мощности при больших напряжениях, но для достижения высокого КПД необходимо иметь малые емкости переходов для работы в диапазоне СВЧ. Используя схемы суммирования мощностей от нескольких активных приборов, можно получить большую выходную мощность УМ, применяя маломощные транзисторы. Некоторые из этих способов суммирования мощности в усилителях, которые объединяются понятием «пространственно развитые усилители», описаны в данной статье. Первым рассмотрен усилитель класса E/F, использующий соответствующие значение нагрузочного импеданса на нескольких гармониках выходного сигнала и схему суммирования на входе и выходе усилителя. Вторым описан усилитель с взаимодействием на гармониках, в котором необходимое значение импеданса на частоте второй гармоники реализуется благодаря выделению второй гармоники стокового напряжения транзисторов и передаче ее с требуемым фазовым сдвигом на сток соседнего транзистора. Третьим – усилитель, построенный по расширенной резонансной методике, где входная мощность делится поровну между входами транзисторов, а потом суммируется когерентно с каждого стока, что реализуется благодаря преобразованию полной проводимости на выводе одного транзистора к ее комплексно сопряженному значению на следующем транзисторе.

Цель работы – теоретическим расчетом и экспериментальным исследованием определить основные характеристики усилителей с суммированием мощности и наиболее выгодный подход построения таких усилителей.

Усилитель мощности класса E/F. Одним из классов УМ, который может быть отнесен к концепции пространственно развитых усилителей, является класс E/F. Данный класс усилителей обладает достоинствами класса E – простота реализации выходной цепи и включение в ее состав выходной емкости транзистора и класса F – уменьшенное значение среднеквадратичного тока через транзистор и пикового напряжения на стоке. Данное семейство усилителей характеризуется числом настраиваемых гармоник и обозначается индексами E/F_{мд}. Выходная согласующая цепь должна реализовывать короткое замыкание на некотором числе нечетных гармоник и холостой ход (бесконечность) на некотором числе четных гармоник. На основной частоте должна присутствовать индуктивная составляющая нагрузочного импеданса для реализации условий переключения при нулевом напряжении. Все более высокие гармоники оказываются нагруженными на емкость.

Наиболее простым способом построения УМ класса E/F является использование двухтактной симметричной ключевой схемы, в которой транзисторы управляются со сдвигом фазы на 180 градусов (один ВКЛ – другой ВЫКЛ). Благодаря симметрии схемы формы сигналов на них идентичные, только со сдвигом фазы на 180. Между ключами расположена нагрузка, как показано на рис. 1.

В качестве полосно-заграждающего фильтра используется параллельный колебательный LC контур, обеспечивающий короткое замыкание (нулевой импеданс) на всех нечетных гармониках, кроме первой, на которой нагрузка равна $2R + j2X$. Таким образом, получен режим E/F_{odd}. Далее можно реализовывать бесконечный импеданс на четных гармониках, подключая контуры, параллельные каждому ключу и настроенные на соответствующие гармоники [1].

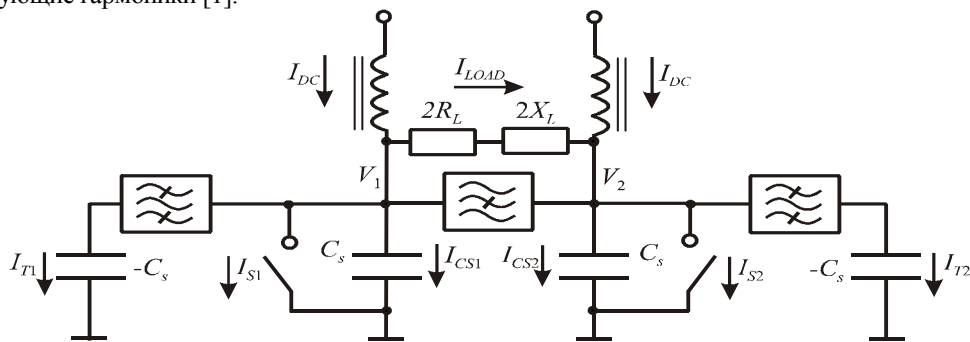


Рис. 1. Схема двухтактного УМ класса E/F

На основе работы [2] был проведен расчет и исследование СВЧ УМ класса E/F_{2,3} с использованием полевых транзисторов с барьером Шотки (ПТШ) CLY5. При настройке второй и третьей гармоник пиковые значения тока и напряжения на транзисторе уменьшаются, что помогает предотвратить пробой транзисторов. Расчет выполняется исходя из разложения в ряд Фурье синусоидального напряжения и прямоугольного тока ключей при определенном наборе настраиваемых гармоник (в нашем случае, второй и третьей). В форму тока добавляется составляющая второй гармоники. Далее находятся напряжение и ток через нагрузку, и, соответственно, ее сопротивление. В данном классе нагрузка является резистивной с параллельной индуктивной проводимостью, зависящей от емкости ключа и настройки на гармониках; активная проводимость не зависит от емкости транзистора, а реактивная ее часть зависит только от выходной емкости транзистора и настройки на гармониках.

Для моделирования усилителя были выбраны следующие параметры: частота 1 ГГц, напряжение питания 5В, выходная мощность – 4 Вт. Использовались GaAs транзисторы CLY5, подходящие для работы при низких напряжениях питания на СВЧ. Согласующая цепь представляет комбинацию линий и шлейфов, настраивающих необходимый импеданс на основной частоте и гармониках на стоке транзистора. Фотография макета усилителя показана ниже на рис. 2.

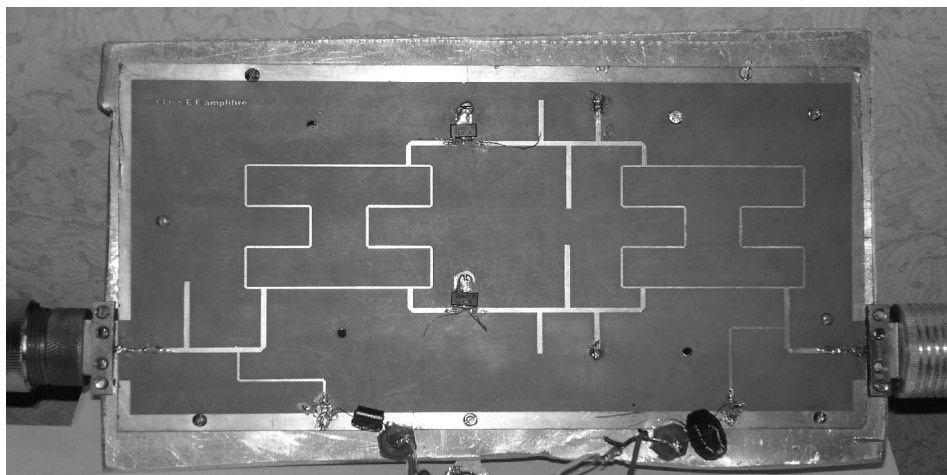


Рис. 2. Макет усилителя класса E/F

Для согласования несимметричного входа и выхода усилителя применялись кольцевые мосты на микрополосковых линиях.

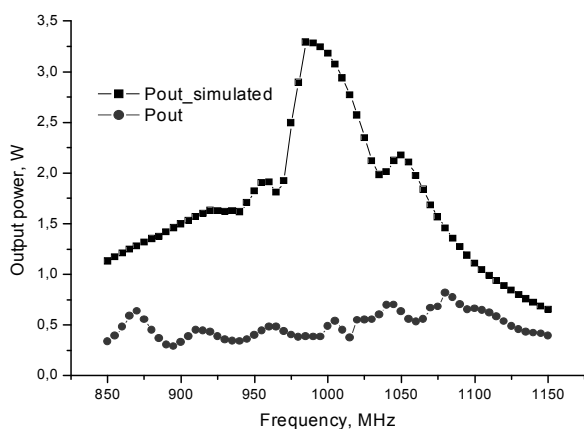


Рис. 3. Зависимость выходной мощности от частоты

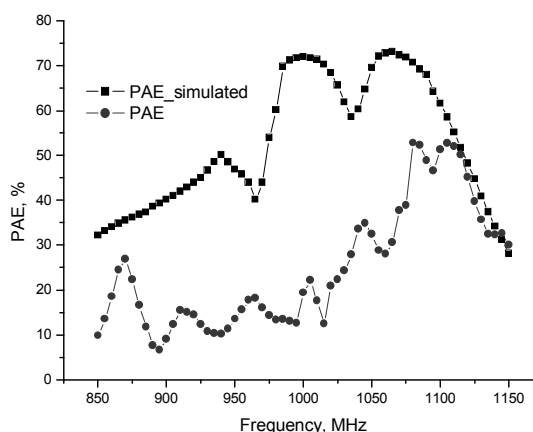


Рис. 4. Зависимость КПД по добавленной мощности от частоты

Результаты эксперимента показаны на рис. 3, 4. Видно, что выходная мощность ниже расчетной, а максимум КПД находится на 80 МГц выше по частоте и имеет значение, сходное с моделированным, что вызвано общей сложностью конструкции и возможными неточностями при изготовлении макета, поэтому согласующие цепи работают правильно на одной частоте, а кольцевые мосты на другой.

Экспериментальные результаты исследования УМ класса E/F_{2,3} на ПТШ отличаются из-за неточности параметров модели и конструктивных особенностей устройства. Также при разработке пространст-

венно развитых усилителей особое внимание необходимо уделять цепям разделения и суммирования мощностей, так как они являются источниками дополнительных потерь.

Усилитель с взаимодействием на гармониках. При разработке усилителей мощности немаловажными условиями являются линейность, высокий КПД, простота реализации. Для линейного режима работы обычно используются усилители класса А, класса В, а для нелинейного – высокоэффективные усилители класса Е, класса F.

Наличие связей в выходной цепи, создающих нулевой импеданс на четных гармониках и бесконечный на нечетных в точках подключения стоков транзисторов, присуще полигармоническому режиму работы усилителей. Эти усилители характеризуются существенно нелинейным режимом работы транзисторов. Преимущество использования таких нелинейных усилителей (класс F) – теоретически достижимый КПД 100 %. Реальные воплощения класса F наиболее подвержены отклонениям от теории вследствие влияния неидеальности активного элемента и согласующих цепей.

В усилителях с взаимодействием на гармониках нуль импеданса на частоте второй гармоники достигается выделением второй гармоники стокового напряжения транзисторов и передачей ее с требуемым фазовым сдвигом на сток соседнего транзистора [3].

Идея усилителя с взаимодействием на гармониках заключается в том, что используются два транзистора, соединенные параллельно; угол отсечки транзисторов соответствует работе усилителя в классе В или АВ, а на гармониках реализуются условия режима класса F, т.е. обеспечивается КЗ на четных гармониках и холостой ход на нечетных. При реализации такого усилителя можно получить более высокий КПД, чем у обычного усилителя класса F.

Блок-схема усилителя с взаимодействием на гармониках изображена на рис. 3.

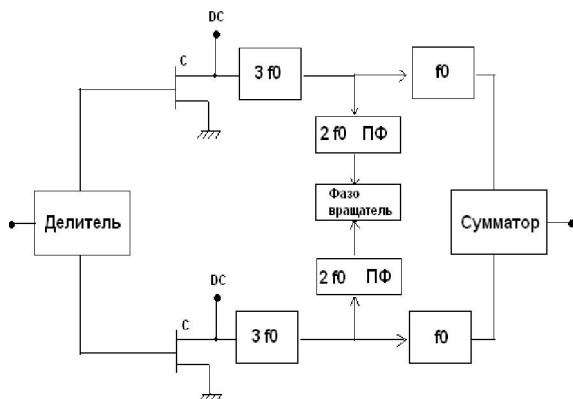


Рис. 3. Блок-схема усилителя с взаимодействием на гармониках

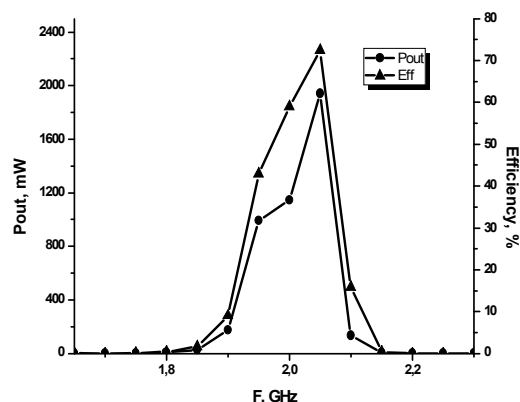


Рис. 4. Выходная мощность и КПД усилителя с взаимодействием на гармониках в диапазоне частот (моделирование)

Его конфигурация аналогична балансному усилителю, критическое отличие заключается в том, что между двумя транзисторами добавлен тракт передачи второй гармоники основного сигнала [3]. Кроме того, контур на вторую гармонику должен обеспечивать сдвиг 180^0 между вторыми гармониками на выходе транзисторов. Таким образом, нагрузка на выходе каждого транзистора на второй гармонике представляет собой короткое замыкание, что соответствует условиям для выходной цепи усилителя класса F [1]. А на третьей гармонике, согласно условиям режима класса F, надо обеспечить бесконечный импеданс, что реализуют согласующие цепи перед контуром на вторую гармонику. Необходимое нагрузочное сопротивление транзисторов на основной частоте реализуют согласующие цепи перед сумматором. Сигналы подаются на транзисторы синфазно благодаря синфазному делителю.

На основной частоте 2 ГГц необходимо было получить сопротивление нагрузки на стоке транзистора $R_{opt} = 2V / I_{max}$. Моделирование проводилось методом гармонического баланса, использовалась нелинейная модель ТОМ-2 для псевдоаморфного ПТ с высокой подвижностью электронов ТС 2591. При напряжении питания $V = 5$ В и максимальном токе транзистора $I_{max} = 600$ мА получаем $R_{opt} = 16,6$ Ом. В результате моделирования получены 1,9 Вт выходной мощности и 72 % стокового КПД на основной частоте (рис. 4).

Для проектирования схем транзисторных УМ, работающих параллельно, можно использовать вертикальный переход микрополосковая-щелевая линии передачи. Анализ такого соединения был детально проделан в работе [4]. Для реализации усилителя с взаимодействием на гармониках также возможно использовать такой переход. На рис. 5 представлена схема сумматора и цепи подачи второй гармоники для

такого усилителя. Здесь две полосковые линии, связанные через щелевой резонатор в заземляющей подложке, обеспечивают заданный импеданс на гармониках основного сигнала. На основе расчетов матрицы рассеяния данной фильтрующей цепи [4], путем добавления ее в схему моделирования усилителя, получены следующие значения выходной мощности и КПД (рис. 6): соответственно 2 Вт и 60 %.

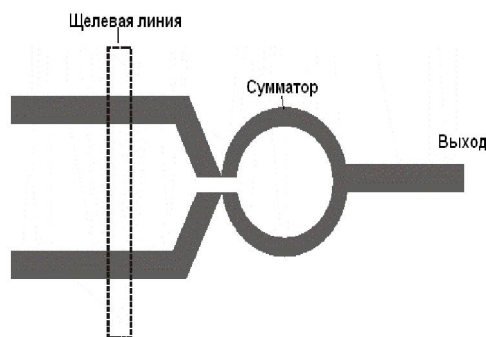


Рис.5. Схема сумматора и цепи подачи второй гармоники

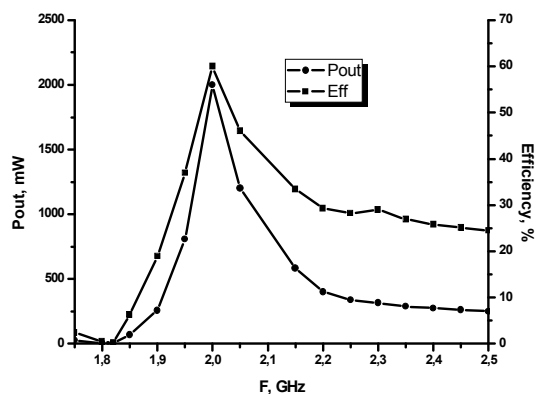


Рис.6. Частотная зависимость выходной мощности и КПД усилителя с взаимодействием на гармониках с использованием щелевого резонатора в выходной цепи

Таким образом, усилитель с взаимодействием на гармониках можно использовать для усиления в микроволновом диапазоне, при этом получаем высокий КПД и высокую мощность. Также подтверждена возможность использования схемы с вертикальным переходом микрополосковая – щелевая линия передачи для реализации такого усилителя.

Усилитель по расширенной резонансной методике. Еще одним способом построения усилителя с суммированием мощности является расширенная резонансная методика (PPM). Достоинство такого метода состоит в том, что входная мощность делится поровну между каждым затвором транзистора, и затем суммируется когерентно от каждого стока. Он не требует использования четвертьволновых передающих линий и предварительно согласованных приборов, поэтому PPM удобна и для проектирования усилителей в интегральном исполнении.

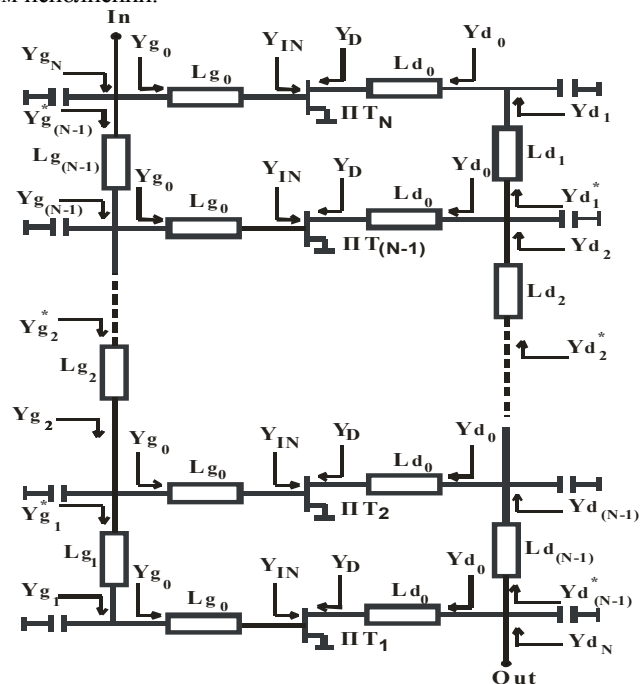


Рис.7. Общая схема усилителя по PPM на N транзисторах

Блок-схема усилителя с использованием N транзисторов изображена на рис. 7.

Основная идея заключается в преобразовании полной (входной/выходной) проводимости на одном транзисторе к ее комплексно сопряженному значению на входе/выходе следующего транзистора. Таким образом, уничтожаются мнимые части проводимости и суммируются действительные. Это условие гарантирует равное разделение мощности между активными приборами с целью ее деления/суммирования [5].

Моделирование работы усилителя класса Е, выполненного по PPM, проводилось методом гармонического баланса, при этом использовалась нелинейная модель транзистора CLY5 Materka-Kasprzak [6]. Для реализации режима класса Е необходимо было обеспечить на основной частоте нагрузочное сопротивление транзистора [1] $Z_D = \frac{0,28015}{\omega C_{ds}} e^{j49,0524^\circ}$. Таким образом, при выходной емкости транзистора

$C_{ds} = 2,4$ пФ, на частоте 900 МГц реализуется значение $Z_D = 13,52 + j15,58$, а на частотах второй и третьей гармоник обеспечивается импеданс, близкий к бесконечности.

В работе [7] описаны результаты моделирования и экспериментального исследования усилителя, построенного по расширенной резонансной методике на двух ПТШ CLY5. В эксперименте были получены выходная мощность 845 мВт, 74 % стоковый КПД и 60 % КПД по добавленной мощности.

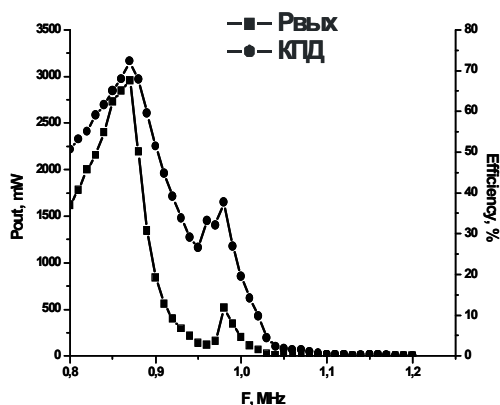


Рис. 8. Результаты моделирования для усилителя на четырех транзисторах: зависимость выходной мощности и КПД от частоты

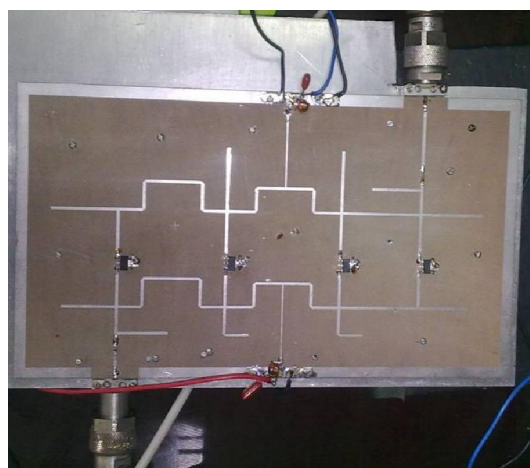


Рис. 9. Макет усилителя на четырех ПТШ

Промоделирована работа усилителя по PPM на четырех ПТШ CLY5 в диапазоне частот, получены выходная мощность 2,9 Вт и стоковый КПД 72 % на основной частоте (рис. 8). При этом смещение на затворах всех транзисторах равно -3,2 В, напряжение питания 5 В. На рис. 9 показан экспериментальный макет усилителя на четырех транзисторах.

В результате моделирования работы усилителя на четырех транзисторах получены выходная мощность 2,9 Вт, КПД 72 %. Экспериментально были получены КПД, близкий к расчетному, а выходная мощность гораздо меньше. Следовательно, при увеличении числа транзисторов в схеме, необходима очень точная настройка, большое внимание необходимо уделять фазовым соотношениям.

Таким образом, экспериментально подтвержден высокий КПД в усилителе класса Е с суммированием мощности по расширенной резонансной методике [7], соответствующий КПД одиночного каскада.

Заключение. В данной работе рассмотрены некоторые из возможных реализаций пространственно развитых СВЧ усилителей мощности на ПТШ транзисторах, показаны их основные достоинства и недостатки. Усилитель мощности класса Е/Ф использует ограниченное число гармоник сигнала и комплексный импеданс нагрузки на стоке транзистора на основной частоте, за счет чего формы волн тока и напряжения на транзисторе не перекрываются и теоретически достижимый КПД равен 100%, однако большое внимание необходимо уделить разработке входного и выходного сумматоров мощности. Усилитель с взаимодействием на гармониках сочетает в себе достоинства схемы со сложением мощностей и усилителя с высоким КПД. Используя расширенную резонансную методику построения усилителей с суммированием мощности, вполне возможно реализовать СВЧ усилители с высоким КПД и высокой мощностью. Для увеличения выходной мощности в усилителе по PPM целесообразно применять большее число транзисторов.

В результате сравнения этих трех методов построения усилителей с суммированием мощности на двух транзисторах, наиболее эффективным является усилитель, построенный по расширенной резонансной методике, так как при экспериментальном исследовании такого УМ на двух ПТШ получен КПД по добавленной мощности 60 % по сравнению с 50 % усилителя класса Е/Ф.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто три концепції підсилювачів НВЧ із додаванням потужності: підсилювач класу E/F, підсилювач із взаємодією на гармоніках та підсилювач за розширеною резонансною методикою. Наведені результати моделювання та експериментального дослідження таких підсилювачів, на основі яких можна зробити висновок, що найбільш ефективним і простим у реалізації є підсилювач за розширеною резонансною методикою.

SUMMARY

Three approaches of building of the microwave power amplifiers: class - E/F amplifier, harmonic reaction amplifier and extended-resonance power amplifier were considered in this paper. Results of simulation and experimental investigation of such amplifiers are given. It is shown that the class-E power amplifier, based on extended resonance technique, is the most efficient and easy for implementation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Крыжановский В.Г. Транзисторные усилители с высоким КПД / В.Г.Крыжановский. – Донецк: Апекс, 2004. – 448 с.
2. Kee S.D. The Class-E/F Family of ZVS Switching Amplifiers / S.D.Kee, I.Aoki, A.Hajimiri, D.Rutledge // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – V. 51. – № 6, 2003. – P.1677-1690.
3. Nishiki S. Harmonic Reaction Amplifier – A Novel High-Efficiency And High-Power Microwave Amplifier/ S. Nishiki, T. Nojima // IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig. – Las Vegas, NV, 1987. – V. 2. – P.963-966.
4. Крыжановский В.Г. Рассеяние на четырехпортовом вертикальном переходе микрополосковая-щелевая линия передачи / В.Г.Крыжановский, Ю.В.Рассохина // Изв. ВУЗов «Радиоэлектроника». – 2008. – Т. 51, №5. – С.54-65.
5. Martin A.L. A class-E power amplifier based on an extended resonance technique / A.L.Martin, A.Mortazawi // IEEE Microwave Theory Tech. – 2000. – V. 48, No. 1. – P.93-97.
6. Marcovic M. Nonlinear modeling of Class-E microwave power amplifiers / M.Marcovic, A.Kain, Z.Popovic // Int. Journal RF and Microwave CAE. – 1999. – V. 9. – P.93-103.
7. Крыжановский В.Г. Усилитель класса E по расширенной резонансной методике на ПТШ CLY5 / В.Г.Крыжановский, А. С. Прилипская // Радиотехника, Всеукраинский межв. Н.-т. сб. – Харьков, Вып. 160, 2010. – С. 333-338.

Поступила в редакцию 28.04.2010 г.

УДК: 537.9

СВЯЗЬ ЭПР С ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРОЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ

С.Н.Самсоненко, Н.Д.Самсоненко,
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

Введение. Современная электроника требует развития технологий получения новейших функциональных материалов, способных сохранять свои физические свойства в экстремальных условиях: высокие температуры, работа вблизи ядерных реакторов, в космосе, где стойкость к радиации играет решающую роль. К таким материалам относится в первую очередь алмаз с его высокой теплопроводностью (она у него выше, чем у меди почти в 5 раз), его устойчивость к радиации превосходит традиционные полупроводники на один-два порядка. Но алмаз является изолятором с удельным сопротивлением $\rho = 10^{15} \div 10^{17}$ Ом·см и большой шириной запрещенной зоны ($\sim 5,6$ эВ). Тем не менее, в 1952 были найдены полупроводниковые алмазы типа IIb с удельным сопротивлением $25 \div 10^8$ Ом·см и с дырочной проводимостью.

Открытие полупроводниковых свойств в алмазе (тип IIb) и разработка новейших технологий синтеза алмазных материалов [1] привлекли к алмазу внимание многих исследователей. Тем не менее, проблема полупроводникового алмаза до сих пор остается актуальной и не решенной. В настоящее время продолжается поиск процессов формирования электронных свойств алмаза и условий управления этим процессом.

Так в работе [2] было показано, что в полупроводниковых алмазах типа IIb концентрация акцепторных центров асимптотически равна концентрации парамагнитных центров.

Поэтому в настоящей работе проводится детальное исследование ЭПР в пластически деформированных природных и синтетических алмазах, так как согласно работе [2] парамагнитные центры непосредственно связаны с их электропроводностью.

Исследование ЭПР в пластически деформированных алмазах. Авторы работы [2] нашли, что в алмазах типа IIb спектр ЭПР состоит из одиночной линии с g-фактором в интервале значений $2,0027 \div 2,0040$ и шириной $\Delta H = 0,3 \div 8,3$ Э (образцы DS-1 $\div$ DS-5 в табл. 1 и рис. 1). В работе [2] также высказывается предположение, что этот спектр ЭПР может быть обусловлен не только примесными атомами, но и структурными дефектами кристаллической решетки алмаза.

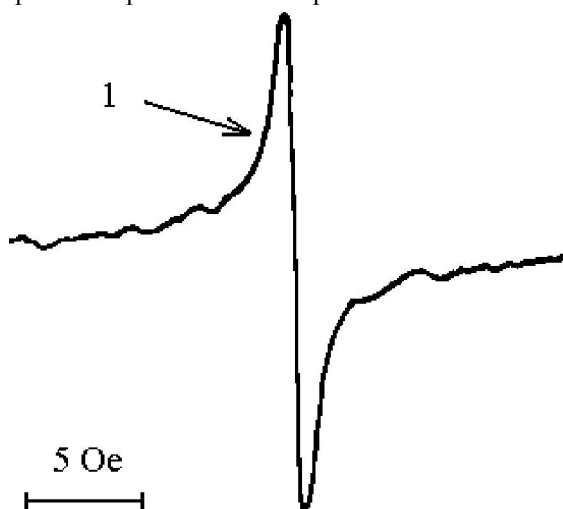


Рис.1. Спектр ЭПР в пластически деформированных алмазах типа IIb. Линия «1» – дислокационная линия

Спустя несколько лет после открытия полупроводниковых алмазов группа ученых под руководством А. Ланга [3] показала, что полупроводниковые алмазы типа IIb появились в природе в результате пластической деформации алмазов типа IIa. Они приобрели мозаичную внутреннюю структуру [4, 5], но границы между блоками мозаики (БМ) состоят из рядов протяженных структурных дефектов – дислокаций. А дислокации с краевой компонентой по Хорнстра содержат в ядре ненасыщенные углеродные связи с неспаренными электронами, то есть парамагнитные центры. Отсюда вытекает, что концентрация этих парамагнитных центров определяется плотностью дислокаций в любых пластически деформированных алмазах.

Таблица 1

Основные параметры ЭПР-спектров природных полупроводниковых алмазов типа Ic и типа Ib и некоторые их электронные свойства

Тип алмаза	Образец	Цвет	Степень деформации	g	ΔH , Э	N_s , см ⁻³	ρ , Ом·см	N_A , см ⁻³	Литература
Тип Ic	АП-4	Темно коричневый	Сильная	2,0027	6,0	$8,8 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{12}$	-	Эта работа
	АП-8	Коричневый	Средняя	2,0029	1,97	$4,7 \cdot 10^{16}$	$8 \cdot 10^{14}$	-	Эта работа
	АП-7	Коричневый	Средняя	2,0026	1,7	$4,0 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{14}$	-	Эта работа
	АП-6	Светло коричневый	Слабая	2,0030	1,7	$8,2 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$	-	Эта работа
Тип Ib	DS-1	Голубой	-	2,0028	8,3	$2,1 \cdot 10^{16}$	50	$3 \cdot 10^{14}$	[2]
	DS-2(a)	Голубой	-	2,0031	2,7	$4,3 \cdot 10^{15}$	65	$2 \cdot 10^{14}$	[2]
	DS-2(b)	Бесцветный	-				$3,6 \cdot 10^5$	-	[2]
	DS-3	Голубой	-	2,0030	1,0	$3,4 \cdot 10^{13}$	-	-	[2]
	DS-4	Голубой	-	2,0040	1,6	-	-	-	[2]
	DS-5	Голубой с коричневым оттенком	-	2,0027	0,3	-	-	-	[2]

Мы исследовали ЭПР в полупроводниковых алмазах типа Ic, которые согласно работе [6] образовались в естественных условиях также под действием пластической деформации алмазов типа I с высокой концентрацией примесного азота. При этом указанные алмазы согласно [6] приобрели коричневую окраску, интенсивность которой соответствует степени деформации, а дислокации, возникшие при деформации, образуют дислокационные границы между БМ.

Работа проводилась на стандартном ЭПР-спектрометре РЭ-1301 в 3-сантиметровом диапазоне. Эталонем служила окись магния с примесью двухвалентного марганца Mn^{++} . Изучение образцов алмазов типа Ic проводилось при комнатной температуре и при нагревании в резонаторе от 298 К до 675 К. В них мы обнаружили дополнительно к азотным ЭПР-спектрам новый спектр ЭПР, который несомненно обусловлен ненасыщенными связями в ядре дислокаций (см. табл. 1, образцы АП-4, АП-6, АП-7, АП-8 и Рис.2). Из этой таблицы видно, что концентрация парамагнитных центров этого спектра увеличивается при увеличении интенсивности коричневой окраски, которая характеризует степень их пластической деформации. Таким образом, алмазы типа Ib и типа Ic содержат систему дислокаций, ненасыщенные связи которых обеспечивают в них ЭПР.

Для большей достоверности того, что ЭПР в алмазах типа Ib и типа Ic обусловлены действием пластической деформации мы провели исследование влияния пластической деформации в лабораторных условиях на появление ЭПР в природных и синтетических алмазах от разорванных связей. Нами были подобраны алмазы типа Ia с малым содержанием примесного азота ($< 10^{17}$ см⁻³). В этих образцах полностью отсутствовал какой-либо ЭПР-спектр. Пластическая деформация указанных образцов проводилась в камере высокого давления (50 ÷ 60 кбар) при высоких температурах (1773 ÷ 1873 К) [5].

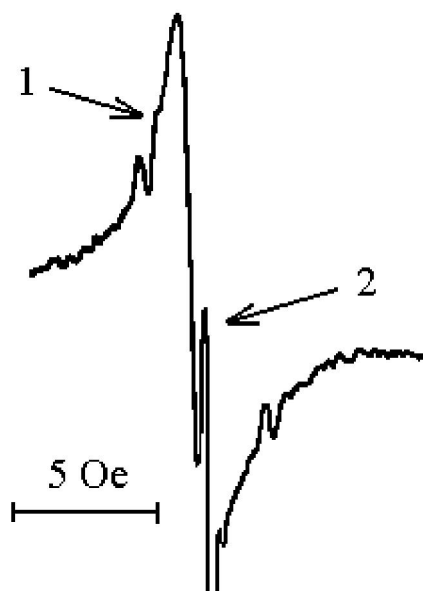


Рис.2. Спектр ЭПР в пластически деформированных алмазах типа Ic.
Линия «1» – дислокационная линия; «2» – азотная линия при $I = 0$

При этих условиях в грани природных алмазов типа IIa вдавливались мелкие синтетические алмазы ($\sim 0,2$ мм). Они действовали как инденторы, которые создавали в исследуемых образцах тонкий деформированный слой ($10 \div 50$ мкм). В этих образцах был обнаружен ЭПР-сигнал с параметрами $g = 0,0027 \pm 0,0005$ и $\Delta H = 2 \div 4$ Э, которые близки к параметрам сигнала ЭПР характерного для алмазов типа IIb и типа Ic (рис. 3).

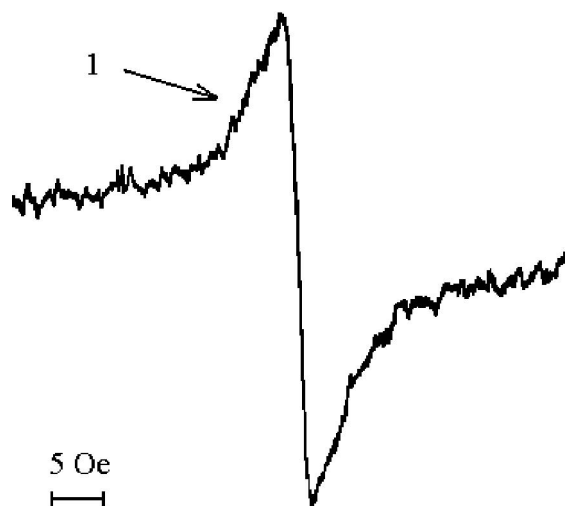


Рис.3. Спектр ЭПР в пластически деформированных алмазах типа IIa после пластической деформации в лаборатории. Линия «1» – дислокационная линия

Такой же эксперимент был проведен нами и с синтетическими алмазами (СА). Из таких кристаллов были отобраны образцы размером от 0,8 до 1,2 мм и с узкой ($\sim 0,3$ Э) линией ЭПР от примесного азота при $g = 2,0024$, которые подверглись пластической деформации аналогичным образом, как и природные алмазы типа IIa. В результате этого форма пикетов на лауэграммах [5] указывала на мозаичность этих кристаллов. Исследования ЭПР в этих алмазах показали появление после пластической деформации новой спектральной линии с $g = 2,0027 \pm 0,0005$ и с шириной ~ 2 Э (рис. 4). Этот новый спектр ЭПР такой же, как в полупроводниковых алмазах типа IIb и типа Ic.

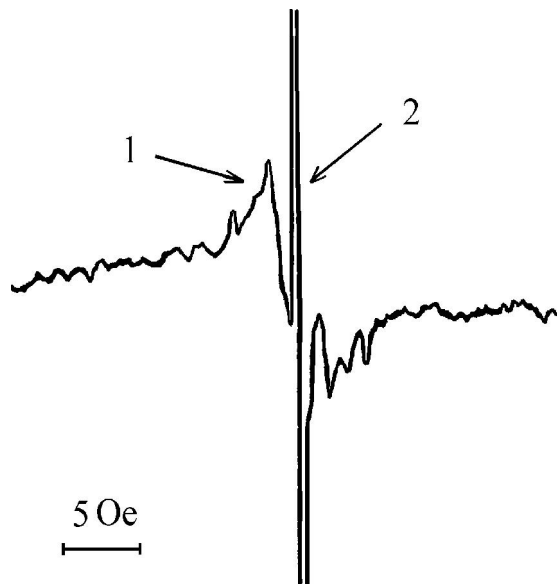


Рис.4. Спектр ЭПР в пластически деформированных синтетических алмазах с большим содержанием азота после пластической деформации в лаборатории. Линия «1» – дислокационная линия; «2» – азотная линия при $I = 0$

Связь ЭПР с электропроводностью пластически деформированных алмазов. В работе [2] было показано, что электропроводность природных полупроводниковых алмазов типа IIb коррелирует с интенсивностью спектра ЭПР, который наблюдается в этих алмазах. Более того, в табл. 1 для DS-1 и DS-2 представлено соответствие между концентрацией акцепторных центров с электропроводностью и концентрацией парамагнитных центров. Образец DS-2 имеет неравномерную окраску: 1/5 часть имеет голубой цвет – DS-2a и 4/5 части является бесцветной – DS-2(b). При анализе данные табл.1 следует отнести к голубой части образца DS-2, то есть к DS-2a.

Измерение электропроводности в пластически деформированных алмазах проводилось на специально собранной высокочувствительной установке, состоящей из электрометрического усилителя У2-7 и электронного вольтметра. Kontakтами к образцам служили аквадаговые слои, нанесенные на соответствующие поверхности кристаллов. Омичность контактов проверялась путем снятия вольтамперных характеристик. Знак носителей заряда определялся по эффекту выпрямления на зонде из вольфрама и знаку коэффициента термо-ЭДС, который определялся нами методом «горячего зонда».

В наших образцах природных полупроводниковых алмазов типа Ic из табл. 1 следует, что концентрация спинов из ЭПР исследований связана с электропроводностью этих алмазов, то есть с увеличением концентрации парамагнитных центров растет их электропроводность.

Мы полагаем, что более высокое удельное сопротивление полупроводниковых алмазов типа Ic по отношению к удельному сопротивлению алмазов типа IIb объясняется двумя основными факторами: разрывом дислокационной проводимости между контактами на барьерах, образованных пластинчатыми азотными сегрегациями и прослойками изолирующего алмаза между деформированными областями [5].

Из табл. 2 видно также, что пластическая деформация как алмазов типа IIa с малым содержанием азота, так и синтетических алмазов с большой концентрацией азота ($> 10^{17} \text{ см}^{-3}$) приводит согласно лауэграммам [5] к внутреннему мозаичному строению, к появлению спектра ЭПР с $g = 2,0027$ и к повышению их электропроводности. Удельное сопротивление алмазов типа IIa после пластической деформации уменьшилось на $1 \div 2$ порядка. При пересчете удельного сопротивления, отнесенного к тонкому деформированному слою, его значение соответствует величине $10^8 \div 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Синтетические кристаллы алмаза в результате их пластической деформации стали также мозаичными. Их удельное сопротивление уменьшилось и в различных опытах могло достигать значений $\sim 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Обсуждение результатов. В нашей работе показано, что пластическая деформация в естественных и в лабораторных условиях вызывает в природных и синтетических алмазах появление ЭПР-спектра, не связанного с примесями. Исследования внутреннего строения деформированных алмазов показали, что такими дефектами являются протяженные структурные дефекты – дислокации, которые содержат в ядре ненасыщенные углеродные связи.

Таблиця 2

Результат действия пластической деформации в лабораторных условиях на ЭПР и электрическую проводимость «безазотных» алмазов типа IIa и «азотных» синтетических алмазов

	Образец	g	ΔH , Э	N_S , см ⁻³	ρ , Ом·см	ЭПР
До деформации	IIa	-	-	0	$\sim 10^{16}$	Отсутствует
	CA	2,0024	0,3	$< 1 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{13} \div 7,7 \cdot 10^{13}$	Азотный
После деформации	IIa	2,0027	4,0	$\sim 10^{14}$	$\sim 10^{13}$	Дислокационный
	CA	2,0024	0,3	$< 1 \cdot 10^{17}$	$\sim 10^6$	Азотный
		2,0027	2,0	$\sim 10^{18}$		Дислокационный

А ядра дислокаций, образующих дислокационные границы между БМ, представляют собой частично разупорядоченную систему атомов углерода: в поперечном сечении ядра дислокаций с радиусом $(2 \div 3)a_0$ (~ 10 Å) периодичность алмазной решетки нарушена, а вдоль оси дислокаций периодичность сохраняется, здесь a_0 – параметр алмазной решетки.

Мы рассчитали энергетический спектр электронов, связанных с ядром дислокаций квантово-механическим методом МО ЛКАО в кластерном приближении [7]. В качестве кластера был выбран один из периодов идентичности, которые расположены вдоль оси дислокаций. Решение задачи дало качественную картину распределения энергетических уровней. Удлиненные связывающие орбитали ниже плоскости скольжения дислокаций образуют заполненные дислокационные уровни, расположенные в нижней части запрещенной зоны алмаза. Антисвязывающие орбитали этих же удлиненных связей образуют свободные дислокационные уровни, расположенные в верхней части запрещенной зоны алмаза. Поскольку периодичность вдоль осей дислокаций сохраняется, то отдельные электронные уровни группируются в полосы заполненных дислокационных состояний и в полосы свободных дислокационных состояний. Между разрешенными дислокационными полосами энергий располагаются уровни несвязывающих орбиталей, которые заполнены наполовину, являются парамагнитными и образуют согласно Шокли дислокационные акцепторные центры (ДАЦ). Подобные расчеты энергии электронов в ядре дислокаций в алмазе проводились в [7], но полученные результаты не сопоставлялись с экспериментальными данными.

Поэтому мы провели анализ результатов исследования парамагнитных центров в алмазах типа Ic методом ЭПР, фотопроводимости и температурной зависимости электропроводности, которые показали, что ДАЦ образуют дислокационные акцепторные уровни (ДАУ), заполнение которых контролируется методом ЭПР. При освещении светом с длиной волны 0,64 мкм ($\sim 2,0$ эВ) электроны заполняют уровни ДАЦ, при этом увеличивается фотопроводимость, а концентрация парамагнитных центров убывает синхронно с ростом фотопроводимости [7]. При температурных исследованиях электрической проводимости этих же образцов установлено, что их электропроводность при нагревании возрастает, а концентрация ЭПР-центров также синхронно убывает. Вычисления показали, что энергия активации ДАЦ в данном случае равна $\sim 0,3$ эВ [8].

С одной стороны результаты проведенных экспериментальных исследований позволили уточнить расчеты энергетического спектра электронов связанного с дислокациями. С другой стороны, следует, что электрически активными центрами в пластически деформированных алмазах, в том числе и в алмазах типа IIb и типа Ic, являются дислокационные акцепторные центры. По крайней мере, они свидетельствуют о том, что между потолком валентной зоны алмаза и парамагнитными уровнями ДАЦ располагается дислокационная заполненная полоса состояний, по которой осуществляется одномерная дислокационная дырочная проводимость.

При пластической деформации в лабораторных условиях лазерным импульсным излучением природных и синтетических алмазов по технологическим условиям получена суммарная концентрация парамагнитных центров от 36 кратеров лазерного воздействия на алмаз. Суммарная концентрация парамагнитных центров не может быть использована для анализа связи ЭПР с электропроводностью. Тем не менее, отметим, что на основе определенной методом избирательного травления плотности дислокаций, распространяющихся от кратеров, и измерения удельного сопротивления между ними установлена прямая связь между плотностью дислокаций и электрическим сопротивлением этих алмазов [9].

Как видно из выше изложенного, исследование ЭПР в пластически деформированных алмазах играет важную роль. Известно, что ЭПР в традиционных полупроводниках на акцепторных центрах не наблюдается при обычных условиях из-за вырождения валентной зоны при $k = 0$. В них ЭПР может наблюдаться только при одноосном сжатии образцов в резонаторе ЭПР-спектрометра.

Но в алмазе, как известно, в ядре дислокаций устанавливается собственное деформирующее напряжение, вызывающее снятие вырождения валентной зоны при $k = 0$. Поэтому в алмазе для наблюдения ЭПР на ДАЦ нет необходимости создавать дополнительное одноосное сжатие образцов. Такую ситуацию подтверждают все экспериментальные исследования пластически деформированных алмазов.

Основные выводы. Из анализа данных работы [2], наших настоящих исследований и работ [5, 7, 8, 9] можно заключить, что пластическая деформация алмазов приводит к возникновению в них парамагнитных центров, которые одновременно являются и дислокационными акцепторными центрами. Это соответствует тому, что ненасыщенные химические связи в ядре дислокаций с краевой компонентой в алмазе и в полупроводниках со структурой алмаза должны создавать ДАЦ. Последнее согласуется с тем, что все без исключения природные полупроводниковые алмазы типа IIb и типа Ic, а также любые алмазы, деформированные в лабораторных условиях, проявляют только дырочную проводимость пропорциональную концентрации парамагнитных центров. Таким образом, видно, что введение протяженных структурных дефектов расширяет возможности в исследовании формирования электронных свойств алмаза.

РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние пластической деформации на электронный парамагнитный резонанс в природных и синтетических алмазах. Показано, что пластическая деформация алмазов приводит к возникновению в них парамагнитных центров, которые одновременно являются и электрически активными центрами.

SUMMARY

It was investigated the influence of a plastic deformation on the electron paramagnetic resonance in natural and synthetic diamonds. We have showed that plastic deformation of the diamonds leads to a rise in them of the paramagnetic centres which are simultaneously by electrically active centres.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Spitsyn B.V. Origin, state of the art and some prospects of diamond CVD / B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov, A.E.Alexenko // Braz. J. Phys. – 2000. – V.30. – №3. – P.471-481.
2. Bell M.D. Elektron spin resonance in semiconducting diamond / M.D.Bell, W.J.Leivo // J.Appl.Phys. – 1967. –V.38. – P.337-339.
3. Lang A.R. Internal Structure/ A.R.Lang//In The Properties of Diamond ed. by J.E.Field. – London, New York, San Francisco: Academic Press, 1979. – P.425-472.
4. Samsonenko N.D. Investigation of the unit cell parameter and dislocation structure of polycrystalline diamond films / N.D.Samsonenko, S.N.Samsonenko, V.N.Varyukhin, et al. // J.Phys.: Condens. Matter. – 2007. – V.18. – P.5303-5312.
5. Самсоненко Н.Д. Эффекты пластической деформации в алмазе / В.Н.Варюхин, Н.Д.Самсоненко, С.Н.Самсоненко [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2001. – Т.11. – №2. – С.7-19.
6. Урусовская А.А. О характере пластической деформации кристаллов алмаза / А.А.Урусовская, Ю.Л.Орлов // ДАН СССР. – 1964. – Т.154. – С.1099-1102.
7. Самсоненко Н.Д. Связь электронного энергетического спектра дислокаций с оптическими и фотоэлектрическими свойствами реальных кристаллов алмаза / Н.Д.Самсоненко, В.И.Тимченко // Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазе. – Киев: ИСМ АН УССР, 1986. – С.8-13.
8. Самсоненко Н.Д. Температурные эффекты в ЭПР некоторых примесных и структурных дефектов в природных алмазах / Н.Д.Самсоненко, В.Ш.Зон, С.Н.Самсоненко [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2000. – №1. – С.53-61.
9. Самсоненко Н.Д. Дефектообразование в монокристаллах алмаза при лазерном импульсном воздействии / В.Н.Варюхин, Н.Д.Самсоненко, С.Н.Самсоненко [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2001. – Т.11. – №4. – С.30-38.

Поступила в редакцию 21.04.2010 г.

УДК 669.187.2

ПУТИ СНИЖЕНИЯ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЫЛЕГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

А.Н.Семко, Н.С.Тимошенко

Введение. В дуговых сталеплавильных печах (ДСП) выплавляется около 40% мирового производства стали. Этот способ выплавки является вторым после конвертерного. Преимущества ДСП как сталеплавильного агрегата перед конвертером заключаются в большей гибкости относительно шихты (лом, металлизированное сырье, чугун), и в более широком сортаменте производимой продукции. Используют преимущественно печи переменного тока, однако в последнее десятилетие проявляется повышенный интерес и к печам постоянного тока, которые более экономичны и экологически чище.

В «большой металлургии» ДСП является агрегатом, выплавляющим полупродукт с использованием наряду с электрической энергией альтернативных ее источников в виде средств интенсификации плавки: газокислородных горелок (ГКГ), фурм для продувки ванны кислородом, инжекторов углеродсодержащего порошка в ванну. Полупродукт в установке ковш-печь и, при необходимости, в установке вакуумной обработки доводится до заданной марки стали, заготовка из которой, полученная на машине непрерывного литья, является товарной продукцией.

В «малой металлургии» ДСП по классической технологии с окислительным и восстановительным периодами выплавляет заданную марку стали, которая используется для изготовления конечной продукции машиностроительного предприятия.

Выплавка металла в ДСП сопровождается образованием значительных объемов пылегазовой среды, методам локализации и эвакуации которой посвящена данная работа.

Образование технологических газов и пыли в ДСП. Технологические газы формируются в рабочем пространстве ДСП следующими источниками [1].

1) Средствами интенсификации плавки. В режиме ГКГ на 1 МВт тепловой мощности, согласно стехиометрии реакции горения природного газа (основа-метан): $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, при калорийности газа 36 МДж/м³ выделяется 300 м³/час продуктов горения. В режиме продувки ванны кислородом расход его определяется стехиометрией реакции $\text{C} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}$, регламентированной технологической инструкцией количеством окисленного углерода шихты (7-8 кг/т стали), количеством инжектируемого в ванну порошка углерода (8-20 кг/т стали) и продолжительностью продувки. Выход оксида углерода (CO) составляет 2 объемных расхода кислорода.

2) Подсосы атмосферного воздуха в печь в основном, через приоткрытое рабочее окно за счет разрежения в рабочем пространстве печи (100-200 Па), создаваемом дымососом системы газоочистки. Доля подсосов в общем газовыделении из печи обычно составляет не менее 50-70% [1,2].

3) Дожигание оксида углерода, выделяющегося из ванны в жидкий период плавки при продувке ее кислородом после «накачки» углеродсодержащим порошком, которое производится как с целью повышения экологической безопасности ввиду его токсичности, так и для получения дополнительной энергии реакции $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$ в количестве 12,6 МДж/м³ CO.

4) Определенное влияние на выход газа из печи оказывает окисление электродов атмосферой в рабочем пространстве печи (расход электродов 1,5-8 кг/т стали) с образованием преимущественно CO, продувка ванны аргоном через пористые пробки в подине, наличие органики в загруженной в печь металлошихте и испарение элементов металлошихты и шлака в зоне горения электрической дуги.

По ходу плавки многие из перечисленных источников технологических газов действуют не синхронно. ГКГ используют в период плавления, а продувка ванны кислородом начинается при расплавлении около 50% массы металлошихты и продолжается до начала выпуска плавки (т.н. жидкий период), при этом ГКГ не используются или работают в режиме дожигания CO. Подсосы воздуха в рабочее пространство также носят неравномерный характер и определяются продолжительностью открытия рабочего окна и величиной разрежения в печи. Окно периодически открывают для ввода манипулятора, который производит «подрезку» металлошихты кислородом в период плавления, продувку ванны кислородом в жидкий период плавки, взятие пробы металла и замер температуры. Разрежение в печи максимально в период плавления и понижается в жидкий период, когда для снижения температуры газового потока при продувке ванны кислородом в газоотводящий тракт подсасывают холодный атмосферный воздух.

В работе [2] исследовали интенсивность образования, химический состав и температуру технологических газов на выходе из 130-т ДСП при интенсивной технологии. Результаты представлены на рис.1. Объемный расход технологических газов в среднем за цикл плавки (70 мин.) находится в пределах 12-20 тыс. м³/час (при нормальных условиях), достигая пиковых значений около 35 тыс. м³/час (рис. 1а). Тем-

пература газов изменяется от 900-1400°C в период плавления до 1600-1700°C в жидкий период, когда ванну продувают кислородом (рис. 1б). Химический состав газовой смеси существенно меняется по ходу плавки (рис. 1в). Основными ее компонентами являются N_2 , CO, CO_2 , O_2 , водяной пар. В период плавления преобладают N_2 (более 50%), CO_2 (до 30%), и водяной пар (до 20%), а в жидкий период плавки – N_2 , CO (до 40%), CO_2 (до 30%). Кислород в количестве до 4-7% присутствует во все периоды плавки.

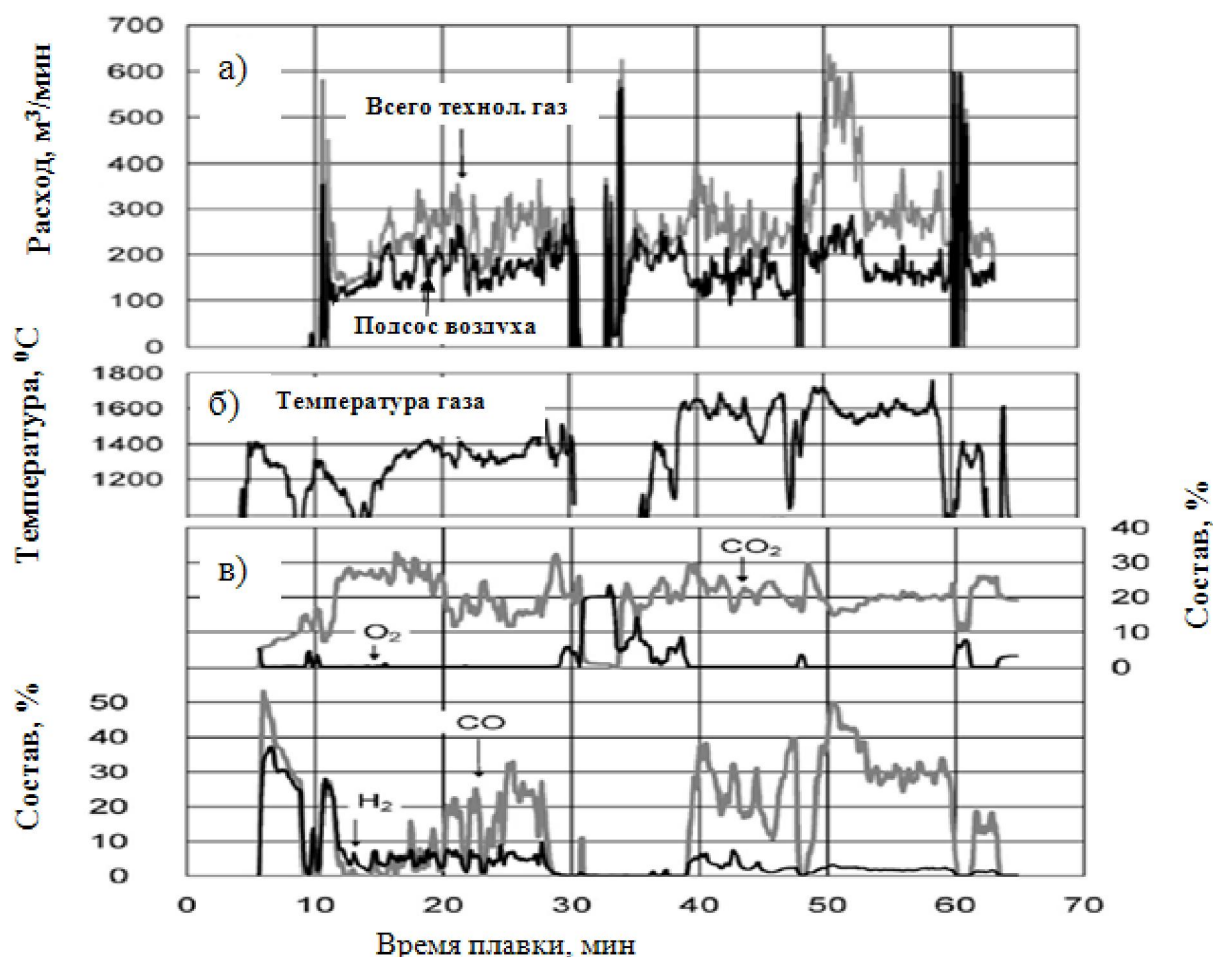


Рис. 1. Параметры технологических газов на выходе из печи

Потери энергии с отходящими газами (физическое тепло и химическая энергия) в среднем за плавку находятся в пределах 15-20 МВт, а в короткие периоды достигают 30 МВт и более при вводимой электрической мощности 60-85 МВт.

Кроме того, в состав технологических газов ДСП входят в незначительном (до 0,5-1%) количестве оксиды азота NO_x и серы SO_x , возгоны Zn, Pb, других металлов и оксидов, фториды, продукты разложения органики, внесенной металлошихтой [4].

Содержание пыли в отходящих газах ДСП, по данным [3], находится в пределах 15-25 кг/т стали, по данным [1] 15-60 г/м³ газа. Пересчет данных [1] с учетом характеристик плавки [2] дает 5-22 кг/т стали. Гранулометрический состав пыли представляет широкий диапазон: в основном от 1 до 20 мкм, встречаются и частицы до 500 мкм [3,4]. Химический состав пыли представлен оксидами железа, кальция кремния и алюминия (80-90%), другими соединениями, в частности оксидами цветных металлов, а также частицами углерода [3].

Среди механизмов образования пыли основную роль играют испарение в зоне дуг и горение металла и шлака в кратере, образованном сверхзвуковой кислородной струей при продувке ванны [3]. Схематично образование пыли в процессе плавки представлено на рис. 2.

На первой стадии процесса (а) пузыри CO, всплывая из глубины ванны, приподнимают пленку жидкого металла. На второй стадии (б) пленка разрывается на несколько мелких пленочных капель, число которых прямо пропорционально размеру пузыря. На третьей стадии (в) полость после выхода пузыря схлопывается с образованием достаточно крупных струйных капель, число которых обратно пропорционально размеру пузыря.

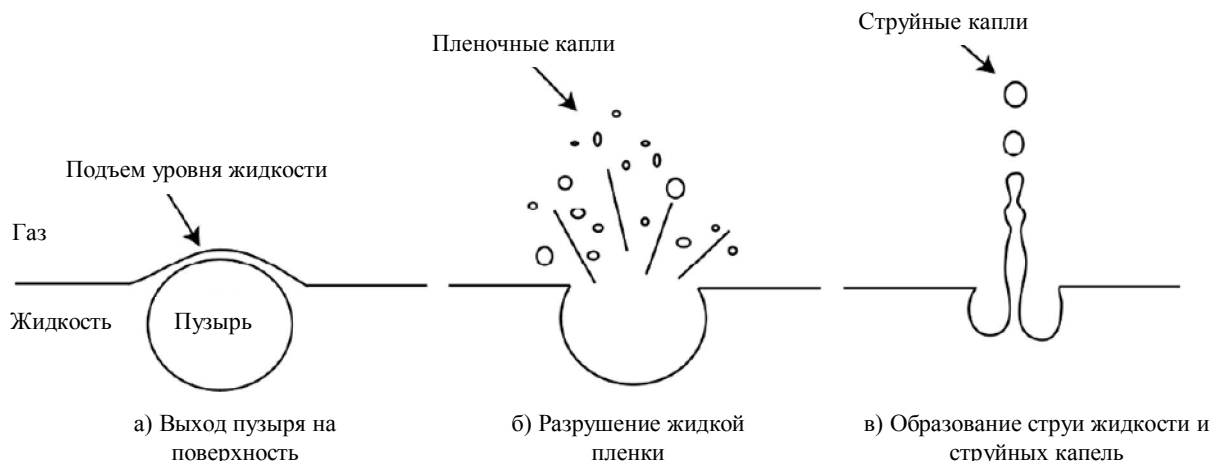


Рис.2. Схема пылеобразования при продувке ванны газом

Струйные капли, ввиду их значительного размера (1000-2000 мкм), из печи практически не уносятся, тогда, как пленочные капли захватываются потоком технологических газов, т.е. пленочные капли есть основной источник пылеобразования при интенсивной технологии в ДСП.

Экспериментально показано, что пленочные капли начинают интенсивно образовываться при диаметре пузырей, барботирующих ванну, 5-7 мм и выше и количество пыли резко возрастает с увеличением размера пузырей. Однако не дается рекомендаций, как регулировать размеры пузырей СО в сталеплавильной ванне реальной печи.

Сопоставление данных по потерям металла с пылью в конвертере, где они составляют не более 15 кг/т [4], и в ДСП, где их величина приближается к 20 кг/т и более, несмотря на примерно вдвое меньший удельный расход кислорода при продувке ванны, свидетельствует о наличии в ДСП фактора, способствующего повышенному выносу пыли. В работе [5] это объясняется спецификой эвакуации технологических газов в ДСП, а именно, в 5-8 раз меньшей, в сравнении с конвертером площадью сечения газоотводящего патрубка относительно площади ванны. Поэтому, при данной часовой производительности (современная ДСП не уступает конвертеру той же вместимости), у сравниваемых агрегатов будут сопоставимые интенсивности образования технологических газов, а скорость потока в газоотводящем патрубке ДСП будет в несколько раз выше, чем в горловине конвертера. Обладая более высокой кинетической энергией, газовый поток в ДСП сможет обеспечить вынос более массивных частиц пыли, чем в сопоставимых условиях в конвертере.

Эвакуация технологических пылегазовых выбросов из ДСП. Система эвакуации и очистки газов в ДСП высокой мощности включает два контура и действует благодаря разрежению, создаваемому дымососом (рис.3) [1].

Высокотемпературный контур обеспечивает эвакуацию пылегазовой смеси (ПГС) из рабочего пространства печи через отверстие в своде (1) и включает: газоотводящий патрубок (3), камеру дожигания с накатной муфтой (4), камеру пылесосаждения (5) и соединительный газопровод (7). Между газоотводящим патрубком и камерой дожигания находится регулируемый зазор для подсоса атмосферного воздуха с целью дожигания СО и, главным образом, снижения температуры ПГС.

Низкотемпературный контур обеспечивает эвакуацию неорганизованных выбросов (НВ) из печи при загрузках металлошихты, выпуске плавки, а также в процессе плавки через электродные зазоры, и включает расположенный под крышей цеха зонт (2) и циклон (9) с соединительными газопроводами. Объемный расход ПГС через зонт, расположенный на высоте 10-15 м над печью, значительно превышает выход ПГС через высокотемпературный контур, главным образом за счет подсосов воздуха (более 90% всего объема). Однако температура газа в этом контуре обычно не выше 70⁰С. Тяговые возможности зонта регулируют системой поворотных заслонок, открывая их на максимум во время завалки и выпуска, и на минимум в периоды плавления и, особенно, нагрева.

Считается, что около 20% пыли удаляется через низкотемпературный контур, а более 80% образуется при плавлении и нагреве и удаляется через высокотемпературный контур.

ПГС обоих контуров смешивается, дополнительно охлаждается в конвективном охладителе (6) и поступает в блок рукавных фильтров системы газоочистки (11), под действием разрежения, создаваемого дымососом (8). Для устойчивой работы рукавных фильтров регламентируется максимальная температура ПГС (как правило, не более 100-120⁰С) перед блоком, что обеспечивается при необходимости дополнительным подсосом атмосферного воздуха через регулируемые клапаны (10).

На печах малой вместимости (до 25 т) и мощности, характерных для «малой металлургии» система эвакуации ПГС обычно имеет один контур и производится через зазоры электродных отверстий в порталную камеру, охватывающую над сводом зону распада электродов, где производится охлаждение газовой смеси и дожигание СО за счет значительных подсосов воздуха.

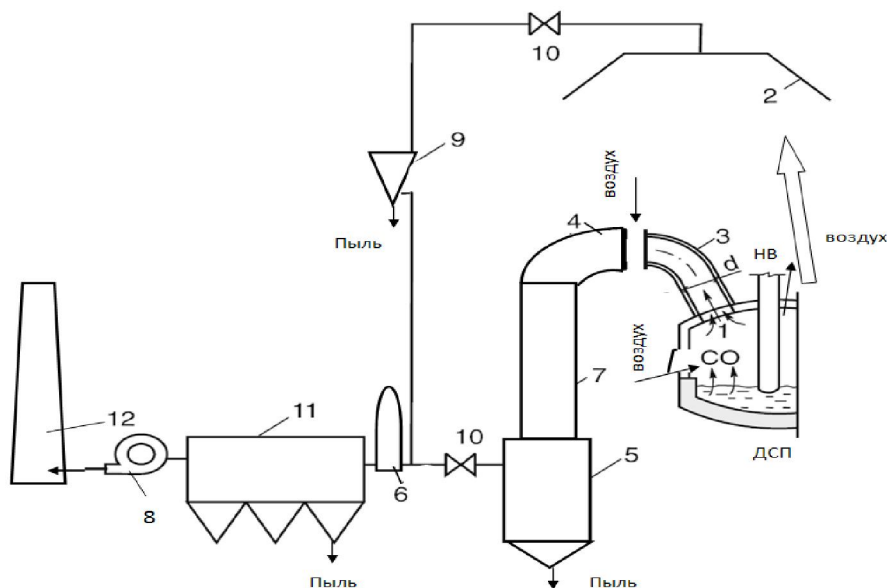


Рис. 3. Система газоудаления и газоочистки ДСП

Нормированное содержание пыли в газе, выбрасываемом в трубу (12), т.е. на выходе из блока рукавных фильтров, составляет не более 20 мг/м^3 , согласно СНиП.

Пути сокращения пылегазовых выбросов ДСП. При рассмотрении экологической составляющей современной технологии электроплавки в «большой металлургии», наиболее важным представляется уменьшение выноса пыли в ДСП, т.е. расходного коэффициента металлошихты. Эффект от его снижения на 5 кг/т , при годовом объеме производства стали в 150-т печи 1,2 млн. т и цене металлолома 300 долл/т может составить 1,8 млн. долларов США в год. При этом понизится нагрузка на блок рукавных тканевых фильтров газоочистки, что позволит увеличить ресурс их работы.

В «малой металлургии» совершенствование системы газоудаления позволит решить проблему неорганизованных выбросов и повышенного расхода графитированных электродов. В сравнительно маломощных печах данного класса средства интенсификации плавки практически отсутствуют, и проблема потерь металлошихты с пылью не настолько острая, как в печах высокой мощности. На первое место выходит задача снижения неорганизованных выбросов технологических газов в атмосферу цеха. Она усугубляется тем, что печи, как правило, не имеют отверстия в своде для газоудаления, а выход газов происходит через электродные зазоры в охватывающую электроды камеру. Как в низкотемпературном контуре газоудаления печей высокой мощности, здесь велики подсосы воздуха и дымосос не справляется с эвакуацией пылегазового потока.

Одной из проблем, которые могут быть решены при модернизации системы газоудаления на малых печах является высокий (до $5-8 \text{ кг/т}$ и более) удельный расход дорогостоящих графитированных электродов из-за окисления их боковой поверхности отсасываемыми через электродные зазоры газами.

Для печей малой вместимости выполнена предварительная проработка системы комбинированного газоудаления посредством порталной камеры и газоотводящего патрубка с инъекцией неорганизованных выбросов через электродные зазоры (рис.4).

В футеровке 2 свода 1 выполнено отверстие, защищенное охлаждаемым контуром 3. Над ним с определенным зазором установлен охлаждаемый газоотводящий патрубок 4, входящий в порталную камеру 5. Пылегазовый поток из печи Q обеспечивается разрежением дымососа и включает следующие составляющие: основную Q_1 , эвакуируемую через отверстие в своде; неорганизованные выбросы Q_2 ; и подсосы атмосферного воздуха в порталную камеру Q_3 . Данная система после оптимизации ее конструктивных параметров позволит существенно уменьшить неорганизованные выбросы и может быть использована совместно с комбинированным (сочетание огнеупорных и охлаждаемых элементов) сводом, разработанным для ДСП малой вместимости [7].

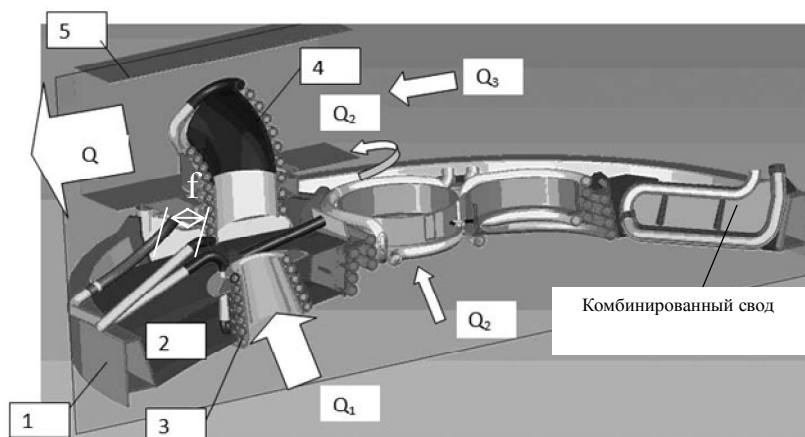


Рис. 4. Схема комбинированного газоудаления в ДСП малой вместимости

Дальнейшее развитие экологической концепции свода было сделано в направлении подавления неорганизованных пылегазовых выбросов в электродные отверстия печи вследствие эффекта тяги, возникающей в колодцах под электродами при плавлении шихты. Это было достигнуто оптимизацией газоудаления из области распада электродов за счет развития цилиндрической камеры в центральной части свода и соединения камеры с газоотводящим патрубком [6].

Расчет системы распределенного газоотсоса. В работе [5] предложена и реализована концепция свода ДСП с системой распределенного газоотсоса (рис.5). В ней водоохлаждаемые спиральные панели свода, закрытые сверху листом экрана, формируют тороидальную камеру (1), в которой поддерживается разрежение, передаваемое через газоотводящий патрубок (2) от дымососа. Камера охватывает практически весь периметр свода и через трубы спиральных панелей может всасывать технологические газы ДСП, являясь системой распределенного газоотсоса в отличие от традиционной локальной системы, сосредоточенной в сечении газоотводящего патрубка. Это позволяет существенно снизить скорость газового потока в печи и создает условия для уменьшения выноса пыли.

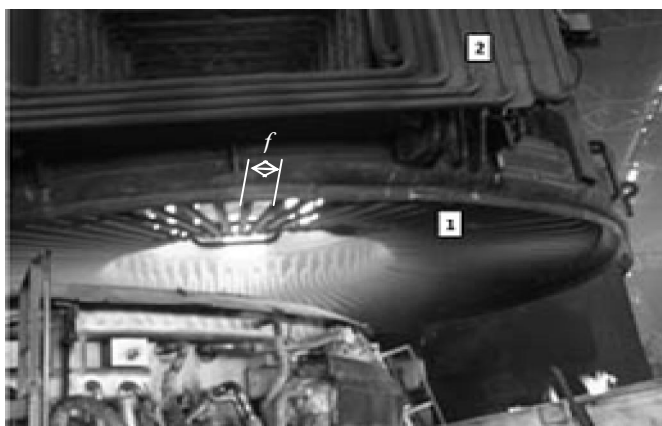


Рис.5. Свод с системой распределенного газоотсоса

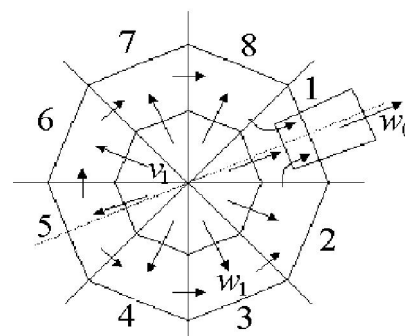


Рис. 6. Модель крышки ковша

На рис. 6 приведена схема распределенного газоотсоса крышки ковша ДСП, состоящая из нескольких секций, которые расположены симметрично вытяжного воздуховода. Выделим две соседние секции с номерами i и $i+1$ и запишем баланс массы для этих секций

$$Q_{i+1} = Q_i + \delta Q_i, \quad \delta Q_i = \sigma_i y_i, \quad (1)$$

где Q_i – расход через поперечное сечение, δQ_i – приток газа в секции через щель, σ_i – площадь щели, V_i – скорость приходящего газа.

При равномерном отсосе приток газа в каждую секцию одинаковый

$$\delta Q_i = \delta Q = \frac{Q_0}{N}, \quad (2)$$

где Q_0 – общий расход газа, N – число секций. Расход газа через сечение связан со скоростью w в этом сечении.

$$Q_i = w_i F = i \delta Q \quad (3)$$

где F – площадь поперечного сечения вентиляционного канала крышки.

Запишем уравнение Бернулли для рассмотренных сечений

$$p_i + \frac{\rho w_i^2}{2} = p_{i+1} + \frac{\rho w_{i+1}^2}{2} + \delta p_i, \quad (4)$$

где p – статическое давление, ρ – плотность газа, δp – потери давления на трение. Как делается в теории вентиляции, потери на трение учтем по формуле

$$\delta p_i = \frac{\lambda}{4} \frac{\rho w_i^2}{2F} S_\delta \quad (5)$$

где λ – коэффициент сопротивления, S_δ – площадь боковой поверхности секции. Статическое давление p связано со скоростью отсасываемого газа соотношением

$$p_i = p_a \frac{\rho v_i^2}{2\mu^2} \quad (6)$$

где p_a – давление в ковше, равное атмосферному, μ – коэффициент скорости.

После подстановки и преобразований получим рекуррентное соотношение для определения площади отверстий каждой секции

$$\sigma_{i+1} = \frac{\sigma_i}{\sqrt{1 + \frac{\mu^2}{F^2} \left((i+1)^2 - i^2 + \frac{\lambda}{4} \frac{S}{F} i^2 \right) \sigma_i^2}} \quad (7)$$

Порядок проведения расчета следующий. Задаемся геометрическими размерами секции, коэффициентами скорости и сопротивления, общим расходом Q_0 . Выбираем площадь отверстий в пятой секции, которая является начальной для расчета, и по формуле (7) рассчитываем площади отверстий остальных секций.

На рис. 7 приведено поперечное среднее сечение секции вентиляционной крышки. Геометрические размеры сечения следующие: $R_1 = 235$, $R_2 = 220$, $R_3 = 142$, $R_4 = 142$, $h = 185$ мм.

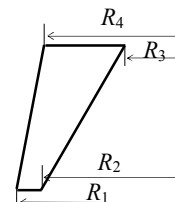


Рис. 7. Поперечное сечение секции крышки ковша

Исходные данные для расчета крышки ковша

$N = 8$	число секций
$Q_0 = 0,014$ м ³ /с	расход воздуха
$F = 78,6$ см ²	площадь поперечного сечения секции по середине
$S = 825$ см ²	площадь боковой поверхности секции
$\mu = 0,85$	коэффициент скорости
$\lambda = 0,025$	коэффициент сопротивления
$\rho = 1,2$ кг/м ³	плотность воздуха
$\sigma_1 = 16$ см ²	площадь отверстий для первой секции.

На рис. 8 приведена зависимость скорости v и w , а на рис. 9 относительной площади отверстий $\sigma' = \sigma/S_\delta$ от номера секции.

Исследовалась работа вентиляционной крышки на разных режимах. Изменялся расход Q_0 и начальная площадь отверстий в пятой секции. При изменении расхода Q_0 площадь отверстий в секциях не изменялась, а изменялась только скорость потока и разрежение. В табл. 1 приведены значения максимальной скорости в v и w и разрежения Δp в выходном патрубке для разных расходов.

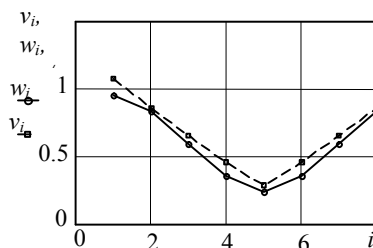


Рис. 8. Распределение скоростей v и w по секциям

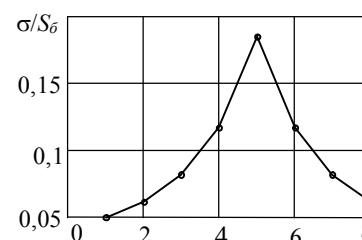


Рис. 9. Распределение относительной площади отверстий по секциям

Таблиця 1. Максимальные скорости и разрежение для разных расходов

Q_0 , м ³ /ч	20	30	40	50	60	80	100	120
Δp , Па	0,9	2	3,51	5,5	7,9	14	22	31,9
$v_{\max}$, м/с	0,43	0,65	0,86	1,08	1,29	1,72	2,16	2,59
$w_{\max}$, м/с	0,38	0,57	0,765	0,956	1,15	1,53	1,91	2,29

В табл. 2 представлены значения относительных площадей в первых пяти секциях для разных значений площади начальной секции.

Таблиця 2. Относительные площади отверстий секций

$\sigma_{\text{начальн}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
σ_1	0,046	0,05	0,051	0,051	0,052	0,052	0,052
σ_2	0,055	0,063	0,065	0,065	0,066	0,066	0,066
σ_3	0,068	0,083	0,088	0,089	0,09	0,091	0,091
σ_4	0,083	0,121	0,135	0,141	0,145	0,147	0,148
σ_5	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7

Проведен сопоставительный анализ запыленности технологических газов на выходе из печи при использовании традиционного локального газоотсоса и системы распределенного газоотсоса. Средняя запыленность технологических газов при использовании свода с системой распределенного газоотсоса была в 1,5-2 раза ниже в сравнении с традиционной системой газоудаления [5].

Несмотря на достаточно обнадеживающие экологические показатели, свод со спиральными панелями по своим эксплуатационным параметрам не полностью отвечает требованиям применения в ДСП высокой мощности. На практике функция спиральных панелей, как ограждения листа экрана свода от падающего из печи теплового потока, и условие распределенного газоотсоса требовали относительно межтрубного интервала f (рис.4) взаимоисключающих решений.

Выводы. Рассмотрены особенности формирования, характеристики и методы эвакуации пылегазовой среды из рабочего пространства ДСП. Проведен расчет системы распределенного газоотсоса. Показано, что применение системы распределенного газоотсоса позволяет уменьшить в 1,5-2 раза выбросы пылегазовой смеси в дуговых сталеплавильных печах.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто особливості формування, фізико-хімічні параметри і методи евакуації пило-газової середі з робочого простору дугових сталеплавильних печей (ДСП). Проведено розрахунок системи розподіленого газовиділення. Виконано попередню проробку системи комбінованого газовиділення для ДСП малої ємності з метою зниження неорганізованих викидів.

SUMMARY

Generation of dust-gas emissions of electric arc furnaces (EAF), its chemical composition, physical parameters and methods of evacuation are considered. Reviews of state of the art in the area of the EAF powder-gas emissions reduction and localization from the viewpoint of economical and ecological considerations are made in the work. A calculation of distributed dust-gas emissions suction system is performed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Toulouevski Y. Innovation in Electric Arc Furnaces / Y.Toulouevski, I.Zinurov. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 258 p.
2. Kuhn R. Continuous off-gas measurement and energy balance in electric arc steelmaking / R.Kuhn, H.Geck, K.Schwerdtfeger. – ISIJ International, Vol.25 (2005), No.11, pp.1587-1596.
3. Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles/ A-G.Guezennec, J-C. Huber, F.Patisson, P. Sessieq, J-P.Birat, D. Ablitzer. – Powder Technology, 2005, pp. 11-14.
4. Шульц Л.А. Элементы безотходной технологии в металлургии / Шульц Л.А. – М.: Металлургия, 1991. – 175 с.
5. Разработка и моделирование конструктивных решений водоохлаждаемых элементов высокоомощных ДСП / Павличевич М., Тищенко П.И., Тимошенко С.Н., Торшин А.М.; труды 4-го Конгресса сталеплавильщиков РФ. – 1997г. – С.182-183.
6. Тищенко П.И. Повышение эффективности первичного газоудаления при модернизации дуговых сталеплавильных печей / Тищенко П.И., Тимошенко С.Н., Дунь Н.Б.; бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия», №2/2006.
7. Комбинированный свод дуговых сталеплавильных печей литейного цеха: материалы XIII Международной конф. / П.И.Тищенко, С.Н.Тимошенко, Н.Б.Дунь, Г.В.Палиенко, А.В.Дорошенко. – Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2007, Часть 2. – С. 161-163.

Поступила в редакцию 21.04.2010 г.

УДК 538.22.1

МАГНИТНОЕ ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ С МАЛОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ДЕФЕКТОВ

В.И. Фиошин

Как известно, одной из причин эффектов магнитного последствия в ферромагнетиках являются разного рода дефекты [1-10]. Создаваемый дефектами потенциальный рельеф может приводить к появлению множества стационарных конфигураций доменных границ (ДГ), области устойчивости которых перекрываются. Вследствие этого состояние доменной структуры (ДС) зависит не только от мгновенного значения внешнего магнитного поля но и его значений в предшествующие моменты времени, что приводит к гистерезису, магнитной вязкости, дезаккомодации [3-9].

В данной работе рассматривается влияние точечных дефектов на намагничивание тонких магнитных пленок в медленно меняющемся внешнем магнитном поле. Расположение дефектов предполагается случайным и не зависящим от времени, а их плотность – достаточно малой, так, что влияние каждого дефекта может учитываться независимо.

Для определенности, будем рассматривать полосовую ДС с антипараллельной ориентацией намагниченности в соседних доменах и введем в плоскости пленки систему координат, ось ОХ которой ориентирована вдоль ДГ невозмущенной ДС. Учитывая малость взаимодействия ДГ с дефектами, ограничимся квадратичным по отклонениям ДГ от положения равновесия приближением и запишем функцию Лагранжа ДС в виде:

$$L = \frac{\mu h}{2} \sum_i \int dx \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} \right)^2 - \frac{\sigma h}{2} \sum_i \int dx \left(\frac{\partial u_i}{\partial x} \right)^2 - \frac{gh}{2} \sum_i \int dx (u_i(x) - q_i)^2 - \sum_{ij} V(u_i(p_{jx}) - p_{jy}) \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает кинетическую энергию ДГ, второе – поверхностную энергию, третье – магнитодипольное взаимодействие и взаимодействие с внешним магнитным полем, последнее – взаимодействие ДГ с дефектами; μ – поверхностная плотность массы ДГ, h – толщина пленки, σ – поверхностная энергия ДГ, $u_i(x)$ – положение i -й границы в точке x , q_i – определяемое мгновенным значением $\vec{H}$ равновесное положение i -й границы невозмущенной ДС, $V(r)$ – потенциал взаимодействия ДГ с дефектом, $\vec{p}_j$ – координаты дефектов.

Поскольку в рассматриваемом приближении функция Лагранжа распадается на сумму независимых слагаемых, в пределе малой плотности дефектов, задача сводится к изучению поведения изолированной ДГ в поле дефектов.

Обозначим через $f(\vec{z})$ вероятность того, что ДГ захвачена дефектом, расположенным в точке $\vec{z}$. В рассматриваемом случае эволюция $f(\vec{z})$ определяется уравнением:

$$\frac{\partial f(z)}{\partial t} = (1 - f(z))P^+(z) - f(z)P^-(z) \quad (2)$$

где $P^+(z)$, $P^-(z)$ вероятности захвата ДГ дефектом и срыва ДГ с дефекта расположенного в точке $\vec{z}$ соответственно.

Среднее расстояние между дефектом, захватившем ДГ и равновесным положением ДГ определяется выражением:

$$\langle z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |x| f(x) dx \quad (3)$$

Тогда, для среднего расстояния между дефектами – l , захватившими ДГ, имеем:

$$l = 1 / \rho \langle z \rangle \quad (4)$$

С другой стороны, согласно (2), равновесная форма ДГ захваченной дефектом, расположенным в точке $\vec{z}$, имеет вид:

$$u(x) = u(z_y) \exp\left(\frac{|x - z_z|}{\lambda}\right) \quad (5)$$

где $\lambda = \sqrt{\sigma/g}$.

Таким образом, взаимной корреляцией дефектов можно пренебречь при условии, что

$$\sqrt{\frac{\sigma}{g}} \rho \langle z \rangle \ll 1 \quad (6)$$

Потенциал взаимодействия выберем в виде

$$V(x) = \begin{cases} \frac{b}{2} \left(\frac{x^2}{r_d^2} - 1 \right) & , x < r_d \\ 0 & , x \geq r_d \end{cases} \quad (7)$$

При комнатных температурах ($b/T \gg 1$) вероятности переходов P_i^+ , P_i^- , для потенциала (7), определяются следующими выражениями:

$$P_i^+ = \frac{\sigma \hbar \varepsilon^2}{\beta} \left(\frac{b}{T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\sigma \varepsilon}{T} (z_{iy} - R)^2 \right) \quad (8)$$

$$P_i^- = \sqrt{\frac{\sigma \hbar \varepsilon^3 b}{\beta r_d^2}} \left(\frac{b}{T} \right) \exp\left(-\frac{b}{T} \right) \quad (9)$$

где $R(t)$ – равновесное положение ДГ в отсутствие дефектов.

Суммируя (2) по координатам всех дефектов, получим

$$\frac{\partial f_0}{\partial \tau} = - \left[1 + \sum_i \exp\left(\lambda - k(z_{ix})(z_{iy} - r(t))^2 \right) \right] + 1, \quad (10)$$

где

$$f_0 = 1 - \sum_i f(z_i), \quad \tau = P^- \cdot t, \quad \lambda = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{b}{\sigma \hbar k r_d^2} \right).$$

Здесь учтено что P^- не зависит от $\vec{z}_i$.

Поскольку время релаксации конечно, без ограничения общности можем считать, что при $t \rightarrow -\infty$ система находилась в состоянии равновесия. Тогда решение уравнения (10) может быть представлено в виде

$$f(t) = \int_{-\infty}^t d\omega \exp \left\{ \omega - \int_{\omega}^t \sum_i \exp \left[\lambda - k(z_{iy} - r(\tau))^2 \right] d\tau \right\} \quad (11)$$

Усредняя входящую в подынтегральное выражение экспоненту по случайному распределению дефектов, получим

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp \left\{ - \int_{\omega}^t \sum_i \exp \left[\lambda - k(z_{iy} - r(\tau))^2 \right] d\tau \right\} \right\rangle = \\ & = \sum_k \exp(-\rho L) \frac{(\rho L)^k}{k!} \left[\frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} d\chi \exp \left\{ - \int_{\omega}^t \exp \left[\lambda - k(z_{iy} - r(\tau))^2 \right] d\tau \right\} \right]^k = \\ & = \exp \left\{ - \rho \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[1 - \exp \left\{ - \int_{\omega}^t d\tau \exp \left(\lambda - k(x - r(\tau))^2 \right) \right\} \right] \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

Интегрированием по частям интеграл в показателе экспоненты преобразуется к виду

$$2\lambda\rho\sqrt{\frac{\lambda}{k}}\int_{-\infty}^{\infty}d\xi\xi\exp\left(-\int_{\omega}^t d\tau\exp\left(\lambda-k(x-r(\tau))^2\right)\right)\times$$

$$\times\int_{\omega}^t d\tau_1(\xi-\zeta)\exp\left(\lambda-k(x-r(\tau_1))^2\right)$$
(13)

где введены обозначения:

$$\xi=\sqrt{\frac{k}{\lambda}}x,\quad \zeta(t,x)=\sqrt{\frac{k(x)}{\lambda}}r(t).$$

Нетрудно видеть, что при больших λ подынтегральное выражение в (13) имеет два резких максимума. Тогда, используя стандартные асимптотические методы, в пределе больших λ , получим

$$\langle f_0(t) \rangle = \int_{-\infty}^t d\omega \exp\left\{\omega - \rho\sqrt{\frac{\lambda}{\varepsilon}}\left[2 + \frac{1}{2\lambda}\ln\left[\int_{\omega}^t d\tau_1 \exp(2\lambda\zeta(\tau_1,x))\right]\right]\right.$$

$$\left.\times\left[\int_{\omega}^t d\tau_2 \exp(-2\lambda\zeta(\tau_2,x))\right]\right\}$$
(14)

Отсюда, в случае, когда $\dot{\zeta} = v = const$, на временах $t \gg 1/\sqrt{\varepsilon\lambda}v$, находим

$$\langle f_0 \rangle = \frac{\exp\left(-2\rho\sqrt{\frac{\lambda}{\varepsilon}}\right)}{1 + \sqrt{\frac{\lambda}{\varepsilon}}\rho|v|}$$
(15)

Рассмотрим теперь связанное с дефектами изменение восприимчивости образца, в полях меньших поля коэрцитивности. В данном случае величина поля коэрцитивности определяется выражением [2]

$$H_{c2} = \frac{\varepsilon}{2M} \frac{b}{r_d}$$
(16)

Пользуясь уравнениями движения ДГ, нетрудно показать, что относительное изменение восприимчивости образца вызываемое одним дефектом, на частотах меньших частоты резонанса ДГ, имеет вид

$$\Delta\chi = -\frac{2\chi_0}{\varepsilon L}$$

где L – суммарная длина ДГ. Тогда, пользуясь (15), для восприимчивости образца находим

$$\chi = \chi_0 \left(1 - \frac{2\sqrt{\lambda}\rho v}{\varepsilon\rho} \frac{\exp(-2\rho\sqrt{\frac{\lambda}{\varepsilon}})}{1 + \sqrt{\frac{\lambda}{\varepsilon}}\rho v} \right)$$
(17)

В заключение отметим, что в отличие от диффузионного механизма, рассмотренный механизм приводит к уменьшению восприимчивости с увеличением скорости ДГ. В частности, это объясняет экспериментально наблюдаемый в некоторых материалах эффект смены знака дезаккомодации [4].

РЕЗЮМЕ

Розглянуто вплив випадково розподілених крапкових дефектів на процес намагнічування тонких магнітних плівок, у повільно мінливому однорідному магнітному полі. Отримано вирази що описують залежності намагніченості й сприйнятливості зразка в граничному випадку малої щільності дефектів.

SUMMARY

The influence of random distributed point defects on process magnetization of thin magnetic films in a slowly varying homogeneous magnetic field is considered. The expressions that describe dependences of a magnetization and susceptibility of a sample in an extreme case of small density of flaws are received.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В.Вонсовский. – М.: Наука, 1977. – С.1032.
2. Круличка С. Физика ферритов / С.Круличка. – М.: Мир, 1976. – С.504.
3. Григоренко А.Н. Магнитные микродефекты в «бездефектных» феррит-гранатовых пленках / А.Н.Григоренко, С.А.Мишин, Е.Г.Рудашевский // ФТТ. – 1988. – т.30, №10. – С.2948-2954.
4. Foldeaki M. The behaviour of the imaginary component of the magnetic susceptibilitz in disaccomodation experiments / M.Foldeaki, G.Higelin, L.Koszegi, B.Schuendemunn, F.Walz // J.Magn.Magn.Mater. – 1985. – v.46, №3. – P.330-338.
5. Berotti G. Langevin and Fokker-Planck equation with non conventional boundary conditions for the description of domain wall dynamics in ferromagnet systems / G.Berotti // Phys.Rev.B. – 1989. – V. 39. – P. 10-17.
6. Zapperi S. Stationary motion of a domain wall in the presense of an in plane magnetic field in a buble garnet film / S.Zapperi, P.Cizeau, G.Durin, E.Stanley // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58. – P. 6353-6355.
7. Mayergoyz I.D. Mathematical models of hysteresis / I.D.Mayergoyz. – New York etc.:Springer, 1991. – 207 с.
8. Bertotti G. Stochastic approach to domain wall dynamics and ferromagnetic hysteresis / G.Bertotti, I.D.Mayergoyz, V.Basso, A.Magni // Phys. Rev. E. – 1999. – V.60. – P. 1428-1432.
9. Leighton C. Thickness-dependent coercive mechanisms in exchange-biased bilayers / Leighton C., Fitzsimmons M.R., Hoffmann A., etc.// Phys. Rev. B, 2002, **65**, 064403.
10. Boukari S. Dynamic magnetization reversal in CoPt3 dots: Magnetic force microscopy measurements at remanence / S.Boukari, J.Venuat, A.Carvalho, D.Spor, J.Arabski // Phys. Rev. B., 2008, 77, 054416.

Поступила в редакцию 15.10.2009 г.

МАССА ВИХРЯ АБРИКОСОВА: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ

В.В. Чабаненко*, В.Ф. Русаков, С. Васильев*, Н. Szymczak**

*Физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,

**Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

Введение. Динамические свойства вихревой материи в сверхпроводниках второго рода, проявляющиеся в диапазоне магнитных полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ (фаза Шубникова [1] или смешанное состояние) привлекают значительное внимание исследователей по причине актуальности диапазона с точки зрения важности прикладных свойств этих материалов и интересных физических явлений, сопровождающих проникновение магнитного поля в сверхпроводники. Известно [2], что движение вихревой системы сопровождается генерацией электрического поля и, как следствие, диссипацией энергии, приводящей к разогреву сверхпроводника. При достаточно низких температурах ($T \ll T_c$), вследствие значительного уменьшения теплоемкости, этот механизм в жестких сверхпроводниках может приводить к саморазогреву вихревой системы, который способствует преодолению центров пиннинга и изменению вязкости [3].

Движение вихревой линии (вихря Абрикосова), как структурного элемента вихревой материи, в общем случае может происходить под влиянием различных сил на нее действующих [4,5]: сила Лоренца; сила пиннинга; сила вязкого трения; сила Магнуса; сила Холла; силы, обусловленные градиентом температуры и термическими флуктуациями, и др. Роль каждой силы определяется состоянием вихревой материи (вихревая решетка, вихревая жидкость, вихревое стекло, ...) и рассматриваемого физического процесса.

Ключевой характеристикой любого объекта, участвующего в движении, является его инертность или массивность. Проблема массы вихря возникла более сорока лет назад, но до настоящего времени [7] является достаточно активно дискутируемой проблемой. Следует заметить, что масса вихря является важным параметром, входящим в уравнения его движения при рассмотрении процессов квантового туннелирования вихрей [8-10].

В монографии [11] сформулированы два основных подхода к вычислению массы вихря. Первый, так называемый энергетический, состоит в вычислении энергии, обусловленной движением вихря. Коэффициент пропорциональности между энергией и половиной квадрата скорости и дает массу. Вторым, динамическим подходом, определяет массу как коэффициент пропорциональности между полной силой, обеспечивающей наблюдаемое движение вихря, и его ускорением. Это, так называемая, динамическая масса [6], во многих случаях именно она играет определяющую роль. Таким образом, масса вихря, как структурного элемента смешанного состояния [11], определяется его движением и взаимодействием с квазичастицами, окружающими нормальный кор.

Физические механизмы возникновения инерционных свойств вихря. По-видимому, одной из первых работ по изучению удельной эффективной массы вихря и ее происхождения, была работа Suhl [12]. На основе зависящей от времени теории Гинзбурга-Ландау [13], автором [12] получено значение инертной массы вихря на единицу его длины. Результирующее ускорение вихря было сравнено с диссипативным членом предложенным Strnad, Hempstead и Kim [14] и исследованным Stephen и Bardeen [15]. Было показано, что время релаксации флюксоида меньше, чем 10^{-12} с, откуда следует, что коллективные моды (колебания) флюксоидных систем очень трудно наблюдать. Для оценки порядка величины массы пренебрегалось всеми эффектами в нормальной Ферми-жидкости и, кроме того, предполагалось, что величина щели настолько мала, что можно воспользоваться линейным приближением нестационарной теории Гизбурга-Ландау (TDGL).

Предполагалось, что флюксоиды расположены достаточно далеко друг от друга, во всяком случае, расстояние между ними больше, чем глубина проникновения магнитного поля. В конечном итоге, задача свелась к вычислению массы изолированного вихря локализованного в точке $\vec{r}_0(t)$.

Таким образом, была рассчитана масса вихря, приходящаяся на единицу его длины, величина которой, в основном, определяется вкладом кора:

$$\mu_{core} = \frac{\pi \hbar^2 \psi_\infty^2}{4 m v^2}.$$

Учитывая, что $\psi_\infty^2 = \frac{m \xi^2 H_c^2}{\pi \hbar^2}$, легко получить: $\mu_{core} = m \frac{\xi^2 H_c^2}{4 m v^2}$. Здесь H_c – термодинамическое кри-

тическое поле, m – масса свободного электрона, ξ – длина когерентности.

При низких температурах $H_c^2 \sim \frac{4\pi\Delta^2 n_0}{\varepsilon_f}$ и

$$\mu_{core} \sim m \frac{12\pi\xi^2 n_0}{8} \left(\frac{\Delta}{\varepsilon_f} \right)^2, \quad (1)$$

здесь n_0 – концентрация нормальных электронов, Δ – величина энергетической щели.

Полагая $n_0 = 10^{29} \text{ м}^{-3}$, $\xi = 10^{-8} \text{ м}$, $\frac{\Delta}{\varepsilon_f} \cong 10^{-4}$ [12], легко получить $\mu_{core} = 4 \cdot 10^5$ элек-

тронных масс на метр.

Далее в работе [12] была рассчитана электромагнитная масса μ_{em} . Ее величина определялась из плотности электромагнитной энергии, обусловленной движением вихря, локализованного в точке r_0 , которое порождает электромагнитное поле:

$$\frac{1}{8\pi} \int E^2 dx dy = \frac{\xi H_c^2}{8c^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_d} \right)^2 r_0^2, \quad \mu_{em} = \frac{\xi H_c^2}{4c^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_d} \right)^2. \quad (2)$$

λ – глубина проникновения, λ_d – длина экранирования. Основной вклад в электромагнитную энергию дает область, размер которой превосходит длину экранирования.

В случае $\lambda \gg \lambda_d$ для отношения масс было получено следующее соотношение:

$$\frac{\mu_{em}}{\mu_{core}} = \frac{1}{3} \left(\frac{v_F}{c} \right)^2 \left(\frac{\lambda}{\lambda_d} \right)^2; \quad \left(\frac{\lambda}{\lambda_d} \right) \cong 10^3; \quad \text{при } \frac{v_F}{c} \cong 10^{-2}.$$

Т.е. в этой области доминирует электромагнитная масса.

При $kT > \Delta_\infty \frac{\lambda_d}{\xi}$, вблизи T_c :

$$\frac{\mu_{em}}{\mu_{core}} = \frac{1}{3} k^2 \left(\frac{v_F}{c} \right)^2 \left(\frac{\Delta_\infty}{kT} \right)^2;$$

и при $k = \frac{\lambda}{\xi}$, будет доминировать масса кора. В пределе наличия внутри объема радиуса ξ только нор-

мальной компоненты, λ_d следует заменить на ξ :

$$\frac{\mu_{em}}{\mu_{core}} = \frac{1}{3} k^2 \left(\frac{v_F}{c} \right)^2$$

и для умеренных k , $\mu_{em} < \mu_{core}$

В работе [16] показано, что эффективную массу вихря можно определить из хорошо известной классической модели обтекания твердого кора вихря, движущегося со скоростью v_L , в жидкости, покоящейся на бесконечности (рис. 1а). В случае вихря Абрикосова предполагается, что нормальный кор обтекается сверхтекучей электронной жидкостью. В этой модели эффективная масса равна массе жидкости на единицу длины кора вихря. Таким образом, получается

$$\mu^* = \rho \xi^2, \quad (3)$$

где ρ – массовая плотность сверхтекучей жидкости. Это, так называемая, масса Baym and Chandler.

В работе Копнина [17] рассчитана масса вихря в чистых сверхпроводниках II рода в бездиссипативном режиме $\tau \Delta^2 / \varepsilon_f \gg 1$ (τ – время свободного пробега электронов при столкновениях с приме-

сями) и показано, что в таком сверхпроводнике возникают собственные колебания решетки вихревых нитей с квадратичным законом дисперсии.

Электрическое поле, возникающее в сверхпроводнике, обусловлено явлением электромагнитной индукции, возникающей при движении вихревых нитей. Для предельно чистых сверхпроводников в [17] получено:

$$\mu^* = n_0 m_e \xi^2. \quad (4)$$

Воловик [10] проанализировал результаты работ [16,17] и пришел к выводу, что массы Копнина и Baym and Chandler имеют одно и то же происхождение. Обе связаны с нормальной компонентой жидкости захваченной кором.

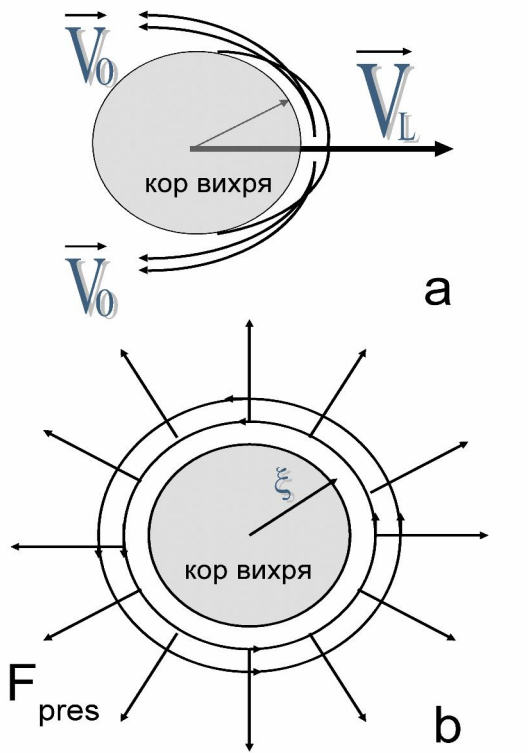


Рис. 1. Схематическое изображение механизма возникновения массы противотока (а) и компрессионной массы (б) вихря. $\vec{V}_L$, $\vec{V}_0$ – скорости движения вихря и сверхтекучей компоненты, соответственно; $\vec{F}_{pres}$ – сила давления, возникающая вследствие разности объемов нормальной (кор вихря) и сверхпроводящей фазы

Проблема вихревой массы, гидродинамического происхождения была рассмотрена также в [18]. Авторы [18] получили выражение для электрического поля, индуцированного вихрем, движущимся в заряженной сверхтекучей жидкости при $T = 0$, для сверхпроводников, от грязного до сверхчистого пределов.

В [18] показано, что вклад в массу вихря, происходящий от периферической части его кора, может быть рассчитан без привлечения зависящей от времени теории Гинзбурга – Ландау (TDGL), показано, что можно использовать простую лондоновскую электродинамику. В работе [18] проведена классификация различных вкладов в массу вихря.

Электромагнитная масса вихря в сверхпроводнике. В обычных сверхпроводниках радиус кора $r_c \cong \xi$, (ξ – длина когерентности) превосходит Дебаевский радиус λ_D . В этом случае вклад в электромагнитную массу вихря от внешней области кора, может быть записан в виде [18]:

$$\mu_{em} \frac{(v_L - v_0)^2}{2} = \int_{r>r_c} d^2r \frac{E^2}{8\pi} = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{m}{e} \right)^2 \int_{r>r_c} d^2r [\nabla(\vec{v}_L - \vec{v}_0) \cdot \vec{v}_v]^2 = \left(\frac{\Phi_0^2}{c^2 \xi^2} \right) \frac{(\vec{v}_L - \vec{v}_0)^2}{2}.$$

Этот результат совпадает с массой рассчитанной Suhl [12].

Компрессионная масса (масса сжимаемости) в нейтральной сверхтекучей жидкости. В нейтральной сверхтекучей жидкости вклад в массу вихря от внешней области кора обусловлен изменением плотности частиц.

$$\mu_c = \frac{mn}{4\pi s^2} \left(\frac{\hbar}{2m} \right)^2 \ln \frac{R}{r_c} \quad (5)$$

Таким образом, компрессионная масса определяется как отношение между статической энергией вихря и квадратом скорости звука (s). В этом пределе масса содержит логарифмическую расходимость, которую необходимо обрезать на некотором гидродинамическом масштабе R , в качестве такого масштаба можно взять межвихревое расстояние. Показано, что компрессионная масса μ_c в сверхтекучей Ферми-жидкости значительно отличается от μ_c в слабо взаимодействующей сверхтекучей Бозе-жидкости.

Таким образом, компрессионная масса может быть того же порядка, что и масса, рассчитанная Suhl'ом [12], полученная из TDGL – теории. Однако, для почти идеального Бозе-газа, сжимаемость и ско-

рость звука $s \sim \hbar/m\xi$, являются малыми и, как следствие, компрессионная масса становится большой $\sim mn\xi^2$. Этот результат совпадает с результатом Baym and Chandler.

Возбуждения в коре вихря и его массивность. Возбуждения в коре вихря в сверхпроводниках являются одночастичными возбуждениями с особым энергетическим спектром [5]. Эти возбуждения ответственны за многие термодинамические свойства, они определяют также динамические характеристики сверхпроводников через взаимодействие возбуждений с вихрями. Наиболее важной частью массы вихря является как раз масса, обусловленная этими возбуждениями, которые могут быть рассчитаны из микроскопического анализа. Такой анализ, как указано выше, впервые был проведен Копниным [17], который решил кинетическое уравнение для тех квазичастиц, которые захвачены в коре. В сверхчистом пределе масса кора $\mu_{core} \sim mn\xi^2$ большая, как если бы все частицы внутри кора двигались бы вместе с вихрем со скоростью V_L , давая вклад в μ_{core} [18]. С другой стороны, в грязном пределе масса кора достаточно мала, по порядку величины как масса Suhl'a $\mu_{core} \sim mk_F$ как указано в [19], k_F – волновой вектор Ферми.

Масса противотока. Вклад в массу вихря, обусловленный противотоком сверхтекучей жидкости при движении вихря, как указано выше, был рассмотрен Baym and Chandler для сверхтекучего ^4He [16]. Кинетическая энергия, обусловленная противотоком, дает вклад в массу вихря в виде [18]:

$$\begin{aligned} \mu_{bf} \frac{(\vec{v}_L - \vec{v}_0)^2}{2} = \\ \frac{mnr_c}{2} \int_{r>r_c}^4 d^2r \left| \vec{\nabla} \left[\frac{(\vec{v}_L - \vec{v}_0) \vec{r}}{r^2} \right] \right|^2 = \\ \pi r_c^2 mn \frac{(\vec{v}_L - \vec{v}_0)^2}{2}. \end{aligned} \quad (6)$$

При $r_c \sim \xi$ получается масса противотока $\mu_{bf} \sim \pi mn\xi^2$. Сравнивая эту массу с компрессионной массой (5) для почти идеального Бозе-газа, можно обнаружить, что μ_{bf} меньше на значительный логарифмический множитель. Однако, для BCS сверхпроводников со слабой связью, масса противотока для непроницаемого кора превышает массу кора, полученную Suhl'ом на большой множитель: $\xi^2 k_F^2 \sim \varepsilon_f^2 / \Delta^2$ [12].

Деформационные механизмы массивности. Движение вихря приводит как к продольным, так и поперечным деформациям в кристаллической решетке. В работах [20-23] был рассчитан вклад в массу вихря, обусловленный продольными упругими деформациями решетки. Из [21] следует, что основная часть полученного вклада составляет $\mu_d = 10^6$ электронных масс на метр. В работе [20] вклад, связанный с изменением удельных объемов в нормальной и сверхпроводящей фазах (рис.1б), был оценен, как 10^7 электронных масс на метр. Роль деформаций кручения, при движения вихря проанализирована в [23]. Вклад в инертную массу абрикосовского вихря происходит от поперечного смещения кристаллической

решетки. Величина этого вклада составляет $\mu_{dr} = \frac{m_e^2 c^2}{64\pi\alpha^2 \mu_{sh} \lambda^4} \ln \frac{\lambda}{\xi}$, где c – скорость света, α – посто-

янная тонкой структуры, μ_{sh} – модуль сдвига, λ – как и раньше, лондоновская глубина проникновения. Этот вклад сравним с массой вихревого кора, вычисленного Suhl [12].

Таким образом, различные механизмы дают разные вклады в удельную эффективную массу вихря (1)-(6). Эти вклады зависят от степени чистоты образца, значения параметров, определяющих состояние сверхпроводника, для которого было получено то или иное соотношение, характера движения вихрей и т.п. Численные оценки, проведенные с использованием соответствующих значений параметров, показывают, что величина вклада в эффективную массу вихря варьируется в довольно широких пределах – $10^{-20} - 10^{-24}$ кг/м.

Эксперименты по определению удельной эффективной массы вихря. По-видимому, первая попытка экспериментального определения эффективной массы вихря Абрикосова была предпринята в работе [24]. Авторами исследован импеданс жесткого сверхпроводника, помещенного в магнитное поле $H \gg H_{c1}$,

как функции частоты переменного тока. Диапазон частот был широкий от 10^2 до 10^{10} Гц. В эксперименте для некоторой группы материалов была обнаружена критическая частота (~ 10 МГц) – частота депиннинга, выше которой импеданс для субкритического (докритического) тока значительно возрастает и становится равным импедансу «идеальной» (без пиннинга) вихревой материи. В результате на частотах выше частоты депиннинга микроволновое поле обуславливает энергию диссипации, приводя в движение вихревую решетку. Используя сравнение своих данных по проводимости и двухжидкостную модель Гортера-Казимира, авторы [24] определили эффективную массу на единицу длины вихревой нити, которая составляет примерно 10^{10} электронных масс на метр ($\sim 10^{-20}$ кг/м). Этот результат совпадает со значением массы, определенной теми же авторами по измерению реальной части поверхностного импеданса.

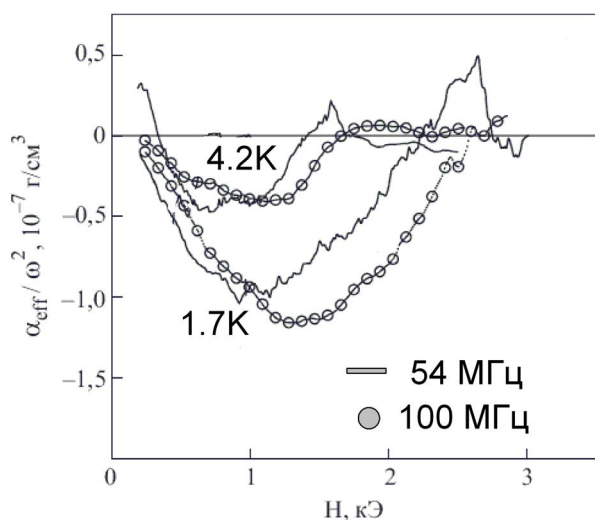


Рис. 2. Полевые зависимости объемной плотности динамических параметров вихревой решетки (сплошная линия – измерения на частоте 54 МГц, кружки – 100 МГц), измеренные при различных температурах [23]

В работе [25] на основе изучения динамического отклика смешанного состояния сверхпроводящего монокристалла YB_6 на возбуждение колебаний вихревой решетки поперечной звуковой волной, была определена масса вихря на единицу его длины. Направление распространения волны совпадало с направлением магнитного поля. Измерения проводились на частотах 50 и 100 МГц. Использованный метод позволил измерить реальную часть квадрата скин-волнового числа, которая связана с объемной плотностью параметра $\alpha_{eff} = \alpha_L - \omega^2 \mu$ (рис.2), α_L – параметр Лабуша. Авторы [25] показали, что поведение α_{eff} определяется величиной α_L и удельной эффективной массой вихрей, которые дают противоположные вклады. В работе было показано, что величина α_{eff} / ω^2 отрицательна,

это говорит о том, что основной вклад связан с конечной величиной массы вихрей. Получен-

ное, при таком подходе, авторами [25] значение удельной эффективной массы вихря составляет 10^{-18} кг/м, что, как минимум, на два порядка больше, приведенных выше оптимистических ее оценок.

Нами, на основании экспериментальных данных по изучению термомагнитных лавин, также была предпринята попытка определения массы вихря. В процессе исследования динамики термомагнитных неустойчивостей обнаружены колебательные моды в смешанном состоянии сверхпроводящего Nb-Ti образца, как результат катастрофической лавины. Для объяснения наблюдаемых осцилляционных процессов была предложена теоретическая модель, которая учитывает инерционные свойства вихревой материи [26, 27]. В работе [28] были изучены динамические свойства вихревой материи в Nb-Ti сверхпроводнике. В этой работе нами наблюдались осцилляции в системе вихрей после термомагнитной лавины. Осцилляционные явления были интерпретированы как результат существования конечной величины эффективной массы вихря, т.е. колебания могут рассматриваться как проявление инерционных свойств вихревой материи. Последний результат является интересным хотя бы потому, что коллективные колебания в вихревой системе очень трудно наблюдать [12]. Кроме того, из-за высокой вязкости вихревой системы, сдвиговые волны в вихревой решетке практически не распространяются.

Структура скачков потока, изучалась при помощи миниатюрного датчика Холла. Он помещался в центре образца (рис. 3d) и измерял поверхностную индукцию B_{surf} . Чувствительность Холловского датчика составляла $100 \mu\text{V/mT}$. Напряжение на датчике Холла регистрировалось самописцем быстропротекающих процессов (модель ТСС – 1000, Riken Denshi Co. LTD).

Структура каждого скачка напряжения записывалась в память этого самописца в виде 1024 экспериментальных точек. Температура контролировалась полупроводниковым термометром. В экспериментах по экранированию использовался метод охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC). Представленные результаты были получены на NbTi (50%) образце, размер $(L \times l \times 2R \text{ мм}^3)$ которого был $15 \times 2.8 \times 3.1 \text{ мм}^3$.

Исследование сигналов, записанных с измерительной катушки и дающих интегральную характеристику процессов по всему сечению сверхпроводящего сердечника, показало, что во время развития термомагнитной неустойчивости магнитный поток входит в образец довольно сложным случайным образом.

Поток может входить как в виде дискретных лавин, так и в виде почти непрерывного каскада скачков. Оба типа процессов наблюдаются как при входе потока, так и при его выходе.

Как свидетельствуют результаты, представленные на рис. 4а, лавины заканчиваются осцилляционными процессами. Этот колебательный процесс содержит некоторую суперпозицию колебаний с разными частотами. Экспериментальная оценка основной частоты колебаний составляет $\approx 2,5$ кГц.

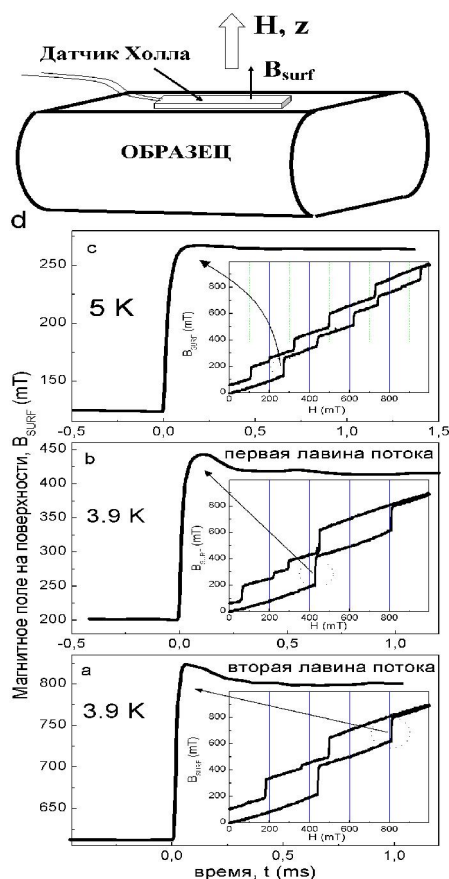


Рис. 3. Временная зависимость поверхностной магнитной индукции B_{surf} для первого (a,b) и второго (c) скачков. На вставках показаны петли гистерезиса $B(H)$, для типичной последовательности скачков потока в возрастающем и убывающем поле. d) – геометрия эксперимента

На рис. 3а-3с представлены температурные и временные зависимости поверхностной магнитной индукции B_{surf} для первого и второго скачков потока в режиме экранирования для NbTi образца при температурах 5К и 3.9К. Структура скачка потока существенно отличается от простой ступеньки. Некоторые принципиальные отличия ясно видны на рис. 4а. Развитие термомагнитной неустойчивости может быть разделено на три стадии.

Скачку потока предшествует некоторое понижение поля в сверхпроводнике. Это первая стадия процесса. Амплитуда отрицательного пика магнитной индукции в эксперименте с Nb составляла около 16% от полной амплитуды скачка потока [30]. Энергетически это уже значительная величина, которая позволяет говорить о некотором динамическом потенциальном барьере, препятствующем изменению потока, т.е. на этой стадии наблюдается увеличение экранирующих свойств изучаемого сверхпроводящего образца.

Вторая стадия фактически есть лавинообразное проникновение потока, магнитный поток, как видно из представленных результатов, очень быстро проникает в образец.

Наконец, на последней стадии происходит релаксация термических и проводящих свойств сверхпроводника (рис. 4а). В большинстве случаев этот процесс является немонотонным. Проанализируем эту стадию более детально.

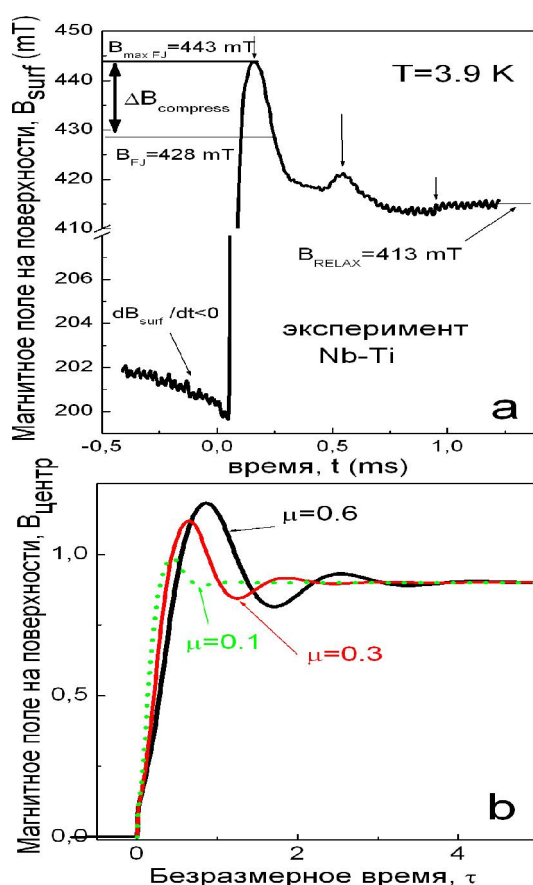


Рис. 4. а) – структура гигантской лавины магнитной индукции $B_{surf}(t)$; б) – результаты модельного расчета Рис. 4. а) – структура гигантской лавины магнитной индукции $B_{surf}(t)$; б) – результаты модельного расчета изменения магнитной индукции во времени в образце при различных значениях эффективной массы μ

Как показано на рис. 4а, после проникновения лавины в образец, индукция $B_{surf}(t)$ в центре образца превышает внешнее магнитное поле на величину ΔB_{comp} . В работе [31] было показано, что большие лавины очень похожи на систему пружин; как результат этого, после лавины, значительная часть ниобиевой пластины имела большую магнитную индукцию, чем индукция приложенного поля. Вероятно Coffey [32], наблюдал подобное сжатие вихревой решетки, измеряя распределение магнитной индукции внутри образца после скачка потока. Далее, в конце релаксационной кривой наблюдались затухающие колебания с характерной частотой $f \approx 2.5$ кГц, как указано выше.

Ограниченное число наблюдаемых осцилляций обусловлено сильным затуханием, которое делает невозможным существование колебательного процесса в вихревой структуре, в обычных условиях, т.е. без гигантских скачков потока. Нам удалось наблюдать этот процесс только благодаря сильному сжатию вихревой структуры в результате гигантской лавины потока. Уже на втором скачке потока в экранирующем режиме (рис. 3а), на стадии лавинного процесса наблюдается только монотонное убывание на кривой $B_{surf}(t)$, в отсутствие колебательных мод. Процесс затухающих колебаний (рис. 3б), наблюдаемых на эксперименте обусловлен, как мы полагаем, концентрацией потока в центре образца.

По-видимому, наиболее поразительным эффектом является сжатие магнитного потока в результате вхождения лавины в образец. Очень важно подчеркнуть, что магнитная индукция в середине образца может превосходить величину внешнего магнитного поля. В этом случае, некоторые из вихрей движутся в направлении от области с низкой плотностью, в направлении области более высокой плотности вихрей, т.е. против общей силы отталкивания. Это обозначает, что эти вихри движутся, несмотря на то, что все силы действуют в направлении, противоположном этому движению. Такое движение возможно только благодаря существованию некоторой эффективной массы вихревой материи и является ничем иным, как проявлением ее инертных свойств.

Наблюдаемые процессы проникновения магнитного потока и затухающих осцилляций, как результат терромагнитных неустойчивостей, нами описаны в рамках теоретической модели, которая использует уравнение движения массивной вихревой системы, с учетом известных сил, на нее действующих, уравнение непрерывности и уравнение теплопроводности.

Уравнение непрерывности в безразмерных переменных имеет вид:

$$\dot{b} + (bv)' = 0, \quad (7)$$

здесь $b = B/B_p = 2B/\mu_0 J_c(0)d$ – нормированная магнитная индукция, d – толщина образца (предполагается, что образец имеет форму бесконечной пластины и внешнее магнитное поле параллельно ее поверхности), $J_c(0)$ – плотность критического тока при начальной температуре (перед прохождением лавины),

точка обозначает частную производную по $\tau = t/t_0 = t\Phi_0 H_p / 4\pi d^2 \eta$, Φ_0 – квант потока, η – коэффициент

вязкости, штрих обозначает частную производную по координате $\zeta = x/d$, $v = V/V_0 = V t_0/d$ –

безразмерная скорость вихря, H_p – поле полного проникновения. Второе уравнение модели описывает движение вихревой системы под действием сил Лоренца, пиннинга и вязкости:

$$\mu v' v + \mu \dot{v} = -b' - 2 \text{sign}(v) f(\theta) - v. \quad (8)$$

Здесь $\mu = \mu_{eff}/m_0 = \mu_{eff} \Phi_0 H_p / 4\pi d^2 \eta^2$ – нормированная масса вихря, $\theta = 4\pi C \Delta T / H_p^2$, C –

удельная теплоемкость, $\Delta T = T - T_0$ – отклонение температуры от ее начального значения T_0 , перед скачком потока, функция $f(\theta)$ описывает температурную зависимость критической плотности тока, $J_c(\theta) = J_c(0)f(\theta)$,

$f(\theta) = 1$ при $\theta = 0$ и $f(\theta) = 0$ при $\theta = \frac{4\pi C(T_c - T_0)}{H_p^2}$, T_c – критическая температура.

Первое, второе и третье слагаемые в правой части уравнения (8) представляют силу Лоренца, силу пиннинга и силу вязкости, соответственно.

Температура меняется вследствие выделения джоулева тепла. В пренебрежении процессом теплопроводности (адиабатический предел), можно использовать следующее уравнение баланса энергии:

$$\dot{\theta} = bv^2 + 2|v|bf(\theta). \quad (9)$$

Написанная система уравнений, может быть решена внутри пространственного интервала $-\frac{1}{2} < \zeta < \frac{1}{2}$, с использованием соответствующих граничных и начальных условий, обеспечивающих инициацию лавины [27]. Результаты расчета осцилляционных процессов при соответствующем выборе параметров представлены на рис. 4b, 5. На рис. 4b представлен теоретический расчет величины поверхностной магнитной индукции в центре рассматриваемого образца. Видно, что расчетная кривая, рис.4b, подобна экспериментальной кривой, представленной на рис. 4a.

Из рисунка 4b также видно, что вихревая материя с большой массой вихрей (μ) ускоряется более медленно и приводит к большей амплитуде осцилляций. На рисунке 5a показан расчет изменения температуры в центре пластины, обусловленного лавиной потока.

Можно видеть некоторую нерегулярность изменения температуры, индуцированную колебаниями вихревой материи. На рисунках 5b,c представлены эволюция профиля магнитной индукции (рис. 5b) и скорости вихревой материи (рис. 5c), вычисленные для бесконечной пластины. Номера 1-7 обозначают последовательные этапы лавины потока.

Номер 1 обозначает профиль перед скачком потока. На рисунке 5c видно, что скорость меняет знак, т.е. на некотором этапе вихри движутся в противоположную сторону, как и должно быть в колебательном процессе.

Необходимо заметить, что, несмотря на сходство экспериментальной и расчетной кривых, оценка эффективной массы вихря из их сравнения является сильно завышенной. Она оказывается более чем в миллион раз больше, чем это следует из теоретических предсказаний. Это обозначает, что нельзя рассматривать полученную здесь величину μ как массу отдельного вихря, но скорее как некоторую величину, характеризующую инертные свойства структурного элемента колебательной системы вихревой материи, который может представлять собой связку вихрей.

Используя экспериментальные результаты, представленные на рис.4a, оценим удельную эффективную массу структурного элемента колебательной системы, используя упругие свойства смешанного состояния и частоту наблюдаемых осцилляций f . Удельная плотность вихревой материи в такой модели определяется соотношением:

$$\rho_v = \mu_{vortex} \frac{B}{\Phi_0}, \quad (10)$$

здесь μ_{vortex} – масса вихря на единицу длины, B – индукция магнитного поля в образце, $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-15}$ Вб – квант магнитного потока. С другой стороны, плотность ρ_v можно получить из закона Юнга, рассматривая вихревую материю, как упругую среду:

$$\rho_v = \frac{E}{u^2}, \quad (11)$$

здесь u – скорость распространения возмущения, E – модуль Юнга вихревой материи, который, при условии, что волновой фронт является плоским, может быть взят приблизительно равным C_{11} компоненте тензора упругости: $E \cong C_{11} \approx \frac{B^2}{\mu_0}$ [33]. В рамках рассматриваемой модели осцилляций в пластине толщиной d , легко определить скорость распространения возмущения $u = d \cdot f$. Таким образом, из уравнений (10) и (11) для массы на единицу длины вихревой линии получаем соотношение:

$$\mu_{vortex} = \frac{B \Phi_0}{\mu_0 d^2 f^2}. \quad (12)$$

Подставляя экспериментально найденные значения параметров в выражение (12): поле скачка потока $B_F = 0.428$ Т, толщину образца $3 \cdot 10^{-3}$ м, частоту наблюдаемых колебаний $f = 2.5$ кГц, найдем следующее значение массы: $\mu_{vortex} \approx 10^{-12}$ кг на метр длины вихревой линии, что, как и в предыдущем случае, в 10^6 больше значения полученного в работе [25] и в 10^8 раз превосходит максимальное значение теоретических оценок. Откуда опять можно сделать вывод, что структурным элементом колебательной системы является связка вихрей.

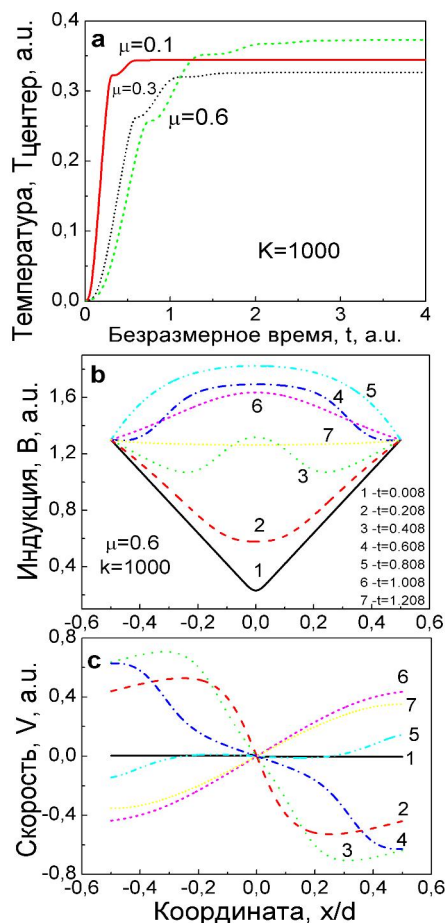


Рис. 5. Расчет временной зависимости: а) – температуры T в центре поверхности образца, для различных значений массы μ ; б) – распределение индукции $B(x)$ и в) – скорости $v(x)$ движения магнитного потока в пластине. Номера обозначают последовательные профили распределения соответствующих величин во времени

дующим образом $v = \Delta x / \Delta t$, где Δx – путь, пройденный вихрем за время, пока длится скачок потока. Мы считали, что $\Delta x = d / 3$, где d – характерный размер образца. При таком допущении учтено, что поле всегда частично проникает в образец за время развития скачка потока, т.е. вихрь всегда находится на некотором расстоянии от фронта вихревой системы, который сталкивается с встречным фронтом в центре образца.

Для коэффициента вязкости мы воспользовались оценкой, приведенной в работе [14]: $\eta = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ Нс/м}^2$.

Учитывая, что вихри начинают двигаться с нулевой начальной скоростью, можно считать, что

$$\Delta v = v_k, \text{ а } v = \frac{v_n + v_k}{2} = \frac{v_k}{2}.$$

С учетом выражения для скорости вихря, выражение для массы, может быть переписано в виде:

$$\mu_v = (6J \frac{\Phi_0}{d} (\Delta t)^2 - 2\eta \Delta t) \left(\frac{1}{4 + \left(1 + \frac{B}{\Delta B} \right)^{-1}} \right).$$

Далее нами была выполнена оценка эффективной массы вихря на основе анализа структуры скачков потока, полученных в эксперименте, с использованием теоремы об изменении кинетической энергии. Приращение кинетической энергии вихря, приравнивалось работе всех сил, на него действующих. Рассмотрим вихрь в сверхпроводнике, находящемся в смешанном состоянии, из экранирующего слоя сверхпроводника. Вихрь движется со скоростью v , под действием силы Лоренца, в результате термомагнитной лавины. Предполагается, что сила Лоренца значительно больше силы пиннинга. Соответственно вклад в противодействие силе Лоренца обусловлен только сопротивлением в режиме течения потока, которое характеризуется вязкостью.

Используя выражение для силы Лоренца $f_L = J\Phi_0$, где J – плотность экранирующего тока и теорему об изменении кинетической энергии, легко получить следующее соотношение:

$$\mu_v \left[\frac{v^2}{2} + v \Delta v \left(\frac{n}{\Delta n} + 1 \right) \right] = -\eta v \Delta x \left(1 + \frac{n}{\Delta n} \right) + f_L \Delta x \left(1 + \frac{n}{\Delta n} \right),$$

Считая, что концентрация вихрей пропорциональна индукции магнитного поля: $\frac{n}{\Delta n} \approx \frac{B}{\Delta B}$, и учитывая, что

$\Delta x = v \Delta t$, где Δt – длительность скачка потока, выражение для массы можно переписать через глубину проникновения лавины и Δt . Эту величину, также как и скорость потока, можно оценить либо из коэффициента диффузии магнитного потока, либо из экспериментальных данных по скачку потока.

Нами это время было оценено из полученной в эксперименте зависимости $B(t)$. Анализ этих данных показывает, что

характерное время развития неустойчивости $\Delta t \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$.

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Среднюю скорость движения вихря можно определить следующим образом:

Предполагая, что плотность транспортного тока равна плотности критического тока для изучаемого образца (из магнитных измерений его величина равна $J_c = 3.8 \cdot 10^7 \text{ A/m}^2$), легко получить для эффективной инертной массы единицы длины вихря следующую величину $\mu_v \approx 10^{-12} \text{ кг/м}$.

Это тот же самый результат, который был получен в двух предыдущих подходах. Ясно, что полученная оценка для эффективной массы вихря является сильно завышенной, однако, удивительным, на наш взгляд является совпадение результатов, полученных с использованием различных подходов.

Спектр колебаний одиночного вихря Абрикосова, роль пиннинга, вязкости, эффективной массы. С целью выяснения природы наблюдаемых колебаний, нами был рассчитан и проанализирован спектр колебаний одиночной вихревой линии, обладающей инерционными свойствами в силу вышеприведенных механизмов, когда вихрь закреплен на центре пиннинга и движение его является диссипативным.

В 1964 De Gennes and Matricon [34] рассмотрели движение вихревой линии в сверхпроводнике второго рода в случае, когда сила Лоренца $\vec{F}_L$ уравнивается силой линейного натяжения вихревой нити F_{str} . Глубина проникновения λ много больше, чем длина когерентности ξ .

$$\vec{F}_L = \{\alpha V_y; -\alpha V_x; 0\},$$

$$\vec{F}_{str} = J \cdot \frac{\partial^2 \vec{s}}{\partial z^2},$$

где $\alpha = \frac{m_{eff} \cdot \Phi_0}{\mu_0 \cdot \lambda^2 \cdot e}$, m_{eff} – эффективная масса электрона, Φ_0 – квант магнитного потока, $\lambda^2 = 4\pi n_s e^2 / m_{eff} c^2$. Энергия, приходящаяся на единицу длины вихревой нити равна:

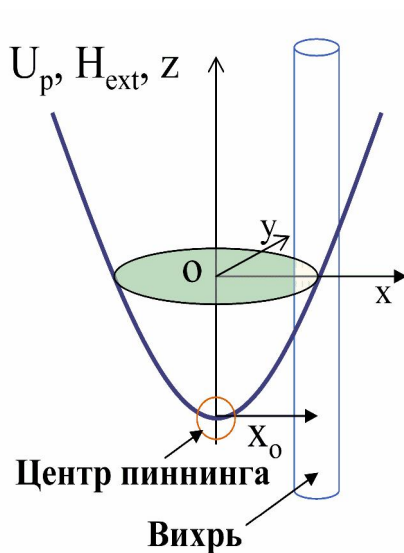


Рис. 6. Схематическое изображение движущегося вихря в потенциале пиннинга

$$J = \int_{r>\xi} dx dy \left(\frac{H^2}{2\mu_0} + \frac{1}{2} n_s \mu v_s^2 \right) =$$

$$\int_{r>\xi} dx dy \left(\frac{1}{2\mu_0} \right) \cdot (H^2 + \lambda^2 \cdot \text{rot}^2 H) =$$

$$= \frac{\lambda^2}{4\mu_0} [rH \cdot \text{rot}H]_{r=\xi} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left(\frac{\Phi_0}{\lambda} \right)^2 \ln \frac{\lambda}{\xi}.$$

В результате, после решения системы уравнений, был получен следующий закон дисперсии для вихревой линии [34]:

$$\omega = \frac{\hbar}{4 m_{eff}} k^2 \cdot \ln \frac{\lambda}{\xi}.$$

Для эффективной массы электрона авторы [34] использовали значение $m_{eff} \approx 50 m_e$ (m_e – масса свободного электрона), при $k^{-1} < 10^{-6} \text{ м}$ и $\ln(\lambda/\xi) \approx 4$ (что выполняется, например, для материалов типа Nb_3Sn), получаются частоты порядка мегагерц: $\omega \approx 2 \cdot 10^6 \text{ рад/сек}$.

В работах [35, 36] аналогичная задача решена при включении дополнительно в уравнение движения эффективной массы вихря, силы вязкости и силы пиннинга. Для такой ситуации был рассчитан спектр поперечных колебаний вихревой линии и выяснена роль всех сил, определяющих её динамику [35].

Рассмотрим уединенный вихрь, находящийся в жестком сверхпроводнике II рода (рис. 6). 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):

$$\vec{F}_l + \vec{F}_v + \vec{F}_{str} + \vec{F}_p = \mu \frac{d\vec{V}}{dt}, \quad (16)$$

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 кора вихря, μ – эффективная масса вихря на единицу длины.

Выбирая ось Oz вдоль оси вихря, и вводя вектор смещения $\vec{S} = (S_x, S_y, 0)$, можно записать силу пиннинга в виде:

$$\vec{F}_p = -\beta \cdot \vec{S}.$$

Для силы вязкого трения, действующей на вихрь, используем линейное приближение по скорости [14]:

$$\vec{F}_v = -\eta \vec{V}$$

$$\eta = \frac{1}{2} \cdot B_{c2} \cdot \sigma_n \Phi_0,$$

где B_{c2} – второе критическое поле, σ_n – проводимость в нормальном состоянии. Подставляя значения сил в (16) и проектируя последнее уравнение на оси Ox и Oy, получим систему уравнений для определения собственных частот.

С учетом того, что для рассматриваемых колебаний должно выполняться неравенство $k \ll 2\pi/\xi$, что для NbTi дает $k \ll 10^8 \text{ м}^{-1}$, для характерных значений $J = 0.385 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Кл} \cdot \text{м}}{\text{с}^2}$,

$\eta = 0.3569 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Кл}}{\text{м} \cdot \text{с}}$, $\alpha = 0.3683 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Кл}}{\text{м} \cdot \text{с}}$, $\beta = 0.1 \frac{\text{Кл}}{\text{м} \cdot \text{с}^2}$ [33] и $\mu = 10^{-18} \frac{\text{Кл}}{\text{м}}$ величина

$\left| \frac{Jk^2 + \beta}{(\alpha \pm i\eta)^2} \mu \right| \ll 1$, получим две ветви спектра:

$$\omega_1 \approx \frac{\alpha(Jk^2 + \beta)}{\alpha^2 + \eta^2} - \frac{(Jk^2 + \beta)^2 \cdot \mu \cdot (\alpha^3 - 3\alpha\eta^2)}{(\alpha^2 + \eta^2)^3} +$$

$$+ i \cdot \left(\frac{\eta(Jk^2 + \beta)}{\alpha^2 + \eta^2} - \frac{(Jk^2 + \beta)^2 \cdot \mu \cdot (3 \cdot \alpha^2 \eta - \eta^3)}{(\alpha^2 + \eta^2)^3} \right) \quad (17)$$

$$\omega_2 \approx \frac{\alpha}{\mu} + \frac{\alpha(Jk^2 + \beta)}{\alpha^2 + \eta^2} - \frac{(Jk^2 + \beta)^2 \cdot \mu \cdot (\alpha^3 - 3\alpha\eta^2)}{(\alpha^2 + \eta^2)^3} +$$

$$+ i \cdot \left(\frac{\eta}{\mu} - \frac{\eta(Jk^2 + \beta)}{\alpha^2 + \eta^2} + \frac{(Jk^2 + \beta)^2 \cdot \mu \cdot (3 \cdot \alpha^2 \eta - \eta^3)}{(\alpha^2 + \eta^2)^3} \right)$$

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 [34] при нулевых силах пиннинга и вязкости.

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.

Учет массы вихря в уравнениях движения приводит к возникновению второй ветви колебаний (17) с пороговой частотой равной $\alpha/m \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$, которая соответствует «циклотронной частоте» колебаний вихря, если взять для массы оценку, приведенную в работе [24]. Учет всех рассмотренных выше вкладов в массу вихря, может понизить это значение максимум на порядок. Тем не менее, она все равно будет на несколько порядков выше, чем частота наблюдаемых колебаний поверхностной магнитной индукции, описанных выше. Это может служить подтверждением того, что частота коллективных колебаний вихревой материи не определяется частотой колебаний отдельных вихрей, а имеет более сложную природу. По-видимому, следует рассматривать скорелированные колебания связок вихрей, закрепленных на центрах пиннинга. Если предположить, что структурными элементами колебательной системы являются связки вихрей, каждая из которых, по некоторым оценкам, может содержать до $10^5 - 10^6$ вихрей, становится понятной и величина, определенной нами, эффективной массы. Это масса всей связки, но тогда эффективная масса отдельного вихря будет соответствовать значению, приведенному, например, в работе [25]. В пользу такой трактовки говорят и результаты, представленные в обзоре [6],

где проанализированы области магнитных полей и температур, в которых пиннингуются изолированные вихри, малые и большие связки вихрей. Область магнитных полей и температур, в которой работаем мы, как раз и соответствует области закрепления больших связок вихрей.

Используя полученное значение частоты второй ветви колебаний вихря сравним энергию колебаний с энергией распаривания, которая, как известно, определяется следующим выражением: $2\Delta = 3.52kT_c$, что для ниобиевого сверхпроводника дает 5×10^{-22} Дж, в то время как энергия колебаний составляет 10^{-22} Дж, т.е. в 5 раз меньше, что говорит о возможности существования и наблюдения колебаний в указанном диапазоне.

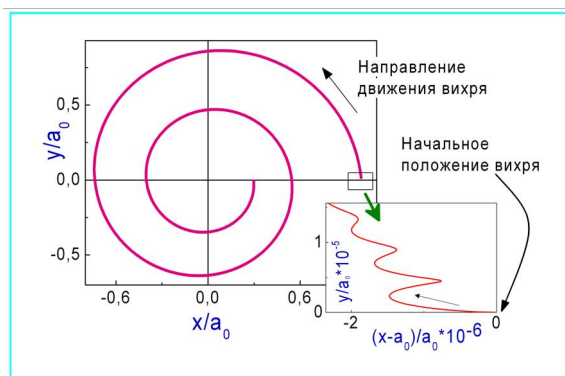


Рис. 7. Траектория вихревой линии в случае учета сил пиннинга, Лоренца и вязкости для $\kappa=0$. Начальное положение вихря задается координатами $x=a$, $y=0$. Начальная скорость предполагается равной нулю: $V_x=V_y=0$

здается сильно отличающимися временными масштабами в соответствии с диапазонами частот первой и второй ветви спектра (10^4 Гц и 10^{12} Гц) и амплитуд колебаний. Поэтому рисунок, представляющий траекторию движения содержит два графика, отдельно начальный этап движения и завершающий. Начальный этап движения охватывает масштаб $\tau_1=10^{-11}$ с и представляет высокочастотные быстро затухающие ($\gamma_2 \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$) колебания. Траектория на масштабе $\tau_3=10^{-4}$ с, как следует из рисунка, представляет собой сходящуюся спираль. Поведение траектории на начальном участке обусловлено конечной величиной эффективной массы.

Выводы. Масса вихря обусловлена многими факторами, определяющими как его взаимодействие с окружающей сверхпроводящей средой, так и состояние его движения в этой среде. Известные экспериментальные результаты по определению удельной эффективной массы вихря дают значения, на несколько порядков превышающие ее теоретические оценки. На сегодняшний день, нет однозначного объяснения наблюдаемым расхождениям между экспериментальными и теоретическими данными. Этот вопрос требует проведения дальнейших исследований и более детального анализа.

РЕЗЮМЕ

Проаналізовано механізми виникнення ефективної маси вихру Абрікосова, проведено оцінку її величині на основі експериментальних даних, а також оцінена роль цієї маси у спектрі коливань ізольованої вихревої лінії при урахуванні сил пінінгу та в'язкості.

SUMMARY

The mechanisms of the origin of effective mass of Abrikosov vortex have been analyzed; the estimation of the magnitude has been carried out basing on the experimental data and the role of the mass in the spectrum of oscillations of a single vortex line with taking into account the forces of pinning and viscosity.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шубников Л.В. Магнитные свойства сверхпроводящих металлов и сплавов / Л.В.Шубников, В.И.Хоткевич, Ю.Д.Шепелев, Ю.И. Рябинин // ЖЭТФ – 1937. – Т. 7, №2. – С. 221-227.
2. Горьков Л.П. Движение вихрей и электросопротивление сверхпроводников второго рода в магнитном поле / Л.П.Горьков, Н.Б. Копнин // УФН. – 1975. – Т. 116. – С. 413-448.
3. Shklovskij V.A. Local self-heating of flux bundle during its motion // ФНТ – 1994. – Т.20, №8. – С. 843-844.
4. Huebener R.P. Dynamics of magnetic flux structures in superconductors / Huebener R.P. // Phys. Reports. – 1974. – Vol.13. – P. 144-189.
5. Kopnin N. B. Vortex dynamics and mutual friction in superconductors and Fermi superfluids // Rep. Progr. Phys. – 2002. – Vol.65. – P.1633-1678.

6. Kopnin N.B. Dynamic vortex mass in clean Fermi superfluids and superconductors / N.B. Kopnin, V.M. Vinokur. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol. 81. – P. 3952-3955.
7. Thouless D.J. Vortex mass in superfluid at low frequencies. /D.J. Thouless, J.R. Anglin. //Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 99. – P. 105301.
8. Blatter G. Vortices in high-temperature superconductors / G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin and V.M. Vinokur // Rev. Mod. Phys. – 1994. – Vol. 66. – P. 1125-1388.
9. Ao P. Tunneling of a quantized vortex: roles of pinning and dissipation /P. Ao and D. J. Thouless // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 72. –P. 132 -135.
10. а) G.E. Volovik. *Pis'ma v ZhETF* **67**, 502 (1998); б) Volovik G. Comment on vortex mass and quantum tunneling of vortices / G. Volovik // JhETF Lett. – 1997. – Vol. 65. – P. 201-206.
11. N. B. Kopnin, Theory of Nonequilibrium Superconductivity /Kopnin N. B. // (Oxford University Press, Oxford, 2001).
12. Suhl H. Inertial mass of a moving fluxoid / H. Suhl // Phys. Rev. Lett. – 1965. – Vol. 14. – P. 226-229.
13. Stephen M.J. Weak time dependence in pure superconductors / M.J. Stephen and H. Suhl // Phys. Rev. Lett. – 1964. – Vol. 13. – P. 797-799.
14. Strnad A.R. Dissipative mechanism in type-II superconductors / A.R. Strnad, C.F. Hempstead, Y.B. Kim // Phys. Rev. Lett. – 1964. – Vol. 13. – P. 794-797.
15. Stephen M.J. Viscosity of Type-II Superconductors / M.J. Stephen, J. Bardin // Phys. Rev. Lett. – 1965. – Vol. 14. –P.112-113.
16. Baym G. The Hydrodynamics of Rotating Superfluids / G. Baym, E. Chandler // Journ. Low Temp. Phys. – 1983. – Vol. 50. – P. 57-87.
17. Копнин Н.Б. Частотные особенности диссипации в смешанном состоянии чистых сверхпроводников второго рода при низких температурах / Н.Б. Копнин // Письма в ЖЭТФ. – 1978. – Т. 27. – с. 417-423.
18. Sonin E.B. Vortex motion in charged and neutral superfluids / E.B. Sonin, V.B. Geshkenbein, A. Otterlo, G. Blatter // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 575-581.
19. Van Otterlo A. Vortex dynamics and Hall anomaly: a microscopic analysis / A. van Otterlo, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, and G. Blatter // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 75. – P. 3736-3742.
20. Šimánek E. Inertial mass of fluxon in deformable superconductor / E. Šimánek // Phys. Let. A. – 1991. – Vol. 154. – P.309-311.
21. Coffey M.W. Deformable superconductor model for the fluxion mass / M.W. Coffey // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49. – P. 9774-9777. M.W.
22. Duan J.-M. Inertial mass of a fluxon in superconductor due to the strain field/ J.-M. Duan, E. Šimánek. //Phys. Let. A. – 1994. – Vol. 190. – P. 118-122.
23. Chudnovsky E.M. Inertial mass of the Abrikosov vortex / E.M. Chudnovsky, A.B. Kuklov. // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91. – P. 067004-1-067004-4.
24. Gittleman J.I. The pinning potential and high frequency studies of type-II superconductors / J.I. Gittleman, B. Rosenblum // J. Appl. Phys. – 1968. – Vol. 39. – P. 2617-2621.
25. Филь В.Д. Масса Абрикосовского вихря / В.Д. Филь, Т.В. Игнатова, Д.В. Филь, Н.Г. Бурма, А.И. Петришин, Н.Ю. Шицевалова. // ФНТ. – 2007. – Т. 33. – С. 1342-1346.
26. Чабаненко В.В. Возбуждение колебаний магнитной индукции в пластине Nb-Ti в результате термомагнитной лавины потока / В.В. Чабаненко, В.Ф. Русаков, В.А. Ямпольский, Г. Шимчак, С. Пехота, С. Васильев, А. Набьялек // ФНТ. – 2002. – Т. 28, №6. – с.548-552.
27. Chabanenko V.V. The Structure of Magnetic Avalanches: Experiment and Model for Avalanche Vortex Matter Penetration / V.V. Chabanenko, V.F. Rusakov, V. Yampol'skii, S. Vasiliev, A. Nabialek, G. Szymczak, S. Piechota, O. Mironov // J. Low Temp. Phys. – 2003. – Vol. 130 (3/4). – P. 165-174.
28. Chabanenko V.V. Oscillation mode in the screening properties of Nb-Ti plate as a result of flux jump / V.V. Chabanenko, V.F. Rusakov, A. Nabialek, S. Piechota, S. Vasiliev, H. Szymczak // Physica C. – 2002. – Vol. 369. – P. 77-82.
29. Mironov O.A. Proc. 10th International Conference on Narrow Gap Semiconductors and Related Small Energy Phenomena, Physics and Applications (NGS 10), Published by the Institute Pure and Applied Physics, Tokyo / O.A. Mironov, V.T. Igumenov, V.M. Konstantinov, L. Dobrzanski, A. Gilewski, T. Palewski, J. Klamut, D. Poplavsky, M.L. Hsieh, R.A. Stradling – Japan. IPAP Conf. Series 2 – 2001. – P. 151-154.
30. Chabanenko V.V. The structure of vortex matter avalanches in a niobium plate / V.V. Chabanenko, V.F. Rusakov, S. Piechota, A. Nabialek, S. Vasiliev, H. Szymczak // Physica C. – 2002. – Vol. 369. – P. 82-86.
31. Nowak E.R. Magnetic flux instabilities in superconducting niobium rings: tuning the avalanche behavior / E.R. Nowak, O.W. Taylor, Li Liu, H.M. Jaeger, T.I. Selinder // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55. – P. 11702 – 11705.
32. Coffey H.T. Distribution of magnetic fields and currents in type II superconductors / H.T. Coffey // Cryogenics. – 1967. – Vol. 7. – P. 73-77.
33. Кемпбелл П. Критические токи в сверхпроводниках / П. Кемпбелл, Д. Иветс – М.: Мир, 1975. – 332 с.
34. De Gennes P.G. Collective modes of vortex lines in superconductors of the second kind / P.G. de Gennes, J. Matricon // Rev. Mod. Phys. – 1964. – Vol. 36, №1. – P. 45-50.
35. Русаков В.Ф. Спектр колебаний одиночного вихря Абрикосова / В.Ф. Русаков, С.В. Васильев, В.В. Чабаненко, А.Ю. Юров // Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки. – 2005. – Вип. 1, ч. 2. – С. 260-263.
36. Rusakov V. Oscillating Dynamics and Trajectory of the Single Vortex Line / V. Rusakov, S. Vasiliev, V. Chabanenko, A. Yurov, A. Nabialek, S. Piechota, H. Szymczak. // Acta Phys. Pol. A. – 2006. – Vol. 109, № 4-5. – P. 641-646.

Поступила в редакцію 20.11.2009 г.

УДК 537.63; 544.63

ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ
НА ОСНОВІ Fe I Fe₃O₄.

С.В.Горобець*, О.Ю.Горобець*, О.К.Двойненко*, Ю.О.Кузнєцов*,

*Національний технічний університет України «КПІ»

Вступ. Дрібнодисперсні порошки на основі Fe, Co, Ni, їх сплавів та феритів отримують широке розповсюдження в різних галузях науки і техніки.

Найбільш вагоме застосування магнітні наночастки здобувають в біомедичній інженерії. Їх використовують в якості контрастних речовин для магнітно-резонансної томографії (МРТ), селективного гіпертермічного нагрівання певних видів клітин і молекулярних структур [1, 2], цільового транспорту ліків [3, 4], в якості сорбентів та магнітних міток для біосорбентів в магнітокерованій сепарації [5] тощо.

Підвищений інтерес до магнітних нанооб'єктів пояснюється їх малими розмірами, які спричиняють відмінні від масивних матеріалів фізико-хімічні характеристики. Особливо помітно відмінності проявляється в магнітних властивостях.

Вивченню магнітних властивостей наноматеріалів присвячена велика кількість робіт [6-9]. Дослідження проводять різними методами, які можна розділити на дві групи - магнітні методи, де проводиться вимірювання сили, що діє на зразок в магнітному полі [7], та індукційні, що ґрунтуються на зміні електричних параметрів котушки при внесенні всередину неї досліджуваного матеріалу [8].

В даній роботі приводяться величини магнітної сприйнятливості дрібнодисперсних порошків, отримані радіотехнічним резонансним методом, що відноситься до індукційних методів вимірювання.

Теоретичне обґрунтування методу. Сутність запропонованого радіотехнічного резонансного методу полягає у знаходженні зсуву резонансної частоти LC -контур, що забезпечується зміною індуктивності при внесенні порошкового зразку в соленоїд.

Індуктивність соленоїда визначається співвідношенням:

$$L = k\mu\mu_0 N^2 \frac{S}{l} \quad (1)$$

де μ_0 – магнітна постійна, що дорівнює $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, μ – магнітна проникність середовища в соленоїді, N – число витків соленоїда, l – довжина соленоїда, S – площа перетину соленоїда, k – коефіцієнт, який залежить від співвідношення довжини та діаметра витка соленоїда.

Для випадку соленоїда з повітряним простором всередині $\mu = 1$. Його індуктивність складає:

$$L_0 = k\mu_0 N^2 \frac{S}{l} \quad (2)$$

При внесенні в соленоїд порошкового зразку, його індуктивність зміниться і дорівнюватиме:

$$L = k\mu\mu_0 N^2 \frac{S}{l} \quad (3)$$

Зміна індуктивності складе:

$$\Delta L = L - L_0 = k(\mu - 1)\mu_0 N^2 \frac{S}{l} = \chi\mu_0 N^2 \frac{S}{l} k \quad (4)$$

де χ – магнітна сприйнятливості порошкового зразка.

Резонансна частота LC -контур пов'язана з індуктивністю соленоїда та ємністю конденсатора співвідношенням:

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \text{ або } f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (5)$$

де ω – циклічна частота. Резонансна частота LC -контур:

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_0 C}} \quad (6)$$

Резонансна частота LC -контур з порошковим зразком:

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (7)$$

Зсув резонансної частоти при зміні індуктивності соленоїда при внесенні порошкового зразка складає:

$$|\Delta\omega| = |\omega - \omega_0| = \frac{1}{\sqrt{C}} \left(\frac{1}{\sqrt{L_0 + \Delta L}} - \frac{1}{\sqrt{L_0}} \right) = \left| \frac{1}{\sqrt{L_0 C}} \left(\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right) \right| \quad (8)$$

$$\text{При } \frac{\Delta L}{L_0} \ll 1$$

$$|\Delta\omega| \approx \left| \omega_0 \left(1 - \frac{\Delta L}{2L_0} - 1 \right) \right| = \omega_0 \left| \frac{\Delta L}{2L_0} \right| = \omega_0 \frac{\chi \mu_0 N^2 \frac{S}{l} k}{2 \mu_0 N^2 \frac{S}{l} k} = \frac{\omega_0 \chi}{2} \quad (9)$$

З цього співвідношення магнітна сприйнятливості порошку:

$$\chi = \frac{2\Delta\omega}{\omega_0} \Rightarrow \chi = \frac{2\Delta f}{f_0} \quad (10)$$

Намагніченість об'єму котушки M , що створюється магнітним полем соленоїда, визначається співвідношенням:

$$M_c = \frac{m}{V_c} = \chi H_0 \quad (11)$$

де m – магнітний момент, V_c – об'єм соленоїда, H_0 – магнітне поле соленоїда.

Намагніченість порошкового зразка, внесеного в соленоїд M_p дорівнює:

$$M_p = \frac{m}{V_p} = \chi_p H_0 \quad (12)$$

де V_p – об'єм порошкового зразка, що вноситься в соленоїд, χ_p – ефективна магнітна сприйнятливості порошкового зразка в соленоїді.

З формул (11, 12) магнітний момент відповідно дорівнює:

$$m = \chi H_0 V_c, \quad m = \chi_p H_0 V_p \quad (13)$$

Прирівнюючи вирази для магнітного моменту, отримуємо:

$$\chi H_0 V_c = \chi_p H_0 V_p \quad (14)$$

Звідси:

$$\chi V_c = \chi_p V_p \quad (15)$$

$$\chi_p = \frac{\chi V_c}{V_p} = \frac{\chi V_c \rho_p}{V_p \rho_p} = \frac{\chi}{m_p} V_c \rho_p = \frac{2\Delta f}{f_0} V_c \rho_p \quad (16)$$

де ρ_p – густина порошку, m_p – маса зразка.

Таким чином, формула (16) визначає ефективну магнітну сприйнятливості χ_p порошкового зразка.

Методика проведення експерименту. На рис. 1 приводиться блок-схема експериментальної установки для радіотехнічного резонансного методу дослідження магнітної сприйнятливості порошкових зразків (а) та конструкція спеціально виготовленого безкаркасного соленоїда з контейнером для порошку (б).

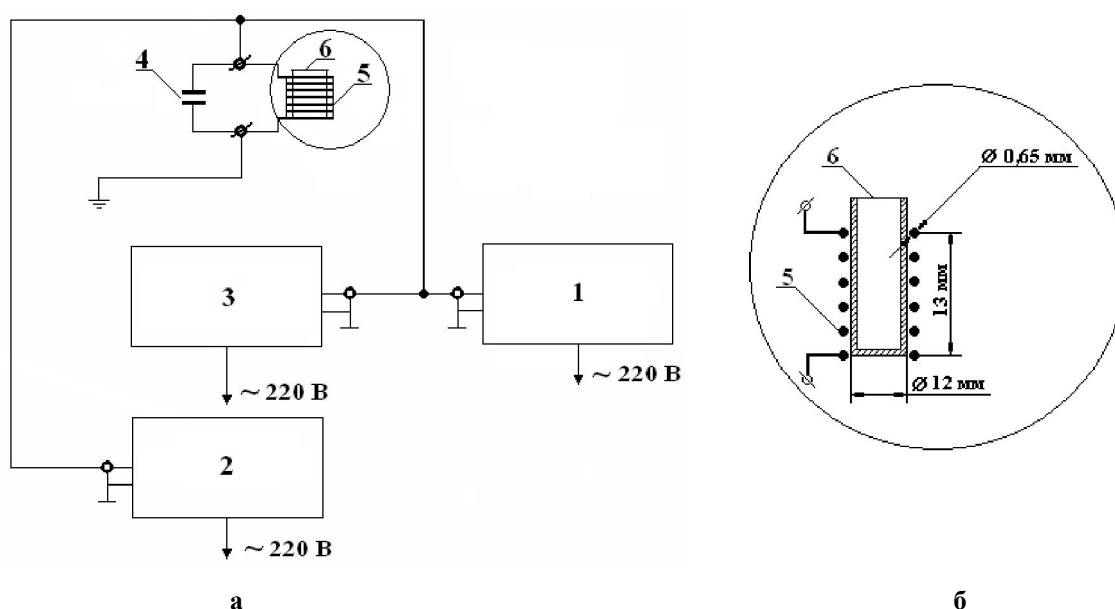


Рис. 1. Блок-схема установки (а) і конструкція соленоїду з контейнером для зразку (б)

Установка містить осцилограф С1-93 (1), електронний частотомір обчислювальний ЧЗ-64/1 (2), вимірювач добротності ВМ 560 Tesla (3) та LC -контур. LC -контур складається з конденсатора C (4) і соленоїда L (5), виготовленого з мідного проводу. Всередину соленоїду співвісно вноситься циліндричний контейнер (6) для зразку.

Сигнал від генератора вимірювача добротності (3) подають на LC -контур. За допомогою осцилографа (1) здійснюють візуальне спостереження за сигналом. Частотоміром (2) визначають величину резонансної частоти контуру.

Визначення магнітної сприйнятливості проводять на частотах 12-20 МГц з похибкою, що не перевищує 0,2 %.

Результати досліджень. Досліджують 6 зразків для біомедичного застосування, наданих Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України. Порошки отримують методом електронно-променевого випаровування Fe і Fe_3O_4 в сольові матриці NaCl і KCl за різних температур підкладки [10].

Магнітні властивості оцінюють шляхом вимірювання резонансної частоти LC -контуру без порошку і з порошком. В таблиці приведені розраховані за формулою (16) безрозмірні і в одиницях $\text{м}^3/\text{кг}$ значення ефективної магнітної сприйнятливості порошкових зразків та величина D_{cp} середнього розміру часток порошків.

Таблиця.

Значення ефективної магнітної сприйнятливості нанопорошків

№ зразка	Позначення	$\chi_p \cdot 10^{-6}$, $\text{м}^3/\text{кг}$	χ_p	D_{cp} , нм
1	Fe-NaCl, (40-50°C)	320	1,6	12,5
2	Fe-NaCl, (65-125°C)	220	1,1	20
3	Fe-NaCl, (280-300°C)	180	0,9	40
4	Fe-NaCl, (400°C)	120	0,6	70
5	Fe_3O_4 -KCl (екран)	401	2,0	
6	Fe_3O_4 -KCl (підкладка)	36	0,18	

З таблиці видно, що серед зразків серії Fe в сольовій матриці NaCl найбільшу ефективну магнітну сприйнятливість має Fe-NaCl, отриманий при температурі 40-50°C, з середнім розміром часток 12,5 нм. Його величина складає 1,6. З ростом температури синтезу до 400°C та середнього розміру часток до 70 нм величина χ_p монотонно зменшується до 0,6.

У порошоків серії Fe₃O₄ в сольовій матриці KCl найбільшу магнітну сприйнятливість має зразок Fe₃O₄-KCl (екран). Крім того, його магнітні властивості найкращі серед наданих речовин – 2,0. Магнітні властивості зразка Fe₃O₄-KCl (підкладка) найслабші, значення магнітної сприйнятливості потрапляє в область похибки методу вимірювання.

В роботі [9] магнітна сприйнятливість часток Fe₃O₄ розміром 20-30 нм становить 2,9. В [8] магнітна сприйнятливість магнетитових магнітних рідин становить 4.71 і 6.36 в залежності від використаного ПАВ. Дещо менші значення магнітної сприйнятливості досліджуваних порошкових зразків можна пояснити особливостями технології їх синтезу [10].

Для зразка Fe в сольовій матриці NaCl, отриманого при температурі 40-50°C, досліджують, яка кількість порошку необхідна для вимірювання магнітної сприйнятливості радіотехнічним резонансним методом. На рис. 2 наведено графік залежності величини χ_p від маси порошку.

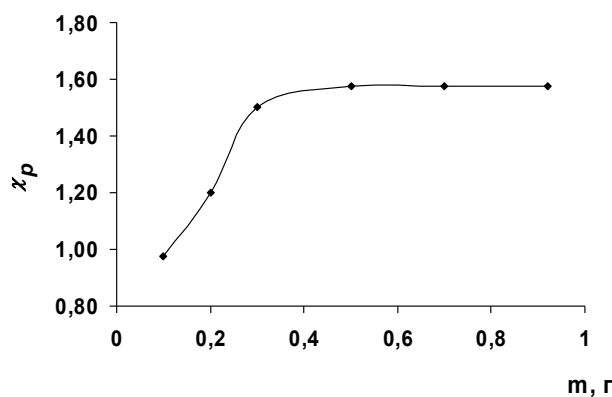


Рис. 2. Графік залежності магнітної сприйнятливості від кількості порошку

З приведенного графіку видно, що для вимірювання магнітної сприйнятливості радіотехнічним резонансним методом потрібно $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ кг порошку.

Висновки. Запропонований в дані роботі метод дозволяє просто і доступно, без використання складного обладнання, здійснювати визначення магнітної сприйнятливості нанооб'єктів.

Серед порошкових зразків, наданих Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, найбільшу магнітну сприйнятливість має порошок Fe₃O₄ в сольовій матриці KCl (екран). Проте порошок Fe₃O₄-KCl (підкладка) має найслабші магнітні властивості.

Серед зразків серії Fe в сольовій матриці NaCl найкращі магнітні властивості мають наночастки Fe-NaCl, отримані при температурі 40-50°C. Зі збільшенням температури синтезу та середнього розміру часток порошоків їх магнітна сприйнятливість монотонно знижується.

Значення магнітної сприйнятливості досліджуваних зразків нижчі за приведені в літературі, що можна пояснити технологією отримання порошоків.

Завдяки тому, що насичення величини χ_p в залежності від наважки порошку Fe в сольовій матриці NaCl, отриманого при температурі 40-50°C, відбувається дуже швидко, для визначення магнітної сприйнятливості достатньо невелика кількість зразка.

РЕЗЮМЕ

Определена величина магнитной восприимчивости мелкодисперсных порошков на основе Fe и Fe₃O₄. Установлено влияние температуры синтеза образцов на их магнитные характеристики. Исследования проводятся радиотехническим резонансным методом.

SUMMARY

Determined the value of the magnetic susceptibility low-disperse nanopowders which were produced of the basis of Fe i Fe₃O₄ was made. The influence of temperature of synthesis of samples on their magnetic characteristics was established. Researches were performed using the radio-technical resonance method.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Arruebo M. Magnetic nanoparticles for drug delivery / M.Arruebo, R.Fernández-Pacheco, M.Ricardo Ibarra, J.Santamaria // *Nanotoday*. – 2007. – V. 2, № 3. – P.22-32.
2. Jordan A. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles / A.Jordan, R.Scholtz, P.Wust, H.Fhling, R.Felix // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – 201. – P. 413-419.
3. Laura L. Vatta, Koch Magnetic nanoparticles: Properties and potential applications / Laura L. Vatta, Ron D. Sanderson, and Klaus R. // *Pure Appl. Chem.* – 2006. – V. 78, № 9. – P.1793-1801.
4. Налескіна Л.А. Сьогодення та перспективи створення наносистем спрямованої доставки лікарських препаратів до пухлинних клітин / Л.А.Налескіна, Н.В.Бородай, В.Ф.Чехун // *Онкологія*. – 2009 – Т. 11, № 3. – С.166-173.
5. Patzak M. Development of magnetic biosorbents for metal uptake / M.Patzak, P.Dostalek, R.Fogarty, I.Safarik, J.Tobin // *Biotechnology Techniques* – 1997. – V. 11, № 7 – P. 483-487.
6. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю.Юрков // *Успехи Химии*. – 2005. – 74 (6). – С.539-574.
7. Толочко О.В. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке / О.В.Толочко, Д.-В.Ли, Ч.-Дж.Чой, Д.Ким, Мохаммад Ариф // *Письма в ЖТФ*. – 2005. – Т. 31, вып. 18. – С. 30-36. Куникин С.А. О резонансном эффекте во вращающейся магнитной жидкости / С.А.Куникин, Д.В.Гладких, Ю.И.Диканский // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80, вып.2. – С. 41-44.
9. Amy L. Oldenburg et al. Magnetomotive contrast for *in vivo* optical coherence tomography / L. Amy // *Optics Express*. – 2005. – V. 13, №. 17 – P. 6598- 6614.
10. Курапов Ю.А. Наночастиці магнетита, отримані способом конденсації молекулярних пучків в вакуумі / Ю.А.Курапов, Г.Г.Дидикин, С.М.Романенко, С.Е.Литвин // *Електронно-лучевые процессы* – 2009. – 3. – С.26-28.

Надійшла до редакції 15.05.2010 р.

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 541.127:542.943:535.379

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.В.Белый, Н.И.Белая

Введение. Воздействие на человека неблагоприятных факторов окружающей среды, таких как УФ-излучение, радиация, загрязнение атмосферы и пищевых продуктов химическими соединениями, приводит к образованию избыточного количества свободных радикалов, которые ускоряют процесс окисления в организме и тем самым вызывают возникновение ряда патологических заболеваний [1]. Применение биоантиоксидантов в индивидуальном виде и в составе природных смесей является разумным решением данной проблемы.

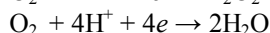
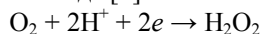
Источниками антиоксидантов для человека могут быть не только фрукты, овощи, пищевые продукты на растительной основе, но и биологически активные добавки (БАД) в виде растительных экстрактов, антиоксидантные свойства которых обусловлены содержанием в них биологически активных веществ фенольной природы – флавоноидов, фенолкарбоновых кислот, кумаринов и т.д. [2]. Препараты лекарственных растений используются также для стабилизации окислительной порчи многих пищевых жиросодержащих продуктов. На основе экстрактов создаются различные пищевые добавки, лекарственные препараты, призванные не только повышать антиоксидантный статус в организме человека, но и стимулировать различные обменные процессы.

Такая востребованность растительных экстрактов привела к неконтролируемому росту ассортимента БАД на их основе. Поэтому в сложившейся ситуации на первый план выносятся проблемы разработки методов количественной оценки антиоксидантной активности (АОА) комплексных препаратов. Основным препятствием на пути таких исследований является ограниченный круг применяемых методов определения АОА, в большинстве своем дорогостоящих, неэффективных и зачастую трудоемких. Кроме того, результаты исследований часто несопоставимы, так как получены в разных модельных системах, не отражающих окислительные процессы организма человека и животного. Поэтому поиск других альтернативных методов определения антиокислительной эффективности лекарственных препаратов, пищевых продуктов и растительных объектов представляет актуальную задачу.

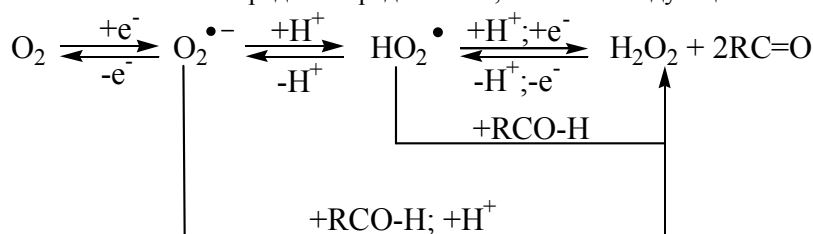
Вольтамперометрический метод определения АОА обладает рядом существенных преимуществ перед другими методами [3]. Во-первых, данный метод относится к экспрессным и позволяет провести определение в течение нескольких минут. Во-вторых, метод применим как в гомофазных, так и в гетерофазных системах. В-третьих, без изменения аппаратного оформления метод применим как в водных, так и в неводных растворах. Метод обладает селективностью и низким порогом определения, поскольку влияние на ход электрохимического процесса в условиях определения могут оказывать только вещества, способные окисляться-восстанавливаться. Одним из важнейших преимуществ метода является то, что измерения (при соответствующем аппаратном оформлении) могут быть выполнены *in vivo*.

Целью данной работы является оптимизация методики вольтамперометрического определения антиоксидантной активности веществ на примере аптечных экстрактов различных лекарственных трав.

Основной раздел. В основу вольтамперометрического метода положены следующие реакции восстановления кислорода, протекающие на катоде [4]:



Антиоксиданты (RCO-H) влияют на кинетику процесса электровосстановления O_2 (ЭВ O_2) благодаря реакции взаимодействия с активными кислородными радикалами, согласно следующей схеме:



В присутствии таких веществ наблюдается уменьшение тока электровосстановления кислорода. Чем выше антиоксидантная активность вещества, тем сильнее относительное уменьшение тока $\left(\frac{I_i}{I_0}\right)$. По

соотношению падения тока в исследуемой системе к падению в системе с веществом, принятым в качестве стандарта, можно вычислить так называемый критерий антиоксидантной активности:

$$K = \frac{I_i}{I_0} \cdot \frac{1}{C_{AO}},$$

где I_i – ток электровосстановления кислорода в присутствии антиоксиданта в растворе, мкА; I_0 – ток в отсутствие антиоксиданта в растворе, мкА; C_{AO} – концентрация антиоксиданта. В качестве стандартного вещества часто используются в водных системах – кверцетин, галловая кислота, в жирорастворимых – ионол.

В экспериментах использовалась электрохимическая ячейка, состоящая из пластинчатого платинового катода, проволочного платинового электрода сравнения с полупроницаемой мембраной и хлорсеребряного электрода сравнения. Электрохимическая ячейка предназначена для регистрации изменения тока ЭВ O_2 под влиянием исследуемых веществ.

Для оценки работоспособности изготовленных электродов необходимо было установить влияние скорости развертки потенциала на отклик электрода, зависимость тока от концентрации кислорода (или антиоксиданта) в растворе, стабильность показаний электродов.

Исследование влияния скорости развертки на отклик электрода в электрохимической ячейке показало (рис. 1.), что применение слишком высоких скоростей развертки в наших условиях нецелесообразно, поскольку определить потенциал полуволны и плато диффузионного тока невозможно (рис. 1, кривая 1). При снижении скорости появляются искажения вольтамперометрической кривой в виде пиков (рис. 1, кривая 2), высота которых, пропорциональна концентрации кислорода. При использовании скоростей развертки меньше 50 мВ/с (вплоть до снятия кривой по точкам с ручной установкой потенциала) кривая принимает форму, близкую к классической (рис. 1, кривая 3), которая соответствует восстановлению кислорода по приведенным реакциям. Поэтому во всех дальнейших исследованиях скорость развертки устанавливалась в 20 мВ/с.

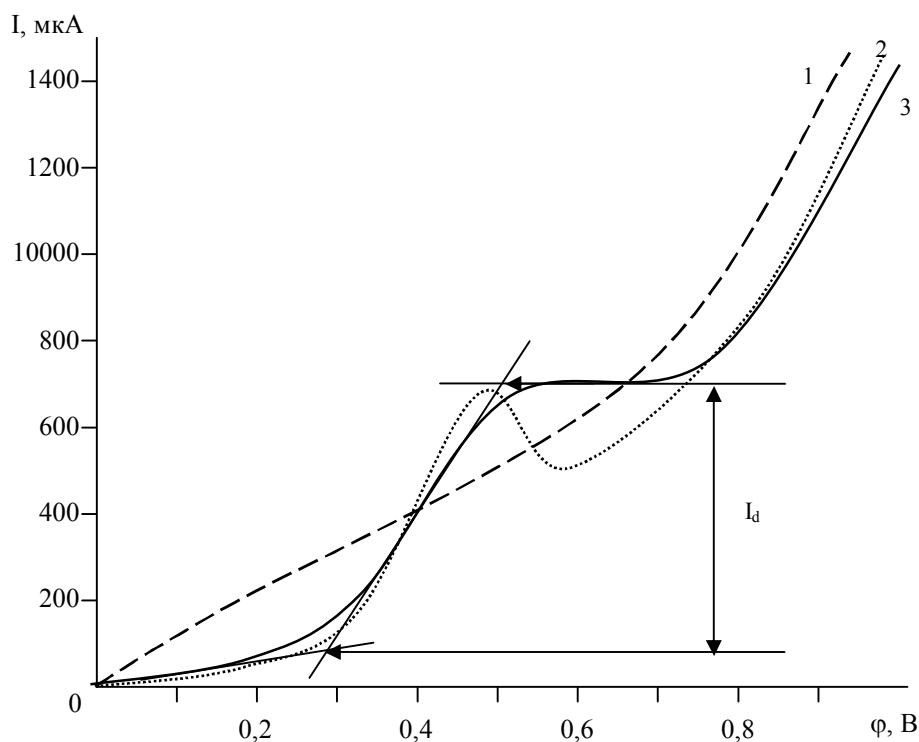


Рис. 1. Вольтамперограмма электровосстановления кислорода в 0,2 Н растворе серной кислоты при различных скоростях изменения потенциала рабочего электрода: 1 – 1 В/с; 2 – 0,5 В/с; 3 – 0,05 В/с

Поскольку основной задачей исследований является оценка АОА, предварительно были проведены исследования реакции электродной системы на добавку известного природного антиоксиданта – галловой кислоты. По точной навеске галловой кислоты был приготовлен рабочий раствор, который хранился в колбе с притертой пробкой для исключения реакции с кислородом воздуха. В электрохимическую ячейку добавлялась аликвота раствора, буферный электролит (0,2 Н серная кислота), объем раствора доводился дистиллированной водой до 75 мл, затем опускали электроды и выполняли измерения. Исследования показали линейную зависимость величины диффузионного тока от количества антиоксиданта (рис. 2.), что является основным условием применимости метода для оценки АОА. В дальнейшем относительную АОА можно будет оценивать по соотношению падения диффузионного тока при добавлении одинаковых количеств антиоксидантов.

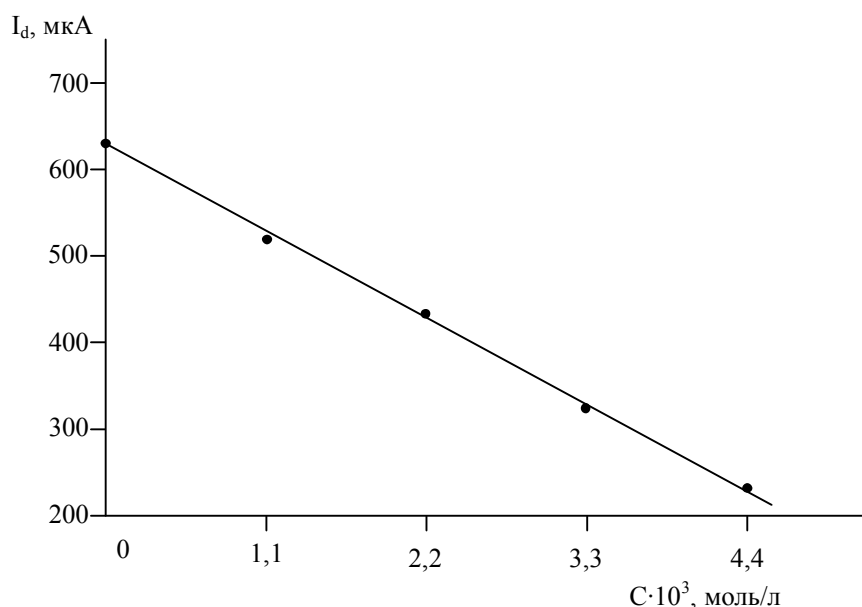


Рис. 2. Зависимость величины диффузионного тока от концентрации галловой кислоты

Для определения достоверности измерений АОА был проведен эксперимент по методу «введено-получено»: в ячейку вводилось точное количество галловой кислоты, которое затем определялось по показаниям диффузионного тока в ячейке с помощью градуировочного графика (рис. 2.) и сравнивалось с реально введенным. Была введена аликвота, содержащая $8,36 \cdot 10^{-4}$ моль галловой кислоты, определено $8,1 \cdot 10^{-4}$ моль. Таким образом, относительная погрешность измерений не превысила 3%.

Известно [3], что со временем поверхность твердых электродов пассивируется, вследствие чего изменяется отклик электродов. Для восстановления активности используются различные методы – механическая очистка, травление в растворах кислот, очистка электродов путем переполюсовки в рабочем растворе или в иных растворах. В нашей работе использован последний приём. Для обеспечения стабильности электродов применяли очистку путем импульсного переключения полярности электродов в диапазоне -300 до +300 мВ в растворе азотной кислоты в воде (1:5), заканчивая процесс положительным потенциалом, противоположным рабочему. Использование такого варианта обеспечивает достаточную воспроизводимость результатов.

С помощью отработанной методики исследовали антиоксидантную активность наиболее востребованных аптечных экстрактов различных лекарственных растений. Аптечные водно-спиртовые экстракты валерианы, пустырника, пиона, боярышника, календулы, эхинацеи предварительно стандартизировались по сухому остатку методом гравиметрии, в них также определялось содержание фенольных соединений в пересчёте на таннин методом Левентала-Найбауэра [5]. Результаты исследований приведены в табл.

Для исследования электрохимического поведения экстрактов в электрохимическую ячейку вводился объем экстракта, который содержит 0,1 г сухого остатка, дозировка выполнялась микробюреткой. Ячейка заполнялась фоновым электролитом, в нее погружали электроды и снимали кривые зависимости тока от потенциала (рис.3, 4).

Таблица. Характеристики аптечных экстрактов некоторых лекарственных растений

Экстракт	Плотность, г/см ³	Сухой остаток (С.О.), масс.%	Объем экстракта, содержащийся в 0,1 г сухого остатка, мл	Содержание фенольных соединений (ФС) в сухом остатке, масс.%	Коэффициент АОА, К·100
Пион	0,959	2,26	4,61	44,5	1,68
Пустырник	0,904	2,97	3,72	10,6	0,99
Эхинацея	0,959	2,13	4,90	7,76	0,15
Календула	0,909	2,90	3,79	3,45	0,69
Валериана	0,900	4,65	2,39	5,82	0,76
Боярышник	0,906	2,90	3,80	3,04	1,30

Учитывая, что при разных потенциалах могут проходить разные электрохимические реакции, то для исследования экстрактов между собой вычисляли критерий антиоксидантной активности по сравнению с галловой кислотой [3]:

$$K = \frac{I_{AO}}{I_{ГК}} \cdot \frac{C_{ГК}}{C_{AO}},$$

где I_{AO} и $I_{ГК}$ – диффузионный ток в присутствии антиоксиданта (экстракта) и галловой кислоты соответственно, $C_{ГК}$ и C_{AO} – концентрация антиоксиданта (экстракта) и галловой кислоты.

На основании полученных результатов можно сказать, что в составе ряда экстрактов присутствуют по крайней мере две группы действующих веществ. Так, в экстракте пиона (рис. 3, кривая 1), вольтамперометрические кривые имеют три перегиба, первый из которых связан с влиянием фона (рис. 3, кривая 2), остальные – с потенциалом полуволны $\sim 0,75$ и $\sim 0,95$ В, вероятно, с влиянием разных групп фенолов. На кривых в экстрактах календулы, валерианы, пустырника и боярышника присутствует только перегиб с потенциалом полуволны $\sim 0,95$ В (рис. 4.). Связать перегибы с индивидуальными фенолами не представляется возможным, так как в состав лекарственных растений входит большое количество различных веществ, в том числе проявляющих антиоксидантную активность [2], поэтому антиоксидантная активность сравнивалась в реакциях, проходящих при потенциале 0,95 В.

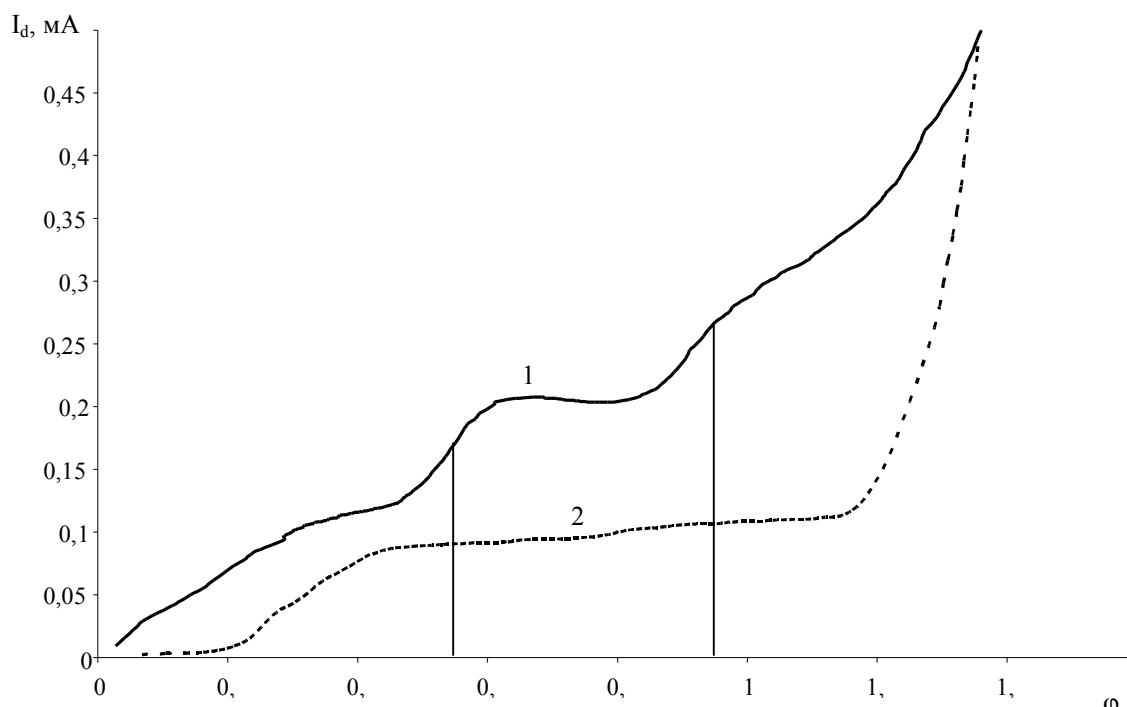


Рис. 3. Вольтамперометрические кривые для экстракта пиона (1) и фона (2)

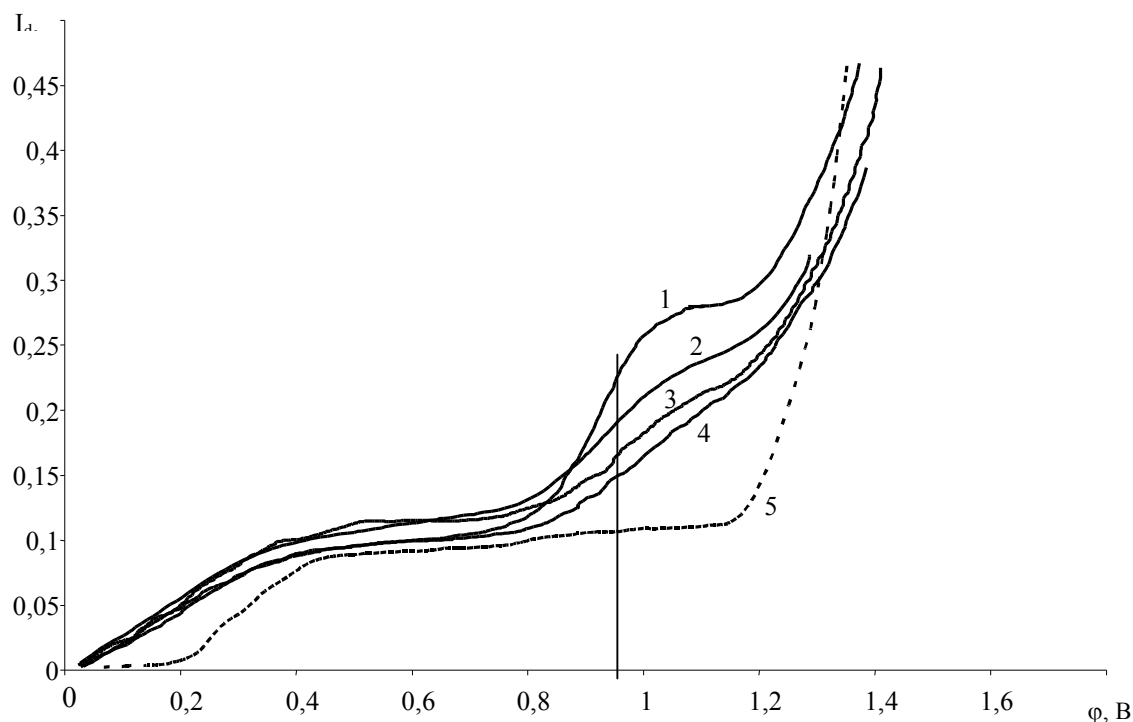


Рис. 4. Вольтамперометрические кривые для экстрактов боярышника (1), пустырника (2), валерианы (3), календулы (4) и фона (5)

Оказалось (табл.1.), что наиболее высокой антиоксидантной активностью обладает настойка пиона, наименьшей – экстракт эхинацеи. Установлено, что АОО экстрактов в основном определяется количеством фенольных соединений, а не общим содержанием сухого остатка. Из последовательности (рис. 5.) несколько выпадает экстракт календулы, в котором количество фенольных соединений выше, чем у

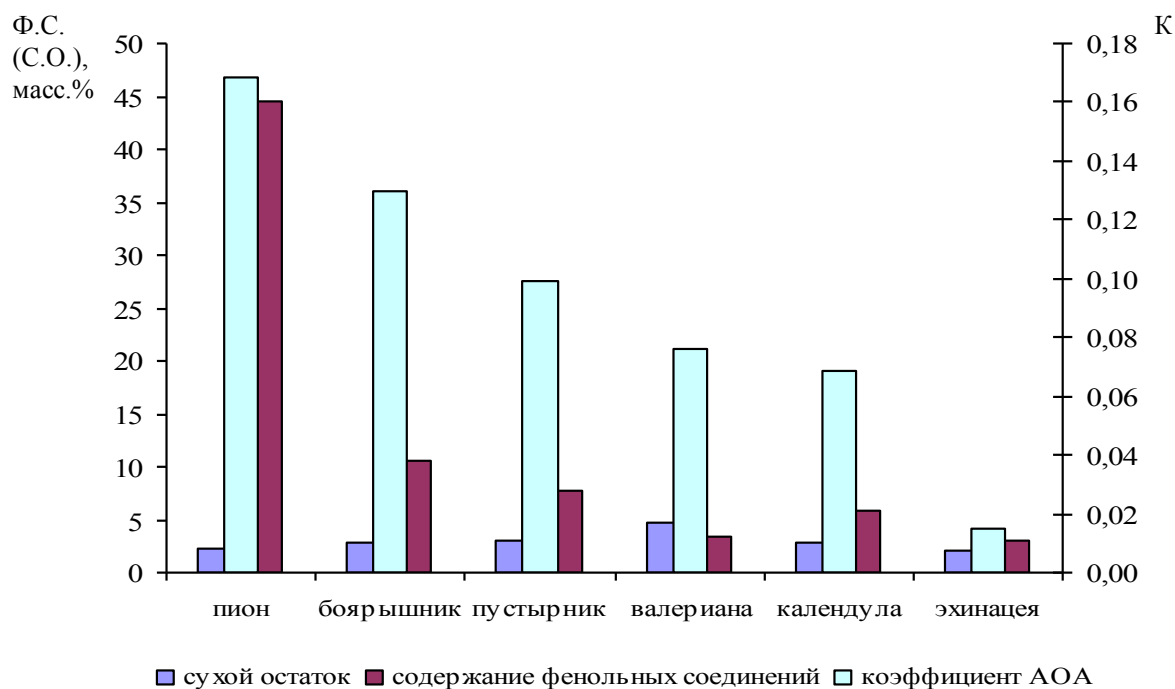


Рис. 5. Характеристики исследованных экстрактов

валерианы, но коэффициент АОА ниже, и настойка пиона, которая характеризуется существенно более высоким содержанием фенолов и коэффициентом АОА. Такое явление, скорее всего связано с особенностями состава индивидуальных фенолов в экстрактах, тем более, что в экстракте пиона содержится несколько различных групп веществ, проявляющих антиоксидантную активность по отношению к кислороду (рис. 3.). Вероятно, АОА экстрактов определяется не столько количеством фенолов, сколько соотношением содержания разных групп фенолов в каждом конкретном случае.

Выводы

1. Оработана методика вольтамперометрического определения антиоксидантной активности соединений, установлена применимость изготовленной электродной системы, вычислена погрешность определения коэффициента антиоксидантной активности по данной методике.
2. С применением методики вольтамперометрического определения антиоксидантной активности соединений исследована АОА аптечных экстрактов лекарственных растений. Среди исследуемых экстрактов валерианы, пустырника, пиона, боярышника, календулы и эхинацеи наибольшей АОА обладает настойка пиона, наименьшей – экстракт эхинацеи.
3. Показано, что АОА в основном определяется количеством фенольных соединений в экстрактах, однако существенную роль при этом играет соотношение содержания разных групп фенолов в каждом конкретном случае.

РЕЗЮМЕ

Відпрацьовано методику вольтамперометричного визначення антиоксидантної активності (АОА) сполук, встановлено придатність виготовлених електродної системи, розраховано похибку вимірювань. За допомогою даної методики досліджено коефіцієнт АОА аптечних екстрактів різних лікарських рослин. Встановлено, що найбільші антиоксидантні властивості виявила настойка півонії, найменші – екстракт ехінацеї. Показано взаємозв'язок між АОА та кількістю фенольних сполук в досліджених екстрактах.

SUMMARY

The technique of voltammetric determination of antioxydant activity (AOA) of compounds was adopted, the applicability of choosen electrodes was established, the measurement error of AOA coefficient on the given technique was calculated. With application of this technique the AOA of pharmaceutical extracts of plants was studied, the highest AOA has Tinctura Paeoniae Anomalaе, smallest – Tinctura Echinaceae Purpureae. The correlation between AOA and amount of phenolic compounds in extracts is shown.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Петрова А.П. Химический состав пырея ползучего и изучение его антиоксидантной активности при аллергическом контактном дерматите / А.П.Петрова, Е.А.Краснов, Э.В.Сапрыкина и др. // Хим. – фарм. – 2009. – Т.43, №1. – С.30-32.
2. Грибова Н.Ю. Влияние ультразвука при экстракции антиоксидантов из листьев толокнянки / Н.Ю.Грибова, Т.А.Филиппенко, А.Н.Николаевский и др. // Хим. – фарм. – 2008. – Т. 42, №10. – С. 43-45.
3. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. – М.: Химия, 2006. – 669 с.
4. Korotkova E. I. Study of antioxidant properties by voltammetry / E. I. Korotkova, Yu. A. Karbainov, A. V. Shevchuk // J. Electroanal. Chem. – 2002. – Vol. 58, № 1. – P.56-60.
5. Федосеева Л.М. Изучение дубильных веществ подземных и наземных вегетативных органов бадана толстолистного (*Bergenia Crassifolia* (L.) Fitch), произрастающем на Алтае / Л.М.Федосеева // Хим. раст. сырья. – 2005. – №3. – С. 45-50.

Поступила в редакцию 29.04.2010 г.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ НА АКТИВНОСТЬ ИОНОВ ВОДОРОДА
В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

И.Г.Герасимов,

НИИ медицинских проблем семьи ДонНМУ им. М. Горького, г. Донецк

Введение. Известно, что разные ионы оказывают различное влияние на состояние других веществ. В случае близких по природе ионов, например натрия (Na^+) и калия (K^+), такое влияние обусловлено, по-видимому, разной степенью их гидратации [1-4], а наличие Na^+ и/или K^+ в растворе, содержащем ионы водорода (H^+), может влиять на активности последних [5]. С другой стороны, измеряемая концентрация H^+ ($[\text{H}^+]$) зависит от метода измерения pH (индикаторного [6, 7], электрохимического [7] или ЯМР [8]) по причине того, что H^+ неоднородны по активности H^+ (a_{H^+}), то есть образуют соответствующий спектр [5]. Такое положение относится не только к H^+ и является общим свойством вещества. Спектр активности ионов (в частности, a_{H^+}) может играть роль в регулировании функционирования биологических систем [9, 10], влияя, например, на кинетику ферментативных реакций [11] и процессы жизнедеятельности клеток [12]. В подобных случаях важной характеристикой среды может оказаться не интегральная величина $[\text{H}^+]$ (pH), а параметры спектра a_{H^+} , подходы к оценке которой не разработаны. Целью работы: оценка параметров a_{H^+} и выявление влияния Na^+ и/или K^+ на параметры спектра a_{H^+} .

Материалы и методы исследования. Исследовали Na^+ - и K^+ -фосфатные буферы (ФБ) с разным pH (таблица). Состав ФБ III и ФБ IV подсказан содержанием катионов (в том числе H^+ , pH), как правило, имеющим место в крови во внеклеточной среде (ФБ III) и внутри клеток (ФБ IV) [13]. На основе ФБ готовили растворы индикаторов: фенолового красного, конго красного, фуксина основного, нейтрального красного (0,1 – 1 г/л). Регистрировали pH ФБ от момента погружения электродов до достижения равновесного значения pH (pH_∞) с помощью «pH-150» (электроды ЭСЛ-456-11 и ЭВЛ-1М4) в диапазоне температур (Т) 288 – 313 К. Оптическую плотность (D) растворов индикаторов в ФБ измеряли при Т = 293 ± 2 К на СФ-46 в области длин волн 250–620 нм. Площади электронных спектров поглощения рассчитывали по [14]. ЯМР ^1H спектры регистрировали на «Gemini-200» (Varian) с рабочей частотой 200 МГц (внутренний стандарт третбуанол, 1 %, d = 1,24 м. д.) при 293 К. Доверительный интервал среднего рассчитывали с доверительной вероятностью Р = 0,95. Параметры кинетических уравнений находили, используя пакет «STATISTICA».

Таблица
Катионы, pH, T_{max} , k_1 и E^* фосфатных буферов

ФБ	Na^+ , мм/л	K^+ , мм/л	pH	T_{max} , К	$k_1 \times 10^{-3}$, с^{-1} , 310,5 К	E^* , кДж/моль при Т, К			
						288	310	310,5	313
I	172	–	7,2	318	12,6±1,2	4,81	77,8	89,0	204
II	–	172	7,2	317	10,0±1,1	5,02	99,4	116	310
III	168,7	3,3	7,2	343	16,2±1,5	25,3	81,0	83,4	100
IV	18,0	141	6,8	343	16,2 ± 1,8	25,1	80,7	84,2	99,5

Результаты и обсуждение. Измерение pH электрохимически требует времени (t) для диффузии H^+ из раствора в мембрану измерительного электрода в обмен на K^+ , содержащиеся в стекле [5]. При этом в мембрану последовательно диффундируют H^+ с уменьшающейся a_{H^+} до установления в стекле равновесной $[\text{H}^+]$ ($[\text{H}^+]_\infty$), которой соответствует pH_∞ . Возникающая при измерении разность потенциалов зависит от a_{H^+}

и других ионов [15]. Поэтому в ФБ с одинаковым pH_{∞} и разными катионами времена и скорости (V) установления $[H^+]_{\infty}$ различны (рис. 1): в ФБ, содержащем Na^+ (ФБ I), t – меньше, а V – больше, чем в ФБ, содержащем K^+ (ФБ II).

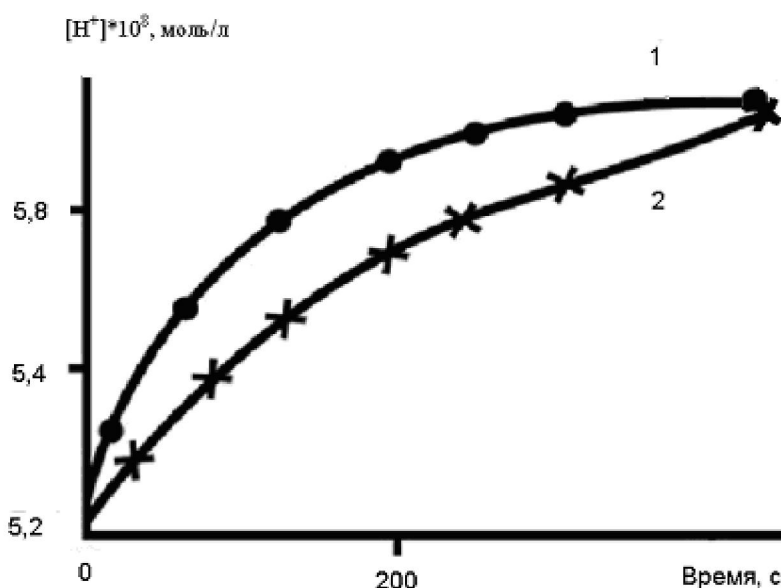


Рис. 1. Кинетика установления $[H^+]_{\infty}$ в ФБ I (1) и II (2) при $T = 291\text{ K}$

Кинетика процесса установления $[H^+]_{\infty}$ не подчиняется известному уравнению простой диффузии [16], и ее, как и кинетику диффузии Na^+ через клеточную мембрану [17], описали уравнением, аналогичным уравнению химической реакции первого порядка:

$$[H^+]_{\infty} - [H^+]_t = ([H^+]_{\infty} - [H^+]_0) \times \exp(-k_1 \times t), \quad (1)$$

где $[H^+]_0$ и $[H^+]_t - [H^+]$ при $t = 0$ и в момент времени t , соответственно, k_1 – константа скорости диффузии H^+ .

Нашли, коэффициенты корреляций зависимостей (1) $r = 0,96 - 0,99$ ($p < 0,05$), и установили, что в ФБ I и ФБ II в интервале $[H^+] = (5,6 - 7,1) \cdot 10^{-8}$ М/л (пределы погрешности измерения $pH = 7,2$) значения $[H^+]_{\infty}$ и $[H^+]_0$ коррелируют между собой ($r = 0,97 - 0,98$, $p < 0,05$) и связаны уравнением:

$$[H^+]_0 = A \times [H^+]_{\infty} + C, \quad (2)$$

где A и C – эмпирические константы.

Оказалось, что параметры $[H^+]_0$ и A не зависят от природы катиона, соответственно равны между собой в ФБ I и ФБ II и, вероятно, численно определяются характеристиками мембраны [18] (по такой причине их значения не приводятся). Независимость $[H^+]_0$ от катиона говорит о том, что в исследованных ФБ количество H^+ с относительно высокой a_{H^+} достаточно для их быстрой диффузии в мембрану, и этот процесс не фиксируется посредством использованного прибора. Напротив, величина C , как и k_1 (значения последней приведены в таблице), зависит от катиона, и оба эти параметра характеризуют спектр a_{H^+} . Для обсуждаемых показателей рассчитали отношения их значений, найденных в ФБ I и ФБ II, которые составили $C = 1,4 \pm 0,14$ и $k_1 = 1,3 \pm 0,12$ и в пределах погрешности оказались равны между собой ($p > 0,5$). Такое соотношение параметров a_{H^+} в зависимости от Na^+ или K^+ может быть необходимым для поддержания определенного pH при Na - K -обмене через полупроницаемую мембрану, например, клеточную.

Причина наблюдаемых различий параметров a_{H^+} , по-видимому, заключается в том, что в водных растворах Na^+ гидратирован в большей степени, чем K^+ [1 – 4]. Поэтому при прочих равных в присутствии Na^+ свободной (не участвующей в гидратации) воды меньше, а эффективная $[H^+]$ с более высокой a_{H^+} – больше, чем в присутствии K^+ . Число молекул воды, участвующих в гидратации иона, зависит от способа оценки [19], указывая на наличие в гидратной оболочке наличия молекул воды ближнего и дальних порядков. Известно, что в водных растворах H^+ находятся не в свободной форме, а образуют комплекс с молекулами воды в виде иона $H_5O_2^+$ [20]. Последние, так как ионы металлов заряжены положительно, могут принимать участие в их гидратации только на уровне порядков больше первого. Поскольку Na^+ гидратирован в большей степени, чем K^+ , $H_5O_2^+$ участвует в гидратации первого на

уровне более дальних порядков по сравнению со вторым. По такой причине, при электрохимическом измерении возможность диффундировать в мембрану измерительного электрода быстрее и в большем количестве появляется у H^+ из ФБ, содержащего Na^+ , по сравнению с H^+ из ФБ, содержащего K^+ . Еще одна причина различной a_{H^+} в присутствии Na^+ или K^+ может быть в том, что плотность заряда второго иона меньше, чем первого. В результате частичный отрицательный заряд молекул воды, обеспечивающий гидратацию, оказывается больше, а частичный отрицательный заряд, удерживающий H_+ в гидратах, – соответственно меньше в растворах с Na^+ по сравнению таковыми в растворах с K^+ . Последнее, в свою очередь, также способствует более высокой a_{H^+} в присутствии Na^+ , чем в присутствии K^+ .

На разную a_{H^+} в ФБ I и II указывают результаты, полученные методом ЯМР 1H . Значение химического сдвига частоты колебаний протона в ФБ с Na^+ составило $4,863 \pm 0,0064$ м. д. и отличалось ($p < 0,05$) от такового в ФБ с K^+ $4,844 \pm 0,0015$ м. д. Следовательно, в ФБ I величина a_{H^+} больше, чем в ФБ II.

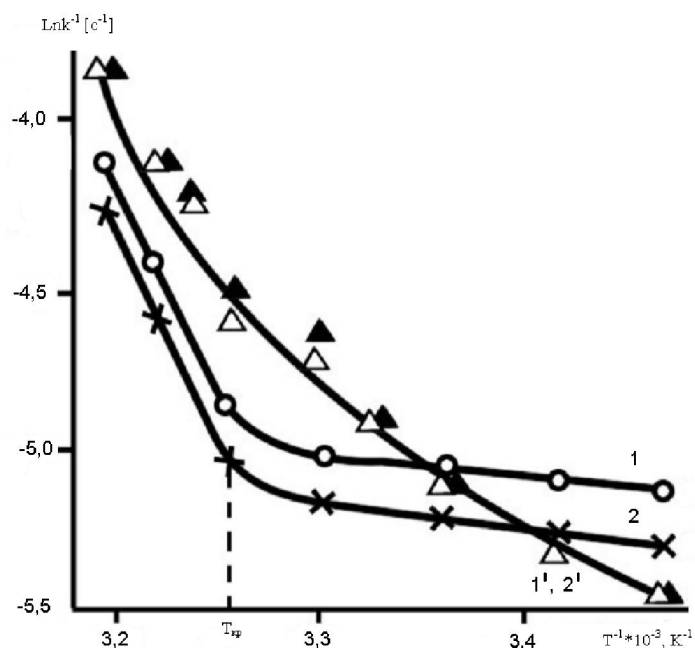


Рис. 2. Температурная зависимости k_1 в координатах уравнения Аррениуса: ФБ I (1), II (2), III (3) и IV (4)

Скорость диффузии H^+ из ФБ возрастет с увеличением T . На рис. 2 представлена зависимость $\text{Ln}k_1$ ($1/T$). Видно, что в координатах Аррениуса отклонение от прямой начинается в области $T_{кр} = 308 - 313$ К, близкой к T теплокровных организмов ($35 - 40$ °С). Поскольку зависимость $k_1(T)$ неаррениусовская, ее описали уравнением, аналогичным уравнению температурной зависимости вязкости полимеров [21] и зависимости $pH(T)$ крови [22]:

$$\text{Ln}k_1 = \text{Ln}k_0 - B/(T - T_{\max}), \quad (3)$$

Нашли значения параметров уравнения (3), используя которые рассчитали эффективную энергию активации (E^*) процесса установления $[H^+]_{\infty}$, по следующему уравнению (R – универсальная газовая постоянная) [21, 22]:

$$E^* = -R \cdot d(\text{Ln}k_1)/d(T^{-1}) = -R \cdot B \cdot T^2/(T - T_{\max})^2. \quad (4)$$

где $k_0 - k_1$ при $T \rightarrow \infty$, $1/B$ – температурный коэффициент k_1 , $T_{\max}$ – наибольшая T , при которой можно зафиксировать изменение $[H^+]$ использованным методом.

В исследованном диапазоне T для ФБ I и ФБ II значения E^* находятся в диапазоне $5 - 310$ кДж/моль (таблица), а при данной T величины E^* в пределах погрешности не зависят от природы катиона. Отклонение от прямой в координатах Аррениуса при уменьшении T происходит, вероятно, по причине гидратации Na^+ и K^+ [16]. С уменьшением T степень гидратации, очевидно, увеличивается нелинейно, и соответственно уменьшается k_1 . Данный факт может указывать на то, что способностью диффундировать в стекло электрода обладают преимущественно H^+ от $H_5O_2^+$, не входящих в состав гидратов, и число таких ионов увеличивается с ростом T . В пользу такого предположения свидетельствует близость значений E^* при относительно низких T значениям энергий водородной связи, а при относительно высоких T – значениям энергий активации процесса гидратации катионов [23].

При наличии в ФБ одновременно Na^+ и K^+ (ФБ III и ФБ IV), по сравнению с ФБ, содержащими только Na^+ или только K^+ (ФБ I и ФБ II), происходят качественные и количественные изменения: увеличиваются T_{max} и k_1 (таблица), тогда как температурный коэффициент $1/V$ уменьшается. Величины k_1 по мере снижения T приближаются к значениям, найденным в присутствии только одного из катионов так, что, начиная примерно с 15°C ($T = 288\text{ K}$), становятся меньше последних. Отклонение зависимости $E^*(T)$ от линейной наблюдается также в области $T_{\text{кр}} = 308 - 313\text{ K}$. При этом в области T , близкой к T теплокровных организмов, величина E^* возрастает до $\sim 100\text{ кДж/моль}$, а с уменьшением T понижается до величины $\sim 25\text{ кДж/моль}$ (таблица). Кроме того, при всех T значения k_1 и E^* в ФБ III и ФБ IV равны между собой. Следовательно, по сравнению с ФБ I и ФБ II в ФБ III и ФБ IV, то есть в присутствии одновременно Na^+ и K^+ , диффузия H^+ облегчается. На это указывают уменьшение E^* в области относительно высоких T и равенство k_1 в ФБ III и ФБ IV (таблица). Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что в ФБ, содержащих одновременно Na^+ и K^+ , гидратирующие их H_5O_2^+ , равномерно распределены между ионами. В подобных условиях отсутствует Na^+ (или K^+), гидратированный обособленно от K^+ (или Na^+).

Оказалось, что, несмотря на разный ионный состав и pH, при T , близкой к T теплокровных организмов, значения E^* для всех исследованных ФБ в пределах погрешности равны между собой ($p > 0,5$). Так, при 37°C (310 K) $E^* = 75 \pm 10\text{ кДж/моль}$, а при $37,5^\circ\text{C}$ ($310,5\text{ K}$) $E^* = 93 \pm 16\text{ кДж/моль}$. Полученные величины хорошо согласуются со значениями энергией активации обмена Na^+ и K^+ в эритроцитах ($50 - 90\text{ кДж/моль}$, $T = 297 - 312\text{ K}$) [24].

Известно, что Na^+ и K^+ в разной степени изменяют отношение коэффициентов активности двух форм индикатора и требуют солевой поправки при определении pH с их помощью [1]. Различное влияние Na^+ и K^+ на D растворов индикаторов объясняют смещением кислотно-основного равновесия. Однако влияние ионов может быть обусловлено различной степенью гидратации Na^+ и K^+ , что, в свою очередь оказывает влияние на a_{H^+} . На рис. 3 на примере конго красного приведены типичные спектры поглощения растворов индикаторов в ФБ в видимой области. Области спектров, соответствующие пикам поглощения связанной и несвязанной с H^+ формам, в ФБ I имеют большую максимальную D (D_{max}) и ширину на полувысоте, по сравнению с таковыми в ФБ II. Отношения площадей спектров растворов, содержащих Na^+ , к площадям спектров растворов, содержащих K^+ , для кислой и основной форм индикаторов составили $(1,2 \pm 0,13)$ и $(1,3 \pm 0,15)$, соответственно, и оказались равны в пределах погрешности их расчета. Поскольку полученные отношения одинаковы для разных индикаторов, а солевая поправка для них различна [1], то исключены влияние ионной силы на константу равновесия между двумя формами индикатора или катиона на хромофорную группу. Следовательно, имеет место влияние разной степени гидратации Na^+ и K^+ на a_{H^+} . Поэтому при одинаковом pH, определенном электрохимически, в присутствии Na^+ , который гидратирован в большей степени, индикатор имеет возможность связать больше H^+ , у которых a_{H^+} выше, чем в присутствии K^+ . Исходя из изложенного, параметры электронных спектров поглощения растворов, как и k_1 , S и E^* , являются проявлением распределения H^+ по a_{H^+} и могут служить их характеристиками.

Электронные спектры растворов индикаторов в ФБ, содержащих одновременно Na^+ и K^+ (ФБ III и ФБ IV), претерпевают количественные и качественные изменения по сравнению с ФБ, содержащими только Na^+ или только K^+ (соответственно ФБ I и ФБ II) (рис. 3). На рисунке приведены типичные спектры поглощения индикаторов в ФБ III и ФБ IV на примере конго красного. Как оказалось, во всех исследованных ФБ значения D при одной и той же длине волны и при одинаковых концентрациях одного и того же индикатора близки между собой. Поэтому для наглядности на рисунке представлены спектры при разных концентрациях конго красного в ФБ I и ФБ II ($0,14\text{ г/л}$) и в ФБ III и ФБ IV ($0,1\text{ г/л}$). Отношения площадей максимумов поглощения в ФБ III и ФБ IV для всех индикаторов в пределах погрешности равны и составляют $1,04 \pm 0,043$. Полученное число в определенной мере зависит от значений концентраций Na^+ , K^+ и H^+ . Однако принципиально то, что интегральные характеристики a_{H^+} , оцененные с помощью индикатора, в ФБ III и ФБ IV близки между собой, несмотря на существенное различие в значениях pH, измеренных электрохимически. В связи с тем, что при последнем методе измерения $[\text{H}^+]$ диффундируют из раствора, а при индикаторном – нет, полученный результат свидетельствует о следующем. При определенных соотношениях $[\text{Na}^+]$ и $[\text{K}^+]$ (таких, как в ФБ IV с наибольшей $[\text{H}^+]$) в растворе содержится больше H^+ , неспособных к диффузии, чем при других соотношениях ионов (таких, как, например, в ФБ III, имеющем меньшую $[\text{H}^+]$).

Качественные изменения спектров поглощения ФБ III и ФБ IV состоят в том, что в области D_{max} пиков кислой и щелочной форм величины D в случае ФБ III выше по сравнению с ФБ IV. Статистически, помимо известных причин, обуславливающих размытость электронных спектров [25], величина D в области D_{max} определяется концентрацией форм индикатора, связанных с H^+ , которые имеют

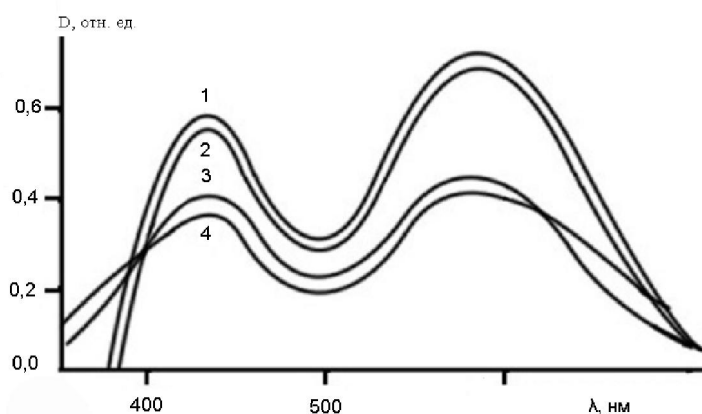


Рис. 3. Спектры растворов конго красного (0,1 мМ/л) в ФБ I (1) и II (2) (0,15 г/л) и в ФБ III (3) и IV (4)

среднюю a_{H^+} . В областях «хвостов» кислой и щелочной форм D определяется поглощением индикатора, связанного преимущественно с высоко- и низкоактивными H^+ . Эти формы в случае ФБ III имеют D выше по сравнению с ФБ IV. На основании полученных результатов, можно предположить, что более высокая $[H^+]$ (более низкий pH, определяемый электрохимически) в ФБ III, по сравнению ФБ IV, реализуется за счет выравнивания H^+ по a_{H^+} . Действительно, спектр поглощения индикатора в ФБ IV характеризуется меньшей шириной на полувысоте, чем спектр поглощения в ФБ III. Последнее указывает на более высокую однородность H^+ в ФБ IV, и

это может иметь значение для регулирования химических и биохимических процессов в зависимости от физико-химических свойств среды, в том числе вне- и внутриклеточной.

Обращает внимание, что отношения k_1 , C и площадей спектров индикаторов для ФБ, содержащих Na^+ , (ФБ I) и ФБ, содержащих K^+ (ФБ II), в пределах погрешности совпадает с соответствующим средним значением ($1,31 \pm 0,038$), полученным при анализе литературных данных об атомных и ионных размерах натрия и калия, термодинамических и физико-химических характеристик растворов их содержащих, а также результатов, к которым приводит наличие только натрия или только калия в биологических системах [26, 27]. Аналогичная закономерность выявлена и в результате исследований модельных систем для активностей ацетилхолинэстеразы [11] и нейтрофилов в реакции восстановления ими нитросинего тетразолия [12].

Следовательно, электрохимический и индикаторный методы позволяют оценить параметры распределения a_{H^+} . Полученные результаты свидетельствуют о влиянии сопутствующих ионов (в частности, Na^+ и K^+) на распределение H^+ по a_{H^+} , причем a_{H^+} в исследованных ФБ, содержащих Na^+ , примерно в 1,3 выше, чем в ФБ, содержащих K^+ . Одновременное присутствие Na^+ и K^+ в определенных концентрациях приводит к качественным и количественным изменениям параметров спектра a_{H^+} . Таким образом, общие физико-химические закономерности могут играть важную регуляторную роль при протекании различных процессов, в том числе биохимических.

Выводы. 1. Наличие в фосфатных буферах Na^+ , или K^+ , или Na^+ и K^+ по-разному влияет на кинетические параметры установления pH, величину максимума электронных спектров растворов индикаторов, сдвиг в спектрах ЯМР 1H растворов, что обусловлено различной активностью в них H^+ .

2. В растворах H^+ с разной активностью образуют определенный спектр, параметры которого могут быть охарактеризованы с помощью указанных физико-химических методов.

3. Отношения значений физико-химических параметров в растворах, содержащих Na^+ к таковым в присутствии K^+ , близки к 1,3, что соответствует отношению атомных, ионных и гидратированных ионных радиусов K^+ и Na^+ и отношениям физико-химических параметров растворов и биологических жидкостей, содержащих Na^+ или K^+ . Наличие в растворах одновременно Na^+ и K^+ приводит к качественным и количественным изменениям.

РЕЗЮМЕ

Досліджені фосфатні буферні розчини (pH 6,8 – 7,2), що містять Na^+ і/або K^+ в співвідношеннях, які моделюють вміст крові. Розраховані константи швидкості дифузії H^+ в мембрану вимірювального електрода й ефективні енергії температурної активації процесу, а також (в присутності індикаторів) параметри спектрів поглинання у видимій області кислотної та лужної форм; виміряне хімічний зсув частоти коливань протона. Показано, що отримані значення визначаються впливом Na^+ і K^+ на активність H^+ . Відношення параметрів в присутності Na^+ к таким в присутності K^+ близькі до 1,3. Остання величина відповідає відношенню атомних та іонних радіусів (у тому числі гідратованих) K^+ і Na^+ та відношенням фізико-хімічних параметрів розчинів і біологічних речовин, що містять Na^+ або K^+ . Присутність в розчинах одночасно Na^+ і K^+ призводить до якісних та кількісних змін винайдених закономірностей, можливі причини яких обговорюються.

SUMMARY

In phosphate buffer solutions (pH 6,8 – 7,2), containing Na^+ and/or K^+ in the parities, witch simulation structure of blood are investigated. Constants speed of diffusion H^+ in a membrane of a measuring electrode and effective energy of temperature activation of process, and also (in the presence of indicators) parameters spectrum of absorption in visible area of sour and alkaline forms are calculated; chemical shift of frequency fluctuations proton is measured. It is shown, that the received values are defined by influence Na^+ and K^+ on activity H^+ . Relations of parameters in the presence of Na^+ to that in the presence of K^+ are close to 1,3. Last quantity corresponds to the relation of nuclear and ionic radiuses (including hydrated) K^+ and Na^+ and to relations of physical and chemical parameters of solutions and the biological liquids containing Na^+ or K^+ . Presence in solutions simultaneously Na^+ and K^+ leads to qualitative and quantitative changes of the found out laws which possible reasons are discussed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антомонов Ю.Г. Биокрибернетика. Бионика / Ю.Г.Антомонов. – К.: Наук. думка, 1970. – С.150-155.
2. Баньяни Е. Кислотно-основные индикаторы / Е.Баньяни. Индикаторы. Т.1. – М.: Мир, 1976. – С.92-246.
3. Кузнецова Е.М. Теоретическое описание температурной зависимости предельных значений эквивалентной электропроводности однозарядных одноатомных ионов в водных растворах / Е.М.Кузнецова // Журн. физ. химии. – 1999. – Т.73, № 12. – С.2280–2282.
4. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник / Под ред. Г.М.Полторацкого. – Л.: Химия, 1984. – 304 с.
5. Бейтс Р. Определение pH (теория и практика) / Бейтс Р. – Л.: Химия, 1972. – 398 с.
6. Wang Z.H. Comparison of DMO and flow cytometric methods for measuring intracellular pH and the effect of hyperthermia on the transmembrane pH gradient / Z.H.Wang, G.L.Chu, W.C.Hyun, H.A.Pershad Singh, M.J.Fulwyler, W.C.Dewey // Cytometry.1990. – V. 11, № 5. – P.617–623.
7. Hannan S.F. Intracellular pH of frog sartorius muscle / S.F.Hannan, P.M.Wiggins // Biochim. Biophys. Acta. – 1976. – V. 428, № 1. – P.205-222.
8. Griffith J.K. Distribution of intracellular pH in the rat brain cortex after global ischemia as measured by color film histophotometry of neutral red / J.K.Griffith, B.R.Cordisco, C.W.Lin, J.C.LaManna // Brain. Res. – 1992. – V. 573, №1. – P.1-7.
9. Герасимов И.Г. Подходы к оценке параметров спектра активности ионов водорода в биологических жидкостях I. Электрохимический метод / И.Г.Герасимов // Вестн. новых мед. технологий. – 2006. – Т.13, №1. – С.136-138.
10. Герасимов И.Г. Подходы к оценке параметров спектра активности ионов водорода в биологических жидкостях II. Спектрофотометрический метод / И.Г.Герасимов, А.В.Чугай // Вестн. новых мед. технологий. – 2006. – Т.13, № 3. – С.48-49.
11. Герасимов И.Г. Оптимизация условий определения холинэстеразы / И.Г.Герасимов // Клини. лаб. диагн. – 2004. – № 5. – С.35-38.
12. Герасимов И.Г. Особенности восстановления нитросинего тетразолия нейтрофилами человека. II. Влияние ионов натрия и калия / И.Г.Герасимов, Д.Ю.Игнатов // Цитология. – 2005. – Т.47, № 6. – С.554-558.
13. Певзнер Л. Основы биоэнергетики / Л.Певзнер. – М.: Мир, 1977. – 310 с.
14. Орнатский П.П. Теоретические основы информационно-измерительной техники / П.П. Орнатский. – К.: Вища школа, 1976. – 431 с.
15. Веренинов А.А. Транспорт ионов через клеточную мембрану / А.А.Веренинов. – Л.: Наука, 1978. – 286 с.
16. Семиохин И.А. Кинетика гомогенных химических реакций / И.А.Семиохин, Б.В.Страхов, А.И.Осипов. – М.: Изд-во Моск. ун-та., 1986. – 231 с.
17. Веренинов А.А. Механизмы проницаемости, возбуждения и повреждения клетки / А.А.Веренинов, Т.А.Виноградова. – Л.: Наука, 1969. – С.182-206.
18. Волошина О.С. Зависимость коэффициента диффузии от радиуса пор в процессе переноса хлорида натрия в мембранах из пористого стекла / О.С.Волошина, Т.М.Буркат, В.Н.Пак // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 6. – С.1099-1102.
19. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
20. Белл Р. Протон в химии / Р.Белл. – Мир, 1977. – 382 с.
21. Виноградов Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я.Малкин. – М.: Медицина, 1977. – 560 с.
22. Герасимов И.Г. Температурная зависимость pH крови / И.Г.Герасимов, Е.В.Самохина // Структура и свойства органических соединений. – Донецк, 1999. Т.2. – С.155-158.
23. Садовнича Л.П. Биофизическая химия / Л.П.Садовнича, В.Г.Хухрянский, А.Я.Цыганенко. – К.: Вища школа. – 1986. – 271 с.
24. Whittam R. Transport and diffusion in red blood cell / R. Whittam // Monogr. Physiol. Soc. London. – 1964. – V. 13, №1. – P. 1-228.
25. Драго Р. Физические методы в химии / Р. Драго. – В 2-х тт. – Т.1. – М.: Мир, 1981. – 422 с.
26. Герасимов И.Г. О стехиометрии Na^+/K^+ -обмена / И.Г.Герасимов // Биофизика. – 2007. – Т. 52, №1. – С.69-74.
27. Герасимов И.Г. Почему клетки отдают предпочтение калию перед натрием: возможная причина альтернативного выбора / И.Г.Герасимов // Рос. Физиол. журн. им. И.М.Сеченова. – 2007, № 12. – С.1435-1436.

Поступила в редакцию 21.04.2010 г.

УСТОЙЧИВОСТЬ ЭПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, К ВОЗДЕЙСТВИЮ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

С.В.Жильцова, В.М.Михальчук, О.Г.Пурикова, О.О.Платонова, В.А.Белошенко*,

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Введение. Одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик органических полимеров является введение в их состав наполнителей различной природы, что позволяет увеличить износостойкость, адгезионную и когезионную прочность материала, термостабильность, стойкость к воздействию внешних факторов старения и агрессивных сред [1,2]. Для получения эпоксидно-силоксановых материалов с такими свойствами используется золь-гель синтез, позволяющий *in situ* сформировать частицы наполнителя и смешать компоненты системы на наноуровне, что приводит к высокой однородности распределения частиц в органической матрице и обеспечивает улучшение характеристик композитов уже при невысокой степени наполнения [3,4].

Для формирования эпоксидной матрицы композитов обычно используют катионную полимеризацию под действием комплексов трифторида бора, аминное и ангидридное отверждение. BF_3 и его комплексы с аминами различной природы, а также аминные отвердители эпоксидных олигомеров позволяют формировать полимеры при относительно невысоких температурах [5,6]. Однако густота сшивания органической матрицы в таких условиях существенно ниже по сравнению с системами, отвержденными ангидридами дикарбоновых кислот, что отражается на теплостойкости композитов и их устойчивости к диффузионным процессам, то есть газопроницаемости, а также поглощению жидкостей различной природы, что может оказывать существенное влияние на время надежной эксплуатации материала.

Ранее было показано, что комбинирование золь-гель синтеза полисилоксановых частиц и ангидридного отверждения эпоксидной смолы приводит к увеличению эффективной концентрации межузловых цепей в области малых добавок наполнителя, что увеличивает термостабильность и прочность полученных материалов [7,8]. Целью данной работы было оценить влияние добавок наполнителя, а также условий формирования золь-гелей полисилоксановых частиц на устойчивость эпоксидно-силоксановых композитов к воздействию воды, органических растворителей и растворов минеральных кислот и щелочей.

Экспериментальная часть. Для формирования органической составляющей композитов использовали триэпоксид на основе 1,1-диметил-3-циклогексена (УП-650Т, эпоксидное число 37,4%), а также олигомер, содержащий две эпоксидные группы – диглицидиловый эфир дициклогексилпропана (EPONEXTM RESIN 1510 – гидрированный аналог эпоксидной смолы ЭД-20, эпоксидное число 24,4%). Для отверждения эпоксидной составляющей системы применяли *изо*-метилтетрагидрофталевый ангидрид (EPIKURE 3601, HEXION, кислотное число 662 мг КОН/г) и ускоритель отверждения 2,4,6-трис-(N,N-диметиламинометил)фенол (УП-606/2). Для получения золь-гелей полисилоксановых частиц использовали тетраэтоксисилан ($\rho=0,9334 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20}=1,383$) и глицидоксипропилтриэтоксисилан ($\rho=1,000 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20}=1,425$). Формирование золь-гелей на основе тетраэтоксисилана и глицидоксипропилтриэтоксисилана (мольное соотношение 2:1) происходило в присутствии и в отсутствие эпоксидной смолы при 20°C в течение 24 ч. В последнем случае эпоксидный олигомер добавляли в золь непосредственно перед вакуумированием системы. Для гидролиза кремнийорганических прекурсоров использовали водный раствор азотной кислоты в полустехиометрическом количестве (pH~1,5–2), растворитель – ацетон (объемное соотношение этоксисилан:ацетон=65:35). Наличие азотной кислоты как катализатора гидролиза этоксисилановых групп практически не оказывает влияния на эпоксидные группы: в присутствии компонентов золь-геля эпоксидное число обоих олигомеров снижается максимум на 1,5–2% (в зависимости от содержания HNO_3 в системе). Затем золь-гель вакуумировали для удаления летучих компонентов системы. Поскольку в золь-геле неизбежно присутствует этанол как продукт гидролиза этоксисиланов, отвердитель *изо*-метилтетрагидрофталевый ангидрид вводили после вакуумирования системы во избежание непродуктивного расходования в реакции этерификации. Для ускорения отверждения использовали катализатор УП-606/2. Реакцию проводили по ступенчатому режиму: 1 ч при 120°C + 2 ч при 160°C + 2 ч при 180°C.

Содержание наполнителя в композите в пересчете на SiO_2 варьировали в диапазоне 0,5–10 мас%. В случае систем на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 однородные образцы с максимальным количеством ПСЧ получить не удалось, поскольку происходит чрезмерная агрегация частиц, система теряет устойчивость и гомогенность.

Количество экстрагируемых низкомолекулярных соединений (W_{sol}) определяли путем выдерживания пленочного образца композита в метаноле при температуре 50°C в течение 3 суток с многократной заменой экст-

рагента. Затем образец сушили в течение 1 ч при температуре 120°C. Выход золь-фракции определяли как относительное изменение массы образца до выдерживания в растворителе и после экстракции.

Устойчивость немодифицированного эпоксидного полимера и синтезированных композитов к воздействию агрессивных сред определяли в соответствии с ГОСТ 12020-72 «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред». Агрессивность среды во многом определяется способностью ее диффузионного проникания в свободное межмолекулярное пространство полимерной матрицы. В результате диффузии происходит набухание матрицы, количественно оцениваемое величиной $\Delta M = (M - M_0)/M_0$, где M_0 и M – масса композита до экспозиции и после нее в агрессивной среде в течение времени проведения эксперимента. Для количественной оценки диффузии проводились экспериментальные исследования степени массопоглощения при комнатной температуре в течение трех месяцев, когда кинетика массопоглощения выходила на стабилизированные значения. В качестве сред для испытаний использовали дистиллированную воду, 10% и 20% растворы минеральных кислот и щелочи.

Результаты и их обсуждение. Для систем, сформированных в присутствии эпоксидной смолы УП-650Т, ранее было показано, что с увеличением содержания полисилоксановых частиц наблюдается нарастание дефектов топологической структуры органической матрицы и увеличение содержания экстрагируемых низкомолекулярных соединений [9]. В табл. 1 приведены значения выхода золь-фракции композитов на основе различных эпоксидных олигомеров с разным способом формирования золь-фракции полисилоксановых частиц. Из таблицы видно, что при получении частиц наполнителя в отсутствие эпоксидной смолы наблюдается аналогичная описанной ранее тенденция. При этом выход золь-фракции несколько ниже по сравнению с параллельной серией, предположительно ввиду отсутствия непродуктивного расходования эпоксидных групп смолы под действием раствора азотной кислоты. Следует отметить, что для систем на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 значения W_{sol} выше по сравнению с УП-650Т, что может быть связано с меньшей плотностью сшивки композитов на основе диэпоксида по сравнению с триэпоксидом.

Таблица 1

Влияние эпоксидного олигомера, количества наполнителя и условий формирования золь-фракции полисилоксановых частиц на выход золь-фракции композитов

w(SiO ₂), мас%	W _{sol} , %			
	УП-650Т		EPONEX 1510	
	В присутствии смолы	В отсутствие смолы	В присутствии смолы	В отсутствие смолы
0	0,6		1,1	
0,5	0,6	0,6	2,6	1,0
1,0	0,6	0,6	3,2	1,5
1,5	0,6	0,4	3,5	2,1
3,0	1,8	1,2	4,6	2,7
4,5	2,2	1,4	6,9	4,2
6,0	2,7	1,8	10	6,4
10	6,5	5,2	–	–

Известно, что эпоксидные смолы, отвержденные ангидридами дикарбоновых кислот, обладают хорошей стойкостью к воздействию воды и растворов минеральных кислот. Щелочестойкость таких систем, как правило, снижена из-за наличия подверженных гидролитическому распаду сложноэфирных связей. Поскольку вводимый нами наполнитель оказывает, по сути, пластифицирующее воздействие на органическую матрицу, необходимо изучить влияние полисилоксановых частиц на щелочестойкость композиционных материалов. Результаты обработки кривых поглощения массы после воздействия агрессивной среды приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что с повышением содержания наполнителя с формированием частиц в присутствии эпоксидной смолы УП-650Т наблюдается снижение прироста массы композита в сравнении с немодифицированным эпоксидным полимером. При этом как немодифицированный полимер, так и композиты устойчивы к действию в 1% раствора NaOH. Для композитов, полученных при формировании золь-фракции полисилоксановых частиц в отсутствие эпоксидной смолы, в области малых добавок наполнителя наблюдается аналогичная зависимость. Но уже при содержании SiO₂ 6 мас% происходит разрушение композита, становятся видны неоднородности и появляются включения белого цвета. Образец с содержанием SiO₂ 10 мас% после 10 суток экспозиции потерял больше 20% массы. Можно предположить, что при получении полисилоксановых частиц в присутствии эпоксидной смолы формируются привитые взаимопроникающие полимерные сетки, в которых слаборазветвленные частицы наполнителя равномерно распределены и подшиты к эпоксидной матрице, что затрудняет диффузию агентов коррозии внутрь полимера, препятствует разрушению цепей и предотвращает деструкцию материала.

Для систем с формированием золей ПСЧ в отсутствие УП-650Т образуются более крупные и компактные частицы наполнителя, в результате ОН-группы щелочи, проникая в полимерную матрицу и взаимодействуя с фрагментами Si–O–Si полисилоксановых частиц, вызывают более существенные разрушения в композите, что приводит к потере системами щелочестойкости при высоких степенях наполнения.

Таблица 2

Влияние количества наполнителя на щелочестойкость композитов в 1% растворе NaOH в зависимости от условий формирования золей полисилоксановых частиц (время экспозиции 45 сут.)

w(SiO ₂), мас%	ΔM, %	
	В присутствии УП-650Т	В отсутствие УП-650Т
0	1,5	1,5
1,0	1,3	1,4
1,5	1,3	1,3
3,0	1,2	1,4
4,5	0,8	1,1
6,0	1,0	–0,6
10	0,9	–20*

*время последнего измерения – 10 сут.

Наиболее интересны для исследования системы с невысоким содержанием наполнителя, поскольку оптимальными характеристиками обладают композиты с w(SiO₂) 1,5–3 мас% [10]. Изучено влияние наполнителя на стойкость композитов к воздействию воды и растворов серной кислоты. Показано, что с повышением содержания наполнителя происходит снижение водопоглощения, а также прироста массы при выдерживании образцов в 10 и 20% H₂SO₄ (табл. 3). Стоит отметить, что больше подвержены набуханию композиты, выдерживаемые в дистиллированной воде, поскольку молекулы H₂O имеют наименьший размер и, соответственно, обладают максимальной проницаемостью в органическую матрицу в сравнении с остальными исследуемыми агрессивными средами. В растворе 20% H₂SO₄ набухание ниже, чем в 10%-ном, при этом прирост массы выше в системах, полученных с формированием золей ПСЧ в отсутствие эпоксидной смолы.

Таблица 3

Стойкость композитов на основе эпоксидной смолы УП-650Т к воздействию воды и растворов H₂SO₄ (время экспозиции 90 сут.)

w(SiO ₂), мас%	ΔM, %					
	В присутствии смолы			В отсутствие смолы		
	H ₂ O	10% H ₂ SO ₄	20% H ₂ SO ₄	H ₂ O	10% H ₂ SO ₄	20% H ₂ SO ₄
0	1,3	1,4	1,3	1,3	1,4	1,3
1,5	1,5	1,3	1,0	1,9	1,8	1,5
3,0	1,2	1,1	1,1	1,9	1,7	1,4

Аналогичные зависимости получены для 10% растворов азотной кислоты, соляной кислоты и гидроксида натрия (табл. 4). Исследуемые композиты устойчивы к действию растворов кислот. К воздействию 10% NaOH устойчивы все исследуемые образцы, за исключением композита, содержащего 3 мас% наполнителя, сформированного в отсутствие эпоксидной смолы УП-650Т (рис. 1а).

Таблица 4

Стойкость композитов на основе эпоксидной смолы УП-650Т к воздействию растворов минеральных кислот и щелочи (время экспозиции 90 сут.)

w(SiO ₂), мас%	ΔM, %					
	В присутствии смолы			В отсутствие смолы		
	10% HNO ₃	10% HCl	10% NaOH	10% HNO ₃	10% HCl	10% NaOH
0	2,0	1,2	1,1	2,0	1,2	1,1
1,5	1,9	1,1	0,1	2,3	1,4	0,6
3,0	1,0	1,1	0,7	2,4	1,4	–8,7

Определены параметры стойкости к воздействию воды, серной кислоты и гидроксида натрия для композитов на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 (табл. 5). Из таблицы видно, что для этих систем наблюдается тенденция, аналогичная материалам, полученным с использованием олигомера УП-650Т: композиты обладают высокой кислотостойкостью и водостойкостью, но нестабильны в растворе NaOH (способ формирования золей ПСЧ практически не влияет на исследуемые параметры). При выдерживании в растворе щелочи происходит постепенное разрушение композитов, которое визуально можно зафиксировать по появлению белых пятен, неровностей, истончению краев образцов, особенно заметному для систем с высокой степенью наполнения (композит с формированием золей в присутствии

EPONEX 1510 разрушился после 2 недель выдерживания в 10% NaOH). Стоит отметить, что, независимо от способа формирования золь-ПСЧ, происходит потеря массы образцов при выдерживании их в растворе щелочи. Исключение составляет композит с содержанием наполнителя 1,5 мас%, полученного в отсутствие эпоксидной смолы. Это может быть связано с увеличением эффективной концентрации межузловых цепей, что затрудняет проникновение агентов коррозии в структуру композита. Параметры водо-, кислото- и щелочестойкости этой системы находятся на уровне немодифицированного эпоксидного полимера.

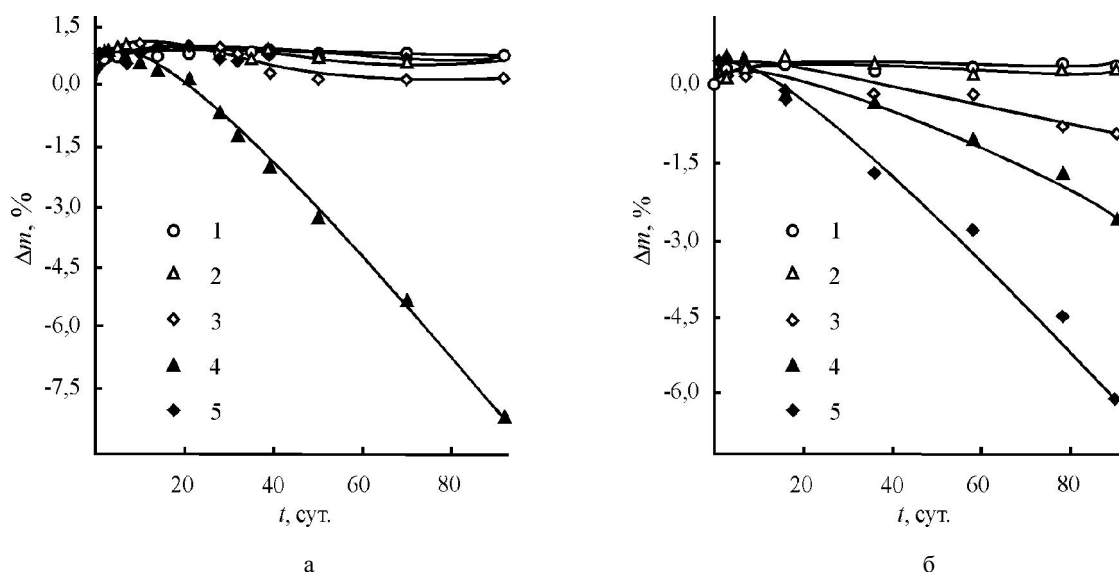


Рис. 1. Кривые набухания композитов на основе эпоксидной смолы УП-650Т (а) и EPONEX 1510 (б) в 10% растворе NaOH при разных способах формирования золь-полисилоксановых частиц. Концентрация наполнителя: 1 – 0%; 2 – 1,5% в отсутствие смолы; 3 – 1,5% в присутствии смолы; 4 – 3% в отсутствие смолы; 5 – 3% в присутствии смолы

Таблица 5

Стойкость композитов на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 к воздействию растворов минеральных кислот и щелочи (время экспозиции 90 сут.)

w(SiO ₂), мас%	ΔM, %					
	В присутствии смолы			В отсутствие смолы		
	H ₂ O	20% H ₂ SO ₄	10% NaOH	H ₂ O	20% H ₂ SO ₄	10% NaOH
0	0,6	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4
1,5	1,0	0,6	-0,9	0,4	0,5	0,4
3,0	1,3	0,4	-6,1	0,1	0,8	-2,6
4,5	0,7	0,7	-10	1,0	0,7	-11
6,0	1,2	0,5	-23*	1,3	1,1	-35

*время последнего измерения – 16 сут.

Анализ данных стойкости к воздействию агрессивных сред композитов на основе разных эпоксидных олигомеров показывает, что по сравнению с материалами, полученными с использованием УП-650Т, органо-неорганические гибриды на основе EPONEX 1510 характеризуются меньшей степенью набухания в исследуемых средах, хотя выход золь-фракции для таких систем выше, чем для параллельной серии композитов независимо от способа формирования золь-полисилоксановых частиц. Возможно, это связано с большей гидрофобностью EPONEX 1510 по сравнению с УП-650Т, что затрудняет проникновение воды и водных растворов кислот и щелочей внутрь полимерной матрицы.

Таким образом, пригодными для эксплуатации в щелочных средах являются композиты с содержанием наполнителя ниже 3 мас%, независимо от способа формирования золь-полисилоксановых частиц и типа эпоксидного олигомера, используемого для получения органической матрицы.

Выводы. Синтезированные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров УП-650Т и EPONEX 1510 устойчивы к действию воды и минеральных кислот, при этом композиты, полученные с использованием диэпоксидов, имеют меньшую степень набухания по сравнению с системами на основе циклоалифатического триэпоксидов. Пригодными для эксплуатации в щелочных средах являются композиты с содержанием наполнителя ниже 3 мас%, независимо от способа формирования золь-полисилоксановых частиц.

РЕЗЮМЕ

Досліджено стійкість епоксидно-силоксанових композитів ангидридного твердіння, одержаних золь-гель методом, до дії агресивних середовищ. Визначено вплив епоксидного олігомеру, кількості наповнювача й умов формування золь-гелів полісилоксанових частинок на водо-, кислото- і лугостійкість синтезованих гібридних матеріалів. Встановлено, що композити є стійкими до дії води й мінеральних кислот, проте в присутності 10% NaOH з підвищенням вмісту наповнювача в системі відбувається руйнування гібридів, одержаних при формуванні частинок наповнювача за відсутності епоксидної смоли. Лугостійкими є композити з невисоким вмістом наповнювача (нижче 3 мас%).

SUMMARY

Resistance of sol-gel derived epoxy-silica composites cured with anhydride curing agent in corrosive environment was investigated. Influence of epoxide oligomer, filler content and silica particles sol formation conditions at water, acid and alkali resistance of synthesized hybrid materials was studied. It was found that composites are water and mineral acids resistant, but in the presence of 10% NaOH with filler content increase in the system destruction of hybrids received with silica particles formation in the absence of epoxy resin occurs. Alkali resistant are composites with low filler content (less than 3 mas%).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Review article: Polymer-matrix nanocomposites: An Overview / F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga // Journal of Composite Materials. – 2006. – V. 40, N. 17. – P. 1511.
2. Camargo, P.H.C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych // Materials Research. – 2009. – V. 12, N. 1. – P. 1.
3. Ogoshi, T. Organic-inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method / T. Ogoshi, Y. Chujo. // Composite Interfaces. – 2005. – V. 11, № 8-9. – P. 539.
4. Основы золь-гель технологии нанокомпозитов / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова; СПб.: ООО «Техномедиа», Изд-во «Элмор», 2008. – 255 с.
5. Innocenzi, P. Hybrid organic-inorganic sol-gel materials based on epoxy-amine systems / P. Innocenzi, T. Kidchob, T. Yoko // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2005. – V. 35, N 3. – P. 225.
6. The role of crosslinkers in epoxy-amine crosslinked silicon sol-gel barrier protection coatings / A.J. Vreugdenhil, V.J. Gelling, M.E. Woods, et al // Thin Solid Films. – 2008. – V. 517, N 2. – P. 538.
7. Влияние молярного соотношения тетраэтоксисилана и глицидоксипропилтриэтоксисилана на свойства эпоксидно-силоксановых композитов ангидридного отверждения / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, В.А. Белошенко, А.В. Кириладзе // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 4. – С. 676.
8. Динамические механические и адгезионные свойства эпоксидно-полисилоксановых нанокомпозитов, полученных золь-гель методом / С.В. Жильцова, Н.В. Бабкина, В.М. Михальчук и др. // Полимерный журнал. – 2010. – Т. 32, №1. – С. 11.
9. Получение эпокси-кремнеземных композитов, отвержденных изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, Е.М. Петрова и др. // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 3. – С. 479.
10. Властивості епоксидно-силоксанових композитів, одержаних при різних способах формування золь-гелів полісилоксанових частинок / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, О.Г. Пурикова, В.О. Білошенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 1. – С. 46.

Поступила в редакцію 14.04.2010 г.

УДК 541.64+543.573

УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ СИСТЕМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Н.Г.Леонова, В.М.Михальчук, В.А.Белошенко****Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины*

Введение. Эпоксидные полимеры, полученные катионной полимеризацией в присутствии трифторида бора, находят широкое применение в качестве клеев и адгезионных покрытий. Эти материалы могут быть сформированы при комнатной температуре в течение нескольких минут благодаря высокой активности катализатора отверждения [1]. Однако при этом они имеют низкую термостабильность, что ограничивает температурный диапазон их применения.

В работах [2-4] показано, что наличие трифторида бора в полимере вызывает деполимеризацию органической составляющей. Изучен многостадийный процесс термической и термоокислительной деструкции эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией в присутствии BF_3 [5]. Показано, что деструкция проходит в несколько стадий; первая стадия наблюдается при относительно невысоких температурах (110-150°C), идет по катионному механизму и обусловлена наличием в полимере остаточного катализатора – трифторида бора. Эта стадия деструкции не ингибируется фенольными антиоксидантами, но практически полностью подавляется при введении в эпоксидные полимеры неорганических и металлоорганических соединений (оксидов, солей металлов и карбоновых кислот).

Установлено, что наноразмерные частицы кремнезема в составе эпоксидных полимеров, отвержденных в присутствии замещенных арилсульфокислот, способствуют увеличению температуры начала термической деструкции на 40-75°C [6]. Авторами работ [7,8] показано, что полисилоксановые частицы, полученные гидролитической поликонденсацией этоксисиланов, уменьшают скорость потери массы в процессе термической дегградации эпоксидно-полисилоксановых композитов ангидридного отверждения, но скорость высокотемпературного поглощения кислорода при этом растет. Кроме того, наличие в гибридной системе спирта (продукта гидролиза алкоксисиланов) и воды приводит к обрыву кинетических цепей катионной полимеризации в присутствии трифторида бора. Формирование эпоксидных и гибридных полимеров на открытой поверхности позволяет избежать деполимеризации органической составляющей и реакции обрыва кинетических цепей в результате улетучивания трифторида бора, спирта и воды с поверхности покрытия.

Целью данной работы было исследование устойчивости к термоокислительной деструкции и высокотемпературному окислению пленочных покрытий эпоксидно-полисилоксановых систем катионной полимеризации на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 и катализатора катионной полимеризации 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле.

Экспериментальная часть. В качестве исходных объектов для получения немодифицированных и гибридных полимеров использовали следующие соединения: тетраэтоксисилан (ТЭОС)

($M = 208$ г/моль, $\rho = 0,9334$ г/см³, $n_D^{20} = 1,383$), диглицидиловый эфир дициклогексилпропана EPONEX 1510 ($M = 352$ г/моль, Э.Ч. = 20,04 %, $\rho = 1,14$ г/см³). Катализатором катионной полимеризации был 15%-ный раствор трифторида бора в диэтиленгликоле (ТУ 6-09-15-49-74, $\rho = 1,213$ г/см³, $n_D^{20} = 1,423$). Исследуемые полимеры формировали в виде тонких пленочных покрытий на поверхности стеклянных пластин.

Золь кремнезема получали в среде органического растворителя – ацетона. Для протекания гидролиза ТЭОС в систему вводили 0,1 н. водный раствор азотной кислоты в количестве, обеспечивающем соотношение ТЭОС: H_2O = 1:2. Золи выдерживали в течение 1 суток при комнатной температуре для протекания процессов гидролитической поликонденсации этоксисилана. Затем в систему вводили эпоксидную смолу EPONEX 1510 и катализатор катионной полимеризации – 15%-ный раствор BF_3 в диэтиленгликоле в количестве 5 масс.% по отношению к массе смолы и формировали покрытия на стеклянной поверхности при комнатной температуре, толщину которых задавали с помощью фторопластовых прокладок толщиной 20 мкм.

Выход золь-фракции определяли по изменению массы полимеров после экстракции метанолом низкомолекулярных продуктов в течение 3 суток. Экстракцию проводили при 50°C с многократной заменой экстрагента. Окисление полимерных и композиционных материалов проводили на газовольнометрической установке при 160°C в среде кислорода при давлении 1 атм. Термогравиметрические исследо-

вания проводили на дериватографе Q-1500 D системы Paulik – Paulik – Erdey в среде кислорода воздуха при скорости нагревания $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в интервале температур от 20 до 850°C . Аппроксимацию кривых *DTG* дериватограмм проводили с использованием распределения Гаусса и программы Fityk 0.8.6.

Обсуждение результатов. Для исследуемых систем методом дериватографии изучена термостабильность покрытий на основе немодифицированного полимера и композитов с содержанием кремнезема от 1 до 10 масс.%. В работах [5,9] показано, что процесс термической и термоокислительной деструкции эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией в присутствии трифторида бора, проходит в несколько стадий, и при температурах $110\text{--}150^{\circ}\text{C}$ в условиях с ограниченным газообменом протекает неокислительный деструкционный процесс, связанный с наличием в системе остаточного катализатора. Процесс термической и термоокислительной деструкции покрытий, полученных катионной полимеризацией смолы EPONEX 1510 в присутствии 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле, также протекает в несколько стадий, о чем свидетельствует сложный профиль кривых *DTG*. Однако при этом практически полностью отсутствуют низкотемпературные стадии потери массы. Для немодифицированного полимера (без полисилоксановой составляющей) изменение массы начинается при температурах выше 200°C , и температуры, соответствующие 5 и 10 %-ной потере массы, соответственно равны 210 и 240°C .

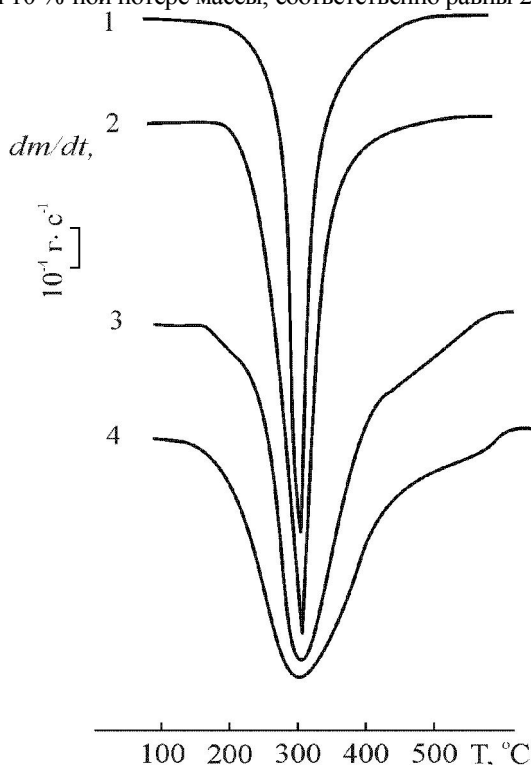


Рис. 1. Кривые *DTG* дериватограмм эпоксидных и гибридных полимеров, полученных в присутствии 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле. Содержание SiO_2 : 0% (1), 1% (2), 3% (3), 10% (4)

Введение в композит 1 масс. % SiO_2 оказывает слабое влияние на параметры, характеризующие термоокислительные процессы. Последующее увеличение содержания SiO_2 приводит к значительному уширению и уменьшению интенсивности пика на кривой *DTG*, при этом температуры, соответствующие 5 и 10 %-ной потере массы, смещаются на $10\text{--}30^{\circ}\text{C}$ в сторону более низких температур (табл. 1). Отсутствие низкотемпературного пика на кривых *DTG* дает основание считать, что процесс деструкции, связанный с наличием остаточного катализатора в полимере, не протекает.

Многостадийность деструкционного процесса как немодифицированного эпоксидного, так и гибридных полимеров с различным содержанием полисилоксановой составляющей проявляется в сложной структуре пика основной стадии деструкции: непропорционально большой скорости потери массы в середине процесса и медленном ее спаде при завершении основной стадии деструкции, нарушении монотонности кривой *DTG*. Нелинейная аппроксимация основной стадии деструкции немодифицированного полимера приводит к ее разделению на четыре перекрывающихся пика с центрами распределения Гаусса 275 , 295 , 300 и 302°C (рис. 2 а)).

Таблица 1

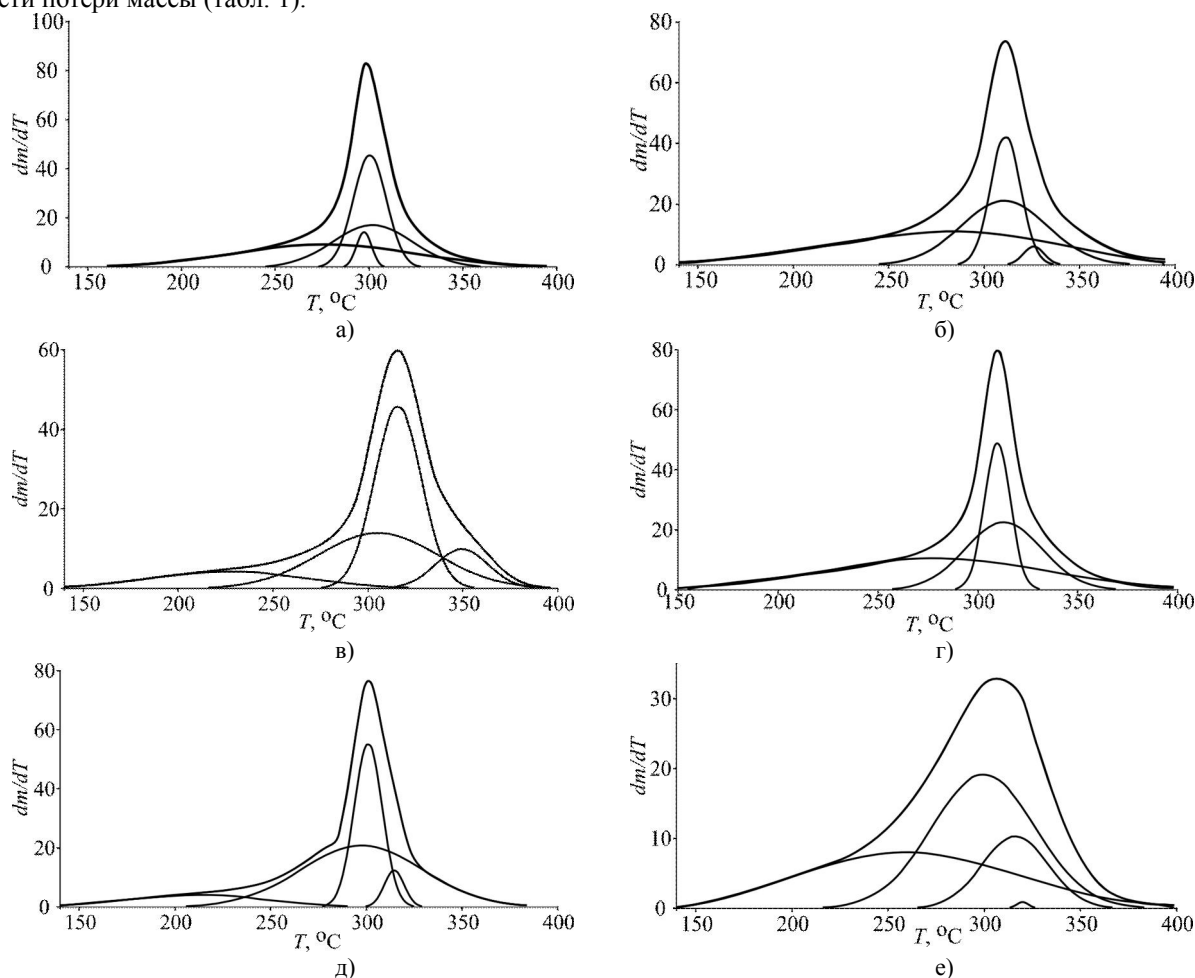
Параметры термостабильности эпоксидных полимеров и гибридных композитов, полученных в присутствии 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле, (T_5 , T_{10} – температуры 5 и 10 %-ной потери массы, T_{max} – температура, соответствующая максимальной скорости потери массы, $T_{\text{кон}}$ – температура, соответствующая окончанию процесса деструкции)

$w(\text{SiO}_2)$, масс. %	T_5 , $^{\circ}\text{C}$	T_{10} , $^{\circ}\text{C}$	T_{max} , $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кон}}$, $^{\circ}\text{C}$
0	210	240	305	325
1	200	245	310	335
1,5	185	220	280	300
3	190	225	300	340
4,5	175	205	290	320
6	185	210	305	345
10	175	210	300	335

Введение небольшого количества неорганической составляющей в систему (1 масс.% SiO_2) не приводит к существенному изменению положения максимума первого пика и изменению его площади (табл. 2). Однако при этом все остальные максимумы разложения смещаются в сторону высоких температур. Центр распределения Гаусса для наиболее высокотемпературной составляющей математического разложения кривой DTG наблюдается при 350°C , и на высокотемпературной ветви пика отчетливо проявляется широкое плечо (рис. 2 в)). В результате такого перераспределения температур протекания отдельных стадий процесса значения T_{10} и T_{max} смещаются на $5\text{--}10^\circ\text{C}$ в высокотемпературную область (табл. 1).

Наличие первой (медленной) стадии деструкции не связано с образованием в системе низкомолекулярных веществ, поскольку экстрагирование их из полимера оказывает слабое влияние на положение первого пика (275 и 285°C). Удаление золь-фракции приводит только к смещению положения максимума второй функции распределения (от 295 до 325°C) и уменьшению ее площади почти в два раза (от 140 до 80 отн. ед.). Не оказывает влияния экстракция низкомолекулярных веществ на первую стадию деструкции и для композита с содержанием 1 масс.% SiO_2 . В этом случае пик, соответствующий второй стадии деструкции (с центром распределения Гаусса при температуре 350°C), полностью исчезает.

На основе анализа результатов аппроксимации пиков DTG можно предположить, что первая стадия деструкции связана с процессами, протекающими с участием фрагментов полимерной сетки, образующими топологические дефекты в сетчатой структуре эпоксидного полимера, а вторая стадия связана с термоокислительной деградацией низкомолекулярных продуктов катионной полимеризации. Такое предположение подтверждается тем, что по мере увеличения концентрации неорганической составляющей в исходной смеси до 3 и 4,5 масс.% SiO_2 положение центра распределения первого пика несколько смещается в область низких температур (на $18\text{--}22^\circ\text{C}$), а площадь под кривой увеличивается от 1080 до 1160 и 1140 отн. ед. (табл. 2). Кроме того, в область низких температур смещаются и все более высокотемпературные максимумы на кривой DTG (табл. 2). В целом это приводит к тому, что при содержании в исходной реакционной смеси от 1,5 до 10 масс.% SiO_2 наблюдается общее снижение термостабильности, проявляющееся в значительном уменьшении температур, соответствующих 10 %-ной и максимальной скорости потери массы (табл. 1).



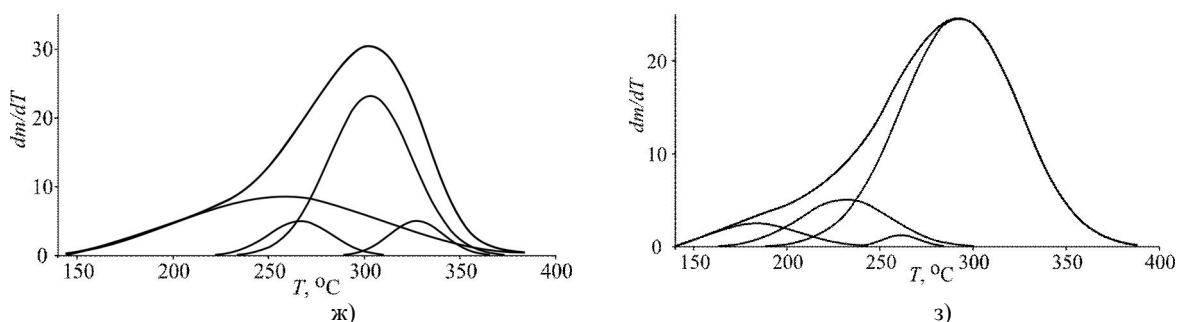


Рис. 2. Дериватограммы немодифицированного и гибридных полимеров, полученных в присутствии 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле. Содержание SiO_2 : 0% (а), 0% после экстракции метанолом (б), 1% (в), 1% после экстракции метанолом (г), 1,5% (д), 3% (е), 4,5% (ж), 10% (з)

Таблица 2

Влияние содержания SiO_2 на положение и интенсивность максимумов функций распределения немодифицированного и гибридных полимеров

$w(\text{SiO}_2)$, масс. %	Положение (см^{-1}) / площадь (отн. ед.) функций распределения			
	1	2	3	4
0	275 / 1080	295 / 140	300 / 1005	302 / 900
0 (после экстракции)	285 / 1770	325 / 80	310 / 1200	310 / 840
1	225 / 430	305 / 1095	315 / 1415	350 / 345
1 (после экстракции)	280 / 1430	310 / 805	315 / 1085	
1,5	210 / 370	300 / 1660	300 / 1020	315 / 160
3	260 / 1160	300 / 1285	315 / 445	320 / 10
4,5	255 / 1140	265 / 210	330 / 180	300 / 1270
10	180 / 155	295 / 1920	230 / 315	260 / 30

При больших концентрациях SiO_2 (больше 1 масс.%) ускорение термоокислительной деструкции проявляется не только в смещении пиков в область низких температур на кривых DTG , но и в значительном увеличении скорости высокотемпературного поглощения кислорода. На рис. 3 приведены типичные кинетические кривые высокотемпературного окисления исследуемых полимеров и композитов. Неиницированное окисление образцов продолжительное время проходит практически с постоянной максимальной скоростью, а затем замедляется в связи с расходом наиболее подверженных высокотемпературному окислению фрагментов структуры ($-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ -групп).

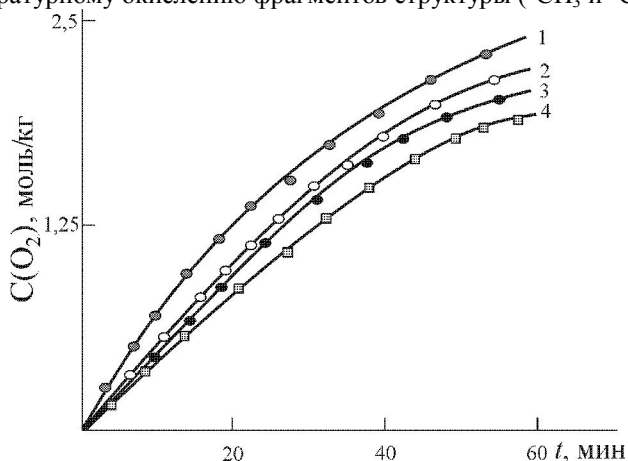


Рис. 3. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода немодифицированным и гибридными полимерами. Содержание SiO_2 (масс. %): 0% (2), 1% (4), 1,5% (3), 6% (1).

эпоксидных сетчатых полимеров [10], это приводит к увеличению скорости поглощения кислорода.

Окисление немодифицированного эпоксидного полимера при температуре 160°C в среде чистого кислорода идет с достаточно высокой скоростью ($1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/кг·сек). Введение небольшого количества неорганической составляющей (1-1,5 масс. %) снижает максимальную скорость поглощения кислорода, но дальнейшее увеличение содержания SiO_2 до 3-10 масс. % приводит к ее росту. Это объясняется большей дефектностью структуры эпоксидной составляющей композитов, что в исследуемой системе проявляется в высоком выходе золь-фракции (табл. 3). Образование топологических дефектов в структуре полимеров облегчает встречную диффузию кислорода внутрь пленочного образца и низкомолекулярных веществ к его поверхности. Учитывая диффузионно-контролируемый режим автоокисления

Таблица 3

Влияние содержания SiO_2 на выход золь-фракции (W_{sol} , %) и максимальную скорость окисления (W_{max} , моль/кг·сек) полимерных композитов

$w(\text{SiO}_2)$, масс.%	W_{sol} , %	$W_{\text{max}} \cdot 10^3$ моль/кг·сек
0	16	1,7
1	13	1,2
1,5	19	1,4
3	20	1,9
4,5	25	2,1
6	27	2,2
10	29	2,3

Выводы. Проведенные исследования показали, что целесообразно использовать гибридные эпокси-но-полисилоксановые композиты с концентрацией SiO_2 1-1,5 масс.%. При таких концентрациях кремнезема снижается скорость высокотемпературного поглощения кислорода композитами и повышается их общая термостабильность. С ростом концентрации SiO_2 до 3-10 масс.% скорость окисления композитов молекулярным кислородом растет, а термостабильность – снижается.

РЕЗЮМЕ

Досліджено стійкість композитних покриттів на основі епоксидного полімеру та епоксидно-полісилоксанових гібридних матеріалів до високотемпературного окиснення і термоокисної деструкції. Встановлено, що для покриттів із вмістом кремнезему 1-1,5 мас.% спостерігається зниження максимальної швидкості поглинання кисню і підвищення загальних параметрів термостабільності. Зі збільшенням концентрації SiO_2 до 3-10 мас.% швидкість окиснення композитів молекулярним киснем зростає, а термостабільність – спадає.

SUMMARY

Resistance of composite coatings based on epoxy polymer and epoxy-silica hybrid materials to high-temperature oxidation and thermal-oxidative destruction were investigated. It was shown that for coatings with silica content 1-1,5 mass.% maximal oxidation rate decreases and common parameters of thermal stability increases. With growing of concentration SiO_2 to 3-10 mass.% oxidation rate of composites increases, thermal stability decreases.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зубкова З.А. Механизм реакции отверждения эпоксидных смол комплексами трехфтористого бора и новый способ получения таких отвердителей / З.А.Зубкова, Л.Я.Мошинский // Эпоксидные смолы и материалы на их основе. – М.: НПО «Пластик», – 1975. – Вып. II. – С.86-94.
2. Михальчук В.М. Стабилизация эпоксидных полимеров синергическими смесями фенольных антиоксидантов и соединений металлов / В.М.Михальчук, Т.В.Крюк, А.Н.Николаевский // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т.69. – Вып.8. – С.1354-1357.
3. Михальчук, В.М. Повышение устойчивости эпоксидных полимеров катионной полимеризации к термоокислительной деструкции / В.М.Михальчук // Доповіді Національної академії наук України. – 1998. – № 9. – С.162-166.
4. Повышение термостабильности полифторированных эпоксидных полимеров синергическими смесями ингибиторов / Т.В.Крюк, В.М.Михальчук, А.Н.Николаевский, Р.И.Волнянская // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т.73. – Вып.8. – С.1356-1360.
5. Низкотемпературная термическая деструкция эпоксидных полимеров катионной полимеризации / В.М.Михальчук, Т.В.Крюк, А.Н.Николаевский, Т.А.Филиппенко // Украинский химический журнал. – 1996. – Т.62. – Вып.9. – С.61-65.
6. Устойчивость к термоокислительной деструкции эпокси-кремнеземных гибридных материалов, полученных катионной полимеризацией в присутствии замещенных арилсульфокислот / Н.Г. Леонова, В.М. Михальчук, Л.А. Савенкова, В.А. Белошенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 1. – С.48-53.
7. Получение эпокси-кремнеземных композитов, отвержденных изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, Е.М. Петрова и др. // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т.80. – Вып.3. – С.479-483.
8. Влияние молярного соотношения тетраэтоксисилана и глицидилоксипропилтриэтоксисилана на свойства эпокси-но-силоксановых композитов ангидридного отверждения / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, В.А. Белошенко, А.В. Кириладзе // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т.82. – Вып.4. – С. 676–682.
9. Михальчук В.М. Торможение термической и термоокислительной деструкции оксидами и солями металлов эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией / В.М. Михальчук, Т.В. Крюк, А.Н. Николаевский // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т.69. – Вып.6. – С. 1008-1013.
10. Стабилизация эпоксидных полимеров на основе диглицидилового эфира Д,Л-камфарной кислоты фенольными антиоксидантами / В.М. Михальчук, А.Н. Николаевский, Т.В. Крюк, Т.А. Филиппенко // Пластические массы. – 1996. – № 2. – С. 12-14.

Поступила в редакцию 22.04.2010 г.

ГИДРОХИНОН КАК ИНГИБИТОР ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДИСПЕРСИЯХ

А.Н.Николаевский, Т.Н.Ивлева, Г.А.Тихонова, В.В.Моренко, С.В.Книга

Вступление. Гидрохинон (ГХ, 1,4 – диоксибензол) широко используется в промышленности как антиоксидант (АО) для каучуков, при хранении растворителей, а также в пищевой промышленности, способствуя сохранению пищевой ценности и органолептических характеристик продуктов питания. ГХ и его гликозид – арбутин найдены во многих лекарственных растениях, например, в толокнянке, что обуславливает их противовоспалительное действие (антиоксидантная терапия заболеваний, вызванных пероксидным окислением липидов (ПОЛ)). При ПОЛ в биологических системах активные формы кислорода (синглетный кислород, супероксиданион- и гидроксильный радикалы, пероксид водорода) в первую очередь воздействуют на фосфолипиды, а именно, затрагивают фрагменты ненасыщенных высших жирных кислот. Аналогичные процессы протекают и при хранении пищевых продуктов, содержащих фосфолипиды (растительные масла, майонез, маргарин, молоко и т.д.), жировая составляющая которых наиболее подвержена окислительному старению.

Постановка задачи. Кинетика и механизм ингибирующего действия ГХ при свободнорадикальном окислении молекулярным кислородом достаточно хорошо изучены в гомогенных системах, определено, что ГХ взаимодействует с пероксидными радикалами субстрата [1]. Однако, биологические системы – большое число пищевых продуктов, а также ткани живых организмов – дисперсны. Действие антиоксидантов в гомогенных и гетерогенных водно-органических системах существенно различаются. Наличие полярной дисперсионной среды (воды), поверхности раздела фаз, межфазное распределение, взаимодействие с поверхностно-активными веществами – далеко не все факторы, влияющие на гетерофазные процессы и требующие детального исследования.

Данная работа посвящена изучению ингибирующего действия гидрохинона в процессе окисления молекулярным кислородом этилбензола, линолевой кислоты и фосфатидилхолина в дисперсных системах, стабилизированных додецилсульфатом натрия.

Экспериментальная часть. Очистку этилбензола (ЭТБ) проводили по известной методике [2], гидрохинона – путём сублимации. Азодиизобутиронитрил (АИБН) перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме при 298 К. Использованный в работе фосфатидилхолин (ФХ) – медицинский препарат лецитин («Фарметикс инк», Канада), полученный экстракцией из сои.

Антиоксидантную активность (АОА) ГХ изучали на примере модельных реакций окисления в эмульсии этилбензола, линолевой кислоты (ЛК) и лецитина. Инициаторы – жирорастворимый АИБН и водорастворимый сульфат железа (II). Для улучшения диспергирования и стабилизации эмульсии использовали поверхностно-активное вещество (ПАВ) – додецилсульфат натрия (ДДС) в концентрации выше ККМ. Состав исследованных систем и условия окисления приведены в табл.1.

Таблица 1

№	Субстрат окисления	C(иниц.)·10 ² , моль/л	T, К	Водная фаза, pH	C(ДДС)
1	ЭТБ:вода (1:3)	C(АИБН) = 2,0	333	Универсальный буфер, 2,5 и 7,5	0,5
2	ЛК (2% по массе)	C(Fe ²⁺) = 0,5	310	Фосфатный буфер, 7,5	0,03
3	ФХ (2% по массе)	C(Fe ²⁺) = 0,5	310	Фосфатный буфер, 7,5	0,03

Окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии жирорастворимого инициатора проводили в реакторе барботажного типа. За кинетикой процесса наблюдали по накоплению определенных иодометрическим методом пероксидных соединений (ПС). В качестве параметра, характеризующего антиоксидантную активность, было выбрано отношение периодов индукции окисления этилбензола в присутствии антиоксиданта (τ) к периоду индукции в его отсутствие (τ_0) – τ/τ_0 . За период индукции принимали время, необходимое для достижения в эмульсии $C(ПС) = 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Контроль процесса окисления эмульсии ненасыщенных соединений в присутствии водорастворимого инициатора осуществляли газовольюметрическим методом по поглощению кислорода [3]. Из кинетических кривых рассчитана величина относительного снижения объема поглощенного кислорода через 20 минут от начала окисления. По концентрационным зависимостям этой величины определили $C_{50\%}$ – концентрацию ГХ, в два раза снижающую объем поглощенного кислорода, по сравнению с опытом без ингибитора. Чем меньше эта величина, тем выше АОА исследуемого фенола.

Результаты и их обсуждение. С коллоидно-химической точки зрения структура исследуемых дисперсий неодинакова. В случае ЭТБ и ЛК часть молекул субстрата сольбилизируется в мицеллах ПАВ, а избыток образует более крупные капли дисперсной фазы. Строение лецитиновой дисперсии иное. Молекула ФХ состоит из полярной головки, которая представляет собой фрагмент эфира фосфорной кислоты с этаноламином (холином), и двух гидрофобных остатков высших жирных кислот (насыщенной и ненасыщенной). Вследствие своей двойственной природы фосфатидилхолин склонен к агрегации в любой среде, в воде оптимальной формой его существования являются бислойные мицеллы – липосомы – наиболее близкий аналог биомембран, характерной особенностью которых является наличие структурного ингибирования [4]. ПАВ при концентрации в системе выше ККМ способствует разупорядочиванию липосом, сольubilизации фосфолипидов с образованием смешанных мицелл и ускорению окисления.

Было изучено влияние ГХ на окисление модельной эмульсии этилбензол – вода. Полученные кинетические кривые представлены в табл.2 и на рис. 1-3.

Таблица 2. Параметры АОА при окислении ЭТБ в эмульсии

$C \cdot 10^4$, моль/л	pH = 2,5		pH = 7,5	
	τ_0 , мин	τ/τ_0	τ_0 , мин	τ/τ_0
0	50	1,0	50	1,0
2,5	50	1,0	45	0,9
5,0	150	3,0	100	2,0
7,5	280	5,6	200	4,0

Окисление ЭТБ при зарождении радикалов в дисперсной фазе не зависит от pH дисперсионной среды (табл.2). В присутствии водорастворимого ГХ (коэффициент распределения в системе ЭТБ – вода 0,015 [5]) в кислой среде наблюдаются выраженные периоды индукции, тогда как в слабощелочной – имеет место лишь снижение скорости процесса, т.е. в кислой среде эффективность ингибирования выше.

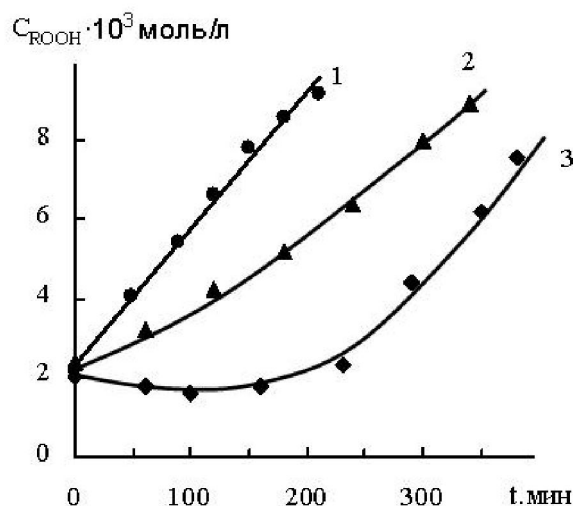


Рис. 1. Кинетика накопления гидропероксида в эмульсии этилбензол – вода в присутствии гидрохинона при различных pH: 1 – без гидрохинона; 2 – pH = 7,5; 3 – pH = 2,5.
 $C_{ГХ} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T = 333K$

Такая зависимость ингибирующего действия от pH водной фазы может быть результатом как увеличения локальной концентрации ГХ в фазе ЭТБ вследствие снижения его диссоциации в кислой среде, так, по этой же причине, и уменьшением непродуктивного окисления самого ГХ молекулярным кислородом. Ранее было определено [5], что окислительные превращения гидрохинона в воде, не только снижающие его АОА, но и способные инициировать дополнительное радикалообразование в системе (прооксидантный эффект) регистрируются лишь при pH больше 7,0.

Еще один фактор, способный влиять на АОА ГХ в процессе окисления эмульсии ЭТБ – это взаимодействие с промежуточным продуктом окисления – гидропероксидом. Для проверки этого исследовали распад гидропероксида кумола (ГПК) в присутствии ГХ в гомогенной, водно-органической и мицеллярной системе (рис.4). Полученные данные не противоречат известному [1] о термической устойчивости ГПК в гомогенном полярном водно-изопропанольном растворе (кр.1), не наблюдается распада ГПК ни в мицеллярном растворе

ДДС (кр. 2), ни в присутствии гидрохинона в растворе хлорбензола (кр.3). Определено, что разложение гидропероксида происходит с большой скоростью при введении в систему гидрохинона в дисперсной мицеллярной системе (ГПК солубилизирован в мицеллах с помощью ультразвука) и водно-изопропанольном растворе (кр.4,5). Однако, сохранение скорости окисления после выхода из периода свидетельствует об отсутствии влияния распада ГПК на процесс окисления ЭТБ в присутствии инициатора, что соответствует классическим представлениям жидкофазного окисления углеводородов.

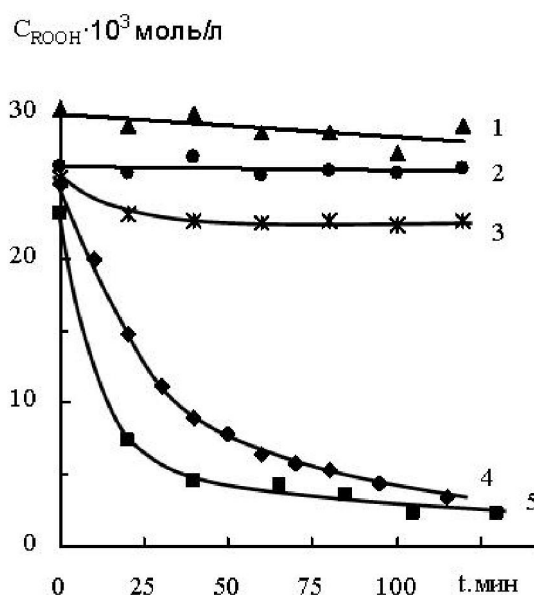


Рис. 2. Разложения гидропероксида кумола в 30% водном растворе изопропанола (1,4), в хлорбензоле (3) и мицеллярном растворе (универсальный буфер pH = 7,5; C (ДДС) = 0,5 моль/л): 1,2 – без гидрохинона; 3,4,5 – в присутствии $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л гидрохинона; 1,2,4,5 – T = 333K; 3 – T = 393K

Влияние взаимодействия ГХ с молекулярным кислородом, протекающее в водной фазе, на ингибированное окисление эмульсии ЭТБ, может быть обусловлено существенным вкладом окисления субстрата на межфазной поверхности и в мицеллах ПАВ даже при иницировании процесса жирорастворимым инициатором.

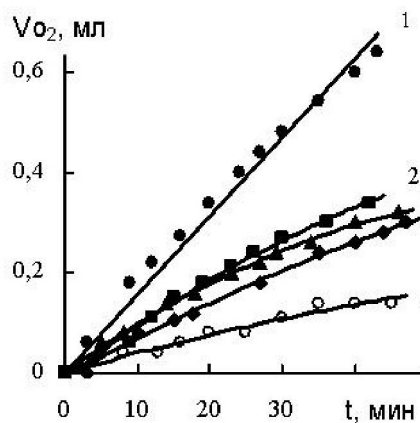


Рис. 3. Кинетика поглощения кислорода при окислении линолевой кислоты без АО (1), в присутствии ГХ (2-4) и бензохинона (5); [АО], моль/л: 2 – $1,0 \cdot 10^{-4}$; 3 – $2,5 \cdot 10^{-4}$; 4, 5 – $5,0 \cdot 10^{-4}$

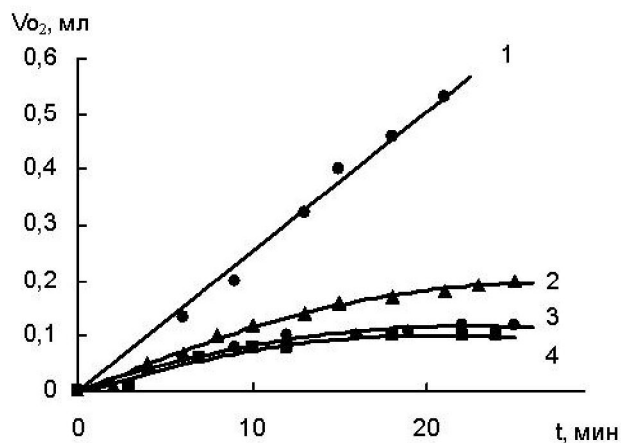
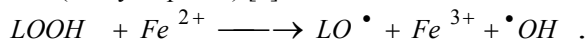


Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода при окислении фосфатидилхолина без АО (1), в присутствии ГХ (2, 3) и бензохинона (4); [АО], моль/л: 2 – $5 \cdot 10^{-5}$; 3, 4 – $1 \cdot 10^{-4}$

Условия окисления приведены в таблице 1.

При окислении дисперсий ненасыщенных субстратов (ЛК и ФХ) в присутствии соли двухвалентного железа кинетические кривые поглощения кислорода представлены на рис.2 и 3. Как видно из рисунков, вид кривых иной, чем при окислении эмульсии ЭТБ – в ингибированном гидрохиноном процессе это кривые с насыщением, что может быть обусловлено рядом факторов. Прежде всего, инициирование процесса в этой системе происходит за счет реакции разветвления цепи – взаимодействия гидропероксидов с ионами двухвалентного железа (автоускорение) [6]:



Вид кинетических кривых рис.3.и 4 говорит о том, что в присутствии гидрохинона происходит разрушение гидропероксидов, причем, весьма существенно, особенно при окислении ФХ. Этот процесс возможен и с точки зрения топочимии: в присутствии водорастворимого инициатора окисление в эмульсии м/в идет на межфазной поверхности [4]. Необходимо отметить, что определенный из концентрационных зависимостей параметр $C_{50\%}$ для гидрохинона при окислении ФХ ($2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) на порядок меньше соответствующей величины при окислении ЛК ($3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Еще одной причиной высокой эффективности гидрохинона как АО при окислении липидов в дисперсии может быть влияние продуктов превращения ГХ (прежде всего, бензохинона) на процесс. Кинетические кривые поглощения кислорода в присутствии бензохинона приведены на рис. 2 и 3: бензохинон также эффективно ингибирует окисление и линолевой кислоты, и лецитина в эмульсии.

Выводы. Таким образом, при ингибировании гетерофазных процессов окисления, кроме скорости взаимодействия гидрохинона с радикалами субстратов в дисперсной фазе, большое значение имеют и другие факторы, связанные с коллоидно-химическими свойствами системы, локализацией антиоксиданта, его участием в параллельных окислительно-восстановительных реакциях, влиянием бензохинона.

РЕЗЮМЕ

Досліджена антиоксидантна активність гідрохінону в гетерофазних процесах окиснення емульсій етилбензолу, лінолевої кислоти і фосфатидилхоліну, стабілізованих додецилсульфатом натрію. Проаналізований вплив водної фази, міжфазного розподілу, взаємодії гідрохінону з гідропероксидом і молекулярним киснем на ефективність його інгібувочої дії в гетерогенних системах.

SUMMARY

The article deals with the study of hydroquinone antioxidant activity in heterophase processes of oxidation of ethylbenzene, linolic acid and phosphatidylcholine emulsions, wich are stabilized by sodium dodecylsulphate. The influence of water phase, interphase partition, interaction with hydroperoxide and molecular oxygen of hydroquinone on its inhibition efficiency in heterogeneous systems has been analyzed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Denisov, E. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.Denisov, I.Afanas'ev; New York: CRC Press, 2005. – 992 p.
2. Влияние строения фенолов на их активность в реакции с пероксирадикалами этилбензола/ Н.И.Белая, О.Ю.Овчарова, А.Н.Николаевский и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – Т.40, № 4. – С.227-232.
3. Николаевский А.Н. Определение антиоксидантной активности веществ при окислении липопротеинов яичного желтка газовойolumетрическим методом / Николаевский А.Н., Филиппенко Т.А., Книга О.П., Левкина В.В.// Биомедицинская химия. -2006. – Т.52, №2. – С. 211-218.
4. Владимиров Ю.А. Свобнорадикальное окисление липидов и физические основы липидного слоя биологических мембран / Ю.А.Владимиров // Биофизика. – 1987. – Т.32, №5. – С.830-844.
5. Окиснення фенольних сполук у водних дисперсіях / О.П.Книга, Т.М.Івлєва, А.М.Ніколаєвський та ін.// Укр. хім. журнал. – 2009. – Т.75, №10. – С.102-105.
6. Владимиров Ю.А. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах / Ю.А.Владимиров, А.И.Арчаков; – М.: Наука, 1972. – 252 с.

Поступила в редакцию 12.04.2010 г.

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛОДОВЫХ ТЕЛ *GRIFOLA FRONDOSA* (DICKS: FR.) S.F.GRAY (*BASIDIOMYCETES, POLYPORACEAE*)

И.И.Полохина*, С.Д.Трискиба**, Л.В.Каниболоцкая, И.Д.Одарюк, А.Н.Шендрик

*Донецкий институт социального образования,

**Государственное управление экологии и природных ресурсов Донецкой области

Введение. Макромицеты широко используются в качестве ценного продукта питания и как технологическое сырьё в хлебопекарной, молочной, сыроваренной промышленности, в виноделии и т.д. В начале XX в. использование микологического сырья дало возможность получения антибиотиков, витаминов, органических кислот и большого спектра лекарственных препаратов. Велико значение грибных препаратов в лесном и сельском хозяйстве.

В последние годы внимание ученых привлечено к проблемам биосинтеза грибами биологически активных веществ с иммуномодулирующими, радиопротекторными, противоопухолевыми, противотуберкулёзными и др. свойствами [1].

В работах отечественных и зарубежных авторов показано, что в грибах содержатся вещества, способные в малых концентрациях вызывать торможение свободнорадикальных реакций окисления органических субстратов [2-3], что важно для профилактики многих патологических состояний, обусловленных активацией перекисидации липидов [4]. К ним относятся фенольные соединения, ферменты системы антиоксидантной защиты макромицета, белковые соединения, амины. В связи с этим, особый интерес представляют исследования направленные на поиск потенциальных источников веществ природного происхождения, обладающих антиоксидантными свойствами.

Экспериментальная часть. В настоящей работе материалом для исследования антиоксидантной активности (АОА) в опытах *in vitro* служили образцы мицелия, культуральной жидкости, и плодовых тел съедобного лекарственного гриба *Grifola frondosa* (Dicks: FR.) S.F.Gray (грифола курчавая, майтаке), который принадлежит к семейству *Polyporaceae*, порядку *Poriales*, классу *Basidiomycetes*, взятых из естественных условий произрастания [5].

Все собранные образцы хранились в стерильных условиях по методу выделения чистых культур [6] и все дальнейшие исследования проводили в стерильных условиях для предотвращения контаминации системы. После сбора плодовые тела сохранялись в морозильной камере при температуре -36°C в течение 2 месяцев, в процессе работы сырьё хранили при +4°C. Плодовое тело было разделено на шляпочную часть и ножку, которые изучали после высушивания, замораживания-оттаивания, тепловой обработки. Перед опытом мицелий экстрагировали водой при 50-60°C в течение 3 часов. Культуральную жидкость тестировали в количестве 0.2 мл. Плодовое тело измельчали, затем 3 г экстрагировали бидистиллированной водой при 50-60°C в течение 3 часов [7].

Для тестирования антиоксидантных свойств использовали систему, моделирующую процессы перекисидации липидов [8]. Особенностью этого окисления является протекание процесса в эмульсии, на границе раздела фаз. Инициаторами процесса окисления выступали двухвалентное железо и аскорбиновая кислота. Для этого 0.2 мл экстракта добавляли в окисляющуюся кислородом воздуха смесь следующего состава: 2 мл 1% водного раствора Твин-80 (полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат), 0.2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора соли двухвалентного железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 0.2 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л водного раствора аскорбиновой кислоты [9]. В контрольный раствор вместо испытуемого субстрата вносили 0.2 мл дистиллированной воды. По прошествии 48 часов проводили фотоколориметрическое определение продуктов окисления в контрольных и опытных пробах. Снижение концентрации продуктов иницированного окисления в опытных пробах по сравнению с контрольными свидетельствует об антиоксидантной активности испытуемого субстрата.

АОА водных экстрактов образцов гриба оценивали по интенсивности торможения накопления продуктов перекисного окисления, которые реагируют с 2-тиобарбитуровой кислотой [10] по формуле:

$$\text{АОА} = \frac{D_k - D_{\text{оп}}}{D_k} \cdot 100\%,$$

где D_k , $D_{\text{оп}}$ – оптическая плотность в контрольных и тест-образцах соответственно.

Статобработку результатов проводили по общепринятой схеме с использованием методов статистики (критерий Стьюдента). Достоверно различными считали результаты при $P \leq 0.05$.

Основной раздел. Исследована антиоксидантная активность мицелия, культуральной жидкости и плодовых тел *G. frondosa*, собранных на территории НПП «Святые Горы» в Донецкой области [3]. Как редкий вид *Grifola frondosa* занесена в "Красную Книгу" Украины и России [11-12]. Из данного базидиомицета получен препарат грифолан с выраженным противобактериальным, противоопухолевым, иммуностимулирующим, противогрибковым действием [13].

Полученные данные по накоплению продуктов, образующихся при окислении Твина-80 в присутствии экстрактов культуральной жидкости *G. frondosa* приведены в табл. 1.

Таблица 1

Антиоксидантная активность культуральной жидкости гриба *G. frondosa* при окислении Твина-80. Т = 313К

Т, °С	АОА, %		
	25 дней	30 дней	35 дней
17.5	-	-	-
22	4.7±0.4	13±1	9.3±0.7
27.5	3.6±0.3	30±2	-
29	5.2±0.4	19±2	-

Анализируя взаимосвязь между сроками выращивания и АОА необходимо отметить, что культуральная жидкость показывает максимальную АОА на 30 сутки роста гриба при всех температурах выращивания (табл. 1). При температуре 17.5°С не наблюдается АОА. Повышение температуры культивирования приводит к увеличению ингибирующих свойств. Оптимальной в изученном интервале является температура 27.5°С. Дальнейшее повышение температуры выращивания, исходя из полученных данных, является нецелесообразным. Следовательно, оптимальными параметрами культивирования *G. frondosa* для получения культуральной жидкости с наибольшей АОА является температура 27.5°С при длительности выращивания 30 суток.

Мицелиальную биомассу экстрагировали двумя способами – получали водную и водно-спиртовую (60/40) вытяжки, которые проявили разную динамику АОА свойств при разных условиях культивирования. Водный экстракт мицелия проявлял максимальную ингибирующую активность на 30 сутки культивирования (табл.2). В зависимости от температуры культивирования и возраста мицелия показатели АОА колебались от 7.8 до 58%. Мицелий возраста 30-ти суток проявлял наибольшую для данного эксперимента АОА. Минимальные ингибирующие свойства проявлялись при температуре 29°С, а максимальные — при 25°С (27 и 58% соответственно).

На 35-е сутки культивирования для мицелия более характерна динамика изменений АОА аналогичная 30-ти суточному мицелию, но показатели были более низкими. Так, минимальные ингибирующие свойства тоже проявлялись при температуре 29°С, но имели значение 20%, а максимальные ингибирующие способности при 27.5°С — 39%.

Анализ динамики АОА у мицелия разного возраста, культивируемого при разных температурах на одинаковых средах показал, что при 22°С и 25°С максимум АОА наблюдается на 30-е сутки роста, при температуре 27.5°С – на 35-е сутки, а при 29°С – на 25-е сутки. Такая закономерность объясняется, вероятно, ускорением процессов развития и старения мицелия при температурах 27.5°С и 29°С.

Таблица 2

Антиоксидантная активность культурального мицелия гриба *G. frondosa* при окислении Твина-80

(*пробы, полученные водно-спиртовой экстракцией). Т = 313К

Т, °С	АОА, %		
	25 дней	30 дней	35 дней
17.5	-	-	-
22	7.8±0.6	41±3 (4.9±0.4)*	28±2
25	-	58±5 (4.6±0.4)*	34±3
27.5	-	35±3 -*	39±3
29	43±3	27±2 -*	-

Так же следует отметить, что пробы, полученные водной экстракцией культурального мицелия проявили низкую (1-5%) АОА.

Поскольку *G. frondosa* относится к съедобным макромицетам, особый интерес представляли исследования ингибирующего действия плодового тела этого гриба с целью выявления комбинированных продуктов питания, сочетающих в себе и питательную ценность, и обладающих определенной физиологической активностью.

Все исследованные водные экстракты разных частей плодовых тел проявляют антиоксидантную активность. Ингибирующее действие водных экстрактов зависит от части плодового тела, которая была использована для экстракции, способа обработки (высушивание, замораживание, тепловая обработка). Степень ингибирования перекисного окисления Твина-80 наиболее выражена у образца ножки, подвергшейся тепловой обработке. При всех способах обработки экстракты шляпки проявляют меньшую антиоксидантную активность по сравнению с ножкой гриба. Такое различие в антиоксидантном действии шляпок и ножек связано, вероятно, с физиологией поступления питательных веществ из древесного субстрата (дуб) в плодовое тело через ножку к шляпке.

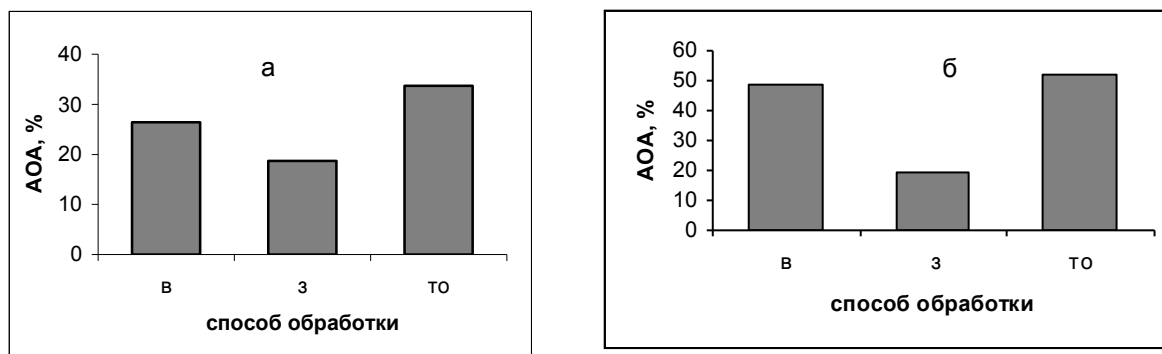


Рис. 1. Зависимость антиоксидантной активности шляпок (а) и ножек (б) плодовых тел *G. Frondosa* от способа обработки: высушивание (в) ($T=298K$), замораживание (з) ($T=263K$), термическая обработка (то) ($373K$)

На рис. 1 приведены гистограммы зависимости антиоксидантной активности от способа обработки сырья. Как видно из рисунка, наиболее выраженной антиоксидантной активностью обладают образцы, подвергшиеся термической обработке, наименьшим ингибирующим действием – образцы, подвергшиеся заморозке. Такое различие в обработке может быть связано с тем, что в экстрактах, кроме низкомолекулярных веществ, имеются соединения белковой природы, денатурация которых может приводить к высвобождению активных функциональных групп, способных проявлять АОА.

Гриб *G. frondosa* по способности разлагать компоненты древесины относится к лигнинразрушающим или грибам белой гнили. К грибам, вызывающим белую гниль, относятся также *Inonotus obliquus* (чага), *Ganoderma lucidum* (рейши), известные своими лекарственными, в частности, противораковыми, радиопротекторными, иммуномодулирующими свойствами. Сравнительный анализ полученных нами результатов с литературными данными [4] по ингибирующему действию *Inonotus obliquus* (чага), *Ganoderma lucidum* (рейши) в процессе окисления метилолеатной модели с АОА *G. frondosa* при окислении олеиновой кислоты в составе Твина-80 показывает, что данные макромицеты сопоставимы по антиоксидантным свойствам. Высокая физиологическая активность этого вида базидиомицетов, вероятно, связана с участием компонентов грибов в нормализации процессов перекисного окисления липидов за счет накопления в плодовых телах соединений фенольного ряда, являющихся мономерными звеньями лигнина.

Выводы.

1. Установлено, что водные экстракты дереворазрушающего гриба *G. frondosa* проявляют высокую антиоксидантную активность в процессе иницированного окисления Твина-80.
2. Выявлены наиболее эффективные способы обработки плодового тела гриба для получения экстрактов с наибольшей антиоксидантной активностью.

РЕЗЮМЕ

Показано, що водні екстракти дереворуйнівного гриба *G. frondosa* проявляють високу антиоксидантну активність. Вивчено розподіл речовин, що проявляють антиоксидантні властивості, в масі грибу і встановлено, що їх максимальна кількість міститься в ніжці. Виявлені найбільше ефективні способи обробки плодового тіла для отримання екстрактів з найбільшою антиоксидантною активністю.

SUMMARY

The aqueous extracts of wood-destructive fungus *G. Frondosa* was shown to have high antioxidant activity. The distribution of the substances in the fungus body has been studied. The highest possible amount of the substance was established to contain in the stipe. The most effective treatment methods of the fungus body for getting extracts with a high antioxidant activity were discovered.

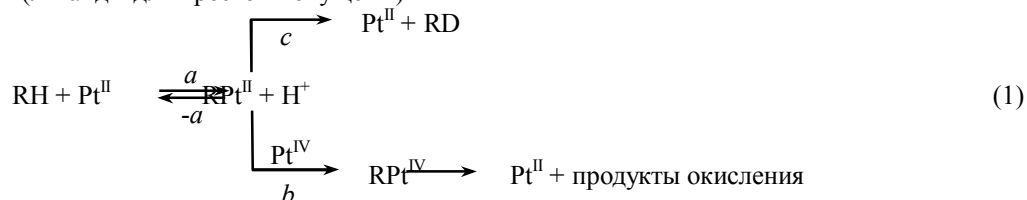
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бухало А.С. Базидіальні макроміцети з лікарськими властивостями / А.С.Бухало, Е.Ф.Соломко, Н.Ю.Митропольська // Укр. ботан. журн. – 1996. – Т. 53, №3. – С. 192-201.
2. Hu Sh. H. Antihyperlipidemic and Antioxidant Effects of Extracts from *Pleurotus citrinopileatus* / Sh. H. Hu, Z.Ch.Liang, Y. Ch. Chen. // J. Agric. Food Chem. – 2006. – Vol. 54. – P. 2103-2110.
3. Wasser S.P. Therapeutic effects of substances occurring in higher basidiomycetes mushrooms: a modern perspective / S.P. Wasser, A.L. Weis // Crit. Rev. Immunol. – 1999. – Vol. 19. – P. 65-96.
4. Капич А.Н. Антиоксидантные свойства дереворазрушающих базидиомицетов / А.Н.Капич, Л.Н.Шишкина // Микология и фитопатология – 1992. – Т. 26, №6. – С. 486-492.
5. Трискиба С.Д. Знахідка *Grifola frondosa* (Dicks: FR.) S.F.Gray на півночі Донецької області / С.Д.Трискиба, І.І.Полохіна, М.М.Сухомлин // Укр. ботан. журн. – 2005. – Т. 62, №1. – С. 87-90.
6. Дудка И.А. Методы экспериментальной микологии. Справочник. / И.А.Дудка и др. – Киев: Наукова думка, 1982. 550с.
7. Ооржак У.С. Исследование влияния технологических факторов на процесс извлечения экстрактивных веществ из лиственной губки / У.С.Ооржак, В.М.Ушанова, С.М.Репях // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С. 69-72.
8. Опейда И.А. Кинетика поглощения кислорода и хемилюминесценции при окислении липидов в присутствии ионов Fe^{2+} / И.А.Опейда, А.Н.Шендрик, И.О.Качурин и др. // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, №1. – С. 38-44.
9. Благородов С.Г. Определение антиокислительной активности химических соединений / С.Г.Благородов, А.П.Шепелев, Н.А.Дмитриева и др. // Хим. – фарм. журнал – 1987. – Т. 21, №3. – С.292-296.
10. Андреева Л.И. Модификация метода определения перекисей липидов в тесте с 2-тиобарбитуровой кислотой / Л.И.Андреева, Л.А.Кожемякин, А.А.Кишкун // Лаб. Дело. – 1988. – №11. – С. 41-43.
11. Красная книга СССР (1984). – М.: Лесная промышленность. – Т. 1. – 460 с.
12. Червона книга України. Рослинний світ / Відп.ред. Шеляг-Сосонко Ю.Р. – К.: Українська енцикл-я, 1996. – 608 с.
13. Chen Al. W.. A Practical Guide for Synthetic-Log Cultivation of Medicinal Mushroom *Grifola frondosa* (Dicks: FR.) S.F.Gray (Maitake) / Al. W. Chen // Int. J. of Medicinal Mushrooms. – 1999. – Vol. 1, №2. – P. 153-167.

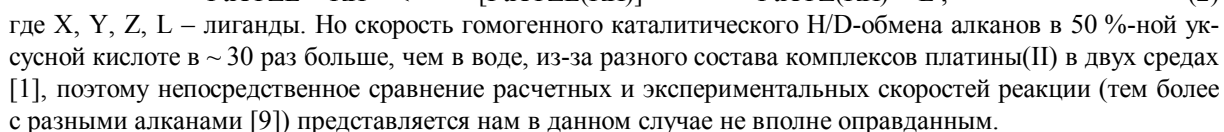
Поступила в редакцію 23.04.2010 г.

*В.Г.Попов**, *Т.Б.Полищук,*

Введение. Разработка эффективных методов прямого селективного превращения сравнительно инертных насыщенных углеводородов в более ценные вещества в мягких условиях – актуальная задача и «вызов» в современной химии [1–3]. Каталитическая активация алканов хлоридными комплексами Pt(II) в водных средах открыта А.Е.Шиловым и сотр. еще в 1969 г., но реакции такого типа, включающие разрыв связи C–H в растворах металлокомплексов, остаются предметом исследований [1–5]. Схема (см. [1, 2]) активации алканов RH, приводящей к их H/D-обмену со средой и окислению до алкилхлоридов и других продуктов (лиганды для простоты опущены)



Полагают [1–6], что активируемая молекула RH вначале входит во внутреннюю координационную сферу Pt(II) с образованием интермедиата – σ -алканового комплекса; изоэлектронный аналог последнего – σ -метановый комплекс Rh(I) – недавно охарактеризован методом ЯМР [7]. Авторы теоретических расчетов [8] для активации метана платиной(II) в воде нашли, что стадия замещения лиганда H_2O в комплексе Pt(II) на CH_4 должна быть скоростьюопределяющей, а ее ассоциативный механизм лучше, чем диссоциативный, согласуется с экспериментально измеренными скоростями каталитического H/D-обмена метана и циклогексана в среде D_2O – CH_3COOD (30–50 %) при 373 К. В последующих работах [5, 9] эти авторы принимают во внимание только ассоциативный механизм образования σ -алканового комплекса:



Однако можно сравнить расчетные и экспериментальные соотношения констант скорости активации алкана разными комплексами Pt(II). Рассматривая для лимитирующей стадии этой реакции ассоциативный механизм (2), авторы [9] рассчитали, что частица $\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ должна быть активнее по отношению к алкану (метану), чем $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (далее аква-лиганды опущены). Найденные [10, 11] из эксперимента константы скорости взаимодействия циклогексана с комплексами PtCl_2 (k_2) и PtCl_3^- (k_3) в среде H_2O при 371 К примерно равны (табл. 1); позднее определено [12], что в среде D_2O при 371 К $k_2 > k_3$, причем кинетический изотопный эффект растворителя (при замене H_2O на D_2O в аналогичной системе) отсутствует [6]; в [2] снова приведены данные [10, 11]. Цель настоящей работы – уточнение констант скорости активации циклогексана комплексами PtCl_2 и PtCl_3^- в водных растворах.

Константы скорости активации *c*-C₆H₁₂ комплексами PtCl₂ (*k*₂) и PtCl₃⁻ (*k*₃) в водной среде при 371 К

Источник	Система*	$k_2 \cdot 10^2$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	$k_3 \cdot 10^3$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	k_2/k_3	$\Sigma(k_{расч}^{**} - k_{эксп}^{***})^2 \cdot 10^9$, с ⁻²
[2, 10, 11]	А	0,95 ± 0,27	12 ± 0,3	0,8 ± 0,2	–
[12]	Б	3,0 ± 0,5	9 ± 1	3,3 ± 0,9	13
Эта работа	Б	6,6 ± 0,9	7,9 ± 0,5	8 ± 2	3,4

* Состав систем указан в тексте.
 ** Наш расчет k по уравнению (5) для условий [12] (опыты №№ 2 – 11 в табл. 2).
 *** Экспериментальные [12] величины $k = k_{oxid} + k_{exch}$.

Результаты и обсуждение. В [2, 10, 11] в качестве индивидуальных бимолекулярных констант скорости реакции с циклогексаном для различных форм платины(II) в растворах приведены величины k_i ($i = 0-4$), рассчитанные с помощью кинетического уравнения

$$k_{\text{oxid}} = k_0 [\text{Pt}^{2+}] + k_1 [\text{PtCl}^+] + k_2 [\text{PtCl}_2] + k_3 [\text{PtCl}_3^-] + k_4 [\text{PtCl}_4^{2-}], \quad (3)$$

где k_{oxid} – экспериментальные константы скорости 1-го порядка убыли (окисления) $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в растворе Pt^{II} ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) – Pt^{IV} ($1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – Cl^- – H_2SO_4 (1,8 моль/л) – H_2O (система А) при 371 К. Но в этой системе для каждого реагирующего с алканом комплекса платины(II) согласно схеме (1) имеем

$$k_i = \frac{k_a}{1 + \frac{k_a[\text{H}^+]}{k_b[\text{Pt}^{\text{IV}}]}}, \quad (4)$$

где k_a , k_{-a} , k_b – константы скорости 2-го порядка стадий этой схемы. Таким образом, величины k_i в уравнении (3) равны соответствующим константам скорости взаимодействия комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ с алканом на стадии a собственно активации лишь при условии $k_{-a}[\text{H}^+] \ll k_b[\text{Pt}^{\text{IV}}]$, выполнение которого в системе А не доказано. Напротив, уменьшение $[\text{Pt}^{\text{IV}}]$ в этой системе на 45 % приводит в согласии с (4) к заметному снижению k_{oxid} (рисунок). Известно [12], что снижение $[\text{Cl}^-]$ в среде $\text{D}_2\text{O} - \text{D}^+$ уменьшает отношение k_c/k_b констант скорости стадий c и b схемы (1), соответствующее параметру k_{-a}/k_b в системе А, поэтому при малых $[\text{Cl}^-]$ значения k_i согласно (4) приближаются к k_a , а линии I и II на рисунке сходятся. Неучтенный вклад реакции $-a$ схемы (1) в кинетику убыли $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в системе А заставляет усомниться в том, что приведенные в [2, 10, 11] значения k_2 и k_3 (табл. 1) отвечают константам скорости активации циклогексана комплексами PtCl_2 и PtCl_3^- в этой системе.

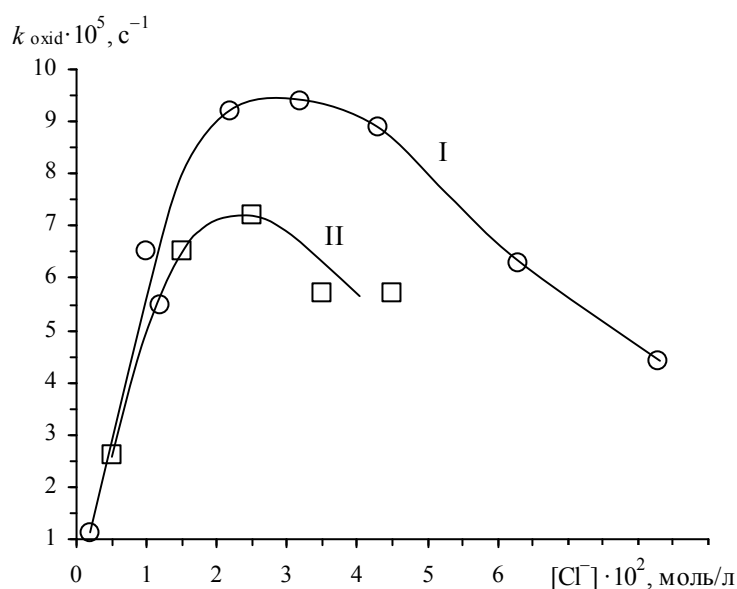


Рисунок. Константы скорости убыли (окисления) $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ при 371 К в системе А по данным [10, 11] (○, линия I) и в растворе Pt^{II} ($1,04 \cdot 10^{-2}$ моль/л) – Pt^{IV} ($8,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) – Cl^- – H_2SO_4 (1,8 моль/л) – H_2O по данным [13] (□, линия II); $[\text{Cl}^-]$ – общая концентрация хлорид-ионов

В [12] кинетика активации циклогексана хлоридными комплексами $\text{Pt}(\text{II})$ изучена с учетом вклада маршрутов b и c схемы (1); значения k_2 и k_3 (табл. 1) здесь найдены по уравнению

$$k = k_{\text{oxid}} + k_{\text{exch}} = k_2 [\text{PtCl}_2] + k_3 [\text{PtCl}_3^-], \quad (5)$$

где k_{oxid} и k_{exch} – константы скорости 1-го порядка окисления и H/D-обмена $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ при 371 К в растворе $\text{K}_2\text{PtCl}_4 - \text{D}_2\text{PtCl}_6$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – NaCl (или DCl) – D_2SO_4 (2,0 моль/л) – D_2O (система Б).

Мы обработали опубликованные в [12] экспериментальные значения k_{oxid} и k_{exch} методом наименьших квадратов согласно уравнению (5) и нашли значения k_2 , k_3 ($r^2 = 0,985$, доверительный уровень 95 %), отличающиеся от результатов [2, 10–12] и приведенные в табл. 1. Концентрации частиц PtCl_2 и PtCl_3^- мы рассчитывали, как в [10–12], с помощью констант устойчивости комплексов $\text{Pt}(\text{II})$, полученных экстраполяцией данных Элдинга [14] к 371 К, а также уравнений баланса по Cl^- и $\text{Pt}(\text{II})$; найденные при

этом концентрации некоординированных ионов Cl^- в системе Б практически совпадают с опубликованными в [12]. Расчетные концентрации указанных частиц, а также экспериментальные [12] и рассчитанные нами по уравнению (5) значения k (соответственно, $k_{\text{эсп}}$ и $k_{\text{расч}}$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные концентрации комплексов Pt(II), некоординированных ионов Cl^- и константы скорости k активации $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в системе Б при 371 К

Опыт №	$[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$, моль/л [12]	$[\text{NaCl}]$ или $[\text{DCl}]$, моль/л [12]	$[\text{PtCl}_2] \cdot 10^4$, моль/л (расчет)*	$[\text{PtCl}_3^-] \cdot 10^3$, моль/л (расчет)*	$[\text{Cl}^-] \cdot 10^2$, моль/л (расчет)*	$k = (k_{\text{oxid}} + k_{\text{exch}}) \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	
						(расчет)**	эксперимент [12]
1	0,005	0	13,9	2,99	0,594	(11,5)	5,7
2	0,02	0	20,4	11,9	1,60	22,7	22,4
3	0,05	0	23,2	24,6	2,93	34,6	33,3
4	0,10	0	24,6	40,0	4,50	47,6	51,2
5	0,15	0	25,2	52,1	5,72	57,6	56,3
6	0,05	0,05	6,47	15,7	6,70	16,6	13,0
7	0,05	0,1	2,70	10,9	11,1	10,4	11,7
8	0,15	0,1	6,14	28,9	13,0	26,8	27,9
9	0,15	0,1	6,14	28,9	13,0	26,8	26,1
10	0,15	0,2	2,36	18,7	21,9	16,3	15,3
11	0,15	0,3	1,20	13,6	31,4	11,5	12,2

* Наш расчет для условий [12] способом, описанным в [10 – 12].
 ** Наш расчет по уравнению (5) с k_2, k_3 из табл. 1 и указанными здесь $[\text{PtCl}_2], [\text{PtCl}_3^-]$.

Результаты [12] опыта № 1 (нумерация наша) в табл. 2, для которого $k_{\text{эсп}}$ в 2 раза ниже, чем $k_{\text{расч}}$, мы не использовали: здесь невысокое отношение $[\text{Pt}^{\text{II}}]/[\text{Pt}^{\text{IV}}] = 3,8$ в системе Б, видимо, требует учитывать аквацию PtCl_6^{2-} в расчетах состава этой системы. В опытах №№ 2–11, результаты [12] которых даны в табл. 2, $[\text{Pt}^{\text{II}}]/[\text{Pt}^{\text{IV}}] \geq 15$; для них отклонения $k_{\text{эсп}}$ от $k_{\text{расч}}$ (в среднем 7 %) близки к обычной экспериментальной погрешности. Обработка вышеописанным методом результатов всех опытов, приведенных в табл. 2, дает значения $k_2 = (5,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ л моль}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и $k_3 = (8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ($r^2 = 0,978$).

Используя уравнение (5), мы, как и авторы [12], пренебрегали реакциями с алканом комплексов PtCl_4^{2-} , $\text{PtCl}(\text{D}_2\text{O})_3^+$ и $\text{Pt}(\text{D}_2\text{O})_4^{2+}$. Расчетные концентрации двух последних частиц в системе Б не превышают, соответственно, 0,15 % и $3 \cdot 10^{-4}$ % от общей $[\text{Pt}^{\text{II}}]$. Оценка константы скорости k_4 реакции PtCl_4^{2-} с $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ по экспериментальным результатам [12] с помощью уравнения

$$k = k_{\text{oxid}} + k_{\text{exch}} = k_2 [\text{PtCl}_2] + k_3 [\text{PtCl}_3^-] + k_4 [\text{PtCl}_4^{2-}] \quad (6)$$

дает статистически незначимую величину $k_4 \ll k_3$ и значения k_2, k_3 , совпадающие в пределах ошибок с найденными по уравнению (5). Авторы [9, 10, 11] также пришли к выводу, что $k_4 \approx 0$.

Поскольку скорость активации $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в системе Б практически не зависит [12] от присутствия и концентрации D_2SO_4 , а кинетический изотопный эффект растворителя (при замене D_2O на H_2O в аналогичной системе) отсутствует [6], можно полагать, что в среде H_2O при 371 К значения констант скорости k_2 и k_3 близки к найденным нами. Интересно, что отношение последних совпадает с величиной $k_2/k_3 = 8,3$, полученной [15] из экспериментальных данных по H/D-обмену $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ при 373 К в растворе $\text{K}_2\text{PtCl}_4 - \text{Cl}^- - \text{H}^+ (0,1 \text{ моль/л}) - \text{CH}_3\text{COOD} - \text{D}_2\text{O} (1:1)$, где комплекс PtCl_4^{2-} также малоактивен.

Точность найденных нами значений k_2 и k_3 зависит от надежности данных [12, 14] и допустимости перехода от условий [14] (0,5 моль/л HClO_4) к системе Б (2,0 моль/л D_2SO_4). Однако можно считать установленным, что комплекс PtCl_2 в водных средах при 371 К активует циклогексан существенно быстрее, чем PtCl_3^- . Напротив, авторы [9] на основе теоретических расчетов предсказали обратное соотношение активности частиц PtCl_2 и PtCl_3^- по отношению к алкану (метану), рассматривая в качестве лимитирующей стадии активации образование σ -алканового комплекса по ассоциативному механизму (2). Отметим, что для предполагавшегося в [2, 6] диссоциативного механизма этой стадии (с промежуточным образованием комплекса Pt(II) с координационной вакансией) результаты расчетов [8] отвечают соотношению $k_2 > k_3$ в лучшем согласии с экспериментом.

Выводы. Неучтенный вклад протолиза интермедиата RPt^{II} в кинетику убыли $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в растворе $\text{Pt}^{\text{II}} (1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) - \text{Pt}^{\text{IV}} (1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{SO}_4 (1,8 \text{ моль/л}) - \text{H}_2\text{O}$ при 371 К ставит под сомнение корректность расчета опубликованных ранее констант скорости реакции циклогексана с комплексами PtCl_2 и PtCl_3^- в этой системе. Исходя из литературных данных по кинетике окисления и H/D-обмена $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в растворе $\text{Pt}^{\text{II}} ((2 \div 15) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) - \text{Pt}^{\text{IV}} (1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) - \text{Cl}^- - \text{D}_2\text{SO}_4 (2,0 \text{ моль/л}) - \text{D}_2\text{O}$ при 371 К мы уточнили значения констант скорости активации циклогексана комплексами PtCl_2 и PtCl_3^- : $k_2 = (6,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-2} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_3 = (7,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, соответственно. Полученные результаты противоречат теоретическим расчетам, предсказывающим $k_2 < k_3$ для скорость определяющей стадии активации – замещения аква-лиганда в комплексе Pt(II) на алкан по ассоциативному механизму.

РЕЗЮМЕ

Уточнені константи швидкості активації циклогексану комплексами PtCl_2 і PtCl_3^- у розчині $\text{D}_2\text{O} - \text{D}_2\text{SO}_4 (2,0 \text{ моль/л})$ при 371 К: $k_2 = (6,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-2} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_3 = (7,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, відповідно. Отримані результати суперечать теоретичним розрахункам, які передбачають $k_2 < k_3$ для швидкість-визначального етапу активації – асоціативного заміщення аква-ліганду у комплексі Pt(II) на алкан.

SUMMARY

The rate constants of cyclohexane activation by PtCl_2 and PtCl_3^- complexes in $\text{D}_2\text{O} - \text{D}_2\text{SO}_4 (2.0 \text{ M})$ solution at 371 K are specified: $k_2 = (6.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (7.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. The results obtained contradict theoretical calculations predicting $k_2 < k_3$ for associative substitution of aqua ligand by alkane in Pt(II) complex as the rate-determining step of activation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Shilov A.E. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes / A.E.Shilov, G.B.Shul'pin. – Dordrecht: Kluwer Academic, 2000. – 536 p.
2. Рудаков Е.С. Металлокомплексная активация алканов, аренов и водорода в водных и сернокислотных средах / Е.С.Рудаков // Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – К.: Наук. думка, 2002. – С.220-361.
3. van Eldik R. Application of low-temperature rapid-scan techniques in the elucidation of inorganic reaction mechanisms / R. van Eldik, C.D.Hubbard // Coord. Chem. Revs. – 2010. – Vol. 254, № 3-4. – P. 297-308.
4. Vedernikov A.N. Recent advances in the platinum-mediated CH bond functionalization / A.N.Vedernikov // Curr. Org. Chem. – 2007. – Vol. 11, № 16. – P.1401-1416.
5. Zhu H. Probing the influence of trans and leaving ligands on the ability of square-planar platinum(II) complexes to activate methane. A theoretical study / H. Zhu, T. Ziegler // Organometallics. – 2009. – Vol. 28, № 9. – P. 2773-2777.
6. Рудаков Е. С. О механизме активации алканов, аренов и водорода в водных растворах галогенидов платины(II) / Е. С. Рудаков // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 41, № 2. – С. 289–301.
7. Characterization of a rhodium(I) σ -methane complex in solution / W.H. Bernskoetter, C.K. Schauer, K.I. Goldberg, M. Brookhart // Science. – 2009. – Vol. 326. – P. 553-556.
8. Zhu H. A theoretical study of the original Shilov reaction involving methane activation by platinum tetrachloride (PtCl_4^{2-}) in an acidic aqueous solution / H. Zhu, T. Ziegler // J. Organometal. Chem. – 2006. – Vol. 691, № 21. – P. 4486-4497.
9. Zhu H. Influence of different ligands X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{CN}$) on the rate and mechanism for methane activation by PtCl_2X_2 in aqueous solution. A density functional theory study / H. Zhu, T. Ziegler // Organometallics. – 2007. – Vol. 26, № 9. – P.2277-2284.
10. Активность индивидуальных комплексов $\text{Pt}^{\text{II}}\text{X}_i$ ($i = 0 - 4$) как катализаторов окисления алканов в водных растворах / Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, А.А.Галенин, Г.П.Зимцева // Докл. АН Украинской ССР. Сер. Б. – 1977. – № 2. – С.148-151.
11. Третьяков В.П. Окисление насыщенных углеводородов в водных растворах, катализируемое комплексами платины(II). Кинетика, влияние состава координационной сферы платины(II), необычная селективность / В.П.Третьяков, Е.С.Рудаков // Металлокомплексный катализ: сб. науч. тр. – К.: Наук. думка, 1977. – С.63-85.
12. Mechanism of competitive oxidation and H-D exchange of cyclohexane in the $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{Cl}^- - \text{D}_2\text{O} - \text{D}_2\text{SO}_4$ system / V.P.Tretyakov, E.S.Rudakov, S.A.Mitchenko, A.V.Bogdanov, L.A.Minko // React. Kinet. Catal. Lett. – 1981. – Vol. 17, № 3-4. – P. 197-201.
13. Рудаков Е.С. Селективность окисления алканов хлоридными и бромидными комплексами платины в водных средах / Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, А.А.Галенин // Докл. АН Украинской ССР. Сер. Б. – 1979. – № 3. – С.212-215.
14. Elding L. I. The stepwise dissociation of the tetrachloroplatinate(II) ion in aqueous solution. VI. Rates of formation and equilibria of the chloro aqua complexes of platinum(II) / L.I.Elding // Acta Chem. Scand. – 1970. – Vol. 24, № 5. – P. 1527-1540.
15. Гольдшлегер Н. Ф. Влияние закомплексованности платины хлорид-ионом на кинетику и механизм катализируемого Pt(II) H–D-обмена циклогексана с D_2O / Н.Ф.Гольдшлегер, А.И.Мустафин, А.А.Штейнман // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19, № 4. – С.888-894.

Поступила в редакцию 21.04.2010 г.

УДК 544.431.7

АНТИОКСИДАНТНА ДІЯ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ
У МОДЕЛЬНИХ СИСТЕМАХ РІЗНОЇ СКЛАДНОСТІ

О.І.Хижан, О.П.Книга, О.І.Хижан*, Ю.С.Єфремова,

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненко НАН України

Вступ. Лікування антиоксидантами (АО) як метод неспецифічної корекції патологічних станів, що протікають на фоні інтенсифікації процесів пероксидного окиснення, є перспективним напрямом розвитку медицини. Лікарські засоби поліфенольної і аміної природи можуть бути як антиоксидантами, так і прооксидантами. Але в організмі людини позитивна терапевтична дія фіксується тільки при використанні їх в дозах, що призводять до інгібування вільнорадикального окиснення. Систематичні дослідження антиоксидантної активності фармацевтичних препаратів важливі не тільки для визначення механізму їх фармакологічної дії, індивідуального підбору препарату і його дозування з урахуванням антиоксидантного стану організму, але і для створення нових, більш ефективних ліків.

Постановка завдання. Дане дослідження присвячено вивченню антиоксидантних властивостей гідроксопохідних бензгетероциклічних сполук – лікарських препаратів арбідолу і фенікаберану і їх похідних у формі основ порівняно з відомим антиоксидантом іонолом (табл.1). Відомо [1,2], що арбідол і фенікаберан гальмують процес пероксидного окислення ліпідів, але механізм антиоксидантної дії не встановлено.

Таблиця 1.

Назви і хімічні формули досліджених сполук

№	Структурна формула	Назва сполуки
1		1-метил-2-фенілтіометил-3-етоксикарбоніл-4-диметиламінометил-5-гідроксо-6-броміндолу гідрохлорид моногідрат (арбідол)
2		2-феніл-3-етоксикарбоніл-4-диметиламінометил-5-гідроксибензофурану гідрохлорид (фенікаберан)
3		1-метил-2-фенілтіометил-3-етоксикарбоніл-4-диметиламінометил-5-гідрокси-6-броміндол (основа арбідолу)
4		2-феніл-3-етоксикарбоніл-4-диметиламінометил-5-гідроксибензофуран (основа фенікаберану)
5		4-метил-2,6-дитретбутилфенол (іонол)

Експериментальна частина. Оцінка антиоксидантної дії досліджуваних сполук у гомогенному середовищі проведена на моделях ініційованого азодіізобутиронитрилом окиснення (343К) і автоокиснення (393К) етилбензолу. Методи дослідження кінетики процесів – газоволюмометричний (ГВ), хемілюмінісцентний (ХЛ) та метод відбору проб. У гетерогенному середовищі окиснення водної дисперсії ліпопротеїнів яєчного жовтка (ЯЖ) вивчали газоволюмометричним методом в наступних умовах [3]: 37°C, 9% (за масою) дисперсія жовтка у фосфатному буфері (рН=7,4; 0,04М $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$, 0,14М NaCl) у присутності $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{М}$. Ініціювання процесу здебільшого відбувається за рахунок реакції розгалуження – взаємодії гідропероксидів із іонами дво-валентного заліза. Вимірювали об'єм поглиненого кисню з часом, порівнюючи кількість O_2 , увібраного за 20 хвилин від початку експерименту в дослідах без інгібітору і в його присутності, розраховували величину відносної зміни об'єму поглиненого кисню, по її залежності від концентрації АО визначали $C_{50\%}$ – концентрацію інгібітору, що викликає зниження об'єму поглиненого кисню на 50%. Цей параметр використовували для порівняння активності різних антиоксидантів. Чим менше ця величина, тим ефективніше антиоксидант в заданих умовах гальмує процес окиснення.

Результати та їх обговорення. Як відомо, антиоксиданти фенольного типу є акцепторами радикалів [4], тому була вивчена активність лікарських засобів, молекули яких мають фенольні фрагменти, у реакції зі стабільним радикалом дифенілпікрилгідрозилом (ДФПГ) у бензолі і гексані фотокolorиметричним методом (рис.1). В неполярних розчинниках препарати розчинні у формі основ.

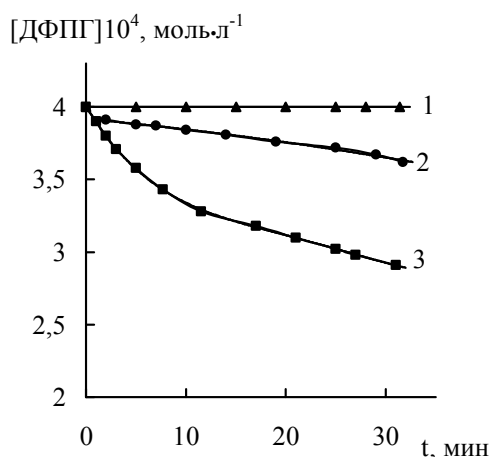


Рис. 1. Кінетичні криві розходування ДФПГ без домішок (1) і в реакції з основами фенікаберану (2) і арбідолу (3) в гексані. $T = 296\text{ К}$

Отримано, що незалежно від структури реакція має перший порядок як по ДФПГ, так і по досліджуваній сполуці в обох розчинниках. Рівняння для швидкості реакції:

$$W = k[\text{ДФПГ}][\text{Речовина}]$$

Константи, розраховані за цим рівнянням, наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Кінетичні параметри реакції ДФПГ з гідроксопохідними бензгетероциклічних сполук. $T=296\text{ К}$

Сполука	$k, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
	гексан	бензол
Іюнол	1.50 ± 0.06	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$
Основа арбідолу	1.00 ± 0.04	$(4.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$
Основа фенікаберану	$(8.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$(4.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$

Кінетичні параметри реакції ДФПГ з основами арбидолу і фенікаберану більш низькі в порівнянні з іонолом. Це пояснюється наявністю електроноакцепторних замісників як у гетероциклі, так і в конденсованому з ним бензольному кільці, що знижує реакційну здатність гідроксогрупи.

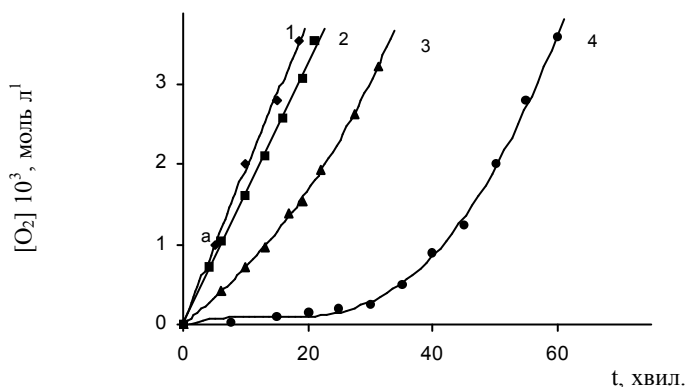


Рис.2. Кінетичні криві поглинання кисню в процесі ініційованого окиснення ЕТБ: без домішок інгібітору (1) і в присутності: $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ арбидолу (2), $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$ основи арбидолу (3), $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$ іонолу (4); $W_i = 2 \cdot 10^{-7}$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$; $T = 343$ К.

Аналіз впливу розчинника на швидкість цієї реакції показав, що при переході від гексану до бензолу спостерігається зниження констант швидкостей реакції, що, ймовірно, пов'язане з відомою здатністю ДФПГ до створення π -комплексів із ароматичними вуглеводнями.

Антирадикальна активність (АРА) досліджуваних сполук зумовила наявність у них антиоксидантних властивостей в процесі окиснення етилбензолу (ЕТБ). Встановлено, що введення в ЕТБ, що окиснюється, основи арбидолу на відміну від гідрохлориду призводить до гальмування процесу ініційованого окиснення (рис.2), що свідчить про обрив ланцюгів окиснення по реакції з пероксирадикалами субстрату.

При високотемпературному окисненні ЕТБ антиоксидантна дія досліджуваних речовин аналогічно їх дії в ініційованому процесі: спостерігаються періоди індукції окиснення, а швидкість процесу після виходу з періоду не залежить від наявності інгібітору. Це пов'язано з відсутністю розкладу гідропероксидів лікарськими засобами по молекулярному механізму.

Пряме підтвердження антирадикальної дії досліджуваних речовин отримано хемілюмінісентним методом. При введенні інгібіторів відносна інтенсивність хемілюмінісценції (I/I_0) знижується, оскільки обрив пероксирадикалів ЕТБ на інгібіторі конкурує з квадратичним обривом, відповідальним за світіння [5]. Отримані кінетичні закономірності інгібованого окиснення свідчать про лінійний обрив ланцюгів на молекулі антиоксиданту [4]. Кількісно антиоксидантну активність (АОА) характеризували періодом індукції (τ), стехіометричним коефіцієнтом інгібування (f), константою швидкості взаємодії речовини з $RO_2^{\cdot}$:

$$W_{O_2} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_2[RH]W_i}{f \cdot k_7[InH]} + W_i, \quad f = \frac{\tau \cdot W_i}{[InH]_0}, \quad \left[\frac{d(I/I_0)}{dt} \right]_{\max} = 0,22 \frac{k_7}{\sqrt{k_6}} \sqrt{W_i}$$

де InH – інгібітор;

W_{O_2} – швидкість окислення, моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$;

k_7 – константа швидкості реакції досліджуваної речовини з пероксирадикалами ЕТБ;

f – стехіометричний коефіцієнт інгібування – число радикалів, що гинуть на одній молекулі антиоксиданту і продуктах його перетворення;

τ – період індукції;

I – інтенсивність хемілюмінісценції;

RH – субстрат окиснення;

W_i – швидкість ініціювання, моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$;

k_2 – константа швидкості продовження ланцюга;

k_6 – константа швидкості квадратичного обриву ланцюга.

Визначені двома методами константи швидкості реакції (табл.3) мають кількісні відмінності. Більш точним необхідно рахувати хемілюмінісцентний метод, оскільки він менш ускладнений можливіми побічними реакціями за участю антиоксиданту.

Слід відмітити, що основа фенікаберану, що має дуже низьку АРА в реакції з ДФПГ, не впливає на процес окиснення етилбензолу. Звертає на себе увагу факт низького стехіометричного коефіцієнту інгібування

основи арбидолу при достатньо високому значенні k_7 , що може бути пояснено високою реакційною здатністю радикала інгібітору в реакціях продовження ланцюга. Арбідол у формі гідрохлориду лише знижує швидкість окиснення ЕТБ, тобто він менш ефективний порівняно з відповідною основою. Це обумовлено сильною електроакцепторною дією четвертого атома азоту на активність ОН-групи.

Таблиця 3

Параметри антиоксидантної дії гідроксопохідних бензгетероциклічних сполук при ініційованому окисненні етилбензолу. $W_i = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $T = 343 \text{ K}$

Речовина	f		$k_7, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
	ГВ	ХЛ	ГВ	ХЛ
Арбідол	Знижує швидкість окислення			
Основа арбідолу	0.3	0.2	$(6.6 \pm 0.3) \cdot 10^4$	$(4.0 \pm 0.1) \cdot 10^4$
Фенікаберан	Не впливає на швидкість окислення			
Основа фенікаберану				
Іонол	2.0	2.0	$(3.1 \pm 0.1) \cdot 10^4$	$(3.1 \pm 0.1) \cdot 10^4$

Моделі дослідження АОА у гомогенних радикально-ланцюгових процесах далеко не завжди відтворюють умови окиснення в біологічних системах. Ідентифікація природних компонентів клітин, відповідальних за протікання хімічних реакцій при участі радикалів, показала, що основна кількість радикалів утворюється у фракції фосфоліпідів. Це стосується перш за все фосфатидилхоліну і фосфатидилетаноламіну – найважливіших фосфоліпідів клітинних мембран [6]. З цієї точки зору однією з найбільш вдалим тестових моделей для вивчення АОА препаратів є водна дисперсія ЯЖ – гетерогенна система, що містить мембранні структури клітин (при розведенні у фосфатному буфері фосфоліпідів ЯЖ за рахунок гідрофобних взаємодій мимовільно агрегуються в бішарових міцелах – ліпосомах) і відповідає по ліпідно-білковому складу ліпопротеїнам низької густини плазми крові [7].

Відомо, що у гетерогенній системі на ефективність антиоксидантної дії, окрім швидкості взаємодії інгібіторів із пероксильними радикалами субстрату, істотно впливає їх гідрофобність, яка визначає як міжфазний розподіл, так і адсорбцію АО на міжфазній поверхні [9,10], тобто його локальну концентрацію у дисперсійній фазі, а значить, і рівень інгібування процесу перекисного окиснення ліпідів. У використаній тестовій системі окиснення відбувається на поверхні ліпосом [8], яка складається з полярних головок фосфоліпідів, що містять заряд. На зарядженій поверхні, мабуть, краще адсорбуються молекули лікарських препаратів у формі солі за рахунок електростатичних взаємодій, чим і пояснюється виражена АОА лікарських засобів арбідолу і фенікаберану (табл. 4), незважаючи на відсутність такої при окисненні гомогенної системи.

Таблиця 4

Антиоксидантні властивості препаратів в моделі пероксидного окиснення ліпідів

Назва		Основа арбідолу	Арбідол	Іонол
$C_{50\%}, \text{ моль/л}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$

Висновки. Таким чином, була вивчена АОА лікарських засобів арбідолу і фенікаберану і їх похідних у формі основ як у гомогенній, так і в гетерогенній системах. У гомогенних системах інгібуюча дія лікарських засобів у формі солі відсутня, тоді як у гетерогенних системах антиоксидантна активність висока для обох форм і сумірна з іонолом – одним із найефективніших інгібіторів пероксидного окиснення ліпідів.

РЕЗЮМЕ

Данная работа посвящена изучению в сравнении с ионолом антиоксидантных свойств лекарственных препаратов (арбидола и феникаберана) – производных бензгетероциклических соединений – в процессе гомогенного радикально-цепного окисления этилбензола, инициированного азодиизобутиронитрилом, и при окислении водной дисперсии липопротеинов яичного желтка в присутствии соли двухвалентного железа. АРА и АОА соединений исследовали хемилюминесцентным, газовольнометрическим и фотокolorиметрическим методами. Установлено, что соединения проявляют высокую антиоксидантную активность в гетерогенной системе. Показано, что эффективность ингибирующего действия исследованных лекарственных препаратов в форме соли и основания неодинакова и зависит от типа модельной системы.

SUMMARY

The given work deals with the study in comparison with ionol antioxidant properties of medicaments (Arbidolum and Phenikabaranum) – benzheterocyclic compounds derivatives – in the homogeneous radical-chain oxidization of ethylbenzene process, initiated azodiizobutironitrile, and at oxidization of egg yolk lipoproteins water dispersion in the presence of bivalent iron salt. Compounds ARA and AOA are investigated by chemiluminescence, gas-volume and photocolormetric methods. It is set, that compounds possess the high antioxidant activity in heterogeneous system. It is shown, that efficiency of inhibition action of the researched medicaments in the form of salt and base is different and depends on the type of the model system.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лебедев А.В. Антиоксидантные свойства бензофуракаина, феникаберана и ортофена /А.В.Лебедев, А.В.Кузьмин, Д.О.Левицкий, Г.И.Степанюк // Фармакол. и токсикол. – 1989. – Т. 52, №3. – С.59-62.
2. Глушков Р.Г. Изучение антиокислительных свойств арбидола / Р.Г.Глушков, Т.А.Гуськова, П.П.Голиков и др. // Хим. фарм. журнал. – 1996. – Т.30, №1. – С.3-5.
3. Николаевский А.Н. Определение антиоксидантной активности веществ при окислении липопротеинов яичного желтка газовольнометрическим методом / А.Н.Николаевский, Т.А.Филиппенко, О.П.Книга, В.В.Левкина // Биомедицинская химия. – 2006. – Т.52, №2. – С.211-218.
4. Denisov E. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.Denisov, I.Afanas'ev; New York: CRC Press, 2005. – 992 p.
5. Шляпинтох В.Я. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов / В.Я.Шляпинтох, О.Н.Карпунин, Л.М.Постников и др. – М.: Наука, 1966. – 300 с.
6. Козлов Ю.П. Свободнорадикальное окисление липидов в биомембранах в норме и при патологии / Ю.П.Козлов // Биоантиокислители: научн.-техн. сб. – М.: Наука, 1975. – С.5-14.
7. Владимиров Ю.А. Свободнорадикальное окисление липидов и физические основы липидного слоя биологических мембран / Ю.А.Владимиров // Биофизика. – 1987. – Т.32, №5. – С.830-844.
8. Владимиров Ю.А. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах / Ю.А.Владимиров, А.И.Арчаков. – М.: Наука, 1972. – 252 с.
9. Герчиков А.Я. Влияние некоторых средств, используемых в анестезиологии, на перекисное окисление липидов плазмы крови / А.Я.Герчиков, Г.Г.Гарифуллина, А.Н.Ахметшина // Хим.-фарм. ж. – 2000. – Т.34, №12. – С.3-4.
10. Gadow A. Effect of extraction and addition heating on the antioxidant activity of rooibos tea extracts / Gadow A., Joubert E. and Hansmann G.F. // J. Arg. and Food Chem. – 1997. – V. 45. – P.1370-1374.

Надійшла до редакції 27.04.2009 р.

Б І О Л О Г І Ч Н І Н А У К И

УДК: 612.6.057-053.81 : 612.014.1 : 796.015

СТАТЕВІ ВІДМІННОСТІ В РЕАКЦІЇ СИСТЕМИ СИНТЕЗУ ОКСИДУ АЗОТУ
НА СИСТЕМАТИЧНІ ФІЗИЧНІ НАВАНТАЖЕННЯ У ЗДОРОВИХ
МОЛОДИХ ЛЮДЕЙ ВІКОМ 18-20 РОКІВ*Н.В.Богдановська,
Запорізький національний університет*

Вступ. Дослідженнями ряду авторів відзначено позитивний вплив фізичних навантажень на стан деяких елементів системи оксиду азоту організму тварин, а також практично здорових людей та осіб з певною формою патології.

Показано, зокрема, що використання фізичних навантажень сприяло підвищенню ендотеліязалежного вазодилатаційного ефекту (ЕЗВД) аорти, епікардіальної, коронарної артерії експериментальних тварин (щурів, собак, мишей й т.п.) або ж відновлення даного ефекту, а також змісту оксиду азоту в плазмі їх крові [1-4].

Встановлено також позитивний вплив фізичних навантажень на ЕЗВД пацієнтів з коронарним атеросклерозом, з хронічною серцевою недостатністю, факторами ризику, що включають гіперхолестеролемію, діабет, паління, гіпертонію та т.п., а також на активність судинної eNOS, її метаболітів, ендогенного ендотеліну-1 у здорових тренуваних осіб та пацієнтів з артеріальною коронарною хворобою [5-12].

Разом з тим, більшість даних досліджень, при обстеженні людей, проведено на дуже обмеженому контингенті осіб, і при використанні фізичного навантаження не диференціювалися за їх тривалістю та інтенсивністю, а оцінка стану системи синтезу оксиду азоту проводилася лише на підставі оцінки її окремих компонентів, як правило, змісту в плазмі крові нітрит-аніонів і нітрат-аніонів. Крім цього, зовсім не вивченим є питання відносно статевих особливостей реакції системи синтезу оксиду азоту на фізичні навантаження, причому, різного об'єму, інтенсивності та тривалості.

Актуальність представленої проблеми стала передумовою для проведення цього дослідження.

Матеріали та методи. В експерименті взяли участь 57 практично здорових молодих людей віком від 18 до 20 років (28 дівчат і 29 юнаків). Всі обстежувані протягом 8 місяців 2 рази на тиждень займалися в групах степ-аеробіки.

Для оцінки стану різних шляхів синтезу оксиду азоту у всіх юнаків і дівчат до, через 4 і 8 місяців систематичних фізичних тренувань визначали наступні показники: вміст у плазмі крові нітрит (NO_2^-) – і нітрат (NO_3^-)-аніонів, сечовини, активність ферментів основних шляхів перетворення L-аргініну (аргінази, Ca-залежної конститутивної і Ca-незалежної індукційної) NO-синтази (cNOS і iNOS), активність NADH-залежної нітратредуктази. На підставі цих даних додатково розраховували частку нітрит-аніонів в загальній сумі стабільних метаболітів оксиду азоту (NO_2 , %), частку активності iNOS у сумарній активності NOS (ΣNOS) (iNOS, %), а також індекс оксигенації (IO, умовні одиниці) за формулою: індекс оксигенації = [вміст нітрит-аніона] 1000 / [вміст нітрат-аніона + вміст сечовини] [13].

Для оцінки функціонального стану судинного ендотелію у представників обох груп за допомогою методу ультразвукової доплерографії реєстрували діаметр плечової артерії (ПА, см), максимальну лінійну (ЛШК, см/с) та об'ємну (ОШК, $\text{см}^3/\text{с}$) швидкість кровотоку. Визначення діаметру ПА, величин ЛШК і ОШК проводили у стані відносного спокою та після штучно створеної реактивної гіперемії. Розраховували значення відносного приросту вказаних параметрів (у % до вихідних даних ПА, ЛШК і ОШК) [14].

Крім зазначених показників у дівчат та юнаків, що взяли участь в дослідженні на основі субмаксимального тесту PWC_{170} визначали величину загальної фізичної працездатності (зPWC_{170} , кгм/хв/кг) і аеробної продуктивності (зМСК , мл/хв/кг) їх організму.

Всі отримані під час дослідження експериментальні матеріали були оброблені стандартними методами математичної статистики з використанням статистичного пакету Microsoft Excel.

Результати та їх обговорення. Експериментальні дані, отримані в ході цього дослідження показали наступне. Вдалося встановити, що, незалежно від статі, систематичні фізичні тренування протягом 8 місяців сприяли підвищенню активності конститутивної і сумарної NOS, нітратредуктази, зниженню ак-

тивності індукційної NOS, частки індукційної NOS в загальному пулі ізоферментів, зменшенню вмісту в плазмі крові сечовини, нітрат-аніонів і, навпаки, підвищенню концентрації нітрит-аніонів.

Отримані матеріали дозволили констатувати, що тривалі систематичні фізичні тренування здорових молодих людей призводять до підвищення інтенсивності окисного конститутивного шляху синтезу NO в їхньому організмі і певної активації реутилізаційного шляху синтезу оксиду азоту.

Крім цього, результати проведеного дослідження дозволили зареєструвати суттєві статистично достовірні зміни основних структурних компонентів системи синтезу оксиду азоту в процесі пристосування юнаків та дівчат 18-20 років до систематичних фізичних тренувань.

Як видно з матеріалів, представлених в таблиці 1, для юнаків були характерні статистично достовірні більш високі величини приросту активності конститутивної NOS (відповідно на $89,30 \pm 2,14\%$ і $55,16 \pm 1,81\%$), сумарної NOS (на $47,40 \pm 2,34\%$ і $18,38 \pm 1,85\%$), нітратредуктази (на $6,13 \pm 1,46\%$ і $1,96 \pm 1,43\%$), а також більш істотне зниження частки індукційної NOS в загальному пулі ізоферментів (на $47,08 \pm 1,21\%$ і $33,07 \pm 1,35\%$) та активності аргінази (на $35,47 \pm 1,19\%$ проти аналогічного підвищення в групі дівчат на $7,00 \pm 1,46\%$).

Представлені матеріали дозволили стверджувати, що під впливом систематичних фізичних тренувань в юнаків 18-20 років спостерігається більш виражена активація конститутивного і нітратредуктазного шляхів синтезу оксиду азоту на фоні більш вираженого інгібування індукційного шляху синтезу NO і безкисневого аргіназного шляху метаболізму L-аргініну.

Підтвердженням більш вираженої активації функціонального стану системи синтезу оксиду азоту юнаків 18-20 років послужили також результати порівняльного аналізу даних, отриманих при проведенні проби з реактивною гіперемією через 8 місяців систематичних фізичних тренувань.

Таблиця 1
Величини відносних змін біохімічних показників у юнаків та дівчат 18-20 років через 8 місяців фізичних тренувань (у % до значень даних показників до початку фізичних тренувань) ($M \pm m$)

Показники	Юнаки	Дівчата
Сечовина, нмоль/мг білка	$-11 \pm 1,34$	$-11,00 \pm 1,34$
Сечова кислота, нмоль/мг білка	$8,96 \pm 1,48$	$-0,82 \pm 1,41$
iNOS, пмоль /хв мг білка	$-25,4 \pm 1,25$	$-23,36 \pm 1,32$
cNOS, пмоль /хв мг білка	$89,3 \pm 2,14$	$55,16 \pm 1,81^{***}$
Аргіназа, нмоль/хв мг білка	$-35,47 \pm 1,19$	$7,00 \pm 1,46^{***}$
Нітратредуктаза, нмоль/хв мг білка	$6,13 \pm 1,46$	$1,96 \pm 1,43^*$
NO ₂ , пмоль/мг білки	$11,4 \pm 1,5$	$17,24 \pm 1,46^{**}$
NO ₃ , нмоль/мг білки	$-14,2 \pm 1,32$	$-15,24 \pm 1,36$
Σ NOS, пмоль /хв мг білка	$47,4 \pm 2,34$	$18,38 \pm 1,85^{***}$
Частка iNOS, %	$-47,08 \pm 1,21$	$-33,07 \pm 1,35^{***}$
Індекс оксигенації, ум.од.	$26,17 \pm 1,61$	$33,47 \pm 1,59^{**}$
Частка NO ₂ , %	$24,07 \pm 1,55$	$32,32 \pm 1,56^{***}$

Примітка: тут і далі * – $p < 0,05$; ** – $p < 0,01$; *** – $p < 0,001$ у порівнянні з величинами показників, зареєстрованих у групі юнаків.

Таблиця 2
Величини відносних змін показників у пробі з реактивною гіперемією у юнаків та дівчат 18-20 років через 8 місяців після початку фізичних тренувань (у % до значень даних показників до початку фізичних тренувань) ($M \pm m$)

Показники	Юнаки	Дівчата
Початковий діаметр ПА, см	$2,27 \pm 1,43$	$2,16 \pm 1,35$
Діаметр ПА після гіперемії, см	$14,00 \pm 1,52$	$10,00 \pm 1,49$
Величина відносного приросту діаметру ПА, %	$72,48 \pm 1,50$	$43,45 \pm 1,46^{***}$
ЛШК початкова, см/с	$2,40 \pm 1,43$	$3,00 \pm 1,44$
ЛШК після гіперемії, см/с	$8,40 \pm 1,47$	$9,00 \pm 1,48$
Величина відносного приросту ЛШК, %	$21,21 \pm 1,46$	$14,44 \pm 1,46^{**}$
ОШК початкова, см ³ /с	$2,30 \pm 1,43$	$2,00 \pm 1,43$
ОШК після гіперемії, см ³ /с	$10,00 \pm 1,49$	$9,00 \pm 1,48$
Величина відносного приросту ОШК, %	$12,62 \pm 1,47$	$12,21 \pm 1,46$

Таблиця 3
Величини відносного приросту загальної фізичної працездатності та аеробної продуктивності в обстежених юнаків та дівчат 18-20 років через 8 місяців після початку фізичних тренувань (у % до значень даних показників на початку фізичних тренувань) ($M \pm m$)

Показники	Юнаки	Дівчата
aPWC ₁₇₀ , кгм/хв	$16,93 \pm 1,54$	$14,18 \pm 1,52$
зPWC ₁₇₀ , кгм/хв/кг	$16,93 \pm 1,54$	$14,18 \pm 1,52$
aMCK, мл/хв	$10,62 \pm 1,54$	$7,12 \pm 1,52$
зMCK, мл/хв/кг	$10,62 \pm 1,52$	$7,13 \pm 1,49$

Відповідно до даних, наведених в таблиці 2, після закінчення експерименту в юнаків була зареєстрована більш виражена, ніж у дівчат, вазодилатаційна реакція плечової артерії на штучно створену реактивну гіперемію, що знайшло відображення в достовірно більш високих величинах приросту діаметра плечової артерії (відповідно на $72,48 \pm 1,50\%$ і $43,45 \pm 1,46\%$) і лінійної швидкості кровотоку (на $21,21 \pm 1,46\%$ і $14,44 \pm 1,46\%$).

Цілком природним, у зв'язку з вищевикладеним, виглядала і перевага юнаків у темпах приросту рівня їх загальної фізичної працездатності (відповідно на $16,93 \pm 1,54\%$ і $14,18 \pm 1,52$ за зPWC_{170}) і аеробних можливостей (на $10,62 \pm 1,52\%$ і $7,13 \pm 1,49\%$ за зМСК) їх організму (табл. 3).

Підтвердженням більш оптимального стану вивчених показників кардіодинаміки та системи синтезу оксиду азоту в осіб з більш високим рівнем фізичної працездатності (група юнаків) були також результати порівняльного аналізу величин коефіцієнтів кореляції значень зPWC_{170} зі значеннями даних параметрів (табл. 4).

Вдалося встановити, що після закінчення систематичних фізичних тренувань для юнаків були характерні достовірно більш високі, ніж у групі дівчат, величини коефіцієнтів кореляції значень зPWC_{170} зі значеннями активності конститутивної NOS (відповідно $0,74 \pm 0,09$ і $0,62 \pm 0,12$), сумарної NOS ($0,72 \pm 0,09$ і $0,62 \pm 0,12$), індукційної NOS ($-0,72 \pm 0,09$ і $-0,48 \pm 0,15$), нітратредуктази ($0,67 \pm 0,10$ і $0,51 \pm 0,15$), вмістом в плазмі крові нітрит-аніонів ($0,68 \pm 0,11$ і $0,59 \pm 0,13$), індексу оксигенації ($0,64 \pm 0,11$ та $0,59 \pm 0,13$), а також з величинами приросту, після проби з реактивною гіперемією, діаметру плечової артерії ($0,73 \pm 0,09$ і $0,69 \pm 0,10$) та об'ємної швидкості кровотоку ($0,81 \pm 0,06$ і $0,77 \pm 0,08$) (табл. 4).

Висновки. В цілому, результати обстеження юнаків та дівчат 18-20 років до і після тривалих фізичних тренувань дозволили не лише зареєструвати об'єктивне існування статевих відмінностей в реакції системи синтезу оксиду азоту на дані тренування, але й констатувати важливу роль оксиду азоту в забезпеченні оптимального рівня фізичної працездатності і аеробних можливостей організму.

Було показано, що оптимальний рівень даних параметрів супроводжується підвищенням активності окислювального (за участю конститутивної NOS) шляху метаболізму L-аргініну при одночасному пригніченні утворення оксиду азоту за рахунок підвищення активності індукційної NO-синтази. Необхідно відзначити при цьому об'єктивне існування певної ієрархії в системі синтезу фізіологічної кількості оксиду азоту: перевагу у використанні, як субстрату, L-аргініну практично у всіх випадках мали конститутивні форми NOS, надалі в цій своєрідній ієрархічній організації були нітратредуктазні шляхи синтезу оксиду азоту з його стабільних метаболітів.

Важливо відзначити також, що основна роль у забезпеченні поточного рівня фізичної працездатності, оптимізації діастолічної і скорочувальної функції серця належить, очевидно, ендотеліальній ізоформі NOS у зв'язку з вираженими судинними реакціями при проведенні проби з реактивною гіперемією обстежених юнаків і дівчат.

РЕЗЮМЕ

Проведено биохимическое исследование плазмы крови юношей и девушек 18-20 лет до и после продолжительных физических тренировок. Полученные данные позволили не только зарегистрировать объективное существование половых различий в реакции системы синтеза оксида азота на данные тренировки, но и констатировать

Таблиця 4

Величини коефіцієнтів кореляції рівня фізичної працездатності (зPWC_{170}) зі значеннями біохімічних показників і параметрів проби з реактивною гіперемією в обстежених юнаків та дівчат 18-20 років через 8 місяців систематичних фізичних тренувань ($M \pm m$)

Показники	Юнаки	Дівчата
Величина відносного приросту діаметру ПА, %	$0,73 \pm 0,09^*$	$0,69 \pm 0,1^*$
Величина відносного приросту ЛШК, %	$0,7 \pm 0,10^*$	$0,77 \pm 0,08^*$
Величина відносного приросту ОШК, %	$0,81 \pm 0,06^*$	$0,77 \pm 0,08^*$
Сечовина, нмоль/мг білка	$-0,57 \pm 0,13^*$	$-0,76 \pm 0,08^*$
iNOS, пмоль /хв мг білка	$-0,72 \pm 0,09^*$	$-0,48 \pm 0,15^*$
cNOS, пмоль /хв мг білка	$0,74 \pm 0,09^*$	$0,62 \pm 0,12^*$
Аргіназа, нмоль/хв мг білка	$-0,62 \pm 0,12^*$	$-0,68 \pm 0,11^*$
Нітратредуктаза, нмоль/хв мг білка	$0,67 \pm 0,1^*$	$0,51 \pm 0,15^*$
NO_2 , пмоль/мг білка	$0,68 \pm 0,11^*$	$0,59 \pm 0,13^*$
NO_3 , нмоль/мг білка	$0,42 \pm 0,16^*$	$0,55 \pm 0,14^*$
ΣNOS , пмоль /хв мг білка	$0,72 \pm 0,09^*$	$0,62 \pm 0,12^*$
Частка iNOS, %	$-0,71 \pm 0,09^*$	$-0,74 \pm 0,09^*$
Індекс оксигенації, ум.од.	$0,64 \pm 0,11^*$	$0,59 \pm 0,13^*$
Частка NO_2 , %	$0,28 \pm 0,17$	$0,18 \pm 0,19$

важную роль оксида азота в обеспечении оптимального уровня физической работоспособности и аэробных возможностей организма.

SUMMARY

Biochemical research of blood plasma of youth and girls aged 18-20 years before and after prolonged physical trainings is conducted. These data allowed registering the objective existence of sex differences of the nitric oxide synthesis system response to the training data and the important role of nitric oxide in ensuring the optimal level of physical performance and aerobic capacity of the organism.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Time-course of endothelial adaptation following acute and regular exercise / P.M. Haram, V. Adams, O.J. Kemi, A.O.Brubakk, R. Hambrecht, O. Ellingsen, U. Wisloff // *Eur. J. Cardiovasc. Prev. Rehabil.* – 2006. – V.13, I.4. – P. 585-591.
2. Physical Inactivity Increases Oxidative Stress, Endothelial Dysfunction, and Atherosclerosis / Laufs Ulrich; Sven Wassmann; Thomas Czech; Thomas Münzel; Marco Eisenhauer; Michael Böhm; Georg Nickenig // *Arteriosclerosis, Thrombosis and Vascular Biology.* – 2005. – No.25. – P. 809-814.
3. Ourlow-Intensity Voluntary Running Lowers Blood Pressure with Simultaneous Improvement in Endothelium-Dependent Vasodilatation and Insulin Sensitivity in Aged Spontaneously Hypertensive Rats / Meng-Wei Sun, Feng-Lei Qian, Jian Wang, Tao Tao, Jing Guo, Lie Wang, Ai-Yun Lu, and Hong Chen // *Hypertens. Res.* – 2008. – Vol. 31, No. 3. – P. 533-552.
4. Exercise Training Restores Coronary Arteriolar Dilation to NOS Activation Distal to Coronary Artery Occlusion Role of Hydrogen Peroxide / Thengchaisri Naris; Robert Shipley; Yi Ren; Janet Parker; Lih Kuo // *Arteriosclerosis, Thrombosis and Vascular Biology.* – 2007. – № 27. – P. 791.
5. Charo S. Endothelial dysfunction and coronary risk reduction / S. Charo, N. Gokce, J. Vita // *J. Cardiopulm. Rehabil.* – 1998. – № 13. – P. 60-67.
6. Effect of exercise on coronary endothelial function in patients with coronary artery disease / R.Hambrecht, A.Wolf, S.Gielen, A. Linke, J. Hofer, S. Erbs, N. Schoene, G. Schuler // *N. Engl. J. Med.* – 2000. – № 342. – P. 454-460.
7. Regular physical activity improves endothelial function in patients with coronary artery disease by increasing phosphorylation of endothelial nitric oxide synthase / R.Hambrecht, V.Adams, S.Erbs, A.Linke, N.Krankel, Y.Shu // *Circulation.* – 2003. – №107. – P. 3152-3158.
8. Haram P.M. Adaptation of endothelium to exercise training: insights from experimental studies / P.M. Haram, O.J.Kemi, U. Wisloff // *Front Biosci.* – 2008. – Vol. 1, № 13. – P. 336-346.
9. Kojda G. Interactions between NO and reactive oxygen species: pathophysiological importance in atherosclerosis, hypertension, diabetes and heart failure / G. Kojda, D.G. Harrison // *Cardiovasc Res.* – 1999. – № 43. – P. 562-571.
10. Role of impaired endothelium-dependent vasodilation in ischemic manifestations of coronary artery disease circulation / I.T. Meredith, A.C. Yeung, F.F. Weidinger, T.J. Anderson, A. Uehata, T.J. Ryan, A.P. Selwyn, P. Ganz // *Am J Physiol Heart Circ Physiol.* – 1993. – № 87. – P. 56-66.
11. Vascular endothelium-derived factors and arterial stiffness in strength- and endurance-trained men / T.Otsuki, S.Maeda, M. Iemitsu, Y. Saito, Y. Tanimura, R. Ajisaka, T. Miyauchi // *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* – 2007. – Vol. 292, № 2. – P. 786-791.
12. Nitric oxide synthase-derived plasma nitrite predicts exercise capacity / T. Rassaf, T. Lauer, C. Heiss, J. Balzer, S. Mangold, T.Leyendecker, J. Rottler, C. Drexhage, C. Meyer, M. Kelm // *Br. J. Sports Med.* – 2007. – № 41. – P. 669-673.
13. Пригнічення відкриття мітохондріальної пори екдистероном у серці старих щурів / В.Ф.Сагач, Ю.П.Коркач, А.В. Коцюрба, О.В. Рудик, Г.Л. Вавілова // *Фізіологічний журнал.* – 2008. – Т. 54, № 4. – С. 3-10.
14. Богдановська Н.В. Особливості функціонального стану судинного ендотелію при систематичних фізичних навантаженнях / Н.В. Богдановська, М.В. Маліков // *Фізіологічний журнал.* – 2008. – Т. 54, № 4. – С. 44-46.

Надійшла до редакції 29.03.2010 р.

УДК: 599.35/38 (476.2)

ЧИСЛЕННОСТЬ И РЕПРОДУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЕВРОПЕЙСКОЙ РЫЖЕЙ ПОЛЕВКИ ЛЕСНЫХ ФОРМАЦИЙ ЮГО-ВОСТОКА БЕЛОРУССКОГО ПОЛЕСЬЯ

*Е.С.Гайдученко,**Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины*

Введение. Рыжая полевка является многочисленным фоновым видом на территории всей республики [1], населяет все типы леса и кустарники, отличается экологической пластичностью и неприхотливостью. Для рыжей полевки выделено 7 зон «сходной динамики численности» [2]. Территория Беларуси относится к Прибалтийско-Полесской лесо-луговой зоне, которая охватывает зону хвойно-широколиственных лесов с обилием болот, влажным и прохладным климатом. Относительная численность млекопитающих в этой зоне составляет не более 5 экз. на 100 лс, по данным средних многолетних учетов [3].

Пики численности рыжей полевки кратковременны (1-2 года), популяция способна быстро восстанавливаться после депрессий. Типична более или менее выраженная цикличность колебаний с периодом в 2-5 лет, принимающая форму закономерно сменяющихся «малых волн», вызываемых местными причинами [4].

Процент попадания рыжей полевки в ловушки «Геро» в Витебской области составляет 56,4 [5], по данным В.Е. Гайдюка [6] в Беловежской пуще рыжая полевка составляет до 80% всех микромаммаллий. По данным Б.П. Савицкого [1], в Гомельской области процентное соотношение рыжей полевки к остальным микромаммаллиям сходно с ситуацией в Беловежской пуще.

Целью данной работы является проведение анализа численности и репродуктивных особенностей мелких млекопитающих лесных массивов Гомельского Полесья, подверженных различной степени антропогенной трансформации, на примере европейской рыжей полевки (*Clethrionomys glareolus* Schreber, 1780).

Материал и методы. Материалом для настоящей работы послужили учеты численности, анализ видового разнообразия и экологической структуры сообществ, и последующая статистическая обработка результатов добытых мелких млекопитающих на протяжении 6 лет. За время проведения исследований отработано 26275 ловушко-суток, отловлено 1310 особей рыжей полевки.

Исследования численности и видового состава микромаммаллий проводились нами в летний и зимний период на территории Ченковского (Гомельский район) и Комаринского (Брагинский район) лесничеств Гомельской области, принадлежащих к Гомельскому и Комаринскому лесхозу соответственно.

В качестве модельных, были выбраны типичные для Гомельского Полесья лесные формации: формация сосновых лесов, формация черноольховых лесов и формация дубовых лесов.

Учет численности групп мелких млекопитающих проводился с помощью общепринятого метода ловушко-линий [7, 8]. В качестве орудия лова использовались давилки типа «Геро». Стандартной приманкой служили кусочки черного хлеба, поджаренные на нерафинированном растительном масле. Ловушки выставлялись линиями по 25 штук в каждой на расстоянии 5 м друг от друга.

Пойманных мелких млекопитающих идентифицировали до вида согласно стандартным идентификационным ключам [9, 10]. Число мелких млекопитающих, отловленных на 100 ловушко-сутках, использовали как показатель относительного обилия животных [11].

Согласно Ю.А. Песенко [12], под относительной биотопической приуроченностью (F_{ij}) подразумевается предпочтение видом определенного местообитания, но не в абсолютном смысле, а только по отношению ко всему его многовидовому населению. В данном случае речь идет о соотношениях не плотностей вида в разных местообитаниях, а его долей в населении, оцениваемых по взятым выборкам. Значения F_{ij} находятся в пределах от -1 (избегание) до +1 (явное предпочтение, обитает только здесь). Для анализа степени относительной биотопической приуроченности вида использовался индекс F_{ij} [12].

Результаты исследований. Относительная численность. В целом, на протяжении исследованного периода доля рыжей полевки в общих отловах зверьков лесных формаций Гомельского лесхоза составляла более 50% (таблица 1). Минимальная доля исследуемого вида отмечена в 2007 году в формациях дубовых и сосновых лесов (25,71 и 43,37% соответственно). Максимальный процент отлова рыжей полевки отмечен в 2008 году в формации дубовых лесов – 83,13% от всех микромаммаллий. При анализе долевого участия рыжей полевки в суммарных учетах за год (табл. 1), можно отметить, что наименьший процент отлова зафиксирован в 2007 году, где составил только 46,7%. Наибольший процент отлова характерен для 2009 года – 78,26%. В остальные годы среднее доленое участие исследуемого вида составляло более 60%.

Резкое увеличение относительной численности рыжей полевки в 2009 году в сосновых лесах может быть объяснено миграцией грызунов из близлежащих обводненных биотопов. Так, частые продолжительные дожди в летний сезон, привели к значительному повышению уровня грунтовых вод в лесных

экосистемах, ввиду обводнения доступ в исследуемые черноольховые и дубовые формации был затруднен, только в формациях сосновых лесов переувлажнение носило локальный характер.

Таблица 1

Относительная численность и долевое участие рыжей полевки в летних сборах 2004-2009 гг. лесных формаций Гомельского лесхоза

Год	Формация сосновых лесов	Формация черноольховых лесов	Формация дубовых лесов	Всего
2004	$\frac{6,29}{75,86}$	$\frac{2,43}{50}$	$\frac{4}{60,87}$	$\frac{3,79}{61,6}$
2005	$\frac{2,71}{74,51}$	$\frac{3}{61,76}$	$\frac{5,29}{62,71}$	$\frac{3,43}{66,67}$
2006	$\frac{6,58}{60,3}$	$\frac{3,83}{71,87}$	$\frac{6}{60}$	$\frac{5,37}{63,14}$
2007	$\frac{3}{43,37}$	$\frac{3,92}{59,49}$	$\frac{1,5}{25,71}$	$\frac{3,07}{46,7}$
2008	$\frac{4,25}{64,15}$	$\frac{4,92}{76,62}$	$\frac{5,75}{83,13}$	$\frac{4,79}{72,1}$
2009	$\frac{12}{78,26}$	затоплен	затоплен	$\frac{12}{78,26}$

Примечание: над чертой – число особей на 100 ловушко-суток; под чертой – доля вида в общем числе добытых зверьков.

Зимние учеты относительной численности рыжей полевки в лесных формациях Гомельского лесхоза, в целом, показывают повторение пиков и депрессий с исследованиями летнего периода (рисунок 1). В целом, для зимы характерно снижение относительной численности зверьков вследствие ухудшения климатических и кормовых условий, а также смертности старых особей.

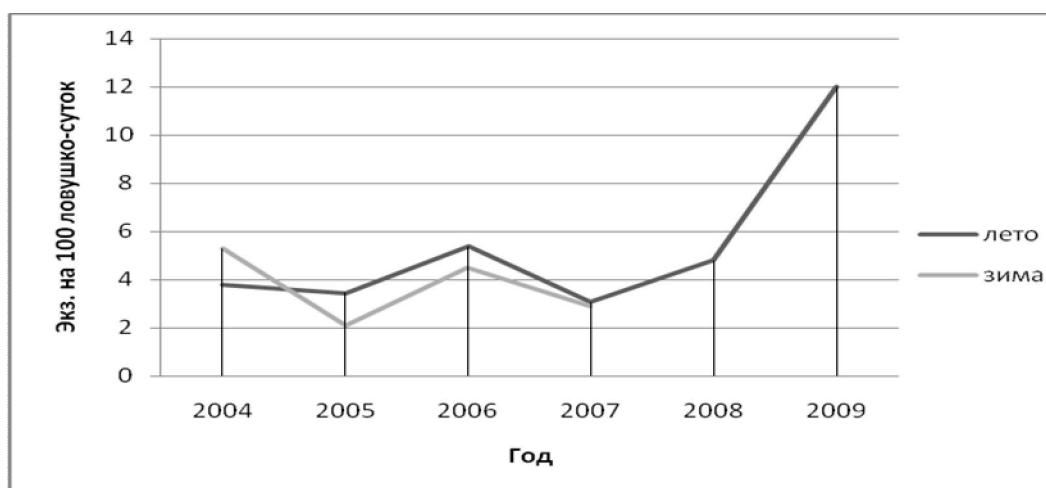


Рис. 1. Средняя многолетняя динамика численности рыжей полевки лесных массивов рекреационных зон Гомельской агломерации (Гомельский лесхоз, Ченковское лесничество)

Исследования численности мелких млекопитающих лесов Комаринского лесхоза (территории периодического радиационного контроля с ограниченным хозяйственным использованием) показывают значительно более высокий индекс отлова рыжей полевки вне зависимости от сезона года. Так, максимальная относительная численность зверьков зафиксирована в зимний период (3-я декада декабря 2009 г.) в формации дубовых лесов – 16,33 экз. на 100 ловушко-суток (рис. 2). Более благоприятные ремизные и кормовые условия в зимний период в дубравах (наличие плотной лесной подстилки, густого травяного яруса, кустарников, урожайностью желудей, семян растений) способствуют увеличению населения мелких млекопитающих, миграции их из более обедненных в зимний период биотопов. Зимние учеты численности (январь – февраль) свидетельствуют о большем относительном обилии мелких млекопитающих в формациях дубовых лесов по сравнению с сосновыми лесами.

Для летнего периода характерно преобладание относительной численности рыжей полевки в формациях сосновых лесов (рис. 2). На наш взгляд, причина увеличения численности зверьков в исследованных сосновых формациях Брагинского района объясняется сложившимися микроклиматическими условиями, сходными с условиями в Гомельском районе.

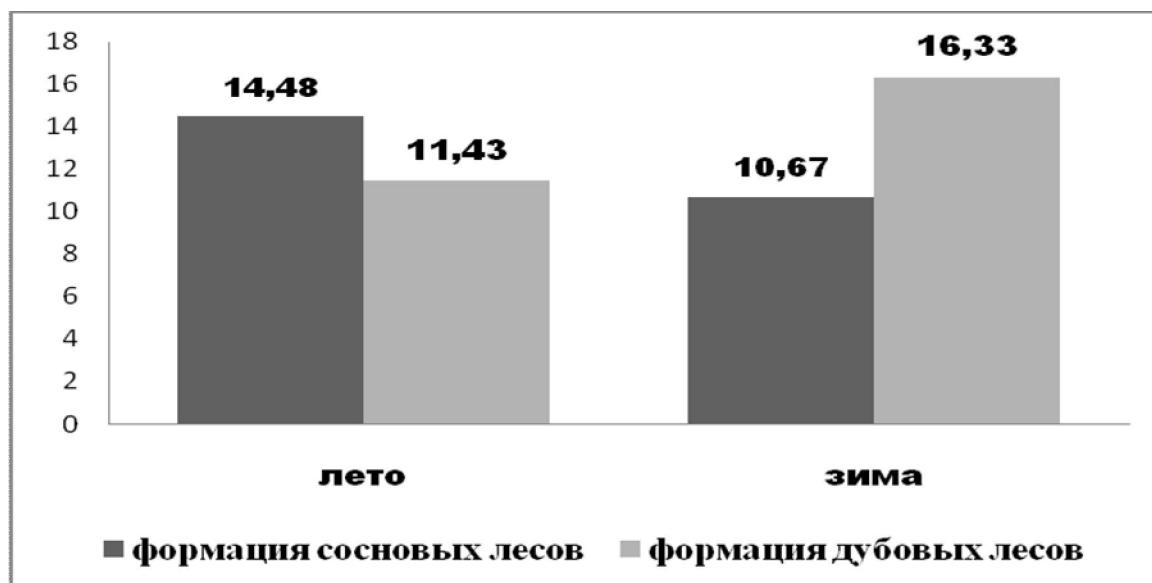


Рис. 2. Относительная численность рыжей полевки лесных массивов с периодическим радиационным контролем, ограниченного хозяйственного использования (Брагинский район, Комаринский лесхоз)

При анализе степени относительной биотопической приуроченности (F_{ij}) получены данные, свидетельствующие об отсутствии явного предпочтения или избегания рыжей полевкой исследуемых лесных формаций (табл. 2). Индекс F_{ij} находился в пределах нуля, что говорит о «безразличии» вида к исследуемым местообитаниям.

Таблица 2

Степень относительной биотопической приуроченности рыжей полевки в исследованных лесных формациях Гомельского Полесья

Место исследований	Формация сосновых лесов	Формация черноольховых лесов	Формация дубовых лесов
1	-0,072	0,026	0,078
2	0,11		-0,11

Примечание: 1 – лесные массивы рекреационных зон Гомельской агломерации; 2 – лесные массивы зон с периодическим радиационным контролем.

Анализ репродуктивных показателей рыжей полевки. Помимо морфофизиологических особенностей, благополучие популяции в основном определяется такими демографическими процессами как смертность и воспроизводство, поэтому комплексный анализ репродуктивных характеристик и адаптивных изменений репродуктивной системы мелких млекопитающих является актуальным для оценки состояния природных территорий в районах с высокой антропогенной нагрузкой.

На территории Белорусского Полесья общий период размножения рыжей полевки составляет около 6 месяцев (с апреля по сентябрь). В годы с более мягкими погодными условиями и наличием богатой кормовой базы период размножения может продолжиться до октября. Самки приносят 2-3 помета, по 2-9 (в среднем 5,4) детеныша. Продолжительность беременности до 20 дней. Половой зрелости особи достигают в возрасте 1,5 – 2 месяцев [13].

Рассмотрим репродуктивные показатели особей рыжей полевки (табл. 3). Очевидно увеличение процента самцов в популяции Гомельского района (52,6%) по сравнению с Брагинским (46,2%). Известно, что в случае смещения соотношения полов популяции в сторону самцов, условия среды характеризуются как неблагоприятные [14; 15], однако в нашем случае значимых отличий не выявлено.

При анализе репродуктивных характеристик пойманных особей заметно, что наибольших различий достигает процентное соотношение половозрелых самцов и самок в популяциях рыжей полевки двух районов исследования. Так, у особей, отловленных в Брагинском районе, отмечен больший процент половозрелых самок (70,5%), в то время как процент половозрелых самцов был выше в Гомельском районе (78,5%).

Интенсивность размножения мелких млекопитающих Брагинского района более чем в 5 раз превышает аналогичный показатель в Гомельском районе, так, процент беременных и кормящих самок составил 41 против 7,3 соответственно. На интенсивность размножения мелких млекопитающих оказывает влияние совокупность таких факторов как погодные и кормовые условия, половозрастная структура и плотность населения популяции, инвазированность особей гельминтами и паразитами, степень антропогенной нагрузки на экосистему.

Таблица 3

Репродуктивные показатели особей рыжей полевки, обитающих в лесных массивах Гомельского Полесья, подверженных различной степени антропогенной трансформации (в %)

Исследуемый параметр репродуктивных процессов	Гомельский район	Брагинский район
% самцов в популяции	52,6	46,2
% половозрелых самцов	78,5	56,7
% половозрелых самок	56,0	70,5
% беременных и кормящих самок	7,3	41,0
Число эмбрионов/1 берем. самку (шт)	5,0	5,4
% эмбриональной резорбции	5,0	3,9

Также можно отметить различия по числу эмбрионов на 1 беременную самку и по проценту эмбриональной резорбции. Так, процент эмбриональной резорбции меньше выражен у особей, отловленных в Брагинском районе (3,84% против 5% в Гомельском районе), в то время как число эмбрионов на 1 беременную самку незначительно превышает аналогичный показатель в Гомельском районе (5,4 шт. против 5 шт.). Средняя величина выводка в популяциях мелких млекопитающих возрастает при оптимальных кормовых условиях, а также в годы с высокой урожайностью экосистемы. Существует ряд факторов, также влияющих на величину выводка у особей мелких млекопитающих. К таким факторам можно отнести стресс, испытываемый животными при перенаселении территории, конкурентная борьба за убежища, нехватка пищевых ресурсов. Все перечисленные факторы негативно влияют не только на величину выводка, но и на смертность эмбрионов – резорбцию.

Заключение. Полученные данные свидетельствуют о массовом и широком распространении рыжей полевки в исследованных типах леса Гомельского Полесья, где данный вид зачастую является доминирующим и, благодаря экологической пластичности и быстрой адаптации к условиям обитания, имеет устойчивое положение среди всех прочих микромаммалий. Различия в относительной численности рыжей полевки, отловленной в двух исследованных районах юго-востока Белорусского Полесья, на наш взгляд объясняются различным уровнем антропогенного воздействия в лесных экосистемах.

Факторы беспокойства, испытываемые грызунами в лесах рекреационных зон Гомельской агломерации (санитарные рубки, ведение натурального хозяйства, выпас скота, активное посещение леса человеком) неблагоприятно сказываются на численности и репродуктивных процессах популяции. Лесные формации Комаринского лесничества (Брагинский район) ввиду загрязненности территории радионуклидами, напротив, отличаются относительным «антропогенным покоем» – лесохозяйственная деятельность ограничена, присутствие человека носит эпизодический характер – это создает экологически комфортные условия обитания для мелких млекопитающих, численность и способность к воспроизводству у популяции увеличиваются.

РЕЗЮМЕ

На підставі проведених еколого-фауністичних досліджень лісових масивів південного сходу Білоруського Полісся представлений аналіз чисельності і репродуктивних особливостей фонового виду на території Білоруського Полісся – рудої нориці (*Gletrionomys glareolus* Shreb.). За період з 2004 по 2009 рік відпрацьовано 26275 пастко-діб і відловлено 1310 особин рудої нориці. Встановлено збільшення відносної чисельності, а також зростання інтенсивності розмноження в районах із слабким антропогенним навантаженням. Для лісових масивів з яскраво вираженими чинниками неспокою характерне збільшення частки резорбуючих ембріонів і різке зменшення частки вагітних і годуючих самок.

SUMMARY

On the basis of carried out ecological fauna researches of large forests of the southeast of the Belarus *Polesye* the analysis of number and reproductive features of a background kind in territory of the Belarus *Polesye* – *Gletrionomys glareolus* (Bank vole) is presented. From 2004 for 2009 26275 snare/24 hours are fulfilled and 1310 Bank vole individuals are caught. The increase in relative number, and also growth of intensity of reproduction in areas with weak anthropogenous loading is established. For large forests with strongly pronounced factors of anxiety the share increase resorption of embryos and sharp reduction of a share of pregnant and feeding females is characteristic.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Савицкий, Б.П. Млекопитающие Беларуси / Б.П. Савицкий, С.В. Кучмель, Л.Д. Бурко; под общ. ред. Б.П. Савицкого. – Мн.: Изд. центр БГУ, 2005. – 319 с.
2. Ивантер, Э.В. Динамика численности / Э.В. Ивантер // Европейская рыжая полевка. – М.: Наука, 1981. – С. 245 – 267.
3. Ставровский, Д.Д. Динамика численности мышевидных грызунов в лесах Березинского заповедника / Д.Д. Ставровский // Заповедники Белоруссии. – Мн.: Ураджай, 1989. – Вып. 13. – С. 120 – 125.
4. Блоцкая, Е.С. Популяционная экология мелких млекопитающих юго-западной и центральной Беларуси / Е.С.Блоцкая, В.Е. Гайдук. – Брест: Изд-во БрГУ, 2004. – 187 с.
5. Терехович, В.Ф. Экология европейской рыжей полевки и желтогорлой мыши : автореф. ... дис. канд. биол. наук : 03.00.08. / В.Ф. Терехович; БГУ. – Минск, 1966. – 22 с.
6. Гайдук, В.Е. Биоразнообразие мелких млекопитающих ГНП «Беловежская пушта» / В.Е. Гайдук // Экологич. проблемы Полесья и сопредельных территорий: Материалы II Междунар. науч.-практ. конф., Гомель, окт. 2000 г. / Гомельский гос. ун-т.; редкол.: А.Н. Кусенков [и др.]. – Гомель, 2000. – С. 152-155.
7. Новиков, Г.А. Полевые исследования экологии наземных позвоночных животных / Г.А. Новиков. – М.: Сов. наука, 1949. – 602 с.
8. Карасева, Е.В. Методы изучения грызунов в полевых условиях: Учет численности и мечение / Е.В. Карасева, А.Ю. Телицына. – М.: Наука, 1998. – 227 с.
9. Сержанин, И.Н. Определитель млекопитающих Белоруссии / И.Н. Сержанин, Ю.И. Сержанин, В.В. Слесаревич. – Минск: Наука и техника, 1955. – 312с.
10. Бобринский, Н.А. Определитель млекопитающих / Н.А. Бобринский, Б.А. Кузнецов, А.П. Кузякин. – М.: Просвещение, 1965. – 382 с.
11. Гашев, С.Н. Млекопитающие в системе экологического мониторинга (на примере Тюменской области) / С.Н.Гашев. – Тюмень: Изд-во Тюменского государственного университета, 2000. – 220 с.
12. Песенко, Ю.А. Принципы и методы количественного анализа в фаунистических исследованиях. / Ю.А. Песенко. – М.: Наука, 1982. – 287 с.
13. Терехович, В.Ф. Размножение лесной рыжей полевки и желтогорлой мыши в Белоруссии / В.Ф. Терехович // Экология позвоночных животных Белоруссии. – Минск: Наука и техника, 1965. – С. 76-85.
14. Сазонова, Н.А. Фауна и экология мелких млекопитающих залежных сельскохозяйственных земель юга Тюменской области: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук / Н.А. Сазонова; ТюмГУ. – Тюмень, 2004. – 23 с.
15. Andrzejewski, R., Synurbization process in population of *Apodemus agrarius*. I. Characteristics of populations in urbanization gradient / R. Andrzejewski, J. Babinska-Werka, J. Gliwicz, J. Goszczynski // Acta Theriol. – 1978. – V. 23. – P. 341-358.

Поступила в редакцию 16.04.2010 г.

ВЛИЯНИЕ pH НА ДЕЛЕНИЕ КЛЕТОК, ИХ ТРАНСФОРМАЦИЮ И ГИБЕЛЬ

*И.Г.Герасимов,**НИИ медицинских проблем семьи ДонНМУ им. М.Горького, г. Донецк*

Введение. Известно, что в организме многие клетки, помимо выполнения специфических функций, способны к делению. Клеточное деление может происходить по двум альтернативным путям: пролиферации или дифференцировке. С другой стороны, все клетки погибают по двум также альтернативным путям: некроза или апоптоза. Кроме того, в определенных ситуациях клетка может перерождаться (трансформироваться). Этим вопросам посвящено множество (тысячи) работ, часть из которых цитируется по мере обсуждения.

Важную роль в регулировании клеточного деления играют ионы водорода (H^+), концентрация которых представляется в виде pH, и, как принято считать, является жестко гомеостатируемым показателем. Однако реализуемые в различных физиологических состояниях изменения в пределах единицы pH соответствуют изменению концентрации H^+ в 10 раз, и это сопоставимо, например, с флуктуациями в клетке концентрации ионов кальция – общепризнанного мессенджера. Механизмы, обеспечивающие деление клетки и трансформацию достаточно хорошо изучены. В частности, имеются факты, как подтверждающие важную роль pH в этих процессах, так и отрицающие ее, и, хотя первых существенно больше, единое мнение по такому поводу не сложилось. Не выявлены и закономерности влияния pH на некроз и апоптоз, хотя констатируется изменение показателя в процессе гибели клеток. Поэтому есть необходимость и основания сопоставить экспериментальные данные о влиянии pH на пролиферацию, дифференцировку, трансформацию, некроз и апоптоз.

К сожалению, разнообразие и несистематичность данных по обсуждаемому вопросу таковы, что в настоящее время получить единую картину влияния pH на обсуждаемые процессы в их взаимосвязи представляется затруднительным. Тем не менее, кажется возможным сформулировать рабочие гипотезы, которые могут стимулировать предметные исследования, направленные на углубление знаний о влиянии pH на деление, перерождение и гибель клеток. С таких позиций, необходимо ответить на вопросы, является ли pH тем параметром, изменение которого запускает клеточное деление, определяет выбор клетками один из альтернативных путей в процессах деления либо гибели и/или направляет их на путь трансформации? Если ответ хотя бы на один из этих вопросов окажется положительным, интересно выяснить, не имеет ли место преобладающе протекание одного из процессов при изменении pH в ту или иную сторону и, когда да, то какова она?

Использовали результаты работ, рефераты которых опубликованы в базе данных «Medline» до 2006 г. В связи с ограниченным объемом статьи, число цитируемых источников существенно меньше возможного, и автор, наряду с признательностью, приносит свои извинения коллегам, чьи работы не оказались в числе цитируемых.

Общие положения. Как известно, деление клетки завершается образованием двух клеток либо морфологически и функционально идентичных друг другу и исходной клетке (пролиферация), либо одна из клеток оказывается идентична исходной, тогда как другая отличается от них морфологически и функционально (дифференцировка). При этом пролиферация и дифференцировка – альтернативные процессы и одновременно их протекание в общем случае маловероятно. К пролиферации способны большинство клеток, за исключением постмитотических (нейроны, миоциты и др.), тогда как в дифференцировку вовлекаются только клетки, специально предназначенные для таких целей. Оба процесса свойственны как нормальным, так и трансформированным клеткам, морфология и функции которых изменены вследствие изменений структуры и/или функции генома. В результате такие клетки обретают более высокий пролиферативный потенциал, реализация которого, как правило, только и позволяет выявить трансформированные клетки, когда их оказывается достаточно для их идентификации имеющимися методами. В этом смысле трансформация неотделима от пролиферации. С другой стороны, поскольку дифференцировка, по сути – деление клетки, то очевидно ее и пролиферацию обеспечивают одинаковые или сходные неспецифические механизмы, а специфические – лишь направляют клетку по одному из альтернативных путей. Альтернативными, безусловно, являются также и два пути гибели клетки: некроз либо апоптоз. Обсуждая рассматриваемые процессы в плане влияния на них pH, отдельно и последовательно рассмотрим внеклеточный pH (pH_e) и внутриклеточный pH (pH_i).

Влияние внеклеточного pH. Изменения pH_e при пролиферации, дифференцировке, трансформации и апоптозе клеток млекопитающих приведены в табл. 1, содержащей данные литературы [1–25]. Аналогичных данных относительно некроза нами не обнаружено. Величина ΔpH_e рассчитана по значе-

ниям, взятым из цитируемых работ, как разность между величинами rH_e , полученными для покоящихся клеток, и rH_e клеток, активно пролиферирующих, дифференцирующих, проявляющих трансформированный фенотип или гибнущих путем апоптоза (в таблице приведена обратная величина $-\Delta rH_e$).

Как видно из табл. 1, для всех обсуждаемых процессов уменьшение rH_e ($\Delta rH_e < 0$) является неперенным условием их протекания. Кроме того, для клеточного деления наблюдается оптимальный rH_e [26] или его диапазон. [6]. Указывают и на оптимум rH_e трансформации [27] или дифференцировки [28] (зависимо от типа клеток и вида организма), который находится примерно в середине диапазона rH_e , 7,0 – 7,5. Уменьшение rH_e ниже определенных значений подавляет клеточное деление (табл. 1), причем как пролиферация [29], так и дифференцировка [28], ингибируются rH_e -зависимо. С другой стороны, увеличение rH_e до 7,8 также может ингибировать пролиферацию [30]. Таким образом, уменьшение rH_e в пределах 0,1 – 0,3 rH (и, может быть, 0,7 rH в случае эмбриональных клеток), является неперенным условием пролиферации и дифференцировки, тогда как более существенное снижение rH_e до 0,4 – 0,8 (табл. 1) и/или его увеличение ингибирует клеточное деление. Вместе с тем, приведенные результаты не дают возможность сделать заключение (или хотя бы предположение) о влиянии rH_e либо отсутствии такового на выбор клетками одного из альтернативных путей деления клеток.

Таблица 1

Изменение rH_e в результате пролиферации, дифференцировки, трансформации и апоптоза и ингибирования процессов в клетках млекопитающих

Клетки	Объект	ΔpH _c ^a		Литера- тура
		Процесс	Ингиби- рование	
Пролиферация				
Т-лимфоциты**	Человек	0,3	–	[1]
Лимфоциты *	Крыса	–	0,5	[2]
Фибробласты эмбриона **	То же	–	0,5	[3]
Глиома**	“_“	–	0,5	[4]
Миоциты *	Кролик	–	0,8	[5]
Остеокласты **	То же	–	0,7	[6]
Клетки раннего эмбриона**	Сирийский хомячок	0,7	–	[7]
Дифференцировка				
Гранулоциты**	Человек	0,3	–	[8]
Моноциты **	То же	0,1	0,4	[9]
Нейтрофилы **	“_“	0,3	–	[10]
Трансформация				
Гибрид (HeLa + фибробласты)*	Человек	–	0,3	[11]
Фибробласты скелетных мышц*	То же	2,0	–	[12]
Клетки раннего эмбриона**	Сирийский хомячок	0,4	–	[13]
Апоптоз				
Эпителий легочной артерии*	Человек	–0,7		[14]
Мегакариоциты*	То же	–0,4	–	[15]
Т-лимфоциты	“_“	–0,3	–	[1]
Тимоциты *	“_“	–	0,9	[16]
Эндотелий пупочной вены **	“_“	–	0,4	[17]
Рак простаты **	“_“	1,0	–	[18]
колоректальный *	“_“	1,0	–	[18]
То же **	“_“	–	0,9	[19]
“_“ **	“_“	1,0	–	[20]
Меланома *	“_“	0,8	–	[21]
Челюстная карцинома **	“_“	–	0,6	[22]
Тимоциты**	Крыса	–	0,8	[23]
Фибробласты аорты **	Корова	–	0,4	[24]
Нейроны *	Свинья	–	2,0	[25]

Примечания. ^a – ΔrH_e – разность rH_e до процесса и после него (значения округлены до десятых); исходный rH_e :

* – 7,1 – 7,3; ** – 7,4 – 7,6.

Однако имеются данные приближающие к решению последней задачи. Так, уменьшение уровня пролиферации приводит к дифференцировке многих клеток млекопитающих (см. далее). Этот факт в данной формулировке очевидно означает, что при изменении условий среды клетки от состояния покоя прежде всего переходят к пролиферации, а при более существенных и/или продолжительных изменениях условий дифференцируют, лишаясь первой возможности. В пользу такого заключения свидетельствуют следующие экспериментальные данные. Стимулированная пролиферация клеток карциномы НТ29 при уменьшении pH_e со временем сменяется дифференцировкой [31]: в эмбрионе крысы органогенез сопровождается переходом от пролиферации к дифференцировке и уменьшением pH_e (величину его изменения можно оценить по pH_i , значение которого снижается от $7,47 \pm 0,03$ до $7,11 \pm 0,03$) [32]; уменьшение pH_e до 6,0, вызванное гипоксией, переводит трофобласты человека от пролиферации к дифференцировке [33]. Следовательно, можно утверждать, что уменьшение pH_e стимулирует в первую очередь пролиферацию, тогда как дифференцировка требует более жестких условий и сменяет первую при более существенном и/или продолжительном изменении pH_e .

Относительно трансформации, данных, приведенных в табл. 1, недостаточно для каких-либо заключений по обсуждаемому вопросу. С одной стороны, имеется сообщение, согласно которому щелочной стресс приводит к трансформации клеток почки собаки, растущих при физиологическом значении pH_e [34]. В другой работе показано, что канцерогенный потенциал клеток мочевого пузыря крысы положительно коррелирует с pH мочи [35]. Однако в первом случае фактор, инициирующий трансформацию, остается неизвестен, а во втором – рост pH вообще может быть следствием процесса. С другой стороны, из данных табл. 1 следует, что перерождение клеток требует более низких значений pH_e по сравнению с клеточным делением (см. [12]). Кроме того, трансформация клеток миелоидной лейкомы крысы ассоциирует с метаболическим ацидозом и уменьшением pH_e крови и костного мозга [36] а трансформация и активация опухолевого роста ингибируют дифференцировку [37]. Следовательно, нужно думать, что трансформации, как и клеточному делению, способствует уменьшение pH_e и, весьма вероятно, для реализации первой необходимо его более существенное и/или продолжительное изменение по сравнению со вторым, причем, вероятно, трансформация реализуется преимущественно в определенном диапазоне pH_e , не совпадающим с таковым для деления.

Напротив, апоптоз наиболее интенсивен вне определенного диапазона pH_e и этот процесс (табл. 1) стимулируется как снижением ($\Delta pH_e > 0$), так и ростом pH_e ($\Delta pH_e < 0$). Аналогичная закономерность может быть выявлена и в случае некротической гибели клеток, которая развивается также вне определенного диапазона pH_e [38]. Два пути клеточной гибели конкурируют между собой: при снижении pH_e , обусловленном гипоксией, некроз нормальных и трансформированных церебральных нейронов и эмбриональных фибробластов мыши сменяет апоптоз только через несколько суток [39], а некроз клеток HL-60 приходит на смену апоптозу при снижении pH_e [40]. Следовательно, по сравнению с апоптозом некротическая гибель клеток требует более продолжительного и/или более существенного уменьшения pH_e . Как увеличение, так и уменьшение pH_e усиливает апоптоз клеток миеломы GS-NS0 [41], то есть имеется минимум pH_e -зависимого апоптоза. Замечательно, что, обнаружив индукцию апоптоза клеток эндотелия легочной артерии только при увеличении pH_e в отсутствие других стимулов, авторы [14] отметили это явление как первое сообщение подобного рода. Очевидно, клетки, пережившие такой, щелочной, апоптоз, имеют все шансы погибнуть путем некроза.

На основании литературных данных, нижний предел для апоптоза можно определить на уровне pH_e 6,7 – 7,0, а верхний – 8,0 – 8,2; нижние значения pH_e , ограничивающее некроз, устанавливается на уровне pH_e 4,5 – 6,5, а верхнее – pH_e 8,0 – 8,5. Указанные диапазоны pH_e оценены приблизительно и преимущественно для клеток, функционирующих в области pH_e 7,2 – 7,4. Жизнедеятельность некоторых клеток, таких как, например, клетки тканей желудка, нормально протекает в области существенно более низких pH_e , но, вероятно, и в этом случае предполагаемые закономерности не изменяются качественно, но количественно, значения pH_e , определяющие пути клеточного деления, гибели и трансформацию таких клеток, существенно ниже.

Из приведенных данных видно, что апоптоз преимущественно развивается вне диапазона значений pH_e , в котором клетки пролиферируют и/или дифференцируют. Снижение pH_e , увеличивая уровень апоптоза, ограничивает пролиферацию многих клеток [42] и уменьшает дифференцировку клетки промиелоцитарной лейкомы HL-60 [43]. Аналогично влияние некроза на пролиферацию как при снижении, так и при росте pH_e [44].

Таким образом, снижение pH_e ниже физиологических пределов, ингибируя клеточное деление, последовательно стимулирует апоптоз и некроз. Аналогичная закономерность может иметь место и при увеличении pH_e выше физиологических значений. Очевидно, что клетки, подвергаются трансформации, переживая апоптоз и некроз, при тех же и даже более низких значениях pH_e , обычно приводящие к их гибели, причем в настоящее время отсутствуют данные, которые указывали бы на возможность трансформации, обусловленную ростом pH_e .

Влияние внутриклеточного рН. Поскольку pH_i и pH_e , а также их изменения коррелируют между собой [38], динамика pH_i в обсуждаемых процессах в определенной мере может служить критерием правдоподобности выдвинутых положений.

Обсуждая роль pH_i в стимуляции клеточного деления, указывают на то, что уменьшение показателя примерно на 0,25 ед. рН инициирует пролиферацию [45]. Имеются и косвенные данные о роли pH_i в индукции деления клеток [46]. Кроме того показано, что пролиферация сменяется дифференцировкой при уменьшении pH_i [32]. Последний факт подтверждает предположение о более низких по сравнению с пролиферацией значениях pH_i и pH_e , необходимых для дифференцировки. Очевидно, что для клеточного деления, наряду с оптимальным pH_e , имеет место и оптимальный pH_i . Например, астроциты спинного мозга крысы оптимально пролиферируют около pH_i 6,7 [47]. Увеличение pH_i сопровождается пролиферацией и дифференцировкой, приводя в итоге к росту показателя. В табл. 2 [4, 38, 49–71] представлены изменения pH_i в результате клеточного деления.

Таблица 2

Увеличение pH_i как следствие пролиферации и дифференцировки и уменьшение pH_i при индукции апоптоза клеток млекопитающих

Клетки	Объект	$-\Delta pH_i^a$	Литература
Пролиферация			
Т–лимфоциты*	Человек	$0,21 \pm 0,06$	[38]
То же	То же	$0,17 \pm 0,04$	[48]
“ “	Мышь	$0,13 \pm 0,04$	[49]
“ “	То же	$0,09 \pm 0,03$	[49]
Пре-В-лимфоциты	Крыса	0,15	[50]
Фибробласты эмбриона	“ “	~0,3	[51]
3Т3	“ “	0,15	[52]
Гладкие мышцы аорты	“ “	0,22	[53]
сосудов легочной артерии	Корова	$0,20 \pm 0,03$	[54]
То же	То же	$0,27 \pm 0,03$	[54]
Глиома	“ “	$0,27 \pm 0,02$	[55]
Эндотелий капилляров	“ “	0,5	[4]
	“ “	0,18	[56]
Дифференцировка			
Мегакариобласты лейкоэмические*	Человек	0,34	[57]
То же*	То же	$0,11 \pm 0,05$	[58]
HL-60**	“ “	$0,13 \pm 0,06$	[59]
То же**	“ “	0,2	[60]
U937	“ “	0,11	[61]
Пре-В-лимфоциты	Мышь	0,9	[62]
Апоптоз			
Т–лейкоциты лейкоэмические	Человек	-0,07	[63]
HL-60	То же	-0,35	[64]
То же	“ “	$-(0,2 - 0,7)$	[40]
То же	“ “	-0,9	[65]
То же	“ “	-0	[66]
Гепатоциты	Крыса	-0,07	[67]
AK-5 опухоль	То же	-0,2	[68]
Тучных клеток предшественники	Мышь	-0,15	[69]
Фибробласты легких***	Китайский хомячок	$-(0,31 \pm 0,05)$	[70]
модифицированные	То же	$-(0,59 \pm 0,05)$	[70]
K-1 яичников	Сирийский хомячок	-0,9	[71]

Примечания. ^a $-\Delta pH_i$ – разность pH_i до и после деления клеток или до и при индукции апоптоза; исходный pH_i : * – 7,03 – 7,04; ** – 7,15 – 7,17; *** – 7,46; в остальных случаях исходный pH_i не указан; в [49] и [54] применяли разные стимуляторы.

Расчеты в подавляющем большинстве случаев сделаны авторами цитируемых работ. Ими указана разность между конечным и начальным значениями показателя (в таблице приведена обратная величина $-\Delta pH_i$). Данные табл. 2 трактуются однозначно и указывают на рост pH_i в результате деления ($\Delta pH_i < 0$), однако не позволяют выяснить, в каком из процессов (пролиферация или дифференцировка) ΔpH_i больше

(меньше). Возможно, что по сравнению с пролиферацией дифференцировка приводит к более существенному росту pH_i , как это имеет место в случае неопластических клеток HeLa: их переход от пролиферации к дифференцировке под действием производного витамина D_3 сопровождается увеличением pH_i с $7,17 \pm 0,02$ до $7,3 \pm 0,05$ [59]. С другой стороны, как видно из табл. 2, различия в ΔpH_i , возникающее вследствие деления одних и тех же клеток (в том числе, взятых от животных одного и того же вида или от человека) или даже одних клеточных линий достигают 1,5 раза и более. Очевидно, в результате клеточного деления величины изменений pH_i , как вероятно и pH_e , могут определяться многими факторами, в частности, скоростями процессов и плотностью клеточных культур. Так или иначе, данные об изменении pH_i в процессах пролиферации и дифференцировки не противоречат предположениям, сделанным на основании анализа изменения pH_e в процессах деления.

Аналогичное заключение можно сделать и по поводу трансформации, относительно которой имеется мнение, что с ней связано увеличение pH_i , играющее в этом процессе регуляторную роль [72]. Однако рост pH_i , скорее всего, является следствием, но не причиной, трансформации, в результате которой клетки получают возможность активно пролиферировать, что сопровождается увеличением показателя (табл. 2).

В табл. 2 приведены также данные об изменении pH_i , приводящие к апоптозу. При этом значение ΔpH_i взято, в основном, из цитируемых работ, где она рассчитана как разность между исходным значением показателя и таковым, определенным при стимуляции процесса. Как видно из табл. 2, апоптоз категорически требует уменьшения pH_i ($\Delta pH_i > 0$, напомним, в таблице приведена обратная величина $-\Delta pH_i$). Кроме того, показано, что апоптоз многих, в том числе трансформированных, клеток млекопитающих связан с дозо- и времязависимым уменьшением pH_i [42], а для клеток HL-60 при pH_i 6,8 – 6,9 выявлен пик апоптоза [40], аналогично тому как это имеет место в случае pH_e . При индукции апоптоза клеток одной и той линии (HL-60) различия в ΔpH_i достигают 2-х и более раз (табл. 2) и это, как и в случае клеточного деления, вероятно, обусловлено условиями эксперимента. При дальнейшем уменьшении pH_i на смену апоптозу приходит некроз (0,5 – 0,6 ед. рН для нейтрофилов человека) [73]. Наконец, из табл. 2 видно, что трансформированные клетки, как правило, требуют более низкий pH_i для апоптоза по сравнению с нормальными. Причина такой закономерности может заключаться в том, что такие клетки, в частности опухолевые, как известно, функционируют при пониженном pH_e и соответственно pH_i .

Заключение. Анализ литературных данных показывает, что процессы пролиферации, дифференцировки, трансформации, апоптоза и некроза требуют изменений рН и могут стимулироваться ими. При этом, если процессы деления и перерождение клеток протекают при уменьшении рН, то гибель клеток, как некротическая, так и апоптотическая, может происходить и при увеличении, и при уменьшении рН. Для всех процессов, исключая некроз, очевидно, имеют место оптимальные диапазоны pH_e и pH_i . Сделанные предположения о характере влияния рН на деление, трансформацию и гибель клеток схематически суммированы на рисунке.

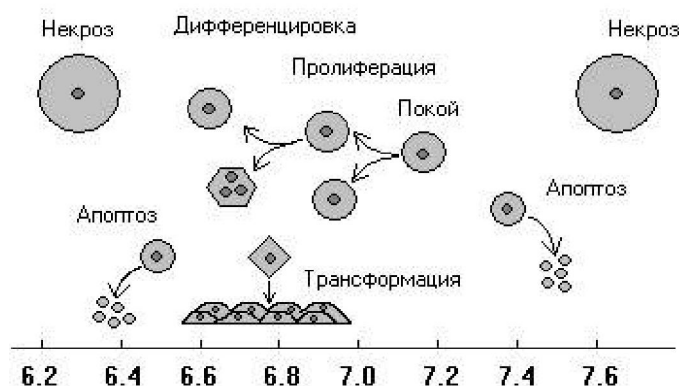


Рис. Схема чередования процессов пролиферации, дифференцировки, трансформации, некроза и апоптоза в зависимости от рН. По оси абсцисс – приближенные значения рН

Для клеточного деления (и трансформации) в оптимуме имеет место максимум процесса: а для апоптоза – минимум; некроз, как и апоптоз, развивается преимущественно вне (за пределами) определенного диапазона pH_e и pH_i , однако в отличие от последнего, в этом смысле по-видимому, ничем не ограничен. Наконец, имеющиеся данные позволяют сделать предположение о том, что уменьшение рН (pH_e и pH_i) последовательно выводит способные к делению клетки из состояния покоя в пролиферацию и дифференцировку. Дальнейшее уменьшение рН вызывает гибель клеток преимущественно путем апоптоза. Более существенное и/или

продолжительное – путем некроза; клетки, пережившие стимулируемую снижением pH гибель, вероятно, могут перерождаться (трансформироваться); с другой стороны, увеличение pH не стимулирует покоящиеся клетки к делению, но приводит их гибели преимущественно путем апоптоза, а более значительное и/или продолжительное – путем некроза. Разумеется, лишь в исключительных случаях какой-либо из процессов проявляется вне сочетания с одним и/или несколькими другими.

Очевидно, значения pH, приводящие к переходу с одного альтернативного пути клеточного деления на другой (от пролиферации к дифференцировке), стимулирующие перерождение клеток или их гибель по одному из альтернативных путей (апоптоз или некроз), в каждом конкретном случае определяются, как минимум типом клеток и не могут быть установлены а priori. Вместе с тем, подтверждение или опровержение сделанных предположений требует специальных исследований.

РЕЗЮМЕ

Проаналізовані літературні данні про вплив pH на проліферацію, диференцію, трансформацію, некроз й апоптоз. Зміни pH, які необхідні в цих процесах, і можуть стимулювати їх. Поділ і переродження клітин спостерігаються при зменшенні pH, а гибель клітин може відбуватися як при збільшенні, так і при зменшенні pH. Для всіх процесів, за винятком некрозу, спостерігаються оптимальні діапазони значень поза- та внутріклітинного pH (pH_e і pH_i). Процеси клітинного поділу та трансформації в оптимумі pH максимальні, апоптоз – мінімальний, а некроз розвивається поза визначеним діапазоном pH_e і pH_i. Обговорюється послідовність подій (поділ клітин, їх трансформація і гибель) при збільшенні та зменшенні pH.

SUMMARY

The literary data about pH influence on the proliferation, differentiation, transformation, necrosis and apoptosis are analyses. The changes of pH are necessary for these processes and can stimulate them. Cell division and transformation of cells are observed at reduction pH, and the death of cells can occur both at the increase, and at decreasing of pH. For all processes, excluding necrosis, optimum ranges of values of intra- and extracellular pH (pH_e and pH_i) are observed. Cell division and transformation in an optimum pH are maximal, apoptosis – minimal, and necrosis develops outside of the definite range of pH_e and pH_i. The sequence of events (cell division, transformation, death of cells) at increase and decrease of pH is discussed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Carswell K. S. Extracellular pH affects the proliferation of cultured human T cells and their expression of the interleukin-2 recepto / K. S. Carswell, E. T. Papoutsakis // J. Immunother. – 2000. – V. 23, N 6. – P. 669-674.
2. Loeffler D. A. Influence of tumour physico-chemical conditions on interleukin-2-stimulated lymphocyte proliferation / D.A. Loeffler, P. L. Juneau, S. Masserant // Br. J. Cancer. – 1992. – V. 66, N 4. – P. 619-622.
3. Kittlick P. D. Hypoxia in fibroblast cultures. I. Changes in glucose consumption by 5 vol.-% oxygen concentration and reduced pH / P. D. Kittlick, G. Neupert // Exp. Pathol. (Jena). – 1975. – V. 10, N 3-4. – P. 109-114.
4. Grasso R. J. Transient inhibition of cell proliferation in rat glioma monolayer cultures by cortisol / R.J.Grasso // Cancer. Res. – 1976. – V. 36. – N 7, 1. – P. 2408-2414.
5. Lancz G. J. pH mediated inhibition of the cell to cell spread of herpes simplex virus infection / G.J.Lancz, J.J. Bradstreet // Arch. Virol. – 1976. – V. 52, N 1-2. – P. 37-46.
6. Shibutani T. Effect of medium pH on osteoclast activity and osteoclast formation in cultures of dispersed rabbit osteoclasts / T. Shibutani, J. N. Heersche // J. Bone Miner. Res. – 1993. – V. 8, N 3. – P. 331-336.
7. LeBoeuf R. A. An interlaboratory comparison of enhanced morphological transformation of Syrian hamster embryo cells cultured under conditions of reduced bicarbonate concentration and pH / R.A.LeBoeuf, G.A.Kerckaert, J.A.Poiley, R.Raineri // Mutat. Res. – 1989. – V. 222, N 3. – P. 205-218.
8. Hevehan D. L. Physiologically significant effects of pH and oxygen tension on granulopoiesis / D.L.Hevehan, E.T.Papoutsakis // Exp. Hematol. – 2000. – V. 28, N 3. – P. 267-275.
9. Eljaafari A. Generation of stable monocyte-derived dendritic cells in the presence of high concentrations of homologous or autologous serum: influence of extra-cellular pH / A.Eljaafari, K.Duperrier, S. Mazet, et al. // Hum. Immunol. – 1998. – V. 59, N 10. – P. 625-634.
10. Hevehan D. L. Dynamic model of ex vivo granulocytic kinetics to examine the effects of oxygen tension, pH, and interleukin-3 / D.L.Hevehan, L.A.Wenning, W.M.Miller, E.T.Papoutsakis // Exp. Hematol. – 2000. – V. 28, N 9. – P.1016-1028.
11. Mendonca M. S. Suppression of radiation-induced neoplastic transformation of human cell hybrids by long term incubation at low extracellular pH / M. S. Mendonca, C. Sun, J. L. Redpath // Cancer Res. – 1990. – V. 50, N 7. – P.2123-2127.
12. Oldham J. W. Effect of pH on the neoplastic transformation of normal human skin fibroblasts by N-hydroxyl-1-naphthylamine and N-hydroxy-2-naphthylamine / J.W.Oldham, F.F.Kadlubar, G.E.Milo // Carcinogenesis. – 1981. – V.2, N 9 – P. 937-9340.
13. LeBoeuf R.A. The induction of transformed-like morphology and enhanced growth in Syrian hamster embryo cells grown at acidic pH / R. A. LeBoeuf, G. A. Kerckaert // Carcinogenesis. – 1986. – V. 7, N 9. – P. 1431-1440.
14. Cutaia M. Alkaline stress-induced apoptosis in human pulmonary artery endothelial cells / M.Cutaia, A.D.Black, I.Cohen et al. // Apoptosis. – 2005. – V. 10, N 6. – P. 1457-1467.
15. Yang H. Higher pH promotes megakaryocytic maturation and apoptosis / H. Yang, W. M. Miller, E. T. Papoutsakis // Stem. Cells. – 2002. – V. 20, N 4. – P. 320-328.

16. Lei H.Y. Intracellular alkalinization in dexamethasone-induced thymocyte apoptosis / H.Y. Lei, M. J. Tang, N.Tsao // *Apoptosis*. – 1997. – N 3. – P. 304–312.
17. D'Arcangelo D. Acidification prevents endothelial cell apoptosis by Axl activation. *Circ* / D. D'Arcangelo, C. Gaetano, M. C. Capogrossi // *Res*. – 2002. – V. 91, N 7. – P. 4–12.
18. Lee Y.J. Low extracellular pH augments TRAIL induced apoptotic death through the mitochondria-mediated caspase signal transduction pathway / Y. J. Lee, J. J. Song, J. H. Kim et al. // *Exp. Cell. Res*. – 2004. – V. 293, N 1. – P. 129–143.
19. Park H.J. Influence of environmental pH on G2-phase arrest caused by ionizing radiation / H.J.Park, S.H.Lee, H.Chung et al. // *Radiat. Res*. – 2003. – V. 159, N 1. – P. 86–93.
20. Ohtsubo T. Effect of acidic environment and p53 on apoptosis induction by hyperthermia / T.Ohtsubo, H.J.Park, J.C.Lyons et al. // *Int. J. Hyperthermia*. – 2003. – V. 16, N 6. – P. 481–491.
21. Zhao X. Apoptosis of ovarian carcinoma cell line induced by amiloride. *Zhonghua Zhong* / X. Zhao, Y. Wei, Z. Peng // *Liu. Za. Zhi*. – 2003. – V. 21, N 1. – P. 22–24.
22. Ohtsubo T. Acidic environment modifies heater radiation-induced apoptosis in human maxillary cancer cells / T. Ohtsubo, H. Igawa, T. Saito et al. // *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys*. – 2001. – V. 49, N 5. – P. 1391–1398.
23. Tsao N., Lei H. Y. Activation of the Na⁺/H⁺ antiporter, Na⁺/HCO₃²⁻ cotransporter, or Cl⁻/HCO₃⁻ exchanger in spontaneous thymocyte apoptosis / N. Tsao, H. Y. Lei // *J. Immunol*. – 1996. – V. 157, N 3. – P. 1107–1116.
24. D'Arcangelo D. Acidosis inhibits endothelial cell apoptosis and function and induces basic fibroblast growth factor and vascular endothelial growth factor expression / D. D'Arcangelo, F. Facchiano, L. Barlucchi et al. // *Circ. Res*. – 1996. – V. 86, N 3. – P. 312–318.
25. Claus R. Effects of butyrate on apoptosis in the pig colon and its consequences for skatole formation and tissue accumulation / R. Claus, D. Losel, M. Lacorn et al. // *J. Anim. Sci*. – 1996. – V. 81, N 1. – P. 239–248.
26. Rosskopf D., Schroder K. J., Siffert W. Role of sodium-hydrogen exchange in the proliferation of immortalised lymphoblasts from patients with essential hypertension and normotensive subjects // *Cardiovasc. Res*. – 1995. – V. 29, N2. – P. 254–259.
27. Skryma R. N. Potassium conductance in the androgen-sensitive prostate cancer cell line, LNCaP: involvement in cell proliferation / R. N. Skryma, N. B. Prevarskaya, L. Dufy-Barbe et al. // *Prostate*. – 1995. – V. 33, N 2. – P. 112–122.
28. McAdams T. A. Variations in culture pH affect the cloning efficiency and differentiation of progenitor cells in ex vivo haemopoiesis / T. A. McAdams, W. M. Miller, E. T. Papoutsakis // *Br. J. Haematol*. – 1997. – V. 97, N 4. – P. 889–895.
29. Szolgay-Daniel E. Effects of amiloride treatment on U-118 MG and U-251 MG human glioma and HT-29 human colon carcinoma cells / E. Szolgay-Daniel, J. Carlsson, K. Zierold et al. // *Cancer. Res*. – 1991. – V. 51, N 3. – P. 1039–1044.
30. Chou L. Effects of hydroxylapatite coating crystallinity on biosolubility, cell attachment efficiency and proliferation in vitro / L. Chou, B. Marek, W. R. Wagner // *Biomaterials*. – 1999. – V. 20, N 10. – P. 977–985.
31. Fitzgerald R. C. Acid modulation of HT29 cell growth and differentiation. An in vitro model for Barrett's esophagus / R. C. Fitzgerald, M. B. Omary, G. Triadafilopoulos // *J. Cell. Sci*. – 1997. – V. 110, N 5. – P. 663–671.
32. Collins M. D. Decreasing pH of rat embryos and fluids estimated by transplacental distribution of DMO / M.D.Collins, C. A. Duggan, C. M. Schreiner, W. J. Jr. Scott // *Am. J. Physiol*. – 1989. – V. 257, N 3, 2. – P. R542–549.
33. Gaus G. Extracellular pH modulates the secretion of fibronectin isoforms by human trophoblast / G.Gaus, A.Y. Demir-Weusten, U. Schmitz et al. // *Acta Histochem*. – 2002. – V. 104, N 1. – P. 51–63.
34. Westphale H.J. Spontaneous membrane potential oscillations in Madin–Darby canine kidney cells transformed by alkaline stress / H.J.Westphale, L.Wojnowski, A. Schwab, H. Oberleithner // *Pflugers Arch*. – 1992. – V. 421, N 2-3. – P. 218–223.
35. Hasegawa R. Sex differences in o-phenylphenol and sodium o-phenylphenate rat urinary bladder carcinogenesis: urinary metabolites and electrolytes under conditions of aciduria and alkaluria / R.Hasegawa, M.Fukuoka, T.Takahashi et al. // *Jpn. J. Cancer. Res*. – 1991. – V. 82, N 6. – P. 657–664.
36. Mortensen B. T. Changing bone marrow micro-environment during development of acute myeloid leukaemia in rats / B. T. Mortensen, P. O. Jensen, N. Helledie et al. // *Br. J. Haematol*. – 1998. – V. 102, N 2. – P. 458–464.
37. Gatenby R. A. Mathematical models of tumour invasion mediated by transformation-induced alteration of microenvironmental pH / R. A. Gatenby, E. T. Gawlinski // *Novartis. Found. Symp*. – 2001. – V. 240. – P. 85–96.
38. Bental M. ¹⁹F-NMR study of primary human T lymphocyte activation: effects of mitogen on intracellular pH / M. Bental, C. Deutsch // *Am. J. Physiol*. – 1994. – V. 266, N 2, 1. – P. C541–551.
39. Xu L. Acidosis reduces neuronal apoptosis / L. Xu, A. J. Glassford, A. J. Giaccia, R. G. Giffard // *Neuroreport*. – 1998. – V. 9, N 5. – P. 875–879.
40. Park H.J. Effect of intracellular acidity and ionomycin on apoptosis in HL-60 cells / H.J.Park, C.M.Makepeace, J.C.Lyons, C. W. Song // *Eur. J. Cancer*. – 1996. – V. 32A, N 3. – P. 540–546.
41. Osman J.J. The response of GS–NS0 myeloma cells to pH shifts and pH perturbations / J.J.Osman, J.Birch, J.Varley // *Biotechnol. Bioeng*. – 2001. – V. 75, N 1. – P. 63–73.
42. Sit K.H. Reduced surface area in apoptotic rounding of human Chang liver cells from serum deprivation / K.H.Sit, R.Paramanantham, B. H. Bay, K. P. Wong // *Anat. Rec*. – 1994. – V. 240, N 4. – P. 456–468.
43. Carpentier Y. Cofactors in in vitro induction of apoptosis in HL60 cells by all-trans retinoic acid (ATRA) / Y. Carpentier, P. Mayer, H. Bobichon, B. Desoize // *Biochem. Pharmacol*. – 1998. – V. 55, N 2. – P. 177–184.
44. Yan G. M. Activation of G proteins bidirectionally affects apoptosis of cultured cerebellar granule neurons / G. M. Yan, S. Z. Lin, R. P. Irwin, S. Paul // *J. Neurochem*. – 1995. – V. 65, N 6. – P. 2425–2431.
45. Thomas D. Intracellular acidification mediates the proliferative response of PC12 cells induced by potassium ferricyanide and involves MAP kinase activation / D. Thomas, M. F. Ritz, A. N. Malviya, S. Gaillard // *Int. J. Cancer*. – 1996. – V. 68, № 4. – P. 54–552.

46. Larsson S. H. Proliferation and intracellular pH in cultured proximal tubular cells / S. H. Larsson, Y. Fukuda, S. Kolare, A. Aperia // *Am. J. Physiol.* – 1996. – V. 258, N 3, 2. – P. F697–704.
47. Yada K. Effect of intracellular pH and two growth factors, epidermal growth factor and human hepatocyte growth factor, on DNA synthesis in non-regenerating and regenerating hepatocytes and hepatoma cells / K. Yada // *Osaka City Med. J.* – 1996. – V. 40, N 2. – P. 53–69.
48. Izquierdo M. Deficient protein kinase C-dependent Na^+/H^+ exchanger activity in T cells from bone marrow transplantation recipients / M.Izquierdo, J.M. Redondo, M.A.Balboa et al. // *J. Immunol.* – 1989. – V. 143, N 7. – P.2185–2192.
49. Civitelli R. IL-1 activates the Na^+/H^+ antiport in a murine T cell / R.Civitelli, S. L. Teitelbaum, K.A.Hruska, D.L.Lacey // *J. Immunol.* – 1989. – V. 143, N 12. – P. 4000–4008.
50. Rosoff P.M. Phorbol esters induce differentiation in a pre-B-lymphocyte cell line by enhancing Na^+/H^+ exchange / P.M.Rosoff, L. F. Stein, L. C. Cantley // *J. Biol. Chem.* – 1984 – V. 259, N 11. – P. 7056–7060.
51. Margolis L.B. Intracellular pH and cell adhesion to solid substrate / L. B. Margolis., I. A. Rozovskaja, E. Cragoe // *FEBS Lett.* – 1988. – V. 234, N 2. – P. 449–450.
52. Lopez-Rivas A. Ionic responses rapidly elicited by porcine platelet-derived growth factor in Swiss 3T3 cells / A.Lopez-Rivas, P. Stroobant, M. D. Waterfield, E. Rozengurt // *EMBO J.* – 1988. – V. 3, N 5. – P. 939–944.
53. Bobik A. The effects of alterations in membrane sodium transport on rat aortic smooth muscle proliferation / A.Bobik, A.Grooms, S. Grinpuke, P. J. Little // *J. Hypertens.* – 1988. – Suppl. – V. 6, N 4. – P. S219–221.
54. Quinn D.A. The role of Na^+/H^+ exchange and growth factors in pulmonary artery smooth muscle cell proliferation / D.A.Quinn, C.G. Dahlberg, J. P. Bonventre et al. // *Am. J. Respir. Cell. Mol. Biol.* – 1996. – V. 14, N 2. – P. 139–145.
55. Dahlberg C.G. Differential effect of three commercial heparins on Na^+/H^+ exchange and growth of PASM C / C.G.Dahlberg, B.T. Thompson, P.M.Joseph et al. // *Am. J. Physiol.* – 1996. – V. 270, N 2, 1. – P. L260–265.
56. Ingber D.E. Control of intracellular pH and growth by fibronectin in capillary endothelial cells / D.E.Ingber, D.Prusty, J.V. Frangioni et al. // *J. Cell. Biol.* – 1990. – V. 110, № 5. – P.1803–1811.
57. Ladoux A. Single-cell analysis of the intracellular pH and its regulation during the monocytic differentiation of U937 human leukemic cells / A. Ladoux, R. Miglierina, I. Krawice // *Eur. J. Biochem.* – 1988. – V. 175, N 3. – P. 455–460.
58. Dorn G. W. 2nd Thrombin, but not thromboxane, stimulates megakaryocytic differentiation in human megakaryoblastic leukemia cells / G. W. 2nd Dorn, M. G. Davis // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* – 1992. – V. 262, N 3. – P.1242–1247.
59. Hazav P., Shany S., Moran A., Levy R. Involvement of intracellular pH elevation in the effect of 1,25-dihydroxyvitamin D3 on HL-60 cells / P. Hazav, S. Shany, A. Moran, R. Levy // *Cancer. Res.* – 1989. – V. 49, N 1. – P.72–75.
60. Ladoux A. Differentiation of human promyelocytic HL 60 cells by retinoic acid is accompanied by an increase in the intracellular pH. The role of the Na^+/H^+ exchange system / A. Ladoux, E. J. Jr. Cragoe, B. Geny et al. // *J. Biol. Chem.* – 1987. – V. 262, N 2. – P. 811–816.
61. Rao G. N. Phosphorylation of Na^+/H^+ antiporter is not stimulated by phorbol ester and acidification in granulocytic HL-60 cells / G. N. Rao, C. Sardet, J. Pouyssegur, B. C. Berk // *Am. J. Physiol.* – 1993. – V. 264, N 5, 1. – P. C.1278–1284.
62. Smith L.L. Recombinant murine interferon-gamma-induced differentiation of pre-B lymphocytes is associated with Na^+/H^+ exchange-dependent and -independent cytoplasmic alkalinization / L.L.Smith, T.H.Stanton, M.B.Calalb, K.Bomsztyk // *J. Biol. Chem.* – 1988. – V. 263, N 15. – P. 7359–7363.
63. Li J. Apoptosis in an interleukin-2-dependent cytotoxic T lymphocyte cell line is associated with intracellular acidification. Role of the Na^+/H^+ -antiport / J. Li, A. Eastman // *J. Biol. Chem.* – 1995. – V. 270, N 7. – P. 3203–3211.
64. Goossens J. F. Relation between intracellular acidification and camptothecin-induced apoptosis in leukemia cells / J. F. Goossens, J. P. Henichart, L. Dassonneville et al. // *Eur. J. Pharm. Sci.* – 2000. – V. 10, N 2. – P. 125–131.
65. Perez-Sala D. Intracellular alkalinization suppresses lovastatin-induced apoptosis in HL-60 cells through the inactivation of a pH-dependent endonuclease / D. Perez-Sala, D. Collado-Escobar, F. Mollinedo // *J. Biol. Chem.* – 1995. – V. 270, № 11. – P. 6235–6242.
66. Barry M. A. Etoposide-induced apoptosis in human HL-60 cells is associated with intracellular acidification / M.A.Barry, J.E.Reynolds, A.Eastman // *Cancer. Res.* – 1993. – V. 53, N 10, Suppl. – P. 2349–2357.
67. Benedetti A. Transforming growth factor beta 1 increases the number of apoptotic bodies and decreases intracellular pH in isolated periportal and perivenular rat hepatocytes / A. Benedetti, A. Di Sario, G. Svegliati Baroni, A. M. Jezequel // *Hepatology.* – 1995. – V. 22, N 5. – P. 1488–1498.
68. Pardhasaradhi B.V. Effect of anti-apoptotic genes and peptide inhibitors on cytoplasmic acidification during apoptosis / B.V. ardhasaradhi, A.Khar, U.K.Srinivas // *FEBS Lett.* – 1997. – V. 411, N 1. – P. 67–70.
69. Chen Q. Role of acid/base homeostasis in the suppression of apoptosis in haemopoietic cells by v-Abl protein tyrosine kinase / Q. Chen, R. S. Benson, A. D. Whetton et al. // *J. Cell. Sci.* – 1997. – V. 110, N 3. – P. 379–387.
70. Barriere H. CFTR modulates programmed cell death by decreasing intracellular pH in Chinese hamster lung fibroblasts? / H. Barriere, C. Poujeol, M. Tauc et al. // *Am. J. Physiol. Cell. Physiol.* – 2001. – V. 281, N 3. – P. 810–824.
71. Sharma K.G protein coupled receptor signaled apoptosis is associated with activation of a cation insensitive acidic endonuclease and intracellular acidification / K. Sharma, C. B. Srikant // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1998. – V.242, N 1. – P. 134–140.
72. Tonetti M. Receptor-stimulated actin polymerization requires cytoplasmic acidification in human PMNs / M. Tonetti, M. Budnick, R. Niederman // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1998. – V. 1054, N 2. – P. 154–158.
73. Affar el B. Role of poly(ADP-ribose) polymerase in rapid intracellular acidification induced by alkylating DNA damage / el B. Affar, R. G. Shah, A. K. Dallaire et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci USA.* – 2002. V. 99, N 1. – P. 245–250.

Поступила в редакцію 21.04.2010 г.

УДК 57.088.55

**ВИКОРИСТАННЯ МАГНІТОКЕРОВАНИХ ДРІЖДЖІВ *S. CEREVISIAE*
ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МІДІ***С.В.Горобець, Ю.В.Карпенко, Л.В.Маринченко,**Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»*

Вступ. Швидкий розвиток різних галузей промисловості, які використовують водні ресурси, вимагає вдосконалення методів очищення стічних вод, забруднених важкими металами, які несуть загрозу навколишньому середовищу. Магнітна фільтрація (сепарація) розвивалась для процесів видалення і контролю шкідливих речовин у навколишньому середовищі і промисловості, таких як: обробка радіоактивної і стічної води, очистка та фільтрація питної води, сепарація металевих руд, які видобуваються.

Використання магнітокерованих біосорбентів для біосорбції важких металів є надзвичайно привабливим. Це викликано, насамперед, тим, що магнітна фільтрація забезпечує видалення забрудників у швидкісному режимі. До того ж, існує можливість обирати серед великої різноманітності мікробних біосорбентів для вилучення іонів важких металів найбільш доцільний, зокрема за сорбційною здатністю.

В нашій роботі для процесу біосорбції іонів міді Cu^{2+} із стічних вод обрано дріжджі *S. cerevisiae*, що мають значний потенціал з акумуляції широкого діапазону металевих катіонів і з різною ефективністю можуть вилучати токсичні метали, відновлювати дорогі метали й очищати від радіонуклідів водні розчини. Brady et al. (1994) довели, що клітини дріжджів *S. cerevisiae*, оброблені лугом, здатні акумулювати широкий діапазон катіонів важких металів (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ag^{+} , Ni^{2+} й Fe^{2+}). Іншими дослідниками встановлено величину поглинання іонів Cu^{2+} *S. cerevisiae*, що склала менше, ніж 20 мг Cu на 1 г сухої ваги дріжджів [1].

Водночас, дріжджі *S. cerevisiae* мають ряд переваг серед інших культур, такі як: 1) біомаса може бути легко вирощена за відомими методиками з великим виходом на недорогому середовищі, 2) біомаса може бути отримана від різних галузей харчової промисловості як надлишкова 3) дріжджі *S. cerevisiae* є непатогенними для людей мікроорганізмами, що здавна широко застосовуються у біотехнологічних процесах приготування харчових продуктів.

Для визначення максимальної сорбційної здатності біосорбенту зазвичай використовують модель сорбції Ленгмюра (Langmuir, 1918), що засновано на рівноважному стані сорбційної системи. Використовуючи різноманітні способи інтенсифікації процесу біосорбції, можна зменшити час, протягом якого система буде досягати стану сорбційної рівноваги, коли процес сорбції врівноважений із процесом десорбції. Найчастіше використовують механічне перемішування розчину, за якого рівноважний стан встановлюється у діапазоні від півгодини до декількох годин перемішування. Використання методу магнітогідродинамічного перемішування значно впливає на реологічний стан системи та на стехіометрію процесу біосорбції і приводить систему до рівноваги вже через 10 хвилин [2] за значно менших енергетичних витрат порівняно з механічним перемішуванням. Водночас, з огляду на магнітні властивості речовин, можна модифікувати метод магнітогідродинамічного перемішування для кожного конкретного випадку.

Тому для досліджень обрано процес біосорбції іонів міді Cu^{2+} із робочих середовищ клітинами дріжджів *S. cerevisiae*, яким надано магнітних властивостей завдяки прикріпленню наномангнетиту Fe_3O_4 методом багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування і подальшого видалення використаного біосорбенту магнітним сепаратором.

Також відомі дослідження [3], які показали, що немагнітний біосорбент мав найбільшу сорбційну здатність для Cu^{2+} порівняно з магнітним сорбентом. Тому актуальною є також задача створення умов для одержання ефективного магнітного біосорбенту із середовища іонів міді Cu^{2+} і для його швидкого видалення в магнітному полі.

Таким чином, метою цієї роботи є одержання за допомогою методу багатовихрового магнітного перемішування магнітокерованого біокомплексу [магнітні наномітки-дріжджова клітина] і встановлення його сорбційних властивостей в процесі видалення іонів міді Cu^{2+} із робочих розчинів в магнітогідродинамічному режимі перемішування.

Матеріали і методи. В роботі використовуємо клітини дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* виробництва ЗАТ «ЕНЗІМ», кристалогідрат міді $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, хлориди заліза $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ і FeCl_2 , азотна HNO_3 , хлорна HCl і перхлорна HClO кислоти і аміак NH_4OH .

Визначення розмірів частинок наномангнетиту, дослідження поверхні дріжджових клітин проводимо методом атомно-силової і магнітно-силової мікроскопії на скануючому зондовому мікроскопі Solver PRO-M. Використовуємо напівконтактний і магнітний режими сканування, кобальтовий магнітний (NSG01/Co) тип зонду розмірами: $130 \times 35 \times 2$ мкм. Відстань від зонду до поверхні – 100 нм, частота сканування – 1 Hz.

Приготування наномагнетиту. Готуємо 2 М розчин хлориду заліза (II) у 2 М розчині HCl та 1 М розчин хлориду заліза (III). Змішуємо у водному розчині 40 мл 1 М хлориду заліза (III) і 10 мл 2 М хлориду заліза (II) та додаємо до 500 мл 0,7 М розчину аміаку. Відділяємо желатиноподібний осад від супернатанту постійним магнітом. Отриманий осад перемішуємо з 200 мл перхлорної кислоти протягом 10 хв на магнітній мішалці. Потім осад знову відділяємо постійним магнітом та перемішуємо з перхлорною кислотою. Так повторюємо двічі. Далі отриманий гель перемішуємо з 200 мл води протягом 5 хв, додаємо 200 мл 2 М перхлорної кислоти та відділяємо осад постійним магнітом. Таким чином тричі повторюємо перемішування з водою та подальшим додаванням 200 мл 2 М перхлорної кислоти та відділенням преципітату постійним магнітом. Гель центрифугуємо за 2000 хв^{-1} протягом 1 години та видаляємо супернатант. 3 г гелю розчиняємо у воді з доведенням об'єму до 10 мл [4].

На одержаному методом атомно-силової мікроскопії зображенні поверхні зразку (рис. 1) визначаємо розподіл розмірів часток наномагнетиту. Як видно, ефективний розмір часток коливається у межах від 5 нм до 20 нм, середній розмір наночасток: від 7 нм до 9 нм.

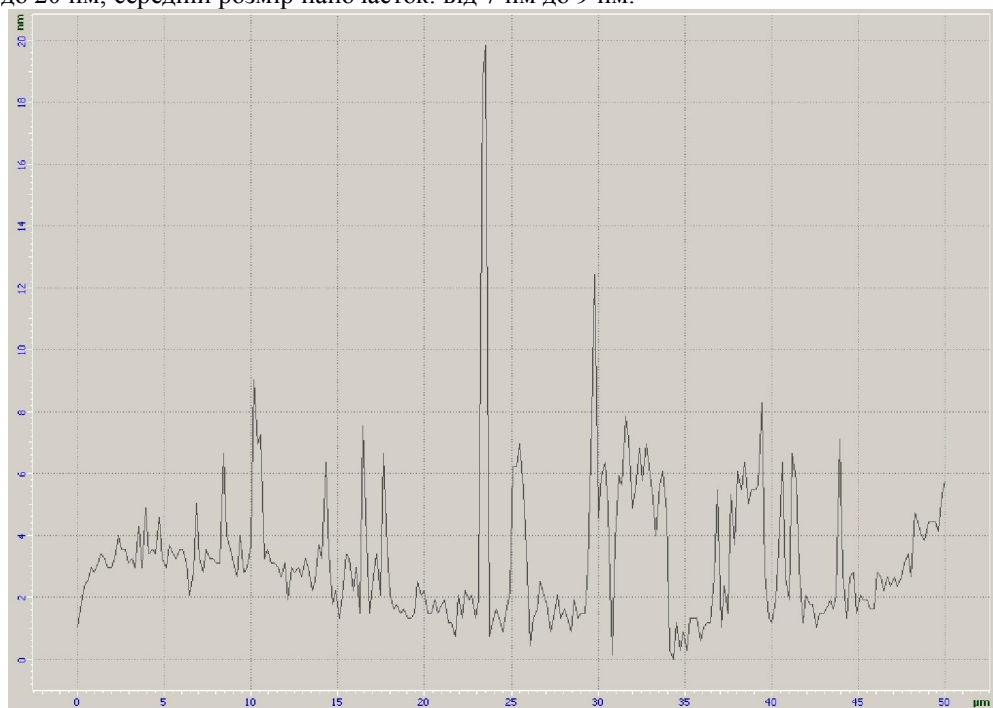


Рис. 1- Розподіл наномагнетиту, одержаний методом атомно-силової мікроскопії

Приготування немагнітного біосорбенту. Первинну біомасу дріжджів промиваємо дистильованою водою, після чого змішуємо з водою в ємності на 500 мл завдяки механічному перемішувачу пристрою з частотою обертів 180 хв^{-1} протягом 15 хвилин. Таким чином досягаємо рівномірного розподілу часток біосорбенту (окремих та скупчених клітин) із середнім розміром від 5 $\mu\text{м}$ до 15 $\mu\text{м}$ по об'єму.

Приготування магнітного біосорбенту. Немагнітний біосорбент, розчинений у воді, змішуємо з розчином наномагнетиту так, щоб відношення об'ємів біосорбенту до наномагнетиту складало 100:1, причому концентрація дріжджових клітин дорівнювала 8×10^9 кл/л (100 мг сухих дріжджів на 1л), а концентрація наномагнетиту у вихідному розчині становила 1 мг/л.

Отриманий розчин доводимо до $\text{pH}=2,5$ азотною кислотою HNO_3 для максимально ефективного прикріплення магнітних міток до часток біосорбенту під час багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування. Потім для кожної серії кювету з розчином і високоградієнтною феромагнітною насадкою встановлюємо в магнітний сепаратор із напруженістю зовнішнього магнітного поля 3,5 кЕ, в якому відбувається процес перемішування і, власне, створення комплексів [магнітні наномітки-дріжджова клітина].

Далі отриманий розчин висушували в сушильній шафі за температури 105°C до постійної ваги для отримання абсолютно сухої речовини.

Приготування препарату для сканування. Для дослідження поверхні магнітомічених дріжджів *S. cerevisiae* методами скануючої зондової мікроскопії отриманий розчин магнітокерованого біосорбенту висушуємо до утворення плівки із сухого осаду.

Видалення іонів міді Cu^{2+} із робочого середовища. Для вивчення сорбційної здатності комплексів [магнітні наномітки-дріжджова клітина] і нативних дріжджових клітин їх розчини змішуємо з розчином іонів міді Cu^{2+} концентрацією 50 мг/л і pH середовища 2,5. Біосорбцію проводимо за допомогою

механічного і багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування. Механічне перемішування здійснюємо мішалкою у вільному об'ємі частотою обертів 180хв^{-1} . Для багатовихрового магнітодинамічного перемішування використовуємо кювету з вміщеними в неї стальними стрижнями діаметром 0,5 мм і довжиною 30 мм, відстань між стрижнями складає 2 мм. Напруженість зовнішнього магнітного поля – $H=240\text{ кА/м}$. Вимірювання концентрації іонів міді Cu^{2+} проводимо через 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 і 60 хв.

Для дослідів з побудови адсорбційної ізотерми готуємо серію кювет з 1 мг абсолютно сухої речовини біосорбента і 20 мл розчину Cu^{2+} у діапазоні концентрацій від 5 мг/л до 150 мг/л. В кожну кювету встановлюємо високоградієнтну феромагнітну насадку, а кювету розміщуємо в магнітному сепараторі з напруженістю зовнішнього магнітного поля 3 кЕ.

Процес біосорбції іонів міді Cu^{2+} відбувається за допомогою багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування протягом 10 хвилин за кімнатної температури.

Визначання концентрації іонів міді Cu^{2+} проводимо за кімнатної температури вимірюванням інтенсивності синього забарвлення комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ світлом довжиною хвилі 590 нм за допомогою спектрофотометра СФ-46.

Результати й обговорення. Для вивчення взаємодії магнітної рідини з дріжджовими клітинами у разі багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування проводимо дослідження поверхні магнітомічених дріжджових клітин методами скануючої зондової мікроскопії. На рисунках 2 і 3 представлено типові фотографії дріжджових клітин, до яких приєднані частинки наномангнетиту таким способом перемішування.

На рисунку 3 видно окремі дріжджові клітини з піками прикріплених частинок наномангнетиту: кожний пік відповідає частинці наномангнетиту. Аналіз фотографій показує, що весь наномангнетит знаходиться на поверхні дріжджових клітин і свідчить про стійкість одержаних комплексів [магнітні наномітки-дріжджова клітина].

Дослідження процесу біосорбції іонів міді Cu^{2+} одержаними комплексами [магнітні наномітки-дріжджова клітина] залежно від типу перемішування та орієнтації магнітного поля наочно представлено динамікою концентрації цих іонів в розчинах (рис. 4-8).

На рис. 4 показано залежності концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині від часу проведення біосорбції комплексами [магнітні мітки-дріжджова клітина] і нативними дріжджовими клітинами. Крива 1 описує процес сорбції іонів міді магнітоміченими дріжджами у разі механічного перемішування, а крива 2 – дріжджовими клітинами без магнітних міток.

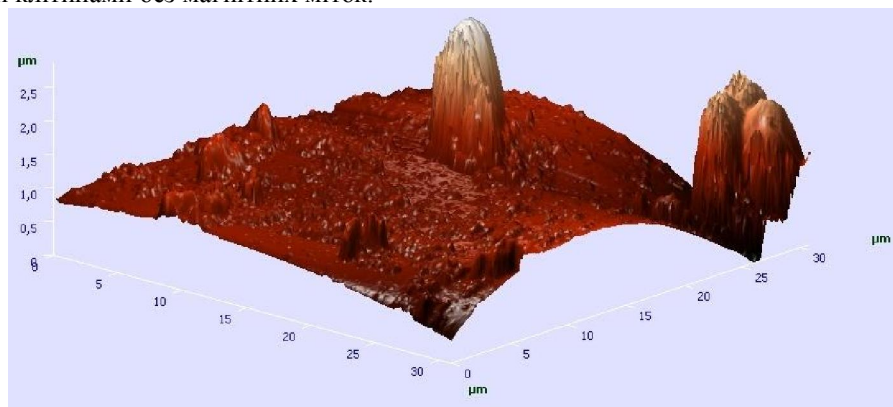


Рис. 2. Фотографія магнітомічених дріжджових клітин, отримана за допомогою напівконтактного методу атомно-силової мікроскопії

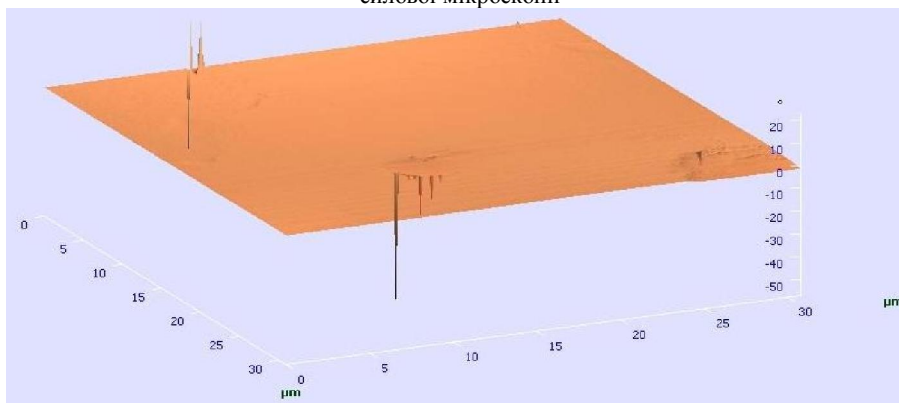


Рис. 3. Фотографія магнітомічених дріжджових клітин, отримана за допомогою статичного методу магніто-силової мікроскопії

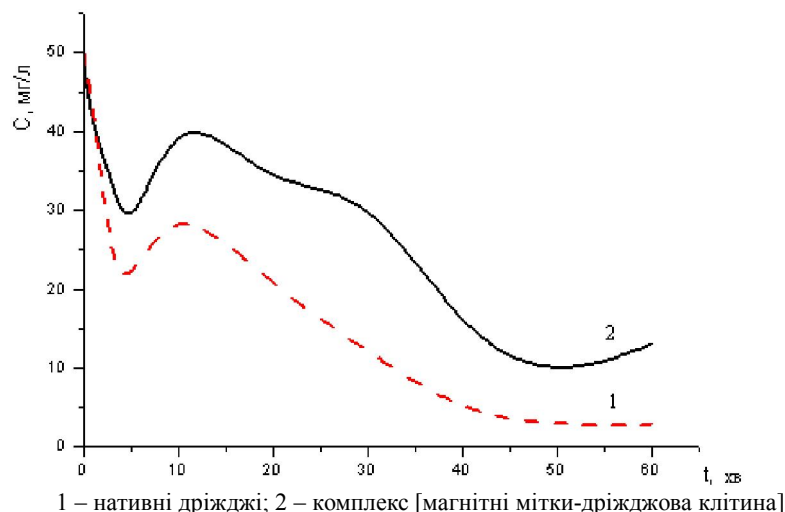
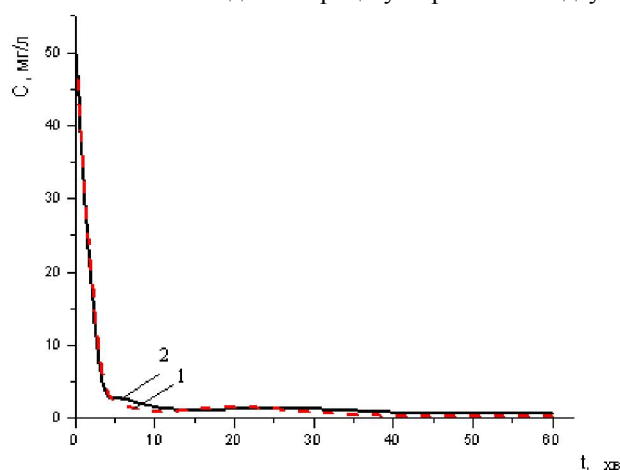


Рис. 4. Динаміка концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині у разі механічного методу перемішування

Очевидно, що швидкість процесу сорбції іонів Cu^{2+} в обох випадках максимальна в перші 3-5 хвилин, причому більш якісна сорбція відбувається за використання нативних дріжджів, що підтверджує раніше одержані результати [2,3]. Це пояснюється тим, що у дріжджів, зв'язаних з магнітними мітками, в процесі зайнята не вся поверхня кожної клітини, що, в свою чергу, призводить до зменшення поверхні масообміну та загальної сорбційної активності. Також слід відмітити, що у разі проведення процесу біосорбції з використанням механічного перемішування і магнітних міток після 5 хвилин від початку експерименту спостерігається процес десорбції і внаслідок цього – збільшення концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині. Подібний ефект менш помітний у разі застосування нативної культури дріжджів.

На рис.5 наведено залежності концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині від часу проведення біосорбції комплексами [магнітні мітки-дріжджова клітина] і нативними дріжджовими клітинами у разі багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування за паралельної орієнтації магнітного поля до насадок. Крива 1 описує процес сорбції іонів міді дріжджовими клітинами без магнітних міток, а крива 2 – магнітоміченими дріжджами. У разі багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування процес сорбції проходить швидше, також має максимальну швидкість у перші 3-5 хвилин, але перевагою цього способу є те, що процес десорбції практично не проходить, що дає змогу стверджувати про ефективність сорбції іонів міді Cu^{2+} дріжджами.

На рис. 6 показано залежності концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині від часу проведення біосорбції комплексами [магнітні мітки-дріжджова клітина] і нативними дріжджовими клітинами у разі багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування за перпендикулярної орієнтації магнітних насадок до магнітного поля. Крива 1 описує процес сорбції іонів міді Cu^{2+} дріжджовими клітинами без магнітних міток, а крива 2 – магнітоміченими дріжджами. Як видно з рис.5 і рис.6, максимальна кількість міді сорбується в перші хвилини за максимальної швидкості процесу і практично відсутня десорбція.



1 – нативні дріжджі; 2 – комплекс [магнітні мітки-дріжджова клітина]

Рис. 5. Динаміка концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині у разі багатовихрового магнітогідродинамічного методу перемішування за паралельної орієнтації магнітного поля до насадок

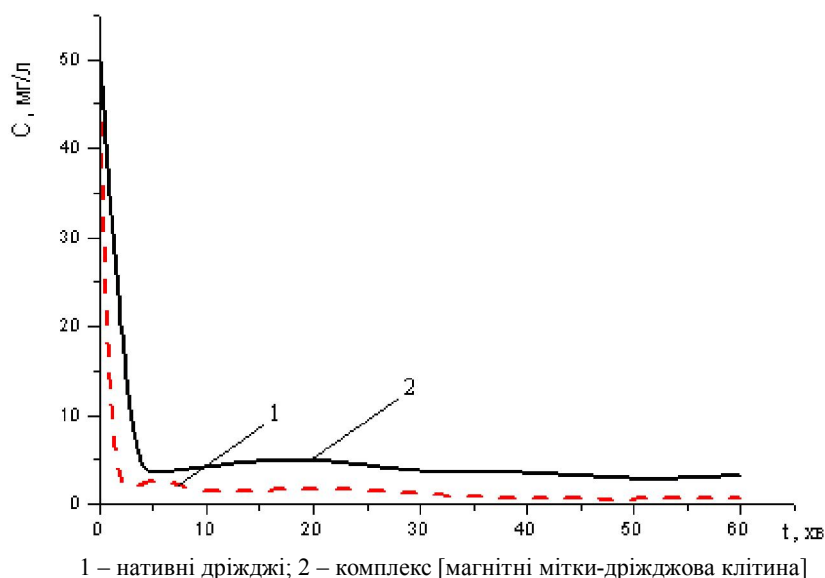
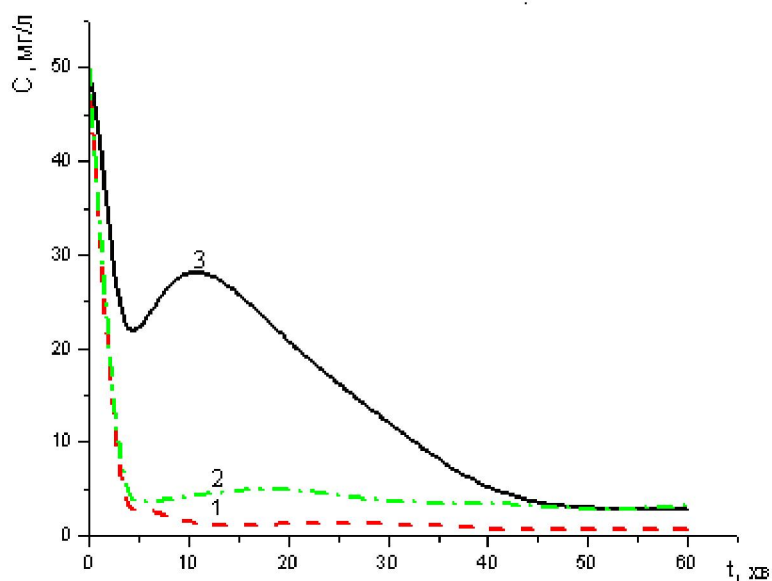


Рис. 6. Динаміка концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині у разі багатовихрового магнітогідродинамічного методу перемішування за перпендикулярної орієнтації магнітного поля до насадок
1 – нативні дріжджі; 2 – комплекс [магнітні мітки-дріжджова клітина]

Необхідно відзначити, що за паралельної орієнтації магнітного поля до насадок процес сорбції іонів міді Cu^{2+} з розчину проходить більш ефективно, ніж за даної конфігурації системи. Навіть використання магнітних міток, прикріплених до дріжджів, не дає результату, одержаного у попередньому досліді.

На рис. 7 представлено залежності концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині від часу проведення біосорбції нативними дріжджовими клітинами у разі багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування за паралельної і перпендикулярної орієнтації магнітних насадок до магнітного поля і у разі механічного перемішування. Очевидно, що у випадку багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування за паралельної орієнтації насадки до магнітного поля процес сорбції відбувається значно інтенсивніше. В початковий період часу швидкість сорбції у разі багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування вище швидкості сорбції за механічного перемішування. Даний результат дуже добре узгоджується з відомими з літератури експериментальними даними [3,5].

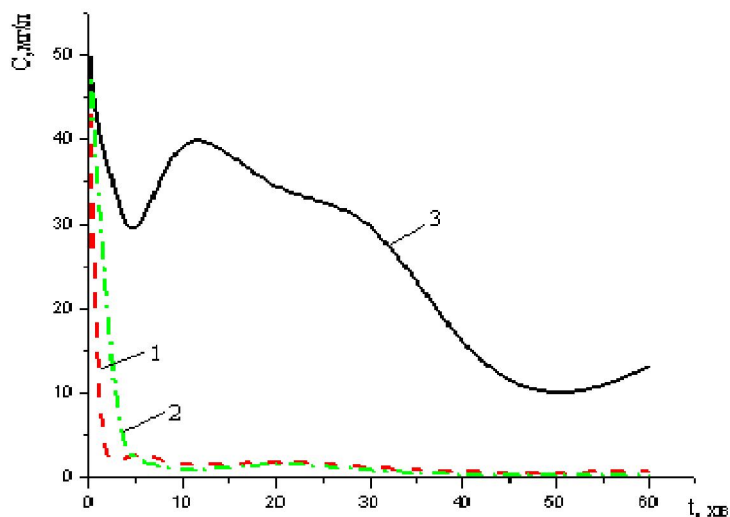


1 – багатовихрове магнітогідродинамічне перемішування, магнітне поле орієнтоване паралельно до насадки;
2 – багатовихрове магнітогідродинамічне перемішування, магнітне поле орієнтоване перпендикулярно до насадки;
крива 3 – механічне перемішування

Рис. 7. Порівняння динаміки концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині у разі відсутності магнітних міток на дріжджах за різних типів перемішування

На рис. 8 подано залежності концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині від часу проведення біосорбції комплексами [магнітні мітки-дріжджова клітина] у разі багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування за перпендикулярної і паралельної орієнтації магнітних насадок до магнітного поля і за механічного перемішування. Як і у випадку з нативними дріжджовими клітинами, магнітогідродинамічне перемішування є значно ефективніше, а також практично не спостерігаємо процесу десорбції. Можна відмітити, що результати біосорбції за перпендикулярної орієнтації магнітного поля до насадки у разі багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування співставні на рівні похибки дослідів з результатами паралельної орієнтації.

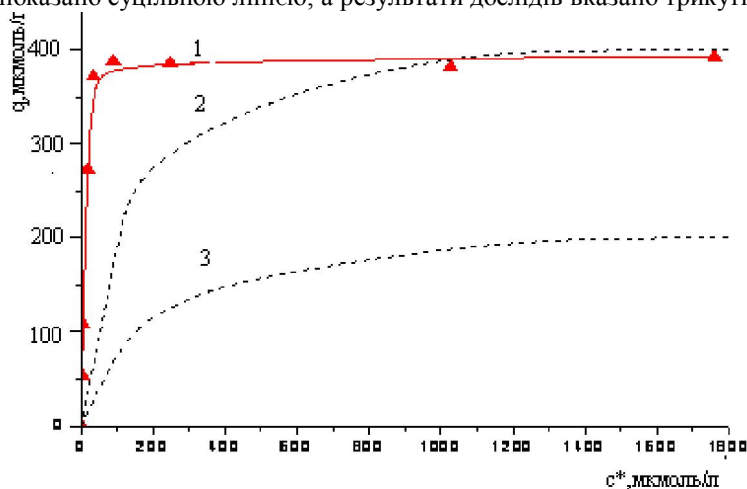
Нарешті, до перерахованих вище переваг магнітогідродинамічного перемішування можна додати і те, що за більших проміжків часу 40-60 хв остаточна концентрація несорбованих іонів міді Cu^{2+} набагато менше, ніж у разі застосування механічних методів перемішування.



1 – багатовихрове магнітогідродинамічне перемішування, магнітне поле орієнтоване паралельно до насадки;
2 – багатовихрове магнітогідродинамічне перемішування, магнітне поле орієнтоване перпендикулярно до насадки;
3 – механічне перемішування

Рис. 8. Порівняння динаміки концентрації іонів міді Cu^{2+} в розчині з комплексами [магнітні мітки-дріжджові клітини] за різних варіантів перемішування

На основі отриманих експериментальних даних будуюмо ізотерму біосорбції міді (рис. 9, крива 1) у вигляді залежності кількості вилучених іонів міді Cu^{2+} , q , мкмоль/г АСР, від залишкової концентрації, c^* , мкмоль/л, яку показано суцільною лінією, а результати дослідів вказано трикутниками.



1 – ізотерма біосорбції міді комплексом [магнітні мітки-дріжджова клітина]; 2 – ізотерма біосорбції міді дріжджами без наноманетиту; 3 – ізотерма біосорбції міді магнітним сорбентом за даними [2]

Рис. 9. Ізотерми біосорбції іонів міді Cu^{2+} створеним біосорбентом порівняно з відомим і нативними дріжджами

Згідно з моделлю Ленгмюра розраховуємо максимальну сорбційну ємність створеного комплексу [магнітні мітки-дріжджова клітина] q_{max} , що складає 393 $\mu\text{моль/г}$ сухого сорбенту. Така ефективність

видалення іонів міді Cu^{2+} близька до рівня нативних дріжджів, який складав 400 $\mu\text{моль/г}$ [2]. Тобто можна стверджувати, що прикріплений наноманетит способом багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування практично не впливає на сорбційну здатність дріжджів.

В роботі [2] для надання біосорбенту магнітних властивостей використовували значно більше манетиту порівняно з кількістю, яку використовуємо в даному дослідженні, і, як наслідок, максимальна сорбційна ємність за іонами міді Cu^{2+} склала приблизно 200 $\mu\text{моль/г}$. Тому можна стверджувати, що запропонований нами метод багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування для біосорбції дає змогу використовувати наноманетит більш економно та ефективно.

Зазначимо також, що у разі використання створеного біосорбенту система набуває рівноважного стану за значно менших значень концентрації іонів міді Cu^{2+} , ніж у разі використання нативних дріжджів.

Висновки. 1. Багатовихрове магнітогідродинамічне перемішування значно інтенсифікує процес біосорбції дріжджами *S. cerevisiae* іонів міді Cu^{2+} порівняно з механічним.

2. У разі багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування практично відсутній процес десорбції навіть за тривалого часу сорбції.

3. Орієнтація насадки в магнітному полі впливає на ефективність процесу біосорбції і підвищує її за паралельного розташування насадки (її стрижнів) в магнітному полі (незалежно від наявності наноманетиту).

4. Наноманетит, який прикріплений до дріжджових клітин, практично не зменшує поверхню масообміну, але натомість збільшує ефективність сорбції комплексами [магнітні мітки-дріжджова клітина], а їх сорбційна ємність лише на 2 % менша за сорбційну ємність нативних дріжджів.

5. Створений біосорбент у разі багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування ефективніше сорбує мідь за значно менших значень її концентрації в розчині порівняно з немагнітокерованими дріжджами і магнітним сорбентом з більшим вмістом наноманетиту.

РЕЗЮМЕ

С помощью многовихревого магнитогидродинамического перемешивания наноманетита и дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* получен эффективный магнитоуправляемый комплекс [магнитные нанометки-дрожжевая клетка] для сорбции ионов меди Cu^{2+} из рабочих растворов.

Проведены сравнительные исследования процесса очистки рабочих растворов от ионов меди Cu^{2+} новым биосорбентом, определена его сорбционная емкость, построена изотерма адсорбции.

SUMMARY

The effective magnetically controlled set [magnetic labels-yeast cells] was obtained by multivortex magnetohydrodynamic mixing of nanomagnetic and yeast cells for sorption of copper ions Cu^{2+} from working solutions.

Comparative study on purification process of copper ions Cu^{2+} from working solutions by new biosorbent were conducted, sorption capacity was determined, isotherm of adsorption was built.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wang J. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae* 1968 / J.Wang, C.Chen // *Biotechnology Advances* – 2006. – Vol. 24, № 5 – P. 427-451.
2. Горобець С.В., Карпенко Ю.В. Інтенсифікація сорбційної здатності дріжджів *S. cerevisiae* за допомогою багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування / С.В.Горобець, Ю.В.Карпенко // *Электроника и связь – Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии»*. – 2009. – 1, № 2-3. – С.191-195.
3. Patzak M. Development of magnetic biosorbents for metal uptake / M.Patzak, P.Dostalek, R.Fogarty, I.Safarik, J.Obin // *Biotechnology Techniques*. – 1997. – 11, № 7 – P. 483-487.
4. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media / R.Massart // *IEEE transactions on magnetics*. – 1981. – 17. – № 2. – P. 1247-1248.
5. Gorobets S.V. Intensification of the process of sorption of copper ions by yeast of *Saccharomyces cerevisiae* 1968 by means of a permanent magnetic field / S.V. Gorobets, O.Yu. Gorobets, T.P. Kasatkina, A.I. Ukrainetz, I.Yu. Goyko // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 272-276. – P. 2413-2414.

Поступила в редакцію 05.05.2010 г.

УДК 612.821.3

ХАРАКТЕР ВЕГЕТАТИВНОГО РЕАГІРОВАНИЯ АГРЕССИВНЫХ И НЕАГРЕССИВНЫХ ЖЕНЩИН НА ВЕСТИБУЛЯРНЫЕ ПРОБЫ С УГЛОВЫМИ УСКОРЕНИЯМИ

В.А.Романенко, Д.А.Кочура

Введение. Зависимости между показателями вестибулярной устойчивости, вегетативного реагирования и личностными характеристиками индивида показаны в ряде исследований [2]. В частности установлено, что женщины с невротическим складом характера отличаются худшей вестибулярной устойчивостью в сравнении с эмоционально стабильными личностями [5], экстраверты более устойчивы к укачиванию, чем интроверты. Некоторые специалисты, полагают, что страх и тревога, как психические состояния, потенцируют снижение устойчивости к болезни движения, но при этом они не являются доминирующими факторами. Противоположная точка зрения заключается в том, что индивидуальные различия в чувствительности к болезни движения детерминированы конституциональными факторами, отражающими адаптивные возможности индивида при воздействии различных факторов внешней среды [2, 5].

В связи с этим, **цель** исследований заключалась в определении особенностей вегетативного реагирования агрессивных и неагрессивных женщин на вестибулярные пробы с угловыми ускорениями. Для достижения цели решали следующие **задачи**:

1. Измеряли агрессивность у женщин 19-23 лет.
2. Устанавливали зависимости между агрессивностью и показателями функционального состояния системы кровообращения в базальных условиях и в ответ на вестибулярные пробы.
3. Определяли изменение гомеостатических констант системы кровообращения и механизмов ее регуляции при использовании функциональных проб с угловыми ускорениями.

Материалы и методы исследований. Для достижения цели исследований у 168 женщин в возрасте 19-23 с помощью опросника Басса- Дарки определяли уровни агрессивности [7]. Для оценки устойчивости их организма на угловые ускорения использовали пробы Яроцкого и Барани. В первой пробе испытуемая в положении стоя, ноги на ширине плеч, глаза закрыты, выполняла круговые вращения головой в одну сторону до потери равновесия. При выполнении пробы Барани испытуемую, с закрытыми глазами, вращали в кресле в темпе 1 об/с «до отказа». Регистрировали время выполнения проб, артериальное давление и значения пульса.

На основании эмпирических данных рассчитывали пульсовое давление (ПД), ударный (УОК) и минутный (МОК) объемы крови, коэффициент экономичности кровообращения (КЭК), «двойное произведение» (ДП) и вегетативный индекс Кердо (ВиК). Эти показатели в достаточной степени характеризуют эффективность и экономичность системы кровообращения, интегральный показатель вестибулярной устойчивости (ИПВУ).

$$\text{ПД} = \text{СД} - \text{ДД}$$

$$\text{УОК} = 100 + 0,5\text{ПД} - 0,6\text{ДД} - 0,6\text{В}$$

$$\text{МОК} = \text{УОК} \times \text{ЧСС}$$

$$\text{КЭК} = \text{ПД} \times \text{ЧСС}$$

$$\text{ВиК} = (1 - \text{ДД} / \text{ЧСС}) \times 100$$

$$\text{ДП} = \text{ЧСС} \times \text{СД} / 100$$

$$\text{ИПВУ} = \text{N} / \text{КЭК} / 100$$

где СД и ДД – систолическое и диастолическое давление, мм. рт. ст.; ЧСС – пульс, уд/мин; N – количество вращений за время пробы, об.

Фактический материал обрабатывали с помощью стандартного пакета программ «Statistika». Для оценки достоверности различий между группами использовали t – критерий Стьюдента и непараметрический критерий Манна-Уитни. При интерпретации корреляций в расчет принимали достоверные коэффициенты с диагностической ценностью $r \geq 0,3$

Результаты исследований и их обсуждение. Для решения первой задачи из общего контингента женщин были выделены группы с низкой и высокой агрессивностью. При их дифференциации за крайние полюса изучаемого признака принимали его значения за пределами $\bar{x} \pm \sigma$ [3]. При таком подходе полярные по агрессивности группы составили около 16,5% выборки ($n \approx 30$). Ранее [6] нами было показано, что для молодых агрессивных женщин со статусом студенток характерна реактивная (импульсно-аффективная) форма агрессии, детерминированная функциональными особенностями их нервной систе-

мы. Эти особенности определяют у агрессивных женщин пониженные абсолютные и терминальные пороги ощущений в слуховом, зрительном и кожном анализаторах, и повышенные дифференциальные – в двигательном [6].

Установленные различия в чувствительности сенсорных систем у агрессивных женщин на стимулы различной модальности экстраполируются и на их вестибулярную устойчивость. Анализ зависимостей между агрессивностью и показателями реактивности организма женщин на пробы с угловыми ускорениями показал, что характер и уровень связей у полярных по этому свойству женщин неодинаков (табл. 1).

В частности, в группе агрессивных женщин число корреляций высокого и среднего уровня в два раза превышает их количество у неагрессивных. У последних доминируют положительные и отрицательные зависимости низкого уровня (табл. 1).

Следовательно, у агрессивных женщин имеется большее количество «жестких» связей показателей кровообращения с изучаемым конституциональным признаком. Существенные различия в функциональном состоянии сердечно-сосудистой системы у полярных по агрессивности групп женщин проявляются уже в базальных условиях (табл. 2).

Так, в состоянии покоя (табл. 2) у агрессивных женщин выше (5,4%) значения пульса и ниже (6,9%) диастолическое давление. Индекс Робинсона превышает таковой у их антиподов на 4,6%, а коэффициент экономичности кровообращения – на 6,0 %. У них доминирует симпатическая регуляция, в то время как у неагрессивных – парасимпатическая.

Идентичные закономерности, с несущественными вариациями установлены и при обследовании функционального состояния сердечно-сосудистой системы и нервных механизмов ее регуляции у агрессивных и неагрессивных женщин перед проведением пробы Барани (табл. 4). Следует отметить, что значение пульса, артериального давления и ВиК связаны с показателем агрессивности у полярных групп по-разному: у агрессивных женщин пульс и значение ВиК находятся в прямой зависимости, в то время как у неагрессивных – в обратной. Более жесткие связи между значениями артериального давления, механизмами его регуляции и агрессивностью женщин (табл. 3) подтверждает существенную генетическую

Таблица 1
Количество, характер и уровень связей агрессивности с показателями вестибулярной устойчивости у полярных групп женщин

Агрессивные			Неагрессивные		
Низкие	Средние	Высокие	Низкие	Средние	Высокие
Положительные связи					
4	2	6	7	0	2
Отрицательные связи					
2	4	3	7	3	2

Таблица 2
Реакция организма агрессивных и неагрессивных женщин на вестибулярную пробу Яроцкого

Показатели		Агрессивные n=29	Неагрессивные n=30
		$\bar{x} \pm m$	$\bar{x} \pm m$
Время выполнения пробы Яроцкого, с		34,8±11,08	37,3±11,92
Темп вращения головой, об/с		1,1±0,07	0,9±0,10
Общее количество вращений, об.		38,3±2,89	33,6±3,01
Интегральный показатель вестибулярной устойчивости, ед *		1,13±0,15	1,63±0,11
Пульс, уд/мин	до*	79,8±1,32	75,7±1,23
	после	79,4±2,57	76,5±3,10
АД систолическое, мм.рт.ст.	до	112,3±1,17	113,2±2,96
	после*	117,5±1,14	109,0±2,03
АД диастолическое, мм.рт.ст.	до*	72,3±1,70	77,7±0,76
	после*	75,0±2,70	82,2±1,70
Вегетативный индекс Кердо, ед	до*	8,9±1,12	-2,6±0,93
	после*	5,5±1,09	-7,5±1,11
Пульсовое давление, мм.рт.ст.	до*	40,0±1,85	36,0±1,43
	после*	42,5±1,15	26,8±1,84
Индекс Робинсона, ед.	до*	89,6±0,85	85,7±1,05
	после*	93,3±0,94	83,4±1,80
Коэффициент экономичности кровообращения, ед.	до*	3192±111,0	2752±88,0
	после*	3375±95,0	2052±91,0

* здесь и далее достоверность различий между группами 0,05<p<0,01

Таблица 3
Связь показателей вестибулярной устойчивости с агрессивностью у женщин с полярными уровнями этого свойства*

Показатели	Проба Яроцкого		Проба Барани	
	Агрессивные	Неагрессивные	Агрессивные	Неагрессивные
Исходные значения показателей				
Пульс, уд/мин	49	-53	80	-50
Систолическое давление, мм.рт.ст	80	30	78	30
Диастолическое давление, мм.рт.ст	78	72	50	44
Вегетативный индекс Кердо, ед	39	-46	80	-79
Реакция на пробу				
Время выполнения пробы, с	-64	-40	-83	-32
Темп вращения, об/с	-60	-51	-34	-70
Изменение пульса за время пробы, %	81	72	-60	35
Изменение СД за время пробы, %	-80	-43	-33	30
Изменение СД за время пробы, %	63	38	38	31
Изменение ВиК, %	-79	-39	-60	-38

* нули и запятые опущены

составляющую в детерминированности их аппарата кровообращения.

Пониженная экономичность и эффективность функционирования системы кровообращения у агрессивных женщин в состоянии покоя проявляется и в их реакциях на вестибулярные пробы. В ответ на пробу Яроцкого (табл. 2) нарушение гомеостатических констант их сердечно-сосудистой системы выражается в достоверном ($0,05 < p < 0,01$) приросте систолического давления (4,6 %), индекса Робинсона (4,1%) с одновременным снижением (38,2 %) значений вегетативного индекса Кердо. Сдвиг нервной регуляции в сторону снижения симпатических влияний на фоне некоторого повышения систолического давления и более напряженной работы миокарда приводит к незначительной интенсификации кровообращения. Увеличение коэффициента экономичности кровообращения составляет всего 5,7% и не имеет достоверных отличий от исходных данных ($p > 0,05$).

У неагрессивных женщин наблюдается усиление вагусной регуляции (5,8 %), что приводит к существенному (26,6 %) снижению пульсового давления и как следствие – более экономичной, в сравнении с агрессивными женщинами, реакции системы кровообращения на вестибулярную пробу Яроцкого (табл. 2).

Идентичные закономерности установлены и при изучении реакции этих групп на пробу Барани (табл. 4). У агрессивных женщин спектр измененных констант кровообращения намного шире: прирост пульса составил 7,0%, систолического давления – 5,6%, индекса Робинсона – 13,0%, пульсового давления – 22,7%, вегетативного индекса Кердо – 37,7%, коэффициента экономичности кровообращения – 30,9% ($0,05 < p < 0,01$). У неагрессивных женщин изменялись ($p < 0,05$) лишь два показателя: нервной регуляции – ВиК (+314,3 %) и экономичности кровообращения ($KЭК = +14,9$ %). Большая экономичность реакции сердечно-сосудистой системы у этих женщин на пробу обусловлена меньшим влиянием симпатической регуляции на систему кровообращения. Абсолютные значения ВиК у неагрессивных женщин почти в 10 раз меньше (табл. 4). Следовательно, участие симпатического отдела вегетативной нервной системы в регуляции функционального состояния системы кровообращения в ответ на пробу с угловыми ускорениями у неагрессивных женщин проявляется на более низком уровне.

Сравнительный анализ абсолютных значений показателей реактивности организма агрессивных и неагрессивных женщин на пробы выявил те же закономерности. При отсутствии различий между группами в эргометрических показателях проб, что может быть связано с различной мотивацией [3], таковые имеются в функциональных. В частности, сердечно-сосудистая система агрессивных женщин реагирует на пробу Яроцкого более существенным понижением (8,8%) диастолического и повышением (7,8%) систолического давления, что естественно приводит к большему в сравнении с неагрессивными личностями, пульсовому давлению (58,5%), более напряженной (11,9%) систолической работе сердца и меньшей (64,5%) экономичности кровообращения. Со стороны нервной регуляции у агрессивных женщин наблюдается определенное ($p < 0,05$) снижение (38,2%) влияния симпатической регуляции, в то время как у неагрессивных, наоборот, происходит усиление вагусных влияний. Следовательно, относительно кратковременное воздействие угловых ускорений в виде пробы Яроцкого приводит у неагрессивных женщин к нарастанию парасимпатической активности в регуляции вегетативной сферы, что может быть объяснено усилением связи вестибулярных ядер с ядром блуждающего нерва [2]. Очевидно, у агрессивных женщин такие связи отсутствуют в базальных условиях, и не формируются при воздействии кратковременных угловых ускорений. Неравнозначное участие нервных механизмов в регуляции системы кровообращения и детерминирует различия в реакции женщин обеих групп на пробу Яроцкого. Исходя из значений

Таблица 4
Реакция организма агрессивных и неагрессивных женщин
на вестибулярную пробу Барани

Показатели	Агрессивные		Неагрессивные	
	n = 28		n = 29	
	$\bar{x} \pm m$		$\bar{x} \pm m$	
Время выполнения пробы, с	126,9 $\pm$ 15,4		113 $\pm$ 20,5	
Темп вращения кресла, об/с	0,9 $\pm$ 0,01		0,9 $\pm$ 0,04	
Общее количество вращений, об.	114,2 $\pm$ 6,13		100,2 $\pm$ 7,01	
Интегральный показатель вестибулярной устойчивости, ед*	2,82 $\pm$ 0,31		3,89 $\pm$ 0,29	
Пульс, уд/мин	до*	92,8 $\pm$ 2,12	до*	76,8 $\pm$ 3,29
	после*	99,3 $\pm$ 2,06	после*	79,8 $\pm$ 2,27
АД систолическое, мм. рт. ст.	до*	111,7 $\pm$ 1,19	до*	105,5 $\pm$ 1,43
	после*	118,0 $\pm$ 2,17	после*	109,8 $\pm$ 2,47
АД диастолическое, мм. рт. ст.	до*	74,3 $\pm$ 2,29	до*	76,3 $\pm$ 2,75
	после*	72,1 $\pm$ 3,81	после*	77,5 $\pm$ 1,92
Вегетативный индекс Кердо, ед.	до*	19,9 $\pm$ 1,88	до*	0,7 $\pm$ 0,20
	после*	27,4 $\pm$ 1,45	после*	2,9 $\pm$ 0,41
Пульсовое давление, мм. рт. ст.	до*	37,4 $\pm$ 1,44	до*	29,2 $\pm$ 1,50
	после*	45,9 $\pm$ 1,83	после*	32,6 $\pm$ 1,86
Индекс Робинсона, ед.	до*	103,7 $\pm$ 3,01	до*	81,0 $\pm$ 2,03
	после*	117,2 $\pm$ 2,89	после*	87,6 $\pm$ 3,30
Коэффициент экономичности кровообращения, ед.	до*	3471 $\pm$ 101,0	до*	2243 $\pm$ 89,0
	после*	4544 $\pm$ 113,0	после*	2578 $\pm$ 120,0

интегрального показателя (табл. 2), вестибулярная устойчивость у агрессивных женщин на пробу Яроцкого ниже на 31,0 %.

Реакция организма женщин обеих групп на пробу Барани практически идентична предшествующей пробе. Сдвиги у агрессивных женщин выражаются в большей частоте пульса (24,4%), повышенном систолическом (7,5%) и пульсовым (42,1%) давлении, в более напряженной (33,8%) систолической работе сердца, меньшей экономичности кровообращения (76,3%) и более существенном (почти в 10 раз) доминировании механизмов симпатической регуляции. Исходя из интегрального показателя, вестибулярная устойчивость у агрессивных женщин на пробу Барани опонижена на 27,5 % (табл. 4).

В среднем по результатам двух проб, эта разница составляет 29,3 % в пользу неагрессивных женщин. Подобная реакция на угловые ускорения обусловлена пониженной экономичностью функционирования механизмов кардиогемодинамики в состоянии покоя у агрессивных женщин. По видимому, определенное напряжение сердечно-сосудистой системы у этих женщин в базальных условиях является неотъемлемым элементом их генетической агрессивности и отражает их готовность к действию.

Результаты собственных исследований и их сопоставление с литературными данными позволяют сформулировать определенные выводы.

Выводы. 1. Кратковременные (35 – 37 с) угловые ускорения в виде вращения головой (35 – 37 с) и более длительные (111 – 127 с) вращения на кресле вызывают у агрессивных и неагрессивных женщин однонаправленные изменения гомеостатических констант их системы кровообращения.

2. Степень выраженности реакции этой системы на пробы, вне зависимости от их модальности и времени действия, определяется ее резервными возможностями, что обусловливается долевым участием симпатических и парасимпатических влияний в регуляции гомеостатических констант организма. Влияние симпатической регуляции в поддержании параметров кровообращения наиболее выражено у агрессивных женщин, что существенно снижает резервные возможности этого аппарата при действии угловых ускорений.

3. Достаточно жесткие прямые связи параметров гемодинамики и нервных механизмов ее регуляции с таким конституциональным свойством как агрессивность подтверждает генетическую детерминированность аппарата кровообращения в обеспечении жизнедеятельности человека.

4. Агрессивность следует рассматривать в качестве предиктора пониженной устойчивости организма молодых женщин при действии на них угловых ускорений различной модальности, что подтверждает зависимость адаптивных возможностей индивида от конституциональных факторов.

РЕЗЮМЕ

Кутові прискорення викликають у агресивних і неагресивних жінок односпрямовані зміни гомеостатичних констант кровообігу. Вплив симпатичної регуляції в підтримці параметрів кровообігу найбільш виражений у агресивних жінок, що істотно знижує резервні можливості гемоциркуляторної системи при дії кутових прискорень. Агресивність слід розглядати як предиктор зниженої стійкості організму молодих жінок при дії кутових прискорень різної модальності, що підтверджує залежність адаптивних можливостей індивіда від конституціональних факторів.

SUMMARY

The angular acceleration caused unidirectional circulation homeostatic constant changes in aggressive and nonaggressive women. Effect of sympathetic regulation in the circulatory parameters maintenance more noticeable in the most aggressive women. This significantly reduces the cardiovascular system spare capacity under the action of angular accelerations. Aggression should be regarded as a predictor of young women organism sustainability reduced under the varying modality angular accelerations action. This confirms the adaptive abilities dependence on the individual constitutional factors.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Данилова Н.Н. Функциональные состояния: механизмы и диагностика / Н.Н. Данилова. – М.: Наука, 1985. – 287 с.
2. Корнилова Л.Н. Влияние характера вегетативного реагирования и эмоционально – личностных особенностей человека на реакцию вестибулярной системы / Л.Н. Корнилова, А.Д. Соловьева, В.Ю. Окнин, Н.И. Арлашенко // Физиология человека. – 1990. – Т.25, №5. – С.57-63.
3. Романенко В.А. Диагностика двигательных способностей / В.А. Романенко. – Донецк: изд-во ДонНУ, 2005. – 290 с.
4. Романенко В.А. Нейродинамические и сенсорные корреляты агрессивности / В.А. Романенко, Д.А. Кочура // Вісник ДонНУ. – (Серія «Природничі науки»). – №2. – 2006. – С.290-292.
5. Романенко В.А. Вестибулярная устойчивость у женщин с различными уровнями эмоциональной устойчивости / В.А. Романенко, Д.А. Кочура // 36. наук. праць «Актуальні питання біології та медицини». – Луганськ: Альма-матер, 2009. – С.61.
6. Романенко В.А. Психофизиология агрессивности / Романенко В.А. – Донецк, изд-во ДонНУ, 2010 – 140 с.
7. Елисеев О.П. Практикум по психологии личности / О.П. Елисеев. – СПб.: Питер, 2006. – 512 с.

Поступила в редакцию 22.03.2010 г.

УДК 581.192:582.287.37

**ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДИНАМІКИ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСНЕННЯ ЛІПІДІВ
ШТАМІВ ЇСТІВНИХ ЛІКАРСЬКИХ ГРИБІВ *LENTINULA EDODES* (BERK.) PEGLER. ТА
FLAMMULINA VELUTIPES (CURT. EX FR.) SING.**

О.В. Федотов, О.В. Чайка

Вступ. В теперішній час не викликає сумнівів, що процеси вільнорадикального окиснення (ВРО) відіграють важливу роль в життєдіяльності клітин. Це пов'язано з двома основними моментами: з одного боку, реакції ВРО є необхідним етапом різних метаболічних процесів, а з іншого, підвищена інтенсивність ВРО в багатьох випадках є або наслідком, або причиною тих чи інших патологічних змін в клітинах та тканинах [1, 2].

Реакції перекисного окиснення ліпідів (ПОЛ), будучи складовою частиною кисневого режиму організму, ініціюються активованими формами кисню, що утворюються в системах його транспорту й утилізації, а основним субстратом є поліненасичені жирні кислоти [3, 4]. Маючи ланцюговий, вільнорадикальний характер, цей клас реакцій супроводжується утворенням різноманітних сполук, що мають високу біологічну ефективність, що проявляється в розвитку ряду характерних змін на рівні клітинних систем організму [5].

В нормі швидкість реакцій ПОЛ підтримується на стаціонарному рівні. Регуляція інтенсивності ПОЛ відбувається як на рівні утворення радикалів, так і їх утилізації за допомогою антиоксидантних ферментів, до яких належить каталаза, супероксиддисмутаза, пероксидаза та ін. [6]. Активація процесів ПОЛ свідчить про наявність ушкоджень, які притаманні раннім періодам адаптації, фазі виснаження адаптації, загостренню хронічних захворювань. Нормальна активність чи незначне пригнічення вказує на задовільне пристосування організму до існуючих умов, посилення біосинтетичних процесів, розвиток ремісії захворювання. Надмірне пригнічення характерно для тяжкого, наближеного до повного виснаження, стану організму [2].

Внаслідок неконтрольованих процесів ПОЛ відбувається порушення структури біомембран, розбалансування окислювально-відновних процесів, інгібування мембранозв'язаних ферментів [7, 8].

Накопичується все більше даних про те, що реакції перекисного окиснення ліпідів, маючи універсальний характер, є показником стійкості стаціонарного режиму перетворень в організмі [3, 9], що впливає на його адаптаційні потенції та визначає можливість розвитку патології. Ця властивість обумовлена високою біологічною активністю сполук, які утворюються в реакціях перекисного окиснення ліпідів, а також комплексом системних перебудов метаболізму, змінами характеру міжклітинних та міжсистемних взаємовідносин, що потенціюються ними [4].

За останні роки, гриби стали об'єктом широких досліджень. Це пов'язано, в першу чергу, з їх здатністю синтезувати біологічно активні речовини – антибіотики, вітаміни, ферменти, стерини та інші БАР, багато з них є цінним продуктом харчування [10-14].

Крім того, частина грибів виділена в групу лікарських, з широкими перспективами використання в медицині, бо мають широкий лікувальний діапазон, зокрема стримують ріст злоякісних пухлин, спроможні до синтезу ферментів і інші лікарські властивості [11, 15, 16].

Lentinula edodes (Berk.) Pegler. – сіїтаке – один з найбільш популярних їстівних ксилотрофів у східних країнах. Гриб виявляє загальнозміцнюючу, антивірусну, антиоксидантну, гіпотензивну, протипухлинну, гіпоглікемічну, гіполіпідемічну, антистресову лікарську дію, підвищує імунітет. Глибинним методом вирощування сіїтаке отримують низку цінних лікарських препаратів [15, 17].

Flammulina velutipes (Curt. ex Fr.) Sing. – опеньок зимовий – їстівний європейський гриб, росте взимку, навіть під снігом [18]. В плодових тілах виявлено речовини, що мають антиоксидантні властивості, а також протипухлинну, імуномодельуючу, радіопротекторну дію [15, 16].

Метою нашої роботи було визначення і порівняння динаміки росту та інтенсивності перекисного окиснення ліпідів штамів *Lentinula edodes* і *Flammulina velutipes* для індикації умов культивування та з'ясування видових біосинтетичних відмінностей цих лікарських грибів.

Матеріали і методи дослідження. Об'єкти дослідження – штами 340, 511 і 523 *Lentinula edodes* і штамп F-06 *Flammulina velutipes*.

З метою визначення динаміки перекисного окиснення ліпідів, ростових та біохімічних показників, штами культивували за оптимальних для росту температур, що були встановлені в попередніх дослідках [19, 20]. Культивування штамів проводили в колбах Ерленмейера об'ємом 250 мл на стерильному глюкозо-пептонному живильному середовищі об'ємом 50 мл ($pH_0 = 6,25$) наступного складу, г/л: глюкоза – 10,0; пептон – 3,0; KH_2PO_4 – 0,6; K_2HPO_4 – 0,4; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,5; $CaCl_2$ – 0,05; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,001; дистильована вода – до 1л.

Термін культивування – 20 діб, показники росту та інтенсивності ПОЛ в КФ і міцеліальному гомогенаті (МГ), фіксували через кожні 5 діб ферментації. Накопичення біомаси визначали ваговим методом, рН культурального фільтрату (КФ) – на рН-метрі [21, 22].

Інтенсивність ПОЛ визначали за допомогою тесту з тіобарбітуровою кислотою (ТБК). Метод заснований на визначенні кількості забарвленого продукту, який має максимум поглинання в червоному видимому спектрі при довжині хвилі 532 нм. Забарвлений продукт утворюється в результаті взаємодії двох молекул ТБК з одною молекулою малонового діальдегіду (МДА) – одного із вторинних продуктів ПОЛ [5, 22]. Встановлено, що реакцію з ТБК дає не тільки МДА, а й багато інших карбонільних сполук, які утворюються під час ПОЛ. Тому разом їх називають ТБК-активні продукти (ТБК-АП). Кількість МДА у тканинах виражали у наномолях МДА (А) на 1 г маси досліджуваного матеріалу. Розрахунки вели за формулою [19, 22]:

$$A = \frac{D_{532} \cdot 10 \cdot V \cdot \alpha}{P \cdot \varepsilon},$$

де D_{532} – показники оптичної густини при 532 нм; V – об'єм реакційної суміші (4 мл); α – відношення загального об'єму витяжки до об'єму проби, яку взято для визначення МДА; ε – молярний коефіцієнт екстинції, складає $155000 \text{ л см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; P – наважка матеріалу, г.

Отримані експериментальні дані обробляли з використанням програм для проведення статистичної обробки результатів біологічних експериментів [23].

Результати та їх обговорення. Дані динаміки росту штамів *Lentinula edodes* і *Flammulina velutipes*, зміни рН культурального фільтрату та вмісту малонового діальдегіду у процесі розвитку культур представлені в графічному вигляді на рис. 1, 2, 3 і 4.

Під час культивування штамів 340, 511 і 523 *Lentinula edodes* спостерігалось різке підвищення вмісту продуктів ПОЛ в міцелії досліджуваних штамів до максимального рівня на 5-ту добу росту, після цього – поступове зниження їх концентрації до мінімального рівня на 15-ту добу ферментації, а наприкінці культивування – на 20-ту добу – відбувається незначне підвищення вмісту ТБК-АП. Вміст активних продуктів до тіобарбітурової кислоти в культуральному фільтраті досліджених штамів є меншим у порівнянні з таким для міцелію і набуває максимуму для штамів 340 і 523 на 15-ту добу росту, а для штаму 511 – на 10-ту добу.

Під час культивування штамів сіїтаке відбувається зниження рН культурального фільтрату до мінімального значення на 20-ту добу росту штамів 340 і 523. Для штаму 511 характерне зниження рН середовища до 3,99 од. на 15-ту добу росту та підвищення до 5,54 рН – на 20-ту добу. Мінімальний рівень кислотності живильного середовища збігається за часом з максимальним накопиченням біомаси штамами. За накопиченням біомаси штами розташовуються в такому порядку убутання 340, 523 та 511.

Під час культивування штаму F-06 *Flammulina velutipes* спостерігається поступове зниження водного показника культурального фільтрату до рівня 5,43 на 20-ту добу росту.

Вміст продуктів перекисного окиснення ліпідів в міцелії має зворотнопропорційну залежність від їх росту, тобто максимальний вміст малонового діальдегіду зафіксовано при мінімальному накопиченні біомаси – на 5-ту добу ферментації. Інтенсивність процесів перекисного окиснення ліпідів в міцелії знаходиться на мінімальному рівні на 15-ту добу. Вміст активних продуктів до тіобарбітурової кислоти в культуральному фільтраті дослідженого штаму є незначним і знаходиться приблизно на одному рівні впродовж всього строку ферментації.

Порівняння отриманих експериментальних даних доводить про те, що кожен з досліджених штамів *Lentinula edodes* та *Flammulina velutipes* має індивідуальні характеристики росту та інтенсивності ліпідної пероксидації, та дозволяють окреслити такі загальні закономірності динаміки їх культивування.

Поступове зниження водного показника культурального фільтрату, що є зворотнопропорційним процесом до збільшення біомаси штамів (виключенням є штам 511, в якого найменший рН КФ зафіксовано на 15-ту добу росту).

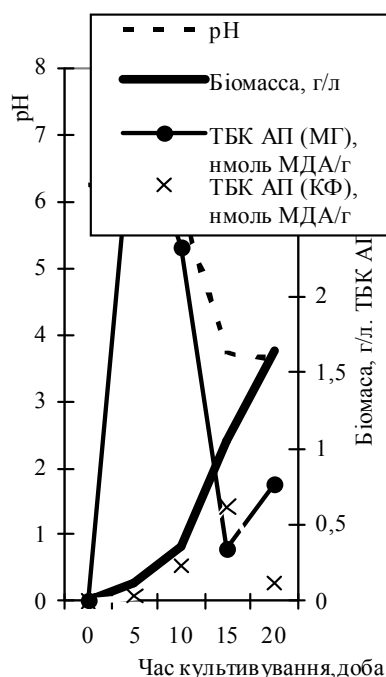
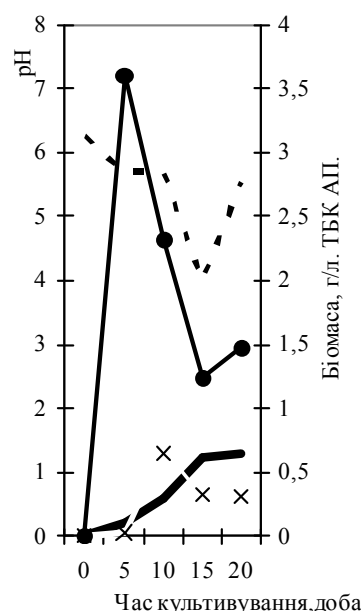
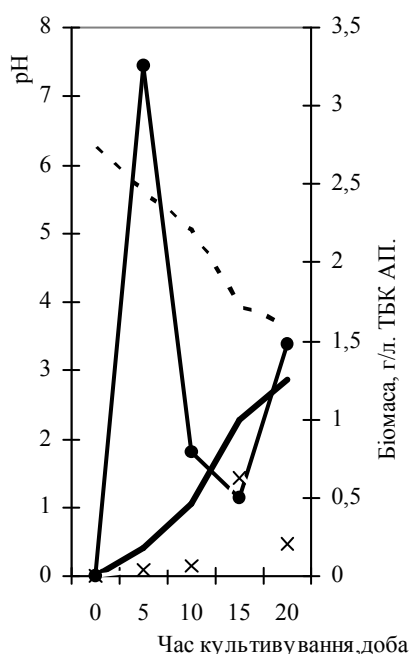
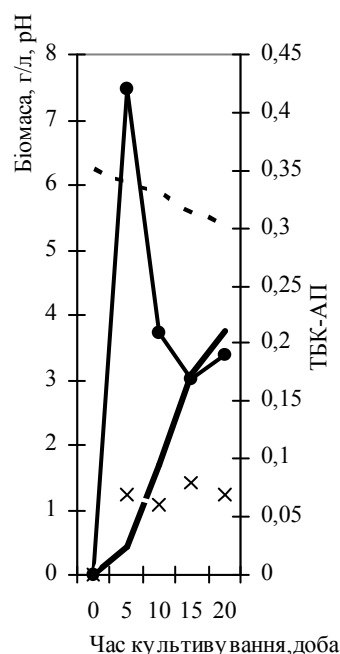
За накопиченням біомаси на глюкозо-пептонному живильному середовищі штами розташовуються в такому порядку убутання F-06, 340, 523 та 511.

Вміст ТБК-АП в міцелії штамів спочатку зростає до максимального рівня на 5-ту добу росту, що ймовірно пов'язано з адаптацією культур до нових умов живлення, потім знижується впродовж культивування до мінімального рівня на 15-ту добу з подальшим підвищенням на 20-ту добу на фоні зростаючого дефіциту поживних речовин та накопичення продуктів метаболізму.

Вміст продуктів перекисного окиснення ліпідів в міцелії штамів *Lentinula edodes* знаходиться на значно вищому рівні, ніж у дослідженого штаму *Flammulina velutipes*.

Більші значення показників росту виявлені у культур з меншим рівнем інтенсивності ПОЛ. Прикладом можуть бути такі штами *Lentinula edodes*: зі значною біомасою та низьким рівнем інтенсивності ПОЛ – штам 340, і навпаки, у штаму 511 був встановлений найвищий рівень перекисних процесів та найнижча біомаса.

Вміст ТБК-АП в культуральному фільтраті усіх штамів є меншим у порівнянні з вмістом активних продуктів до тіобарбітурової кислоти для міцелію.

Рис. 1. Динаміка росту та вмісту малонового діальдегіду штаму 340 *Lentinula edodes*Рис. 2. Динаміка росту та вмісту малонового діальдегіду штаму 511 *Lentinula edodes*Рис. 3. Динаміка росту та вмісту малонового діальдегіду штаму 523 *Lentinula edodes*Рис. 4. Динаміка росту та вмісту малонового діальдегіду штаму F-06 *Flammulina velutipes*

Висновки. Таким чином, динаміка перекисного окиснення ліпідів досліджених штамів їстівних лікарських грибів *Lentinula edodes* та *Flammulina velutipes* характеризується підвищенням вмісту продуктів пероксидації до максимуму на початкових фазах культивування, потім відбувається зниження їхнього вмісту до мінімального рівня, і наприкінці культивування – підвищення концентрації ТБК-АП. Причому вміст продуктів перекисного окиснення ліпідів в міцелії досліджених штамів *Lentinula edodes* знаходиться на значно вищому рівні, ніж у *Flammulina velutipes*. Більші значення показників росту виявлені у культур з меншим рівнем інтенсивності ПОЛ. Вміст ТБК-АП в культивальному фільтраті усіх штамів є меншим у порівнянні з таким для міцелію.

РЕЗЮМЕ

В данном исследовании изучалась и сравнивалась динамика перекисного окисления липидов (ПОЛ) штаммов грибов *Lentinula edodes* и *Flammulina velutipes* в зависимости от времени культивации. Интенсивность ПОЛ определяли при помощи теста с тиобарбитуровой кислотой. Анализ экспериментального материала показывает, что каждый штамм имеет индивидуальные характеристики ПОЛ, а биохимические показатели и содержание малонового диальдегида (МДА) в мицелии штаммов и культуральном фильтрате закономерно изменяются в ходе культивации.

SUMMARY

At given research was studied and compared the peroxide lipid oxidation (PLO) process strains of mushrooms *Lentinula edodes* and *Flammulina velutipes* depending on time of cultivation. The intensity of PLO was determined by the test with thiobarbituric acid. The analysis of experimental material is showing that each strain has individual characteristics of PLO and biochemical parameters, and content of malonic dialdehyde (MDA) in the mycelium of strains and culture filtrate naturally change during cultivation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Владимиров Ю.А. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах / Ю.А.Владимиров, А.И.Арчаков. – М.: Наука. 1972. – 252 с.
2. Корж Е.В. Перекисное окисление липидов: причина или следствие / Е.В.Корж, В.В.Мухин, Е.Е.Латышев, Е.А.Асланова // Вестник неотлож. и восст. медицины. – 2003, – Т. 4. – №2. – С. 347-350.
3. Лукьянова Л.Д. Кислородзависимые процессы в клетке и ее функциональное состояние / Л.Д.Лукьянова, Б.С.Балмуханова, А.Г.Уголев. – М.: Наука. 1982. – 187 с.
4. Halliwell B. Lipid peroxidation, oxygen radicals, cell damage, and antioxidant therapy / B. Halliwell, J.M.C.Gutteridge // Lancet. – 1984. № 3. – P. 1396-1398.
5. Кашулина А.П. Роль перекисного свободнорадикального окисления в патологии и методы его изучения / А.П.Кашулина, Е.Н.Сотникова // Мед. консультация. – 1996, – №2, – С. 20-24.
6. Бобырев В.Н. Специфичность систем антиоксидантной защиты органов и тканей – основа дифференцированной фармакотерапии антиоксидантами / В.Н.Бобырев, В.Ф.Почернява, С.Г.Стародубцев // Эксперим. и клин. фармакология. – 1994. – Т. 57(1). – С. 47-54.
7. Богач П.Г. Структура и функции биологических мембран / П.Г.Богач, М.Д.Курский, Н.Е.Кучеренко, В.К.Рыбальченко. – К.: Вища школа, 1981. – 336 с.
8. Казимирко В.К. Свободнорадикальное окисление и антиоксидантная терапия / В.К.Казимирко, В.И.Мальцев, В.Ю. Бутылин, Н.И. Горобец. – К.: Морион, 2004. – 160 с.
9. Esterbauer H. The role of lipid peroxidation and antioxidants in oxidative modification of LDL / H. Esterbauer, J.Gebicki, H. Puhl, G. Jurgens // Free Radic. Biol. Med. – 1992. – № 13. – P. 341-390.
10. Белова Н.В. Перспективы использования биологически активных соединений высших базидиомицетов / Н.В.Белова // Микол. и фитопатол. – 2004. – Т. 38. – Вып. 2. – С. 1-6.
11. Афанасьева М.М. Подбор целлюлозо- и лигнинразрушающих грибов для применения их в системе замкнутого экологического цикла / М.М. Афанасьева, Р.М. Кадыров // Микол. и фитопатол. – 1980. – 14. – № 5. – С. 410-416.
12. Бисько Н.А. Лекарственные грибы – для здоровья и красоты / Н.А.Бисько, Н.Ю.Митропольская, Э.Ф.Соломко. – К.: ин-т ботаники, 2003. – 40 с.
13. Бухало А.С. Базидіальні макроміцети з лікарськими властивостями / А.С.Бухало, Е.Ф.Соломко, Н.Ю.Митропольская // Укр. ботан. журн. – 1996. – 53. – № 3. – С. 192-201.
14. Билай В.И. Физиологические основы жизнедеятельности грибов в почве / В.И.Билай. – К.: Наук. думка, 1975. – С. 4-6.
15. Бадалян С.М. Основные группы терапевтически значимых метаболитов медицинских грибов / С.М. Бадалян // Пробл. мед. микол. – 2001. – Т. 3, – № 1. – С. 25-32.
16. Капич А.Н. Антиоксидантные свойства дереворазрушающих базидиомицетов / А.Н.Капич, Л.Н.Шишкина // Микол. и фитопатол. – 1992. – 26, – № 6. – С. 486-492.
17. Дворнина А.А. Базидиальные съедобные грибы в искусственной культуре / А.А.Дворянина. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 111 с.
18. Дудка И.А. Грибы. Справочник миколога и грибника / И.А. Дудка, С.П.Вассер. – К.: Наук. думка, 1987. – 535 с.
19. Федотов О.В. Ріст та інтенсивність перекисного окиснення ліпідів культур сїтак *Lentinus edodes* (Berk.) Sing. / О.В.Федотов, О.В.Чайка // Інтродукція та захист рослин у ботанічних садах та дендропарках. Матеріали Міжнародної наукової конференції (Донецьк, 5-7 вересня). – Донецьк, 2006. – С. 282-285.
20. Чайка О.В. Ріст та рівень перекисного окиснення ліпідів штаму F-06 *Flammulina velutipes* (Curt. ex Fr.) Sing. / О.В.Чайка, О.В.Федотов // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів. Матеріали VI Міжнародної наукової конференції (Донецьк, 17-19 квітня). – Донецьк, 2007. – С. 220-221.
21. Дудка И.А. Методы экспериментальной микологии. Справочник / И.А. Дудка, С.П. Вассер, И.А. Элланская. – К.: Наук. думка, 1982. – 550 с.
22. Стальная И.Д. Метод определения малонового диальдегида с помощью тиобарбитуровой кислоты / И.Д.Стальная, Т.Г.Гаришвили // Современные методы в биохимии / Под ред. В.Н.Ореховича. – М.: Медицина, 1977. – С.66-68.
23. Приседський Ю.Г. Статистична обробка результатів біологічних експериментів / Ю.Г.Приседський. – Донецьк: Кассиопея, 1999. – 210 с.

Надійшла до редакції 05.05.2010 р.

УДК 592: 595.423

ПОЧВЕННЫЕ ЧЛЕНИСТОНОГИЕ СПОНТАННО ЗАРОСШИХ ПОРОДНЫХ ОТВАЛОВ
ШАХТ ГОРОДА МОСПИНО ДОНЕЦКОЙ ОБЛАСТИ

Н.Н.Ярошенко

Введение. Характерной чертой Донбасса являются породные отвалы угольных шахт, именуемые терриконами. Многие из них уже давно не эксплуатируются и подвержены спонтанному зарастанию сорно-рудеральной растительностью. На них формируются своеобразные биоценозы, которые характеризуются небольшим, но разнообразным видовым богатством панцирных клещей и других почвенных обитателей. Ранее проводились мониторинговые исследования по фауне, сезонной численности, распределению по экотопам панцирных клещей на рекультивированных терриконах Донецкой области [1, 2]. С целью дальнейших мониторинговых наблюдений нами впервые проведены исследования почвенного населения на спонтанно заросших породных отвалах шахт г. Моспино Донецкой области.

Материал и методика исследований. Материалом послужили сборы почвенных проб на породных отвалах угольных шахт № 12 и им. Уточкина г. Моспино. Пробы брали в октябре 2009 г. на шахте № 12 в трех стациях (вершина, склон и основание), шахте им. Уточкина на вершине и склоне, по 10 проб в каждой станции. Отдельно взятую пробу объемом 250 см³ (5x5x10 см) помещали в полиэтиленовый мешочек с этикеткой. Пробы доставляли в лабораторию акарологии кафедры зоологии ДонНУ. Камеральную обработку, которых проводили по общепринятой методике Е. М. Булановой-Захваткиной [3], М. С. Гилярова [4]. При взятии проб температура воздуха составляла +8°C. Влажность почвы определяли по методике И. С. Кауричева [5], которая составила на вершине, склоне, основании шахты № 12 – 17,65 – 9,89 – 23,46%, шахты им. Уточкина – 7,53 – 21,95% на вершине и склоне, соответственно. Среднюю плотность определяли по методике К. К. Фасулати [6]. Показатель индекса доминирования по обилию, выраженного в процентах определяли по методике В. Н. Беклемишева [7]. Доминирующий вид свыше 5%, часто встречаемый – от 2 до 5%, редко встречаемый – менее 2%. Количественные характеристики и видовой состав панцирных клещей приведен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Распределение панцирных клещей и других почвенных обитателей по станциям отработанного террикона шахты № 12 (Моспино, г. Донецк)

Виды	Вершина	Склон	Основание	Всего
1	2	3	4	5
<i>Ctenacarus araneola</i> (Gr.)	1/0,74	–	–	1/0,24
<i>Sphaerochthonius splendidus</i> (Berl.)	3/2,20	1/0,92	2/1,18	6/1,45
<i>Philozetes tauricus</i> Gr.	–	5/4,59	4/2,37	9/2,17
<i>Brachychthonius immaculatus</i> Forssl.	35/25,74	1/0,92	20/11,83	56/13,53
<i>Liochthonius alpestris</i> (Forssl.)	39/28,67	7/6,42	17/10,05	63/15,22
<i>L. lapponicus</i> (Trag.)	–	–	13/7,69	13/3,14
<i>L. horridus</i> (Selln.)	–	1/0,92	–	1/0,24
<i>Nothrus biciliatus</i> Koch	–	–	2/1,18	2/0,48
<i>Camisia horrida</i> (Herm.)	–	–	3/1,78	3/0,72
<i>Trhypochthonius tectorum</i> (Berl.)	–	–	4/2,37	4/0,97
<i>Hermanniella punctulata</i> Berl.	7/5,14	–	–	7/1,69
<i>Gymnodamaeus austriacus</i> Will.	2/1,47	37/33,94	24/14,20	63/15,22
<i>Fosseremaeus laciniatus</i> (Berl.)	–	–	5/2,96	5/1,21
<i>Tectocephus velatus</i> Mich.*	27/19,85	–	2/1,18	29/7,00
<i>Suctobelbella latirostris</i> (Forssl.)	1/0,74	–	5/2,96	6/1,45
<i>S. alloanasuta</i> Moritz	3/2,20	–	16/9,47	19/4,59
<i>Microppia minus</i> (Paoli)	1/0,74	1/0,92	–	2/0,48
<i>Ramisella clavipectinata</i> (Mih.)	–	–	3/1,78	3/0,72
<i>Passalozetes africanus</i> Gr.	1/0,74	45/41,28	–	46/11,11
<i>Scutovertex serratus</i> Sitnikova	1/0,74	–	–	1/0,24
<i>Oribatula angustolamellata</i> Iord.	–	1/0,92	16/9,47	17/4,11
<i>O. tibialis</i> Mich.	–	–	4/2,37	4/0,97
<i>Zygoribatula exarata</i> Berl.	1/0,74	–	3/1,78	4/0,97

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5
<i>Z. thalassophila</i> Gr.	7/5,14	1/0,92	4/2,37	12/2,90
<i>Scheloribates laevigatus</i> (Koch)	–	9/8,25	4/2,37	13/3,14
<i>Protoribates capucinus</i> Berl.	–	–	12/7,10	12/2,90
<i>P. monodactylus</i> (Haller)	2/1,47	–	1/0,59	3/0,72
<i>P. glaber</i> Mih.	1/0,74	–	–	1/0,24
<i>Peloribates pilosus</i> Hammer	2/1,47	–	2/1,18	4/0,97
<i>Haplozetes vindobanensis</i> Will.	2/1,47	–	2/1,18	4/0,97
<i>Tropacarus carinatus</i> (Koch)	–	–	1/0,59	1/0,24
Всего панцирных клещей (имаго), экз.	136	109	169	414
Количество проб	10	10	10	30
Количество имаго на 1 пробу, экз.	13,6	10,9	16,9	13,8
Плотность, экз./м ²	5440	4360	6760	5520
Количество видов	18	11	24	31
Доминирующих	5	4	7	5
Частых	2	1	7	7
Редких	10	6	10	19
Процентное отношение к общему числу панцирных клещей	58,62	87,20	78,24	72,25
Количество преимагинальных фаз (личинки и нимфы) панцирных клещей, экз.	96	16	47	159
Количество проб	10	10	10	30
Количество на 1 пробу, экз.	9,6	1,6	4,7	5,3
Плотность, экз./м ²	3840	640	1880	2120
Процентное отношение к общему числу панцирных клещей	41,38	12,80	21,76	27,75
Всего панцирных клещей, экз.	232	125	216	573
Количество проб	10	10	10	30
Количество на 1 пробу, экз.	23,2	12,5	21,6	19,1
Плотность, экз./м ²	9280	5000	8640	7640
Процентное отношение орибатид к общему числу почвообитателей	40,77	23,36	25,56	29,40
Кл. Oligochaeta	–	1/0,24	–	1/0,07
Кл. Crustacea. Отр. Isopoda	–	–	2/0,32	2/0,15
Кл. Arachnida. Отр. Parasitiformes, надсем. Gamasoidea	27/8,01	29/7,07	198/31,48	254/18,46
Отр. Acariformes, сем. Acaridae	1/0,30	1/0,24	1/0,16	3/0,22
Гипопусы	–	14/3,42	–	14/1,02
Сем. Trombiculidae	2/0,59	–	–	2/0,15
Прочие сем. Отр. Acariformes	208/61,72	281/68,54	142/22,57	631/45,86
Кл. Myriapoda Подкл. Chilopoda	–	44/10,73	21/3,34	65/4,72
Подкл. Diplopoda	–	–	2/0,32	2/0,14
Кл. Insecta. Отр. Podura	87/25,82	38/9,27	256/40,70	381/27,69
Отр. Diplura	9/2,67	–	1/0,16	10/0,72
Отр. Hymenoptera, надсем. Ichneumonoidea	–	–	1/0,16	1/0,07
Отр. Coleoptera	1/0,30	–	1/0,16	2/0,15
Личинки насекомых	2/0,59	2/0,49	4/0,63	8/0,58
Всего других почвенных обитателей, экз.	337	410	629	1376
Количество проб	10	10	10	30
Количество на 1 пробу, экз.	33,7	41,00	62,9	45,87
Плотность, экз./м ²	13480	16400	25160	18347
Процентное отношение к общему числу почвенных обитателей	59,23	76,64	74,44	70,60
Всего почвенных обитателей (экз.)	569	535	845	1949
Количество проб	10	10	10	30
Количество на 1 пробу, экз.	56,9	53,5	84,5	64,97
Средняя плотность почвенного населения, экз./м ²	22760	21400	33800	25987

Примечание. * – виды, принимающие участие в цикле развития ленточных червей из сем. Anoplocephalidae.
В числителе – количество экземпляров, в знаменателе – индекс доминирования, выраженный в процентах.

Таблиця 2

Распределение панцирных клещей и других почвенных обитателей по станциям отработанного
террикона шахты им. Уточкина (Моспино, г. Донецк)

Вид	Вершина	Склон	Всего
1	2	3	4
<i>Ctenacarus araneola</i> (Gr.)	–	1/0,83	1/0,56
<i>Sphaerochthonius splendidus</i> (Berl.)	3/5,17	26/21,67	29/16,29
<i>S. dilutus</i> Sergienko	–	14/11,67	14/7,87
<i>Cosmochthonius lanatus</i> Mih.	2/3,45	34/28,33	36/20,23
<i>Phylozetes emmae</i> Berl.	7/12,06	26//21,67	33/18,54
<i>Brachychthonius immaculatus</i> Forssl.	5/8,62	8/6,66	13/7,30
<i>Metabelba pulverulenta</i> (Koch)	–	1/0,83	1/0,56
<i>Tectocepheus velatus</i> Mich. *	4/6,89	–	4/2,25
<i>Micropopia minus</i> (Paoli)	–	3/2,50	3/1,69
<i>Ramusella clavipectinata</i> (Mih.)	2/3,45	–	2/1,12
<i>Discoppia cylindrica</i> (Perez-Inigo)	–	1/0,83	1/0,56
<i>Passalozetes africanus</i> Gr.	1/1,72	–	1/0,56
<i>Zygoribatula terricola ucrainica</i> lord.	–	2/1,67	2/1,12
<i>Z. thalassophila</i> Gr.	27/46,58	2/1,67	29/16,29
<i>Schelorbates latipes</i> (Koch)*	6/10,34	2/1,67	8/4,50
<i>Euphthiracarus cribrarius</i> (Berl.)	1/1,72	–	1/0,56
Всего панцирных клещей (имаго), экз.	58	120	178
Количество проб	10	10	20
Количество имаго на 1 пробу	5,8	12,0	8,9
Плотность, экз./м ²	2320	4800	3560
Количество видов:	10	12	16
Доминирующих	6	5	6
Частых	2	1	2
Редких	2	6	8
Процентное отношение к общему числу панцирных клещей	93,55	96,77	95,70
Количество преимагинальных фаз (личинки и нимфы) панцирных клещей	4	4	8
Количество проб	10	10	20
Количество на 1 пробу, экз.	0,4	0,4	0,4
Плотность, экз./м ²	160	160	160
Процентное отношение к общему числу панцирных клещей	6,45	3,23	4,30
Всего панцирных клещей, экз.	62	124	186
Количество проб	10	10	20
Количество на 1 пробу, экз.	6,2	12,4	9,3
Плотность, экз./м ²	2480	4960	3720
Процентное отношение панцирных клещей к общему числу почвенных обитателей	13,96	19,78	17,37
Кл. Nematoda	5/1,31	2/0,40	7/0,79
Кл. Oligochaeta	–	2/0,40	2/0,23
Кл. Crustacea, Отр. Isopoda	–	1/0,20	1/0,11
Кл. Arachnida. Отр. Parasitiformes, надсем. Gamasoidea	9/2,36	23/4,57	32/3,62
Отр. Acariformes, сем. Acaridae	–	1/0,20	1/0,11
Прочие сем. Отр. Acariformes	232/60,73	222/44,14	454/51,30
Кл. Myriapoda Подкл. Chilopoda	–	9/1,79	9/1,02
Кл. Insecta, Отр. Podura	33/8,64	155/30,81	188/21,24
Отр. Diplura	14/3,66	–	14/1,58
Отр. Homoptera, подотр. Aphidinea	61/15,97	80/15,90	141/15,93
Отр. Thysanoptera	1/0,26	–	1,011
Личинки насекомых	27/7,07	8/1,59	35/3,96
Всего других почвенных обитателей, экз.	382	503	885
Количество проб	10	10	20
Количество на 1 пробу, экз.	38,2	50,3	44,25
Плотность, экз./м ²	15280	20120	17700
Процентное отношение к общему числу почвенных обитателей	86,04	80,22	82,63

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4
Всего почвенных обитателей (экз.)	444	627	1071
Количество проб	10	10	20
Количество на 1 пробу, экз.	44,4	62,7	53,55
Средняя плотность почвенного населения, экз./м ²	17760	25080	21420

Примечание. * – виды, принимающие участие в цикле развития ленточных червей из сем. Anoplocephalidae.
В числителе – количество экземпляров, в знаменателе – индекс доминирования, выраженный в процентах.

Результаты и обсуждение. Эксплуатация шахты № 12 г. Моспино завершена в 1960 году. В течение более чем 45 лет террикон спонтанно зарос сорно-рудеральной растительностью, начиная с его подножья. В основании преобладали пырей ползучий, полынь горькая, полынь серебристая, бодяк украинский. На склоне и вершине кроме полыни, местами произрастает робиния лжеакация, груша лесная, абрикос, вишня, мхи и в основном мятлик луковичный – *Poa bulbosa* L. Грунт проб пылевидный с кусочками угля и пластинками породы. На вершине в поверхностном слое почвы (0-10 см.) в 10-ти пробах учтено максимальное количество панцирных клещей 232 экз. (40,77%), средняя плотность – 9280 экз./м². Из общего числа панцирных клещей их личинки и нимфы составили 41,38% (96 экз.), что свидетельствует о благоприятных условиях их жизнедеятельности в дернине мятлика луковичного. Определено 18 видов панцирных клещей. Доминировали 5 видов: *Brachychthonius immaculatus* Forssl. – 25,74%, доминант вершины и основания, единичен на склоне; *Liochthonius alpestris* (Forssl.) – 28,67%, доминант трех стадий; *Hermanniella punctulata* Berl. – 5,14%, на склоне в основании не встречался; *Tectocephus velatus* Mich. – 19,85%, редок в основании, на склоне не встречался; *Zygoribatula thalassophila* Gr. – 5,14%, редок в двух стадиях. Часто встречались 2 и редко 10 видов (см. табл. 1, рис.1). Для сравнения отмечаем, что в октябре 1985 г на вершине террикона шахты им. Куйбышева г. Донецка обнаружено 9 экз. (13,85%), плотность 360 экз./м²) 4-х видов: *Sphaerochthonius splendidus* (Berl.), *Nothrus biciliatus* Koch, *Ramusella clavipectinata* (Paoli), *Protoribates capucinus* Berl.. На вершине шахты № 4 в октябре 1985 г. также собрано небольшое количество панцирных клещей – 63 экз. (27,51%). Плотность клещей не большая – 2520 экз./м². Видовой состав малочисленный – 7. Доминировали 3 вида: *Zygoribatula frisiae* (Oudms.), *Z. thalassophila* Gr., *Pilogalumna allifera* (Oudms.). Как видно на вершинах подобных терриконов видовое богатство и обилие панцирных клещей невысокое, обусловленное медленными сукцессионными процессами. Видовой состав и доминанты переменны, зависят от мест расположения терриконов на изначальных участках целинной степи [1-2]. Кроме панцирных клещей были учтены другие почвенные обитатели на вершине шахты № 12 – 337 экз. (59,23%), плотность – 13480 экз./м². Преобладали коллемболы и сборная группа акариформных клещей. Часто встречались гамазовые клещи. Остальные представители (тироглифоидные, краснотелковые клещи, двухвостки, жуки, личинки насекомых) были малочисленны. Общая численность почвенного населения составила 569 экз. со средней плотностью 22760 экз./м², что свидетельствует об активном участии панцирных клещей и других членистоногих в почвообразовательных процессах на спонтанно заросших отвалах угольных шахт.

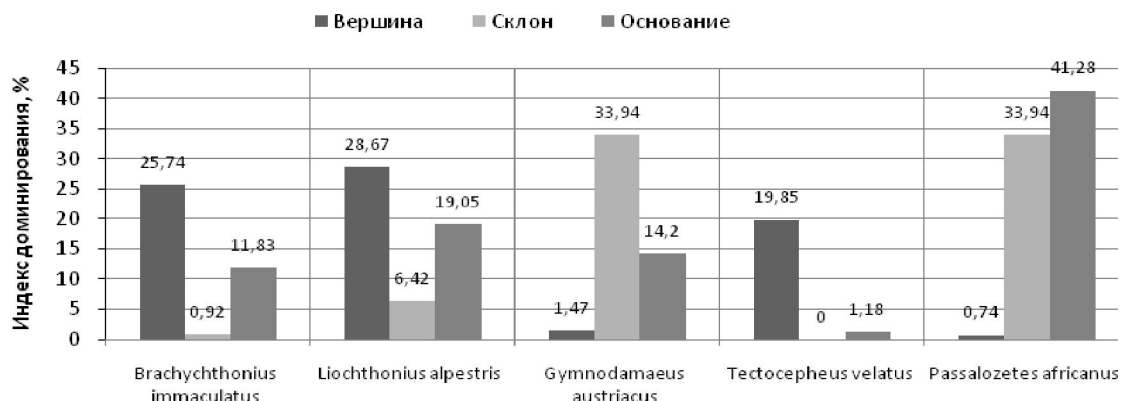


Рис. 1. Динамика доминирующих видов панцирных клещей в стадиях спонтанно заросшего террикона шахты № 12 г. Моспино (октябрь 2009 г.)

На вершине отвала высотой до 8 м шахты Уточкина, закрытой еще в довоенные годы, преобладал мятлик луковичный. Панцирных клещей собрано в 3,7 раза меньше, чем на вершине отвала шахты № 12 – 62 экз. (13,96%), плотность – 2480 экз./м². Определено 10 видов. Доминировали 6 видов:

Sphaerochthonius splendidus (Berl.) – 5,17%, *Phylozetes emmae* Berl. – 12,06%, *Brachychthonius immaculatus* Forssl. – 8,62%, *Tectocepheus velatus* Mih. – 6,89%, *Zygoribatula thalassophila* Gr. – 46,58%, *Scheloribates latipes* (Koch) – 10,34%. Часто и редко встречались по 2 вида (табл. 1; рис. 2). Для двух вершин отмечен общим доминирующим видом *B. immaculatus* (рис. 1, 2). На отвале шахты Уточкина отмечены 4 вида низших панцирных клещей, из которых доминировали 3 вида (см. табл. 2). Других членистоногих добыто 382 экз. (86,04%), плотность 19280 экз./м². Доминировали коллемболы, тли, личинки насекомых и сборная группа акариформных клещей. Часто встречались двухвостки, гамазовые клещи. Остальные представители малочисленны. Общая численность почвенного населения составила 444 экз. с довольно высоким обилием – 17760 экз./м² для антропогенных экотопов.

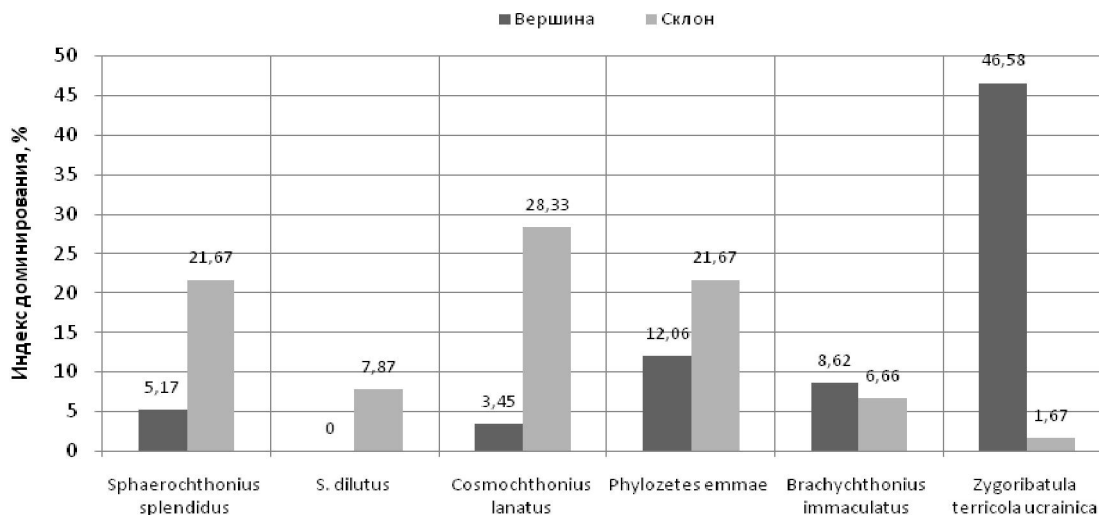


Рис. 2. Динамика доминирующих видов панцирных клещей в станциях спонтанно заросшего террикона шахты им. Уточкина г. Моспино (октябрь 2009 г.)

На склоне шахты № 12 собрано панцирных клещей в 1,8 раза меньше, чем на вершине – 125 экз. (23,36%), плотность – 5000 экз./м². Видовое богатство небольшое – 11. Часто встречался 1 и редко – 4 вида. Доминировали 4 вида: *Liochthonius alpestris* (Forssl.) – 6,42%, доминант трех стаций; *Gymnodamaeus austriacus* Will. – 33,94%, доминант двух стаций, редок на вершине; *Passalozetes aphricanus* Gr. – 41,28%, единичен на вершине, отсутствовал в основании; *Schaeloribates laevigatus* (Koch) – 8,25%, частый в основании, не встречался на вершине (см. табл. 1; рис. 1). Как видно, доминирующие виды в трех стациях отвала распределены неравномерно, что, очевидно, связано с различием экспозиций стационарных участков. Других почвенных обитателей учтено 410 экз. (76,64%), плотность – 16400 экз./м². Преобладали гамазовые клещи, коллемболы, многоножки и сборная группа акариформных клещей. Общая численность почвенных обитателей незначительно меньше, чем на вершине, – 535 экз., плотность 21400 экз./м², что свидетельствует о благоприятных сукцессионных процессах.

На склоне отвала шахты им. Уточкина панцирных клещей обнаружено в 2 раза больше, чем на его вершине – 124 экз. (19,78%), плотность – 4960 экз./м². Видовой состав небольшой – 12. Часто встречался 1 и редко – 6 видов. Доминировали 5 видов: *Sphaerochthonius splendidus* (Berl.) – 21,67%, *S. dilutus* Serg. – 11,67%, *Cosmochthonius lanatus* Mih. – 28,33%, *Phylozetes emmae* Berl. – 21,67%, *Brachychthonius immaculatus* Forssl. – 6,66% (табл. 2, рис. 2). В этой стации характерной чертой является наличие большого количества доминантов низших видов панцирных клещей, что, очевидно, связано с обилием их в первозданной целинной степи, на которой был сформирован отвал (террикон). При формировании отвала почвенные обитатели отступали на его периферию, затем по происшествию многих десятилетий отмечается возврат их на отвал по мере его зарастания сорно-рудеральной растительностью. На склоне шахты им. Уточкина других почвенных обитателей собрано 503 экз. (80,22%), плотность – 20120 экз./м². Доминировали из насекомых коллемболы, тли, сборная группа акариформных клещей. Часто встречались гамазовые клещи. Остальные представители были малочисленны: нематоды, олигохеты, мокрицы, тироглифоидные клещи, многоножки, личинки насекомых. Общая численность почвенного населения для подобного рода стаций высокая – 627 экз., плотность – 25080 экз./м² и, очевидно, обусловлена наличием в основании отвала местной мусорной свалки (табл. 2). На склонах отвалов шахт г. Донецка им. Куйбышева и № 4 почвенных обитателей было в 4,2 – 2,9 раза меньше, чем на склонах отвалов шахт г. Моспино – 5960 – 8440 экз./м², соответственно [2].

В основании отвала шахты № 12, где преобладают пырей ползучий, полынь горькая, полынь серебристая, бодяк полевой и другая сорно-рудеральная растительность, собрано 216 экз. (25,56%) панцирных клещей со средней плотностью 8640 экз./м². Определено максимальное количество видов среди исследуемых стаций двух отвалов – 24. Часто встречались 7 и редко – 10 видов. Доминировали 7 видов: *Brachychthonius immaculatus* Forssl. – 11,83%, *Liochthonius lapponicus* (Trag.) – 7,69%, *L. alpestris* (Forssl.) – 10,05%, *Gymnodamaeus austriacus* Will. – 14,20%, *Suctobelbella alloenasuta* Moritz – 9,47%, *Oribatula angustollamelata* Iord. – 9,47%, *Protoribates capucinus* Berl. – 7,10% (см. табл. 1, рис. 1). На отвале шахты им. Куйбышева (г. Донецк) обилие панцирных клещей в 7,7 раза меньше (1120 экз./м²). Видовой состав в 1,8 раза меньше (13), чем на шахте № 12, что связано с высотой отвала. В период ливней с террикона к основанию смываются сероводородные вещества, что несомненно пагубно воздействуют на численность панцирных клещей, особенно на преимагинальные фазы с нежным хитиновым покровом [2]. Других обитателей собрано больше, чем на склоне и вершине – 629 экз. (74,44%), плотность – 25160 экз./м². Всего почвенного населения – 845 экз., плотность – 33800 экз./м². Доминировали более приспособленные к экстремальным условиям обитания представители – гамазовые клещи и коллемболы, а мокрицы, акаридиевые клещи, кивсяки, двухвостки, жуки, наездники и личинки насекомых были единичны (см. табл. 1).

Выводы. Таким образом, на двух шахтных угольных отвалах г. Моспино из 50 проб добыто 759 экз. панцирных клещей, составивших 25,13% от всего учтенного почвенного населения со средней плотностью 6072 экз./м². Определено всего 39 видов, относящихся к 27 родам, 21 семействам. Доминировали и часто встречались по 9 видов. Редко встречались 24 вида. Других почвенных обитателей учтено 2261 экз. (74,87%), плотность – 18080 экз./м². Всего почвенного населения – 3020 экз., 24160 экз./м². Доминировали гамазовые клещи, коллемболы, тли и акариформные клещи. Из количественных показателей видно, что одним из доминантов почвенного зооценоза являются панцирные клещи. Численность которых зависит от экспозиции стации, водно-химических и других эдафических условий, степени зарастания отвала сорно-рудеральной растительностью и биологических особенностей каждого вида. Впервые отмечена высокая численность доминирующих видов низших панцирных клещей. Основу зооценоза заросших породных отвалов составляют панцирные, гамазовые и другие акариформные клещи и коллемболы, выступающие как пионерные группы в заселении отвалов и принимают участие в восстановительных процессах верхнего слоя почвы.

РЕЗЮМЕ

У 2009 р. проведено дослідження з стаціонального розподілу панцирних кліщів і інших ґрунтових мешканців на спонтанно зарослих породних відвалах шахт м. Моспіно Донецької області. На відвалі шахти № 12 у трьох стациях з 30 проб враховано 573 екз. (29,40%), щільність – 7640 екз./м² панцирних кліщів з невеликим видовим складом – 31 (вершина – 18, схил – 11, підстава – 24). Домінували 5 видів: *Brachychthonius immaculatus* Forssl. – 13,53%, *Liochthonius alpestris* (Forssl.) і *Gymnodamaeus austriacus* Will. – По 15,22%, *Tectocephus velatus* Mich. – 7,00%, *Passalozetes africanus* Gr. – 11,11%. Інших ґрунтообитателів враховано 1376 екз. (70,60%), щільність – 18 347 екз./м². Домінували гамазові кліщі – 18,46%, інші акаріформні кліщі – 45,86% і коллемболи – 27,69%. На відвалі шахти ім. Уточкіна з 20 проб вилучено 186 екз. (17,37%), з низькою щільністю 3720 екз./м² і мінімальним видовим спектром – 16 (вершина – 10, схил – 16). Домінували 6 видів: *Sphaerochthonius splendidus* (Berl.) – 16,29%, *S. dilutus* Serg. – 7,87%, *Cosmochthonius lanatus* Mich. – 20,23%, *Phylozetes emmae* Berl. – 18,54%, *Brachychthonius immaculatus* Forssl. – 7,30%, *Zygoribatula talassophila* Gr. – 16,29%. Інші представники ґрунтового населення склали 82,63% (885 екз.) з досить високим достатком для подібного роду екоотопів – щільність 17700 екз./м². Домінували збірна група акаріформних кліщів – 51,30%, коллемболи – 21,24% і попелиці – 15,93%. Всього на двох відвалах виявлено 39 видів панцирних кліщів з 27 пологів і 21 сімейства. Домінували 9 видів. Відзначено високу чисельність 5-ти видів нижчих панцирних кліщів, що відзначено вперше для рекультивованих і спонтанно зарослих породних відвалів шахт Донбасу.

SUMMARY

In 2009 the researches on statial distribution of oribatid mites and other soil inhabitants on dumps of shafts of Mospino of the Donetsk region are carried out. On a dump of shaft № 12 in three stations from 30 tests of 573 exemplars (29,40%), density 7640 exemplars/m² of oribatid mites with small specific composition – 31 (top – 18, incline – 11, basis – 24) are taken into account. 5 species are dominated: *Brachychthonius immaculatus* Forssl. – 13,53%, *Liochthonius alpestris* (Forssl.) and *Gymnodamaeus austriacus* Will. – 15,22%, *Tectocephus velatus* Mich. – 7,00%, *Passalozetes africanus* Gr. – 11,11%. Others soil inhabitants are 1376 exemplars (70,60%), density – 18347 exemplars/m². Gamasina mites – 18,46%, others Acariformes mites – 45,86% and Collembolla – 27,69% are dominated. On a dump of the Utochkin shaft from 20 tests, 186 exemplars are extracted (17,37%), with low density 3720 exemplars/m² and minimum species spectrum – 16 (top – 10, incline – 16). 6 species are dominated: *Sphaerochthonius splendidus* (Berl.) – 16,29%, *S. dilutus* Serg. – 7,87%, *Cosmochthonius lanatus* Mich. – 20,23%, *Phylozetes emmae* Berl. – 18,54%, *Brachychthonius immaculatus* Forssl.

– 7,30%, *Zygoribatula talassophila* Gr. – 16,29%. Other representatives of the soil population have made 82,63% (885 exemplars) with a rather high abundance for a similar ecotops – density 17700 exemplars/m². The group of Acariformes mites – 51,30%, Collembolla – 21,24% and Psylloidea – 15,93% are dominated. In total on two dumps 39 species of oribatid mites of 27 genera, 21 families are revealed. 9 species are dominated. The high number of 5 species of lowest oribatid mites is marked, that is marked for the first time for dumps of shafts of Donbass.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ярошенко Н.Н. Экология оribатидных клещей (Acariformes, Oribatei) естественных и техногенных ландшафтов Украины: Автореф. дис. на соискание научной степени докт. биол. наук: спец. 03.00.16 «Экология» / Н.Н.Ярошенко. – М., 1992. – 45 с.
2. Ярошенко Н.Н. Почвенные зооценозы промышленных экосистем Донбасса / Н.Н.Ярошенко. – Донецк: ДонГУ, 1999. – 294 с.
3. Буланова-Захваткина Е.М. Панцирные клещи-орибатиды / Е.М.Буланова-Захваткина. – М.: Высш. шк., 1967. – 254 с.
4. Гиляров М.С. Зоологический метод диагностики почв / М.С.Гиляров. – М.: Наука, 1965. – 278 с.
5. Кауричев И.С. Практикум по почвоведению / И.С.Кауричев. – М.: Колос, 1973. – С. 24-28.
6. Фасулати К.К. Полевое изучение наземных беспозвоночных / К.К.Фасулати. – М.: Высш. шк., 1971. – 424 с.
7. Беклемишев В.Н. Термины и понятия, необходимые при количественном изучении популяций эктопаразитов и нидиколов / В.И.Беклемишев // Зоол. журн. – 1961. – Т. 40, вып. 2. – С.143-158.

Поступила в редакцию 15.04.2010 г.

І Н Ф О Р М А Т И К А , О Б Ч И С Л Ю В А Л Ь Н А
Т Е Х Н І К А Т А А В Т О М А Т И З А Ц І Я

УДК 519.876.2

ІНФОРМАЦІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ СППР «АУДИТ»

Т.В.Нескородева

Вступ. Одним із елементів ринкової економіки є система фінансово-економічного контролю і управління, що у цей час формується в Україні. Важливе місце в цій системі належить незалежному і внутрішньому аудиту. Це пояснює об'єктивну потребу в розвитку аудиту як способу захисту інтересів користувачів інформації про фінансово-майновий стан підприємств.

Дослідження існуючих методів розв'язання задач аудиту дозволило встановити, що їхнє розв'язання на кожному рівні характеризується аналізом кожного показника з метою виявлення невідповідності між його значеннями за інтервали квантування періоду перевірки і взаємозв'язків між показниками з метою виявлення невідповідності між показниками доходу і видатків на третьому рівні, між показниками операцій за інтервали квантування та по кожній операції на другому і першому рівнях відповідно [1 – 3]. Розв'язання задач аналізу базується на особистому досвіді аудитора або на моделях оцінювання показників і здійснюється в умовах неповної інформації щодо об'єкту. Існуючі моделі припускають статистичні оцінки показників, але малопридатні для оперативного аналізу і оцінювання і не дозволяють одержувати ефективні оцінки для різних варіантів станів аналізованих об'єктів аудиту. Виявлені особливості багатоваріантного аналізу і структурування рівнів перевірки визначають постановку задачі поліваріантного аналізу та технологію обробки інформації, для якої необхідно розробити математичне забезпечення.

Функціональні особливості програмних комплексів, які існують в області аудиту (наприклад, система AuditNET), зводяться до автоматизації перевірки арифметичних залежностей між показниками, розрахунку їхніх вибірових характеристик і не дозволяють розв'язувати задачі поліваріантного аналізу і оцінювання в умовах неповної інформації щодо об'єкту, одержувати рекомендації при прийнятті рішень відносно області перевірки і вірогідності даних, що перевіряються.

Основний розділ. Розробка інформаційної технології СППР «Аудит» при аналізі діяльності підприємства виконана на підставі проведеного аналізу діяльності підприємства як об'єкту аудиту, формалізації показників діяльності, структури їхніх взаємозв'язків, послідовності розрахунку, розроблених варіантах моделей залежностей [5, 6] і аналізу структури аудиту та виділених задач аудитора [7].

Дослідження діяльності підприємства як об'єкту аудиту включає формалізацію взаємозв'язків характеристик діяльності підприємства, дослідження особливостей технології їх обліку з метою використання їх для опису предметної області аналізу в базі знань ЕС аудиту, аналіз характеристик діяльності підприємства, постановку задачі поліваріантного аналізу і класифікацію змінних системи аналізу.

Взаємозв'язки характеристик діяльності підприємства формалізовані у вигляді залежностей:

$$m(Oi^{\pm}(E_{n_e}, E_{n_g}), t) = \sum_{l^{\pm}(n_e, n_g), t=1}^{L^{\pm}((n_e, n_g), t)} m(\hat{I}^{\pm}(l^{\pm}(n_e, n_g), t)), \quad (1)$$

$$m(Oi^{\partial}(t)) = \sum_{\substack{E_{n_e} \subset A, \\ (E_{n_e}, E_{n_g}) \in \mathcal{G}^2(\bar{a})}} m(Oi^{+}(E_{n_e}, E_{n_g}), t) + \sum_{\substack{E_{n_e} \subset \bar{I}, \\ (E_{n_e}, E_{n_g}) \in \mathcal{G}^2(\bar{a})}} m(Oi^{-}(E_{n_e}, E_{n_g}), t), \quad (2)$$

$$m(Oi^{r(vid)}(t)) = \sum_{\substack{E_{n_e} \subset \bar{I}, \\ (E_{n_e}, E_{n_g}) \in \mathcal{G}^2(r(vid))}} m(Oi^{+}(E_{n_e}, E_{n_g}), t) + \sum_{\substack{E_{n_e} \subset A, \\ (E_{n_e}, E_{n_g}) \in \mathcal{G}^2(r(vid))}} m(Oi^{-}(E_{n_e}, E_{n_g}), t), \quad (3)$$

де t – період обліку, Oi – господарська операція, $\hat{I}$ – множина операцій, A – множина господарських засобів підприємства (сировина, готова продукція, кошти), $\bar{I}$ – множина господарських джерел підприємства (поточні зобов'язання, доходи і результати діяльності), E – підмножина господарських засо-

бів і джерел, n_e, n_g – вид підмножини господарських засобів і джерел, $O_i^{\pm}(E_{n_e}, E_{n_g})$ – множини операцій, які приводять до руху пари множин (E_{n_e}, E_{n_g}) в «прямому» і «зворотньому» напрямку відповідно, l – номер операції, L – кількість операцій, $\mathcal{G}$ – система підмножин множини $A \cup \bar{I}$, $\mathcal{G}^2 = \mathcal{G} \times \mathcal{G}$, $\mathcal{G}^2(\ddot{a}) \subset \mathcal{G}^2$, $\mathcal{G}^2(r(vid)) \subset \mathcal{G}^2$, ∂ – доход, $r(vid)$ – вид витрат, m – міра, грошові од.

Результати основної і фінансової діяльності позначимо: $SP(t) = m(O_i^{\ddot{a}}(t))$, $OP(t) = m(O_i^{r(OP)}(t))$, $RK(t) = m(O_i^{r(RK)}(t))$, де SP – доход від основної діяльності, OP – відрахування від доходу, RK – витрати по короткотермінових кредитах. Собівартість реалізованої продукції SS визначає залежність

$$SS(t) = m(O_i^{r(\ddot{B})}(t)) + \mu(E_{n'})|_{t_0+t} - \mu(E_{n'})|_{t_0} + \mu(E_{n''})|_{t_0+t} - \mu(E_{n''})|_{t_0}, \quad (4)$$

де PP – виробничі витрати, t_0 – початок періоду обліку, $\mu(E_{n'})$ – залишки готової продукції (грошові од.), $\mu(E_{n''})$ – незавершене виробництво (грошові од.).

Дослідження особливостей технології обліку показників, які визначені в (1) – (4) дозволило здійснити формалізацію і класифікацію змінних діяльності підприємства на трьох рівнях обліку і взаємозв'язків між ними. Це дозволило встановити показники які утворюють предметну область аналізу і здійснити класифікацію змінних ЕС аудиту з урахуванням виділених задач на трьох рівнях. Розв'язання задач аудиту починається з третього рівня, на вхід якого в режимі аналізу надходять показники по видах $k \in K_3 \subseteq \{1, 4\}$ результатів основної і фінансової діяльності за планові періоди T_m , $m \in M_3$ (m – номер планового періоду (декади, місяця, кварталу) у періоді перевірки T (квартал, півріччя, рік), $M_3 \subseteq M = \{1, Nm\}$) і варіант підмножини аналізу $\gamma_3 \in K_3 \times M_3$:

$$XPR^3 = \{Rz_k(T_m), (k, m) \in K_3 \times M_3, \gamma_3\}, \quad (5)$$

де $Rz_1 = SS, Rz_2 = SP, Rz_3 = OP, Rz_4 = RK$.

Вихідними змінними третього рівня є оцінені (прогнозовані) значення результатів основної і фінансової діяльності по спостереженням на обраному варіанту підмножини аналізу і похибки отриманих оцінок:

$$YPR^3 = \{Rz_k(T_m)_{\gamma_3}^{pr}, dRz_k(T_m)_{\gamma_3}^{pr}, (k, m) \in K_3 \times M_3 \setminus \gamma_3\}, \quad (6)$$

які разом із вхідними змінними XPR^3 режиму аналізу надходять на вхід задачі оцінки вірогідності показників: $XZakl^3 = \{XPR^3, YPR^3\}$. Розв'язком, цієї задачі є висновок щодо вірогідності результатів діяльності:

$$YZakl^3 = \{Zakl[Rz_k(T_m)], (k, m) \in K_3 \times M_3 \setminus \gamma_3\}. \quad (7)$$

На підставі висновків третього рівня $YZakl^3$ здійснюється прийняття рішень відносно необхідності перевірки на другому рівні (сукупності показників, періоду і рівня перевірки). При цьому визначаються види показників $k \in K_2 \subseteq K_3$, що аналізуються на другому рівні або періоди аналізу $m \in M_1 \subseteq M_3$ на першому рівні (другому часовому рівні). На вхід другого рівня поступають суми операцій $S_e^g(T_m)$ за планові періоди T_m , $m \in M_3$ по видах показників $k \in K_2$, обраним на третьому рівні і варіант підмножини аналізу γ_k^2 :

$$XPR_k^2 = \{S_e^g(T_m), (c_e^g, m) \in R^k \times M_3, \gamma_k^2\}, \quad k \in K_2, \quad (8)$$

де $R^k = \{p_k = \overline{1, P_k}\}$, p_k і P_k – номер і кількість ребер графа G^k структури операцій основної і фінансової діяльності показника Rz_k відповідно. Результатом оцінки на другому рівні є прогнозовані значення сум операцій по спостереженням на обраному варіанту підмножини аналізу γ_k^2 і похибки отриманих оцінок:

$$YPR_k^2 = \left\{ S_e^g(T_m)_{\gamma_k^2}^{pr}, dS_e^g(T_m)_{\gamma_k^2}^{pr}, (c_e^g, m) \in R^k \times M_3 \setminus \gamma_k^2 \right\}, \quad k \in K_2. \quad (9)$$

Вхідні і вихідні змінні першого рівня перевірки мають вигляд:

$$XPR_m^1 = \left\{ SL_e^g(j_m), (c_e^g, j_m) \in R \times J_m, \gamma_m^1 \right\}, \quad m \in M_1, \quad (10)$$

$$YPR_m^1 = \left\{ SL_e^g(j_m)_{\gamma_m^1}^{pr}, dSL_e^g(j_m)_{\gamma_m^1}^{pr}, (c_e^g, j_m) \in R \times J_m \setminus \gamma_m^1 \right\}, \quad m \in M_1, \quad (11)$$

де $J_m = \{j_m = \overline{1, r_m}\}$, j_m, r_m – номер і кількість інтервалів квантування планового періоду T_m відповідно, SL_e^g – суми операцій, $R = \bigcup_{k \in K_3} R^k$, γ_m^1 – підмножина аналізу.

Аналіз характеристик основної і фінансової діяльності підприємств показав, що вони мають нестационарний і випадковий характер. Дослідження взаємозв'язків між цими характеристиками дозволило встановити, що між ними існують поліваріантні залежності. Виходячи з особливостей взаємозв'язків процесу ЕС аудиту, як об'єкту ІТ для їхнього опису застосований апарат теорії випадкових процесів.

Формалізація і розв'язання задачі поліваріантного аналізу показників основної і фінансової діяльності підприємства машинобудівної галузі з метою використання отриманих залежностей в базі знань ЕС аудиту наведені в [5,6]. Формування залежностей між показниками здійснено на підставі припущення, що розглядається система з неповною інформацією щодо об'єкту. Формальна постановка задачі поліваріантного аналізу (критерій оцінки залежності) представлена у вигляді функціонала

$$M\{(w(\tilde{x}, \tilde{y}) - m_\gamma(\tilde{x}, \tilde{y}))^2 | F_\gamma\} \rightarrow \min_{m_\gamma(\tilde{x}, \tilde{y})}, \quad (12)$$

де $m_\gamma(\tilde{x}, \tilde{y}) \in \{g(w_\gamma(x, y))\}$, w – випадковий процес, (x, y) – змінні процесу, γ – множина змінних, що відповідають варіанту станів процесу $w(x, y)$, які „спостерігаються” (підмножина аналізу), $w_\gamma(x, y)$ – звуження процесу w на криву спостережень γ , g – вимірна функція, $F_\gamma = \sigma\{w_\gamma(x, y)\}$ – σ -алгебра подій, породжена звуженням процесу $w_\gamma(x, y)$, $m_\gamma(\tilde{x}, \tilde{y})$ – залежність станів процесу $w(\tilde{x}, \tilde{y})$, які „не спостерігаються” від звуження $w_\gamma(x, y)$.

На підставі проведеного аналізу структури аудиту, виділених задач аудитора, формалізації показників діяльності, структури їхніх взаємозв'язків, послідовності розрахунку і розроблених варіантах моделей залежностей запропоновано функціональну схему СППР «Аудит» при аналізі діяльності підприємства; здійснено постановки, формалізацію задач і розроблено інформаційну технологію СППР «Аудит»; виконано перевірку працездатності моделей і ІТ на основі імітаційного моделювання предметної області аналізу та чисельний аналіз роботи системи із експертним оцінюванням прийнятих рішень.

СППР «Аудит» представлено у вигляді системи з ідентифікатором у контурі аналізу, який служить для параметричної ідентифікації при завданні ЛПР нової області перевірки (рівня, періоду і сукупності показників). Аудитор – користувач системи виступає в системі у ролі ЛПР. Дослідження основних задач, що розв'язуються при аналізі діяльності підприємства, постановка задачі поліваріантного аналізу дозволили поставити та формалізувати задачі оцінювання по варіантах спостережень і формування висновків.

Фізична постановка задачі формування висновку: із точністю не менше ε і надійністю $1 - \alpha$ скласти висновок $Zakl(Y_{doc})$ щодо вірогідності значення показника предметної області перевірки Y_{doc} . Формальна постановка представлена у вигляді задачі перевірки статистичної гіпотези

$$H_0(Y): Y = Y_{doc}, \quad (13)$$

при конкуруючій гіпотезі $H_1(Y): Y \neq Y_{doc}$. Обмеженням задачі (13) є нерівність: $\mu_\alpha(H_0) < 2\varepsilon Y_{doc}$, де α – рівень значущості, $\mu_\alpha(H_0)$ – міра області прийняття гіпотези $H_0(Y)$ при рівні значущості α .

Розв'язком задачі (13) є значення змінної:

$$Zakl(Y_{doc}) = \begin{cases} 1, & \text{if } (\Delta Y_{doc} \leq \delta Y_\alpha^{pr}) \wedge (\delta Y_\alpha^{pr} < \varepsilon), \\ 0, & \text{if } (\Delta Y_{doc} > \delta Y_\alpha^{pr}) \vee (\Delta Y_{doc} > \varepsilon), \end{cases} \quad (14)$$

де δY_α^{pr} – гранична похибка оцінки Y^{pr} при рівні надійності $1 - \alpha$, ΔY_{doc} – абсолютне відхилення оцінки Y^{pr} від вихідного значення показника Y_{doc} , ε – граничний рівень точності.

Розробка функціональної схеми та формалізація цілей дозволили розробити ІТ СППР «Аудит». Для структурних одиниць СППР «Аудит» розроблені алгоритми їхньої роботи, сформовано базу даних і базу знань, що дало можливість створити програмне забезпечення у вигляді компонентів СППР «Аудит» які є складовим ІТ розробленої системи. За допомогою методів об'єктно-орієнтованого проектування щодо специфікації, конструювання, візуалізації та документування інтелектуальних систем визначені основні характеристики і розроблено функціональну структуру ІТ СППР «Аудит» (рис. 1). З погляду поведінкових особливостей, якими володіє СППР, концептуально було виділено шість груп прецедентів: «визначення вихідних даних», «формування знань», «арифметична перевірка», «аналіз», «формування висновків», «прийняття рішень». Відповідно до поведінкових особливостей СППР була розроблена функціональна структура ІТ.

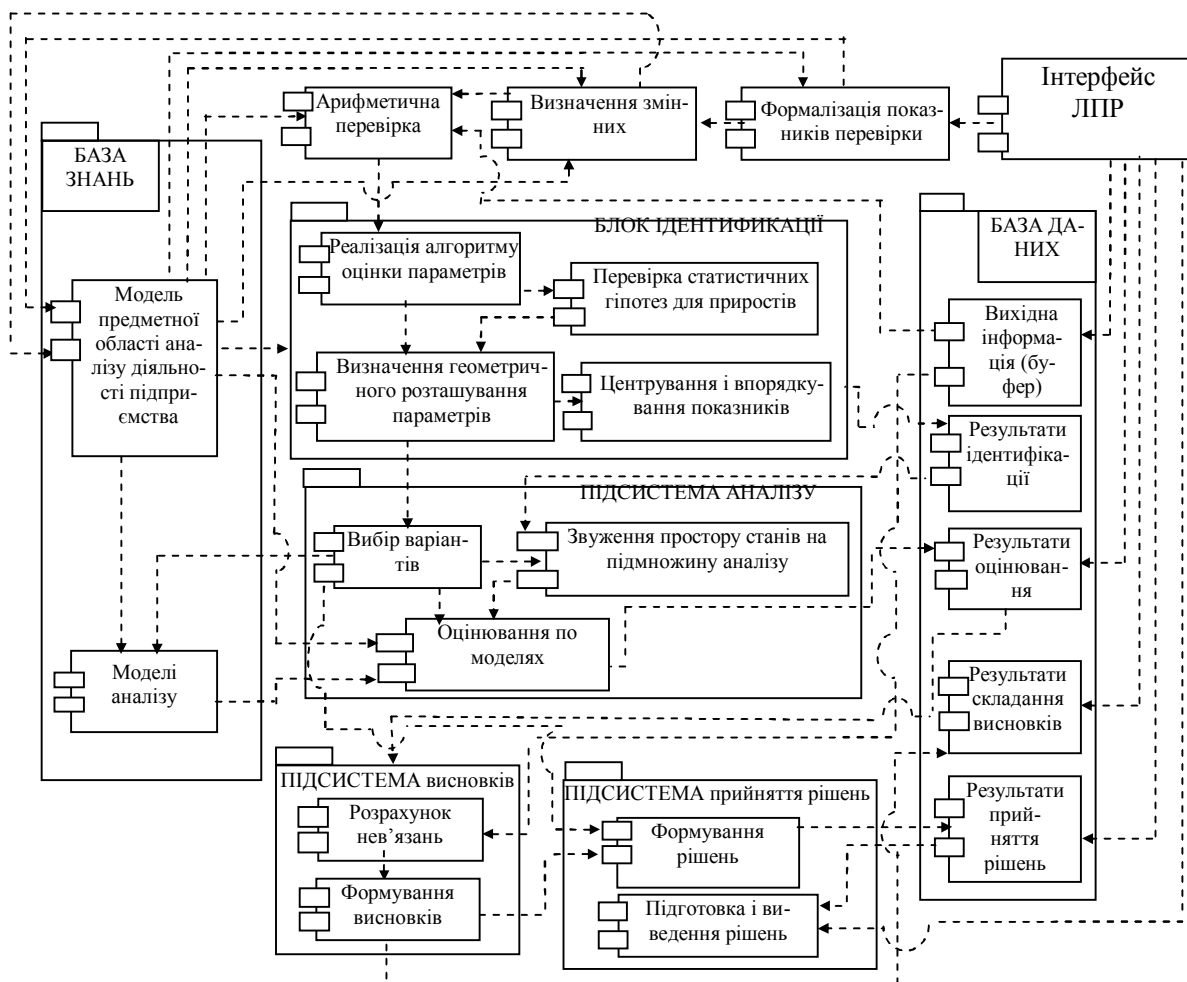


Рис.1. Функціональна структура інформаційної технології СППР «Аудит»

Компонента «інтерфейс ЛПР» забезпечує основну роботу ЛПР і призначена для завдання показників і періоду перевірки на початковому етапі перевірки. ЛПР задає перевірку одного або декількох показників результатів діяльності: $Rz_1 = SS, Rz_2 = SP, Rz_3 = OP, Rz_4 = RK$, які визначені в (5) на третьому рівні, сум часткових оборотів по операціях $S_e^g, (e, g) \in R^k$, які визначені в (8) на другому, один або кілька показників сум часткових оборотів по операціях $SL_e^g, (e, g) \in R^k$, які визначені в (10) на першому рівні і період перевірки T . Показники і період перевірки заносяться в структуру компоненти «формалізація показників перевірки». Також компонента «інтерфейс ЛПР» забезпечує перегляд результатів оцінювання, висновків по періодах квантування періоду перевірки, показникам і варіантам підмножин аналізу, рекомендовані рішення щодо області перевірки на нижніх рівнях обліку. При цьому вся необхідна інформація доступна ЛПР із бази даних, блоків результатів оцінювання, складання висновку і прийняття рішень. У якості ЛПР виступає аудитор.

Основним призначенням компонент «формалізація показників перевірки», «визначення змінних», є завантаження з бази знань денотатів (сутностей) показників, що перевіряються, і показників, від яких вони залежать у відповідні структури реалізованих компонент. Для цього компонента «визначення змінних» реалізує алгоритм визначення змінних аналізу по логіко-формальній моделі діяльності підприємства (зокрема (1) – (3)), що зберігаються в базі знань в блоці «модель предметної області аналізу діяльності підприємства». Також дані компоненти забезпечують завантаження в блок вихідної інформації (буфера) бази даних системи числових значень цих змінних на основі закономірностей обліку основної і фінансової діяльності на трьох рівнях, формалізованих у другому розділі, які також зберігаються в блоці «модель предметної області аналізу діяльності підприємства».

Призначенням компоненти, яка забезпечує арифметичну перевірку є перевірка коректності заповнення документів на обраному рівні перевірки. Компонента виконує завантаження з блоку вихідної інформації баз даних значень змінних і на основі моделей взаємозв'язків показників, що зберігаються в базі знань, реалізує алгоритми обчислення змінних на трьох рівнях обліку по залежностях, які формалізовані в другому розділі роботи.

Блок ідентифікації призначений для визначення варіантів імовірнісних моделей і включає компоненти, що реалізують: алгоритм перевірки статистичних гіпотез для приростів показників, визначення геометричного розташування параметрів, центрування і впорядкування змінних аналізу. Компонента «визначення геометричного розташування параметрів», що забезпечує побудову сітки параметрів, виконує впорядкування (сортування) параметрів дисперсій обчислених компонентою оцінки параметрів і декартовий добуток отриманого вектора на вектор інтервалів квантування періоду перевірки і передачу сітки параметрів компонентам «центрування і впорядкування змінних» і «вибір варіантів». Призначенням компоненти, що забезпечує, центрування і впорядкування показників, є закріплення за кожною точкою сітки параметрів стану об'єкта на основі імовірнісної моделі, що зберігається в блоці «модель предметної області аналізу діяльності підприємства» бази знань системи. Компонента виконує заключний етап обробки вихідних даних і передає їх у відповідні сутності бази даних блоку «результати ідентифікації».

«Підсистема аналізу» забезпечує аналіз діяльності підприємства на основі методу імітаційного моделювання моделі предметної області аналізу, який складає основу технології аналізу. Підсистема реалізує: вибір варіантів підмножин аналізу, звуження простору станів на обраний варіант, оцінювання по моделях. Компонента «вибір варіантів» для побудованої сітки параметрів реалізує вибір варіанта підмножини аналізу по критерію найменшої похибки оцінювання і передачу його компонентам «звуження простору станів на підмножину аналізу» і «оцінювання по моделях». Компонента «звуження простору станів на підмножину аналізу «відповідно до обраних варіантів реалізує визначення змінних оцінювання. Компонента «оцінювання по моделях» забезпечує вивід оціночних значень показників, який базується на моделях аналізу, що зберігаються у базі знань шляхом реалізації алгоритму оцінювання для варіантів звуження відповідно до залежностей розроблених у роботах [5, 6].

Підсистема висновків забезпечує формування висновку щодо вірогідності вихідних значень показників перевірки. Компонента «розрахунок нев'язань» реалізує запит у блоки вихідної інформації та результатів оцінювання і виконує розрахунок відхилень оцінених значень від вихідних. Компонента «формування висновків» на підставі відхилень і помилки оцінювання розрахованої компонентою «оцінювання по моделях» виконує перевірку гіпотези щодо вірогідності вихідних значень.

Підсистема прийняття рішень виробляє рекомендації щодо області перевірки на нижніх рівнях, здійснює підготовку і виведення рішень. Алгоритм підсистеми реалізує логічну схему рекомендацій на кожному рівні, розроблену в роботі. Дана схема виробляє рекомендації трьох видів: по показниках перевірки, по інтервалах квантування періоду перевірки, по варіантах вхідних змінних оцінювання (підмно-

жин аналізу). Доступ до результатів і візуалізація рішень підсистеми прийняття рішень забезпечується компонентом «підготовка і виведення рішень».

Підсистема зберігання даних розділена на логічні блоки: блок, що забезпечує зберігання вихідної інформації та блок з результатами ідентифікації, оцінювання, складання висновків та рекомендованими рішеннями. Система управління базою даних забезпечує інформаційним ресурсом, як користувачів, так і функціональні підсистеми СППР «Аудит» на етапах розв'язання задач і прийняття рішень, організує зберігання даних щодо предметної області, їхню цілісність і безпеку.

Підсистема зберігання знань розділена на два логічних блоки. Перший – блок, що забезпечує зберігання моделі предметної області аналізу діяльності підприємства, яка включає логіко-формальну модель діяльності підприємства (зокрема залежності (1) – (4)); залежності показників на трьох рівнях обліку (зокрема структури перетворення операцій у вигляді графів G^k для показників Rz_k , які визначені в (8)); імовірнісну модель предметної області аналізу. Другий – блок, що забезпечує зберігання логіко-формальних умов варіантів взаємного розташування параметрів показників, варіанти моделей аналізу (зокрема моделі розроблені у роботах [5, 6]). База знань забезпечує ресурсом знань функціональні підсистеми СППР на етапах розв'язання задач визначення змінних аналізу, арифметичної перевірки і оцінювання, організує зберігання знань про предметну область, їхню цілісність і безпеку.

Імітаційне моделювання процесу аналізу діяльності підприємства машинобудівної галузі як складова частина технології аналізу, дозволило оцінити якість прийнятих рішень за допомогою чисельного аналізу розв'язків системи. Для всіх моделей відносна похибка не перевершила 0,1% оцінки по моделі, що відповідно до стандартів аудиту й експертних оцінок аудиторів є задовільним для прийняття рішень. Зіставлення відносних похибок оцінювання по моделях дозволило зробити висновок, що за рахунок перебору варіантів статистичного розташування параметрів показників які „спостерігаються” можливо збільшити точність оцінки на 10% – 30% залежно від рівня, статистичних характеристик вихідних даних і взаємного розташування параметрів показників які „спостерігаються” і „не спостерігаються”. При цьому час вироблення рішень не перевищив 18 хвилин з урахуванням ергономічних показників. Це дозволило зробити висновок про практичну значимість моделей оцінювання і можливості одержувати якісні оцінки показників. Ефективність роботи системи оцінювалась за допомогою чисельного дослідження (табл. 1) при випробуваннях системи на ТОВ «Аудиторська фірма ЕЛАС Фенікс Аудит» яке довело, що витрати робочого часу на проведення перевірки при використанні СППР «Аудит» нижче нормативних, а сума помилок виявлених у результаті використання рекомендацій системи вище, ніж при аудиті того ж підприємства на підставі суб'єктивного прийняття рішень аудитором.

Таблиця 1

Результати практичного використання СППР «Аудит»

Підприємство	Витрати робочого часу, відповідно до нормативів фірми, хв.	Час вироблення рішень при використанні СППР, хв.	Сума помилок виявлених без використання СППР, тис. грн.	Сума помилок виявлених при використанні СППР, тис. грн.
1	106	7	2,256	9,136
2	142	9	3,385	15,876
3	160	9	4,464	25,588
4	182	11	6,855	30,462
5	225	15	7,645	39,943
6	354	18	9,387	46,253

Висновки. В роботі розв'язана актуальна науково-практична задача розробки інформаційної технології поліваріантного аналізу діяльності підприємства, використання якої у практиці аудиту дозволяє збільшити ефективність аналізу інформації щодо діяльності підприємства. У ході досліджень отримані такі результати.

1. Поставлені та формалізовані задачі оцінювання по варіантах спостережень і формування висновків на підставі яких удосконалена технологія вертикального (по періодам) і горизонтального (по показниках) аналізу і прийняття рішень, що дозволяє виконувати комбінований аналіз (по періодам і показникам) і рекомендувати відповідні області перевірки на нижчих рівнях обліку.

2. Розроблено функціональну схему СППР «Аудит», що призначена для роботи у режимі аналізу показників, формування висновків і прийняття рішень. СППР представлена у вигляді системи з ідентифікатором у контурі аналізу, що дозволяє використати її для аудиту підприємств машинобудівної галузі з автоматизованим обліком господарських операцій за повною журнальною формою.

3. На основі методів об'єктно-орієнтованого проектування розроблена ІТ СППР «Аудит» при аналізі діяльності підприємства що дозволяє розв'язувати задачі аналізу і оцінювання показників діяльності підприємства по їх реалізаціях на підмножинах аналізу, приймати ефективні рішення та скоротити витрати часу на проведення аудиту.

РЕЗЮМЕ

Предложена технология поливариантного анализа деятельности предприятия в рамках СППР «Аудит». На основании методов объектно-ориентированного проектирования разработана ИТ СППР «Аудит», которая реализует технологию вертикального (по периодам) и горизонтального (по показателям) анализа и принятия решений, как итеративную процедуру, подчиненную выявлению несоответствия показателей на каждом уровне проверки. Выполнена проверка работоспособности моделей, ИТ и численное исследование решений системы при имитационном моделировании.

SUMMARY

The technology of the polyvariant analysis of the enterprise activity in frameworks SSDM «Audit» is offered. On the basis of object-oriented designing methods it is developed IT SSDM «Audit», which realizes technology vertical (on the periods) and horizontal (on parameters) the analysis and decision-making as the iterative procedure subordinated to revealing of discrepancy of parameters at each level of check. Check of serviceability of models, IT and numerical research of decisions of system is executed at imitating modeling.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дорош Н.І. Аналітичні процедури в аудиті / Н.І.Дорош – К.: Фінанси України. – 2000. – №7. – С.45-47.
2. Четыркин Е.М. Выборочные методы в аудите / Е.М.Четыркин, Н.Е.Васильева – М.: Дело. – 2003. – 144 с.
3. Івахненко С.В. Комп'ютерний аудит. Контрольні методики і технології / С.В.Івахненко. – К.: Знання, 2005. – 286 с.
4. Нескорородева Т.В. Задача восстановления характеристик объекта при аудит-проверке / Т.В.Нескорородева // Штучний інтелект. – Донецьк. – 2006. – № 1. – С.71-78.
5. Нескорородева Т.В. Математическое обеспечение автоматизированной системы принятия решений в аудите / Т.В.Нескорородева // Радіоелектронні і комп'ютерні системи. – Харків. – 2006. № 4 (16). – С.71-75.
6. Криводубский О.А. Математическое обеспечение для интеллектуальной системы принятия решений в аудите / О.А.Криводубский, Т.В.Нескорородева // Штучний інтелект. – Донецьк. – 2007. – № 1. – С. 159-164.
7. Криводубский О.А. Функциональные связи и структура АРМ аудитора / О.А.Криводубский, Т.В.Нескорородева // Автоматизированные системы управления и приборы автоматики. – Харьков. – 2006. – Вып. 134. – С.59-68.

Надійшла до редакції 10.11.2009 р.

УДК 519.6

О ПОЛНОТЕ СИСТЕМЫ АКСИОМ ДЛЯ АЛГЕБРЫ ЯЗЫКОВ, ПРЕДСТАВИМЫХ КОНЕЧНЫМИ ОРИЕНТИРОВАННЫМИ ГРАФАМИ С ОТМЕЧЕННЫМИ ВЕРШИНАМИ

Е.А.Пряничникова,

Государственный университет информатики и искусственного интеллекта

Алгебра Клини является удобным средством для представления языков, задаваемых графами с отмеченными переходами[1]. В работе [2] было показано, что класс алгебр Клини образует конечно-базированное эквациональное квазимногообразие, и доказана полнота системы аксиом, состоящей из тождеств и квазитожеств, для алгебры регулярных языков.

В настоящее время существует ряд актуальных задач, связанных с анализом графов с отмеченными вершинами. Свойства языков, представимых такими графами, изучались в работах [3,4]. В работе [5] вводится алгебра, которая может быть использована при работе с языками, представимыми графами с отмеченными вершинами, аналогично тому, как алгебра Клини используется для регулярных языков.

Основная цель данной работы – на основе системы аксиом алгебры Клини разработать систему аксиом для алгебры языков, представимых в графах с отмеченными вершинами, и доказать ее полноту.

Работа имеет следующую структуру. В разделе 1 вводятся основные определения и обозначения, дается формальная постановка задачи. В разделе 2 формулируются основные результаты и приводятся доказательства.

Основные определения и обозначения. Назовем графом с отмеченными вершинами четверку $G = (Q, E, X, \mu)$, где Q – конечное множество вершин, $|Q| = n$, $E \subseteq Q \times Q$ – множество дуг, X – конечный алфавит отметок вершин, $\mu: Q \rightarrow X$ – функция отметок вершин. Пусть $I \subseteq Q$ – множество начальных, а $F \subseteq Q$ – множество финальных вершин графа. Вершины q_1 и q_2 будем называть смежными, если $(q_1, q_2) \in E$. Путем в графе G будем называть конечную последовательность смежных вершин $l = q_1 q_2 \dots q_k$, где $(q_i, q_{i+1}) \in E$, число $k-1$ будем называть длиной пути, q_1 – начальная вершина пути, q_k – конечная вершина. Пусть X^+ – множество всех непустых слов конечной длины в алфавите X . Элемент $x = \mu(q_1)\mu(q_2)\dots\mu(q_k) = x_1x_2\dots x_k \in X^+$ будем называть отметкой пути l в графе G . Для каждой вершины q определим путь нулевой длины, начинающийся и заканчивающийся в этой вершине. Отметкой нулевого пути будет $x \in X$, такое, что $\mu(q) = x$. Множество отметок всех путей, начальной вершиной которых является вершина q_i , а конечная вершина $q_k \in F$, назовем языком, порожденным вершиной q_i . Языком, порождаемым графом G , назовем отметки всех путей в графе G , начальные вершины которых принадлежат множеству I , а конечные – множеству F . Язык, порождаемый графом G , обозначим $L(G)$.

В работе [3] было предложено использовать для соединения слов из языков, представимых в графах с отмеченными вершинами, вместо операции конкатенации, применяемой в алгебре Клини, операцию $\circ$, которая на множестве слов в конечном алфавите X определяется следующим образом: для всех $w_1, w_2 \in X^+$ и всех $x, y \in X$

$$w_1x \circ yw_2 = \begin{cases} w_1xw_2, & \text{если } x = y; \\ \text{не определено, в противном случае.} \end{cases}$$

Рассмотрим алгебру $\langle 2^{X^+}, \circ, \cup, \otimes, \emptyset, X \rangle$ со следующими операциями на языках $L, R \in 2^{X^+}$.

- 1) $L \cup R = \{w | w \in L \text{ или } w \in R\}$;
- 2) $L \circ R = \{w_1 \circ w_2 | w_1 \in L \text{ и } w_2 \in R\}$;
- 3) $L^* = \bigcup_{i=0}^{\infty} L^i$, где $L^0 = X$; $L^{n+1} = L^n \circ L, n \geq 0$;

$$4) L^{\otimes} = L_{beg} \circ L^* \circ L_{end},$$

$$L_{beg} = \{x | xw \in L, x \in X, w \in X^*\}, L_{end} = \{x | wx \in L, x \in X, w \in X^*\}.$$

Назовем множеством регулярных выражений алгебры $\langle 2^{X^+}, \circ, \cup, \otimes, \emptyset, X \rangle$ множество $T_{\sigma}(X)$

всех термов сигнатуры $\sigma = (\circ, \cup, \otimes, \emptyset, X)$, порожденных алфавитом $X \cup X^2$, где $X^2 = \{xy | x \in X, y \in X\}$.

Пусть $\ell \subseteq 2^{X^+}$ – множество всех языков, представимых в конечных графах с отмеченными вершинами с алфавитом отметок X . Назовем стандартной интерпретацией регулярных выражений такой гомоморфизм $L: T_{\sigma}(X) \rightarrow \ell$, что $L(x) = \{x\}$ для всех $x \in X$, $L(xy) = \{xy\}$ для всех $xy \in X^2$, а для всех $p, q \in T_{\sigma}(X)$ выполняется $L(p \cup q) = L(p) \cup L(q)$, $L(p \circ q) = L(p) \circ L(q)$, $L(p^{\otimes}) = (L(p))^{\otimes}$.

В работе [5] доказана теорема, аналогичная теореме Клини для конечных автоматов: язык $L \subseteq X^+$ представим регулярным выражением алгебры $\langle 2^{X^+}, \circ, \cup, \otimes, \emptyset, X \rangle$ тогда и только тогда, когда он порождается графом с отмеченными вершинами.

Рассмотрим систему аксиом для алгебры языков, порождаемых графами с отмеченными вершинами, построенную на основе системы аксиом для алгебры Клини из работы [2] с учетом особенностей рассматриваемой алгебраической системы.

$$p \cup (q \cup r) = (p \cup q) \cup r \quad (1) \quad (p \cup q) \circ r = p \circ r \cup q \circ r \quad (9)$$

$$p \cup q = q \cup p \quad (2) \quad \emptyset \circ p = \emptyset \quad (10)$$

$$p \cup \emptyset = p \quad (3) \quad p \circ \emptyset = \emptyset \quad (11)$$

$$p \cup p = p \quad (4) \quad p^{\otimes} \cup X \geq p^{\otimes} \circ p \cup p \cup X \quad (12)$$

$$p \circ (q \circ r) = (p \circ q) \circ r \quad (5) \quad p^{\otimes} \cup X \geq p \circ p^{\otimes} \cup p \cup X \quad (13)$$

$$X \circ p = p \quad (6) \quad q \cup p \circ y \leq y \Rightarrow p^{\otimes} \circ q \cup q \leq y \quad (14)$$

$$p \circ X = p \quad (7) \quad q \cup y \circ p \leq y \Rightarrow q \circ p^{\otimes} \cup q \leq y \quad (15)$$

$$p \circ (q \cup r) = p \circ q \cup p \circ r \quad (8) \quad p \leq X \Rightarrow p \circ p = p \quad (16)$$

Отношение $\leq$ является естественным частичным порядком: $p \leq q$ тогда и только тогда, когда $p \cup q = q$, и монотонно по отношению к операциям алгебры $\langle 2^{X^+}, \circ, \cup, \otimes, \emptyset, X \rangle$.

Для любой алгебры $A = \langle A, \circ, \cup, \otimes, \emptyset, X \rangle$ из (1-4) следует, что $\langle A, \cup, \emptyset \rangle$ – идемпотентный коммутативный моноид, из (5-7) следует, что $\langle A, \circ, X \rangle$ – моноид, тождества (1-11) говорят о том, что $\langle A, \cup, \circ, \emptyset, X \rangle$ – идемпотентное полукольцо.

Основная цель данной работы – доказательство того, что дедуктивная система, состоящая из аксиом (1-16) полна для алгебры языков, представимых конечными ориентированными графами с отмеченными вершинами: два регулярных выражения p и q над конечным алфавитом X обозначают один и тот же язык, представимый графом, тогда и только тогда, когда формула $p = q$ является логическим следствием аксиом (1-16).

Доказательство полноты системы аксиом. Система аксиом, используемая в данной работе, является результатом приспособления системы аксиом алгебры Клини из работы [2] для адекватного представления алгебры языков, порождаемых конечными графами с отмеченными вершинами.

В работе [2] доказательство полноты построено следующим образом: для двух регулярных выражений, обозначающих один и тот же регулярный язык, строятся минимальные детерминированные автоматы. Так как распознаваемые этими автоматами языки равны, автоматы изоморфны. Показано, что поведение любого конечного автомата можно задать с помощью матриц над алгеброй Клини, причем

класс таких матриц тоже образует алгебру Клини. Идея доказательства заключается в том, что если минимальные автоматы изоморфны, то, применяя аксиомы к матрицам, описывающим эти автоматы, можно получить равенство тех регулярных выражений, по которым эти автоматы строились.

Доказательство полноты системы аксиом (1-16), приведенное в данной работе, основано на других соображениях, поскольку авторам не хотелось привлекать для доказательства средства, лежащие за пределами алгебры языков – вводить дополнительно алгебру графов и алгебру матриц.

Вместо этого в данной работе показано, что любому терму p свободной алгебры квазимногообразия, описываемого тождествами и квазитождествами (1-16) можно поставить в соответствие систему уравнений таким образом, что линейная комбинация решений этой системы даст регулярное выражение p' , представляющее тот же язык, что и исходный терм, причем из аксиом (1-16) следует, что $p = p'$.

За счет введения порядка на множестве всех слов X^+ можно добиться того, что для всех регулярных выражений, представляющих один и тот же язык, соответствующие коэффициенты систем уравнений будут одинаковыми. Тогда можно показать, что для любых регулярных выражений p и q , представляющих один и тот же язык, из (1-16) следует равенство регулярных выражений, соответствующих решениям систем для p и q , то есть $p' = q'$, откуда следует, что $p = q$ также следует из (1-16).

Теорема 1. Система аксиом (1-16) полна для алгебры языков, представимых ориентированными конечными графами с отмеченными вершинами, то есть, если q и p – два регулярных выражения над алфавитом X , то $L(p) = L(q)$ тогда и только тогда, когда из (1-16) следует, что $p = q$.

Доказательство. Докажем первую часть теоремы: если из аксиом (1-16) логически следует, что $p = q$, то $L(p) = L(q)$. В силу того, что все аксиомы обладают тем свойством, что стандартные интерпретации регулярных выражений в левых частях тождеств и квазитождеств совпадают со стандартными интерпретациями их правых частей, если $p = q$ является следствием из аксиом, то $L(p) = L(q)$ для любых p и q . Что и требовалось доказать.

Докажем вторую часть теоремы. Пусть $L(p) = L(q)$, покажем, что $p = q$ является следствием аксиом (1-16). Построим для произвольного регулярного выражения p систему уравнений, решением которой будет набор регулярных выражений, из которых можно будет получить такое регулярное выражение p' , что $p = p'$ будет следствием из аксиом (1-16).

Введем понятие производной по слову $x \in X^+$ для регулярных выражений алгебры $\langle 2^{X^+}, \circ, \cup, \otimes, \emptyset, X \rangle$ по аналогии с введенным в [7] понятием производной для регулярных выражений алгебры Клини.

Рекурсивно определим производную $D_w(p)$ регулярного выражения p по слову w следующим образом.

$$\text{Если } p = \emptyset, \text{ то } D_w(p) = \emptyset \text{ для любого } w \in X^+. \quad (17)$$

$$\text{Если } w \in X, \text{ то } D_w(p) = w \circ p \text{ для любого регулярного выражения } p. \quad (18)$$

$$\text{Если } w \in X^2, \text{ то}$$

$$\text{В случае, когда } p \text{ состоит из одного слова } u, \text{ причем } u \in X, \quad (19)$$

$$D_w(p) = \emptyset;$$

$$\text{В случае, когда } p \text{ состоит из одного слова } u, \text{ где } u \in X^2, \quad (20)$$

$$D_w(p) = \begin{cases} a \mid w \circ a = w, a \in X, \text{ если } u = w \\ \emptyset, \text{ в противном случае} \end{cases}$$

$$\text{Если } p = p_1 \cup p_2, \text{ то } D_w(p) = D_w(p_1) \cup D_w(p_2). \quad (21)$$

$$\text{Если } p = p_1 \circ p_2, \text{ то } D_w(p) = D_w(p_1) \circ p_2 \cup D_w(\varepsilon(p_1) \circ p_2). \quad (22)$$

$$\text{Если } p = p_1^{\otimes}, \text{ то } D_w(p) = D_w(p) \cup D_w(p) \circ p^{\otimes}. \quad (23)$$

$$\text{Если } w = u \circ v, \text{ где } u, v \in X^2, \text{ то } D_w(p) = D_v(D_u(p)). \quad (24)$$

Здесь $\varepsilon(p)$ – это объединение всех букв алфавита X , которые входят в язык, являющийся стандартной интерпретацией p , как отдельные слова. Рекурсивно определим $\varepsilon(p)$ следующим образом:

$$\varepsilon(\emptyset) = \emptyset; \quad \varepsilon(a) = a; \quad \varepsilon(ab) = \emptyset \quad (25)$$

$$\varepsilon(p \cup q) = \varepsilon(p) \cup \varepsilon(q) \quad (26)$$

$$\varepsilon(p \circ q) = \varepsilon(p) \circ \varepsilon(q) \quad (27)$$

$$\varepsilon(p^{\otimes}) = \varepsilon(p) + \alpha, \text{ где } \alpha = \bigcup a \mid a \in X, a \circ p \neq \emptyset, p \circ a \neq \emptyset, \quad (28)$$

$$\varepsilon(\varepsilon(p)) = \varepsilon(p) \quad (29)$$

Покажем, что из аксиом (1-16) следует, что любое регулярное выражение можно представить в виде комбинации его производных.

Лемма 1. Из аксиом (1-16) следует, что для любого регулярного выражения p

$$p = \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p) \cup \varepsilon(p) \quad (29)$$

Доказательство. Для доказательства воспользуемся методом индукции по структуре формулы p .

Пусть p построена с использованием n операций. Если $n = 0$, то по определению регулярных выражений возможны следующие случаи:

1) $p = \emptyset$. В этом случае $\varepsilon(p) = \emptyset$ по (25), $D_w(\emptyset) = \emptyset$ для всех w по (17).

Исходя из (11) и (3) $\bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p) \cup \varepsilon(p) = \emptyset = p$.

2) $p = x, x \in X$. В этом случае $\varepsilon(p) = x$ по (25), $D_w(x) = \emptyset$ для всех w по (19).

По аксиомам (11) и (3) $\bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p) \cup \varepsilon(p) = x = p$.

3) $p = xy, xy \in X^2$. В этом случае $\varepsilon(xy) = \emptyset$ по (25); $D_{xy}(xy) = z$,

где $z \in X, xy \circ z = xy$; $D_{ab}(xy) = \emptyset$ для всех $ab \in X^2$ если $ab \neq xy$ по (20). Тогда

$$\bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p) \cup \varepsilon(p) = xy \circ z = xy = p.$$

Если $n > 0$, то по определению регулярных выражений возможны следующие варианты: либо $p = p_1 \cup p_2$, либо $p = p_1 \circ p_2$, либо $p = p_1^{\otimes}$, причем p_1 и p_2 – формулы, построенные с использованием $n - 1$ операции.

Рассмотрим первый вариант.

Пусть $p = p_1 \cup p_2$, причем для p_1 и p_2 выполняется утверждение леммы:

$$p_1 = \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \cup \varepsilon(p_1); \quad p_2 = \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_2) \cup \varepsilon(p_2).$$

$$\text{Покажем, что } p = \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p) \cup \varepsilon(p).$$

По определениям (21) и (26) можно записать:

$$\begin{aligned} \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p) \cup \varepsilon(p) &= \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1 \cup p_2) \cup \varepsilon(p_1 \cup p_2) = \\ &= \bigcup_{w \in X^2} w \circ (D_w(p_1) \cup D_w(p_2)) \cup \varepsilon(p_1) \cup \varepsilon(p_2). \end{aligned}$$

Полученное выражение с помощью аксиом (8) и (2) можно записать в виде

$$\bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \cup \varepsilon(p_1) \cup \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_2) \cup \varepsilon(p_2) = p_1 \cup p_2 = p$$

Рассмотрим второй вариант. Пусть $p = p_1 \circ p_2$, и для p_1 и p_2 выполняется утверждение леммы. По определениям (22) и (27) и аксиомам (2) и (8) можно записать:

$$\begin{aligned} \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p) \cup \varepsilon(p) &= \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1 \circ p_2) \cup \varepsilon(p_1 \circ p_2) = \\ &= \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \circ p_2 \cup \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(\varepsilon(p_1) \circ p_2) \cup \varepsilon(p_1) \circ \varepsilon(p_2). \end{aligned}$$

По определению (29) $\varepsilon(\varepsilon(p_1) \circ p_2) = \varepsilon(\varepsilon(p_1)) \circ \varepsilon(p_2) = \varepsilon(p_1) \circ \varepsilon(p_2)$, поэтому можно записать:

$$\begin{aligned} \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \circ p_2 \cup \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(\varepsilon(p_1) \circ p_2) \cup \varepsilon(p_1) \circ \varepsilon(p_2) &= \\ &= \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \circ p_2 \cup \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(\varepsilon(p_1) \circ p_2) \cup \varepsilon(\varepsilon(p_1) \circ p_2) = \\ &= \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \circ p_2 \cup \varepsilon(p_1) \circ p_2 = p_1 \circ p_2 = p \text{ (по аксиоме (8)).} \end{aligned}$$

Наконец, в случае, когда $p = p_1^\otimes$, и $p_1 = \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \cup \varepsilon(p_1)$, по определению (23)

$$\begin{aligned} \text{можно записать: } \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p) \cup \varepsilon(p) &= \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1^\otimes) \cup \varepsilon(p_1^\otimes) = \\ &= \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \cup \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \circ p_1^\otimes \cup \varepsilon(p_1^\otimes) = p_1^\otimes = p \text{ (по аксиоме (13)).} \end{aligned}$$

Таким образом, во всех случаях для регулярного выражения p выполняется $p = \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p) \cup \varepsilon(p)$, что и требовалось доказать. $\square$

Лемма 2. У любого регулярного выражения p количество различных производных конечно.

Доказательство. Докажем лемму по индукции. Базисом будут следующие три случая:

1) $p = \emptyset$, 2) $p = x$, где $x \in X$, 3) $p = xy$, где $xy \in X^2$. Во всех этих случаях конечность числа производных непосредственно следует из определений (17), (19), (20).

Предположим, что $p = p_1 \cup p_2$, где p_1 и p_2 – формулы, число различных производных которых конечно и равно n_1 и n_2 соответственно. Тогда из определения (21) следует, что для формулы p число различных производных $n = n_1 + n_2$, то есть тоже конечно.

Аналогичными рассуждениями можно показать, что число производных формулы p будет конечным и в тех случаях, когда $p = p_1 \circ p_2$ и $p = p_1^\otimes$. $\square$

По лемме 1 для любого регулярного выражения p каждую из различных производных $D_i(p)$ (которых по лемме 2 конечное число) можно записать в виде

$$D_i(p) = \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_j(p) \cup \varepsilon(D_i(p)), \quad (30)$$

где $D_j(p)$ – это такая из различных производных регулярного выражения p , что, если s_i – это любое слово, производная по которому совпадает с $D_i(p)$, то производная по слову $s_i \circ w$ совпадает с $D_j(p)$.

Лемма 3. Из аксиом (1-16) следует, что уравнение вида $p \circ x \cup q = x$ имеет минимальное решение $p^\otimes \circ q \cup q$.

Доказательство. Преобразуем аксиому $p^\otimes \cup X \geq p \circ p^\otimes \cup p \cup X$ (13) воспользовавшись аксиомами (9) и (6) в $(p^\otimes \cup X) \circ q \geq (p \circ p^\otimes \cup p \cup X) \circ q$, откуда получим

$p^{\otimes} \circ q \cup q \geq p \circ p^{\otimes} \circ q \cup p \circ q \cup q$ или $p^{\otimes} \circ q \cup q \geq p \circ (p^{\otimes} \circ q \cup q) \cup q$. Таким образом, $p^{\otimes} \circ q \cup q$ является решением уравнения $p \circ x \cup q = x$. Из (14) следует, что, если x является решением этого уравнения, то $x \geq p^{\otimes} \circ q \cup q$, то есть $p^{\otimes} \circ q \cup q$ – наименьшее решение уравнения $p \circ x \cup q = x$, что и требовалось доказать. $\square$

Из леммы 3 следует, что систему, составленную из всех уравнений (30), можно решить способом, аналогичным методу Гаусса для систем линейных уравнений и получить ее наименьшее решение.

Лемма 4. Из аксиом (1-16) следует, что для любого регулярного выражения

$$p = \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p) \quad (31)$$

Доказательство. Для доказательства леммы воспользуемся методом структурной индукции. По определению производных

если $p = \emptyset$, то $\bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p) = \emptyset = p$;

если $p = x$, $x \in X$, то $\bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p) = \bigcup_{w \in X} w \circ D_w(p) = X \circ x = x = p$ (по аксиоме (8));

если $p = xy$, $xy \in X^2$, то $\bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p) = X \circ xy \cup xy \circ D_{xy}(xy) = xy = p$ (по аксиомам (8) и (1) и (3));.

Предположим, что $p = p_1 \cup p_2$ и для p_1 и p_2 выполняется утверждение леммы:

$p_1 = \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_1)$ и $p_2 = \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_2)$. Тогда

$$\bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p) = \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_1 \cup p_2) = \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_1) \cup \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_2) = p_1 \cup p_2 = p.$$

Пусть $p = p_1 \circ p_2$ и $p_1 = \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_1)$, $p_2 = \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_2)$. В этом случае

$$\begin{aligned} \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p) &= \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_1 \circ p_2) = \\ &= \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_1) \circ p_2 \cup \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(\varepsilon(p_1) \circ p_2) = p_1 \circ p_2 \cup \varepsilon(p_1) \circ p_2 = \\ &= (p_1 \cup \varepsilon(p_1)) \circ p_2. \end{aligned}$$

Так как по определению $\varepsilon(p_1) \leq p_1$, то $(p_1 \cup \varepsilon(p_1)) \circ p_2 = p_1 \circ p_2 = p$

Пусть $p = p_1^{\otimes}$ и $p_1 = \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_1)$. В этом случае по определениям (18) и (23)

$$\begin{aligned} \bigcup_{w \in X} w \circ D_w(p_1^{\otimes}) &= \bigcup_{w \in X} w \circ p_1^{\otimes} = X \circ p_1^{\otimes} = p_1^{\otimes}, \\ \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1^{\otimes}) &= \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \cup \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_w(p_1) \circ p_1^{\otimes} = p_1 \cup p_1 \circ p_1^{\otimes}, \text{ то есть} \\ \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p) &= \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p_1^{\otimes}) = p_1^{\otimes} \cup p_1 \cup p_1 \circ p_1^{\otimes} = p_1^{\otimes} = p \text{ (по аксиоме (13))} \end{aligned}$$

Таким образом, во всех случаях $p = \bigcup_{w \in X^+} w \circ D_w(p)$, что и требовалось доказать.

Из лемм 3 и 4 следует, что $p = \bigcup_{i=1}^n w_i \circ D_i(p)$ для любого регулярного выражения p , где n – число различных производных формулы p , $D_i(p)$ – одна из таких производных, w_i – любое слово,

производная по которому совпадает с $D_i(p)$.

Таким образом, с использованием понятия производных регулярных выражений можно построить для произвольного регулярного выражения p систему уравнений, решение которой существует и дает возможность получить такое регулярное выражение p' , что из аксиом (1-16) следует $p = p'$.

Покажем, что систему уравнений для регулярного выражения можно строить таким образом, чтобы для двух регулярных выражений с одинаковыми интерпретациями системы уравнений были одинаковыми, то есть количество неизвестных было одинаковым и соответствующие коэффициенты совпадали. Введем понятие производной языка $L \subseteq X^+$, представимого конечным ориентированным графом с отмеченными вершинами, по слову $w \in X^+$: $D_w L = \{y | w \circ y \in L\}$.

Из определения производных регулярных выражений следует, что все производные также являются регулярными выражениями, значит для них тоже можно рассматривать стандартные интерпретации.

Лемма 5. Пусть язык $L(p)$ - стандартная интерпретация регулярного выражения p . Тогда для любого слова $w \in X^+$ производная регулярного выражения p по слову w описывает язык, совпадающий с производной языка $L(p)$ по слову w : $L(D_w(p)) = D_w(L(p))$.

Доказательство. Докажем лемму по индукции.

Если $p = x$, $x \in X$, то тогда $L(p) = \{x\}$. По определению производных регулярных выражений, у формулы p в этом случае есть только 2 различные производные: $D_w(x) = x$, если $w = x$, и $D_w(x) = \emptyset$, если $w \neq x$. У языка $L(p) = \{x\}$ также есть только две различные производные: $D_w(L(p)) = \begin{cases} \{x\}, & \text{если } w = x \\ \emptyset, & \text{если } w \neq x \end{cases}$.

Таким образом, в обоих случаях $L(D_w(p)) = D_w(L(p))$.

Если $p = xy$, $xy \in X^2$, то у формулы p есть три различные производные: $D_x xy = xy$; $D_{xy} xy = y$; $D_w xy = \emptyset$, если $w \neq x$ и $w \neq xy$. У языка $L(p) = \{xy\}$ тоже есть три различные производные: $D_x \{xy\} = \{xy\}$; $D_{\{xy\}} \{xy\} = \{y\}$; $D_w \{xy\} = \emptyset$, если $w \neq x$ и $w \neq xy$. Таким образом, и в этом случае выполняется утверждение леммы $L(D_w(p)) = D_w(L(p))$.

Если $p = \emptyset$, то единственная производная этого регулярного выражения $D_w(p) = \emptyset$ для всех $w \in X^+$ совпадает с единственной производной языка $L(p) = \emptyset$.

Пусть $p = p_1 \cup p_2$, причем $L(D_w(p_1)) = D_w(L(p_1))$ и $L(D_w(p_2)) = D_w(L(p_2))$ для всех $w \in X^+$.

По определению производных регулярных выражений (21) $D_w(p_1 \cup p_2) = D_w(p_1) \cup D_w(p_2)$, откуда $L(D_w(p_1 \cup p_2)) = L(D_w(p_1) \cup D_w(p_2)) = L(D_w(p_1)) \cup L(D_w(p_2))$.

По определению производных языков $D_w(L(p_1)) = \{y | w \circ y \in L(p_1)\}$, $D_w(L(p_2)) = \{y | w \circ y \in L(p_2)\}$, поэтому $D_w(L(p_1)) \cup D_w(L(p_2)) = \{y | w \circ y \in L(p_1) \cup L(p_2)\} = \{y | w \circ y \in L(p)\} = D_w(L(p))$, значит в этом случае $L(D_w(p)) = D_w(L(p))$.

Пусть $p = p_1 \circ p_2$, $L(D_w(p_1)) = D_w(L(p_1))$ и $L(D_w(p_2)) = D_w(L(p_2))$ для всех $w \in X^+$. В этом случае $L(D_w(p)) = L(D_w(p_1 \circ p_2)) = L(D_w(p_1) \circ L(p_2) \cup L(\varepsilon(p_1)) \circ D_w(p_2)) = D_w(L(p_1)) \circ L(p_2) \cup L(\varepsilon(p_1)) \circ D_w(L(p_2))$.

$D_w(L(p)) = \{y | y \circ w \in L(p_1) \circ L(p_2)\} = \{u \circ v | w \circ u \in L(p_1), v \in L(p_2)\} \cup$

$$\begin{aligned} & \cup \{u \circ w \circ v \mid u \in L(p_1), u \in X, w \circ v \in L(p_2)\} = \{u \mid w \circ u \in L(p_1)\} \circ \{v \mid v \in L(p_2)\} \cup \\ & \cup \{u \mid u \in L(p_1), u \in X\} \circ \{v \mid w \circ v \in L(p_2)\} = D_w(L(p_1)) \circ L(p_2) \cup L(\varepsilon(p_1)) \circ D_w(L(p_2)) = \\ & = L(D_w(p)), \text{ то есть в этом случае также } L(D_w(p)) = D_w(L(p)). \end{aligned}$$

Пусть $p = p_1^{\otimes}$, $L(D_w(p_1)) = D_w(L(p_1))$ и $L(D_w(p_2)) = D_w(L(p_2))$ для всех $w \in X^+$. В этом случае $L(D_w(p)) = L(D_w(p_1^{\otimes})) = L(D_w(p_1)) \cup L(D_w(p_1) \circ L(p_1^{\otimes}))$.

$$D_w(L(p)) = D_w(L(p_1^{\otimes})) = \{u \mid w \circ u \in L(p_1^{\otimes})\} = \{u \mid w \circ u \in L(p_1)\} \cup \{u \mid w \circ u \in L(p_1) \circ L(p_1^{\otimes})\} = L(D_w(p))$$

Таким образом, во всех случаях $L(D_w(p)) = D_w(L(p))$, что и требовалось доказать. $\square$

Из леммы 5 следует, что для регулярных выражений p и q , описывающих одинаковые языки $L(p) = L(q)$ выполняется $L(D_w(p)) = D_w(L(p)) = D_w(L(q)) = L(D_w(q))$ для любого слова $w \in X^+$. Таким образом, если $L(p) = L(q)$, то каждой из различных производных $D_i(p)$ регулярного выражения p соответствует одна из различных производных $D_j(q)$ регулярного выражения q : $L(D_i(p)) = L(D_j(q))$.

Пусть число различных производных регулярного выражения p равно n . Множество X^+ разбивается на n классов эквивалентности Y_i так, что слова u и v принадлежат одному классу, когда $L(D_u(p)) = L(D_v(p))$, то есть каждой из различных производных регулярного выражения p соответствует один из классов. Внутри каждого из классов слова можно упорядочить по длине, а слова одной длины – в лексикографическом порядке, и каждому классу сопоставить минимальное слово в этом классе. Эти минимальные слова можно в свою очередь упорядочить таким же образом, одновременно упорядочивая и классы. Пусть $L(p) = L(q)$. Тогда каждому классу соответствует одна из производных регулярного выражения q и одна из производных регулярного выражения p (не обязательно одинаковые), и различные производные каждого из этих регулярных выражений тоже можно упорядочить так, чтобы производным $D_i(p)$ и $D_i(q)$ соответствовал один и тот же класс Y_i и соответствующее этому классу минимальное слово s_i .

Тогда по лемме 1 каждую производную $D_i(q)$ можно записать в виде

$$D_i(q) = \bigcup_{w \in X^2} w \circ D_j(q) \cup \varepsilon(D_i(q)), \text{ где слово } s_i - \text{ это минимальное слово в классе } Y_i, \text{ кото-}$$

рый соответствует производной $D_i(q)$, а $D_j(q)$ – это такая из различных производных, что слово $s_i \circ w$ принадлежит классу Y_j .

Так как классы Y_i для производных $D_i(p)$ и $D_i(q)$ совпадают, то и системы уравнений, описывающие все $D_i(p)$ и $D_i(q)$ будут совпадать, а следовательно, будут совпадать и их решения. В этом

случае регулярные выражения p' и q' можно записать в виде: $p' = \bigcup_{i=1}^n s_i \circ D_i(p)$

$$q' = \bigcup_{i=1}^n s_i \circ D_i(q).$$

Таким образом, из аксиом (1-16) следует, что $p' = q'$. Ранее было показано, что из аксиом следует $p = p'$ и $q = q'$, поэтому $p = q$ также является следствием из аксиом (1-16). Что и требовалось доказать. $\square$

Выводы. В работе показано, что алгебра языков, представимых в графах с отмеченными вершинами, является свободной алгеброй в конечно-базированном квазимногообразии, задаваемом универсальной хорновской теорией (1-16).

РЕЗЮМЕ

Досліджуються властивості алгебри мов, що можуть бути представлені за допомогою скінченних орієнтованих графів з поміченими вершинами. Запропонована система аксіом для цієї алгебри та доведена її повнота.

SUMMARY

In this paper we study an algebra of languages that can be represented by vertex-labeled graphs, give a finitary axiomatization of this algebra and prove a completeness theorem.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eilenberg S. Automata, Languages, and Machines / S. Eilenberg. — New York: Academic Press, 1974. — 451p.
2. Kozen D. A completeness theorem for Kleene algebras and the algebra of regular events/ D. Kozen // Information and Computation. — 1994. — №110(2) — P. 366–390.
3. Капитонова Ю.В. Математическая теория проектирования вычислительных систем / Ю.В. Капитонова, А.А. Лещетинский. — М.: Наука, 1988. — 296 с.
4. Grunsky I. Languages Representable by Vertex-labeled Graphs / I. Grunsky, O. Kurgansky, I. Potapov // Proc. of the 30th International Symposium on Mathematical Foundations of Computer Science. — 2005. — V. 3618 — P. 435–446.
5. Грунский И.С. Об алгебре языков, представимых графами с отмеченными вершинами / И.С. Грунский, Е.А. Пряничникова // Труды Ин-та прикл. математики и механики НАН Украины. — 2009. — т.18. — С. 37–46.
6. Пентус А. Е. Теория формальных языков: Учебное пособие / А. Е. Пентус, М. Р. Пентус. — М.: Изд-во ЦПИ при механико-математическом ф-те МГУ, 2004. — 80 с.
7. Brzozowski J. A. Derivatives of regular expressions / J.A.Brzozowski // Journal of the Association of Computing Machinery— 1964. — №11 — P. 481–494.

Поступила в редакцию 10.03.2010 г.